Министерство образования и науки Российской Федерации Автономное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт неразрушающего контроля

Дисциплина «Материалы электронной техники»

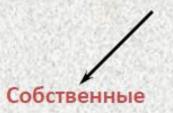
# ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Гормаков А.Н., доц. каф. ТПС ИНК НИ ТПУ, 2017 г.

#### ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ -

## вещества, основным свойством которых является сильная зависимость электропроводности от внешних факторов

2.1 Классификация полупроводников по типу электропроводности



с.н.з. - электроны и дырки

12 простых веществ

B, C, Si, P, S, Ge, As, Sn (серое олово), Sb,

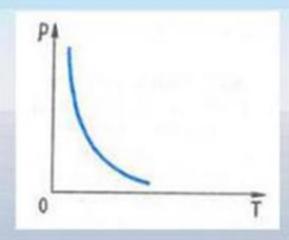
Te, Y, Se.



# Зависимость сопротивления полупроводника от температуры P •Кремний •Германий •Селен ·PbS ·CdS 293 Т, К Рис.1

#### Электрический ток в полупроводниках

# Полупроводники



Полупроводники – вещества у которых удельное сопротивление с повышением температуры уменьшается

4/5 земной коры: германий, кремний, селен и др., множеств минералов, различные оксиды, сульфиды - являются полупроводниками

- Собственная проводимость полупроводников
- Примесная проводимость полупроводников

#### полупроводники

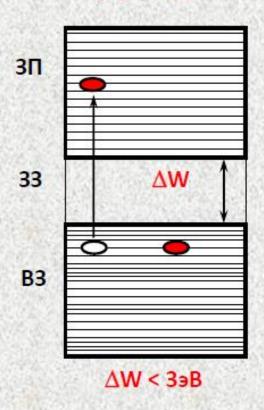


Рис. 2

## $\rho_{V}^{\sim} 10^{-4} \div 10^{9} \, \text{Om} \cdot \text{M}$

A<sup>I</sup>B<sup>VII</sup> (AgCl, CaBr и др.), A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> (CdS, CdSe и др.), A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> (GaP, GaAs и др.), A<sup>IV</sup>B<sup>IV</sup> (PbS, GeO<sub>2</sub> и др.), A<sup>IB</sup>V<sup>I</sup> (CuS и др.)

A<sup>I</sup>B<sup>VII</sup>C<sup>VI</sup> (CuAlS<sub>2</sub>, CuJnS<sub>2</sub> и др.); A<sup>I</sup>B<sup>V</sup>C<sup>VI</sup> (CuSbS<sub>2</sub>, CaAsS<sub>2</sub> и др.); A<sup>I</sup>B<sup>VIII</sup>C<sup>VI</sup> (CuFeSe<sub>2</sub> и др.); A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>C<sup>V</sup> (ZnSiAs<sub>2</sub>, ZnGeAs и др.); A<sup>IV</sup>B<sup>V</sup>C<sup>VI</sup>

Энергия активации (ΔW) — минимальная энергия, необходимая для перевода электрона в зону проводимости Достойного полупроводникового соперника электронной лампе, названного транзистором, создали в 1948 г. американские ученые Браттейн, Бардин и

Шокли.

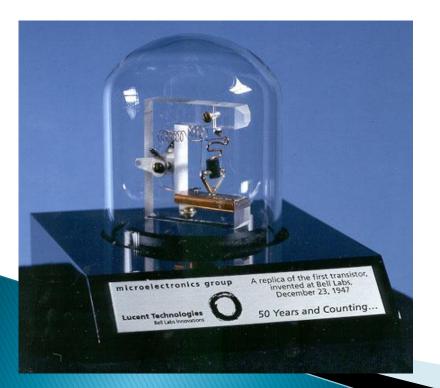




Рис. 3

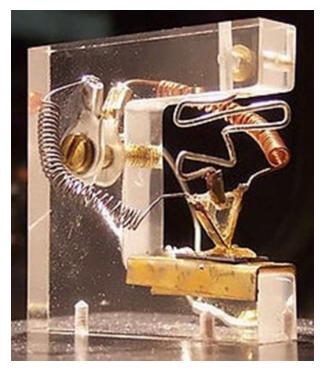


Рис. 4. Современный макет транзистора Бардина и Браттейна

В нашей стране большой вклад в разработку полупроводниковых приборов внесли А. Ф. Иоффе, Л. Д. Ландау, Б. И. Давыдова, В.Е. Лошкарев и ряд других ученых и инженеров, многие научные коллективы.

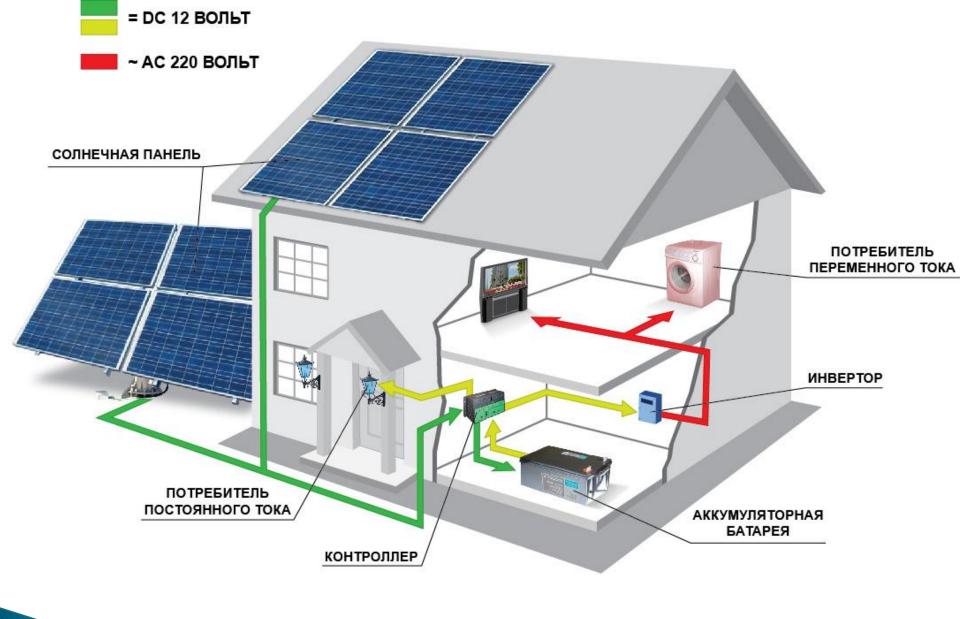
По электрическим свойствам полупроводники занимают среднее место между проводниками и непроводниками тока.

К группе полупроводников относится гораздо больше веществ, чем к группам проводников и непроводников, взятых вместе.

Электропроводность полупроводников сильно зависит от окружающей температуры. При очень низкой температуре, близкой к абсолютному нулю (-273 C), они ведут себя по отношению к электрическому току как изоляторы. Большинство же проводников, наоборот, при такой температуре становятся сверхпроводимыми, т.е. почти не оказывают току никакого сопротивления. С повышением температуры проводников их сопротивление электрическому току увеличивается, а сопротивление полупроводников уменьшается. Электропроводность проводников не изменяется при действии на них света. Электропроводность же полупроводников под действием света, так называемая фотопроводность, повышается.

Полупроводники могут преобразовывать энергию света в электрический ток (рис. 5-8).

Проводникам же это совершенно не свойственно.









Электропроводность полупроводников резко увеличивается при введении в них атомов некоторых других элементов. Электропроводность же проводников при введении в них примесей понижается. Эти и некоторые другие свойства полупроводников были известны сравнительно давно, однако широко использовать их стали сравнительно недавно.

Германий и кремний, являющиеся исходными материалами многих современных полупроводниковых приборов, имеют во внешних слоях своих оболочек по четыре валентных электрона. Всего же в атоме германия 32 электрона, а в атоме кремния 14. Но 28 электронов атома германия и 10 электронов атома кремния, находящиеся во внутренних слоях их оболочек, прочно удерживаются ядрами и ни при каких обстоятельствах не отрываются от

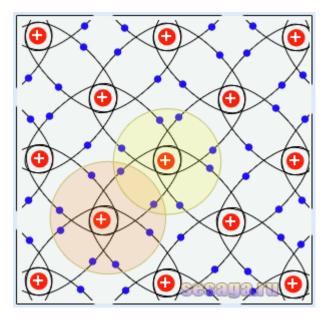


Рис.9

Только четыре валентных электрона атомов этих полупроводников могут, да и то не всегда, стать свободными.

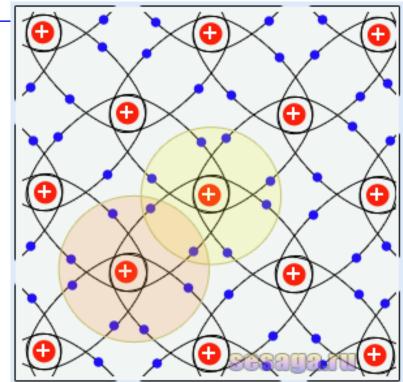
Атом же полупроводника, потерявший хотя бы один электрон, становится положительным ионом.

В полупроводнике атомы расположены в строгом порядке: каждый атом окружен четырьмя такими же атомами. Они к тому же расположены настолько близко друг к другу, что их валентные электроны образуют единые орбиты, проходящие вокруг всех соседних атомов, связывая их в единое вещество.

Такую взаимосвязь атомов в кристалле полупроводника можно представить себе в виде плоской схемы, как показано на рис. 9. Здесь большие шарики со знаком « + » условно изображают ядра атомов с внутренними слоями электронной оболочки (положительные ионы), а маленькие шарики - валентные электроны.

Каждый атом, как видите, окружен четырьмя точно такими же атомами. Любой из атомов связан с каждым соседним двумя валентными электронами, один из которых «свой», а второй заимствован у «соседа». Это двухэлектронная, или валентная, связь. Самая прочная связь!

Рис. 9. Схема взаимосвязи атомов в кристалле полупроводника



В свою очередь, внешний слой электронной оболочки каждого атома содержит восемь электронов: четыре своих и по одному от четырех соседних атомов. Здесь уже невозможно различить, какой из валентных электронов в атоме «свой», а какой «чужой», поскольку они сделались общими. При такой связи атомов во всей массе кристалла германия или кремния можно считать, что кристалл полупроводника представляет собой одну большую молекулу.

Схему взаимосвязи атомов в полупроводнике можно для наглядности упростить, изобразив ее так, как это сделано на рис.10. Здесь ядра атомов с внутренними электронными оболочками показаны в виде кружков со знаком плюс, а межатомные связи - двумя линиями, символизирующими валентные электроны.

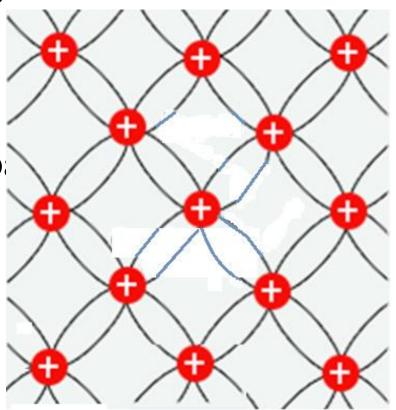


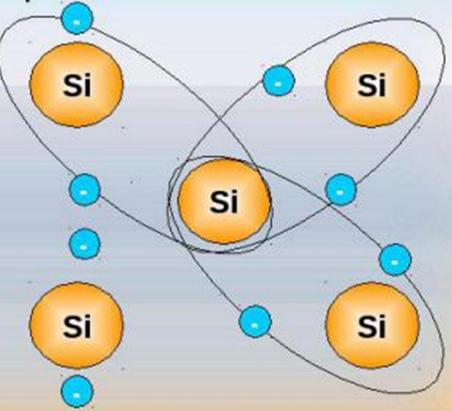
Рис.10

#### Электрический ток в полупроводниках

#### Собственная проводимость полупроводников

• Рассмотрим проводимость полупроводников на основе

кремния Si



Кремний – 4 валентный химический элемент. Каждый атом имеет во внешнем электронном слое по 4 электрона, которые используются для образования парноэлектронных (ковалентных) связей с 4 соседними атомами

При обычных условиях (невысоких температурах) в полупроводниках отсутствуют свободные заряженные частицы, поэтому полупроводник не проводит электрический ток

# ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКА

При температуре, близкой к абсолютному нулю, полупроводник ведет себя как абсолютный непроводник, потому что в нем нет свободных электронов.

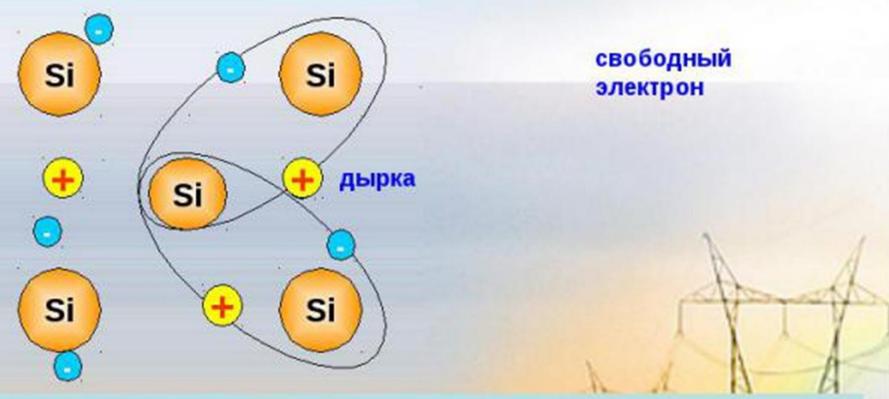


Рис.11

Но при повышении температуры связь валентных электронов с атомными ядрами ослабевает и некоторые из них вследствие теплового движения могут покидать свои атомы. Вырвавшийся из межатомной связи электрон (рис.11) становится свободным, а там, где он был до этого, образуется пустое место. Это пустое место в межатомной связи полупроводника условно называют дыркой разорвавшаяся линия электрона).

#### Электрический ток в полупроводниках

#### Рассмотрим изменения в полупроводнике при увеличении температуры



При увеличении температуры энергия электронов увеличивается и некоторые из них покидают связи, становясь свободными электронами. На их месте остаются некомпенсированные электрические заряды (виртуальные заряженные частицы), называемые дырками.

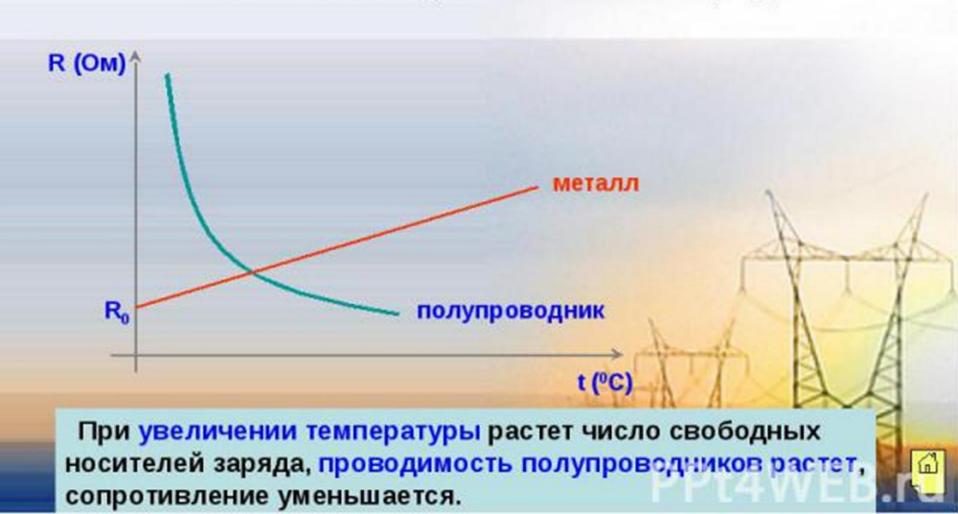


Чем выше температура полупроводника, тем больше в нем появляется свободных электронов и дырок. Таким образом, образование в массе полупроводника дырки связано с уходом из оболочки атома валентного электрона, а возникновение дырки соответствует появлению положительного электрического заряда, равного отрицательному заряду электрона.

#### Электрический ток в полупроводниках

Таким образом, электрический ток в полупроводниках представляет собой упорядоченное движение свободных электронов и положительных виртуальных частиц - дырок

Зависимость сопротивления от температуры



На нем схематично изображено явление возникновения тока в полупроводнике. Причиной возникновения тока служит напряжение, приложенное к полупроводнику (на рис.

9) <u>источник напряжения</u> символизируют знаки « + » и « — »). Вследствие тепловых явлений во всей массе полупроводника высвобождается из межатомных связей некоторое количество электронов (на рис. они обозначены точками со стрелками).

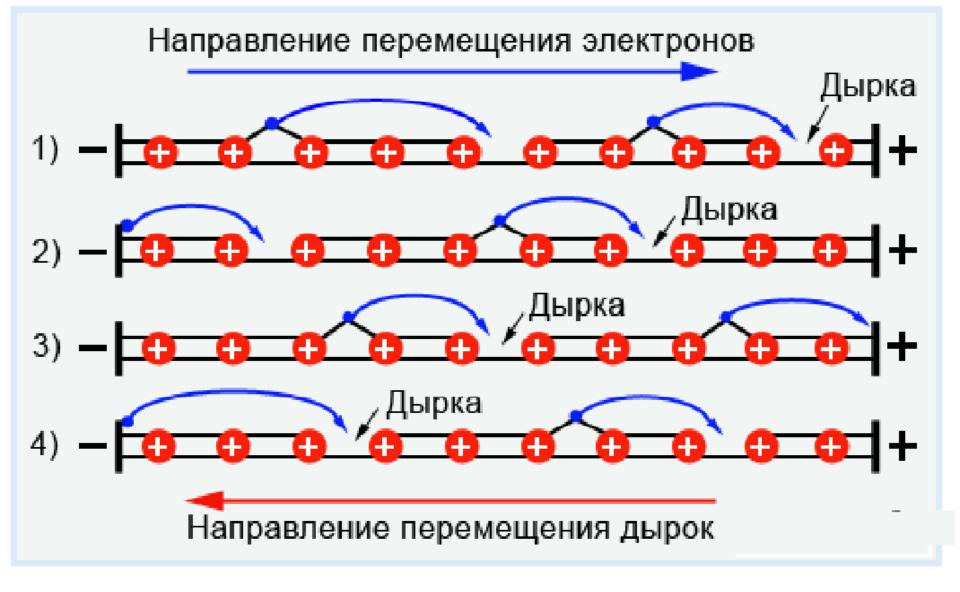


Рис.12. Схема движения электронов и дырок в полупроводнике

Электроны, освобождавшиеся вблизи положительного полюса источника напряжения, притягиваются этим полюсом и уходят из массы полупроводника, оставляя после себя дырки. Электроны, ушедшие из межатомных связей на некотором удалении от положительного полюса, тоже притягиваются им и движутся в его сторону.

Но, встретив на своем пути дырки, электроны как бы «впрыгивают» в них (рис. 12-1), происходит заполнение некоторых межатомных связей. А ближние к отрицательному полюсу дырки заполняются другими электронами, вырвавшимися из атомов, расположенных еще ближе к отрицательному полюсу (рис. 12-2). Пока в полупроводнике действует электрическое поле, этот процесс продолжается: нарушаются одни межатомные связи из них уходят валентные электроны, возникают дырки - и заполняются другие межатомные связи - в дырки «впрыгивают» электроны, освободившиеся из каких-то других межатомных связей (рис. 12-(3-4).

# Механизм проводимости полупроводников

ЭЛЕКТРОННАЯ

**ДЫРОЧНАЯ** 

Проводимость п/п, обусловленная наличием у них свободных электронов

«дырка» - вакантное электронное состояние в кристаллической решетке, имеющее избыточный положительный заряд

Проводимость п/п , обусловленная перемещением «дырок».

# Проводимость п/п значительно увеличивается при введении

примесей Донорная Акцепторная n - типа - типа Si Si In Рис.13

Рассматривая эти схемы, ты, конечно, заметил: электроны движутся в направлении от отрицательного полюса <u>источника напряжения</u> к положительному, а дырки перемещаются от положительного полюса к отрицательному.

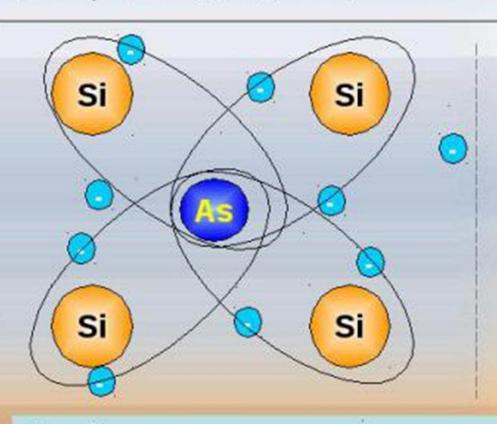
При температуре выше абсолютного нуля в полупроводнике непрерывно возникают и исчезают свободные электроны и дырки даже тогда, когда нет внешних электрических полей. Но электроны и дырки движутся хаотически в разные стороны и не уходят за пределы полупроводника. В чистом полупроводнике число высвободившихся в каждый момент времени электронов равно числу образующихся при этом дырок. Общее же их число при комнатной температуре относительно невелико. Поэтому электропроводность такого полупроводника, называемая собственной, мала.

- Иными словами, такой полупроводник оказывает электрическому току довольно большое сопротивление. Но если в чистый полупроводник добавить даже ничтожное количество примеси в виде атомов других элементов, электропроводность его резко повысится. При этом в зависимости от структуры атомов примесных элементов электропроводность полупроводника будет электронной или дырочной.
- Чем различаются эти два вида электропроводности полупроводника?

Если какой-либо атом в кристалле полупроводника заменить атомом сурьмы, имеющим во внешнем слое электронной оболочки пять валентных электронов, этот атом-«пришелец» четырьмя электронами свяжется с четырьмя соседними атомами полупроводника. Пятый же валентный электрон атома сурьмы окажется «лишним» и станет свободным. Чем больше в полупроводник будет введено атомов сурьмы, тем больше в его массе окажется свободных электронов. Следовательно, полупроводник с примесью сурьмы приближается по своим свойствам к металлу: для того чтобы через него проходил электрический ток, в нем не обязательно должны разрушаться межатомные связи.

### Электрический ток в полупроводниках

Собственная проводимость полупроводников явно недостаточна для технического применения полупроводников. Поэтому для увеличение проводимости в чистые полупроводники внедряют примеси (легируют), которые бывают донорные и акцепторные



### Донорные примеси

При легировании
4-валентного кремния Si
5-валентным мышьяком As,
один из 5 электронов
мышьяка становится
свободным.

As – положительный ион. Дырки нет!

Такой полупроводник называется полупроводником n – типа, основными носителями заряда являются электроны, а примесь мышьяка, дающая свободные электроны, называется донорной.



Полупроводники, обладающие такими свойствами, называют полупроводниками с электропроводностью типа 11 или, короче, полупроводниками 11 типа.

Здесь латинская буква n - начальная буква латинского слова "negativ" (негатив), что значит «отрицательный». Этот термин в данном случае нужно понимать в том смысле, что в полупроводнике типа n основными носителями тока являются отрицательные заряды, т.е. электроны.

Совсем иная картина получится, если в полупроводник ввести атомы с тремя валентными электронами, например атомы индия.

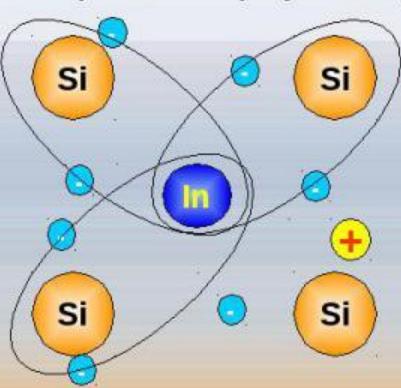
Каждый атом металла индия своими тремя электронами заполнит связи только с тремя соседними атомами полупроводника, а для заполнения связи с четвертым атомом у него не хватает одного электрона. Образуется дырка. Она, конечно, может заполниться каким-либо электроном, вырвавшимся из валентной связи с другими атомами полупроводника. Однако независимо от того, где будут дырки, в массе полупроводника с примесью индия не будет хватать электронов для их заполнения. И чем больше будет введено в полупроводник примесных атомов индия, тем больше в нем образуется дырок.

Чтобы в таком полупроводнике электроны могли перемещаться, совершенно обязательно должны разрушаться валентные связи между атомами. Вырвавшиеся из них электроны или же электроны, поступившие в полупроводник извне, движутся от дырки к дырке. А во всей массе полупроводника в любой момент времени число дырок будет больше общего числа свободных электронов. Полупроводники, обладающие таким свойством, называют полупроводниками с дырочной электропроводностью или полупроводниками типа р.

### Электрический ток в полупроводниках

## Акцепторные примеси

Если кремний легировать трехвалентным индием, то для образования связей с кремнием у индия не хватает одного электрона, т.е. образуется дырка

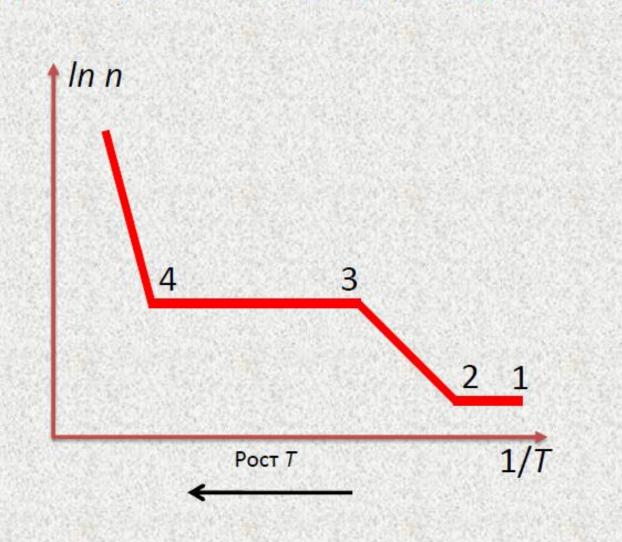


Основа дает электроны и дырки в равном количестве. Примесь – только дырки. Такой полупроводник называется полупроводником р – типа, основными носителями заряда являются дырки, а примесь индия, дающая дырки, называется акцепторной

- Латинская буква р первая буква латинского слова "positiv" (позитив), что значит «положительный». Этот термин в данном случае нужно понимать в том смысле, что явление электрического тока в массе полупроводника типа р сопровождается непрерывным возникновением и исчезновением положительных зарядов - дырок. Перемещаясь в массе полупроводника, дырки как бы являются носителями тока.
- Полупроводники типа p, так же как и полупроводники типа n, обладают во много раз лучшей электропроводностью по сравнению с чистыми полупроводниками.

Надо сказать, что практически не существует как совершенно чистых полупроводников, так и полупроводников с абсолютной электропроводностью типов n и p. В полупроводнике с примесью индия обязательно есть небольшое количество атомов некоторых других элементов, придающих ему электронную проводимость, а в полупроводнике с примесью сурьмы есть атомы элементов, создающих в нем дырочную электропроводность.

# Температурная зависимость концентрации *n* с.н.з. в примесном полупроводнике

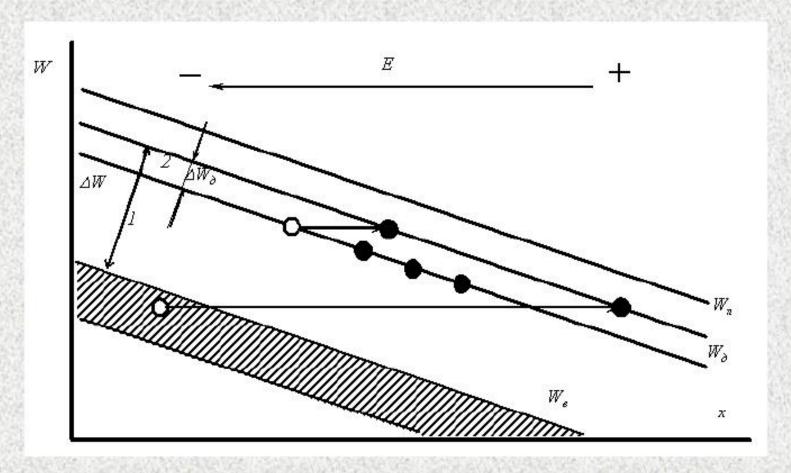


# **ТЕРМОРЕЗИСТОР** – полупроводниковый прибор, действие которого основано на зависимости электрического сопротивления от температуры

#### ТЕРМОРЕЗИСТОРЫ:

- 1. Кобальто-марганцевые
  - 2. Медно-марганцевые
- 3. Медно-кобальто-марганцевые

### ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕННОСТИ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПЛОЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ



ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ИОНИЗАЦИЯ

Полупроводниковый прибор, действие которого основано на использовании зависимости электропроводности (сопротивления) n/n от напряженности электрического поля называется

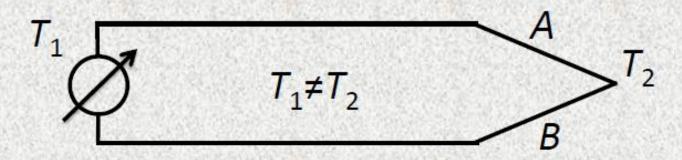
### ВАРИСТОРОМ

В качестве материалов для изготовления варисторов используют:

- а) карбид кремния (СН1)
- б) селен (СН2)

#### 2.3 ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Эффекты Зеебека, Пельтье и Томсона.



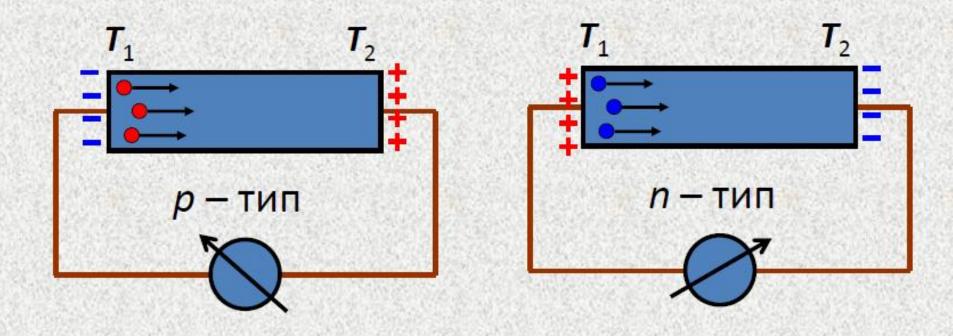
Эффект Зеебека: если в замкнутой электрической цепи, состоящей из последовательно соединенных разнородных полупроводников, на спаях создана разность температур **∆***Т*≠**0**, то в цепи возникает термоЭДС:

# $U_T = \alpha \cdot \Delta T$

 α – коэффициент термоЭДС, который зависит от материалов термопары и интервала температур

### Определение типа с.н.з. с помощью эффекта Зеебека

$$T_1 > T_2$$



Эффект Пельтье: при прохождении тока через контакт двух последовательно соединенных разнородных полупроводников, место соединения нагревается или охлаждается в зависимости от направления тока.

Количество теплоты  $Q_{\Pi} = \pm \Pi \cdot l \cdot t$ 

П – коэффициент Пельтье

I – величина тока, протекающего через контакт

t – время прохождения тока

Томсон установил связь:  $\alpha = \Pi/T$ 

Эффект Томсона: при прохождении тока через полупроводник, вдоль которого есть градиент температуры, в дополнении к теплоте Джоуля, в зависимости от направления тока, выделяется или поглощается некоторое количество тепла.

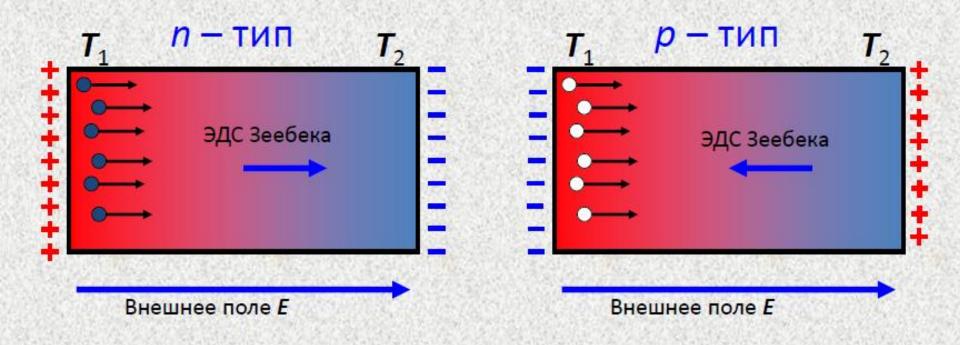
Теплота Томсона:  $Q_T = \tau \cdot \Delta T \cdot I \cdot t$ 

**т** – коэффициент Томсона

Между всеми термоэлектрическими явлениями существует связь.

$$\alpha = d\Pi/dT + (\tau_1 - \tau_2)$$

# Механизм возникновения эффекта Томсона. $T_1 > T_2$



### Гальваномагнитный эффект Холла

Если пластину полупроводника, вдоль которой течёт электрический ток /, поместить в магнитное поле B, направленное перпендикулярно направлению тока, то в полупроводнике возникнет поперечное электрическое поле Е, направленное перпендикулярно току и магнитному полю.

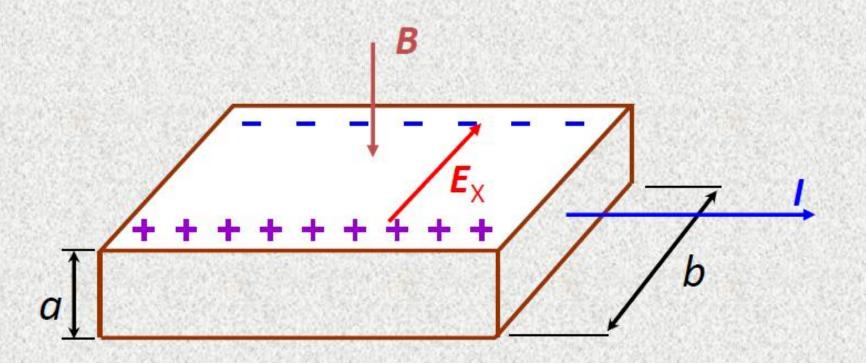


Схема возникновения ЭДС Холла  $U_{\chi}$ 

$$U_X = R_X \frac{I \cdot H}{a} [B]$$

Для полупроводника n-типа:  $R_X = \frac{-1}{2}$ 

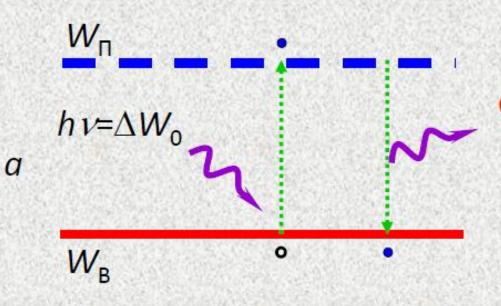
$$R_X = \frac{-1}{en}$$

Для полупроводника p-типа:  $R_X = \frac{1}{ep}$ 

$$R_X = \frac{1}{ep}$$

Для собственного полупроводника:

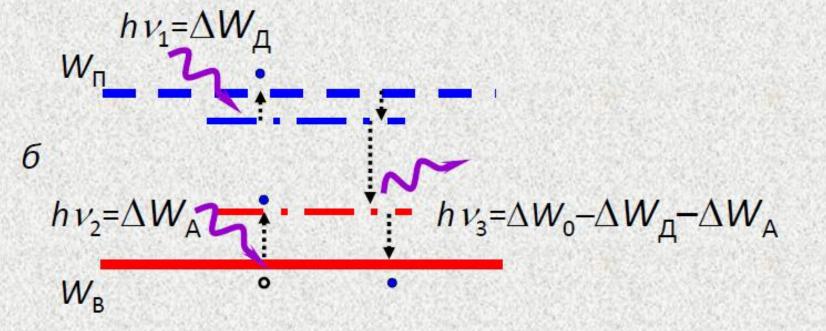
$$R_X = \frac{1}{en} \cdot \frac{\mu_p - \mu_n}{\mu_p + \mu_n}$$



# Оптические и фотоэлектрические явления в полупроводниках

Оптика:

преломление, отражение, рассеяние. Характеристика – коэффициент преломления n.



### 2.4 Фотоэлектрические явления в полупроводниках:

- эмиссия электронов с поверхности,
- генерация свободных электронов и дырок,
- фотолюминесценция,
- нагревание,
- образование экситонов, то есть связанных электрически нейтральных пар электрондырка

Фотоэлектрические явления происходят в результате поглощения энергии фотонов полупроводником.

### Механизмы поглощения света:

- собственное поглощение: переходы из валентной зоны в зону проводимости;
- экситонное поглощение: переходы с участием экситонных состояний;
- поглощение свободными носителями заряда: переходы электронов и дырок внутри разрешённых зон;
- примесное поглощение: переходы с участием примесных состояний;
- решёточное и фононное поглощение: поглощение энергии фотонов колебаниями кристаллической решётки.

В разных интервалах спектра преобладают различные

### Фотопроводимость

### удельная фотопроводимость $\gamma_{\Phi}$ :

$$\gamma_{\Phi} = \gamma - \gamma_0 = e(\Delta n \mu n + \Delta p \mu p)$$

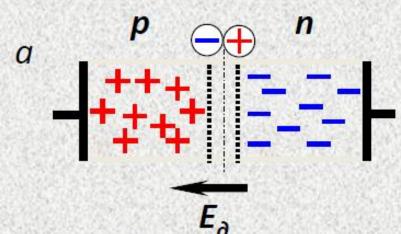
 $\gamma_0$  — удельная проводимость полупроводника в отсутствие освещения;

 $\gamma$ — удельная проводимость освещенного полупроводника;

 $\Delta n$  и  $\Delta p$  — концентрация неравновесных с.н.з., возбужденных светом

# 2.5 p-n переход

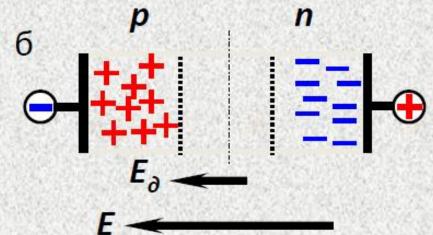
Электронно-дырочные переходы получают вводя в полупроводник донорные и акцепторные примеси так, чтобы одна часть полупроводника обладала электронной, а другая дырочной электропроводностью.



(a) Диффузионное поле  $E_{\partial}$  возникает из-за диффузии с.н.з. Образуется запирающий слой толщиной  $d \sim 10^{-5}$  см.

(б) Направление **E** совпадает с  $E_∂$  и переход «заперт».

(в) Е направлено против Е<sub>д</sub>,запирающий слой насыщаетсяс.н.з., и переход «открыт».



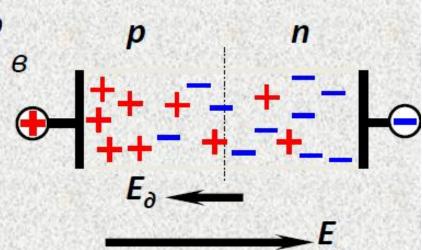
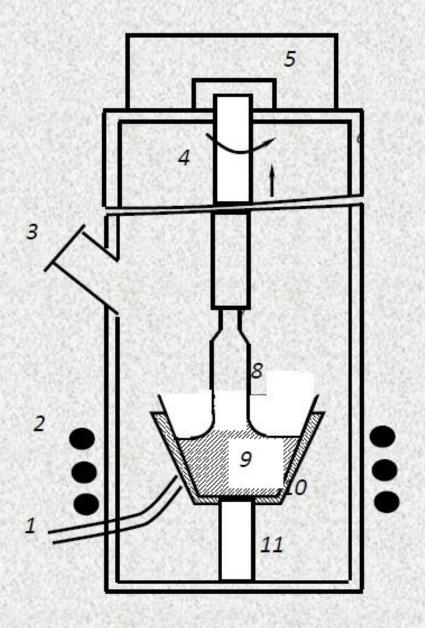


Схема установки для выращивания монокристаллов по методу Чохральского:

- 1-термопара;
- 2 индукционная печь;
- 3 окно для визуального контроля;
- 4 ось вращения;
- 5 устройство для вращения;
- 6 водяная рубашка;
- 7 монокристаллическая затравка;
- 8 выращиваемый кристалл;
- 9 расплав;
- 10 графитовый нагреватель;
- 11 теплоизоляционная подложка.



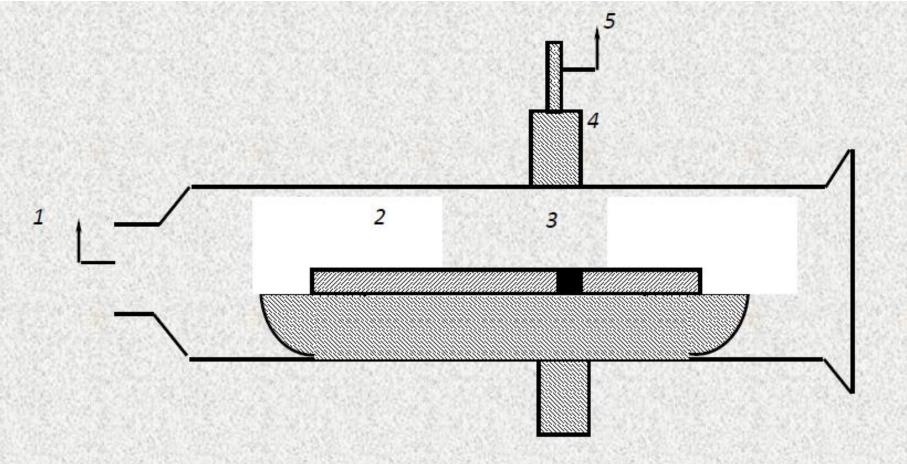
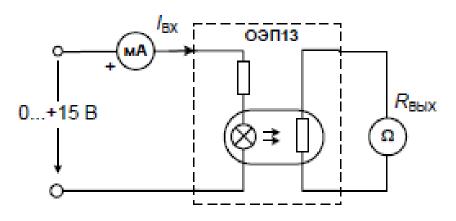


Схема установки для проведения зонной перекристаллизации: 1 — откачка на вакуум: 2 — образец в тигле; 3 — расплавленная зона; 4 — перемещаемый нагреватель; 5 — к устройству, перемещающему зону.

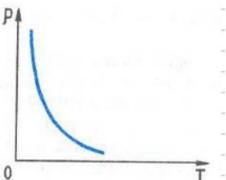
$$K_{s.n.} = C_{\kappa,\phi}/C_{\tau,\phi} > 1$$

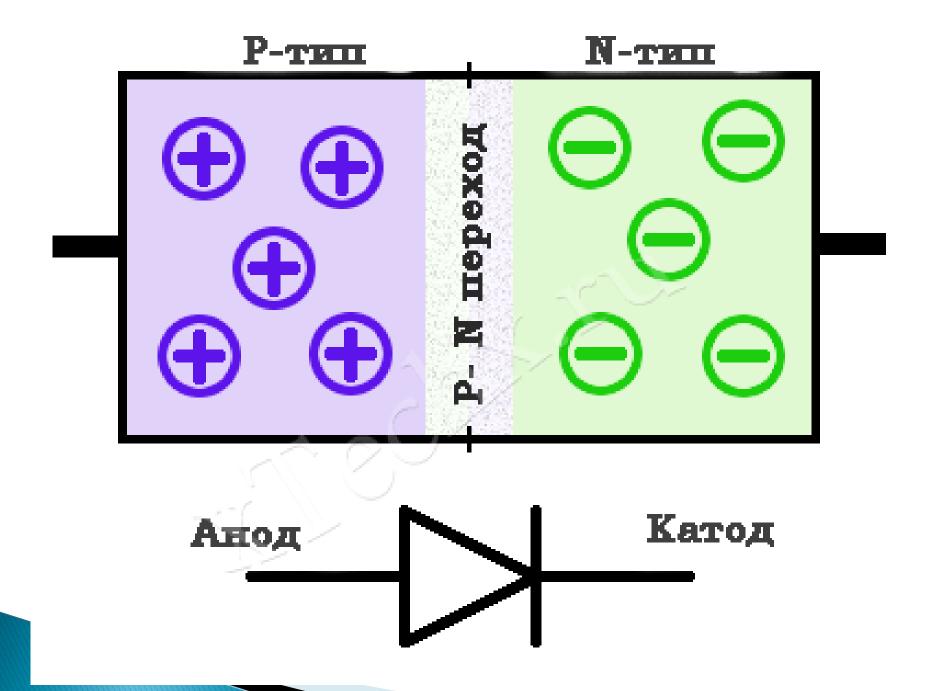
# Оптрон

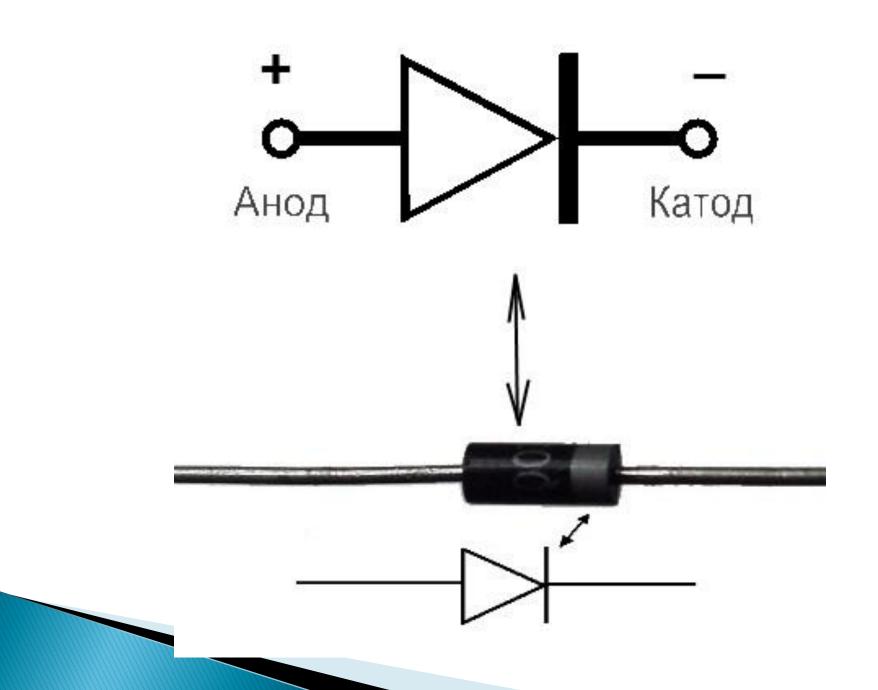




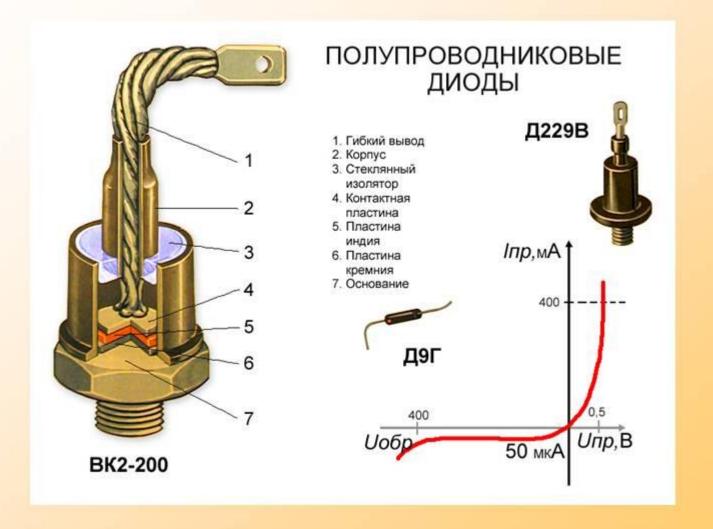
Зависимость уд. сопротивления полупроводников от температуры







# Полупроводниковый диод



### СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ