

ЕЛЕКТРОННІ СТАНИ ТА ПРОВІДНІСТЬ ТВЕРДИХ ТІЛ

1 Напівпровідники. Елементарна теорія електропровідності

Сучасна прикладна фізика, як правило, базується на електроніці, а електроніка, у свою чергу, побудована в основному на напівпровідниках.

Напівпровідники – широкий клас речовин, що по величині питомої провідності займають проміжне місце між провідниками і діелектриками: у металах провідність $\sigma > 10^5$ См/м, а для діелектриків $\sigma < 10^{-10}$ См/м (провідність зазначена при кімнатній температурі). Характерною рисою напівпровідників, що відрізняє їх від металів, є зростання провідності σ з ростом температури. Як правило, зростання $\sigma(T)$ експонентне і спостерігається у широкому інтервалі температур: $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_g/2k_B T)$, де E_g – енергія активації електронів. З формули видно, що поблизу абсолютного нуля температури ($T \approx 0$) напівпровідники мають властивості ізоляторів: $\sigma \approx 0$.

Температурна залежність σ виникає внаслідок розриву зв'язку електронів у кристалічній решітці, так що частина електронів, пропорційна $\exp(-E_g/2k_B T)$, стає вільними носіями заряду. Зв'язок електронів у кристалі напівпровідника може бути розірваним не тільки тепловим рухом, але й різними зовнішніми впливами: світлом, потоком швидких частинок, сильним електричним полем, і т. ін. Крім різкої температурної залежності σ напівпровідники відрізняються від провідників також сильною залежністю провідності від концентрації домішок та різних видів випромінювання. Саме тому для напівпровідників характерна висока чутливість електропровідності до зовнішніх впливів, а також до концентрації домішок і дефектів у кристалах, оскільки енергія активації для електронів, локалізованих поблизу домішок або дефектів, істотно менша, ніж енергія активації електронів в ідеальному кристалі напівпровідника. Можливість у широких межах керувати електропровідністю напівпровідників електричним і магнітним полями, зміною температури, введенням домішок тощо є основою їх численних і різноманітних застосувань. Напівпровідникові матеріали (рис 1.1) поділяють за їх хімічним складом на неорганічні й органічні, а за структурою – на кристалічні, аморфні й

рідинні напівпровідники. Найбільшого практичного застосування набули неорганічні кристалічні напівпровідники, що містять кілька основних груп.



Рисунок 1.1 – Класифікація напівпровідникових матеріалів

1.1 Напівпровідникові хімічні сполуки

Кристалічна структура багатьох таких сполук характеризується тетраедричною координацією атомів, як це має місце й у гратці типу алмазу. Тому такі напівпровідникові сполуки одержали назву алмазоподібних напівпровідників. Серед них найбільший науковий і практичний інтерес представляють бінарні сполуки ($A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$), що у даний час є найважливішими матеріалами напівпровідникової оптоелектроніки. Сучасні технології напівпровідників використовують також трійні і більш складні хімічні сполуки. Треба також відзначити, що більшість алмазоподібних напівпровідників, що мають близькі властивості, утворюють між собою ізовалентні тверді розчини. У твердих розчинах шляхом зміни складу сполуки можна плавно й у досить широких межах керувати найважливішими властивостями напівпровідників, зокрема, шириною забороненої зони і рухливістю носіїв заряду. Це відкриває додаткові можливості для оптимізації параметрів напівпровідникових приладів, дозволяє домогтися кращого

узгодження фізичних характеристик різних компонентів електронної апаратури.

Бінарні сполуки. Перш за все, це біля 30 кристалів сполук трьох та п'ятивалентних елементів $A^{III}B^V = A^{+3}B^{+5}$, з яких найбільш важливим є арсенід галію GaAs, а також InP, InAs, GaN, InSb, AlAs, та ін. Відомі також (і широко застосовуються в електроніці) кристали групи $A^{II}B^{VI}$ – CdTe, CdS, ZnTe, ZnSe, ZnO, ZnSi т.д., їх також біля 30. До напівпровідників відносяться також і інші бінарні сполуки $A^I B^{VII}$ (CuCl, AgBr, ...), $A^I B^{VI}$ (Cu₂O, CuS, ...), $A^I B^V$ (KSb, K₃Sb, ...), $A^{II}B^{IV}$ (Mg₂Sn, Ca₂Si, ...), $A^{III}B^{VI}$ (GaS, In₂Fe₃, ...), $A^{IV}B^{VI}$ (PbS, PbSe, ...), $A^{IV}B^{IV}$ (SiC), $A^V B^{VI}$ (Sb₂Te₃, Bi₂S₃, ...).

Трійні сполуки також можуть мати напівпровідникові властивості. З них найважливішими є куприти (CuAlS₂, CuInS₂, CuSbS₂, CuFeSe₂), сполуки цинкові (ZnSiAs₂, ZnGeAs₂), свинцю (PbBiSe₂), кадмію (CdHgTe) і т.д. Потрійні сполуки типу $A^{II}B^{IV}C^V$ кристалізуються звичайно в кристалічну ґратку халькопірита. Вони виявляють як магнітне, так і електричне упорядкування. Утворюють між собою тверді розчини. Сполуки $A^{II}B^{IV}C^V$ багато в чому є електронними аналогами сполук типу $A^{III}B^V$. Типові представники: CdSnAs₂, CdGeAs₂, ZnSnAs₂.

1.2 Електропровідність власних напівпровідників

Усякий кристал, у тому числі і напівпровідниковий, характеризується закономірним розміщенням атомів, які утворюють так звані кристалічні решітки речовини. Взаємне розміщення атомів і відстані між ними визначаються силами міжатомної взаємодії і залежать від природи атомів.

Міжатомні зв'язки в кристалах, як і будь-які хімічні зв'язки, здійснюються завдяки валентним електронам, що знаходяться на зовнішньому шарі електронної оболонки атома. Зовнішній шар оболонки таких напівпровідників, які використовуються при виробництві напівпровідникових приладів (наприклад германій (Ge), кремній (Si) інші), складається з чотирьох електронів, які обертаються навколо ядра. При утворенні кристалів атоми настільки зближуються, що їх зовнішні електронні шари перекриваються.

Взаємодія електронних шарів приводить до того, що валентні електрони сусідніх атомів стають загальними, рухаючись орбітами, на кожній з яких може знаходитися не більше двох електронів. Ці загальні орбіти зв'язують між собою атоми напівпровідника, утворюючи так звані ковалентні (двохвалентні) зв'язки. Причому електрони, що беруть участь у зв'язку, належать одночасно обом, зв'язаним між собою атомам.

Кристалічна решітка напівпровідникового елемента має вид куба, у вершинах якого знаходяться атоми. Така кристалічна решітка носить назву кристалічної решітки типу діаманта. Загальний вид кристалічної решітки кремнію (Si) наведена на рис. 1.4.

Для наочності атомні решітки напівпровідників зображують у виді плоскої сітки, у якій кожен атом з'єднаний ковалентним зв'язком з чотирма найближчими атомами.

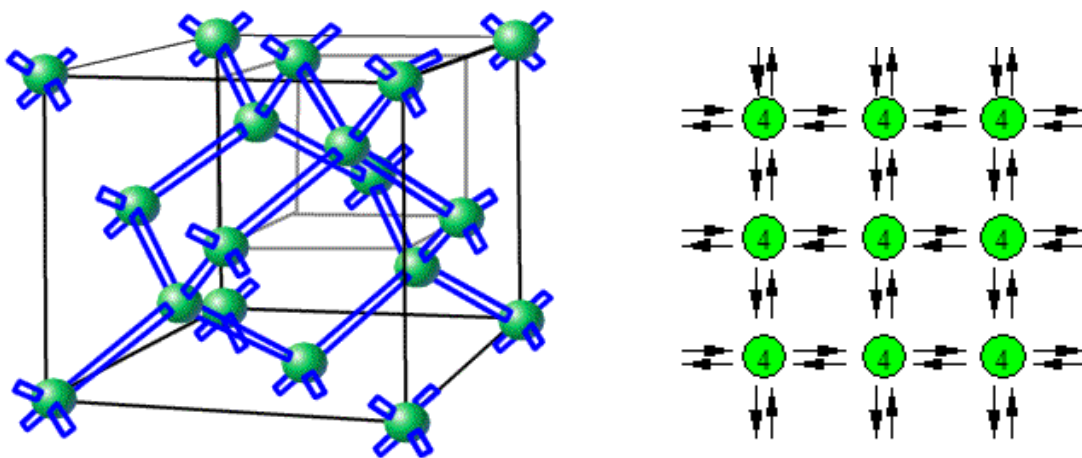


Рисунок 1.4 – Кристалічна решітка кремнію та схематичне зображення кристалічної решітки чистого напівпровідника

Кристалічні решітки, показані на рис. 1.4 є ідеальними. Напівпровідники з такими решітками називаються власними або напівпровідниками і-типу (від англійського intrinsic - власний, чистий). При температурі абсолютного нуля (-273°C) усі валентні електрони у власному напівпровіднику зв'язані, і якщо помістити такий кристал в електричне поле, то електричний струм не виникне,

оскільки у власному напівпровіднику немає електронів провідності, отже, у цих умовах напівпровідник буде мати властивості ідеального ізолятора.

Вільний електрон (електрон провідності, який не зв'язаний з будь-яким окремим атомом і може переміщуватися кристалом) з'явиться у власному напівпровіднику тільки в тому випадку, якщо валентний електрон звільниться з якого-небудь зв'язку. Для цього необхідна визначена енергія. Ця енергія, яку необхідно надати валентному електрону для того щоб він став електроном провідності, залежить від сили зв'язку валентних електронів з атомами. Для різних напівпровідників сила зв'язку виявляється різною. Оскільки при звільненні електрон отримує додаткову енергію, то його повна енергія буде більшою, у порівнянні зі зв'язаними електронами, на величину, яка потрібна для розриву зв'язку. Якщо відкласти вертикальною віссю повну енергію вільних і зв'язаних електронів, то одержимо графік, показаний на рис. 1.5.



Рисунок 1.5 – Енергетична діаграма зон напівпровідника

Енергіями, які більші рівня E_c можуть володіти тільки вільні електрони, а енергіями, що менші рівня E_v — тільки зв'язані валентні електрони. Тому зону енергій вище рівня E_c називають зоною провідності (чи вільною зоною), а нижче рівня E_v — валентною зоною.

Оскільки в ідеальних кристалах електрони не можуть мати енергію, що лежить у зоні між E_c і E_v , цю зону називають зоною заборонених енергій, або просто забороненою зоною.

Ширина забороненої зони характеризує енергію, яка необхідна для звільнення електрона з валентного зв'язку. Чим більшою є ширина забороненої зони, тим більше потрібно затратити енергії, щоб перевести валентний електрон у вільний стан. Для прикладу: у германію ширина забороненої зони складає 0,72 еВ, кремнію — 1,12 еВ.

Звільнення валентних електронів може відбуватися за рахунок тепла, енергії електричного поля, різних видів випромінювання, чи інших видів енергії. Найбільше напівпровідникові матеріали піддаються впливові тепла.

При нагріванні напівпровідника атоми кристалічних решіток отримують коливальні рухи з амплітудами тим більшими, ніж вищою є температура кристала. Оскільки амплітуда коливань у всіх атомів неоднакова, то при температурі, відмінній від температури абсолютного нуля, завжди існує ймовірність того, що деякі електрони за рахунок теплових коливань атомів отримують енергію, яка більша за ширину забороненої зони, і, в результаті цього, стануть вільними. Причому, чим вищою є температура і менша ширина забороненої зони, тим більше буде таких електронів.

Якщо валентний електрон став електроном провідності, то атом, якому він раніше належав, втрачає електричну нейтральність. Дійсно, якщо всі зв'язки заповнені, то позитивний заряд ядра компенсується негативним зарядом електронів, а звільнення одного з них спричиняє те, що в цьому місці буде переважати позитивний заряд ядра, за абсолютною величиною рівний зарядові електрона. Таким чином місце, яке звільнилося від електрона, має позитивний заряд. Ці вакантні місця, що з'являються у валентних зв'язках, називають дірками. Дірка може бути заповнена валентним електроном із сусіднього зв'язку. При цьому один зв'язок заповниться, а інший зв'язок розірветься і виявиться незаповненим (рис. 1.6). Отже, дірка може переміщуватися кристалом, а разом з нею буде переміщуватися і позитивний заряд. Дірки можуть брати участь в утворенні електричного струму, оскільки вони так само, як і електрони провідності, можуть пересуватися кристалом і при цьому переносять електричний заряд. Умовно дірку можна розглядати як

частку, що є рухомим носієм позитивного заряду, який за значенням рівний зарядові електрона.

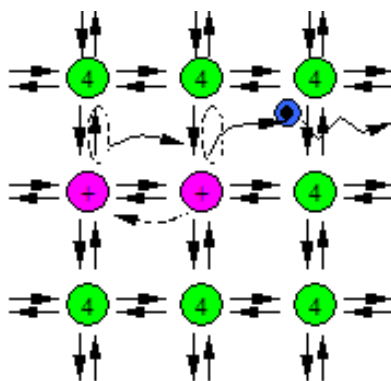


Рисунок 1.6 – Переміщення електрона та дірки кристалом

Оскільки у власному напівпровіднику дірка з'являється тільки при утворенні вільного електрона, то кількість дірок у ньому завжди рівна кількості вільних електронів, тобто $p=n=n_i$, де p — концентрація дірок, n_i — концентрація дірок чи електронів провідності в бездомішковому кристалі.

Процес утворення пари електрон провідності - дірка отримав назву генерації. Вільний електрон може зайняти дірку і знову стати валентним електроном, при цьому повинна виділитися енергія, витрачена спочатку на утворення вільного електрона і дірки, тобто енергія, рівна ширині забороненої зони (ця енергія переважно виділяється у виді тепла чи світла). Такий процес перетворення вільного електрона в зв'язаний, що викликає зникнення пари вільний електрон - дірка, називається рекомбінацією.

Із закону збереження енергії випливає, що в стаціонарних умовах кількість носіїв заряду (електронів і дірок), які рекомбінують повинна дорівнювати кількості генерованих. Таким чином, кожен з рухомих носіїв існує («живе») протягом деякого проміжку часу. Середнє значення цього проміжку часу називається часом життя носіїв, позначається для дірок τ_p та для електронів τ_n і визначається ймовірністю зустрічі даного носія з носієм

протилежного знаку, тобто залежить від температури, концентрації рухомих носіїв протилежного знаку і деяких інших факторів.

При відсутності електричного поля в напівпровіднику електричний струм не виникає, оскільки всі напрямки теплового руху рухомих носіїв зарядів однаково ймовірні. Якщо ж в кристалі створити електричне поле, то електрони і дірки, продовжуючи брати участь у хаотичному тепловому русі, будуть зміщуватися під дією електричних сил уздовж поля, що і створить електричний струм.

1.3 Електропровідність домішкових напівпровідників

Розглянемо тепер механізм електропровідності напівпровідника з решіткою типу алмазу, в якому один з атомів заміщений атомом елементу V групи, наприклад миш'яку в решітці кремнію. *Напівпровідник, що має домішки, називають домішковим, а його електропровідність, обумовлену наявністю в кристалі домішки - домішкової.* У атома миш'яку п'ять валентних електронів розташованих в 4s- і 4p- станах: $As^{(33)} (1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3)$. У решітці кремнію чотири валентні електрони атома миш'яку разом з чотирма електронами найближчих атомів кремнію беруть участь в утворенні ковалентного зв'язку. П'ятий електрон миш'яку, що не бере участі в утворенні ковалентного зв'язку, слабо пов'язаний з атомом миш'яку, оскільки він знаходиться в електричному полі електронів оточуючих атоми кремнію. При низьких температурах п'ятий електрон локалізований біля атома миш'яку, але при підвищених температурах він може бути відщепнутий від домішки і вільно переміщатиметься по кристалу. В цьому випадку також дотримується електронейтральність кристала, оскільки атом миш'яку, що віддав п'ятий електрон, буде тепер позитивним іоном.

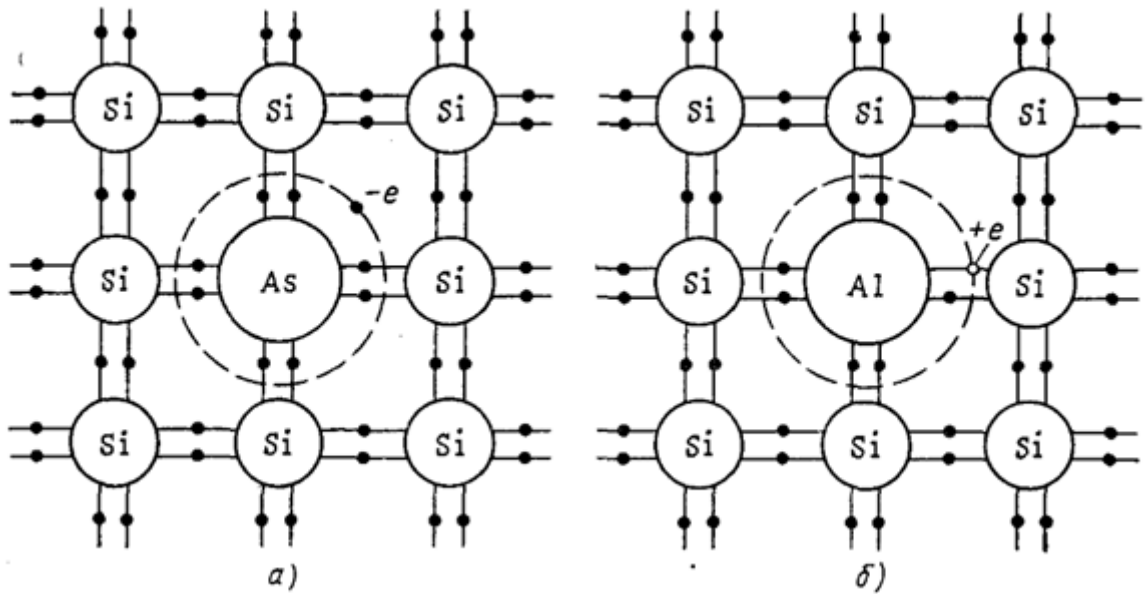


Рисунок 1.7 – Двовимірне положення зв'язків в ґратці донорного (а) та акцепторного (б) напівпровідників

Поряд з іонізацією домішки може відбуватися і іонізація атомів основної речовини. Але в області температур нижче тієї, при якій має місце значна власна електропровідність, кількість електронів, відірваних від домішки, буде значно більше кількості електронів і дірок, що утворилися в результаті розриву ковалентних зв'язків. В силу цього *домінуючу роль в провідності напівпровідника гратимуть електрони, тому їх називатимемо основними носіями заряду, а дірки - неосновними носіями заряду. Такий напівпровідник називають електронним або n- типу, а домішку, що дає електрони, донорною або домішкою n- типу.*

Наявність домішки в кристалі напівпровідника характеризуватиметься появою локальних рівнів, що лежать в забороненій зоні. Оскільки при іонізації атома миш'яку утворюється вільний електрон і для його виникнення потрібно значно меншу енергію, ніж для розриву ковалентного зв'язку кремнію, енергетичний рівень донорної домішки E_d повинен розташовуватися в забороненій зоні у безпосередній близькості до краю зони провідності (рис. 1.8).

Припустимо, що в якості домішки в кристалічну решітку напівпровідника з ковалентним зв'язком внесені атоми елементу третьої групи періодичної системи Менделєєва, наприклад алюміній в решітці кремнію. Оскільки вища валентність алюмінію дорівнює три: $Al^{(13)} (1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p)$ тј один зв'язок атома кремнію буде не завершений (рис. 1.7, б).

У незаповнений зв'язок біля атома алюмінію в результаті теплового збудження може перейти електрон від сусіднього атома кремнію. При цьому утворюються негативний іон алюмінію і вільна дірка, що переміщується по зв'язках кремнію і, отже, що бере участь в провідності напівпровідника. Домішки, які захоплюють електрони, називають акцепторними. Для утворення вільної дірки за рахунок переходу електрона від атома кремнію до атома акцепторної домішки потрібно значно менше енергії, ніж для розриву ковалентного зв'язку кремнію. В силу цього кількість дірок значно більше кількості вільних електронів і тому в такому напівпровіднику основними носіями заряду будуть дірки, а електрони - неосновними носіями заряду. Напівпровідник з акцепторною домішкою носить назву діркового або *p*-типу.

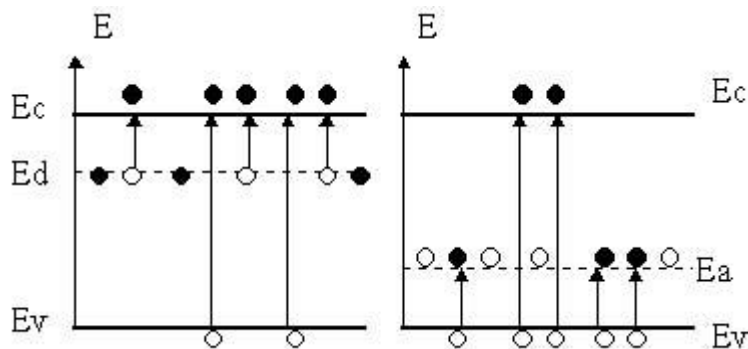


Рисунок 1.8 – Енергетичні діаграми донорного і акцепторного напівпровідників

На енергетичній діаграмі, зображеній на (рис. 1.8) акцепторна домішка має в забороненій зоні енергетичний рівень E_a , розташований на невеликій відстані над стелею валентної зони. При іонізації акцепторної домішки

відбувається перехід електрона з валентної зони на рівень E_a , а у валентній зоні з'являється вакантний ковалентний зв'язок - дірка, яка і є вільним носієм заряду. У напівпровідниках можуть одночасно бути присутніми як донорна так і акцепторна домішки.