

# 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**  $\rho$  или **удельной электрической проводимостью**  $\gamma$ .

Диапазон значений удельного электрического сопротивления  $\rho$  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  $\rho$  изменяется от  $10^6 \dots 10^8$  до  $10^{14} \dots 10^{16}$  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.

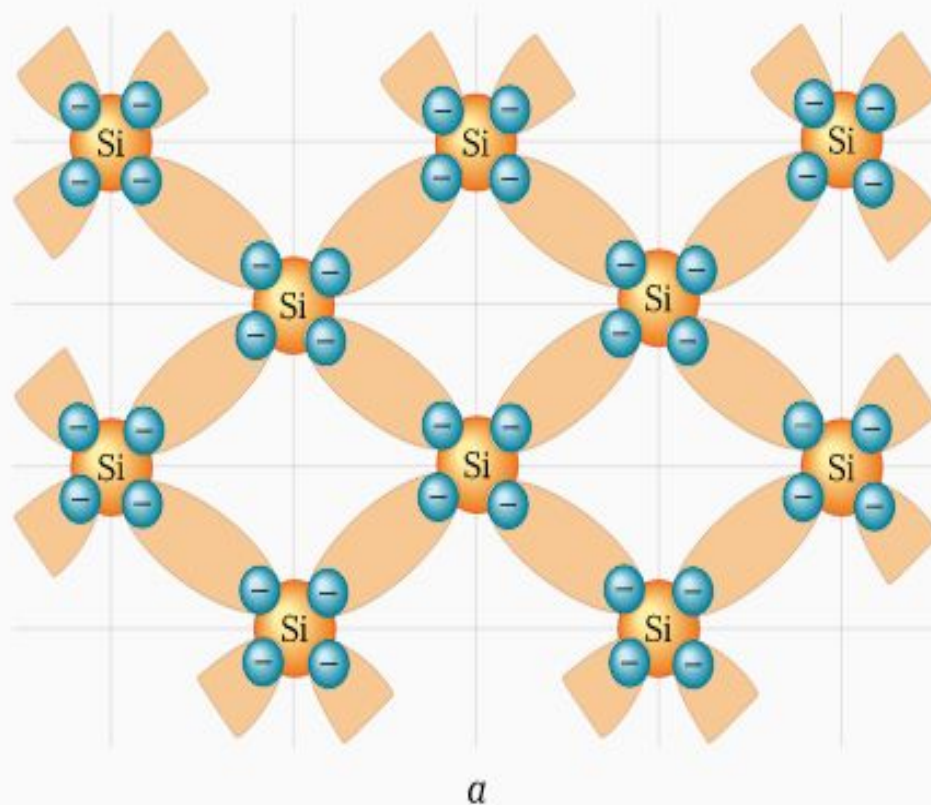
**Собственная и примесная проводимости полупроводников.** Различают собственную и примесную проводимость полупроводников.

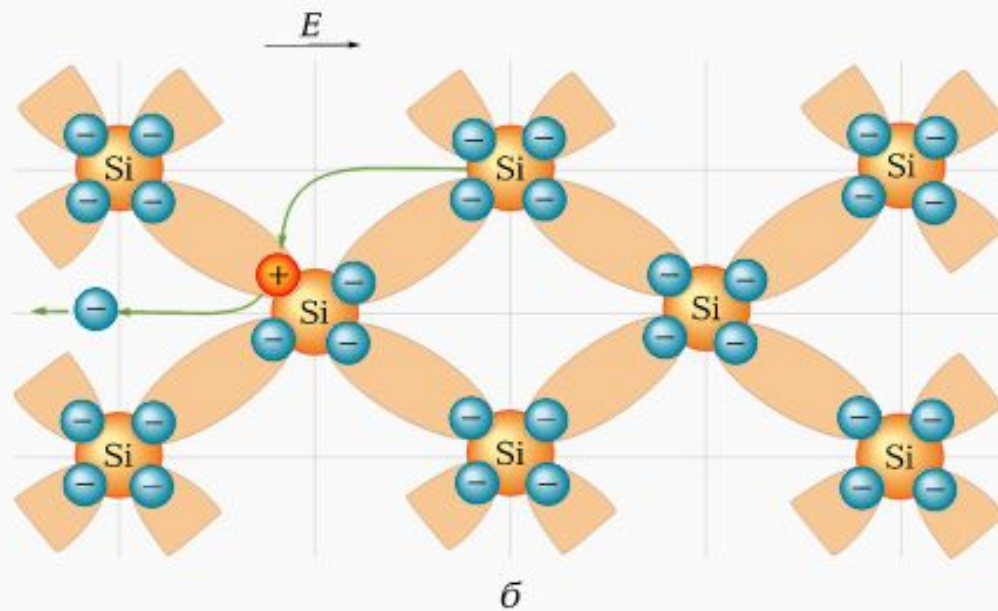


**Собственная проводимость** полупроводников может быть рассмотрена на примере кремния, который является элементом IV группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Эти элементы образуют алмазоподобную модификацию гранецентрированной кубической решетки, в которой каждый атом, расположенный 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).



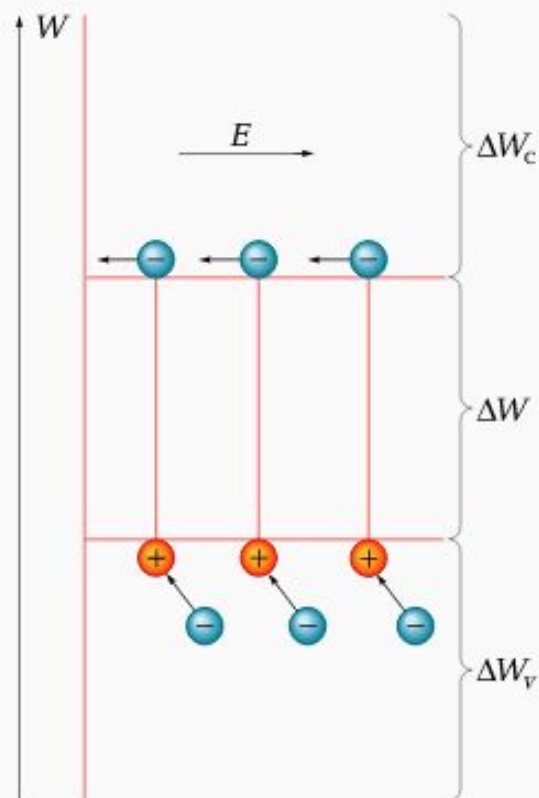


**Рис. 4.1. Модель кристаллической решетки кремния:** *a* — при отсутствии внешнего электрического поля; *б* — при приложении внешнего электрического поля;  $E$  — напряженность внешнего электрического поля

Для того чтобы электрон превратился в свободный носитель заряда, необходимо сообщить ему дополнительную энергию, достаточную для разрыва ковалентной связи. Такая энергия определяется шириной запрещенной зоны и называется **энергией активации**  $\Delta W_a$ .

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)  $\Delta W_c$ , а дырке — незанятое электронном состоянии в валентной зоне  $\Delta W_v$ .



**Рис. 4.2. Диаграмма зонной структуры собственного проводника:**  $\Delta W_c$  — зона проводимости (свободная зона);  $\Delta W$  — запрещенная зона;  $\Delta W_v$  — 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**  $\mu_n$ ,  $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ :

$$\mu_n = v/E.$$

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  $\mu_n = 0,145 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ,  $\mu_p = 0,04 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  ( $\mu_p$  — дырочная электропроводность).

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



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  $\Delta W$ . Этот процесс называется **рекомбинацией** носителей зарядов.

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

Собственная электропроводность полупроводника  $\gamma$  складывается из электронной электропроводности  $\gamma_n$  и дырочной электропроводности  $\gamma_p$ :

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



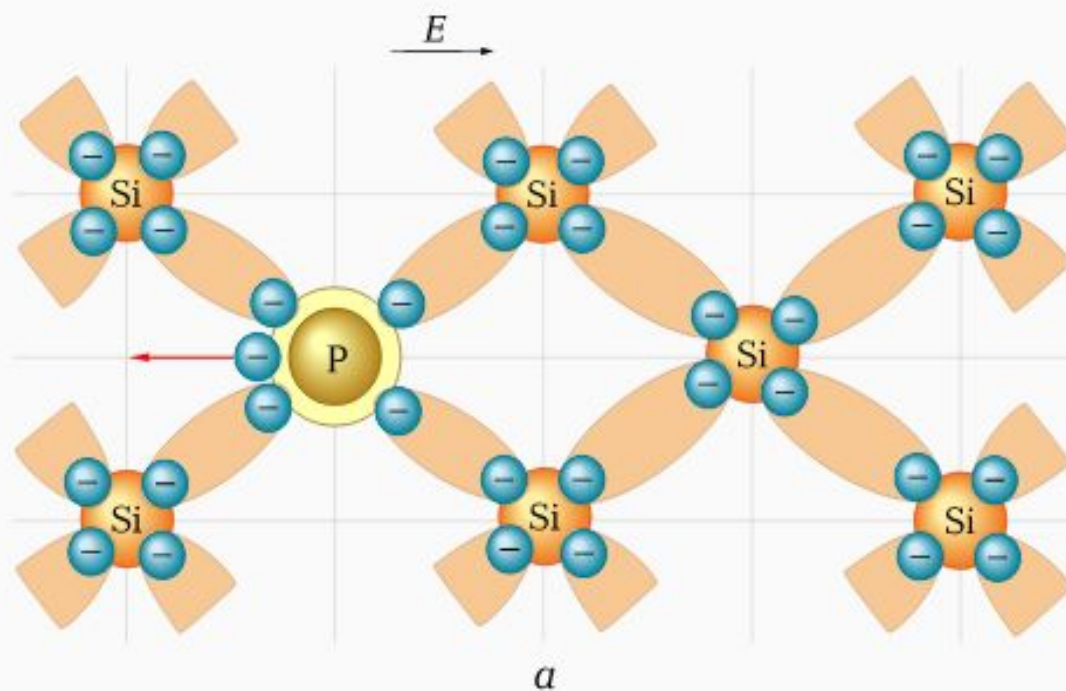
**Примесная проводимость** полупроводников обусловлена несовершенством кристаллической структуры полупроводника. Дефекты в кристаллической решетке вызывают образование дополнительных энергетических уровней внутри запрещенной зоны (рис. 4.3). Благодаря этому для перехода электрона с дополнительного уровня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



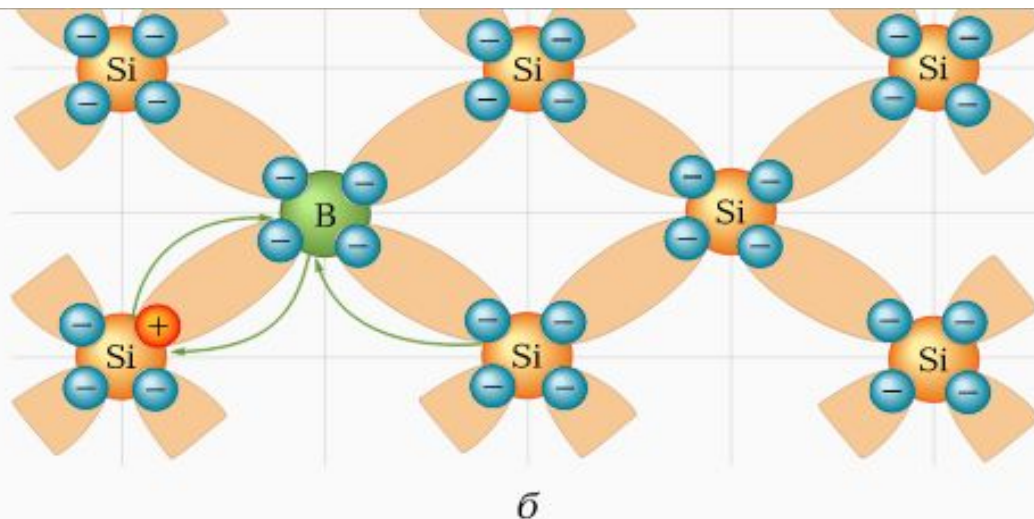
**Рис. 4.3. Диаграмма зонной структуры:**  $\Delta W_c$  — зона проводимости;  $\Delta W$  — запрещенная зона;  $\Delta W_v$  — валентная зона;  $W$  — энергия электрона;  $\Delta W_d$  — дополнительный энергетический уровень

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.







**Рис. 4.4. Модели кристаллической решетки полупроводников:** *a* — 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  $W_d$  (см. рис. 4.3) требуется энергия намного меньше энергии запрещенной зоны  $\Delta W$ .

Для валентного электрона в кремнии энергия ионизации  $W_d = 0,044$  эВ, а энергия запрещенной зоны  $\Delta W = 1,12$  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  $\Delta W_d$  при электронной проводимости расположены вблизи зоны проводимости (свободной зоны)  $\Delta W_c$  (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  $\Delta W_a$ , как правило, находятся вблизи потолка валентной зоны  $\Delta W_v$ . 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  $\Delta W_a$ , как правило, находятся вблизи потолка валентной зоны  $\Delta W_v$ . 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  $N_d$  больше концентрации акцепторных примесей  $N_a$ , 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  $N_a$  больше концентрации донорных примесей  $N_d$ , 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  $\gamma_{\text{соб}}$  значительно меньше примесной удельной электропроводности  $\gamma_{\text{пр}}$ , 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  $\rho = 0,1 \text{ Ом} \cdot \text{м}$  собственная электропроводность начинает преобладать над примесной при температуре  $90^\circ\text{C}$ , а с  $\rho = 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$  — при температуре  $500^\circ\text{C}$ .

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  $\Delta W$ . 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**  $\tau$ . Если время жизни свободных электронов в полупроводнике равно  $\tau$ , то в единицу времени число электронов в зоне проводимости уменьшается на  $\Delta n/\tau$ , где  $\Delta n$  — изменение концентрации неравновесных носителей ( $\Delta n = n - n_0$ ).



**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.

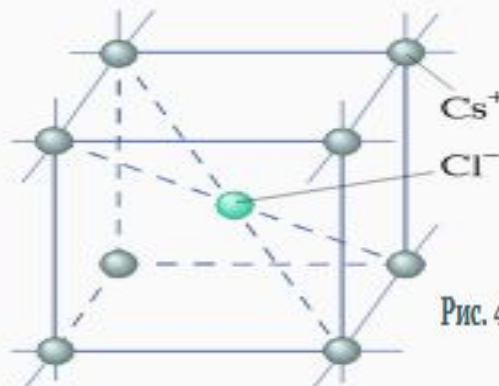


Рис. 4.6. Элементарная гранецентрированная кубическая ячейка

## 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 из 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.