

Тема 1. Электрорадиоматериалы радиоэлектронных средств

Лекция 4. Полупроводниковые материалы

Вопросы:

- 4.1 Общие сведения о полупроводниках. Технология их получения.
- 4.2 Структура полупроводников. Электронные процессы в полупроводниках.
- 4.3 Зависимость параметров полупроводников от температуры.

Литература

1. Петров К.С. Радиоматериалы и радиокомпоненты. – М.: Питер, 2003. – 512 с.

4.1 Общие сведения о полупроводниках. Технология их получения

К *полупроводникам* относятся вещества, в которых концентрация подвижных носителей заряда значительно меньше, чем концентрация атомов, и может изменяться под влиянием температуры, освещения или относительно малого количества примесей.

Данные свойства, а также увеличение проводимости с ростом температуры, качественно отличают полупроводники от металлов. Различие между полупроводниками и диэлектриками носит условный характер. К диэлектрикам обычно относят вещества, у которых удельное сопротивление ρ при комнатной температуре ($T = 300^\circ K$) $\geq 10^{11} \dots 10^{15}$ Ом•см.

К полупроводникам относятся: кремний ([Si](#)), германий ([Ge](#)), серое олово (α -[Sn](#)), карбид кремния ([SiC](#)), нитрид бора ([BN](#)), нитрид алюминия ([AlN](#)) и ряд других.

По структуре полупроводники делятся на кристаллические, аморфные и стеклообразные, жидкие. Особый класс составляют твердые растворы полупроводников, у которых атомы разных сортов хаотически распределены по узлам кристаллической решетки. Они могут быть: простыми (одноэлементными, т.е. решетка состоит из атомов одного химического элемента) и сложными (решетка состоит из атомов двух и большего числа химических эле-

ментов. Кроме того, сложный полупроводник может быть химическим соединением или сплавом).

Классификация элементов, относящихся к полупроводникам, связана с электронным строением атомов вещества, и отражается в положении элемента в таблице Менделеева, как показано на рисунке 4.1. Анализ приведенного рисунка показывает, что к одноэлементным полупроводникам относятся полупроводники IV группы периодической таблицы Менделеева, а к сложным - двухэлементные $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ из третьей и пятой группы и из второй и шестой группы элементов соответственно.

Группа	IIВ	IIIА	IVА	VA	VIA
Период					
2		5 B	6 C	7 N	
3		13 Al	14 Si	15 P	16 S
4	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se
5	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te
6	80 Hg				

Рисунок 4.3 – Взаимосвязь типа полупроводника с его положением в таблице Менделеева

Электронный полупроводник – полупроводник, электропроводность которого обусловлена, в основном, перемещением электронов.

Дырочный полупроводник - полупроводник, электропроводность которого обусловлена перемещением дырок проводимости.

Технология получения полупроводников. По своей структуре полупроводники представляют либо монокристаллы, например, кремний, галлий, либо эпитаксиальные пленки. Технологии их получения различаются.

Способов получения чистых и примесных монокристаллических полупроводниковых материалов существует достаточно. Наиболее совершенный и широко применяемый способ очистки полупроводниковых материалов –

способ зонной плавки (зонной перекристаллизации), устройство для которого показано на рисунке 4.2.

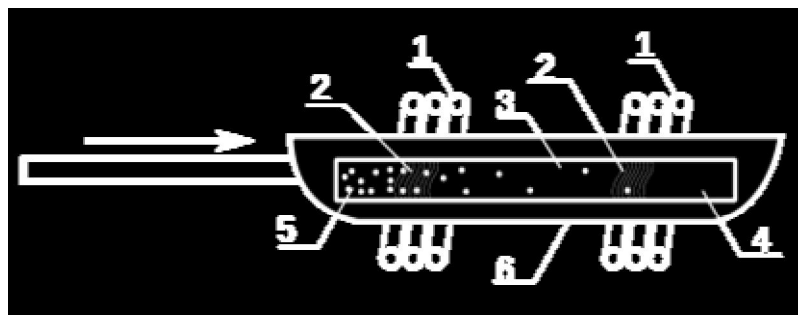


Рисунок 4.2 – Схема устройства зонной плавки:

- 1 – индукционная катушка; 2 – расплавленные зоны;
- 3 – очищенный германий; 4 – сверхчистый германий;
- 5 – германий с повышенным содержанием примесей;
- 6 – графитовая лодочка

Метод представляет собой метод очистки, основанный на различной растворимости примесей в твердой и жидкой фазах. В каждый момент времени расплавленной является некоторая небольшая часть образца. Такая расплавленная зона передвигается по образцу, что приводит к перераспределению примесей. Если примесь лучше растворяется в жидкой фазе, то она постепенно накапливается в расплавленной зоне, двигаясь вместе с ней. В результате примесь скапливается в одной части исходного образца.

Слиток «грязного» полупроводника помещается в чистую графитовую лодочку 6, заключенную в кварцевую трубу. По трубе непрерывно проходит инертный газ, например, аргон (препятствует попаданию в трубу извне нежелательных примесей и воздуха). При помощи узкого кольцевого нагревателя добиваются плавления небольшой части слитка и медленно перемещают расплавленную зону вдоль него. На границе твердой и жидкой фаз большинство примесей диффундирует из твердой фазы в жидкую за счет большей растворимости в жидкой фазе и уносится расплавленной зоной к концу слитка. Процесс повторяют несколько раз, пока его грязный конец отламывается. После зонной плавки в слиток вводятся необходимые примеси в нужных количествах.

Метод Чохральского - вытягивание монокристаллов из расплава. Данный метод используется для тех материалов, которые не могут быть получены методом зонной плавки.

Затравку (кусочек монокристалла полупроводника) помещают в расплав (примесный полупроводник) и медленно вытягивают из него (все это в инертном газе). Расплавленный полупроводник постепенно выкристаллизовывается на поверхности затравки, образуя при этом монокристалл.

Эпитаксиальные (пленочные) полупроводники, например, арсенид-галлиевые структуры, могут быть получены путем выращивания на полуизолирующих подложках методом осаждения из газовой фазы или методом молекулярно-лучевой эпитаксии, т.е. ионным легированием слоев кремния широким спектром примесей путем облучения поверхности роста низкоэнергетическими ионами Si^+ .

4.2 Структура полупроводников. Электронные процессы в полупроводниках

Как было сказано ранее, полупроводники в большинстве случаев это кристаллы с регулярной структурой. Без ущемления общности далее будем рассматривать германий (Ge) и кремний (Si), используемые в современной полупроводниковой технике.

Кристаллическая решетка Ge (Si) называется тетраэдрической. Особенности: одинаковое расстояние центрального атома от четырех угловых. Каждый угловой атом служит центральным для других четырех ближайших.

Понимание физических явлений, происходящих в полупроводниках, невозможно без знания основных положений данной теории твердого тела.

Согласно квантовой теории, в изолированном атоме энергия электрона может принимать строго дискретные значения (также говорят, что электрон находится на одной из орбиталей). В случае нескольких атомов, объединенных химической связью (например, в молекуле), электронные орбитали расщепляются в количестве, пропорциональном количеству атомов, образуя так называемые молекулярные орбитали. Наиболее высокий из занятых уровней

называется **уровнем Ферми**. При дальнейшем увеличении системы до твердого тела (количество атомов более 10^{20}), количество орбиталей становится очень велико, а разница энергий электронов, находящихся на соседних орбиталях, соответственно очень маленькой, энергетические уровни расщепляются до двух практически непрерывных дискретных наборов - **энергетических зон**. Энергетическая зона, содержащая энергии электрона, находящегося ближе к ядру атома, называется **валентной зоной**, дальше от ядра - **зоной проводимости**.

В различных веществах, а также в различных формах одного и того же вещества, энергетические зоны располагаются по-разному. По взаимному расположению этих зон вещества делят на три большие группы, как показано на рисунке 4.3.

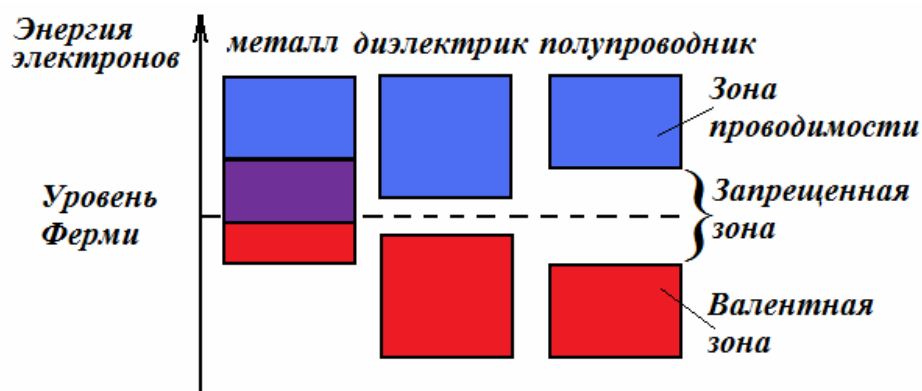


Рисунок 4.3 – Упрощенная зонная диаграмма для проводников, диэлектриков и полупроводников

У *проводников* зона проводимости и валентная зона перекрываются. Вследствие этого электрон может свободно перемещаться между ними, получив любую допустимо малую энергию. Таким образом, при приложении к твердому телу разности потенциалов, электроны смогут свободно двигаться из точки с меньшим потенциалом в точку с большим, образуя электрический ток.

У *диэлектриков* зоны не перекрываются и расстояние между ними составляет более 4 эВ. Таким образом, для того, чтобы перевести электрон из

валентной зоны в зону проводимости требуется значительная энергия, поэтому диэлектрики ток практически не проводят.

У *полупроводников* зоны не перекрываются и расстояние между ними составляет менее 4эВ. Для того, чтобы перевести электрон из валентной зоны в зону проводимости требуется энергия меньшая, чем для диэлектрика, поэтому чистые (собственные, нелегированные) полупроводники слабо пропускают ток.

Расстояние между валентной зоной и зоной проводимости называют *запрещенной зоной*. Ширина запрещенной зоны (ΔW_3) определяет электрические свойства твердого тела. Данная величина изменяется в широких пределах. Так, для германия и кремния она составляет 0,05 и 1,10 эВ соответственно. Таким образом, электротехнические материалы можно квалифицировать по ΔW_3 (при $T = 0^\circ K$).

Переход электронов из валентной зоны в запрещенную может происходить под воздействием тепловой или световой энергии, под действием электрического поля. Для такого перехода энергия воздействия должна быть равна или превосходить ширину запрещенной зоны ΔW_3 . Вероятность перехода электрона в запрещенной зоне под воздействием тепла определяется выражением:

$$w \approx \exp\left(-\frac{\Delta W_3}{k_B T}\right), \quad (4.1)$$

где $k_B = 1.38067 \cdot 10^{-23}$ Дж/К - постоянная Больцмана.

При переходе электронов в зону проводимости в валентной зоне образуются валентные квантовые состояния – дырки, которые ведут себя в кристаллической решетке подобно положительно заряженной частице с той же эффективной массой и зарядом ее и электрона. Концентрации электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне одинаковы.

4.3 Зависимость параметров полупроводников от температуры

Полупроводники различаются по характеру проводимости. Полупроводники, в которых свободные электроны и "дырки" появляются в процессе ионизации атомов, из которых построен весь кристалл, называют полупроводниками с *собственной проводимостью*. В полупроводниках с собственной проводимостью концентрация свободных электронов равняется концентрации "дырок".

Помимо собственной проводимости различают и *примесную проводимость*. Для создания полупроводниковых механизмов используют кристаллы с примесной проводимостью. Такие кристаллы изготавливаются с помощью внесения смесей с атомами трехвалентного или пятивалентного химического элемента.

Легирование собственного полупроводника примесью существенно влияет на его электрическую проводимость. Примесь нарушает периодичность кристаллической решетки и образует в энергетическом спектре полупроводника дополнительные уровни, которые располагаются в запрещенной зоне.

Основным параметром полупроводниковых материалов является их *электропроводность*. В зависимости от проводимости электропроводность может быть электронной (*n*-типа) или дырочной (*p*-типа). Причем один и тот же элемент, например, германий *Ge* и кремний *Si*, может обладать как электронной, так и дырочной проводимостью. Тип проводимости зависит от типа внесенных в них примесей.

В твердом состоянии германий *Ge* и кремний *Si* имеют кристаллическую решетку, в которой каждый атом связан с четырьмя другими атомами ковалентными связями (IV группа). При внедрении в решетку *Ge* (*Si*) атомов донорской примеси (элементов V группы: мышьяк, фосфор, сурьма). Атом примеси замещает атом основного элемента и образует четыре ковалентные связи с окружающими его атомами. Оставшийся пятый валентный электрон мышьяка (*As*) связан с ним очень слабо, становится свободным. Таким обра-

зом, концентрация электронов растет, и электропроводность его становится электронной (n -типа).

При внедрении в решетку Ge (Si) атомов акцепторной примеси (элементы III группы: бор, индий, алюминий) три валентных электрона атома примеси образуют ковалентную связь с валентными электронами соседних атомов, а одна связь, остается незаполненной. Заполнение этих связей осуществляется за счет валентных соседних электронов, где в результате образуются дырки. Концентрация дырок растет, а электропроводность становится дырочной (p -типа).

Общая проводимость полупроводника определяется суммой проводимости электронов σ_n и проводимости дырок σ_p . Данные величины зависят от подвижности электронов γ_n и их концентрации n_n . Если обозначить через γ_p подвижность дырок (т.е. скорость перемещения носителей в электрическом поле), то проводимость полупроводника будет определяться соотношением:

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p + n_n e (\gamma_n + \gamma_p). \quad (4.2)$$

В соотношении (4.2) e – заряд электрона.

Подвижность носителей в полупроводнике определяется так называемыми соотношениями Эйнштейна:

$$\gamma_e = \frac{eD_e}{kT}, \quad \gamma_p = \frac{eD_p}{kT}. \quad (4.3)$$

Здесь D_e и D_p - коэффициенты диффузии электронов и дырок соответственно. Данные величины составляют для кремния (Si) $\gamma_e = 1200 \frac{см/с}{В/см}$ и

$$\gamma_p = 500 \frac{см/с}{В/см}, \quad \text{для германия } (Ge) \quad \gamma_e = 3600 \frac{см/с}{В/см} \quad \text{и} \quad \gamma_p = 1700 \frac{см/с}{В/см}$$

соответственно.

Число электронно-дырочных пар в единице объема определяется соотношением:

$$n_e = n_p = n_i = A(T) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right) = A(T) \cdot \exp\left(-\frac{\Phi}{2\varphi_T}\right), \quad (4.4)$$

где $\Phi = \frac{\Delta E}{e}[V]$; $\varphi_T = \frac{kT}{e}[V]$; φ_T - так называемый тепловой потенциал (при комнатной температуре $\varphi_T(300^\circ K) \approx 0.025V$; $A(T)$ - «медленная» функция температуры. Соотношение $\frac{\Delta E}{e}$ составляет для алмаза 5 эВ ($n_e \approx 0$, т.е. изолятор), для кремния 1.15эВ ($n_e \approx 1.14 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$), для германия 0.774 эВ ($n_e \approx 2.4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$).

Анализ соотношений (4.2)-(4.4) показывает, что проводимость полупроводника непосредственно связана как с концентрацией носителей зарядов, так и с их подвижностью. Исследуем зависимость данных показателей от температуры. При $T = 0^\circ K$ (область 1 на рисунке 4.4) все валентные электроны заняты в ковалентных связях, валентная зона полностью заполнена электронами, а в зоне проводимости электроны отсутствуют. При повышении температуры происходит ионизация примесных атомов, поэтому концентрация основных носителей заряда возрастает. При температуре T_s , которая равна примерно $100^\circ K$ ($-173^\circ C$), практически все примесные атомы ионизированы. В интервале от температуры T_s до температуры $T_i \approx 400^\circ K = 127^\circ C$ (область 2) концентрация основных носителей заряда со-

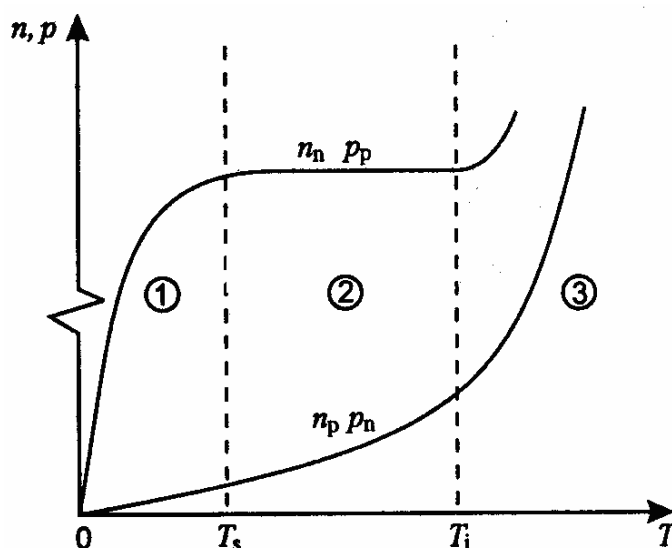


Рисунок 4.4 – Зависимость концентрации зарядов от температуры

храняется приблизительно постоянной и равной концентрации примесей. Некоторое увеличение концентрации в этом интервале температур объясняется тепловой генерацией электронов и дырок. При температуре $T > T_i$ (область 3) происходит более интенсивная тепловая генерация электронов и дырок, поэтому концентрация основных носителей заряда резко уменьшается, т.е. примесный полупроводник по своим свойствам приближается к свойствам собственного полупроводника.

В отличие от концентрации основных носителей концентрация неосновных носителей заряда с ростом температуры растет быстрее, чем концентрация собственных носителей. Данный эффект оказывает существенное влияние на работу полупроводниковых приборов. Практически все полупроводниковые приборы работают в интервале температур от 300 до 400 градусов Кельвина, в котором концентрацию основных носителей можно считать зарядом не зависящей от температуры и учитывать сильную температурную зависимость концентрации неосновных носителей заряда.

В соответствии с изменением концентрации зарядов от температуры изменяется и величина проводимости полупроводника. На рисунке 4.5 приведены зависимости проводимости основных $\sigma_{осн}$ и неосновных $\sigma_{неосн}$ зарядов от температуры. Участок ВС на данном рисунке соответствует температуре, когда энергия в полупроводнике сопоставима с шириной запрещенной зоны или превышает ее. При этом практически все носители (примесные) перешли в зону проводимости, и их концентрация с температурой растет слабо. Сопротивление при этом растет.

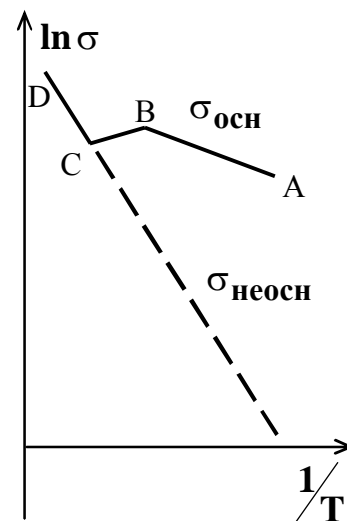


Рисунок 4.5 – Зависимость проводимости зарядов от температуры