

6.0. Додаток до робіт з фізики твердого тіла (лабораторні роботи №№ 6.1, 6.3, 6.4, 6.8, 6,62).

Поняття про зонну теорію твердих тіл

Зонна теорія твердих тіл - це квантова теорія, що описує рух електронів у кристалі. Відповідно до зонної теорії енергетичний спектр електронів у кристалі складається з енергетичних зон, що чергуються, (смуг) дозволених і заборонених енергій.

У зв'язку з великою складністю квантової теорії твердих тіл далі приводяться тільки якісні аспекти зонної теорії.

1. Розщеплення енергетичних рівнів і утворення енергетичних зон

Фізично походження зонної структури енергій електронів у кристалі пов'язане з утворенням кристала з N окремих атомів.

Відомо, що енергія електронів в атомі квантується. Це означає, що кожний електрон будь-якого атома може мати лише дискретні (тобто розділені кінцевими проміжками) значення енергії, називані рівнями енергії. Електрон в атомі володіє одним з дозволених значень енергії, тобто займає один з дозволених енергетичних рівнів.

В основному, незбудженому стані атома сумарна енергія електронів має мінімальне можливе значення. Електрони підкоряються **принципу заборони Паулі**: у будь-якій квантовій системі (атомі, молекулі, кристалі й т.д.) на кожному енергетичному рівні може перебувати не більше двох електронів, причому власні моменти (спіни) електронів, що займають одночасно той самий рівень, повинні мати протилежні напрямки.

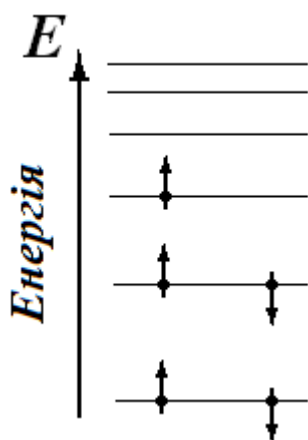
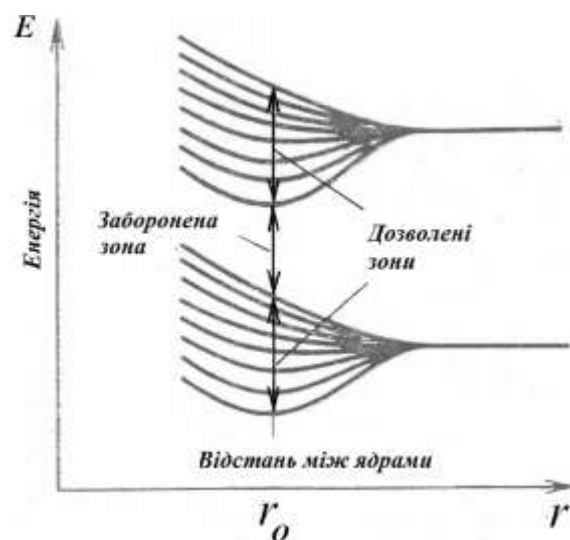


Рис. 2.

Отже, на найнижчому рівні атома можуть перебувати тільки два електрони, інші заповнюють попарно більш високі рівні. На рис.1 показана

Рис. 1.



не розміщення електронів по рівнях в основному стані атома, що має 5 електронів.

Почнемо подумки наближати атоми друг до друга. При об'єднанні атомів у тверде тіло енергетичні стани їхніх електронів змінюються. Атоми в кристалі тісно притиснуті один до одного. У квантовій механіці рух електронів описується хвильовою функцією. Хвильові функції зовнішніх електронів сусідніх атомів перекриваються й поширюються на весь кристал. Це приводить до того, що валентні електрони атомів поводяться як вільні електрони - вони тепер належать не окремим атомам, а всьому кристалу.

При зближенні атомів енергії відповідних рівнів зовнішніх електронів починають розходитися, як це показано на рис. 2.

На рис. 2: r – відстань між атомами, r_0 – відстань між атомами решітки кристалу.

Системи «розійшовших» рівнів утворюють у кристалі дозволені **енергетичні зони**.

Енергія електронів у кристалі може приймати тільки ті значення, які лежать усередині енергетичних зон. Кожна дозволена зона містить у собі стільки прилеглих дискретних рівнів, скільки атомів містить кристал.

Ширина зон визначається величиною зв'язку між атомами й не залежить від числа атомів у кристалі. Ширина дозволених зон має величину порядку декількох електронвольт. Отже, якщо кристал містить 10^{23} атомів, відстань між сусідніми рівнями в зоні становить приблизно 10^{-23} еВ. Це мізерно мала величина.

Проміжки між дозволеними зонами являють собою енергію, що електрони даних речовин здобувати не можуть (**заборонені зони**).

Величина розщеплення для різних рівнів не однакова. Внутрішні більше близькі до ядра атома електрони поводяться так само, як в ізольованих атомах, їхні рівні, збурюються менше. Помітно розщеплюються лише рівні, займані зовнішніми валентними електронами. Більш високі вільні рівні, не зайняті електронами, також піддаються розщепленню й перетворюються в енергетичні зони.

Звичайно розглядають тільки останні із зайнятих електронами зон (валентні зони) і розміщені над ними заборонені й дозволені зони.

2. Метали, діелектрики й напівпровідники в зонній теорії

Провідність кристалів визначається розподілом електронів за рівнями.

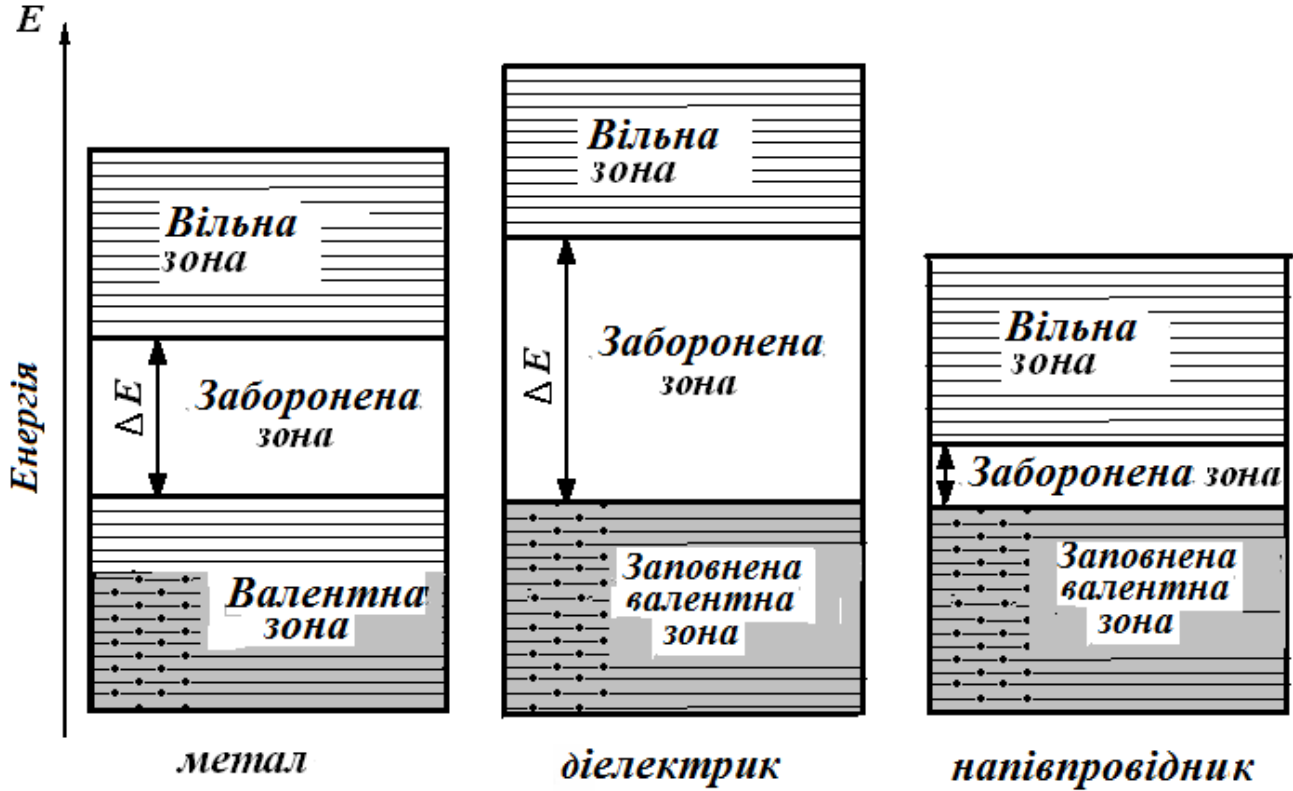


Рис.3.

Залежно від ступеня заловнення валентної зони електронами й ширини заловненої зони можливі три випадки.

У *металах* електрони заловнюють валентну зону не повністю й у ній є вільні стани. Тому досить надати електронам, що перебувають на верхніх рівнях, зовсім невелику енергію для того, щоб перевести їх на більш високі рівні. Додаткова енергія, обумовлена дією на електрони електричного поля ($10^{-4} - 10^{-8}$ eV) або дією теплового руху (при кімнатній температурі $E \sim kT \approx 0,025$ eV), виявляється набагато більшою різниці енергій між сусідніми рівнями 10^{-23} eV і цілком достатньої для переходу електрона на більш високі рівні. Тому електрони можуть прискорюватися електричним полем і брати участь в утворенні струму. Таким чином, кристали із частково заловненою валентною зоною **добре проводять електричний струм.**

В *ізоляторах (діелектриках)* рівні валентної зони доверху зайняті електронами. Наступна – дозволена – зона (зона провідності) не містить електронів. Ширина заловненої зони, що розділяє валентну зону й зону провідності, значна (близько 4 – 5 eV). Для того, щоб збільшити енергію електрона, необхідно надати йому кількість енергії, не менше, ніж ширина заловненої зони ΔE . Електричне поле не в змозі надати електрону таку енергію, жоден з електронів не може змінити свого руху, тому що немає вільних енергетичних станів у зоні. Такі кристали **не здатні проводити електричний струм.**

Тверді тіла, для енергетичних діаграм яких характерна широка (близько 4 – 5 еВ) заборонена зона є *ізоляторами (діелектриками)*. Так, у кухонній солі NaCl $\Delta E \approx 6$ еВ, в алмаза $\Delta E \approx 5,2$ еВ, у нітриду бору $\Delta E \approx 4,6$ еВ, в Al_2O_3 $\Delta E \approx 7$ еВ і т.д.

Якщо ж заборонена зона досить вузька, тобто ΔE є невеликим (порядку декількох десятих часток електронвольта), енергія, що здобувається електроном або за рахунок теплового руху, або в електричному полі, створюваному зовнішнім джерелом, виявляється достатньою для того, щоб перевести частину електронів у верхню вільну зону. Ці електрони будуть перебувати в умовах, аналогічних тим, у яких перебувають валентні електрони в металі. Вільна зона виявиться для них зоною провідності. Одночасно стане можливим перехід електронів валентної зони на верхні рівні, що звільнилися. Такі кристали називаються *напівпровідниками*. У типових напівпровідників $\Delta E \leq 1$ еВ, Так, у германія $\Delta E \approx 0,75$ еВ, у кремнію $\Delta E \approx 1,08$ еВ, в антимоніду індію InSb $\Delta E \approx 0,17$ еВ і т.д.

3. Власна провідність напівпровідників

Власними напівпровідниками є хімічно чисті напівпровідники.

У природі напівпровідники існують у вигляді елементів, наприклад, силіцій Si, германій Ge, арсен As, селен Se, телур Te, і хімічних сполук, наприклад сульфід кадмію Cd, сульфід свинцю Pb, арсенід галію GaAs і ін.

Розглянемо для конкретності практично найбільш важливий напівпровідник – силіцій. Атоми силіцію належать до IV групи періодичної системи елементів Менделєєва. Вони мають чотири електрони в наполовину заповненій зовнішній оболонці. У твердому стані атоми Si утворюють кристалічну решітку, у якій кожний атом зв'язаний ковалентними (парно-електронними) зв'язками із чотирма рівновіддаленими від нього сусідніми атомами. Умовно таке взаємне розташування атомів можна представити у вигляді плоскої структури, зображеної на рис. 4. Кружки зі знаком «+» позначають позитивно заряджені іони силіцію (тобто ту частину атома, що залишається після видалення валентних електронів), кружки зі знаком « - » позначають валентні електрони, подвійні лінії - ковалентні зв'язки.

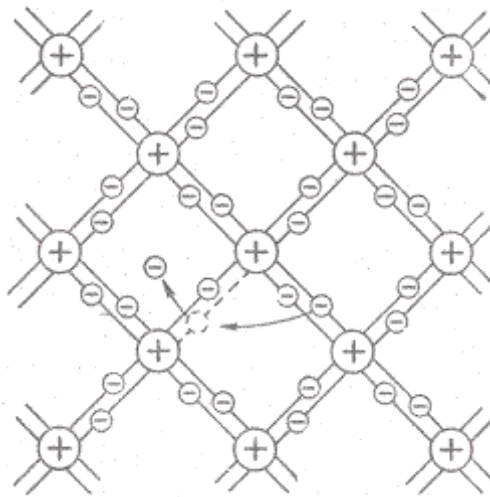


Рис.4.

За досить високої температури тепловий рух може розірвати окремі пари, звільнивши один електрон. Покинута електроном місце перестає бути нейтральним, у його околиці виникає надлишковий позитивний заряд $+e$.

Таке «порожнє» місце з відсутнім електроном зв'язку одержало назву «дірки» - позитивної квазічастинки (вона зображена на рис. 4 білим кружком). Дірка поводить ся як позитивний заряд, що за величиною дорівнює заряду електрона. На місце дірки може перескочити електрон однієї із сусідніх пар. У результаті дірка починає також мандрувати по кристалу, як і електрон, що звільнився.

Якщо вільний електрон зустрінеться з діркою, вони рекомбінують (з'єднуються). Це означає, що електрон нейтралізує надлишковий позитивний заряд, наявний в околиці дірки, і втрачає можливість пересування доти, поки знову не одержить від кристалічної решітки енергію, достатню для свого звільнення. Рекомбінація приводить до **одночасного зникнення вільного електрона й дірки**.

У напівпровіднику йдуть одночасно два процеси: народження попарно вільних електронів і дірок і рекомбінація, що приводить до попарного зникнення електронів і дірок. Кожній температурі відповідає певна рівноважна концентрація електронів і дірок.

За відсутності зовнішнього електричного поля електрони й дірки рухаються хаотично. Якщо ж на кристал накласти електричне поле, то на хаотичний рух накладається впорядкований рух електронів проти поля й дірок - у напрямку поля. Обидва рухи приводять до переносу заряду уздовж кристала, тобто до виникнення струму. Отже, власна електропровідність обумовлюється носіями зарядів двох знаків - негативними електронами й позитивними дірками.

Розглянемо, як відображається цей процес на схемі рівнів у зонній теорії (рис. 5).

У власному напівпровіднику при абсолютному нулі температури всі рівні валентної зони повністю заповнені електронами, а в зоні провідності електрони відсутні.

Електричне поле не може перекинути електрони з валентної зони в зону провідності, тобто при $T = 0$ К власні напівпровідники є діелектриками. При підвищенні температури частина електронів з верхніх рівнів поблизу стелі валентної зони переходить під дією теплового руху на нижні рівні поблизу дна зони провідності (рис. 5).

У зоні провідності з'являється деяке число електронів. При накладенні на кристал електричного поля ці електрони можуть переміщатися на більш високі порожні рівні, тобто збільшувати свою енергію й брати участь в утворенні електричного струму. Тому вільна зона одержала назву зони провідності.

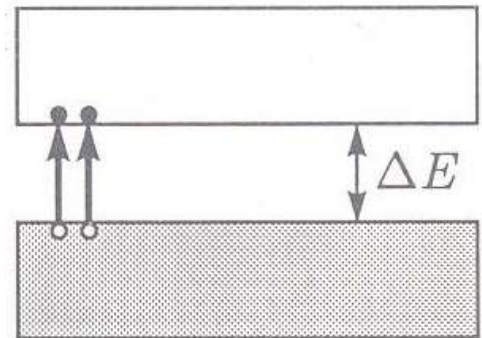


Рис. 5.

У той же час у результаті теплових закидів електронів у зону провідності у валентній зоні з'являються вакантні рівні. Електрони цієї зони також можуть змінювати свою швидкість (енергію) під дією зовнішнього поля. У зовнішньому електричному полі на місце, що звільнилося, може переміститися електрон із сусіднього рівня, а вакансія з'явиться в тім місці, звідки пішов електрон, і т.д.

Провідність власних напівпровідників, обумовлена електронами, називається **електронною провідністю** або **провідністю n-типу** (від лат. *negative* – негативний).

Провідність власних напівпровідників, обумовлена квазічастинками – дірками, називається дірковою **провідністю** або **провідністю p-типу** (від лат. *positive* – позитивний).

Процесу рекомбінації відповідає зворотний перехід електрона із зони провідності на один з вільних рівнів валентної зони. При цьому електрон віддає енергію решітці або випускає квант електромагнітного випромінювання.

Підводячи підсумки можна сказати, що провідність чистих напівпровідників є провідністю змішаного типу – електронно-дірковою.

4. Домішкова провідність напівпровідників

Цей вид провідності виникає, якщо деякі атоми даного напівпровідника замінити у вузлах кристалічної решітки атомами, валентність яких відрізняється на одиницю від валентності основних атомів.

Нехай валентність домішки *на одиницю більше*, ніж валентність основних атомів.

На рис. 6 умовно зображена решітка силіцію з домішкою 5-валентних атомів фосфору.

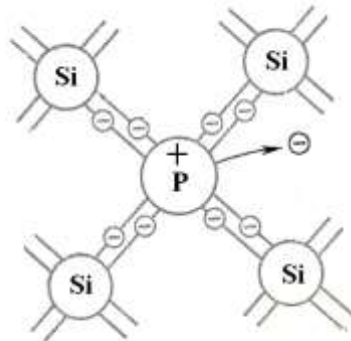


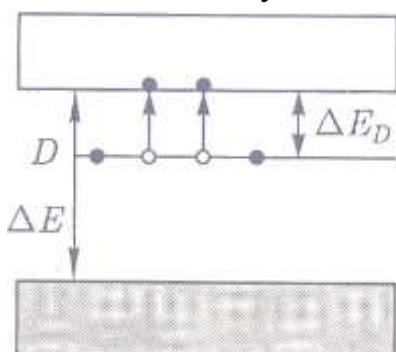
Рис. 6

Атом фосфору містить у зовнішній оболонці зайвий у порівнянні із силіцієм електрон. Для утворення ковалентних зв'язків із сусідами атому фосфору досить чотирьох електронів. Отже, п'ятий валентний електрон виявляється як би зайвим і легко відщеплюється від атома за рахунок енергії теплового руху, утворюючи ма- ндрівний вільний електрон.

Утворення вільного електрона при цьому не супроводжується порушенням ковалентних зв'язків, тобто утворенням дірки. Хоча в околиці атома фосфору й виникає надлишковий позитивний заряд, але він пов'язаний із цим атомом і пере- міщатися по решітці не може. Завдяки цьому заряду атом фосфору може захопити електрон, що наблизився до нього, але зв'язок захопленого електрона з атомом буде неміцним й легко порушується знову за рахунок теплових коливань решітки.

Таким чином, у напівпровіднику з 5-валентною домішкою є **тільки** один вид носіїв струму – **електрони**. Такий напівпровідник має **електронну провід- ність** або є **напівпровідником *n*-типу**. Атоми домішки, що поставляють елект- рони провідності, називаються донорами (**тобто такими, що віддають елект- рон**).

З погляду зонної теорії цей процес можна представити так (рис.7).. /



Атоми домішки викликають на енергетичній схемі поя- ву невеликої кількості додаткових рівнів, т.зв. донор- них рівнів (вони позначені буквою *D* на рис. 7). Донор- ні рівні розміщені в забороненій зоні на малій відстані від дна зони провідності.

Оскільки енергетична відстань ΔE_D є малою, ене- ргія теплового руху навіть за звичайних температур ви-

Рис.7.

являється достатньою для того, щоб перевести електрон з донорного рівня в зону провідності, і електрони йдуть із них у зону провідності.

Зворотний перехід електрона із зони провідності на донорний рівень відповідає захопленню вільного електрона атомом домішки.

Припустимо тепер, що в решітку силіцію (Si) уведений домішковий атом, валентність якого *на одиницю менше*, ніж валентність основних атомів, наприклад атом бору (B) із трьома валентними електронами (рис. 8).

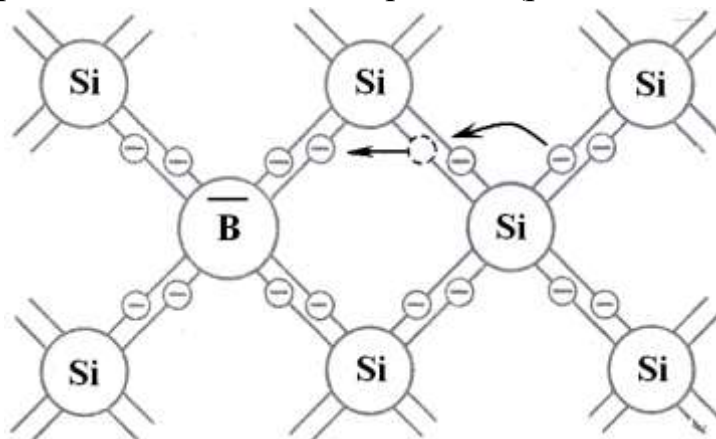


Рис. 8.

Трьох валентних електронів атома бору недостатньо для утворення зв'язків з усіма чотирма сусідами. Тому один зі зв'язків виявиться неукомплектованим й буде являти собою місце, здатне захопити електрон. Четвертий електрон може бути захоплений від сусіднього атома силіцію.

На місці захопленого електрона виникає дірка. Але дірки не залишаються локалізованими, а переміщуються в решітці Si як вільні позитивні заряди.

У той же час надлишковий негативний заряд, що виникає поблизу атома бору, що приєднав електрон, пов'язаний з атомом бору й по решітці переміщатися не може.

Таким чином, у напівпровіднику з 3-валентним домішком виникають носії струму **тільки** одного виду – **дірки**.

Такий напівпровідник має діркову **провідність** або є **напівпровідником p-типу**. Атоми домішки, що викликають виникнення дірок, називаються **акцепторами** (тобто такими, що приєднують електрон).

Створені акцепторами локальні рівні також розміщуються в забороненій зоні, але ближче до верхнього краю валентної зони. Ці рівні вільні й заповнюються електронами з валентної зони (рис.9).

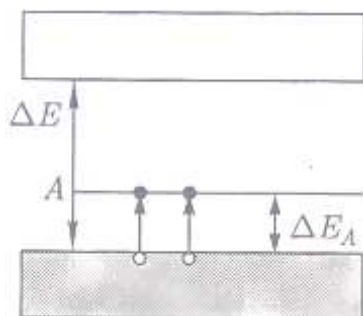


Рис. 9

Утворенню дірки відповідає перехід електрона з валентної зони на акцепторний рівень (позначений буквою A на рис.9). Зворотний перехід відповідає розриву одного із чотирьох ковалентних зв'язків атома домішки з його сусідами, й рекомбінації електрона, що утворився при цьому, і дірки.

5. Контакт p - і n -напівпровідників

Контакт двох домішкових напівпровідників із провідністю різних типів називають електронно-дірковим переходом або $p - n$ -переходом. На властивостях таких переходів заснований принцип дії численних напівпровідникових приладів, які широко застосовуються в обчислювальній, електро- і радіотехніці й електроніці.

Розглянемо в загальних рисах фізичні процеси, які відбуваються в $p - n$ -переході.

Нехай дві ділянки напівпровідника із провідностями різного типу розділяє плоска границя (рис. 10): ліворуч від неї розміщений напівпровідник p -типу, праворуч – напівпровідник n -типу.

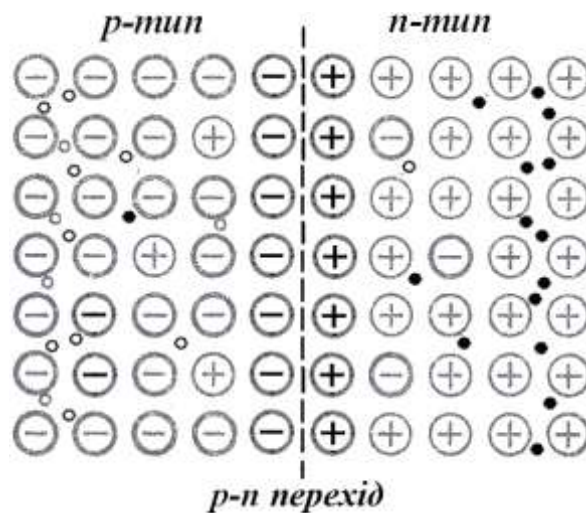


Рис. 10

Іони донорного домішку позначені кружком зі знаком «+», і іони акцепторного домішку позначені кружком зі знаком «-». Іони (кружки) перебувають у вузлах кристалічної решітки, а дірки й електрони (білі й чорні точки) можуть переміщатися по кристалу.

Носії заряду, концентрація яких у даному напівпровіднику більше, називають *основними*, а носії, концентрація яких менше, - *неосновними*.

У *p*-області основними носіями струму є дірки. Однак, у цій області є також невелике число неосновних носіїв - електронів, що виникли внаслідок розриву ковалентних зв'язків за рахунок теплового руху атомів кристала.

Відповідно, в *n*-області основні носії струму – електрони, а неосновні носії – невелике число дірок. Концентрація основних носіїв набагато більше, ніж концентрація неосновних носіїв (приблизно в 10^6 разів).

Внаслідок значного розходження в концентрації електронів і дірок по різні боки від переходу **відбувається дифузія** дірок з *p*-напівпровідника, де їхня концентрація вище, в *n*-напівпровідник, де концентрація дірок нижче. Електрони дифундують у протилежному напрямку – у напрямку $n \rightarrow p$.

Дифундуючи в зустрічних напрямках через прикордонний шар, дірки й електрони рекомбінують один з одним. Такий зустрічний процес дифузії заряджених частинок еквівалентний електричному струму I_0 через *p* – *n*-перехід, що проходить з *p*-області в *n*-область. Цей струм основних носіїв заряду називається *дифузійним*.

Після переходу дірок у *p*-напівпровіднику поблизу границі поділу залишаються нерухомі акцепторні іони, некомпенсований негативний заряд яких розподілений в об'ємі тонкого шару (рис. 10).

В *n*-напівпровіднику внаслідок переходу електронів поблизу границі залишаються нерухомі донорні іони, які створюють позитивний об'ємний заряд у прилягаючому шарі.

Виникає подвійний електричний шар в *p* – *n*-переході й контактна різниця потенціалів. Напруженість електричного поля подвійного шару спрямована від *n*-напівпровідника до *p*-напівпровідника. Контактне поле перешкоджає подальшому переходу дірок - праворуч, а електронів - ліворуч, тобто перешкоджає дифузійному струму основних носіїв заряду.

Зате подвійний електричний шар в *p* – *n*-переході є причиною зустрічного спрямованого руху неосновних носіїв заряду – дірок з *n*-області й електронів з *p*-області. Такий «дрейф» заряджених частинок через перехід являє собою електричний струм, що спрямований протилежно дифузійному струму й називається *дрейфовим*.

В умовах термодинамічної рівноваги, що встановлюється в *p* – *n*-переході, якщо до нього не прикладена зовнішня різниця потенціалів, дифузійний струм I_0 за величиною точно дорівнює дрейфовому – I_0 , тому повний струм через перехід дорівнює нулю.

Область *p* – *n*-переходу збіднена рухливими носіями заряду, тому що тут завдяки зустрічному потоку електронів і дірок відбувається їхня інтенсивна рекомбінація. Із цієї причини область *p* – *n*-переходу має набагато більший питомий опір, ніж весь кристал напівпровідника, і називається «запірним шаром».

Товщина шару $p-n$ -переходу становить приблизно $10^{-6} - 10^{-10}$ м, а контакт-на різниця потенціалів – десяті частини вольтів. Носії струму можуть перебороти таку різницю потенціалів тільки за температур в десятки тисяч градусів, тобто при звичайних температурах контактний шар є запірним.

Опір запірного шару можна змінити за допомогою зовнішнього електричного поля.

Прикладемо до кристала зовнішню напругу так, щоб високий потенціал «+» був поданий на p -область, а низький потенціал «-» був поданий на n -область (рис. 11). Тоді зовнішнє електричне поле в кристалі $E_{\text{зовн}}$ буде спрямовано протилежно полю контактного запірного шару $E_{\text{конт}}$. Зовнішнє поле викличе рух дірок з області p -напівпровідника й електронів з області n -напівпровідника до границі $p-n$ -переходу. (рис.11).

Рухаючись назустріч, електрони й дірки рекомбінують один з одним, струм основних носіїв зростає. Струм же неосновних носіїв залишиться практично без зміни. Отже, результуючий струм стане відмінним від нуля. Зниження потенціального бар'єра пропорційно прикладеній напрузі. При зменшенні висоти бар'єра струм основних носіїв, а, отже, і результуючий струм, швидко наростає. У такий спосіб у напрямку від p -області до n -області $p-n$ -перехід пропускає струм, сила якого швидко зростає при збільшенні прикладеної напруги. Ця напруга називається **прямою** (або пропускною).

Електричне поле «підтискає» основні носії до границі між областями, внаслідок чого ширина перехідного шару, збідненого носіями, скорочується. Відповідно зменшується й опір переходу, причому тем сильніше, чим більше напруга.

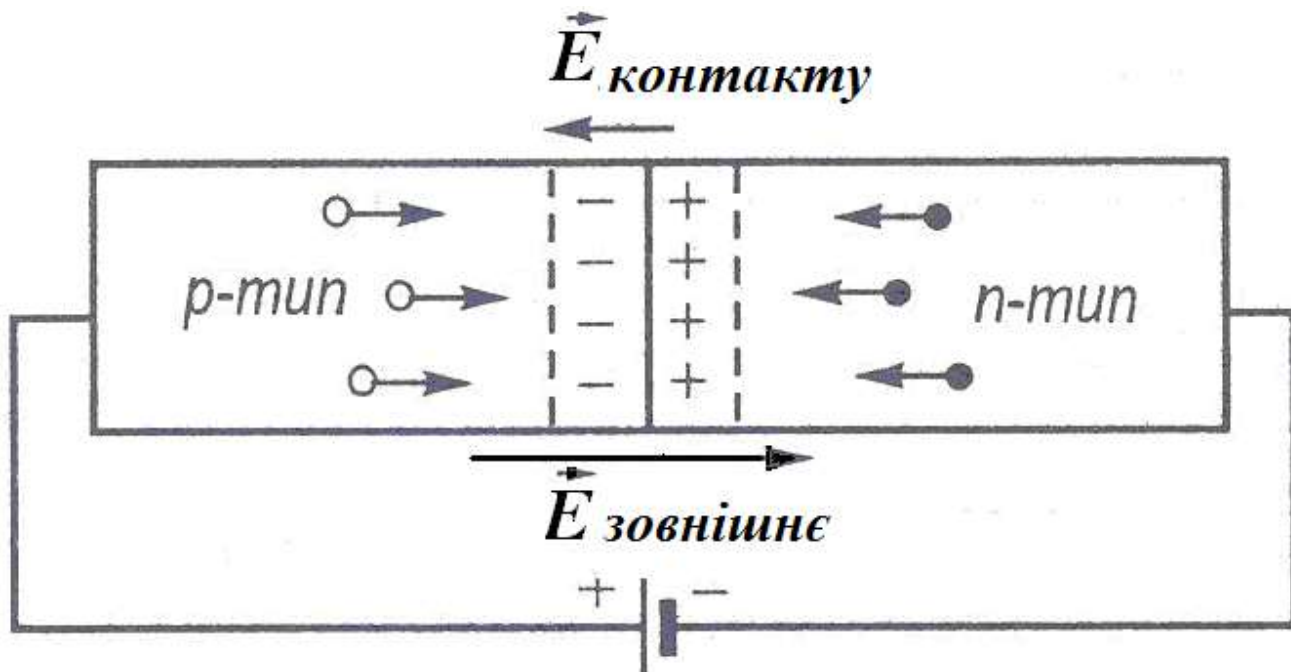


Рис.11

Отже, вольт-амперна характеристика в пропускній області не є прямою (рис. 12).

Тепер прикладемо до кристалу напругу такого напрямку, щоб «+» був підключений до *n*-області, а «-» був підключений до *p*-області.

Якщо змінити полярність прикладеної до кристалу напруги, то напрямок зовнішнього електричного поля $E_{\text{зовн}}$ буде збігатися з напрямком контактного поля $E_{\text{конт}}$ (рис. 13) У цьому випадку зовнішнє поле буде підсилювати поле контактного шару й обумовить рух електронів і дірок від границі *p* – *n*-переходу в протилежних напрямках. Поле, що виникає в кристалі при накладенні зворотної напруги «відтягає» основні носії від границі між областями, що приводить до зростання ширини перехідного шару, збільшеного носіями. Відповідно збільшується й опір переходу. Отже, *p* – *n*-перехід має у зворотному напрямку набагато більший опір, ніж у прямому. *P* – *n*-перехід пропускає слабкий струм, цілком обумовлений неосновними носіями.

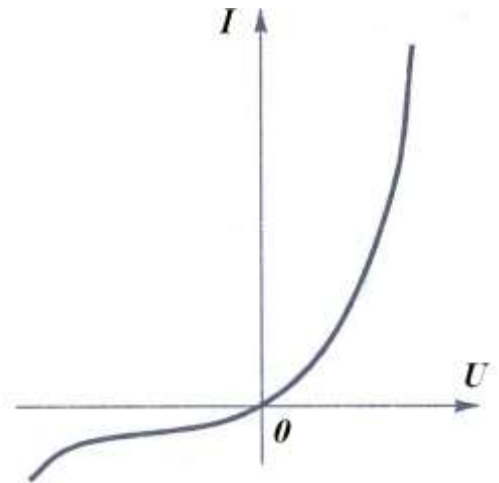


Рис. 12.

Напрямок зовнішнього поля, у якому розширюється запірний шар і *p* – *n*-перехід не пропускає електричного струму, називається **зворотним** або запірним.

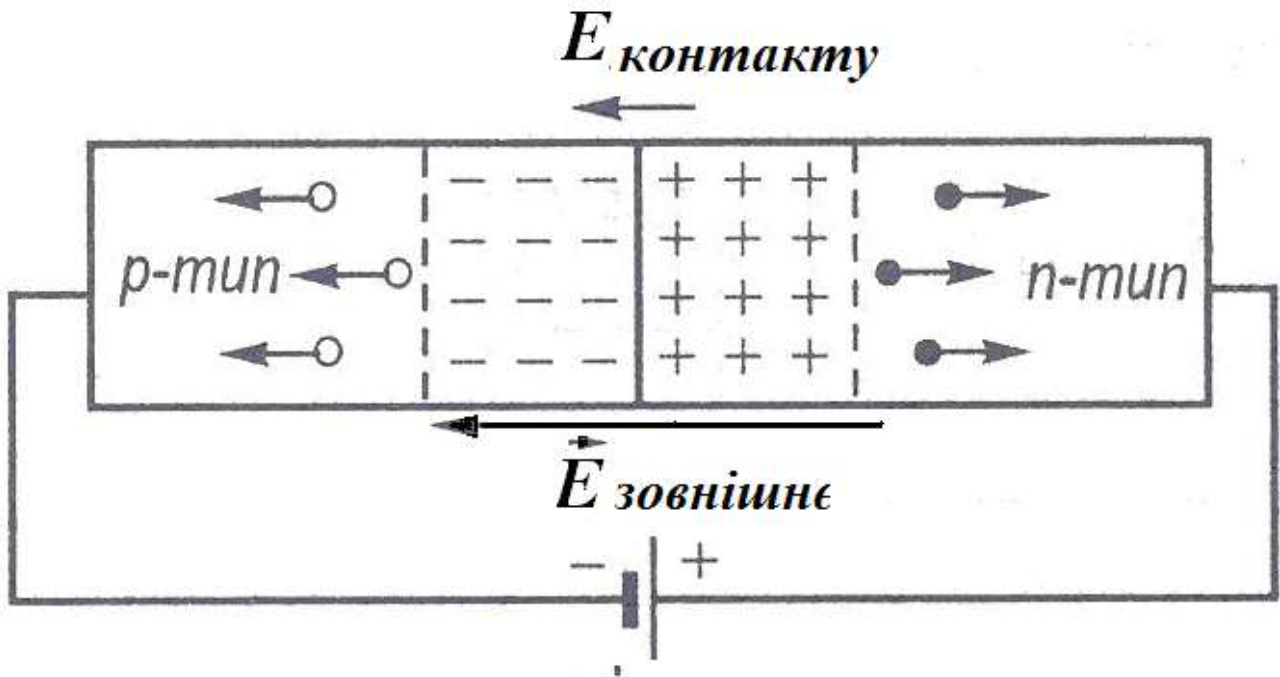


Рис.13.

Прямий струм на кілька порядків перевищує зворотний струм.

При зворотному зсуві струм практично можна вважати рівним нулю, тому говорять, що *p – n-перехід* має однобічну провідність і може служити випрямлячем. Таку однобічну провідність можна пояснити тим, що зворотний струм є струмом неосновних носіїв заряду, концентрація яких надзвичайно мала в порівнянні з основними носіями.