

Змістовий модуль 2.

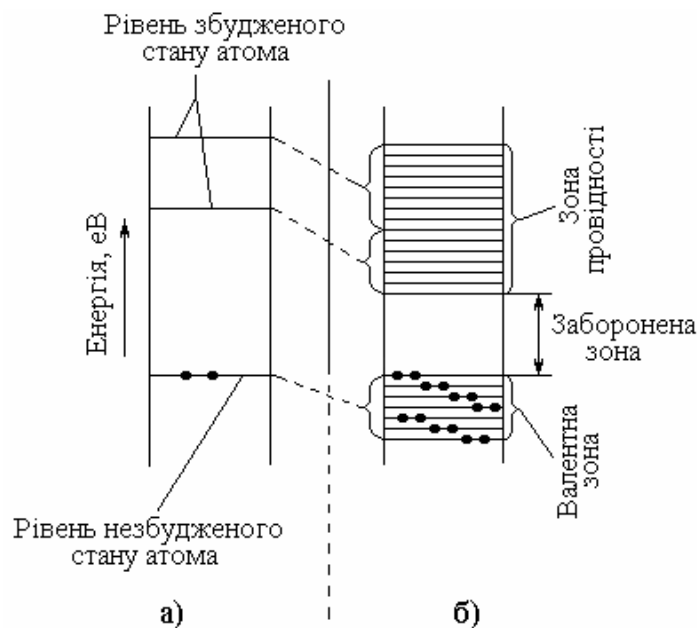
Тема 2. Фізико-хімічні властивості напівпровідників.

Елементи зонної теорії твердого тіла. Електропровідність напівпровідників. Особливості проходження електричного струму в металах та напівпровідниках.

Елементи зонної теорії твердого тіла

Зонна теорія є основою сучасних уявлень про механізми різних фізичних явищ, що відбуваються в твердій кристалічній речовині при дії на нього електромагнітного поля. Зонна теорія твердого тіла – це теорія валентних електронів, рухомих в періодичному потенційному полі кристалічної решітки. Окремі атоми мають дискретний енергетичний спектр, тобто електрони можуть займати лише цілком певні енергетичні рівні.

Частина цих рівнів заповнена при нормальному, незбудженому стані атома, на інших рівнях електрони можуть знаходитися тільки тоді, коли атом піддається зовнішній енергетичній дії, тобто коли він збуджений. Прагнучи до стійкого стану, атом випромінює надлишок енергії у момент переходу електронів із збуджених рівнів на рівні, на яких його енергія мінімальна. Це характеризується енергетичною діаграмою атома, приведеною на рис.2.1,а.



а – відокремленого атома; б – неметалічного твердого тіла

Рисунок 2.1 – Схема розташування енергетичних рівнів:

Якщо є система з N однакових атомів, достатньо віддалених один від одного (наприклад, газоподібна речовина), то взаємодія між атомами практично відсутня і енергетичні рівні електронів залишаються без змін.

При конденсації газоподібної речовини в рідину, а потім при утворенні кристалічної решітки твердого тіла електронні рівні (як заповнені електронами, так і незаповнені), що все є у атомів даного типу, дещо зміщуються унаслідок дії сусідніх атомів один на одного. Зокрема, тяжіння електронів одного атома ядром сусіднього знижує висоту потенційного бар'єру, що розділяє електрони у відокремлених атомах. Головне полягає в тому, що при зближенні атомів відбувається перекриття електронних оболонок, а це в свою чергу істотно змінює характер руху електронів. Завдяки перекриттю оболонок електрони можуть без зміни енергії за допомогою обміну переходити від одного атома до іншого, тобто переміщатися по кристалу. Обмінна взаємодія має чисто квантову природу і є слідством непомітності електронів. В цьому випадку вже не можна говорити про приналежність того або іншого електрона певному атому –кожен валентний електрон належить всім атомам кристалічної решітки одночасно. Іншими словами, при перекритті електронних оболонок відбувається угруповання електронів.

Унаслідок обмінної взаємодії дискретні енергетичні рівні ізольованого атома розщеплюються в енергетичні зони, як це показано для неметалічного твердого тіла на рис.2.1,б. Дозволені енергетичні зони розділені забороненими інтервалами енергії. Ширина дозволених енергетичних зон не залежить від розмірів кристала, а визначається лише природою атомів, утворюючих тверде тіло, і симетрією кристалічної решітки. Позначимо через E_A енергію обмінної взаємодії між двома сусідніми атомами. Тоді для кристалів з простими кубічними решітками, де кожен атом має 6 найближчих сусідів, розщеплювання рівнів в зони складе $12 E_A$; для гранецентрованих решіток (перша координаційна сфера складається з 12 атомів) ширина енергетичної дозволеної зони складе $24 E_A$, а в об'ємноцентрованій (у кожного атома 8 сусідів) – $16 E_A$. Оскільки обмінна енергія E_A залежить від ступеня перекриття електронних оболонок, то рівні енергії внутрішніх оболонок, які сильніше локалізовані поблизу ядра, розщеплюються менше, ніж рівні валентних електронів. До розщеплювання в зону схильні не тільки нормальні (стаціонарні), але і збуджені енергетичні рівні. Ширина

дозволених зон при переміщенні вгору за енергетичною шкалою зростає, а величина заборонених енергетичних зазорів відповідно зменшується.

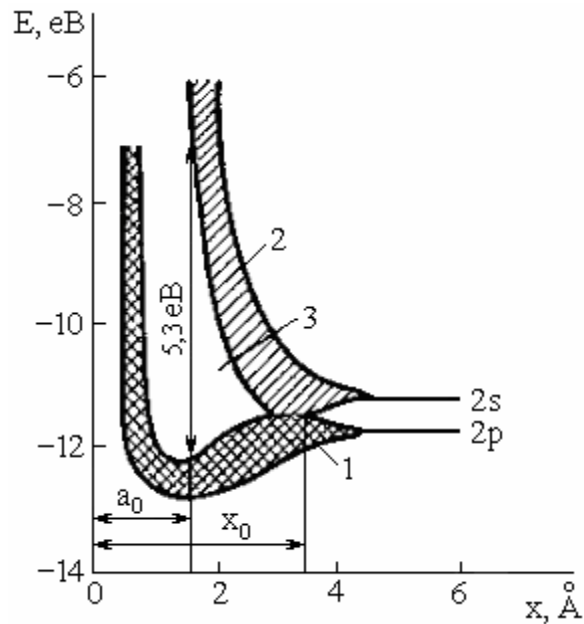
Кожна зона складається з безлічі енергетичних рівнів. Очевидно, їх кількість визначається числом атомів, що становлять тверде тіло. А це означає, що в кристалі кінцевих розмірів відстань між рівнями обернено пропорційно до числа атомів. У кристалі об'ємом в 1 см^3 міститься $10^{22} \dots 10^{23}$ атомів. Експериментальні дані показують, що енергетична протяжність зони валентних електронів не перевищує одиниць електрон-вольт. Звідси можна зробити висновок, що рівні в зоні відстоять один від одного по енергії на $10^{22} \cdot 10^{23} \text{ eV}$, тобто енергетична зона характеризується квазібезперервним спектром. Достатньо нікчемно малої енергетичної дії, щоб викликати перехід електронів з одного рівня на іншій, якщо там є вільні стани.

Відповідно до принципу Паулі на кожному енергетичному рівні може знаходитися не більше двох електронів, причому з протилежним напрямом магнітного моменту, спину. Тому число електронних станів в зоні опиняється кінцевим і рівним числу відповідних атомних станів. Кінцевим виявляється і число електронів, що заповнюють дану енергетичну зону, що грає важливу роль у формуванні енергетичного спектру кристала. Подібно до енергетичних рівнів в ізольованих атомах енергетичні зони можуть бути повністю заповненими, частково заповненими і вільними. Внутрішні оболонки в ізольованих атомах заповнені, тому відповідні їм зони також виявляються заповненими.

Саму верхню із заповнених електронами зон називають валентною. Ця зона відповідає енергетичним рівням електронів зовнішньої оболонки в ізольованих атомах. Найближчу до неї вільну, незаповнену електронами зону називають зоною провідності. Взаємне положення цих двох зон визначає більшість процесів, що відбуваються в твердому тілі.

На рис.2.2 показана схема утворення енергетичних зон при зближенні атомів для алмазу – однієї з модифікацій чистого вуглецю (елементу IV групи таблиці Д.І. Менделєєва).

У відокремлених атомах вуглецю чотири валентні електрони розташовуються по два на рівнях $2s$ і $2p$. При зближенні атомів рівні розщеплюються спочатку у відособлені зони з місткістю 2 і 6 електронів. При подальшому зближенні до відстані x_0 утворюється одна об'єднана не повністю заповнена зона з місткістю 8 електронів на атом. Таким є тверде тіло, наприклад, графіт.



1 – об'єднану валентну зону; 2 – об'єднана зона провідності; 3 – заборонена зона; a_0 – відстань між атомами в ґратах алмазу; x_0 – відстань між атомами, при якому є збіг зон проводить електричний струм.

Рисунок 2.2 – Схема утворення енергетичних зон при зближенні атомів вуглецю:

Нарешті, при зменшенні міжатомних відстаней до значень, відповідних періоду решітки алмазу a_0 ця об'єднана зона розщеплюється на дві зони, кожна з місткістю 4 електрони на атом. Оскільки ці дві зони розділені великою забороненою зоною ($\sim 5,3$ eV) і 4 валентних електрона вуглецю розміщуються в нижній зоні, заповнюючи її повністю, а верхня вільна, то кристал алмазу не містить вільних електронів і виявляється діелектриком.

Аналогічно відбувається процес утворення зон у напівпровідників кремнію і германію, які мають ґрати типу алмазу, рис.2.3. Відмінність полягає лише в ширині забороненої зони: у кремнію і германію вона істотно менше, ніж у алмазу.

Характер енергетичного спектру у металевих провідників, напівпровідників і діелектриків істотно різний. У металевих провідниках валентна зона заповнена повністю або перекривається із зоною провідності. У напівпровідниках і діелектриках зона провідності і валентна зона розділені деяким енергетичним зазором, званим забороненою зоною. Формально до

напівпровідників відносять речовини, у яких заборонена зона менше 3 еВ. Речовини з ширшою забороненою зоною відносять до діелектриків. У реальних діелектриків ширина забороненої зони може досягати 10 еВ. Відмінність в положенні енергетичних зон у діелектриків, напівпровідників і металевих провідників показана на рис.2.4.

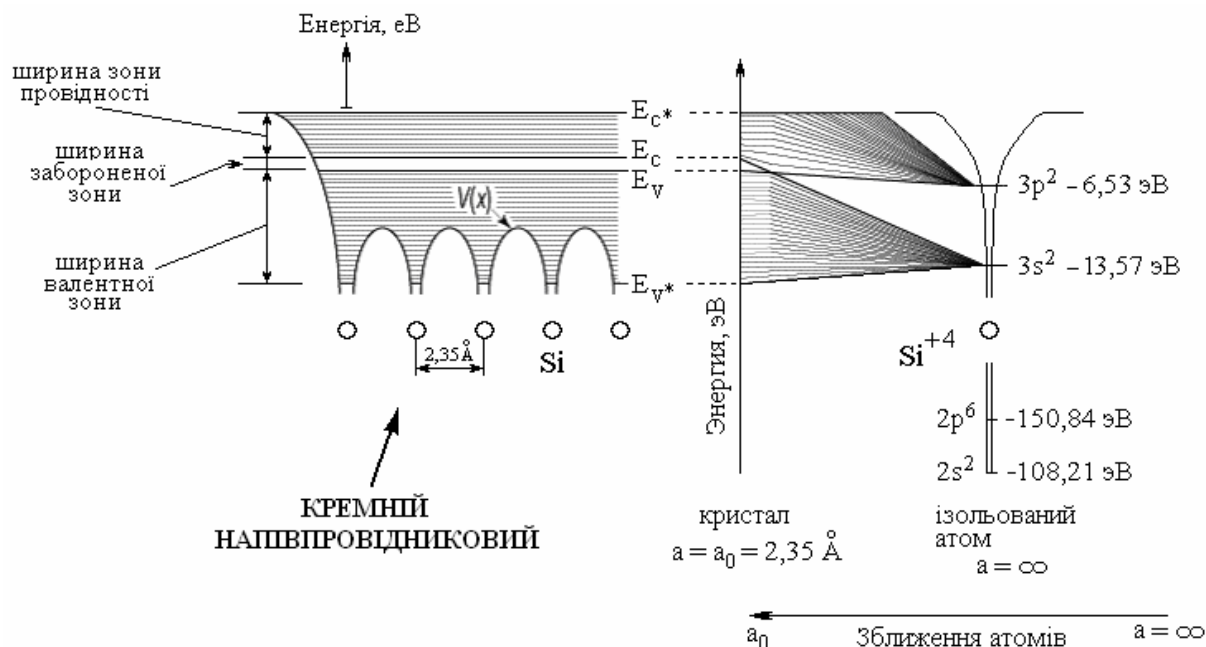
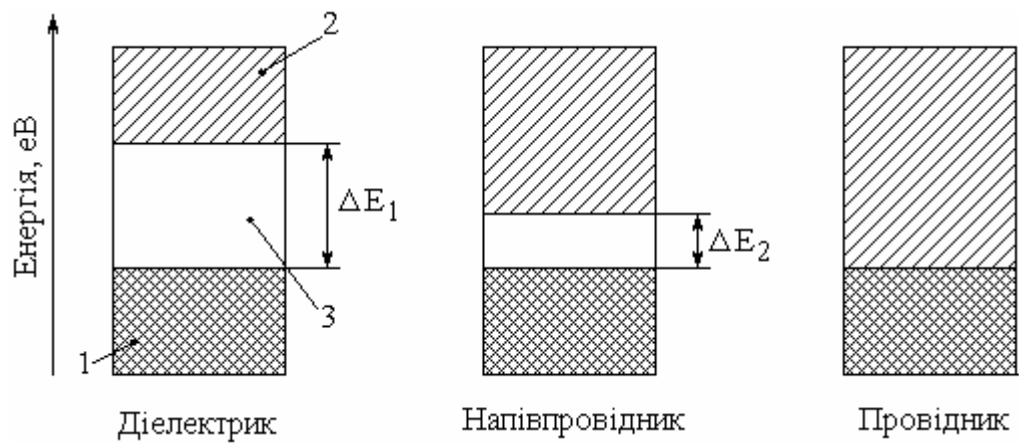


Рисунок 2.3 – Структура енергетичних рівнів в ізольованому атомі кремнію, а також схематична структура енергетичних зон, що виникають при зближенні цих атомів і утворенні монокристалічного кремнію

Згідно зонної теорії, електрони валентної зони мають практично однакову свободу руху у всіх твердих тілах незалежно від того, чи є вони металами або діелектриками. Рух здійснюється шляхом тунельного переходу електронів від атома до атома. Для пояснення відмінностей в електричних властивостях матеріалів треба взяти до уваги різну реакцію на зовнішнє електричне поле електронів заповненої і незаповненої зон. Зовнішнє електричне поле прагне порушити симетрію в розподілі електронів за швидкостями, прискорюючи електрони, рухомі у напрямі діючих електричних сил, і уповільнюючи частинки з протилежно направленим імпульсом.



1 – заповнена електронами зона; 2 – зона вільних енергетичних рівнів; 3 – заборонена зона шириною ΔE

Рисунок 2.4 – Енергетична відмінність діелектриків від напівпровідників і металевих провідників з погляду зонної теорії твердого тіла:

Проте подібне прискорення і уповільнення пов'язане із зміною енергії електронів, що повинно супроводжуватися переходом їх в нові квантові стани. Очевидно, такі переходи можуть здійснюватися лише в тому випадку, якщо в енергетичній зоні є вільні рівні. У типових випадках додаткова енергія, що набуває електронами на довжині вільного пробігу під дією електричного поля, складає $10^{-8} \dots 10^{-4}$ еВ, тобто набагато перевершує відстань між підрівнями в зоні.

У металах, де зона не повністю укомплектована електронами, навіть слабе поле здатне повідомити електронам достатній імпульс, щоб викликати їх перехід на довколишні вільні рівні. З цієї причини метали є хорошими провідниками електричного струму.

У напівпровідниках і діелектриках при температурі 0 К всі електрони знаходяться у валентній зоні, а зона провідності абсолютно вільна. Електрони повністю заповненої зони не можуть брати участі в створенні електричного струму. Для появи електропровідності необхідно частину електронів перевести з валентної зони в зону провідності. Енергії електричного поля недостатньо для здійснення такого переходу, потрібна сильніша енергетична дія, наприклад, нагрівання твердого тіла.

Середня кінетична енергія теплових коливань атомів в кристалічній решітці приблизно рівна $3/2$ kT. При кімнатній температурі ця величина

складає приблизно 0,04 еВ, що в загальному випадку істотно менше за ширину забороненої зони ΔE . Однак слід мати на увазі, що теплова енергія нерівномірно розподіляється між частинками. У кожен момент часу є невелике число атомів, у яких амплітуда і енергія теплових коливань значно перевищують середнє значення. В процесі теплових коливань атоми взаємодіють не тільки один з одним, але і з електронами, передаючи їм частину теплової енергії. Саме за рахунок таких теплових флуктуації деякі з електронів можуть перейти з валентної зони в зону провідності. Очевидно, чим вище температура і менше заборонена зона, тим вище інтенсивність між зонних переходів. У діелектриків заборонена зона може бути настільки велика, що електронна електропровідність не грає визначальної ролі.

При кожному акті збудження і переходу електронів в зону провідності з'являються енергетичні вакансії в розподілі електронів по станах валентної зони, звані «дірками». За наявності дірок електрони валентної зони можуть здійснювати естафетні переходи з рівня на рівень. У зовнішньому електричному полі дірка рухається протилежно руху електрона, тобто поводить як деякий позитивний заряд з негативною ефективною масою. Таким чином, дірки забезпечують участь валентних електронів в процесі електропровідності.

Процес переходу електронів у вільний стан (у зону провідності) супроводжується і зворотним явищем, тобто поверненням електронів в нормальний стан. В результаті в речовині при будь-якій температурі настає динамічна рівновага, тобто кількість електронів, перехідних у вільну зону, стає рівним кількості електронів, що повертаються назад в нормальний стан. З підвищенням температури число вільних електронів в напівпровіднику зростає, а з пониженням температури до абсолютного нуля убуває аж до нуля.

Означає, речовина, що є при одних температурах діелектрик, при інших, вищих набуває провідності, тобто настає новий якісний стан речовини.

Відмінність між провідністю двох типів матеріалів – металів і неметалів – найзначніше при температурах, що наближаються до абсолютного нуля; відмінність же між двома класами неметалів – напівпровідниками і діелектриками – зникає у міру наближення температури до абсолютного нуля.

Електрони, що знаходяться в зоні провідності, не можна вважати абсолютно вільними. Такі електрони неминуче взаємодіятимуть з періодичним потенційним полем кристалічної решітки. При математичному описі поведінки електронів в зоні провідності користуються поняттям ефективної маси. Ефективна маса не визначає ні інерційних, ні гравітаційних властивостей електрона. Проте, вводячи поняття ефективної маси, можна рух реального електрона в кристалі з масою m_0 описувати як рух абсолютно вільного електрона, тобто ефективна маса враховує складний характер взаємодії електрона з кристалічною решіткою при його русі під дією сили зовнішнього електричного поля. Ефективна маса може у багато разів відрізнятися від маси вільного електрона.

Електропровідність напівпровідників

Характерна особливість металевого зв'язку - присутність в металах вільних електронів, що переміщуються за об'ємом металу. У одному кубічному сантиметрі металу міститься приблизно 10^{22} атомів. Якщо валентність даного металу позначити z , то концентрація вільних електронів n^1 в ньому буде

$$n = z \cdot 10^{22} \text{ см}^3 \quad (1.1)$$

Майже для всіх металів ця величина має приблизно однакове значення і не залежить від температури.

Носіями заряду - електричного струму в металах є в більшості випадків вільні електрони. Важкі позитивно заряджені іони в процесі протікання електричного струму не беруть участь. Це підтверджується тим, що проходження електричного струму по металевому провіднику не супроводжується якими-небудь хімічними змінами.

За відсутності електричного поля під впливом температури вільні електрони рухаються хаотично за об'ємом металу, подібно до молекул газу. Хаотичний рух вільних електронів в металі обумовлено їх зіткненнями з іонами, що знаходяться у вузлах кристалічної решітки.

¹ Концентрацію носіїв негативного заряду - електронів позначатимемо n (negative), а позитивного заряду – дірок – p (positive).

В результаті безладності теплового руху електронів їх кількість, рухома в одному напрямі, рівно кількості, що переміщається в протилежному напрямі. Тому за відсутності зовнішнього електричного поля сумарний заряд, переносимий електронами в будь-якому напрямі, рівний нулю, тобто безладний тепловий рух не створює електричного струму.

При накладенні на кристал зовнішнього електричного поля (різниці потенціалів) електрони починають рухатися впорядковано в напрямі, протилежному напрямку поля. Якби не було теплового руху, що приводить до зіткнення з іонами металу, його вільні електрони під дією зовнішнього електричного поля рухалися б строго прямолінійно.

Але при сумісній дії на електрони тепла і зовнішнього електричного поля вся сукупність електронів, не припиняючи свого теплового руху, починає переміщатися в об'ємі металу з деякою середньою швидкістю і в напрямі, протилежному напрямку зовнішнього поля E .

Електричний струм розповсюджується по провіднику із швидкістю електричного поля, тобто із швидкістю світла. Це пояснюється тим, що електричне поле миттєво приводить в рух всі електрони провідника по всій довжині. Проте швидкість направленого руху електронів відносно невелика і чисельно рівна середній швидкості направленого руху електрона в полі з різницею один вольт на сантиметр. Ця величина одержала назву рухливості:

$$\mu = \frac{\bar{v}}{U}, \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}. \quad (1.2)$$

Рухливість представляє число носіїв заряду, що проходять через ділянку кристала площею 1 см^2 , розташований перпендикулярно напрямку електричного поля, що має напруженість 1 В/см .

Слід зазначити, що в перенесенні електричного струму беруть участь вільні електрони, що не все містяться в ньому, а тільки їх частина, що одержала назву електронів провідності.

Розглянемо основні закономірності проходження електричного струму в металах. Припустимо, що струм протікає по провіднику, що має площу поперечного перетину S , см^2 . Якщо кожен кубічний сантиметр провідника містить n електронів провідності, що переміщаються направлено з середньою швидкістю, то щільність струму j буде рівна

$$j = en\bar{v}, \text{ A/см}^2, \quad (1.3)$$

де e - заряд електрона ($1,6021 \cdot 10^{-19}$ Кл).

З іншого боку, із закону Ома виходить:

$$j = \sigma U, \text{ A/см}^2, \quad (1.4)$$

де $\sigma = 1/\rho$ - питома електропровідність речовини, $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

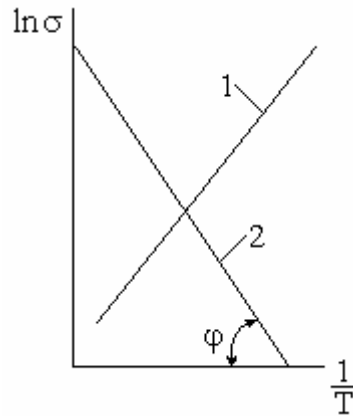
Підставивши в рівняння (1.3) значення $\bar{v}$ з рівняння (1.2) і j з (1.4), одержимо

$$\sigma = en\mu, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \quad (1.5)$$

З рівняння (1.5) виходить, що електропровідність металів залежить тільки від величини рухливості електронів провідності, оскільки концентрація електронів майже у всіх металах однакова. У свою чергу рухливість електронів у металів в значній мірі залежить від температури. При підвищенні температури провідника, що приводить до посиленого руху іонів в решітках металу (збільшенню амплітуди коливань і ступеня порушень положень іонів у вузлах решіток), кількість зіткнень електронів з іонами різко зростає. В результаті цього електронам під дією прикладеного поля стає важчим пересуватися по провіднику, а їх середня швидкість руху зменшується. Це спричиняє за собою зменшення рухливості і, як наслідок, зменшення електропровідності. Таким чином, опір провідника проходженню електричного струму зростає. Навпаки, при пониженні температури реальна кристалічна решітка все більше наближається до стану, характерного для ідеальної. Число зіткнень електронів провідності з іонами металу зменшується, рухливість електронів зростає, а питомий опір металу падає, тобто електропровідність зростає. Для багатьох металів в невеликому інтервалі температур електропровідність лінійно убиває із зростанням абсолютної температури (рис.1.6, графік 1) згідно із законом

$$\sigma = AT^{-1}, \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1} \quad (1.6)$$

де T - абсолютна температура, К; A - деяка постійна.



1 – метал, 2 - напівпровідник

Рисунок 2.5 – Температурна залежність електропровідності

Відповідно питомий опір із зростанням температури збільшується, і навпаки. При дуже низьких температурах у металів і сплавів може виникнути явище надпровідності, при якому питомий опір провідника набуває нескінченно малого значення.

На відміну від металів, питомий опір власних (бездомішкових) напівпровідників з ростом температури зменшується (рис.2.5, графік 2). Електропровідність при цьому зростає по експоненціальному закону

$$\sigma = V \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right), \text{ Ом} \cdot \text{см} \quad (1.7)$$

де E - ширина забороненої зони, еВ; k - постійна Больцмана, рівна $0,86 \cdot 10^{-4}$ еВ/град; T - абсолютна температура, К; V - деяка постійна.

Розглянемо вплив ширина забороненої зони і температура на електропровідність напівпровідників. У ідеальному кристалі напівпровідника, що не має дефектів структури і що не містить атомів сторонніх елементів (домішок), вивільнити електрон з ковалентного зв'язку можна тільки дією на кристал енергією ззовні (теплом, випромінюванням або іншим способом).

За відсутності випромінювання поблизу абсолютного нуля температури ідеальний напівпровідник поводить як ізолятор. З підвищенням температури він набуває енергії, кількість якої в якийсь момент

стає достатньою для масового перенесення електронів з валентної зони в зону провідності (рис.2.6). У зоні провідності виникають носії заряду - електрони, в порожньому місці валентного зв'язку (дірці), що утворилося, у валентній зоні та година ж виникає позитивний заряд, рівний по абсолютній величині заряду електрона, що пішов в зону провідності.

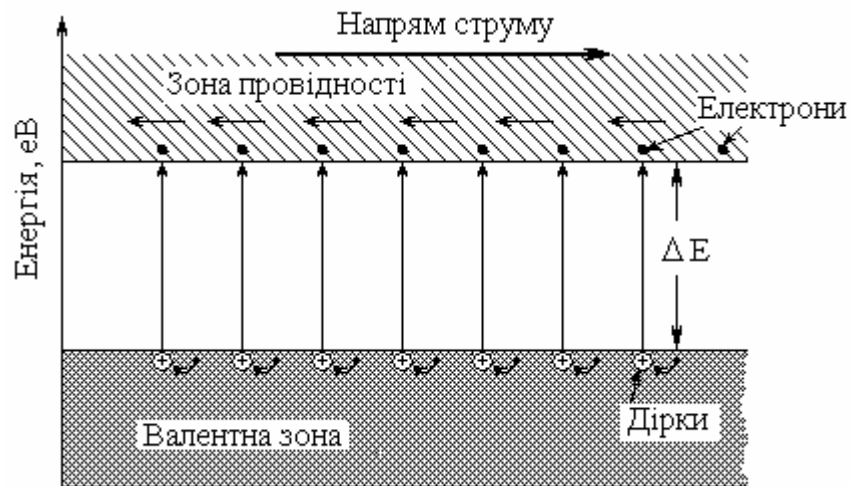


Рисунок 2.6 – Зонна схема власної або електронно-діркової провідності напівпровідника

Без зовнішнього електричного поля електрони і дірки рухаються хаотично за об'ємом кристала. При накладенні на кристал електричного поля електрони починають переміщатися проти, а дірки по напрямку поля. Проте рух дірки в порівнянні з рухом електрона носить складніший характер. Під час переходу електрона в зону провідності його місце у валентній зоні негайно ж займає інший електрон з тієї, що знаходиться поряд сусіднього зв'язку. Що в результаті утворилася на місці, раніше зайнятому першим електроном, дірка переходить на місце другого електрона і т.д. Такого роду «естафета» забезпечує рух дірки по напрямку струму, що проходить по напівпровіднику.

Процес розриву ковалентного зв'язку під дією прикладеної ззовні енергії тепла або світла, що супроводжується освітою одночасно електрона і дірки, називається генерацією електронно-діркових пар. Зворотний процес відновлення порушеного парно-електронного зв'язку, що є слідством з'єднання електрона з діркою, називається рекомбінацією.

Електропровідність, обумовлена одночасною участю в провідності електронів і дірок, називається власною або електронно-дірковою. Для кожного напівпровідника вона настає при різних температурах, тим більших, чим більше ширина забороненої зони напівпровідника. Наприклад, у антимоніду індію ($\Delta E = 0,18$ eV) власна провідність має місце вже при кімнатних температурах.

При додатку електричного поля до однорідного напівпровідника в останньому протікає електричний струм. За наявності двох типів вільних носіїв - електронів і дірок - електропровідність σ напівпровідника визначатиметься сумою електронної n і діркової p компонент провідності $\sigma = \sigma_n + \sigma_p$. Величина електронної і діркової компонент в повній провідності визначається класичним співвідношенням:

$$\sigma_n = e\mu_n n ; \quad \sigma_p = e\mu_p p$$

де μ_n і μ_p - рухливості електронів і дірок, відповідно, n і p – концентрація електронів і дірок, відповідно.