

Змістовий модуль 4. Домішки в кристалі напівпровідника.

Тема 4. Домішки в кристалі напівпровідника.

Типи домішок в напівпровіднику. Поведінка домішок в кристалі напівпровідника. Розташування домішок в забороненій зоні напівпровідника.

Домішки в кристалі напівпровідника.

Оскільки одержати ідеальний кристал практично неможливо, то для практики велике значення має провідність, обумовлена наявністю в кристалі напівпровідника домішок і дефектів структури. Крім того, введення в безпримісний напівпровідник нікчемної кількості атомів домішки дуже сильно, іноді в мільйони разів, збільшує його електропровідність.

Розглянемо появу в ідеальному напівпровіднику діркової або електронної провідності, що виникає в результаті заміщення в кристалічній решітці атомів напівпровідника атомами домішок. Такого роду заміщення має в більшості випадків місце при введенні в напівпровідник домішок.

Припустимо, що в кристалі кремнію один з атомів заміщений елементом V групи, наприклад атомом фосфору (рис. 4.1,а), на зовнішній електронній оболонці якого є п'ять електронів. Чотири з них підуть на утворення ковалентних тетраедричних зв'язків з атомами кремнію. П'ятий електрон рухатиметься навколо ядра атома фосфору по круговій орбіті, подібно до електрона в атомі водню. Але на відміну від нього електрон в кристалі рухається не у вакуумі, а в середовищі з певною діелектричною проникністю. Тому тяжіння електрона до ядра атома фосфору буде набагато менше і відрив його зажадає набагато меншої енергії, ніж для звільнення електрона шляхом розриву валентного зв'язку.

В результаті вже при невеликих значеннях енергії, що одержала назву енергії іонізації, що підводиться до кристала напівпровідника ззовні у формі тепла, світла або іншим шляхом, електрон легко відщеплюється від атома домішки і стає носієм заряду. Атом домішки, наприклад фосфору, втративши електрон, іонізується, тобто перетворюється на позитивний іон фосфору P^+ . Проте кристал напівпровідника в цілому залишається електронейтральним, оскільки кількості вільних електронів, що містяться в ньому, і нерухомих позитивно заряджених іонів рівні.

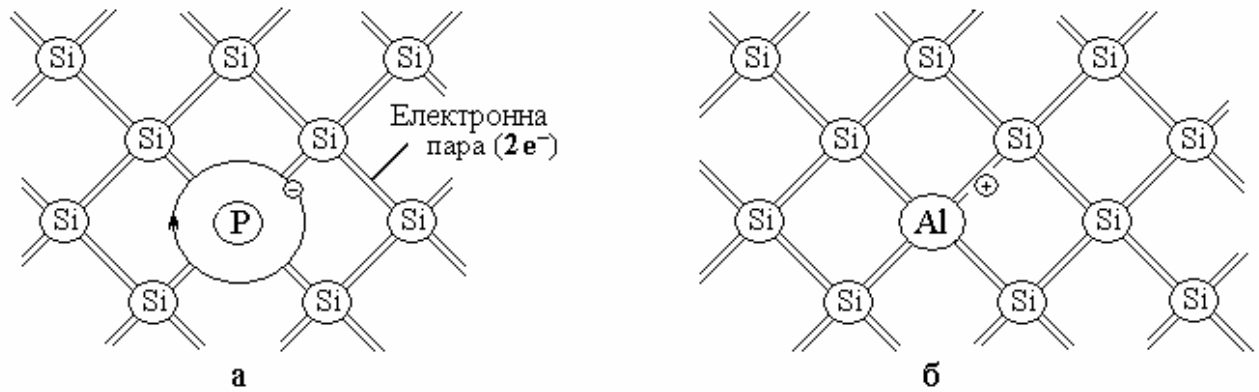


Рисунок 4.1 – Схеми виникнення електронної (а) і діркової (б) провідності при заміщенні атома кремнію в його кристалічній решітці атомом фосфору і алюмінію

По-іншому поводить ся в кристалічній решітці напівпровідника атом домішки елемента III групи, наприклад алюмінію, у якого на зовнішній електронній оболонці є тільки три електрони. Утворення ковалентного тетраедричного зв'язку супроводжуватиметься в даному випадку захопленням одного електрона, що виривається з сусіднього ковалентного зв'язку (рис. 4.1,б). При цьому в розірваному парному валентному зв'язку утворюється дірка, яка при повідомленні кристалу напівпровідника деякої енергії стає носієм заряду. Атом алюмінію при заповненні четвертого зв'язку набуває негативного заряду і стає іоном Al^- .

Домішки, здатні віддавати свій електрон, створюючи в напівпровіднику електронну провідність, називаються донорами. До них відносяться елементи V групи в таких елементарних напівпровідниках, як германій і кремній, елементи VI групи в напівпровідникових з'єднаннях $A^{III}B^V$ і т.д. Аналогічно домішки, що створюють в напівпровіднику дірки і викликають появу в ньому провідності діркового типу, називають акцепторами. До них відносяться елементи III групи в германії і кремнії, IV - в $A^{III}B^V$ і т.д. Концентрацію домішок позначають: донорів - N_D ; акцепторів - N_A , а їх енергії іонізації відповідно ΔE_D і ΔE_A (eV).

Якщо ввести у власний напівпровідник деяку кількість домішки, то при одній і тій же температурі він володітиме набагато більшою електропровідністю, тобто великою кількістю вільних носіїв заряду. Тоді стає очевидним, що енергія, необхідна для перекладу домішкового носія

заряду в зону провідності, буде набагато менше енергії, визначуваною шириною забороненої зони у власному напівпровіднику. Звідси можна припустити, що енергетичні рівні носіїв заряду E_D або E_A , створювані домішкою, що вводиться в напівпровідник, потрапляють всередину забороненої зони (рис. 4.2).

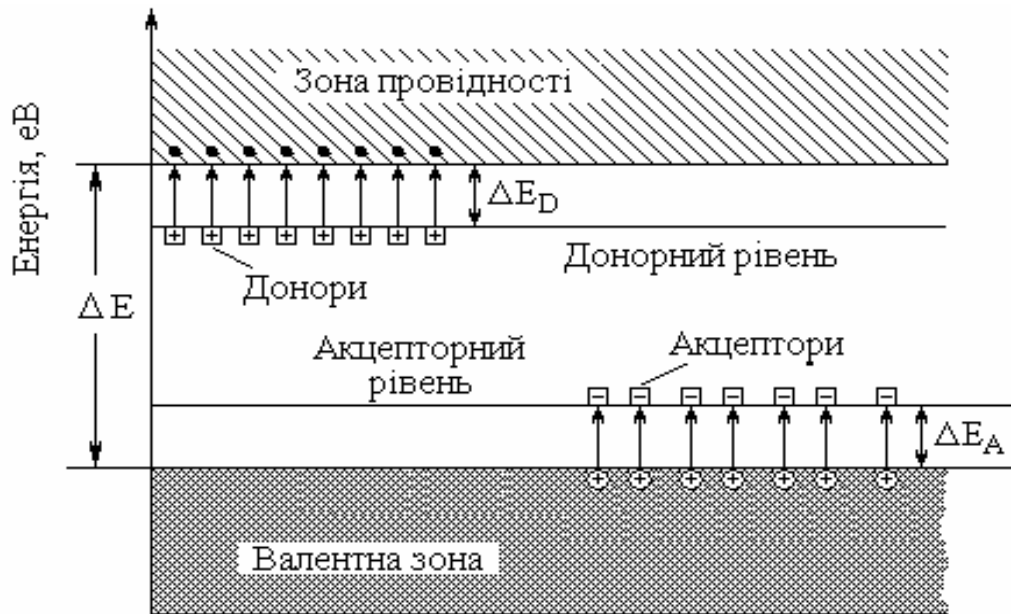


Рисунок 4.2 – Схема розташування домішкових рівнів в забороненій зоні напівпровідника

Домішковий рівень E_D , що створюється донорними домішками, розташовується поблизу нижнього краю зони провідності і називається донорним рівнем. Відповідно домішковий рівень E_A , що створюється акцепторами, одержав назву «акцепторний рівень». Він розташовується поблизу верхнього краю валентної зони.

При температурах, відмінних від абсолютного нуля, донорні домішки віддають електрони з свого рівня в зону провідності тим інтенсивніше, чим вище температура. Це забезпечує протікання по напівпровіднику електронного струму.

Акцепторні домішки на відміну від донорних приймають електрони із заповненої зони на ближче розташований ним акцепторний рівень. При цьому у валентній зоні утворюються дірки, які і забезпечуватимуть протікання по напівпровіднику діркового струму.

Домішки в решітку кристала можуть входити різними способами. Найчастіше зустрічається заміщення домішковим атомом атома напівпровідника, що знаходиться у вузлі решітки, або розміщення домішкового атома в міжвузлях. У першому випадку (див. рис.4.2) утворюються так звані тверді розчини заміщення і в результаті виникає один носій заряду (електрон або дірка). У другому випадку утворюються так звані тверді розчини впровадження.

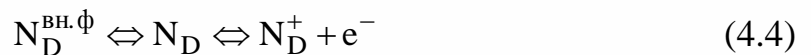
Проте результат такої взаємодії набагато складніший, чим в першому випадку. Упроваджений атом може іонізуватися, віддаючи носій заряду в зону провідності. Він може знаходитися також в неіонізованому стані і тоді не впливатиме на електричні властивості напівпровідника.

При одночасній наявності в кристалі напівпровідника домішок донорного і акцепторного типів може мати місце їх хімічна взаємодія. Таку взаємодію можна виразити у вигляді ряду реакцій типу хімічних:



де N_D і N_A - концентрації донорів і акцепторів в кристалі; N_D^+ и N_A^- - концентрації іонізованих донорів і акцепторів відповідно; e^- і e^+ - негативні і позитивні заряди.

Реакції (4.1) і (4.2) виражають процес іонізації домішок, а реакція (4.3) - процес створеної слабо дисоційованої електронно-діркової пари ($e^- \cdot e^+$). В результаті розчинність, наприклад, донорів із зовнішньої фази у присутності акцепторів збільшується



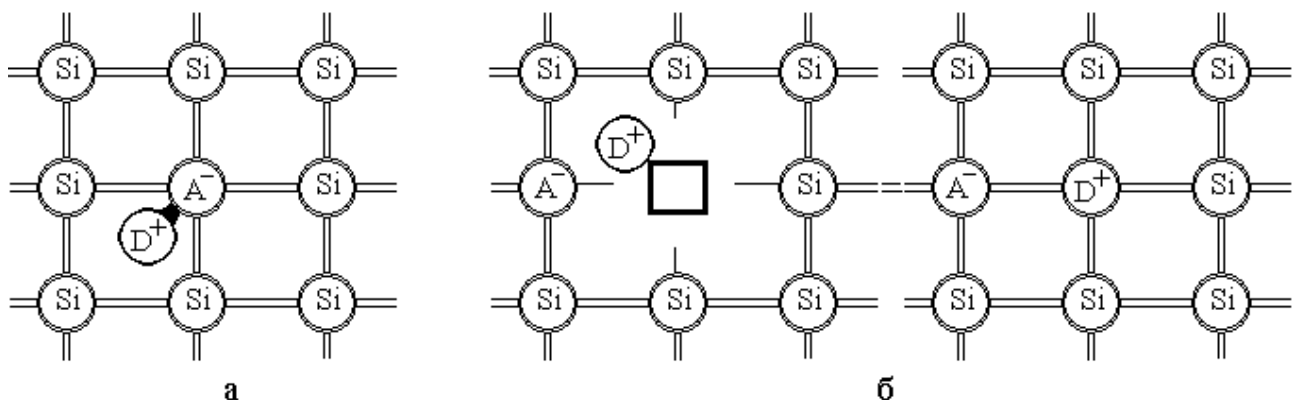
Це відбувається унаслідок того, що зменшення в правій частині реакцій (4.1) або (4.4) концентрації e^- в результаті реакції (4.3), згідно принципу Ле-Шательє, зрушує рівновагу всієї реакції управо.

Експериментально це положення може бути підтверджено, наприклад, даними про розчинність літію в германії залежно від вмісту в ньому галію (рис. 4.3).



Рисунок 4.3 – Залежність розчинності літію в германії від вмісту в ньому галію (при кімнатній температурі)

Ще однією причиною збільшення взаємної розчинності донорів і акцепторів служить утворення іонних пар. При цьому одна домішка повинна знаходитися в напівпровіднику у вузлі решіток, а друга міжвузловині (рис. 4.4,а). Рухомий донор, наприклад атом літію, наблизившись до протилежно зарядженого акцептора (атому галію), утворює з ним іонну пару. Вище розглянуті ефекти мають місце при низьких температурах, коли електронно-діркова або іонна пари достатньо стійкі. При високих температурах вони повністю дисоційовані. Проте і при високих температурах ефект взаємного впливу донорів і акцепторів на розчинність зберігається, що пояснюється утворенням дефекту структури - вакансії в області, сусідній із заміщеним атомом (рис. 4.5,б).



а - утворення нейтральної іонної пари (іон донора розташовується в міжвузловині); б - утворення зарядженого комплексу типу (DA)

Рисунок 4.4 – Схеми утворення іонних комплексів в кристалічній решітці кремнію в результаті взаємодії домішок донорного і акцепторного типа:

Такий дефект виникає із-за напруг в решітках, викликаних невідповідністю розмірів домішкового атома з атомом напівпровідника, що зростає при підвищенні температури.

Тоді рухомий донор може зайняти місце вакансії і утворити з акцептором заряджений комплексний іон типу $(DA)^-$. Такий процес протікає по реакції



де \square - вакансія.

Слід зазначити, що вплив структурних дефектів (вакансій, дислокацій, меж блоків і ін.) на електричні властивості напівпровідника порівняльний невелике. Основний вплив на електричні властивості напівпровідника роблять електрично активні домішки, що залишаються в ньому після вирощування або що вводяться в процесі легування (при вирощуванні монокристалів з рідкої або газової фаз або при хіміко-термічній, дифузійній обробці твердого напівпровідника в процесі виготовлення приладів). Відповідно до впливу на електричні властивості напівпровідника, домішкові елементи можна розділити на чотири основні групи.

Перша - нейтральні домішки, що не приводять до виникнення в напівпровіднику нових носіїв зарядів.

Друга і третя - прості акцептори і донори, кожен атом яких заміщає атом напівпровідника в його кристалічній решітці. В результаті в напівпровіднику виникає одна дірка або один електрон. Для простого донора можливий і інший механізм утворення носія заряду. В цьому випадку атом донорної домішки розташовується в міжвузловині (див. рис.4.4, а) і, легко іонізуючись, віддає один валентний електрон, збільшуючи тим самим загальне число електронів провідності.

Остання група - домішки, що створюють глибокі рівні, які, потрапляючи в грати напівпровідника, викликають виникнення в його забороненій зоні енергетичних рівнів, лежачих на великих (більше 0,01 eV) відстанях від верхньої межі валентної зони або від нижньої межі зони провідності, чим рівні, що створюються простими акцепторами або донорами. Особливістю поведінки таких домішок в напівпровідниках є те, що вони можуть утворювати тверді розчини заміщення, створювати декілька

донорних або акцепторних рівнів, а також одночасно як донорні, так і акцепторні рівні.

При вирощуванні монокристалів кінцева їх електропровідність визначається переважаючою (надмірним) кількістю донорної або акцепторної домішки. При переважанні донорної домішки електропровідність в монокристалі створюється надмірними електронами, і електропровідність в цьому випадку називається електронна, тобто монокристал володіє електропровідністю **n**-типу. У разі переважання акцепторної домішки електропровідність називається діркова, із-за переважання в монокристалі створених акцепторами дірок, тобто монокристал володіє електропровідністю **p**-типу. Подібний стан напівпровідникового матеріалу можна ілюструвати схемою на рис.4.5.

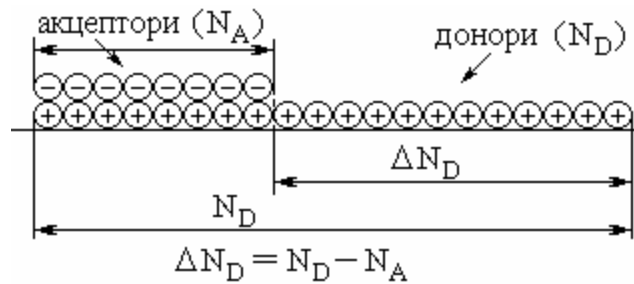


Рисунок 4.5 – Схема утворення електропровідності n-типу

У приведеному випадку переважаючою домішкою є донорна домішка. Різницева концентрація донорної домішки N_D створює електронні тип (n-тип) електропровідності напівпровідникового монокристала. Наявні в матеріалі акцепторні домішки N_A компенсовані такою ж кількістю донорної домішки ($N_D - \Delta N_D = N_A$) і не впливають на тип електропровідності матеріалу. У подібних випадках акцепторна домішка компенсована частиною із загальної кількості донорної домішки, а сама акцепторна домішка називається компенсуючою домішкою. Відношення $\gamma_D = N_A/N_D$ називається ступенем компенсації напівпровідникового матеріалу. Для випадку, коли переважаючою є акцепторна домішка, на схемі рис. 4.5 донори і акцептори міняються місцями. В цьому випадку $\Delta N_A = N_A - N_D$ і дірковий тип електропровідності створюється різницевою концентрацією N_A . Ступінь компенсації такого матеріалу визначається співвідношенням $\gamma_A = N_D/N_A$. Питомий електричний опір легованого напівпровідникового матеріалу визначається надмірною концентрацією донорної або акцепторної домішок

$$\rho_n = \frac{1}{e \cdot \mu_n \cdot \Delta N_D}; \quad \rho_p = \frac{1}{e \cdot \mu_p \cdot \Delta N_A};$$

Таким чином, концентрацією акцепторної або донорної домішки регулюється питомий електричний опір вирощуваних напівпровідникових матеріалів. Величина питомого електричного опору і тип електропровідності матеріалу визначається видом напівпровідникових приладів. Основою більшості напівпровідникових приладів є межа розділу між матеріалами n- і p-типу електропровідності, тобто наявність р-n-переходу. Для прикладу розглянемо процеси на р-n-переході, які використовуються для створення діодної структури (напівпровідникового приладу – діода – перетворювача змінного струму в постійний), рис. 4.6.

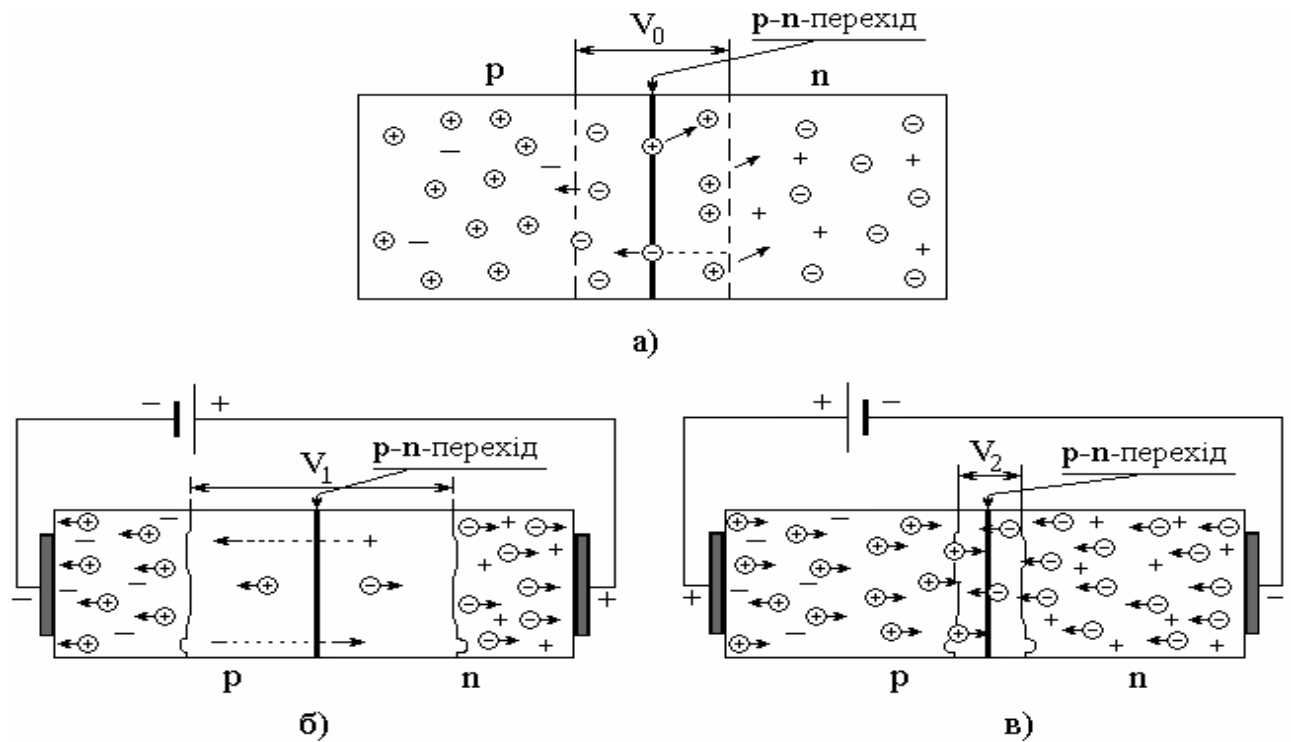


Рисунок 4.6 – Схема роботи р-n-переходу за відсутності напруги а) у при прямому б) і зворотному включенні напруги в)

При створенні в одній області напівпровідника за рахунок акцепторної домішки діркового типу електропровідності (р-тип), а в іншій області за рахунок донорної домішки електронного типу електропровідності (n-тип), на межі цих областей виникає тонкий перехідний шар, р-n-перехід, який володіє особливими властивостями. У цьому шарі, в результаті дифузії носії заряду переміщуються звідти, де їх концентрація більша, туди, де їх концентрація менша. Таким чином, з напівпровідника р-типу в напівпровідник n-типу

дифундують дірки, а з напівпровідника n-типу в напівпровідник p-типу дифундують електрони, рис. 4.6,а. При цьому вони об'єднуються з наявними в сусідніх областях основними носіями протилежного знаку, тобто рекомбінують.

В цьому випадку, біля кордону перехідного шару виникає область збіднена рухомими основними носіями заряду і що володіє високим опором. Нерухомі іони, що залишаються по обидві сторони граничного шару створюють однакові по значенню, але різні по знаку просторові об'ємні заряди: у шарі p-типу – негативний заряд, а в шарі n-типу – позитивний заряд. Цей подвійний електричний шар створює електричне поле V_0 , яке перешкоджає подальшому проникненню носіїв заряду і виникає стан рівноваги. При зворотному підключенні джерела струму, тобто до області p-типу електропровідності приєднаний негативний полюс джерела, а до області n-типу електропровідності – позитивний полюс виникає поле, і електрони і дірки під впливом цього поля у великій кількості відштовхуватимуться в глиб відповідних областей напівпровідників. Зовнішня напруга відштовхує електрони глибше всередину n-області, а дірки в глиб p-області напівпровідника, рис. 4.6,б. Іонізовані атоми домішок не рухаються під дією поля, тому при відході носіїв заряду від межі p-n-переходу походить розширення подвійного шару об'ємних зарядів. Оскільки в цьому шарі не міститься вільних носіїв зарядів, то він володіє високим опором і в ланцюзі напівпровідникового діода електричного струму практично не буде (у реальних умовах незначній кількості неосновних носіїв зарядів (позитивних) з n-області і (негативних) з p-області, що мають великі швидкості, вдається проскочити p-n-перехід, і в ланцюзі протікатиме вельми невеликий струм, який називається зворотним струмом). Подвійний електричний шар, що утворився в цьому випадку V_1 аналогічний конденсатору, в якому роль діелектрика грає ширина p-n-переходу (замикаючий шар), має значний опір. Місткість p-n-переходу, виникає в цьому випадку носить назву бар'єрної. При прямому підключенні джерела струму, тобто коли до області p-типу електропровідності приєднаний позитивний полюс джерела, а до області n-типу електропровідності – негативний полюс, виникає поле, і електрони і дірки під впливом цього поля ряснітимуть притягуватимуться до p-n-переходу, рис.4.6,в. В цьому випадку подвійний електричний шар V_2 зменшується (тобто товщина p-n-переходу зменшиться). Все це полегшує перехід електронів в p-область і дірок в n-область напівпровідника. В

результаті опір р-п-переходу зменшується і забезпечується протікання електричного струму. Такий стан означає, що р-п-перехід буде відімкнений і через нього піде прямий струм. Така властивість р-п-переходу забезпечує його використання при перетворенні змінного струму в постійний, рис. 4.7.

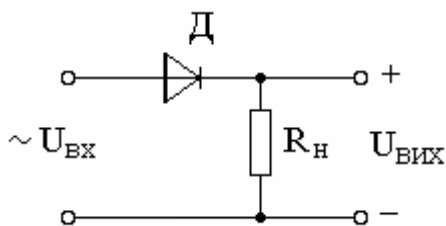


Рисунок 4.7 – Схема включення напівпровідникового діода для випрямлення змінного струму

При підключенні змінного струму в ланцюг його верхня півхвиля співпадає з прямим підключенням діода (р-п-перехід буде відімкнений) і струм проходить по ланцюгу. Нижня півхвиля змінного струму створює зворотне підключення діода, і струм через нього не проходитиме. Таким чином, по електричному ланцюгу проходитиме тільки верхня півхвиля змінного струму, тобто по ланцюгу протікатиме випрямлений – постійний струм.