

Temat 21. Ogólne właściwości półprzewodników.

21.1. Półprzewodniki samoistne

Do najważniejszych materiałów półprzewodnikowych należą:

- 1). Pierwiastki z IV grupy układu okresowego: krzem (Si) i german (Ge). Ze względu na dużą szerokość przerwy wzbronionej (5,5 eV) diament zalicza się raczej do izolatorów.
- 2). Związki pierwiastków z grup III-V krystalizujące w strukturze blendy cynkowej. Wiązania w tych związkach mają głównie kowalencyjny charakter.
- 3). Związki pierwiastków z grup II-VI, w których wiązania mogą być zarówno jonowe jak i kowalencyjne. Ciała te nazywamy *półprzewodnikami polarnymi*. Krystalizują one w strukturze blendy cynkowej, lub też w przypadku selenku, tellurku i siarczku ołowiu w strukturze chlorku sodu.

Tabela 21.1. Szerokość przerwy energetycznej wybranych półprzewodników w temperaturze 300 K [1].

Pierwiastki z IV grupy		Związki III-V		Związki II-VI	
kryształ	E_g [eV]	kryształ	E_g [eV]	kryształ	E_g [eV]
Si	1,12	InSb	0,16	PbS	0,37
Ge	0,67	InAs	0,35	PbSe	0,26
C (diament)	5,5	InP	1,3	PbTe	0,29
		GaSb	0,69		
		GaAs	1,4		
		GaP	2,2		

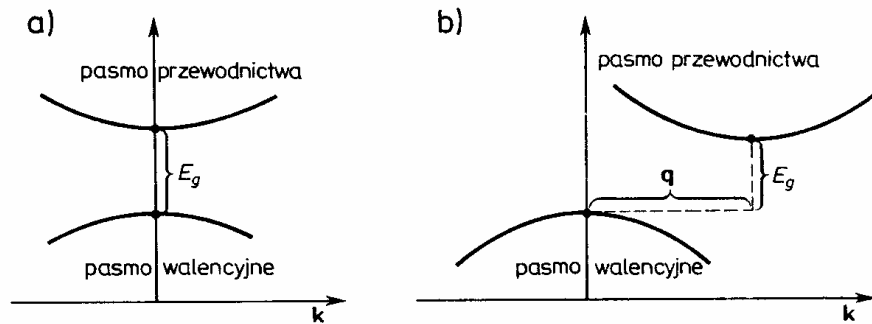
Szerokość przerwy energetycznej w półprzewodnikach może zmieniać się $\pm 10\%$ przy zmianach temperatury. Jest to spowodowane głównie dwiema przyczynami:

- 1) rozszerzalnością cieplną, która wpływa na potencjał okresowy działający na elektrony przewodnictwa,
- 2) oddziaływaniami elektron-fonon, przy czym koncentracja fononów rośnie ze wzrostem temperatury.

Szerokość przerwy wzbronionej w półprzewodnikach jest wyznaczana głównie dwiema metodami:

1). Badania właściwości optycznych kryształu.

- 1.1). W półprzewodnikach z **prostą przerwą energetyczną** (rys. 21.1.a), np. GaAs, następuje gwałtowny wzrost pochłaniania światła padającego na półprzewodnik gdy energia fotonu $\hbar\omega$ przewyższa szerokość przerwy energetycznej.
- 1.2). W półprzewodnikach ze **skośną przerwą energetyczną** maksima i minima pasm przypadają na różne punkty w przestrzeni \mathbf{k} . Przejście elektronu z wierzchołka pasma walencyjnego na dno pasma przewodnictwa w takich warunkach nazywamy *przejściem skośnym* (rys. 21.1.b). Foton niesie pomijalnie mały pęd i z powodu obowiązywania zasady zachowania kwazipędu przejście skośne wymaga udziału fononu. Wyznaczona doświadczalnie energia fotonów odpowiadająca progowi optycznemu jest mniejsza od E_g o energię wnoszoną przez fonon $\hbar\omega(\mathbf{k})$, zwykle rzędu setnych części eV.



Rys. 21.1. Pochłanianie fotonu w półprzewodniku z (a) prostą i (b) skośną przerwą energetyczną. Symbol \mathbf{q} oznacza wektor falowy fononu.

2). Badania temperaturowej zależności przewodności elektrycznej.

Zmiany przewodności elektrycznej σ półprzewodników samoistnych wynikają głównie z bardzo silnej zależności koncentracji nośników n_i od temperatury według przybliżonego prawa

$$\sigma \sim n_i \sim \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right). \quad (21.1)$$

Stąd, wartość E_g można wyznaczyć jako współczynnik kierunkowy prostej na wykresie zależności $\ln(\sigma)$ od $(1/2k_B T)$. Metoda ta została wykorzystana np. w ćwiczeniu „Wyznaczanie energii aktywacji półprzewodnika” dostępnym w Laboratorium Fizyki Doświadczalnej w Instytucie Fizyki PŁ.

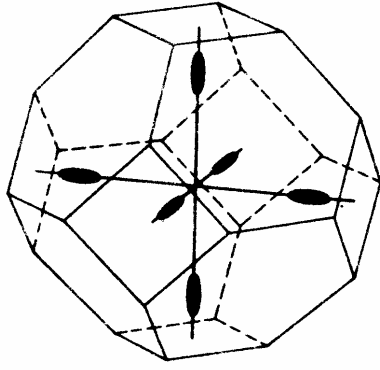
21.2. Typowe struktury pasmowe półprzewodników samoistnych

Wzbudzone elektrony zajmują praktycznie tylko poziomy leżące w pobliżu dna pasma przewodnictwa, zaś dziury - poziomy w pobliżu wierzchołka pasma walencyjnego. Zależność $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ można więc prawidłowo opisać stosując przybliżenie paraboliczne (19.8).

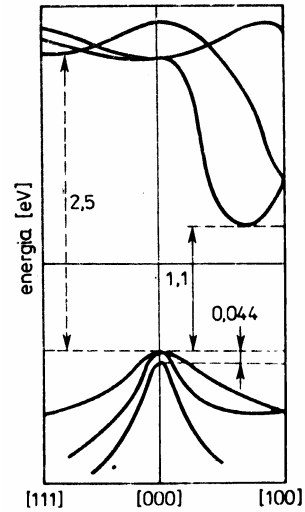
1). Krzem

Kryształy krzemu mają strukturę diamentu, a pierwsza strefa Brillouina ma kształt ośmiościanu ściętego (rys. 21.2).

- **Pasmo przewodnictwa** ma 6 minimów w I strefie w kierunku (100) oraz w kierunkach równoważnych ze względu na przekształcenia przez elementy symetrii. Minima są oddalone od środka strefy o około 0,8 odległości do granic strefy. Powierzchnie izoenergetyczne w pobliżu minimum mają kształt elipsoid wydłużonych w kierunku osi (100) lub kierunków równoważnych (rys. 21.2). Masa efektywna elektronów wzdłuż osi (podłużna masa efektywna) jest równa $m_L^* \approx 1,0m$, gdzie m jest masa elektronu swobodnego, zaś masa efektywna w kierunkach poprzecznych $m_T^* \approx 0,2m$ [1].
- **W pasmach walencyjnych** znajdują się dwa zdegenerowane maksima w punkcie $\mathbf{k} = 0$, powierzchnie izoenergetyczne w pobliżu maksimum mają w przybliżeniu symetrię sferyczną (rys. 21.3), a masy efektywne dziur dla poszczególnych powierzchni wynoszą 0,49m (tzw. dziury ciężkie) i 0,16m (tzw. dziury lekkie) [1].



Rys. 21.2. Powierzchnie izoenergetyczne w pobliżu minimum pasma przewodnictwa dla krzemu [1]. Rysunek wykonano we współrzędnych \mathbf{k} .

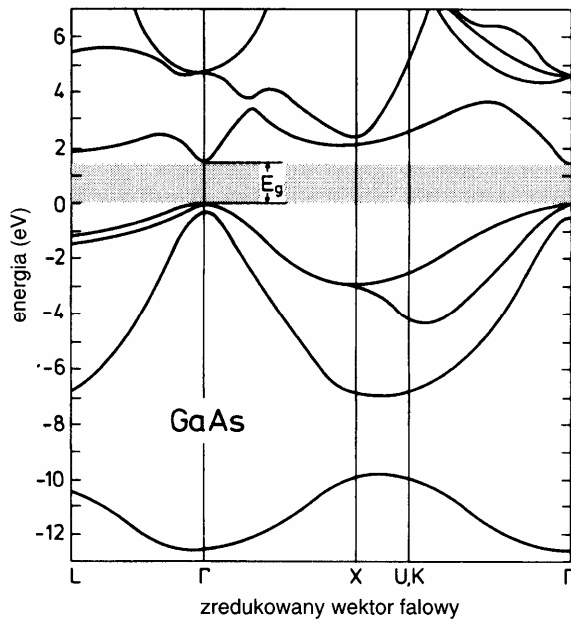


Rys. 21.3. Pasma energetyczne krzemu we współrzędnych $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ w kierunkach [111] i [100]. Minimum pasma przewodnictwa w kierunku [100] odpowiada elipsoidom na rys. 21.2 [1].

2). Związki III-V

W najważniejszych związkach pierwiastków z III i V grupy układu okresowego wszystkie minima pasma przewodnictwa i maksima pasma walencyjnego leżą w jednym punkcie $\mathbf{k} = 0$ (rys. 21.4), a wszystkie powierzchnie izoenergetyczne mają kształt sferyczny. Przykładowo w GaAs:

- masa efektywna elektronów w paśmie przewodnictwa wynosi $m^* \approx 0,07m$,
- masy efektywne dziur wynoszą około 0,68m (dziury ciężkie) oraz 0,12m (dziury lekkie) [4].



Rys. 21.4. Pasma energetyczne GaAs we współrzędnych $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ w kierunkach L = [111] i X = [100] [4].

21.3. Półprzewodniki typu *n* i *p*

Definicja 21.1.

- Półprzewodnik, w którym przepływ prądu jest spowodowany głównie ruchem dziur nazywamy *półprzewodnikiem typu p* (ang. *positive*).
- Jeżeli przepływ jest związany głównie z ruchem elektronów, to półprzewodnik nazywamy *półprzewodnikiem typu n* (ang. *negative*).

W przypadku kryształów związków chemicznych można uzyskać półprzewodniki typu *n* i *p* przez drobne odstępstwa od składu stechiometrycznego. Półprzewodniki takie nazywamy *nadmiarowymi* lub *defektowymi*. Przykładowo typ przewodnictwa w związkach ZnO i TiO₂ można zmienić następująco:

- podczas wygrzewania w atmosferze tlenu związki te przyjmują nadmiar tlenu i stają się półprzewodnikami typu *n*,
- podczas wygrzewania w próżni tracą część tlenu i stają się półprzewodnikami typu *p*.

W *półprzewodnikach domieszkowych* dodatkowe nośniki prądu pojawiają się na skutek wprowadzenia domieszek pierwiastków pochodzących z innej grupy układu okresowego niż atomy sieci macierzystej.

Definicja 21.2.

Domieszki zwiększające gęstość nośników poprzez przekazywanie dodatkowych elektronów do pasma przewodnictwa nazywamy *donorami*. Domieszki zwiększające liczbę dziur w paśmie walencyjnym noszą nazwę *akceptorów*.

W przypadku półprzewodników w postaci pierwiastków z IV grupy układu okresowego (Si i Ge):

- Donorami są pierwiastki z V grupy układu okresowego, np.: P, As, Sb. Zastąpienie atomu sieci macierzystej atomem domieszki donorowej powoduje pojawienie się w sieci krystalicznej centrów przyciągających o ładunku $+e$ i równocześnie dodatkowego elektronu.
- Akceptorami są pierwiastki z III grupy układu okresowego, np. B, Al, Ga, In. Wprowadzenie domieszki donorowej prowadzi do pojawienia się ujemnego centrum przyciągającego $-e$ i dodatkowej dziury.

21.4. Poziomy domieszkowe

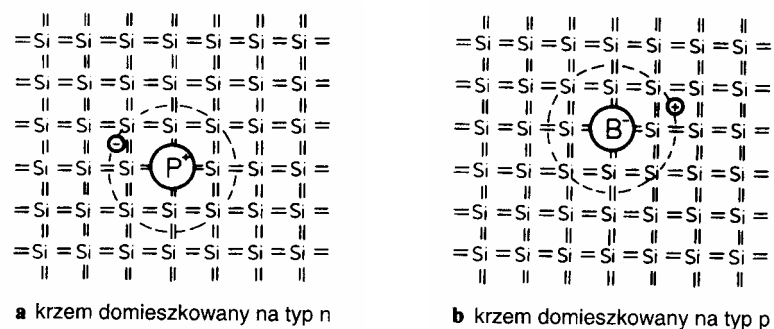
Nieruchome, dodatnio zjonizowane centrum donorowe, może związać jeden elektron tworząc strukturę wodoropodobną (rys. 21.5), w której:

- masę elektronu m należy zastąpić przez masę efektywną m^* , (zazwyczaj $m^* < m$),
- siła oddziaływania kulombowskiego ulega obniżeniu ϵ razy, gdzie ϵ jest względną przenikalnością elektryczną kryształu rzędu 10...100.

W takim układzie odpowiednikiem promienia pierwszej orbity w modelu atomu Bohra będzie

$$r_0 = \frac{m}{m^*} \epsilon a_0, \quad (21.2)$$

gdzie $a_0 = \hbar/mv^2$ jest promieniem pierwszej orbity Bohra. Promień r_0 osiąga wartości rzędu 100 Å i więcej.



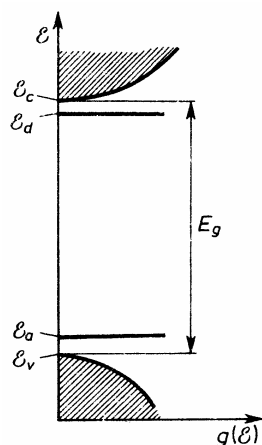
Rys. 21.5. Struktury wodoropodobne tworzone w sieci krystalicznej krzemu przez domieszkę (a) donorową, (b) akceptorową [4].

Energia wiązania struktury wodoropodobnej w stanie podstawowym wynosi

$$\mathcal{E}_0 = -13,60\text{eV} \cdot \frac{m^*}{m\epsilon^2}, \quad (21.3)$$

gdzie $-13,60\text{ eV}$ jest energią wiązania w atomie wodoru w stanie podstawowym. Energia wiązania elektronu przez dodatnie centrum domieszkowe jest więc bardzo mała (np. $0,049\text{ eV}$ w przypadku kryształu Si domieszkowanego As) w porównaniu do szerokości przerwy energetycznej E_g . Energię wiązania należy liczyć względem poziomów, z których tworzy się związany poziom domieszkowy, czyli od dna pasma przewodnictwa. W rezultacie domieszki donorowe powodują pojawienie się dodatkowych poziomów o energiach \mathcal{E}_d leżących w niewielkiej odległości poniżej dna pasma przewodnictwa \mathcal{E}_c (rys. 21.6).

Analogiczny układ może być stworzony przez nieruchome ujemne centrum akceptorowe i związana dziura. Energia wiązania takiego układu okazuje się znów wielkością małą w porównaniu do E_g , a energię wiązania należy liczyć w górę względem wierzchołka pasma walencyjnego.



Rys. 21.6. Gęstość poziomów półprzewodnika zawierającego domieszki zarówno donorowe jak i akceptorowe. Poziomy donorowe \mathcal{E}_d są bliskie dna pasma przewodnictwa \mathcal{E}_c , a poziomy akceptorowe \mathcal{E}_a leżą blisko wierzchołka pasma walencyjnego \mathcal{E}_v [1].