Полупроводники

Преподаватель:
Сафоненко Виктория Юрьевна

Общие сведения о полупроводниках

Полупроводниковые материалы обладают проводимостью, которой можно управлять, изменяя напряжение, температуру, освещенность и другие факторы. По способности проводить электрический ток полупроводники занимают промежуточное положение между проводниками и диэлектриками.

Способность материалов проводить электрический ток характеризуется **удельным электрическим сопротивлением** ρ или **удельной электрической проводимость** γ.

Диапазон значений удельного электрического сопротивления ρ для проводников составляет от $1{,}6 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ Ом · м при комнатной температуре. Для низкочастотных изоляционных материалов удельное электрическое сопротивление ρ изменяется от $10^{6} \ldots 10^{8}$ до $10^{14} \ldots 10^{16}$ Ом · м. Эти границы условны и в определенном диапазоне перекрываются, что связано с особенностями этих групп материалов.

Если носители заряда появились под действием теплоты, то они называются **равновесными**. В результате воздействия на полупроводник других видов энергии образуются дополнительные — **неравновесные** — носители зарядов.

Электропроводность полупроводника резко изменяется при введении в него даже незначительного числа атомов примесного вещества. Она зависит не только от количества, но и от вида постороннего элемента. Например, при введении в химически чистый германий 0,001 % мышьяка его удельная проводимость увеличивается в 10 000 раз.

Полупроводники допускают обратное преобразование электрической энергии в тепловую, световую или механическую.

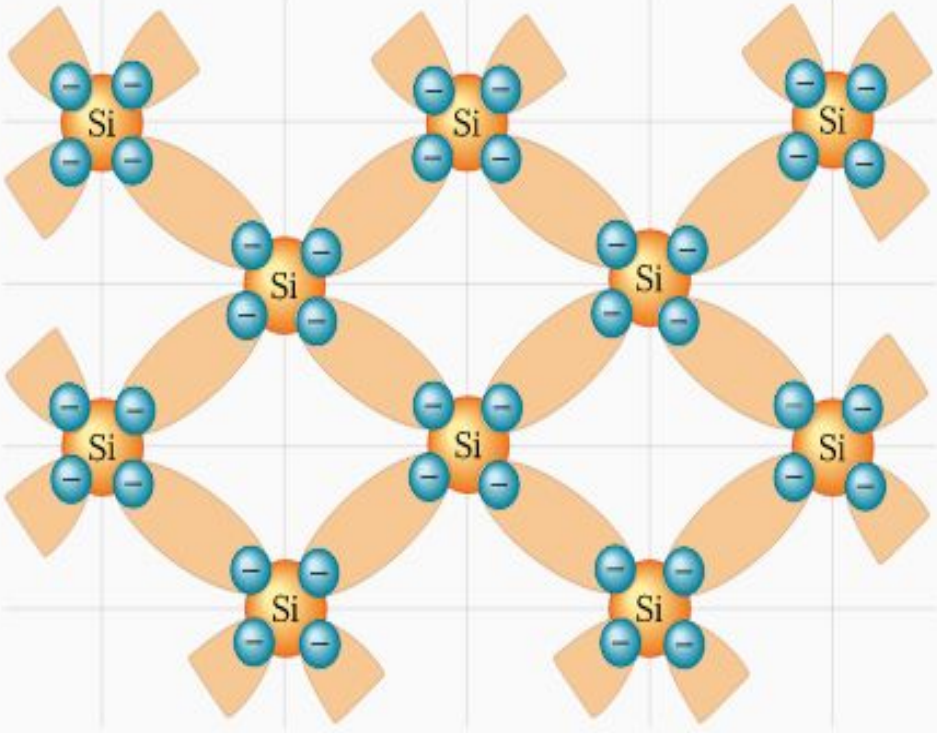
Свойства полупроводников

Свойства полупроводниковых материалов характеризуются собственной и примесной проводимостью полупроводников; электропроводностью полупроводников; оптическими и фотоэлектрическими явлениями в полупроводниках; электронными процессами на поверхности полупроводников; контактными явлениями в полупроводниках.

Собственная и примесная проводимости полупроводников. Различают собственную и примесную проводимость полупроводников.

Собственная проводимость полупроводников может быть рассмотрена на примере кремния, который является элементом IV группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Эти элементы образуют алмазоподобную модификацию гранецентрированной кубической решетки, в которой каждый атом, расположенный в узле кристаллической решетки, окружен четырьмя другими атомами и связан с ними ковалентной связью.

Так как при ковалентной связи каждый внешний электрон принадлежит одновременно двум атомам, то внешние оболочки атомов содержат по восемь электронов. При этом все электроны внешних оболочек участвуют в образовании ковалентных связей и свободные носители, создающие электропроводность, отсутствуют (**рис. 4.1, *а***).



а

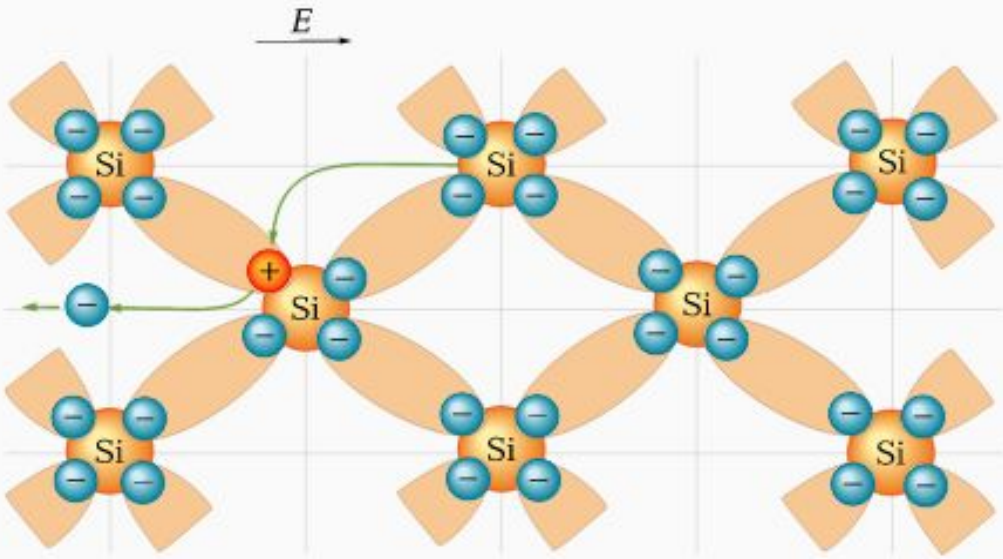


Рис. 4.1. Модель кристаллической решетки кремния: *а* — при отсутствии внешнего электрического поля; *б* — при приложении внешнего электрического поля; *E* — напряженность внешнего электрического поля

Для того чтобы электрон превратился в свободный носитель заряда, необ-ходимо сообщить ему дополнительную энергию, достаточную для разрыва ковалентной связи. Такая энергия определяется шириной запрещенной зоны и называется **энергией активации** ΔW_a.

При разрыве ковалентной связи освободившийся электрон под действием тепловой энергии хаотически движется по объему полупроводника. На месте оторвавшегося электрона остается положительно заряженная незаполненная связь с зарядом, который равен заряду электрона, называемая дыркой.

На зонной диаграмме (**рис. 4.2**) электрону соответствует зона проводимости (свободная зона) ΔW_c, а дырке — незанятое электроном состояние в валентной зоне ΔW_v.

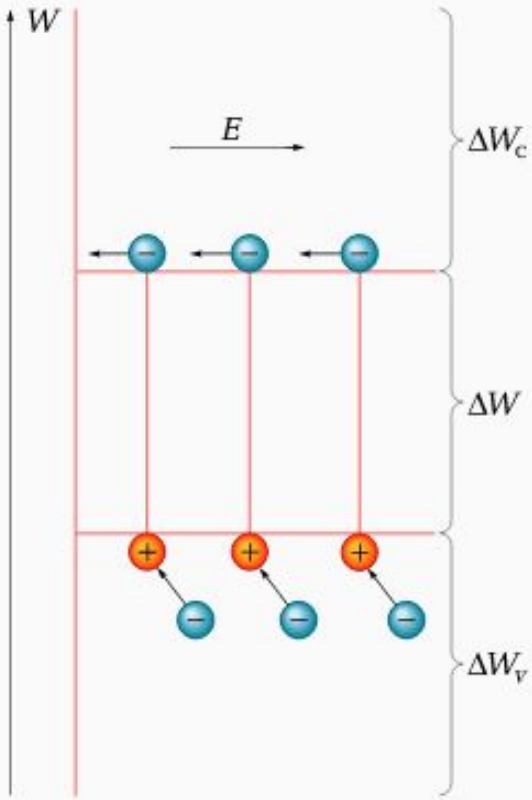


Рис. 4.2. Диаграмма зонной структуры собственного проводника: ΔW_c — зона проводимости (свободная зона); ΔW — запрещенная зона; ΔW_v — валентная зона; W — энергия электрона; E — напряженность внешнего электрического поля

При действии на полупроводник внешнего электрического поля электрон, обладая отрицательным зарядом, перемещается в направлении, противоположном направлению внешнего поля, достигая скорости v.

Отношение средней скорости электрона к напряженности электрического поля E называется **подвижностью электрона** μ_n, м^2/(В · с):

$$\mu_n = v/E.$$

Подвижность электронов и дырок в собственном проводнике может быть различна, так как механизм перемещения в электрическом поле свободных электронов и электронов, которые перемещаются из ковалентных связей по незаполненным связям дырок, различен.

Подвижность электронов, как правило, выше подвижности дырок. Для кремния μ_n = 0,145 м^2/ (В · с), μ_p = 0,04 м^2/ (В · с) (μ_p — дырочная электропроводность).

Концентрация свободных электронов n в полупроводнике, в отличие от металлов, значительно ниже концентрации атомов. Например, собственная концентрация носителей заряда в кремнии составляет $3 \cdot 10^{16}$ м$^{-3}$ при концентрации атомов $5 \cdot 10^{28}$ м$^{-3}$.

Процесс образования свободных отрицательно заряженных электронов проводимости и положительно заряженных дырок проводимости называется **генерацией электронно-дырочных пар**.

Одновременно с генерацией электронно-дырочных пар в проводнике происходит и обратный процесс, когда электроны возвращаются из зоны проводимости в валентную зону с выделением энергии ΔW. Этот процесс называется **рекомбинацией** носителей зарядов.

Проводимость полупроводника, которая возникает в результате разрыва собственных ковалентных связей, называется **собственной**.

Собственная электропроводность полупроводника γ складывается из электронной электропроводности γ_n и дырочной электропроводности γ_p:

$$\gamma = \gamma_n + \gamma_p.$$

Примесная проводимость полупроводников обусловлена несовершенством кристаллической структуры полупроводника. Дефекты в кристаллической решетке вызывают образование дополнительных энергетических уровней внутри запрещенной зоны (**рис. 4.3**). Благодаря этому для перехода электрона с дополнительного уровня в зону проводимости или из валентной зоны на дополнительный уровень требуется энергия меньше ширины запрещенной зоны ΔW.

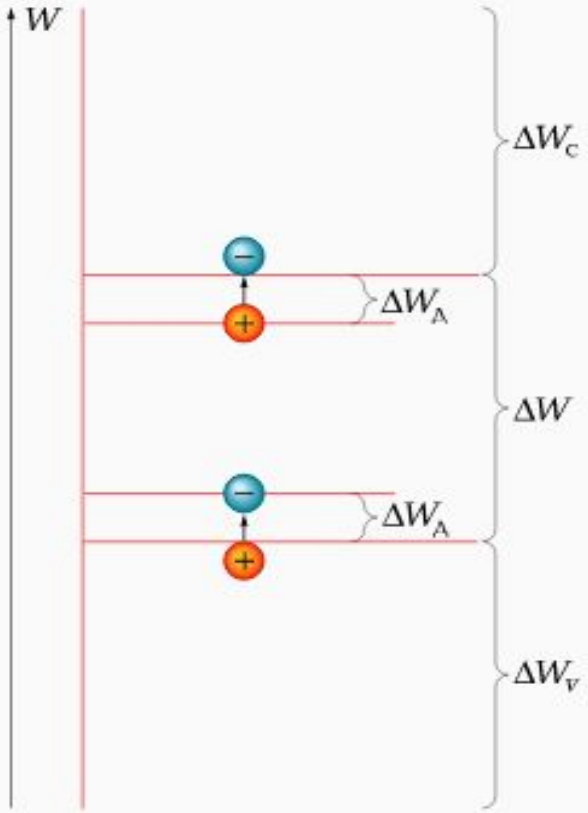
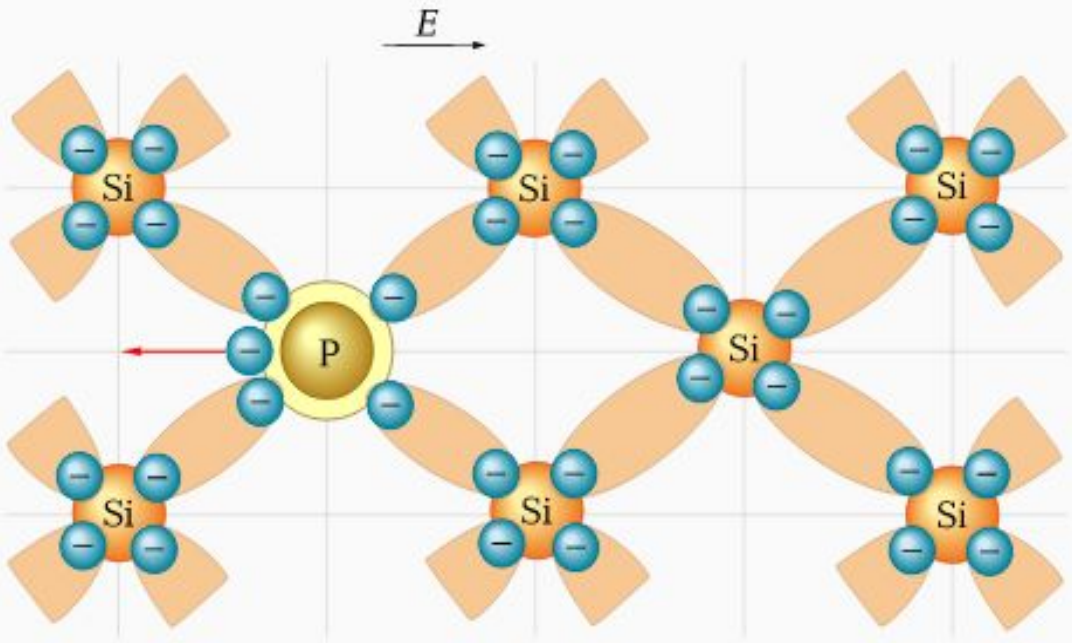


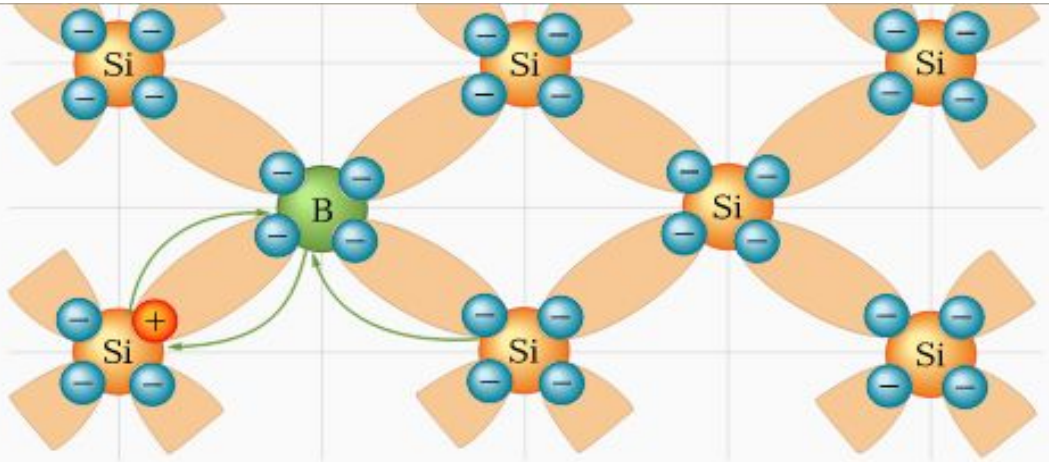
Рис. 4.3. Диаграмма зонной структуры: ΔW_c — зона проводимости; ΔW — запрещенная зона; ΔW_v — валентная зона; W — энергия электрона; $\Delta W_д$ — дополнительный энергетический уровень

В случае перехода электрона с дополнительного энергетического уровня в зону проводимости появляется дополнительный электрон проводимости. При переходе электрона с валентной зоны на дополнительный энергетический уровень образуется дополнительная дырка проводимости.

Если в кристаллической решетке кремния находится атом примеси, который представляет собой элемент V группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, например фосфор (см. **рис. 4.4**), то четыре из пяти валентных электронов фосфора будут участвовать в формировании ковалентных связей с соседними атомами основного элемента кремния.



а



б

Рис. 4.4. Модели кристаллической решетки полупроводников: *а* — донорного; *б* — акцепторного; *E* — напряженность внешнего электрического поля

Пятый валентный электрон фосфора связан только со своим атомом, и прочность этой связи намного меньше прочности ковалентной связи. Для перехода этого электрона на дополнительный энергетический уровень $W_д$ (см. **рис. 4.3**) требуется энергия намного меньше энергии запрещенной зоны ΔW.

Для валентного электрона в кремнии энергия ионизации $W_д$ = 0,044 эВ, а энергия запрещенной зоны ΔW = 1,12 эВ. Оторвавшийся от атома фосфора пятый электрон превращается в электрон проводимости.

Полупроводники с преобладанием электронной электропроводности называются **электронными**, или *n*-типа (*n* — *negative* — отрицательный). Электроны в полупроводнике *n*-типа называются **основными носителями заряда**, а дырки — **неосновными носителями заряда**.

Дефекты, которые вызывают появление в полупроводнике дополнительных свободных электронов, называются **донорами**, а электропроводность, обусловленная донорной примесью, называется **электронной**. Дополнительные энергетические уровни $\Delta W_д$ при электронной проводимости расположены вблизи зоны проводимости (свободной зоны) ΔW_c (см. **рис. 4.3**).

Дефекты, которые вызывают появление в полупроводнике дополнительных дырок проводимости, называются **акцепторными**, а электропроводность, обусловленная акцепторной примесью, — **дырочной**. Энергетические уровни акцепторных дефектов ΔW_a, как правило, находятся вблизи потолка валентной зоны ΔW_v. Соответственно, полупроводники с преобладанием дырочной электропроводности называются **дырочными**, или *p*-типа (*p* — *positive* — положительный). В полупроводнике *p*-типа основными носителями заряда являются дырки, а неосновными — электроны.

Дефекты, которые вызывают появление в полупроводнике дополнительных дырок проводимости, называются **акцепторными**, а электропроводность, обусловленная акцепторной примесью, — **дырочной**. Энергетические уровни акцепторных дефектов ΔW_a, как правило, находятся вблизи потолка валентной зоны ΔW_v. Соответственно, полупроводники с преобладанием дырочной электропроводности называются **дырочными**, или *p*-типа (*p* — *positive* — положительный). В полупроводнике *p*-типа основными носителями заряда являются дырки, а неосновными — электроны.

Введение примесей в полупроводник приводит к появлению примесной электропроводности, возникающей в результате ионизации атомов примесей. В отличие от собственной примесная электропроводность образуется благодаря наличию носителей заряда только одного знака (электронов в полупроводниках *n*-типа и дырок в полупроводниках *p*-типа).

Возможность управления величиной и типом электропроводности полупроводников в результате введения примесей лежит в основе создания всех полупроводниковых приборов.

Процесс контролируемого введения в полупроводник необходимых примесей называется **легированием**.

Если примеси внедряются между узлами кристаллической решетки, то они называются **примесями внедрения**. При этом тип проводимости определяется в основном относительными размерами атома. Если атом примеси замещает атом полупроводника и занимает его место в узле кристаллической решетки, то такие примеси называются **примесями замещения**.

Атомы многих примесей могут и замещать атомы полупроводника в узлах кристаллической решетки, и внедряться в междоузлие. Такие примеси называются **амфотерными**. Они могут быть донорами и акцепторами.

Реальные полупроводниковые материалы содержат донорные и акцепторные примеси. Если концентрация донорных примесей $N_д$ больше концентрации акцепторных примесей $N_а$, то концентрация свободных электронов будет больше концентрации дырок ($n > p$).

Электроны являются основными носителями, а дырки — неосновными, и в полупроводнике преобладает электронная электропроводность. Когда концентрация акцепторных примесей $N_а$ больше концентрации донорных примесей $N_д$, то основными носителями заряда становятся дырки и в полупроводнике преобладает дырочная электропроводность.

Примеси, которые не оказывают влияния на электропроводность полупроводников, называются **нейтральными**.

Электропроводность полупроводников. При отсутствии внешнего электрического поля носители заряда в полупроводнике (электроны и дырки) совершают хаотичные движения в пределах кристалла. В результате приложения внешнего поля электроны начинают двигаться в направлении, противоположном направлению поля, а дырки — в направлении поля.

В собственном полупроводнике носителями заряда являются свободные электроны и дырки, концентрации которых одинаковы.

При комнатной температуре у германия и кремния собственная удельная электропроводность $\gamma_{соб}$ значительно меньше примесной удельной электропроводности $\gamma_{пр}$, так как донорная примесь полностью ионизована, а собственная электропроводность проявляется слабо.

При повышении температуры собственная удельная электропроводность увеличивается и в определенный момент становится больше примесной. Например, для германия с $\rho = 0{,}1$ Ом · м собственная электропроводность начинает преобладать над примесной при температуре 90 °С, а с $\rho = 10^{-5}$ Ом · м — при температуре 500 °С.

При высоких температурах полупроводники по проводимости приближаются к проводникам.

Оптические и фотоэлектрические явления в полупроводниках. При прохождении света через полупроводник частицы света (**фотоны**) частично отражаются, а частично поглощаются электронами и атомами кристаллической решетки. Степень поглощения электромагнитной энергии характеризуется **коэффициентом поглощения** a. Значение, обратное коэффициенту поглощения, $1/a$, равно толщине слоя полупроводника, при прохождении через который интенсивность света уменьшается в e раз ($e = 2{,}72$).

Поглотив фотон, электрон переходит на более высокий энергетический уровень. Для перехода в зону проводимости электрону необходимо поглотить фотон, энергия которого достаточна для преодоления запрещенной зоны ΔW. Максимальная длина волны, которую поглощает полупроводник, называется **длинноволновой**, или **красной, границей**.

С учетом того что ширина запрещенной зоны различных полупроводников находится в интервале от 0,1 до 3 эВ, пороговая длина поглощаемого света может находиться в различных частях спектра: инфракрасной, видимой, ультрафиолетовой.

Если электромагнитной энергии фотона достаточно для перехода электрона валентной зоны в зону проводимости, то такой переход называется **прямым**. Если поглощенной энергии фотона недостаточно для перехода электрона в зону проводимости и необходимую дополнительную энергию он получает за счет тепловых колебаний, то такой переход называется **непрямым**.

Поглощение света в полупроводнике приводит к появлению дополнительных при данной температуре неравновесных носителей заряда, что повышает его электропроводность.

Проводимость, вызванная действием света, называется **фотопроводимостью**.

При увеличении интенсивности облучения число свободных носителей заряда в полупроводнике возрастает. Одновременно увеличивается и интенсивность процесса рекомбинации. Возрастание процессов генерации и рекомбинации идет до тех пор, пока между ними не установится динамическое равновесие. Этот процесс называется **релаксацией фотопроводимости**.

Время, необходимое для рекомбинации появившихся при облучении неравновесных носителей заряда, для различных полупроводников составляет от нескольких наносекунд до нескольких часов. Время, за которое концентрация неравновесных носителей заряда уменьшается в e раз, называется **эффективным временем жизни неравновесных носителей заряда** τ. Если время жизни свободных электронов в полупроводнике равно τ, то в единицу времени число электронов в зоне проводимости уменьшается на $\Delta n/\tau$, где Δn — изменение концентрации неравновесных носителей ($\Delta n = n - n_0$).

в виде [illegible] (фононному).

Электронные процессы на поверхности полупроводников. Реальная поверхность полупроводникового кристалла отличается не только от его модели, но и от объемной структуры реального кристалла. На реальной поверхности полупроводника присутствуют различные макро- и микроскопические дефекты. Их появление вызвано следующими причинами:

- появление на поверхности дефектов (дефекты дислокации, дефекты упаковки) в процессе выращивания полупроводникового кристалла и осаждения эпитаксиальных слоев;
- нарушение поверхностного слоя в процессе механической обработки (резка слитков на пластины, шлифовка, полировка пластин), в результате чего происходит нарушение периодичности поверхностных слоев;
- поглощение поверхностью полупроводника (**адсорбция**) из окружающей среды посторонних молекул, атомов, ионов. Это поглощение может происходить под действием электрического поля (физическая адсорбция) или в процессе химических реакций (хемосорбция);
- наличие у реальных кристаллов полупроводников конечных размеров, что приводит к обрыву кристаллической решетки на поверхности. В результате у атомов, расположенных в поверхностном слое кристалла, не все ковалентные связи завершены;
- наличие оксидных пленок на поверхности полупроводника, что также является причиной для образования дополнительных поверхностных уровней. Время перехода свободных носителей заряда на эти уровни составляет от 10^{-3} с до нескольких суток. Длительность перехода на эти уровни связана с тем, что для прохождения электрона через оксидную пленку необходимо значительное время. Такие уровни называются **медленными состояниями**.

Появление поверхностных зарядов ухудшает частотные свойства полупроводниковых материалов, поэтому для изготовления высокочастотных полупроводниковых приборов необходимо предъявлять жесткие требования к качеству поверхности используемых полупроводниковых материалов, ее чистоте и совершенству приборов и кристаллической структуры.

Чтобы исключить адсорбцию посторонних элементов, используют чистые технологические среды и материалы, соприкасающиеся с поверхностью полупроводника в процессе производства приборов и интегральных схем.

Контактные явления в полупроводниках. Контактные явления в полупроводниках возникают вокруг границы раздела контактного электрического поля. Воздействие его на поверхностные слои полупроводника аналогично воздействию некоторого внешнего электрического поля.

Если одна область полупроводника обладает электронной проводимостью, а другая — дырочной, то граница между этими областями называется **электронно-дырочным переходом**, или ***p—n*-переходом**.

Простые полупроводники

Простыми называются такие полупроводники, основной состав которых образован атомами одного химического элемента.

Большинство полупроводниковых материалов представляют собой кристаллические твердые вещества с упорядоченной периодической структурой. Кристаллические вещества состоят из элементарных ячеек (решеток).

Элементарная ячейка — это наименьший объем кристаллического вещества в виде параллелепипеда, перемещая который вдоль трех независимых направлений, можно получить кристалл.

Простая кубическая элементарная ячейка (рис. 4.5) состоит из атомов, расположенных в вершинах куба. Типичным материалом с такой структурой является хлористый цезий, в решетке которого последовательно чередуются положительные ионы цезия и отрицательные ионы хлора.

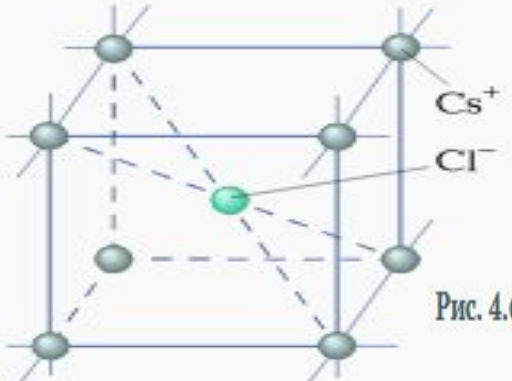


Рис. 4.6. Элементарная гранецентрированная кубическая ячейка

4.2.1. Германий

В 1870 г. существование германия и его основные свойства были предсказаны Д. И. Менделеевым в описании элемента эка-силиция. Это предсказание подтвердил в 1886 г. немецкий химик К. Винклер, обнаружив эка-силиций в минеральном сырье и назвав его германием (Ge) в честь своей родины.

В земной коре содержание германия невелико — примерно 0,001 %. Германий почти не имеет своих руд. Единственная руда германид содержит меди, железа и цинка гораздо больше германия. В ничтожных количествах (0,01 ... 0,5 %) германий содержится в цинковых рудах, угольной пыли, золе, саже и морской воде. Большое количество германия (до 100 г/т) содержится в бурых сортах угля.

Получают германий в результате сложного технологического процесса из продуктов сгорания бурого угля. Окончательным продуктом этого процесса является **монокристаллический германий** в виде слитков.

4.2.2. Кремний

Кремний (**Si**) — темно-серый кристаллический материал с металлическим блеском, является элементом IV группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. После кислорода это самый распространенный элемент в земной коре. Он составляет примерно 29,5 % массы земной коры, в состав которой входит в виде силикатов и кремнезема. Однако в свободном состоянии в природе он не встречается. Его соединениями являются такие распространенные природные материалы, как кремнезем и силикаты. Песок и глина, образующие минеральную часть почвы, также представляют собой соединения кремния.

4.2.3. Селен

Селен (Se) — серое кристаллическое вещество — элемент IV группы Периодической системы элементов Д.И.Менделеева, ставший одним их первых полупроводниковых материалов. Он широко распространен в земной коре, но в малых концентрациях. Его содержание в земной коре составляет $6 \cdot 10^{-5}$ % (по массе) и примерно равно содержанию в земной коре сурьмы, кадмия, серебра.