

Лекция 2

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Краткие сведения из квантовой механики. Электроны. Волны де Бройля.

Соотношение неопределенности. Волновая функция.

Спектр электронных состояний в атомах, молекулах и кристаллах. Частица в одномерной потенциальной яме. Атом водорода. Спектр электронных состояний атома водорода. Энергетические состояния электронов в многоэлектронных атомах. Квантовые числа. Электронные оболочки. Виды химической связи.

Понятие о зонной структуре твердых тел. Принцип разделения веществ на проводники (металлы), полупроводники и изоляторы (диэлектрики).

Электропроводность твердых тел. Модель электронного газа. Квантовая модель электропроводности. Трехмерный ящик. Энергия Ферми. Оценка числа состояний. Плотность энергетических состояний.

Распределение Ферми. Электроны и дырки. Количество электронов в зоне проводимости. Собственная концентрация носителей заряда в полупроводнике.

Уровень Ферми в беспримесном полупроводнике.

Собственная и примесная проводимость полупроводников. Полупроводники n- и p-типа. Положение уровня Ферми в электрически нейтральном полупроводнике.

Технологии легирования полупроводников.

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

По электрическим свойствам вещества делятся на три основных класса: *проводники, полупроводники и диэлектрики*. В рамках ближайшего цикла из трех лекций нас будут интересовать особенности строения и основные свойства этих веществ, а также принцип действия, конструкция и характеристики простейших электронных компонент и устройств, использующих эти свойства.

Для того, чтобы разобраться в этом необходимо опереться на квантово-механическое представление и строение вещества.

Электроны

Современная физика рассматривает строение вещества на основе квантовомеханических представлений, открытых и сформулированных в начале XX в. Большинство современных прорывных технологий, объединяемых понятием нанотехнологии, самым непосредственным образом опирается на эти представления.

Атомы состоят из положительно заряженных ядер, окруженных электронными оболочками. Электроны относятся к категории микрочастиц, которые подчиняются принципу дуализма, то есть обладают как свойствами частицы, так и свойствами волны.

Электрон имеет массу $m_e = 9.1 * 10^{-31} \text{ кг}$ и электрический заряд $e = 1.6 * 10^{-19} \text{ Кл}$. Размер электрона является бесконечно малым, поскольку ни в

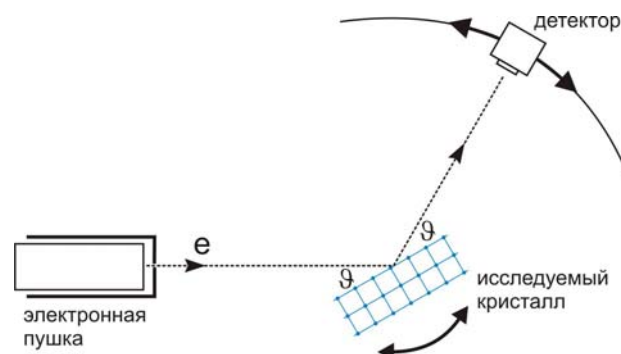
одном из экспериментов не было получено результата, подтверждающего, что электрон характеризуется конечным размером. Электрон нельзя увидеть или осязать, а для описания его поведения и свойств приходится пользоваться модельными и абстрактными представлениями.

Волны де Бройля

В 1923 году де Бройль предположил, что по аналогии с длиной волны фотона движение любой частицы, имеющей импульс \vec{p} , описывается волновым процессом, длина волны которого

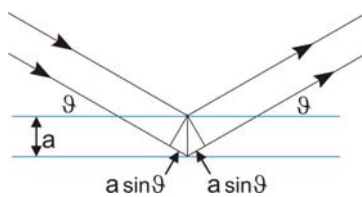
$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{или} \quad \hbar = \frac{h}{p},$$

где постоянная Планка $h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ или $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.06 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$



Гипотеза де Бройля о наличии волновых свойств у электрона была подтверждена в 1927 году в экспериментах Дэвиссона, Джермера по дифракции электронов на поверхности кристаллов.

Оказалось, что электроны дифрагируют, подчиняясь условию максимумов, как при дифракции рентгеновских лучей (формула Брэгга-Вульфа):



$$a \cdot \sin \vartheta = n \cdot \frac{\lambda}{2}$$

Пример. Пучок электронов с энергией 15 эВ падает на поверхность кристалла по нормали к его кристаллической плоскости и испытывает дифракцию. Угол первого дифракционного максимума составляет 30° . Определить период кристаллической решетки a .

Решение: $2a \cdot \sin \vartheta = n \cdot \frac{\lambda}{2} = 1 \cdot \frac{h}{p} = \frac{h}{m_e v} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_k}}$, $\Rightarrow a = \frac{h}{2 \sin \vartheta \sqrt{2m_e E_k}}$

$\Rightarrow a = 3.2 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 3.2 \text{ \AA}$

Вопрос. Предыдущий пример показывает, что электрон проявляет волновые свойства, то есть является квантовой частицей. Может ли макроскопическая частица проявлять волновые (квантовые) свойства? Например, частица с массой $m = 1 \text{ г}$ и скоростью $v = 1 \text{ м/с}$.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \approx 6.6 \cdot 10^{-31} \text{ м}$$

Реально ли зарегистрировать проявление волновых свойств с подобной длиной волны? Размер нуклона в атомном ядре составляет $\sim 10^{-15} \text{ м}$, что на 16 порядков больше. То есть нельзя представить ситуацию, в которой волновые свойства подобного объекта проявятся.

Соотношение неопределенности

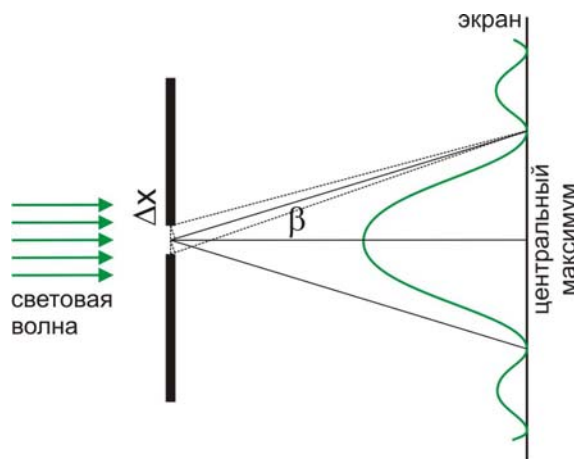
Одним из парадоксальных проявлений волновых свойств микрочастиц является так называемое соотношение неопределенности.

Рассмотрим свет, распространяющийся через щель с шириной, сравнимой с длиной волны λ . В соответствии с принципом Гюйгенса каждая точка волнового фронта является источником вторичной волны. Волны, исходящие из разных точек в плоскости щели интерферируют между собой, образуя на экране распределение интенсивности.

Условие минимума:

$$\frac{\Delta x}{2} \cdot \sin \beta = \frac{\lambda}{2} \quad \text{или} \quad \sin \beta = \frac{\lambda}{\Delta x}$$

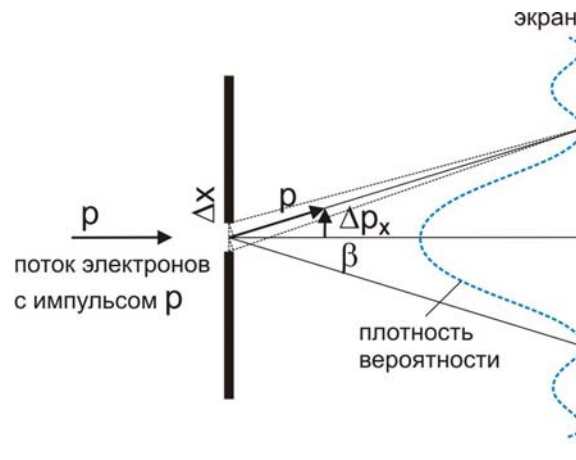
Угловая ширина центрального максимума оказывается тем шире, чем уже щель.



Самым удивительным оказывается тот факт, что даже если мы ослабим пучок света до уровня, при котором поток будет состоять из отдельных квантов, все равно на экране будет формироваться интерференционная картина. То есть, даже отдельные кванты дают интерференционную картину. Каким-то

непостижимым образом они друг с другом складываются, хотя испускаются отдельно.

Оказывается, что если проделать то же самое не для квантов, а для электронов, то картина будет очень похожая. Если направить достаточно много электронов, то они будут давать не равномерное затемнение, а тоже интерференционную картину. Эта наглядная демонстрация была придумана уже после того, как были доказаны волновые свойства электрона. Каждая частица - тоже есть волна. Есть полная аналогия между фотоном и электроном. Конечно у каждого из них свои свойства. Но при этом каждый из них представляет собой как частицу, так и волну.



Электрону соответствует волна с $\lambda = \frac{h}{p}$, \Rightarrow будет дифракция. Аналогично предыдущему случаю, условие первого минимума:

$$\sin \beta = \frac{\lambda/2}{\Delta x/2}$$

то есть, у импульса появляется составляющая, перпендикулярная первоначальному распространению света. Опыты показывают, что на экране действительно будет интерференционная картина, причем, она формируется, если интенсивность снизить до отдельных электронов.

Заметим, что чем меньше Δx , тем больше p_x :

$$\Delta p_x = 2p_x = 2p \frac{\lambda}{\Delta x} = \frac{2h}{\Delta x} \quad \text{или} \quad \Delta p_x \cdot \Delta x = 2h$$

То есть, чем точнее мы задаем координату, тем менее определенно нам известен импульс.

Фундаментальное утверждение о невозможности одновременно определить координату и импульс составляет **принцип неопределенности Гейзенберга** (1927г.):

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h \quad (\Delta y \cdot \Delta p_y \geq h, \quad \Delta z \cdot \Delta p_z \geq h).$$

Если напротив, импульс известен точно, ничего нельзя сказать о положении частицы в пространстве.

Получим несколько иную формулировку принципа неопределенности:

$$\Delta p \cdot \Delta x = m \cdot \Delta v \cdot \Delta x = m \cdot \Delta v \cdot \frac{\Delta x}{\Delta t} \cdot \Delta t = m \cdot v \cdot \Delta v \cdot \Delta t = \Delta \left(\frac{mv^2}{2} \right) \cdot \Delta t = \Delta E \cdot \Delta t \geq h$$

То есть, для того чтобы абсолютно точно указать энергию какого-либо состояния системы ($\Delta E = 0$), необходимо, чтобы это состояние существовало бесконечно долго.

Более строго:

$$\Delta p \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

Принцип неопределенности является следствием волновых свойств микрочастиц и отражает попытки физиков описать поведение микрочастиц с помощью характеристик, используемых в макромире (импульс, координата).

Волновая функция

Как можно видеть, при описании микрочастиц их состояние можно охарактеризовать лишь с определенной долей точности. Можно сказать, что описание носит вероятностный характер. То есть, о том, что данная квантовомеханическая система находится в том или ином состоянии можно говорить только с определенной долей вероятности.

Каждой квантовомеханической системе можно поставить в соответствие волновую функцию $\Psi(x, y, z, t)$, квадрат модуля которой $|\Psi(x, y, z, t)|^2$ и представляет вероятность обнаружить частицу в некоторой точке в данный момент времени, а сама волновая функция Ψ представляет амплитуду вероятности. Если состояние может реализовываться двумя способами Ψ_1 и Ψ_2 , то

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2$$

Если система может находиться в каких-то нескольких состояниях, то ее общее состояние может описываться на основе суммы волновых функций, которыми характеризуется система.

В этом состоят основные допущения квантовой механики, которые позволяют объяснить и описать основные свойства и особенности квантовых систем.

Пример. Свободная частица, о которой мы знаем, что она движется вдоль оси x и имеет импульс p_0 . В соответствии с формулой де Бройля мы можем приписать ей вполне определенную длину волны:

$$p = p_0 \Rightarrow \lambda_0 = \frac{h}{p_0}$$

То есть, длина волны строго фиксирована и не изменяется во времени – это монохроматическая волна, не имеющая ни начала, ни конца.

Попробуем найти волновую функцию этой частицы. Поскольку это волна, то можно считать, что волновая функция должна изменяться по закону синуса или косинуса.

Допустим,

$$\Psi = A \cdot \cos(k_0 x - \omega t),$$

где A – коэффициент, $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0} = \frac{p_0}{\hbar}$ – волновое число. В этом случае

$|\Psi|^2 = A^2 \cos^2(k_0 x - \omega t)$ содержит нули, то есть, не соответствует равновероятному распределению. То есть, допущение косинусоидальной волновой функции оказалось неверным.

Примем, что

$$\Psi = A e^{i(k_0 x - \omega t)},$$

тогда $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi = [A \cdot e^{i(k_0 x - \omega t)}] \cdot [A \cdot e^{-i(k_0 x - \omega t)}] = A^2$.

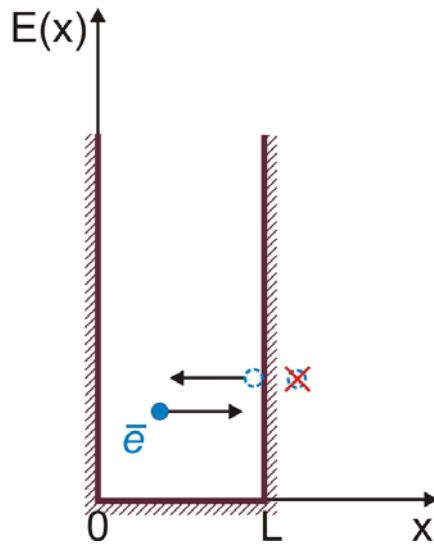
То есть, вероятность равномерно распределена вдоль оси x и обнаружить частицу можно в любой точке с равной вероятностью. Делаем вывод, что данный вид волновой функции удовлетворяет условиям.

СПЕКТР ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В АТОМАХ, МОЛЕКУЛАХ И КРИСТАЛЛАХ

Важнейшим свойством атомов и молекул как квантовых систем, состоящих из связанных между собой микрочастиц, является то, что они могут принимать лишь определенные *разрешенные значения энергии*. Покажем это на основе следующего упрощенного подхода.

Частица в одномерной потенциальной яме.

Одномерная потенциальная яма (одномерный ящик с бесконечными стенками) является грубым, но наглядным приближением для понимания и описания основных закономерностей поведения электрона в атоме. Так же как и в атоме, электрон локализован в замкнутой области и не выходит за ее пределы, то есть, ящик с бесконечными стенками можно рассматривать как определенную упрощенную аналогию атомной системы.



Вопрос 1. Почему частица в ящике не может покоиться, лежа на дне?

Вопрос 2. Какой максимальной длиной волны может характеризоваться частица?

Частица в ящике не может покоиться, но может двигаться либо в одну, либо в противоположную сторону:

$$\Psi = \Psi_+ + \Psi_-$$

где $\Psi_+(x, t) = B \cdot e^{i(kx - \omega t)}$ и $\Psi_-(x, t) = -B \cdot e^{i(-kx - \omega t)}$. Знак «-» перед второй частью волновой функции выбирается из тех соображений, что Ψ должна обращаться в «0» при $x = 0$ и должна быть непрерывной.

$$\Psi = \Psi_+ + \Psi_- = B \cdot e^{ikx - i\omega t} - B \cdot e^{-ikx - i\omega t} = 2iB \cdot e^{-i\omega t} \frac{e^{ikx} - e^{-ikx}}{2i} = 2iB \cdot \sin kx \cdot e^{-i\omega t}$$

$2iB \cdot \sin kx = A \cdot \sin kx$ - пространственная часть волновой функции.

Получаем:

$$\Psi(x) = A \cdot \sin kx, \quad 0 \leq x \leq L$$

$$0, \quad x \leq 0, \quad x \geq L$$

Из условия непрерывности вблизи стенок $\sin kx = 0$. Это выполняется, если

$$k \cdot L = \pi \cdot n, \Rightarrow k_n = \frac{n\pi}{L}, \text{ где } n = 1, 2, \dots$$

Для импульса получаем

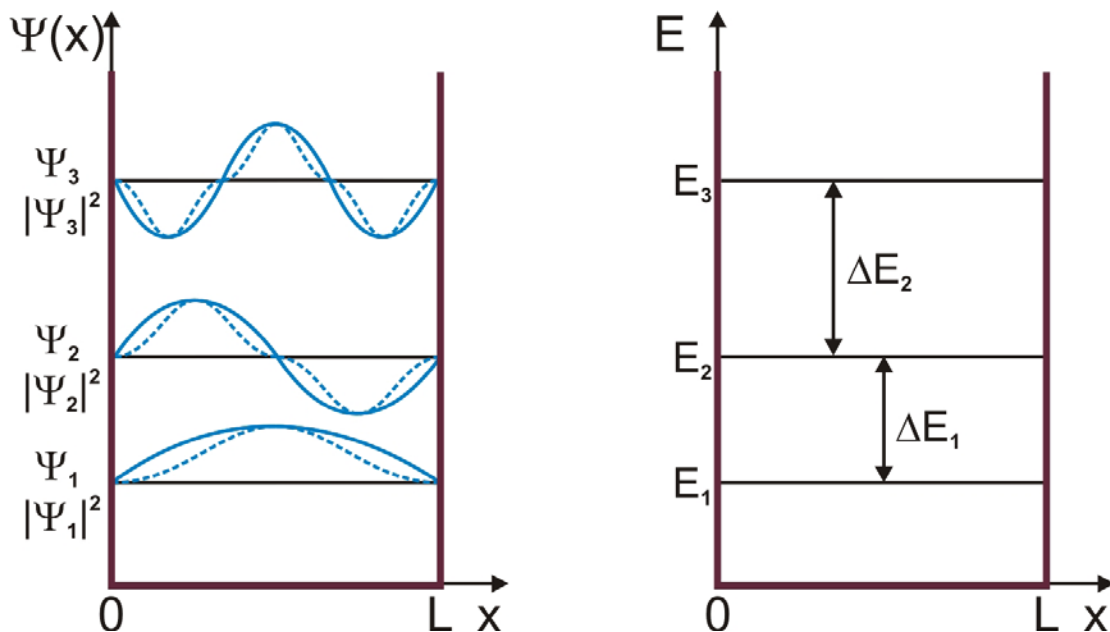
$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{h}{2\pi} = k_n \cdot \hbar.$$

В итоге получаем:

$$p_n = \frac{\pi \cdot \hbar \cdot n}{L}$$

$$E_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m \cdot L^2} n^2$$

Вывод: уровни энергии в потенциальной яме квантуются.



Пример. $L = 2\text{\AA}$

$$E_n \approx 1.5 \cdot 10^{-18} \text{ Дж} \times n^2$$

Для измерения энергии взаимодействия на атомарных масштабах вводится внесистемная единица энергии эВ - электронвольт.

$$1\text{эВ} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} \times 1\text{В} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

$$E_n \approx \dots = 8.7\text{эВ} \cdot n^2$$

$$E_1 \approx 8.7\text{эВ}$$

$$E_2 \approx 35\text{эВ}$$

Характер квантования определяется видом потенциала взаимодействия.

Энергетические состояния электронов в многоэлектронных атомах.

В многоэлектронных атомах потенциальная энергия электронов зависит не только от расстояния до ядра, но также и от расстояния до других электронов. Поэтому радиусы орбит и энергетические уровни электронов будут не такими, как в атоме водорода. Орбиты электронов в многоэлектронном атоме могут быть круговыми или эллиптическими. Соответственно. Форма электронного облака может иметь сферическую форму или форму гантели. При этом электроны стремятся занять по возможности наиболее низкие энергетические состояния. В то же время, количество электронов на каждом энергетическом уровне в соответствии с принципом Паули может быть не более двух. Следовательно, чем больше электронов в атоме, тем более высокие энергетические состояния они занимают. Энергия каждого состояния будет определяться не только радиусом орбиты электрона, но также ее формой, ориентацией, а кроме того, величиной спина электрона. Возможные энергетические состояния электронов в атоме характеризуются четырьмя квантовыми числами:

Квантовые числа

Главное квантовое число n ($n=1, 2, 3,..$) определяется радиусом круговой орбиты или величиной большой полуоси эллиптической орбиты. Чем больше n , тем больше радиус. Состояния электрона, определяемые главным квантовым числом называют энергетическими уровнями.

Орбитальное квантовое число l ($l=0, 1, 2,..,n-1$) определяет величину малой полуоси эллиптической орбиты. Значение $l=0$ соответствует круговой орбите. Энергетические состояния, отвечающие различным l , называются подуровнями. $l=0$ – s -подуровень, $l=1$ – p -подуровень, $l=2$ – d -подуровень, $l=3$ – f -подуровень и т.д.

Магнитное квантовое число m ($m=0, \pm 1, \pm 2,.., \pm l$) определяет пространственную ориентацию эллиптической орбиты. Каждому значению l соответствует $2l+1$ возможная пространственная ориентация и соответствующее количество орбит.

Спиновое квантовое число s ($s = \pm \frac{1}{2}$) соответствует моменту количества движения электрона вокруг собственной оси. Вектор этого момента может быть параллелен или антипараллелен вектору орбитального момента.

Электронные оболочки.

$$n=1: 1s^2$$

$$n=2: 1s^2 2s^2 2p^6$$

$$n=3: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$$

$$n=4: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$$

Последовательность заполнения оболочек:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2$$

Атомы элементов каждой группы имеют одинаковое строение внешних и достраивающихся подуровней. Периодическая повторяемость структуры внешних

электронных оболочек определяет периодическую повторяемость химических свойств элементов. Элементы четвертой группы:

Углерод C: $1s^2 2s^2 2p^2$

Кремний Si: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

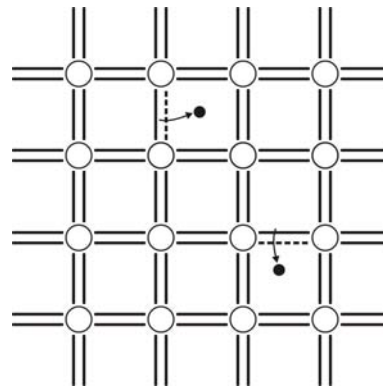
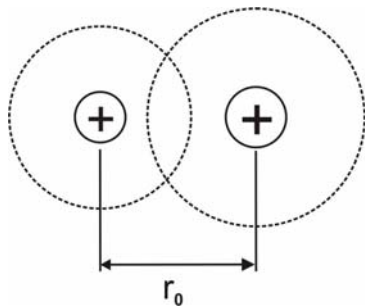
Германий Ge: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$

При соединении атомов в молекулы и кристаллы структура энергетических уровней претерпевает кардинальные изменения.

Виды химической связи

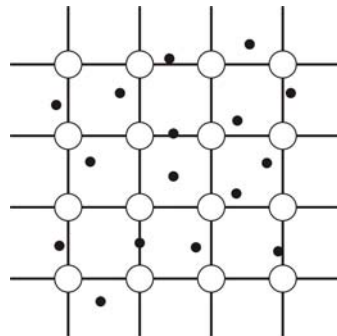
Ковалентная связь

Ковалентная связь типична для органических молекул. Также, имеет место и в твердых телах, например, в веществах, состоящих из элементов четвертой группы. Они имеют валентность, равную четырем, и в твердом теле образуют структуру, в которой каждый атом связан ковалентными связями с четырьмя ближайшими соседями. Каждый атом оказывается окруженным восемью обобществленными электронами. Заметим, что в из-за дефектов структуры или из-за флуктуаций тепловых возмущений некоторые связи могут нарушаться. Высвободившиеся электроны становятся электронами проводимости. На месте разорванной связи, называемой дыркой, остается избыточный положительный заряд. В результате захвата электрона соседнего атома дырка может менять свое местоположение, двигаясь квазисвободно по кристаллу полупроводника.



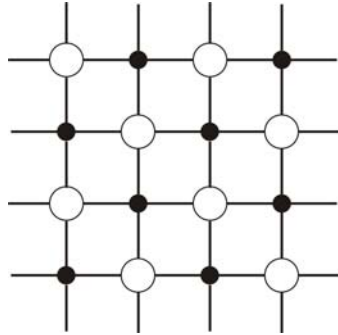
Металлическая связь

Металлический тип связи свойственен типичным металлам. Ионы металла образуют решетку, а электроны внешней оболочки являются «обобществленными» электронами проводимости.



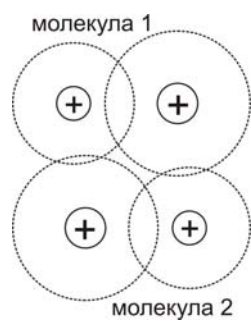
Ионная связь

При ионной связи происходит перенос валентных электронов с одного атома на другой, то есть, образование положительных и отрицательных ионов, связанных электростатическим (кулоновским) взаимодействием. Ионная связь характерна для соединений металлов с наиболее типичными неметаллами, например, для молекулы *NaCl* и соответствующего ионного кристалла.

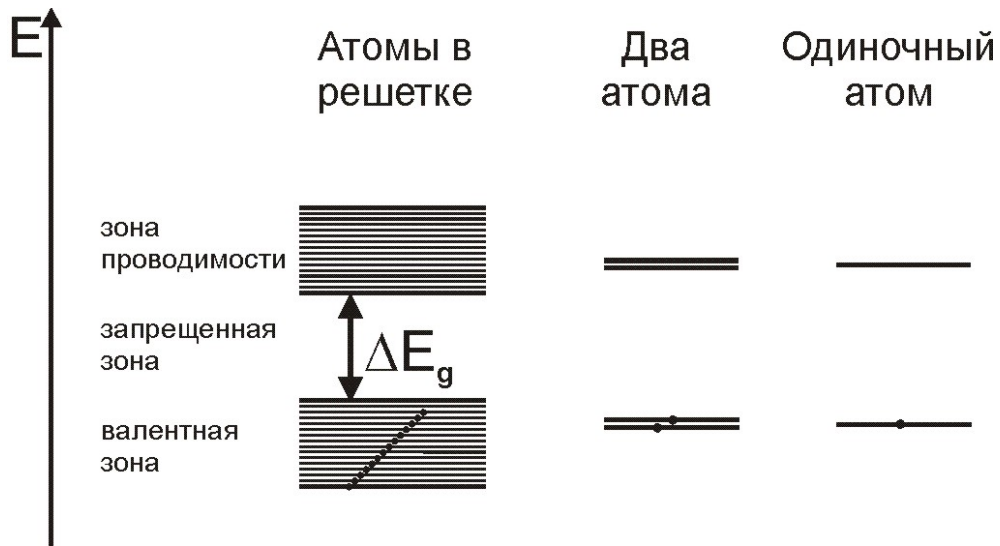


Молекулярная связь

Между молекулами с ковалентным характером взаимодействия.



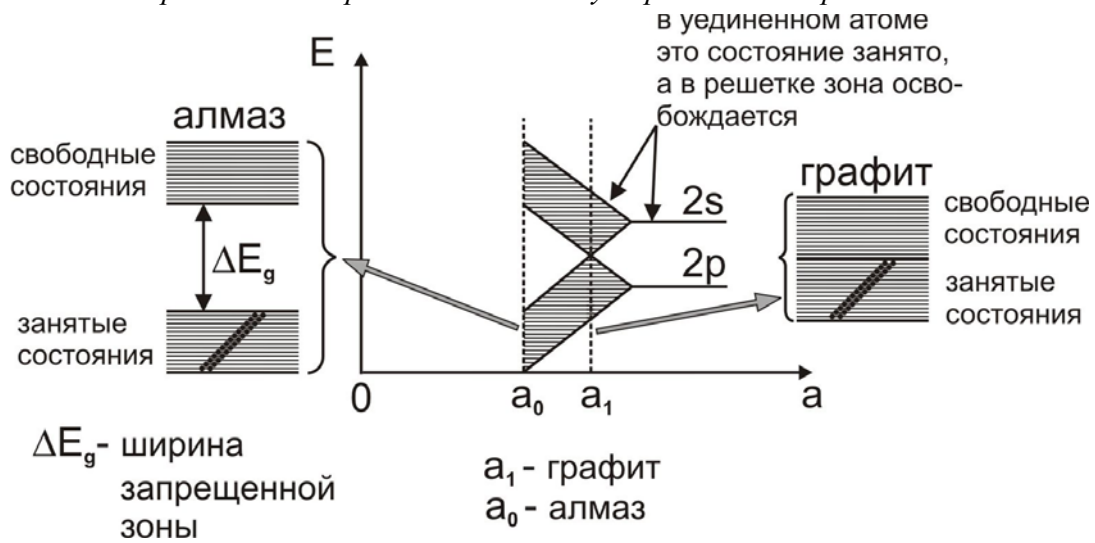
*Понятие о зонной структуре твердых тел
Механизм образования энергетических зон*



Обозначение степени заполнения энергетических зон



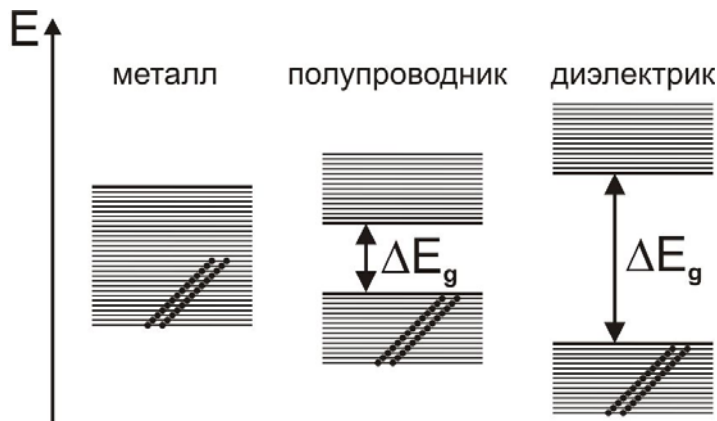
Механизм образования энергетических зон в углеродных материалах



Ширина запрещенной зоны ΔE_g :

Алмаз (C)	–	5.3 эВ
Кремний (Si)	–	1.1 эВ
Германий (Ge)	–	0.72 эВ

Принцип разделения твердых тел на проводники, полупроводники и диэлектрики

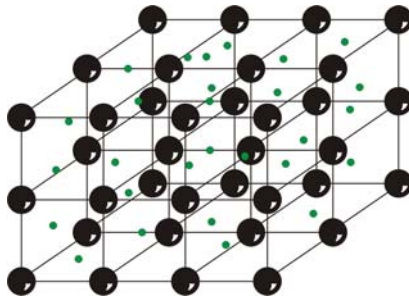


В металле заполненные состояния граничат с незаполненными. В полупроводниках ширина запрещенной зоны **0,5-2,5 эВ**, а в диэлектриках **>5эВ**.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ.

Для описания движения электронов в твердом теле необходимо выбрать адекватную модель, по возможности не слишком сложную.

Модель электронного газа.



Хорошая проводимость проводников (металлов) обусловлена большим количеством обобществленных электронов, которые классическая физика рассматривает как электронный газ. Электроны находятся в состоянии хаотического теплового движения со средней скоростью v_T , сталкиваясь с колеблющимися ионами кристаллической решетки.

$$\frac{mv_T^2}{2} = \frac{3}{2} k_B T \text{ - средняя кинетическая энергия, } v_T \sim 10^5 \text{ м/с при } T = 300\text{К.}$$

$\tau = \frac{l}{v_T}$ - время свободного пробега, средний промежуток времени между двумя столкновениями, l - длина свободного пробега.

Распределение электронов по энергетическим состояниям подчиняется статистике Максвелла-Больцмана:

$$p(E) = Ae^{-\frac{E}{k_B T}},$$

причем, в каждом энергетическом состоянии находится любое число электронов.

При наложении электрического поля электроны приобретают ускорение, в результате чего возникает направленное движение электронов со средней скоростью:

$$v_{др} = \frac{1}{2} \frac{eE}{m} \tau = \frac{eE}{2mv_T}$$

Плотность тока

$$\vec{j} = env_{др} = \frac{e^2 nl}{mv_T} \vec{E},$$

где n – концентрация электронов. Коэффициентом пропорциональности между плотностью тока и напряженностью поля является $\sigma = \frac{e^2 n l}{m v_T}$ - удельная

проводимость. Тогда $\rho = \frac{1}{\sigma}$ - удельное сопротивление.

Получим:

$$\vec{j} = \frac{1}{\rho} \vec{E}$$

Это выражение представляет закон Ома в дифференциальной форме. Легко перейти к обычному виду (интегральной форме):

$$j = \frac{I}{S} = \frac{1}{\rho} E = \frac{1}{\rho} \frac{U}{L} \Rightarrow I = \frac{U}{R}$$

Классическая теория дает в целом разумное представление о механизме электропроводности в проводниках, но не может объяснить ряд противоречий с опытными данными и особенностей проводимости в полупроводниках и диэлектриках.

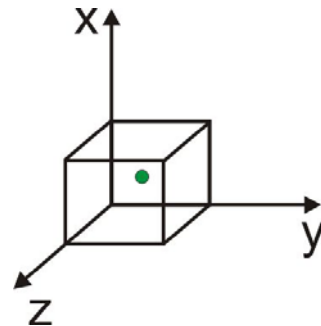
Квантовая модель электропроводности. Трехмерный ящик.

Для одномерной потенциальной ямы мы ранее получили

$$p_n = \frac{\pi \hbar}{L} n \quad \text{или} \quad n = \frac{L}{\pi \hbar} p_n$$

Каждой координате можно привести в соответствие квантовое число:

$$n_x = \frac{L}{\pi \hbar} p_{n_x}, \quad n_y = \frac{L}{\pi \hbar} p_{n_y}, \quad n_z = \frac{L}{\pi \hbar} p_{n_z}$$



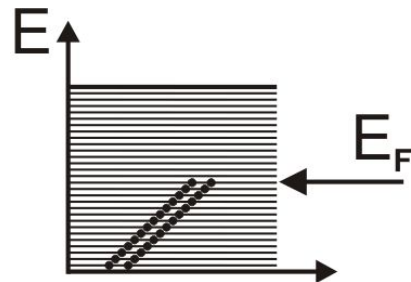
Полный импульс

$$p^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) - \text{значения}$$

импульса квантованы.

$$E^2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \sim \frac{1}{L^2}, \quad \text{то есть,}$$

чем больше ящик, тем ближе расположены уровни энергии. Количество уровней больше, чем количество электронов (по крайней мере, из-за принципа Паули). Электроны стремятся занять наиболее низколежащие состояния.



Энергия Ферми

Уровень энергии E_F , до которого заполнены электронные состояния, называется *уровнем Ферми*. Поскольку вблизи границы заполнения электрон легко может перескакивать с занятого уровня на рядом лежащий свободный уровень и обратно, можно считать, что вероятность заполнения на уровне E_F составляет 1/2.

Оценка числа состояний

Максимальное возможное квантовое число определяется максимальным импульсом, то есть импульсом электрона на уровне Ферми.

$$n_{x\max} = n_{y\max} = n_{z\max} = \frac{L}{\pi\hbar} p_F$$

Полное число состояний – это число состояний, для которых

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \leq \frac{L^2}{\pi^2\hbar^2} p_F^2 \quad \text{и для которых}$$

$$n_{x,y,z} \leq \frac{L}{\pi\hbar} p_F$$

Это 1/8 от объема шара в пространстве квантовых чисел

$$n_x, n_y, n_z \quad \text{радиусом} \quad \frac{L}{\pi\hbar} p_F$$

Тогда получаем для числа состояний

$$S = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi \frac{p_F^3 L^3}{\pi^3 \hbar^3} = \frac{p_F^3 V}{6\pi^2 \hbar^3}$$

С учетом принципа Паули

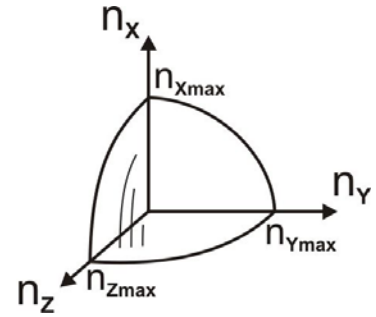
$$S = \frac{p_F^3 V}{3\pi^2 \hbar^3} \quad \text{или, в расчете на единицу объема} \quad N = \frac{S}{V} = \frac{p_F^3}{3\pi^2 \hbar^3}$$

Отсюда находим импульс электрона на уровне Ферми

$$p_F = (3\pi^2 \hbar^3 N)^{1/3}$$

Энергия Ферми:

$$E_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 N)^{2/3}$$



Плотность энергетических состояний

Чтобы определить количество состояний микрочастицы, движущейся квазисвободно, то есть, имеющую энергию в интервале $(E, E + \Delta E)$ вблизи энергии Ферми перепишем последнюю зависимость:

$$N = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2} \text{ и продифференцируем } \frac{d}{dE}. \text{ Получим}$$

$$dN = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{m^{3/2}}{\hbar^3} E^{1/2} dE$$

Получим плотность состояний с энергией E недалеко от уровня Ферми E_F

$$N(E) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{m^{3/2}}{\hbar^3} E^{1/2}$$

Распределение Ферми

Подчеркнем, что $N(E)$ описывает *плотность возможных состояний*. Далеко не все они заполнены. Чтобы определить число носителей заряда (электронов) надо знать *вероятность заполнения* состояний электронами $f(E)$. Тогда

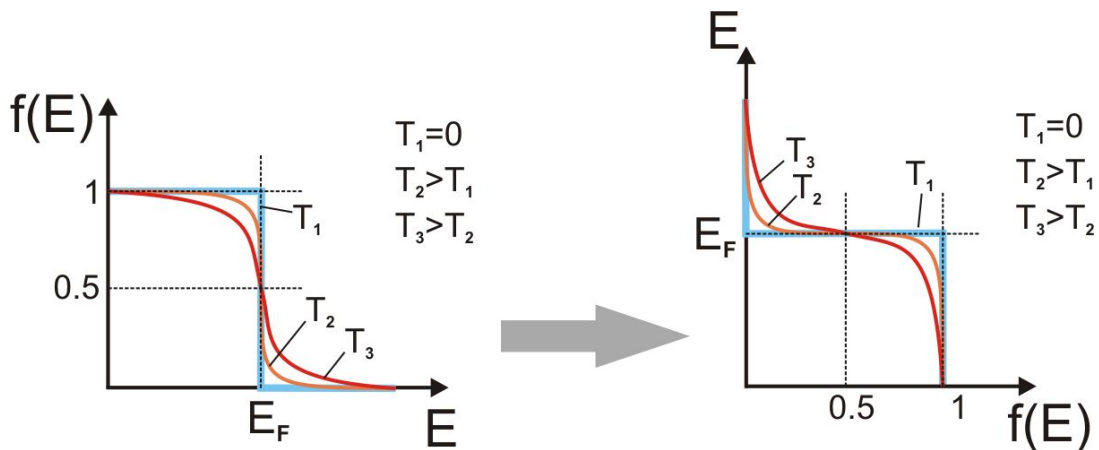
$$n(E) = N(E) \cdot f(E)$$

В квантовой механике вероятность заполнения энергетических уровней электронами (электроны – частицы с полуцелым спином, или *фермионы*) определяется распределением Ферми

$$f_F(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}}$$

где E_F - уровень Ферми. Уровень, вероятность заполнения которого равна 1/2.

Графический вид распределения Ферми. Для удобства аргумент (энергия E) часто обозначается на вертикальной оси, а функция (f_E) - на горизонтальной.

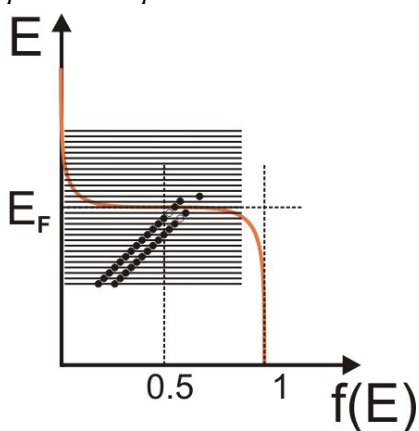


Концентрация n электронов – носителей заряда может быть найдена путем интегрирования по всем заполненным состояниям.

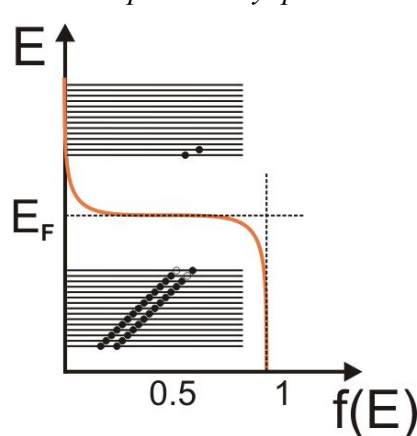
$$n = \int_0^{\infty} n(E) dE$$

Вид функции распределения показывает, что вероятность заполнения уровней, находящихся ниже энергии Ферми, близка к единице, выше энергии Ферми – к нулю. Уровень Ферми в металлах лежит внутри зоны разрешенных энергий, а в полупроводнике – в запрещенной зоне. Причем, в чистом, беспримесном, полупроводнике уровень Ферми оказывается ровно посередине запрещенной зоны. Поэтому в металле переход электронов с заполненных состояний на незаполненные оказывается очень легким. Для этого вполне достаточно возмущений из-за теплового движения, характерный масштаб которых определяется величиной $k_B T$. Это способствует высокой проводимости. В полупроводниках же валентная зона оказывается полностью заполненной, а зона проводимости – пустой. Переход из заполненных состояний в незаполненные в результате тепловых возмущений крайне маловероятен, поэтому чистые полупроводники имеют низкую электропроводность.

Уровень Ферми в металле

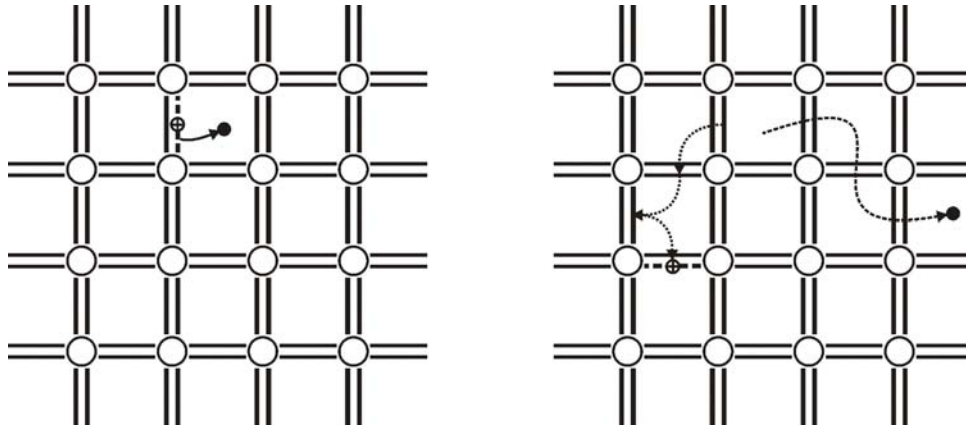


Уровень Ферми в полупроводнике



Электроны и дырки

Атомы типичных полупроводников (*Si, Ge*) имеют валентность, равную четырем, и, как уже говорилось выше, в твердом теле образуют структуру, в которой каждый атом связан ковалентными связями с четырьмя ближайшими соседями. Каждый атом оказывается окруженным восемью обобществленными электронами. Из-за дефектов структуры или из-за флуктуаций тепловых возмущений некоторые связи могут нарушаться. Высвободившиеся электроны становятся электронами проводимости. На месте разорванной связи, называемой дыркой, остается избыточный положительный заряд. В результате захвата электрона соседнего атома дырка может менять свое местоположение, двигаясь квазисвободно по кристаллу полупроводника. Дырка, таким образом, является *квазичастицей*, переносящей заряд. На рисунке схематически показаны последовательные положения электрона и дырки, образовавшихся при разрыве связи. В случае приложения внешнего поля движение электронов и дырок приобретет направленный характер. Проводимость полупроводников обусловлена наличием как электронов, так и дырок. Количество электронов и дырок в чистом, беспримесном и бездефектном полупроводнике очень мало, единицы на 10^{10} - 10^{14} атомов. С увеличением температуры количество электронов и дырок быстро растет. Увеличить количество электронов и дырок можно целенаправленно, с помощью легирования.



Количество электронов в зоне проводимости полупроводника

Количество электронов в зоне проводимости определяется следующим выражением:

$$n = \int_0^{\infty} n(E) dE = \int_0^{\infty} N(E) \cdot f(E) dE$$

Заметим, поскольку в истинном полупроводнике $E_C - E_F, E_F - E_V \gg k_B T$, то справедливо приближение

$$f_F \sim e^{-\frac{E-E_F}{k_B T}} \text{ - распределение Больцмана}$$

для зоны проводимости и валентной зоны. Это приближение будет справедливым не только для беспримесного полупроводника, но также и для всех случаев, когда уровень Ферми находится внутри запрещенной зоны не слишком близко к ее границе.

Энергия отсчитывается от края зоны

$$N(E) = \frac{\sqrt{2} m_n^{*3/2}}{\pi^2 \hbar^3} E^{1/2} \quad f_F(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}} \sim e^{-\frac{E-E_F}{k_B T}}$$

Полное
количество
 $N(E)f(E)$

(концентрация) электронов

$$N(E) = \frac{\sqrt{2} m_p^{*3/2}}{\pi^2 \hbar^3} E^{1/2}$$

$$n = \int_{E_g}^{\infty} \frac{\sqrt{2} m_n^{*3/2}}{\pi^2 \hbar^3} (E - E_C)^{1/2} e^{-\frac{E-E_F}{k_B T}} dE = \frac{\sqrt{2} m_n^{*3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \int_{E_g}^{\infty} (E - E_C)^{1/2} e^{-\frac{E-E_C}{k_B T}} e^{-\frac{E_C-E_F}{k_B T}} dE =$$

$$\frac{\sqrt{2} m_n^{*3/2}}{\pi^2 \hbar^3} e^{-\frac{E_C-E_F}{k_B T}} \int_{E_g}^{\infty} (E - E_C)^{1/2} e^{-\frac{E-E_C}{k_B T}} dE =$$

$$\int_{E_g}^{\infty} (E - E_C)^{1/2} e^{-\frac{E-E_C}{k_B T}} dE = (k_B T)^{3/2} \int_0^{\infty} \left(\frac{E'}{k_B T} \right)^{1/2} e^{-\frac{E'}{k_B T}} d \frac{E'}{k_B T} = (k_B T)^{3/2} \int_0^{\infty} (u)^{1/2} e^{-u} du = (k_B T)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$= \frac{\sqrt{2} m_n^{*3/2}}{\pi^2 \hbar^3} e^{-\frac{E_C-E_F}{k_B T}} (k_B T)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = 2 \frac{m_n^{*3/2} (k_B T)^{3/2}}{2\sqrt{2}\pi^{3/2}\hbar^3} e^{-\frac{E_C-E_F}{k_B T}} = N_C e^{-\frac{E_C-E_F}{k_B T}}$$

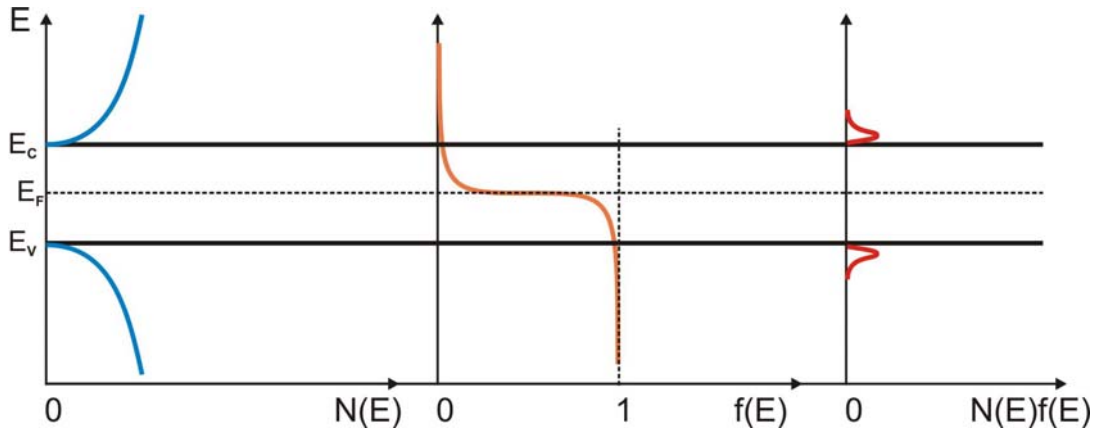
где $N_C = 2 \frac{m_n^{*3/2} (k_B T)^{3/2}}{2\sqrt{2}\pi^{3/2}\hbar^3} e^{-\frac{E_C-E_F}{k_B T}}$ - эффективная плотность состояний в зоне проводимости. Аналогично получим

$$N_V = 2 \frac{m_p^{*3/2} (k_B T)^{3/2}}{2\sqrt{2\pi} \hbar^3} e^{-\frac{E_C - E_F}{k_B T}} - \text{эффективная плотность состояний в валентной зоне.}$$

Получим для количества электронов и дырок:

$$n = N_C e^{-\frac{E_C - E_F}{k_B T}}, \quad p = N_V e^{-\frac{E_F - E_V}{k_B T}}$$

Проведенное выше интегрирование может быть качественно проиллюстрировано приведенным ниже рисунком:



Поскольку при выводе использовалось только условие малости температуры и нахождения уровня Ферми внутри зоны проводимости, эти два соотношения применимы не только к истинным (беспримесным) полупроводникам. Можно получить важное соотношение

$$np = N_C e^{-\frac{E_C - E_F}{k_B T}} N_V e^{-\frac{E_F - E_V}{k_B T}} = N_C N_V e^{-\frac{E_C - E_V}{k_B T}} = N_C N_V e^{-\frac{E_G}{k_B T}}$$

	$N_C, \text{см}^{-3}$	$N_V, \text{см}^{-3}$
Si	$1 \cdot 10^{19}$	$0.7 \cdot 10^{19}$
Ge	$2.7 \cdot 10^{19}$	$1 \cdot 10^{19}$

=

То есть, произведение концентрации электронов и концентрации дырок для данного материала зависит только от температуры (но не от степени легирования).

Собственная концентрация носителей заряда в беспримесном (истинном) полупроводнике

В беспримесном полупроводнике появление одного электрона проводимости должно сопровождаться появлением дырки, то есть:

$$n = p = n_i \text{ и } n_i^2 = np \approx N_C N_V e^{-\frac{E_G}{k_B T}} \approx N_C^2 e^{-\frac{E_G}{k_B T}} \text{ Получим } n_i \approx N_C e^{-\frac{E_G}{k_B T}}$$

Уровень Ферми в беспримесном полупроводнике

Можно показать, что уровень Ферми в истинном, то есть чистом полупроводнике лежит ровно посередине запрещенной зоны. Вероятность появления электрона вблизи дна зоны проводимости E_C равна вероятности его отсутствия вблизи E_V .

$$f(E_C) = 1 - f(E_V)$$

$$\frac{1}{1 + e^{\frac{E_C - E_F}{k_B T}}} = 1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{E_V - E_F}{k_B T}}} = \frac{e^{\frac{E_V - E_F}{k_B T}}}{1 + e^{\frac{E_V - E_F}{k_B T}}}$$

$$1 + e^{\frac{E_V - E_F}{k_B T}} = e^{\frac{E_V - E_F}{k_B T}} + e^{\frac{E_V + E_C - 2E_F}{k_B T}}$$

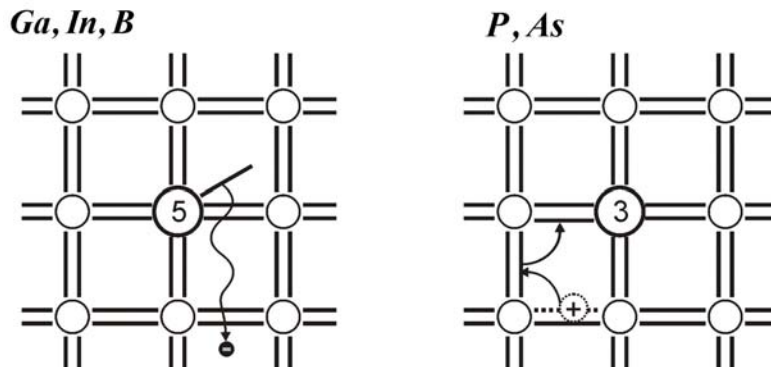
Получим $E_F = \frac{E_V + E_C}{2}$, то есть, уровень Ферми в беспримесном полупроводнике лежит ровно посередине запрещенной зоны. Если положить $E_V = 0$, то $E_F = \frac{E_g}{2}$.

Собственная и примесная проводимость полупроводников.

В чистом полупроводнике количество электронов и дырок невелико и не может обеспечить заметную проводимость. При комнатной температуре в кремнии $n_i \sim 10^9 \text{ см}^{-3}$ и в германии $n_i \sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Эти концентрации незначительны по сравнению с концентрацией атомов полупроводника $\sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$. Количество свободных носителей заряда может быть целенаправленно увеличено путем внедрения донорных и акцепторных примесей.

Донорные примеси – атомы 5-валентных элементов **Ga, In, B**.

Акцепторные примеси – атомы 3-валентных элементов **P, As**.



Концентрация примеси может быть сделана достаточно большой, гораздо больше, чем собственная концентрация n_i .

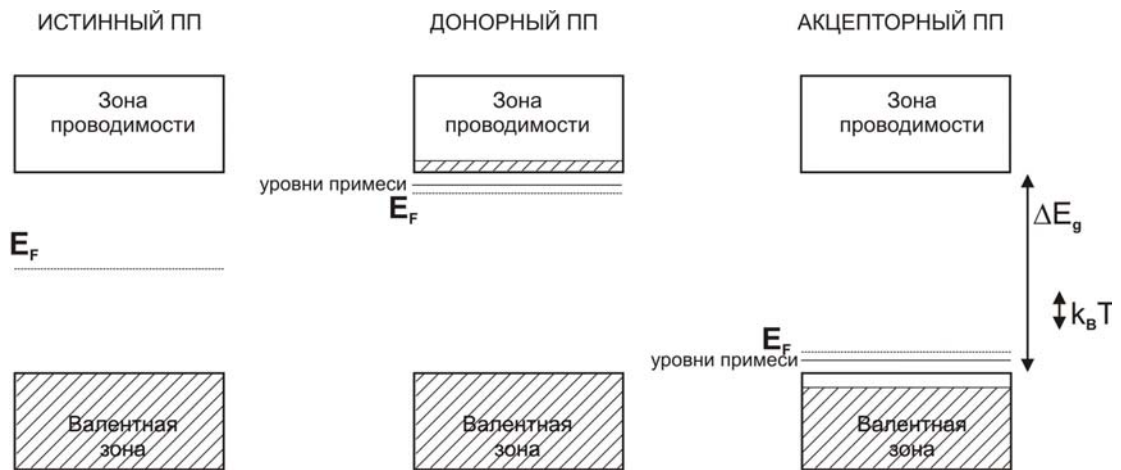
$$N_D, N_A \sim 10^{15} \dots 10^{19} \text{ cm}^{-3} \gg n_i (10^9 \dots 10^{13} \text{ cm}^{-3})$$

Энергетические уровни примесных атомов находятся внутри запрещенной зоны: уровни донорной примеси находятся вблизи дна зоны проводимости, а акцепторной – вблизи потолка валентной зоны. Поэтому практически каждый атом примеси окажется ионизованным вследствие тепловых возмущений и проводящие свойства кристалла кардинально изменятся. Количество электронов в полупроводнике донорного типа будет примерно равно количеству примесных донорных атомов, а количество дырок в полупроводнике акцепторного типа – количеству примесных акцепторных атомов. Электроны будут являться основными носителями заряда для донорного полупроводника, или полупроводника *n*-типа, а дырки – основными носителями для акцепторного полупроводника, или полупроводника *p*-типа. Кроме основных носителей будет присутствовать и определенное количество неосновных: в полупроводнике *n*-типа это дырки, а в полупроводнике *p*-типа – электроны. Концентрации основных носителей принято обозначать n_n и p_p , а неосновных – соответственно, p_n и n_p . При этом, в силу электрической нейтральности полупроводника, очевидно:

$$\begin{aligned} n_n &= N_D + p_n, & n_n \cdot p_n &= n_i^2, & n_n &\gg p_n, & n_n &\approx N_D \\ p_p &= N_A + n_p, & p_p \cdot n_p &= n_i^2, & p_p &\gg n_p, & p_p &\approx N_A \end{aligned}$$

Регулируя степень легирования, можно получать полупроводники с необходимыми свойствами.

Положение уровня Ферми в электрически нейтральном полупроводнике.



Вспомним выражение из предыдущего раздела для концентрации электронов и дырок и перепишем их в соответствии с введенными обозначениями:

$$n_n = N_C e^{-\frac{E_C - E_F}{k_B T}} \quad p_p = N_V e^{-\frac{E_F - E_V}{k_B T}}. \text{ Разделив одно на другое, получим}$$

$$\frac{n_n}{p_n} = \frac{N_C}{N_V} e^{-\frac{E_C - E_F}{k_B T}} e^{\frac{E_F - E_V}{k_B T}} \approx e^{-\frac{E_C - E_V - 2E_F}{k_B T}}$$

Учитывая, что $p = \frac{n_i^2}{n}$, получим: $n^2 \approx n_i^2 e^{-\frac{E_C - E_V - 2E_F}{k_B T}}$. Отсюда $n \approx n_i e^{-\frac{E_C + E_V - E_F}{2k_B T}}$

Получим:

$$E_F \approx \frac{E_C + E_V}{2} + k_B T \cdot \ln \frac{n_n}{n_i} \approx \frac{E_g}{2} + k_B T \cdot \ln \frac{n_n}{n_i}$$

$$\text{или } E_F \approx \frac{E_g}{2} + k_B T \cdot \ln \frac{N_D}{n_i}$$

В случае полупроводника n -типа концентрация электронов многократно превышает собственную, поэтому уровень Ферми становится выше середины запрещенной зоны, приближаясь к дну зоны проводимости.

Заметим что предпоследнее выражение можно переписать и следующим образом:

$$E_F \approx \frac{E_g}{2} - k_B T \cdot \ln \frac{p_n}{n_i}$$

Аналогично для полупроводника p -типа получим:

$$E_F \approx \frac{E_g}{2} - k_B T \cdot \ln \frac{p_p}{n_i}$$

$$\text{или } E_F \approx \frac{E_g}{2} - k_B T \cdot \ln \frac{N_A}{n_i},$$

$$\text{а также } E_F \approx \frac{E_g}{2} + k_B T \cdot \ln \frac{n_p}{n_i}$$

В этом случае уровень Ферми будет ниже середины запрещенной зоны, приближаясь к дну зоны проводимости.

Технологии легирования полупроводников

Легирование полупроводников представляет собой процесс введения примесей или структурных дефектов с целью направленного изменения электрических свойств. Примеси образуют в полупроводниках твердые растворы замещения и обладают высокой растворимостью вплоть до значений концентрации 10^{18} - 10^{20} см⁻³. примеси имеют малое сечение захвата носителей, являются малоэффективными центрами рекомбинации и практически не влияют на время жизни носителей заряда.

Методы легирования делятся на две группы: либо непосредственно в процессах выращивания монокристаллов и эпитаксиальных структур, либо локальное легирование отдельных областей монокристаллов.

Высокотемпературная диффузия: легирующая примесь приводится в соприкосновение с поверхностью монокристалла кремния. Монокристалл разогревается, и атомы примеси проникают внутрь монокристалла, замещая атомы кремния в решетке.

Ионная имплантация (ионное внедрение, ионное легирование): процесс введения примесных атомов в твердое тело путем бомбардировки его поверхности ускоренными ионами.

Радиационно-стимулированная диффузия: новое направление, являющееся комбинацией высокотемпературной диффузии и ионной имплантации. Сущность метода состоит в бомбардировке кристалла легкими ионами, энергия которых передается атомам подложки. Вследствие этого наблюдается смещение атомов в междоузельное пространство и образуются вакансии. В определенных условиях вакансии могут мигрировать в кристалле, меняясь положением в решетке с соседними атомами основного кристалла или атомами примеси.

Лазерный отжиг. В процессе легирования лазерное излучение используется как для непосредственного селективного легирования, так и для отжига пластин после проведения ионной имплантации, а также диффузии, эпитаксиального наращивания и т.д.