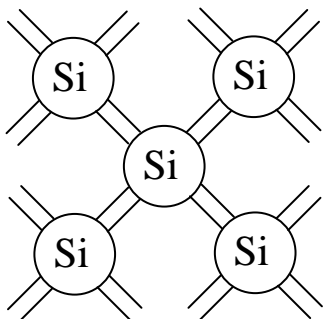


11. Собственные полупроводники и их проводимость

Собственные полупроводники – это твердые вещества, состоящие из элементов IV группы таблицы Менделеева (германий Ge, кремний Si).

Т. к. их валентность равна 4, то на валентном уровне каждого атома находятся по 4 валентных электрона.

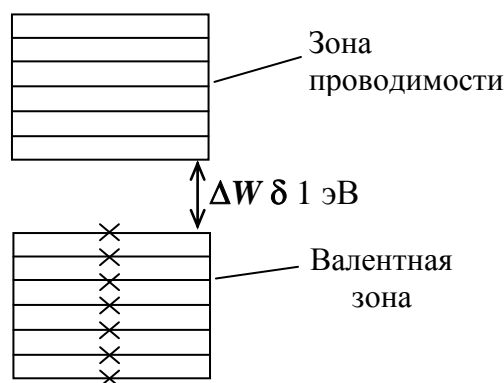
При образовании из отдельных атомов твердого тела (когда атомы приближаются друг к другу так близко, что происходит перекрытие электронных облаков) валентные электроны обобществляются и образуют прочные атомные (обменные, а в химии – ковалентные) связи.



Пространственная схема образования ковалентных связей в собственных полупроводниках.

Свободных электронов нет – это непроводящее вещество (диэлектрик).

По зонной теории в собственных полупроводниках все уровни валентной зоны заняты электронами, а до ближайшей свободной зоны (зоны проводимости) лежит неширокая запрещенная зона (с $\Delta W \approx 1$ эВ).

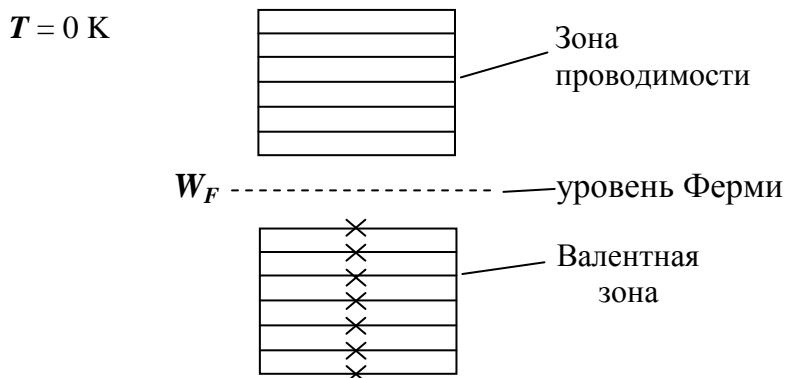


Поведение электронов в твердом теле описывается функцией распределения Ферми-Дирака, которая позволяет вычислить вероятность заполнения электронами того или иного квантового состояния:

$$\langle N_F \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{W - W_F}{k_B T}\right) + 1}.$$

При $T = 0$ К электроны занимают все уровни, начиная с самых нижних, вплоть до уровня Ферми (это энергетический уровень электрона в твердом теле, вероятность заполнения которого при любой температуре равна 1/2).

Т. к. при $T = 0$ К все уровни валентной зоны заняты электронами ($\langle N_F \rangle = 1$), а уровни зоны проводимости свободны ($\langle N_F \rangle = 0$), тогда уровень Ферми (где $\langle N_F \rangle = 1/2$) должен находиться ровно посередине запрещенной зоны. Но т. к. значения энергии запрещенной зоны не могут быть реализованы электронами твердого тела, тогда уровень Ферми для полупроводников вводится условно – посередине запрещенной зоны (но он в полупроводниках никогда не бывает занят электроном).



При наложении на такое вещество слабого электрического поля электроны не могут разорвать прочные ковалентные связи (а по зонной теории – не могут преодолеть запрещенную зону) и стать свободными.

Но если собственному полупроводнику сообщить дополнительную энергию (~ 1 эВ), достаточную для разрушения ковалентных связей (достаточную для преодоления электроном запрещенной зоны), то электрон становится свободным (оказывается в зоне проводимости).

Для электронов, появившихся на нижних уровнях зоны проводимости, функция распределения Ферми-Дирака будет иметь значение:

$$\langle N_F \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{W - W_F}{k_B T}\right) + 1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\Delta W}{2k_B T}\right) + 1}.$$

Даже для комнатных температур ($T \sim 300 \text{ K}$) $k_B T \sim 10^{-2} \text{ эВ}$, тогда т. к.

$$\Delta W \sim 1 \text{ эВ} \quad \exp\left(\frac{\Delta W}{2k_B T}\right) \gg 1, \text{ значит}$$

$$\langle N_F \rangle \approx \exp\left(-\frac{\Delta W}{2k_B T}\right),$$

а это есть функция распределения Максвелла-Больцмана (вырождение снимается, т. к. число электронов N в зоне проводимости \ll числа возможных квантовых состояний G в этой зоне ($N \ll G$)).

Концентрация свободных электронов в полупроводниках

$$n_e \sim \langle N_F \rangle = \exp\left(-\frac{\Delta W}{2k_B T}\right).$$

На месте разорванной ковалентной связи остается нескомпенсированный положительный заряд (перешедший в зону проводимости электрон освобождает энергетический уровень в валентной зоне). Это освободившееся место (освободившийся уровень) может быть занято другим электроном.

Тогда создается ситуация, когда положительный заряд начинает как бы перемещаться по кристаллу подобно частице – это «квазичастица», которую называли «дыркой».

Т. о. при разрыве ковалентных связей образуются свободные электроны и дырки, возникает электронно-дырочная (собственная) проводимость.

Удельная проводимость собственного полупроводника

$$\sigma \sim \frac{n_e \langle l \rangle}{\langle v \rangle},$$

где n_e – концентрация свободных носителей заряда (электронов, дырок);

$\langle l \rangle$ – средняя длина свободного пробега электронов (рассеяние происходит на фононах в полупроводниках), $\langle l \rangle \sim \frac{1}{n_f}$,

$$\text{при } T \ll T_D \quad n_f \sim T^3,$$

$$\text{при } T \gg T_D \quad n_f \sim T;$$

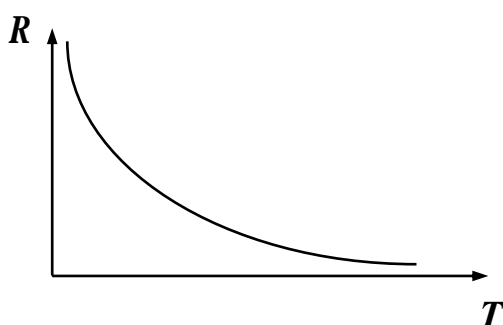
$\langle v \rangle$ – средняя скорость теплового (хаотического) движения электронов (для классических частиц $\langle v \rangle \sim \sqrt{T}$).

Степенная зависимость при $T^{-7/2}$ или $T^{-3/2}$ гораздо слабее экспоненциальной, значит можно записать для удаленной проводимости собственного полупроводника

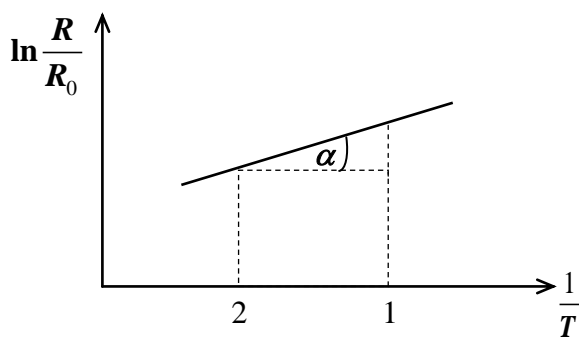
$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta W}{2k_B T}\right).$$

Т. к. $R \sim \frac{1}{\sigma}$, тогда можно записать

$$R = R_0 \exp\left(\frac{\Delta W}{2k_B T}\right).$$



$$R_1 = R_0 \exp\left(\frac{\Delta W}{2k_B T_1}\right),$$



$$R_2 = R_0 \exp\left(\frac{\Delta W}{2k_B T_2}\right)$$

$$\Delta W = 2k_B \frac{\ln R_1 - \ln R_2}{1/T_1 - 1/T_2} \sim \text{tg} \alpha$$

Т. е. по **tg** угла наклона кривой $\ln R = f\left(\frac{1}{T}\right)$ можно определить энергию активации (ширину запрещенной зоны) полупроводника.

С ростом температуры сопротивление собственного полупроводника быстро уменьшается несмотря на тот факт, что с ростом температуры увеличивается и количество фононов, которые мешают двигаться электронам

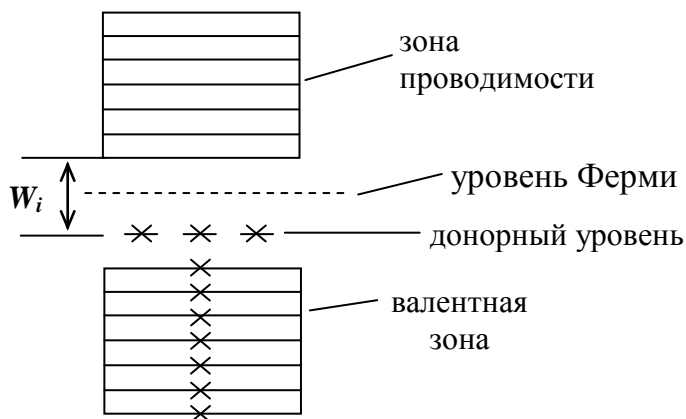
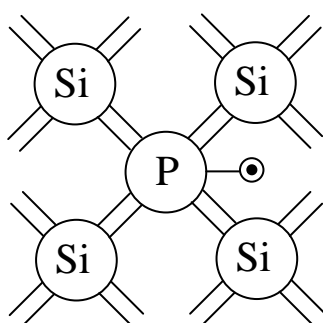
($T \ll T_D$ $n_f \sim T^3$, $T \gg T_D$ $n_f \sim T$). Но этот процесс менее интенсивный по сравнению с лавинообразным нарастанием количества свободных электронов и дырок. Это в итоге приводит к практически экспоненциальному снижению сопротивления полупроводника при увеличении температуры.

Сильная зависимость сопротивления собственных полупроводников от температуры используется в терморезисторах (датчики пожарной сигнализации).

12. Примесные полупроводники и их проводимость

Если часть атомов собственного полупроводника заменить на атомы с валентностью на единицу большей, чем у основных атомов, то такой полупроводник называют примесным.

Такие примесные атомы имеют валентность равную 5. При формировании твердого тела четыре валентных электрона примесных атомов будут образовывать прочные ковалентные связи с четырьмя электронами основных атомов, а пятый электрон примесного атома оказывается слабосвязанным (но не свободным).



Т. к. пятый электрон не свободный, и он не тратил энергию на образование ковалентной связи, то его энергия выше энергии электронов валентной зоны (поэтому условно этот уровень помещают в запрещенной зоне вблизи валентной зоны). Тогда уровень Ферми, вероятность заполнения электронами которого равна $\frac{1}{2}$, прижимается к дну зоны проводимости.

При $T = 0$ К свободных носителей заряда нет, полупроводник – не проводит электрического тока.

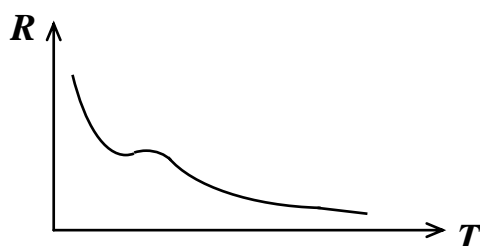
Если такому примесному полупроводнику сообщать дополнительную энергию, гораздо меньшую ширины запрещенной зоны (~ 1 эВ) или меньшую энергии, необходимой для разрыва ковалентной связи, но достаточную для

отрыва слабосвязанных электронов (дополнительная энергия должна быть τ энергии ионизации W_i – энергии, необходимой слабосвязанному электрону для перехода с дополнительного уровня в зону проводимости, $W_i \sim 0,01$ эВ), то в таком полупроводнике появляются свободные электроны, но т. к. ковалентные связи не разрываются, то дырок нет. Значит в таком примесном полупроводнике возникает электронная проводимость.

Такие примесные полупроводники называют электронными или донорными или полупроводниками *n*-типа ("negativ") (примесные уровни называют донорными уровнями).

При увеличении дополнительной энергии слабосвязанные электроны все становятся свободными и за счет рассеяния на фононах сопротивление начнет возрастать.

А когда дополнительная энергия достигнет ~ 1 эВ (т. е. станет достаточной для разрыва ковалентной связи) возникает собственная (электронно-дырочная) проводимость.



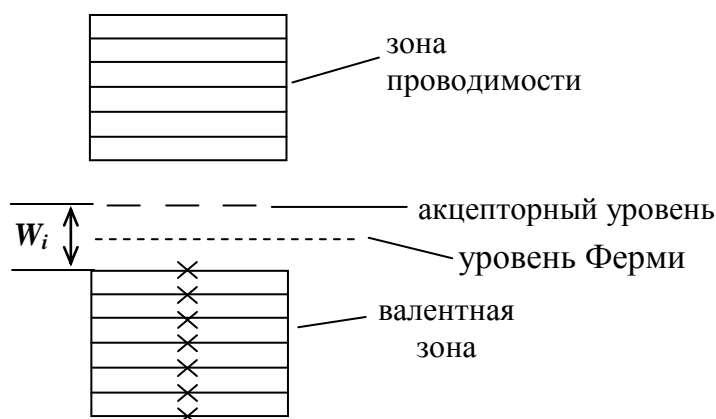
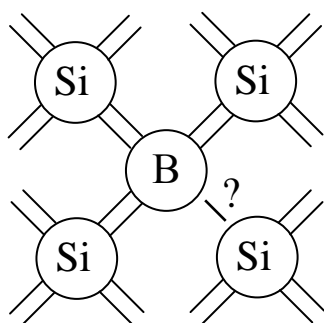
Если часть атомов собственного полупроводника заменить на атомы с валентностью, на единицу меньшей, чем у основных атомов, то такой полупроводник называют примесным.

Такие примесные атомы имеют валентность равную 3. При формировании твердого тела три валентных электрона примесных атомов будут образовывать прочные ковалентные связи с тремя электронами основных атомов, а для образования четвертой связи у примесного атома нет электрона. Значит, на этом месте есть «дырка».

При $T = 0$ К свободных носителей заряда нет, полупроводник – не проводит электрического тока.

Если такому примесному полупроводнику сообщать дополнительную энергию, гораздо меньшую ширины запрещенной зоны (~ 1 эВ) или меньшую энергии, необходимой для разрыва ковалентной связи, то эта дополнительная энергия способствует переходу электрона от соседнего атома на вакантное

место. При этом дырка начинает перемещаться по кристаллу – возникает дырочная проводимость.



Электрон, получив дополнительную энергию (энергию ионизации $W_i \sim 0,01$ эВ) переходит из валентной зоны на дополнительные (акцепторные) уровни, находящиеся в запрещенной зоне (акцепторные уровни прижимают уровень Ферми к потолку валентной зоны).

В зоне проводимости нет свободных электронов, а в валентной зоне появляются дырки – дырочная проводимость.

Такие примесные полупроводники называют дырочными или акцепторными или полупроводниками *p*-типа ("positiv").

При увеличении дополнительной энергии все акцепторные уровни заполняются электронами и за счет рассеяния дырок на фонах сопротивление начнет возрастать.

А когда дополнительная энергия достигнет ~ 1 эВ (т. е. станет достаточной для разрыва ковалентной связи) возникает собственная (электронно-дырочная) проводимость.

13. Фотопроводимость полупроводников

Если облучать полупроводник электромагнитным излучением, то в нем могут появиться свободные заряды (электроны, дырки).

Явление возникновения свободных носителей зарядов (электронов, дырок) в полупроводнике при облучении его электромагнитным излучением называется внутренним фотоэффектом или фотопроводимостью полупроводника.

Внутренний фотоэффект возможен при условии, чтобы энергия электромагнитного излучения (энергия фотонов) была не меньше ширины запрещен-

ной зоны (энергии активации) для собственного полупроводника или не меньше энергии ионизации для примесного полупроводника.

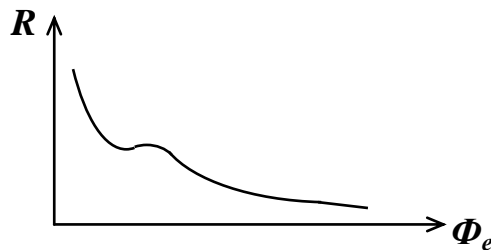
$$W_f \geq \Delta W \text{ или } W_f \geq W_i.$$

Тогда для полупроводника существует **красная граница внутреннего фотоэффекта** – это минимальная частота $\nu_{\text{гр}}$ или максимальная длина волны $\lambda_{\text{гр}}$, с которой внутренний фотоэффект начинается

$$\nu_{\text{гр}} = \frac{\Delta W}{h}, \text{ Гц; } \lambda_{\text{гр}} = \frac{hc}{\Delta W}, \text{ м} - \text{ для собственных полупроводников;}$$

$$\nu_{\text{гр}} = \frac{W_i}{h}, \text{ Гц; } \lambda_{\text{гр}} = \frac{hc}{W_i}, \text{ м} - \text{ для примесных полупроводников.}$$

При увеличении освещенности увеличивается количество свободных зарядов (электронов, дырок), что ведет к снижению электрического сопротивления.



Сильная зависимость сопротивления полупроводников от освещенности используется в фоторезисторах (фотореле, датчики метро и т. п.).