



ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

ЛЕКЦИЯ № 11

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

- Механизмы электропроводности.
- Измерения электропроводности, объемная и поверхностная электропроводность.
- Эмиссия: термоэлектронная, автоэлектронная, фотоэлектронная, электровзрывная.
- Электропроводность газов.
- Электропроводность жидкостей.
- Электропроводность твердых тел.
- Зависимость электропроводности от разных факторов.

ВОЛНОВАЯ МЕХАНИКА СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Длина волны де Бройля $\lambda = \frac{h}{p}$

p – импульс частицы, h – постоянная Планка ($h=6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad \hbar = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$$

Уравнение Шредингера для описания волн де Бройля:

$$\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - V(x)] \Psi(x) = 0.$$

$\Psi(x)$ – волновая функция электрона;

E – кинетическая энергия электрона;

$V(x)$ – потенциальная энергия электрона;

m – масса электрона.

Функция плотности
вероятности

$$|\Psi|^2 dV$$

определяет вероятность существования
частицы, описываемой волновой
функцией Ψ в объеме dV

Плотность заряда

$$-e|\Psi|^2$$

e – заряд электрона

Между импульсом частицы и волновым вектором существует соотношение:

$$p = \hbar k.$$

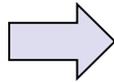
Кинетическая энергия свободного электрона

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

m – масса электрона в свободном пространстве.

СТАТИСТИКА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Функция распределения



функция, которая в условиях термодинамического равновесия при заданной температуре T пропорциональна вероятности того, что некоторая частица занимает определенный энергетический уровень E .

Функция распределения Максвелла – Больцмана (не квантовые системы):

$$f(E, T) = C e^{-\frac{E}{kT}}$$

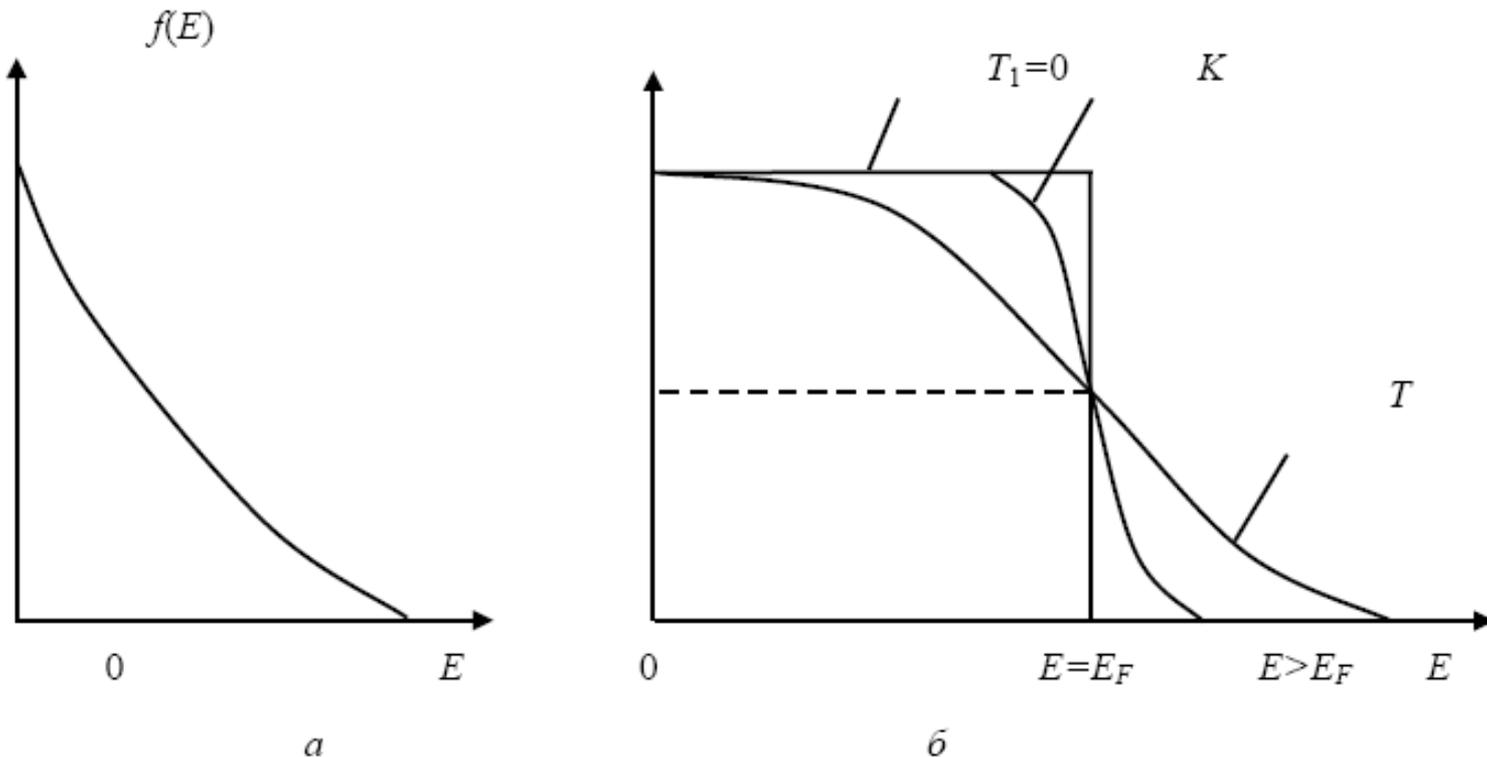
k – постоянная Больцмана, T – температура, C – некоторая величина, постоянная для определенного полупроводника.

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$$

Распределение Ферми – Дирака

$$f(E, T) = \left[1 + e^{\frac{E - E_F}{kT}} \right]^{-1}$$

Функция распределения Ферми – Дирака определяет вероятность заполнения электроном состояния с энергией E в условиях термодинамического равновесия.



Функции распределения Максвелла-Больцмана (а) и Ферми-Дирака (б)

Параметр E_F называется *уровнем Ферми*, который является характеристической величиной систем электронов и дырок, и для каждого полупроводника имеет вполне определенное значение.

При $E = E_F$ значение $f = 1/2$

уровень Ферми соответствует энергии такого квантового состояния, вероятность заполнения которого равна 1/2.

Концентрация электронов n , энергия которых заключена в интервале от E_c до бесконечности:

$$n = \int_{E_c}^{\infty} N(E) f(E, T) dE$$

Точное решение дает

$$n = N_c e^{-\frac{E_c - E_F}{kT}}$$

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

Концентрация дырок $p = \int_{-\infty}^{E_F} N(E)[1 - f(E, T)]dE,$

$$p = N_V e^{-\frac{E_F - E_V}{kT}},$$

где $N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_p kT}{h^2} \right)^{3/2},$

N_C и N_V – эффективная плотность состояний, которая определяет предел заполнения энергетических уровней вблизи дна зоны проводимости и вблизи потолка валентной зоны соответственно.

Ширина запрещенной зоны $E_g = E_C - E_V$

$$np = \sqrt{N_C N_V} e^{-\frac{E_g}{2kT}}.$$

при неизменной температуре произведение концентраций – величина постоянная

В собственном полупроводнике число возбужденных электронов в зоне проводимости точно равно числу дырок, оставшихся в валентной зоне.

Собственная концентрация : $n_i = \sqrt{N_C N_V} e^{-\frac{E_g}{2kT}}$.

Переходя от энергии в электрон-вольтах к потенциалу в вольтах и учитывая, что электростатический потенциал полупроводника $\varphi_E = (\varphi_C + \varphi_V)/2$ отношение концентраций можно записать в виде

$$\frac{n}{p} = e^{-\frac{(\varphi_E - \varphi_F)}{\varphi_T}}.$$

Подставив в левую часть $p = n_i^2 / n$

и прологарифмировав обе части, уровень Ферми запишем через **концентрацию свободных электронов:**

$$\varphi_F = \varphi_E + \varphi_T \ln(p / n_i).$$

химический
потенциал

Подставив в левую часть $n = n_i^2 / p$

уровень Ферми через **концентрацию дырок:** $\varphi_F = \varphi_E - \varphi_T \ln(p / n_i).$

Уровень Ферми является суммой электрического и химического потенциалов полупроводника.

Уровень Ферми одинаков во всех частях равновесной системы, какой бы разнородной она не была.

$$\varphi_F = const,$$
$$grad(\varphi_F) = 0$$

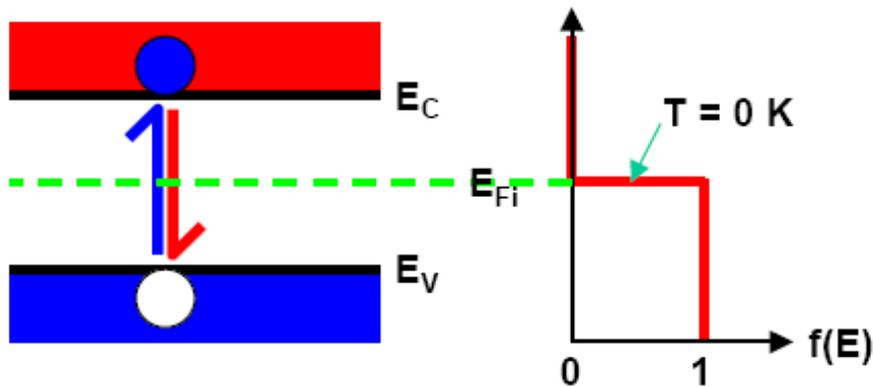
Если концентрация электронов изменяется с координатой, то возникает электрическое поле

$$E = \varphi_T \frac{\partial n / \partial x}{n}.$$

Если полупроводник легирован неоднородно, то возникающее под действием градиента концентраций движение носителей заряда уравнивается внутренним электрическим полем. Такое поле называется встроенным, а возникающее при этом равновесие называют *больцмановским*.

Semiconductors

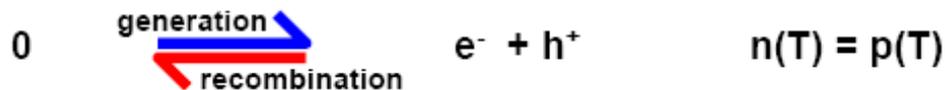
Charge Carriers in Intrinsic Semiconductors



$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_{Fi}}{kT}}}$$

E_{Fi} : fermi-level for intrinsic semiconductor

- thermal equilibrium



- intrinsic charge carrier concentration n_i

$$n_i = n = p$$

n : (mobile) electrons in the conduction band

p : (mobile) holes in the valence band

Semiconductors

Charge Carrier Concentration and Fermi Level

- electron concentration n (conduction band)

$$n = N_C \cdot e^{\frac{-(E_C - E_{Fi})}{kT}}$$

$$N_C = 2 \cdot \left(\frac{2\pi \cdot m_n^* \cdot kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

- hole concentration p (valence band)

$$p = N_V \cdot e^{\frac{-(E_{Fi} - E_V)}{kT}}$$

$$N_V = 2 \cdot \left(\frac{2\pi \cdot m_p^* \cdot kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

- intrinsic charge carrier concentration n_i

$$n_i = N_{eff} \cdot e^{\frac{-E_g}{2kT}}$$

$$N_{eff} = \sqrt{N_C \cdot N_V}$$

- fermi level in an intrinsic semiconductor

$$E_{Fi} = E_V + \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} kT \cdot \ln \frac{m_p^*}{m_n^*} \quad \text{with } E_g = E_C - E_V \quad \text{for } m_p^* = m_n^*$$

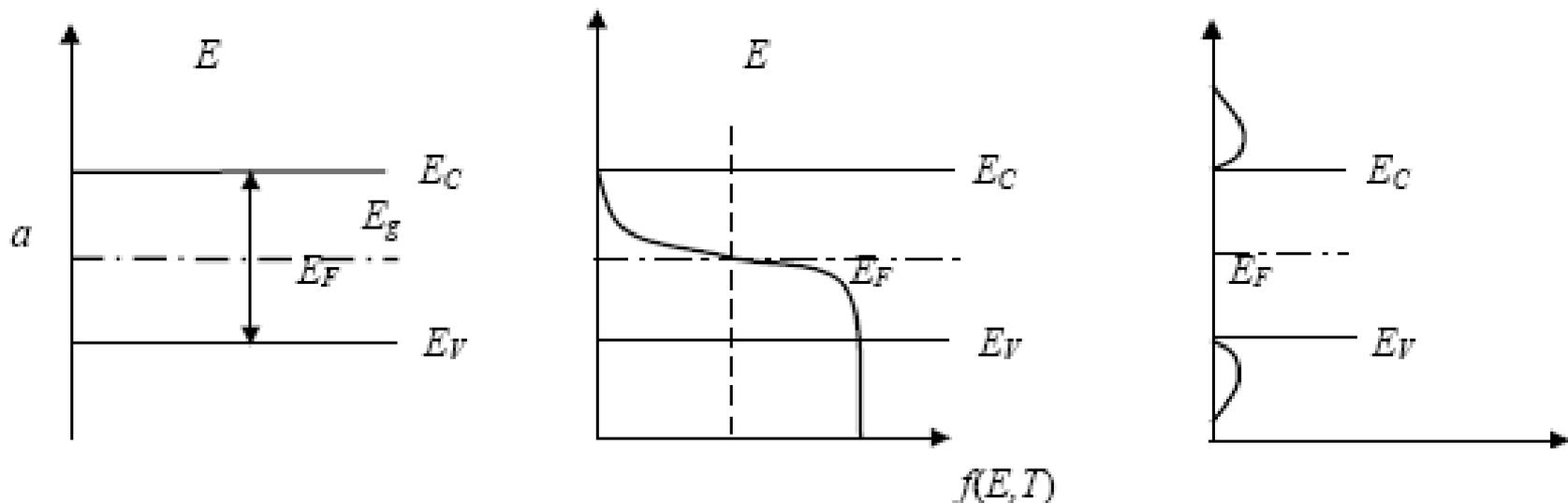
$$E_{Fi} = E_V + \frac{1}{2} E_g$$

ЗОННАЯ СТРУКТУРА СОБСТВЕННЫХ И ПРИМЕСНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В собственном полупроводнике число возбужденных электронов в зоне проводимости точно равно числу дырок, оставшихся в валентной зоне.

$$E_F = E_i = \frac{1}{2}(E_C - E_V) + \frac{1}{2}kT \ln \frac{N_C}{N_V}.$$

В собственном полупроводнике уровень Ферми расположен около середины запрещенной зоны.



Зонная диаграмма, функция распределения Ферми-Дирака и концентрация носителей в собственном полупроводнике

Электропроводность собственного полупроводника обеспечивается за счет свободных носителей заряда, электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне.

Полупроводник (кремний, IV группа), легированный *донорной* примесью (фосфор, V группа).

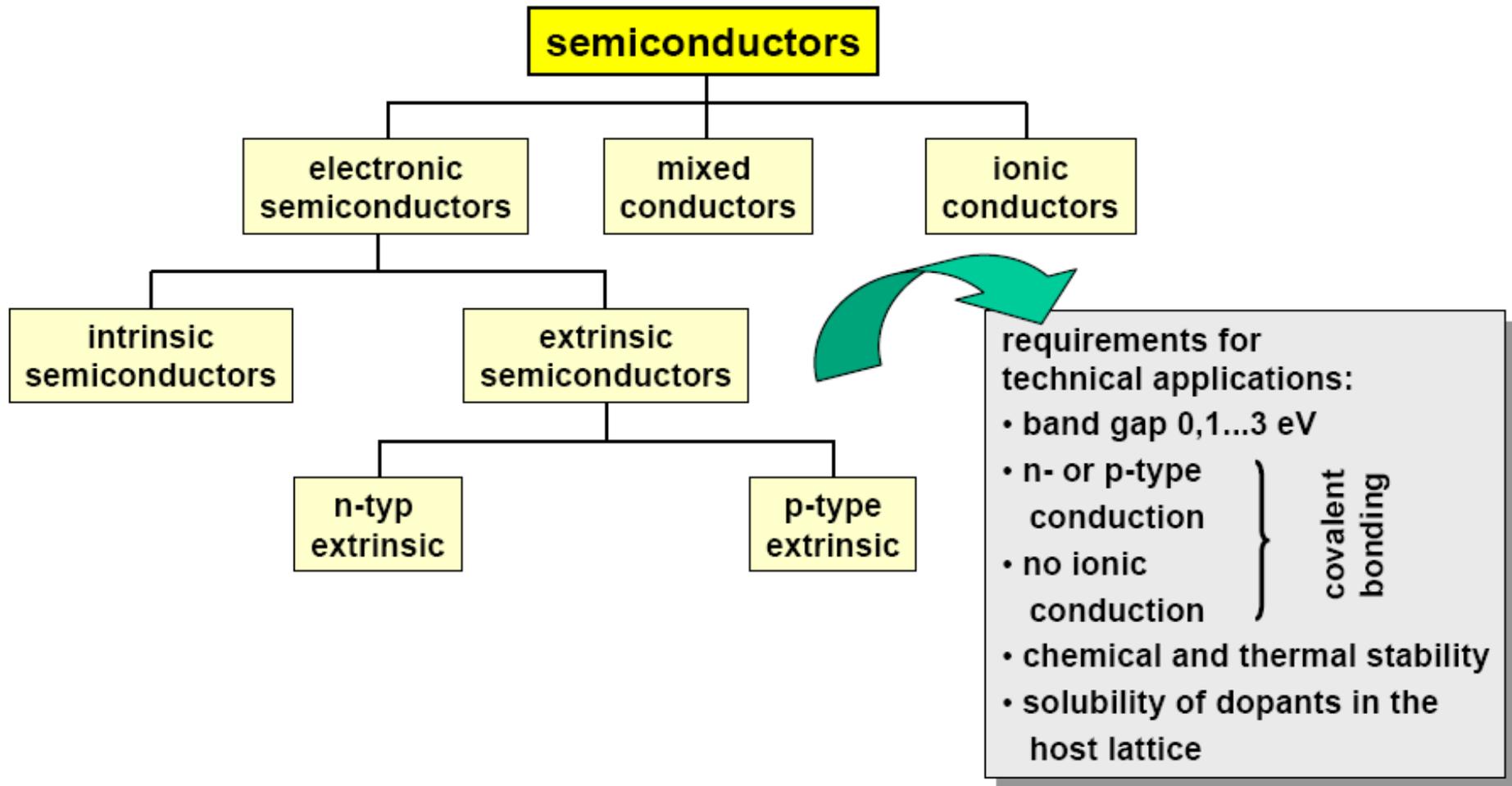
Разрешенные уровни энергии донорной примеси располагаются в запрещенной зоне вблизи дна зоны проводимости.

Четыре внешних валентных электрона атома кремния образуют с четырьмя валентными электронами атома фосфора ковалентные связи, а пятый электрон атома фосфора оказывается не задействован в связи.

Он легко покидает внешнюю валентную оболочку и переходит в зону проводимости, становясь при этом свободным носителем заряда. При этом в запрещенной зоне полупроводника остается положительно заряженный ион донора.

Энергия ионизации атомов донорной примеси составляет сотые доли электрон-вольт, и уже при комнатной температуре все атомы примеси ионизированы.

Semiconductors Classification



Semiconductors

Elemental Semiconductors and Dopants

period	group						band gap E_g / eV of different semiconductors		
	II	III	IV	V	VI	VII		T = 0 K	T = 300 K
2	Be	B	C	N	O	F	Si	1,17	1,11
3	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ge	0,74	0,68
4	Ca Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	GaAs	1,52	1,38
5	Sr Cd	In	Sn	Sb	Te	I	InAs	0,36	0,35
							InSb	0,23	0,18
							CdS	2,58	2,42
							CdTe	1,61	1,45
							ZnO	3,44	3,20

<p style="text-align: center;">- dopants for Si and Ge</p>
--

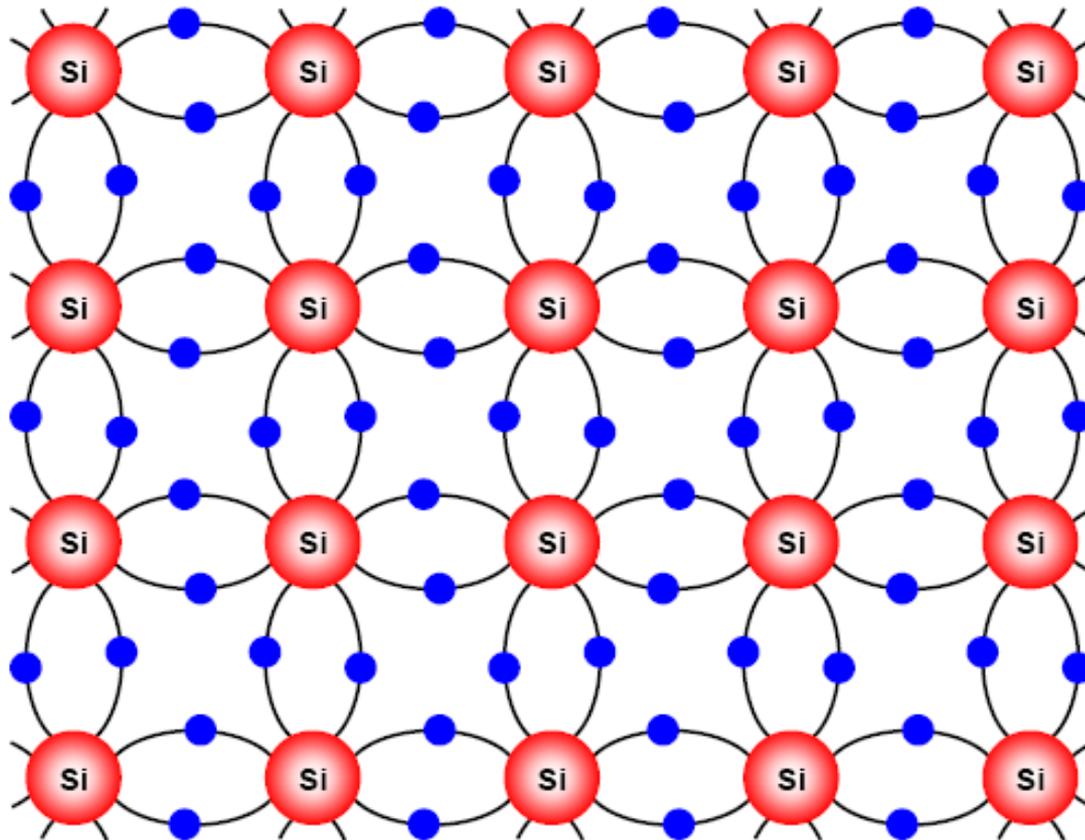
Semiconductors

Properties of Elemental and Compound Semiconductors

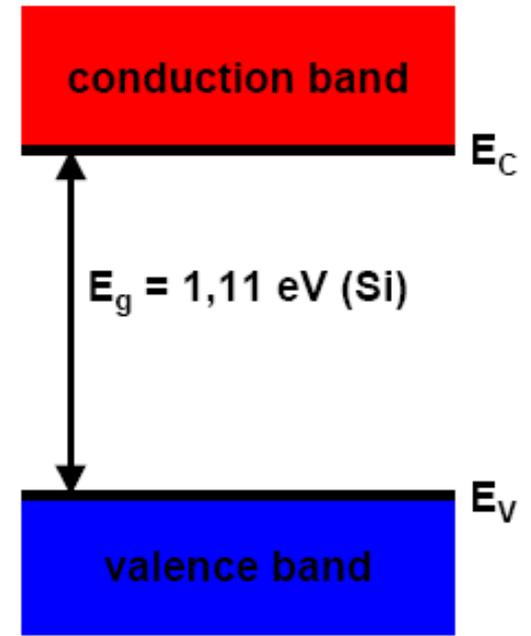
<i>Material</i>	<i>Band Gap</i> (eV)	<i>Electrical</i> <i>Conductivity</i> [[$\Omega\text{-m}$] ⁻¹]	<i>Electron Mobility</i> (m ² /V-s)	<i>Hole Mobility</i> (m ² /V-s)
Elemental				
Si	1.11	4×10^{-4}	0.14	0.05
Ge	0.67	2.2	0.38	0.18
III-V Compounds				
GaP	2.25	—	0.05	0.002
GaAs	1.42	10^{-6}	0.85	0.45
InSb	0.17	2×10^4	7.7	0.07
II-VI Compounds				
CdS	2.40	—	0.03	—
ZnTe	2.26	—	0.03	0.01

Semiconductors

Electrical Conduction in Intrinsic Silicon at $T = 0$ K



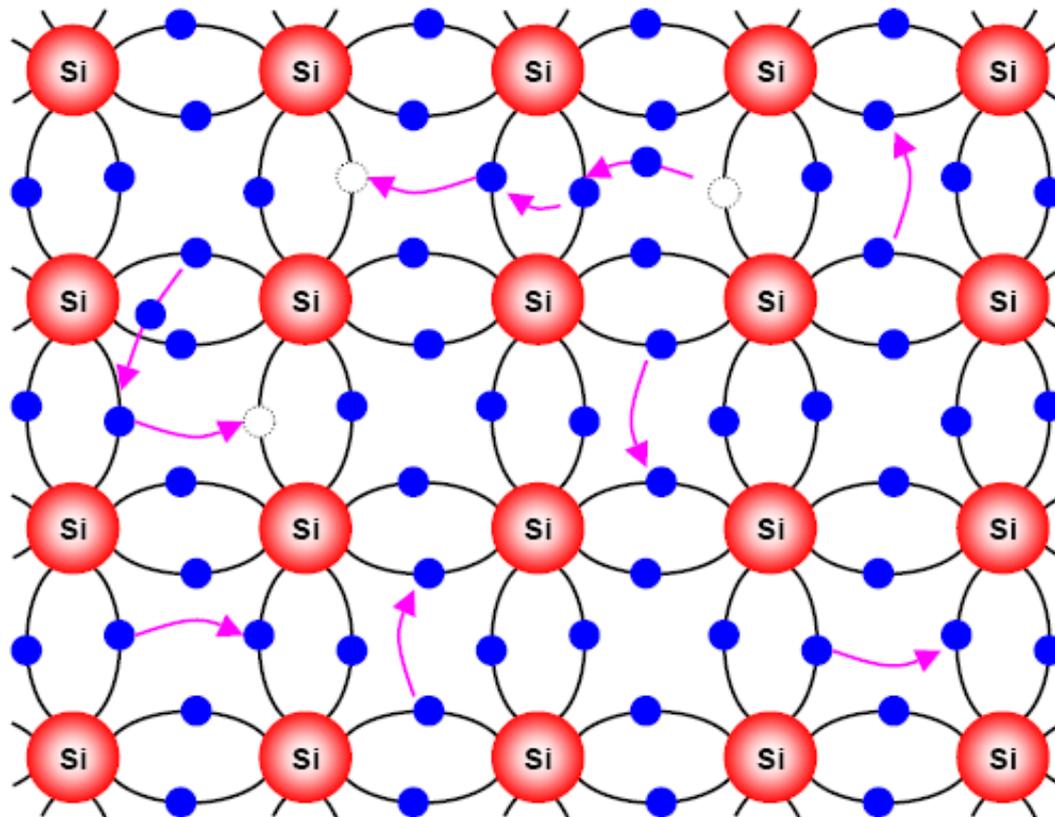
band structure



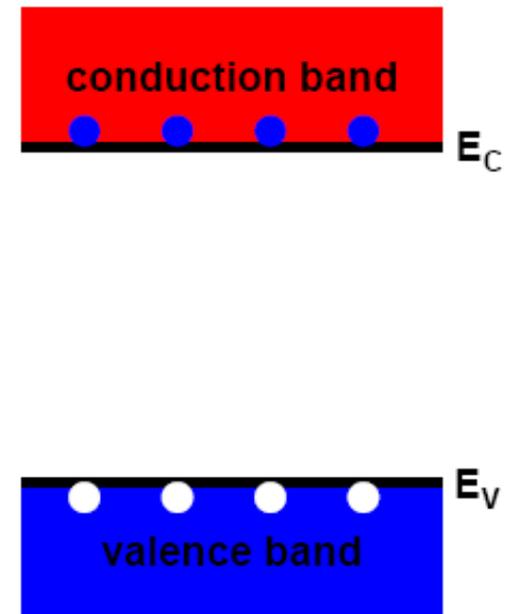
Si^{4+} (Ge^{4+}): 4 outer electrons (sp^3 -hybride) \rightarrow no electrons in the conduction band*

Semiconductors

Electrical Conduction in Intrinsic Silicon at $T > 0$ K



band structure



charge carriers at $T > 0$ K



- (mobile) electrons in the conduction band
- (mobile) holes in the valence band

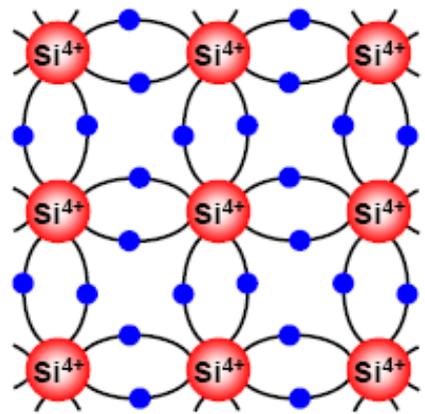
Semiconductors

Intrinsic and Extrinsic (n- and p-Type) Semiconductors

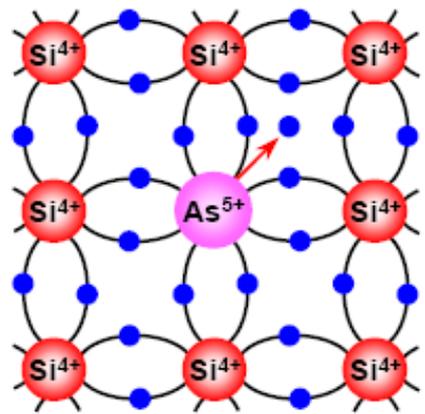
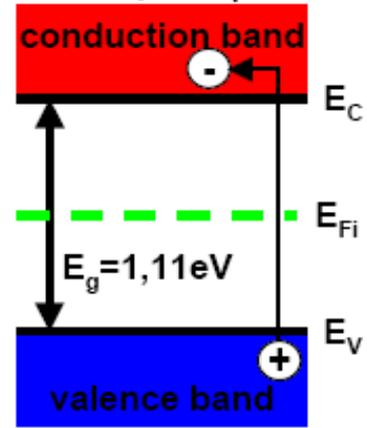
intrinsic semiconductor

extrinsic n-type (donor-doped)

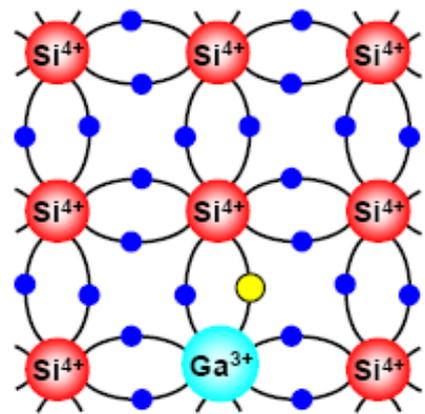
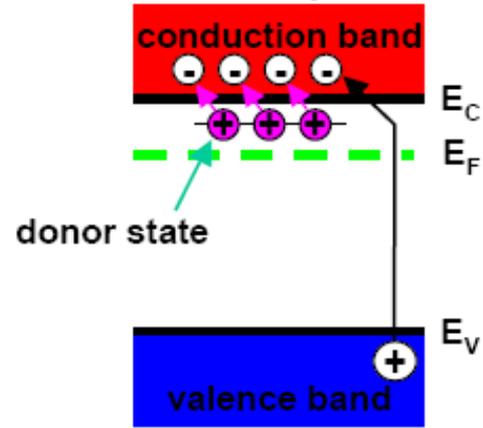
extrinsic p-type (acceptor-doped)



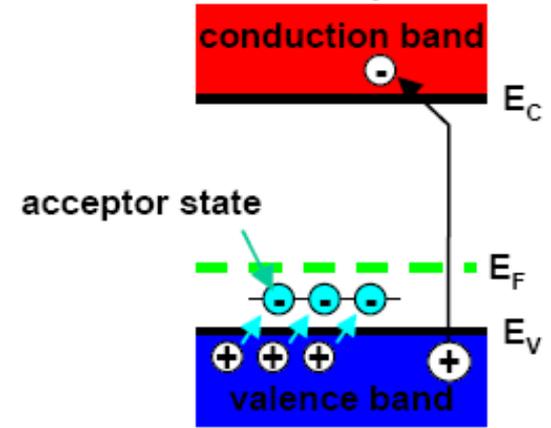
$$n = p = n_i$$



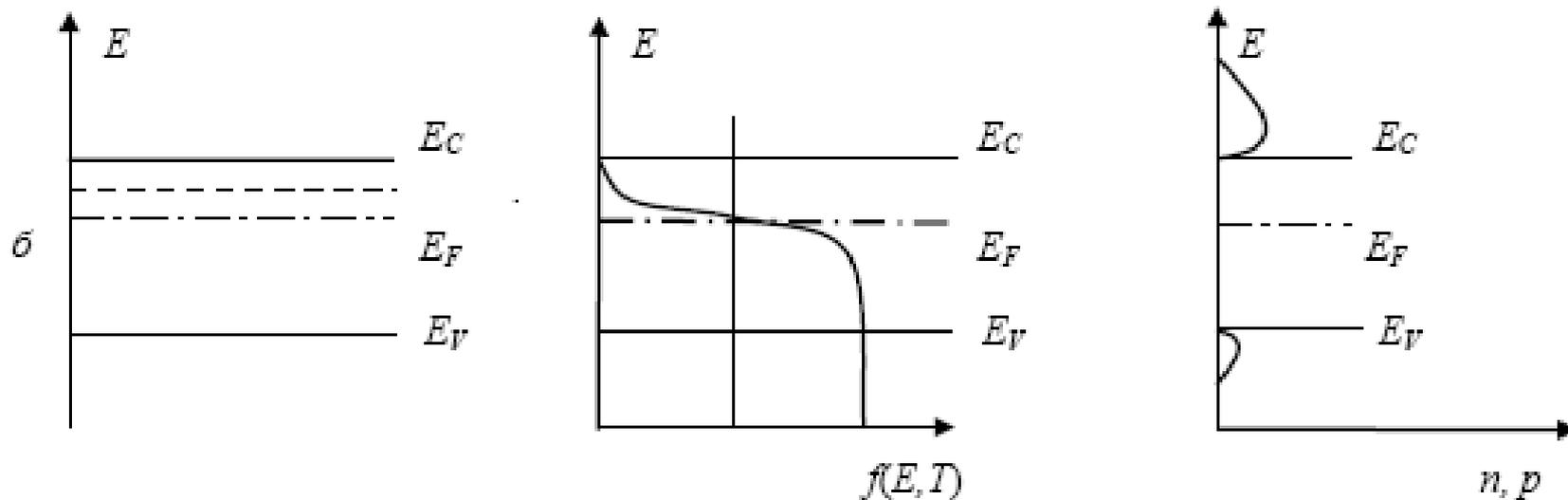
$$n \gg p$$



$$n \ll p$$



Полупроводник, где основными носителями заряда являются электроны, называется *полупроводником n-типа*.



Зонная диаграмма, функция распределения Ферми-Дирака и концентрация носителей в полупроводнике n-типа

В 1 см^3 вещества количество атомов составляет $N \approx 1 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$. Концентрация собственных носителей в кремнии составляет $n_i = 1,1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Допустим, что в кремний введена донорная примесь, число атомов которой составляет 10^{-3} от общего числа атомов исходного полупроводника. Получим $N_D = 1 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{18}$. Все эти атомы будут ионизированы, что приведет к образованию свободных электронов $n_0 = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Введение одной тысячной доли примеси от количества основного вещества может привести к увеличению свободных носителей заряда, участвующих в электропроводности, в $1 \cdot 10^{18} / 1,1 \cdot 10^{10} \approx 1 \cdot 10^8$ раз.

Для **кремния** в качестве акцепторной примеси используют элементы третьей группы, например **бор**.

Разрешенные уровни энергии **акцепторной примеси** располагаются в запрещенной зоне вблизи потолка валентной зоны.

Для завершения ковалентной связи примесный атом бора к трем внешним валентным электронам присоединяет электрон от атома кремния.

Электрон легко покидает внешнюю валентную оболочку кремния и переходит из валентной зоны в запрещенную зону на внешний валентный уровень акцепторной примеси.

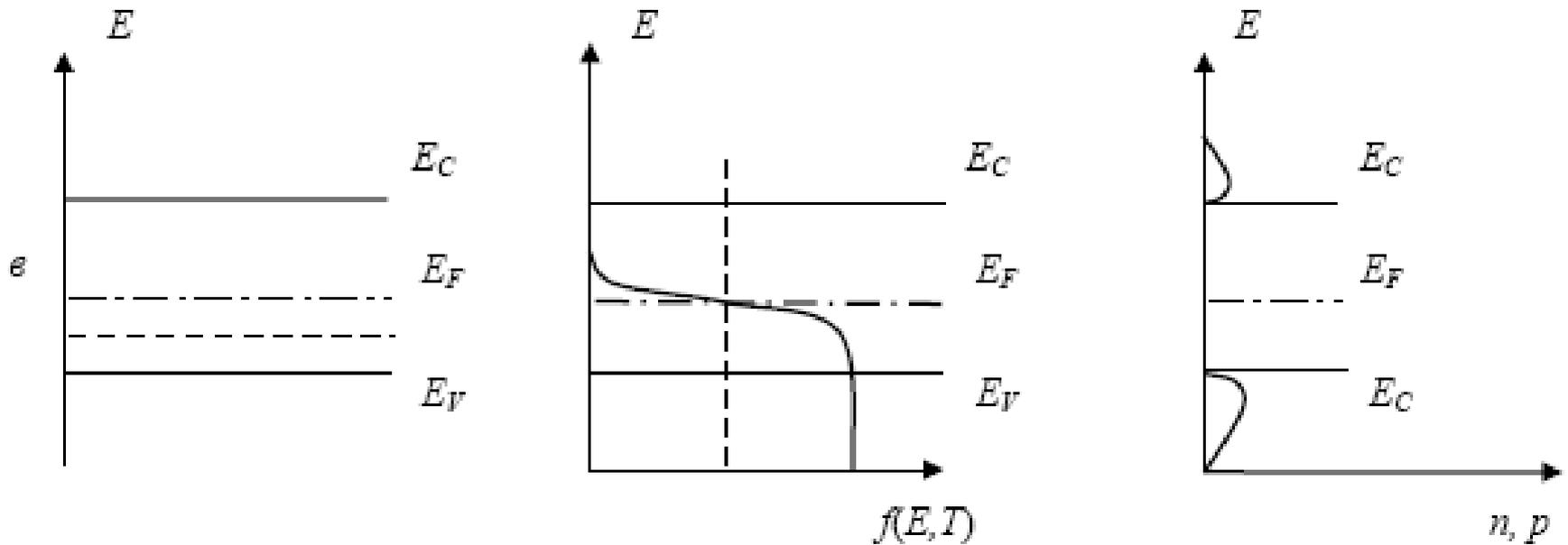


В валентной зоне остается нескомпенсированный положительный заряд – дырка, а в запрещенной зоне образуется отрицательно заряженный ион акцептора.

Дырка – подвижный носитель заряда, перемещение которого является следствием перемещения электронов в валентной зоне.

Полупроводник, где основными носителями заряда являются дырки, называется *полупроводником p-типа*.

Энергия ионизации атомов акцепторов также составляет сотые доли электрон-вольт, и уже при комнатной температуре все атомы примеси ионизированы.

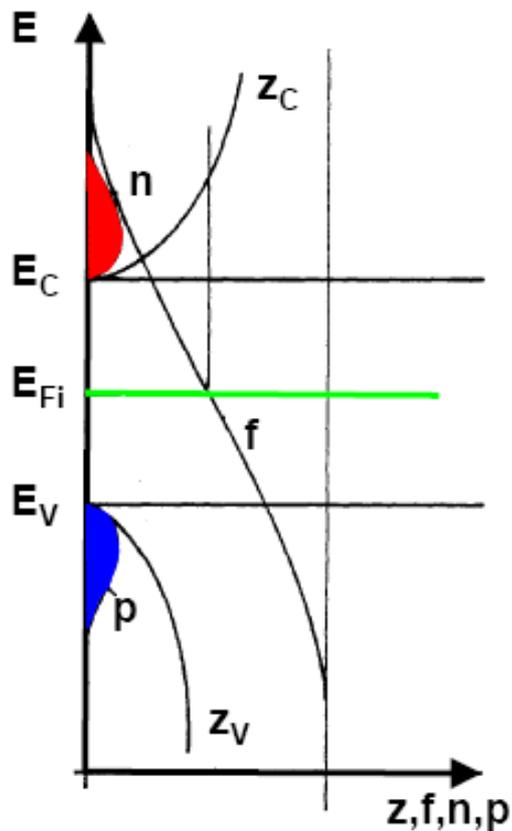


Зонная диаграмма, функция распределения Ферми-Дирака и концентрация носителей в полупроводнике p-типа

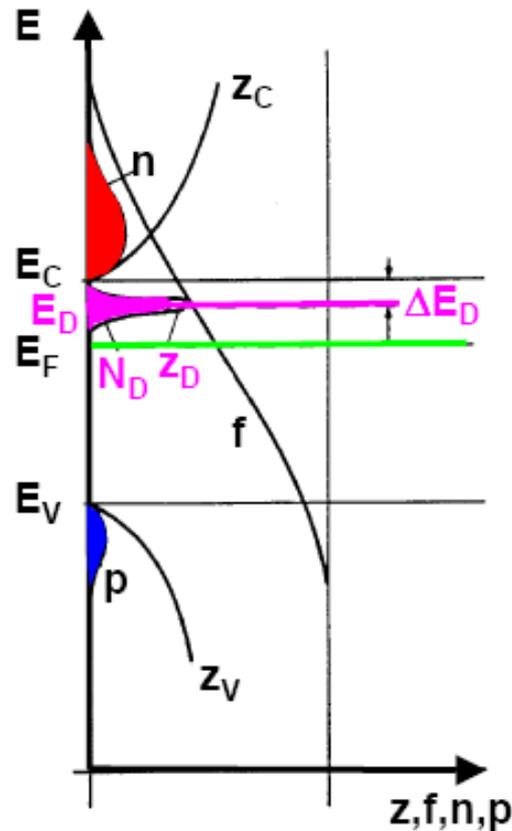
Semiconductors

Distribution Function $f(E)$, Density of States $z(E)$ and filled Electron States

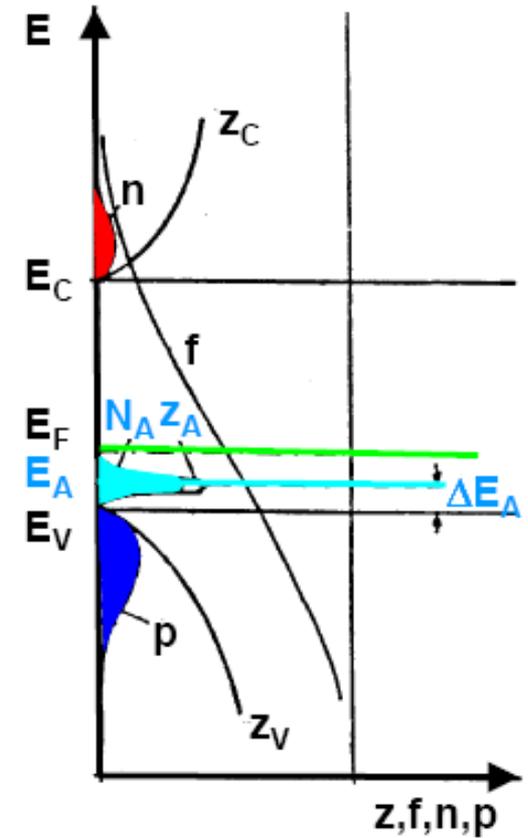
intrinsic
 $n = p$



n-type (donor-doped)
 $n \gg p$



p-type (acceptor-doped)
 $p \gg n$



Semiconductors

Donors and Acceptors

donors

excitation from a donor state generates an electron in the conduction band

ionisation energy*:

$$\Delta E_D = \frac{m_n^* \cdot e_0^4}{2 \cdot (4\pi \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \hbar)^2}$$

in Si: P	$\Delta E_D = 45 \text{ meV}$
Sb	$\Delta E_D = 39 \text{ meV}$
As	$\Delta E_D = 54 \text{ meV}$

acceptors

excitation from an acceptor state generates a hole in the valence band

ionisation energy*:

$$\Delta E_A = \frac{m_p^* \cdot e_0^4}{2 \cdot (4\pi \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \hbar)^2}$$

in Si: B	$\Delta E_A = 45 \text{ meV}$
Al	$\Delta E_A = 67 \text{ meV}$
Ga	$\Delta E_A = 72 \text{ meV}$

* calculation using the hydrogen model $\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \text{e}^- \Rightarrow$

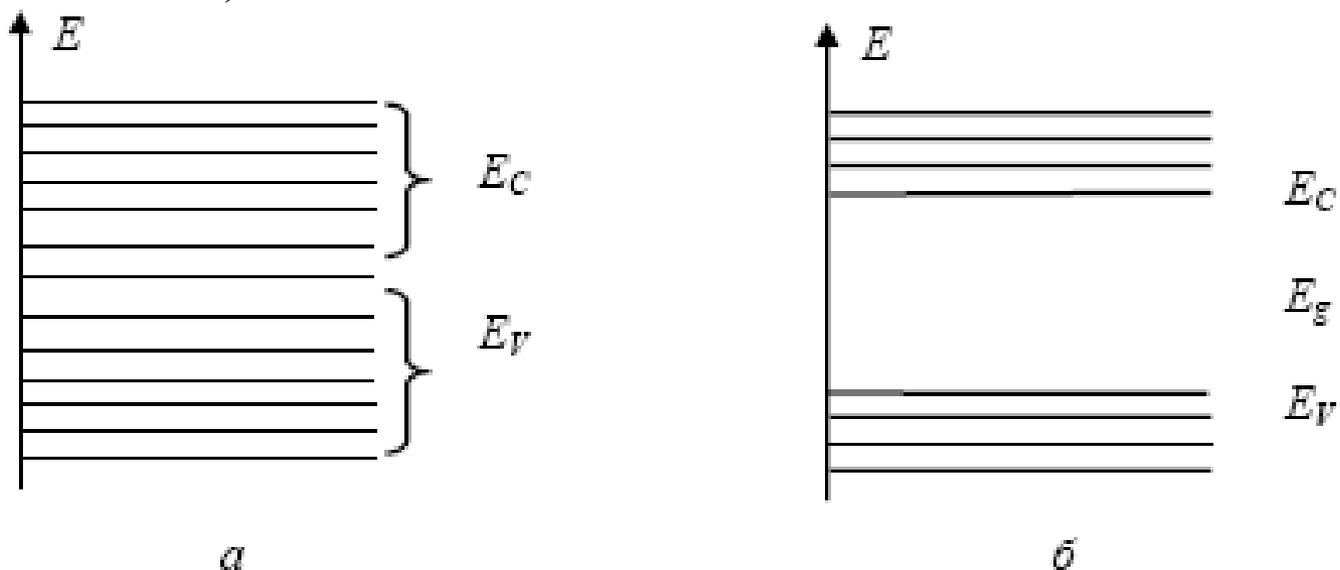
$$\Delta E_{\text{Ion}} = \frac{m_0 \cdot e_0^4}{2 \cdot (4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \hbar)^2} = 13,6 \text{ eV}$$

Значения собственных концентраций свободных носителей заряда

Параметры	Полупроводник			
	InSb	Ge	Si	GaAs
Ширина запрещенной зоны E_g , эВ	0,17	0,72	1,1	1,4
Собственная концентрация n_i , см^{-3}	$1,3 \cdot 10^{16}$	$2,4 \cdot 10^{13}$	$1,1 \cdot 10^{10}$	$1,4 \cdot 10^7$
Подвижность электронов μ_n , $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	8	0,39	0,13	1
Подвижность дырочки μ_p , $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	0,07	0,19	0,05	0,04

ЗОННАЯ СТРУКТУРА МЕТАЛЛОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

У металлов зона проводимости непосредственно примыкает к валентной зоне. Это объясняется особенностью строения металлов: они имеют довольно редкое расположение атомов в кристаллической решетке (межъядерные расстояния большие).

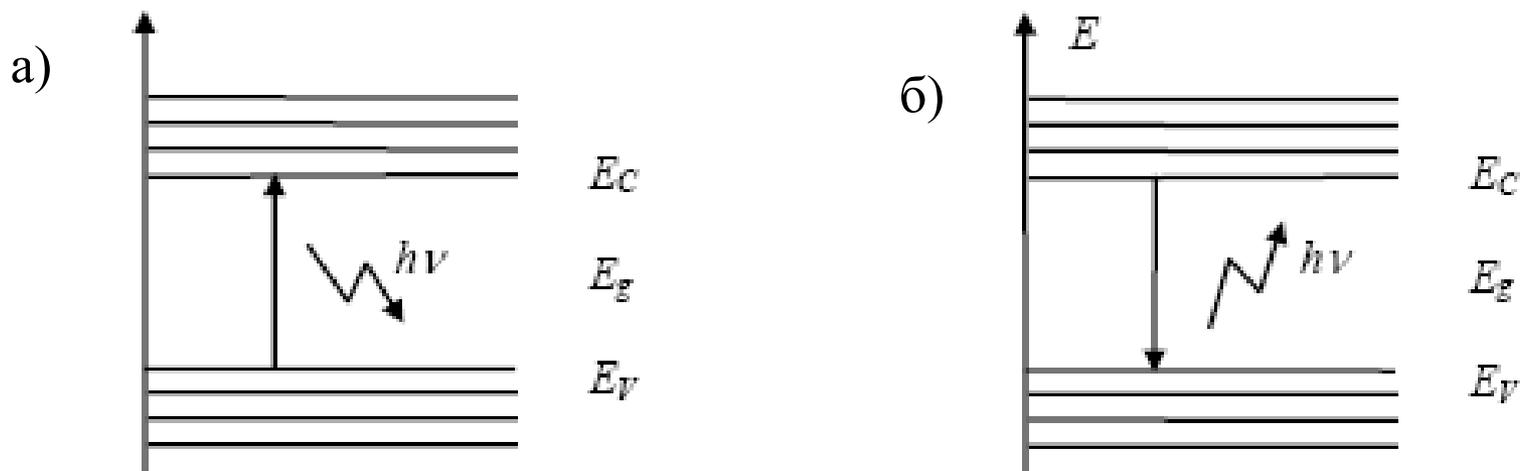


Зонная энергетическая структура металла (а) и диэлектрика (б)

ГЕНЕРАЦИЯ И РЕКОМБИНАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Генерация – процесс перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости

Процесс генерации сопровождается поглощением энергии.



Генерация и рекомбинация носителей заряда в полупроводнике

Рекомбинацией – процесс перехода электронов из зоны проводимости в валентную зону

Процесс рекомбинации сопровождается выделением энергии.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Электропроводность, или удельная проводимость твердых тел σ ($\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$), определяется строением кристаллической решетки и типами межатомных связей.

Электропроводность металлов и диэлектриков.

Ohm's law

$$V = IR$$

I - current (C/s) or (A)
(time rate of charge)
 V - applied voltage (V)
 R - resistance (Ω) or (V/A)

current density

$$J = \sigma E$$

J - current density (A/m^2)
 $J = I/A$

resistivity

$$\rho = \frac{RA}{l}$$

ρ - resistivity ($\Omega\cdot\text{m}$)
 l - distance (m)
 A - cross-section area (m^2)

electric field intensity

$$E = \frac{V}{l}$$

E - electric field intensity (V/m)

electrical conductivity

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

σ - conductivity ($\Omega\cdot\text{m}$)⁻¹ or (S/m)

Электропроводность полупроводников.

При наличии двух типов свободных носителей – электронов и дырок – проводимость полупроводника σ будет определяться суммой электронной σ_n и дырочной σ_p компонент проводимости:

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p$$

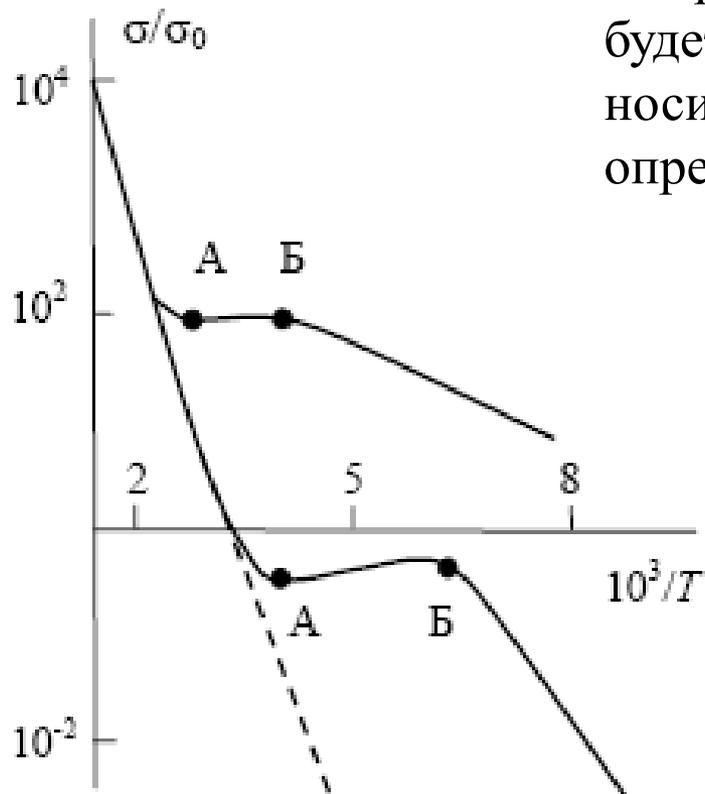
Величина электронной и дырочной компонент в полной проводимости:

$$\sigma_n = \mu_n n_0 q \quad \sigma_p = \mu_p p_0 q$$

где μ_n и μ_p – подвижности электронов и дырок соответственно.

Для полупроводника n -типа $\sigma = \sigma_n + \sigma_p = \sigma_n$

Температурная зависимость собственной проводимости полупроводников определяется температурной зависимостью собственной концентрации носителей.



Зависимость относительной удельной проводимости кремния от температуры,
 1 – собственный кремний,
 2, 3 – примесный

У примесных полупроводников проводимость будет определяться концентрацией свободных носителей, которая, в свою очередь, определяется уровнем легирования.

В рабочем диапазоне температур проводимость примесных полупроводников слабо зависит от концентрации носителей и определяется температурной зависимостью подвижности.

Величина, обратная удельной проводимости, называется *удельным сопротивлением* Ом·см :

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_n + \sigma_p} = \frac{1}{\sigma_n}$$

$$\rho = \frac{1}{\sigma_n} = \frac{1}{\mu_n n_0 q}$$

Electrical Conduction

Electron Concentration and Mobility as f(T)

material	concentration of charge carriers	mobility of charge carriers
metals	$n = \text{const}$	$\mu_n \sim T^{-a}$
semiconductors	$n \sim e^{\frac{-E_g^*}{2kT}}$	$\mu_n \sim T^{-a}$
Insulators	$\left\{ \begin{array}{l} n \sim e^{\frac{-E_g}{2kT}} \\ N_{\text{ion}} = \text{const} \end{array} \right.$	$\mu_n \sim T^{-a} \text{ or } \mu_n \sim e^{-\frac{A}{T}}$ $\mu_{\text{ion}} \sim e^{-\frac{B}{T}}$

* band gap $E_g \leq 100 kT$ at 25 °C ($kT = 0,025 \text{ eV}$ at 25 °C)

Дрейф носителей заряда в полупроводниках.

Движение носителей заряда в полупроводниках обусловлено двумя процессами: дрейфом под действием градиента электрического потенциала и диффузией под действием градиента концентрации.

Направленное движение свободных носителей заряда в полупроводниках под действием электрического поля называется *дрейфом*.

В электрическом поле E на электрон (или дырку) действует сила

$$F = eE$$

e – заряд электрона, E – напряженность электрического поля.

Под действием этой силы носитель набирает ускорение

$$a = \frac{F}{m} = \frac{eE}{m}$$

m – масса носителя.

Двигаясь без столкновений, носитель за время t приобретает скорость в направлении поля

$$v = at = \frac{eE}{m}t$$

Следовательно, средняя скорость v , приобретаемая носителем, равняется произведению ускорения на среднее время между столкновениями τ_0 :

$$v = \frac{e\tau_0}{m} E$$

Коэффициент пропорциональности $\mu = \frac{e\tau_0}{m}$ – подвижность



$$v = \mu E$$

Единица измерения подвижности μ – квадратный метр на вольт-секунду, $\text{м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Плотность дрейфового тока электронов $j_{dn} = env = en\mu_n E$

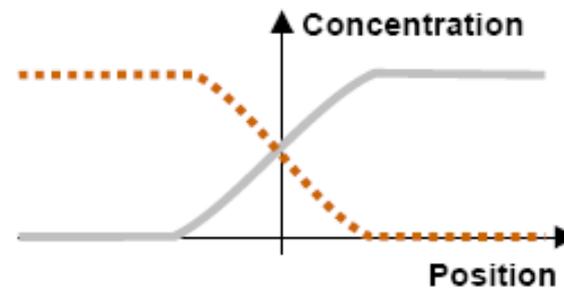
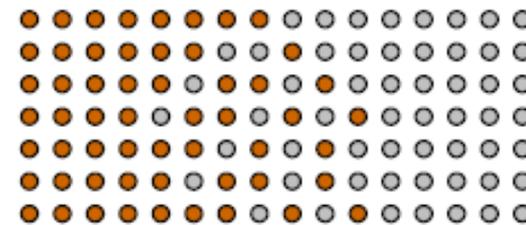
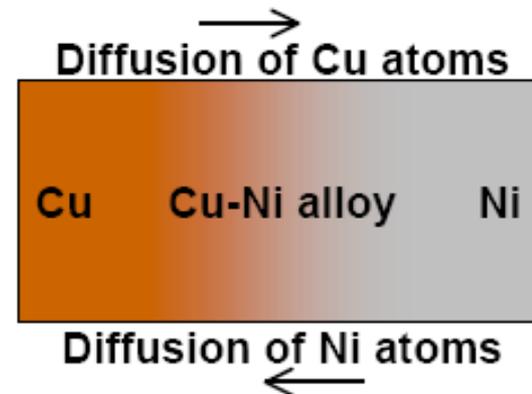
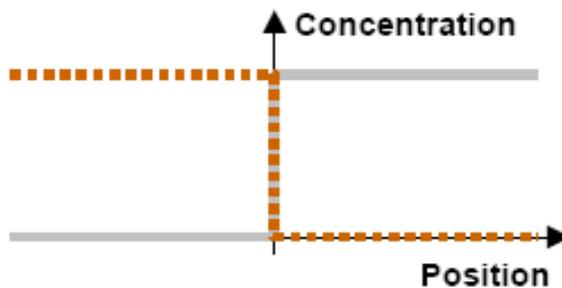
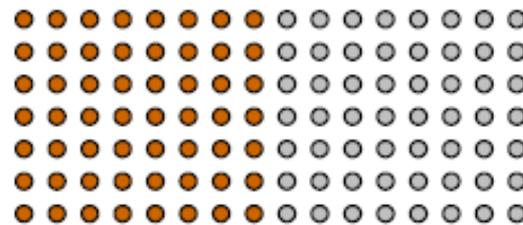
n – концентрация свободных электронов

Поскольку электроны и дырки несут разноименные заряды и дрейфуют под действием поля в разных направлениях, суммарная плотность дрейфового тока

$$j_d = j_{dn} + j_{dp} = en\mu_n E + ep\mu_p E$$

Diffusion

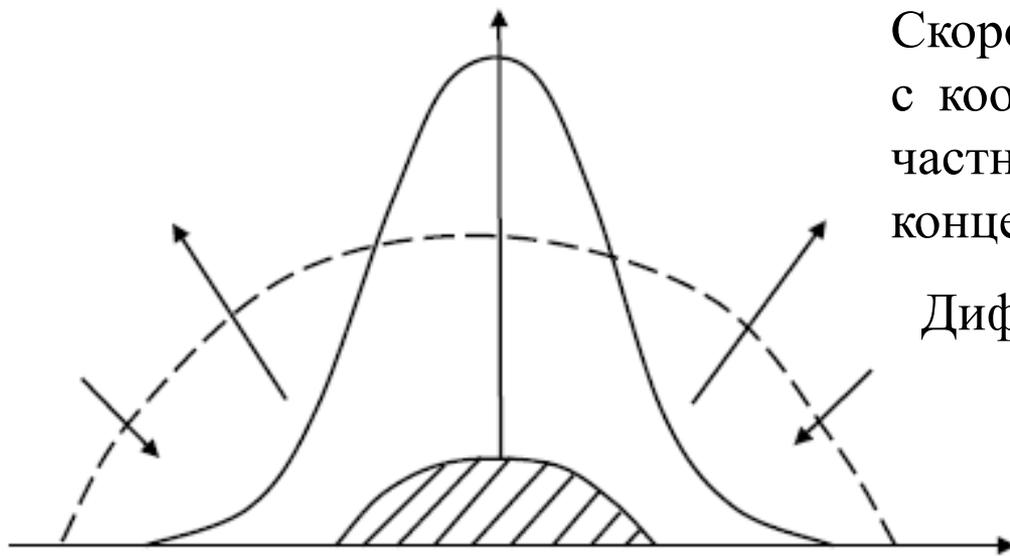
Cu-Ni Interdiffusion at high Temperature



ДИФФУЗИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Явление диффузии – от латинского *diffusio* (разлитие) – характерно не только для жидкостей и газов, но и для твердых тел.

Процесс диффузии есть прямое следствие хаотического теплового движения частиц.



Распределение молекул одеколона над каплей

Скорость изменения концентрации n с координатой x представляет собой частную производную от концентрации по координате $\partial n / \partial x$.

Диффузионный поток

$$J = -D \frac{\partial n}{\partial x}$$

D – коэффициент диффузии.

$$|D| = \text{м}^2/\text{с}.$$

Чем меньше длина свободного пробега l , тем медленнее будут диффундировать молекулы, тем меньше будет коэффициент диффузии D .

Коэффициент диффузии будет увеличиваться с ростом тепловой скорости движения молекул v_T

D зависит от времени между столкновениями τ_0 ($\tau_0 = l / v_T$)

$$D = \frac{1}{3} l v_T$$

Плотность *диффузионного тока*

$$j_{\text{дифн}} = e\Pi = -eD \frac{\partial n}{\partial x}$$

Если заряд отрицательный (электроны), то, хотя поток электронов будет направлен в сторону убывания концентрации, диффузионный ток будет направлен в противоположную сторону – в сторону возрастания концентрации. Для дырок диффузионный ток направлен в ту же сторону, что и поток дырок.

Чтобы вычислить диффузионный ток, необходимо знать коэффициенты диффузии электронов и дырок D_n и D_p .

$$D = \frac{1}{3} v_T^2 \tau_0$$

Вычислим значение тепловой скорости. Оно легко вычисляется из средней энергии теплового движения, равной $3/2 kT$, и кинетической энергии частицы, равной $mv^2/2$. Приравняв эти величины, получим

$$v_T = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

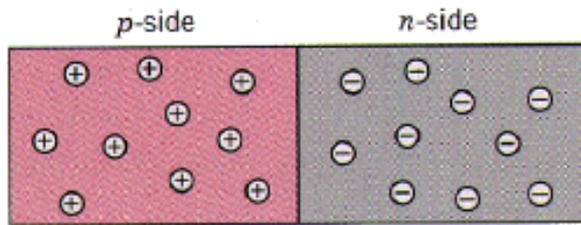
$$D = \frac{1}{3} v_T^2 \tau_0 = \frac{kT}{m} \tau_0$$

Используя выражение для подвижности носителей заряда, получаем

$$D = \frac{kT}{e} \mu$$

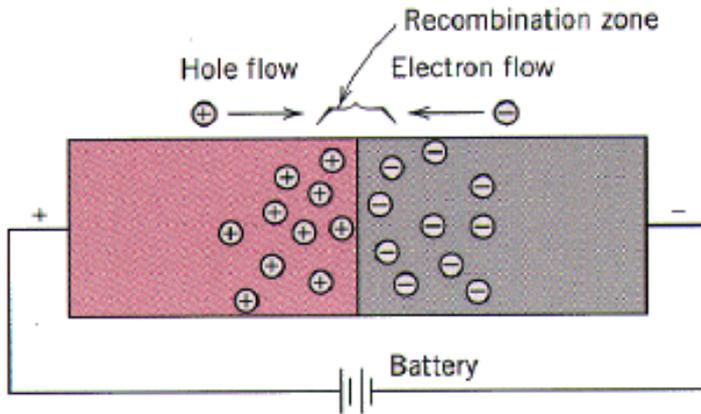
процессу диффузии носителей заряда и направленному движению частиц под действием электрического поля мешает одно и то же: столкновения частиц, происходящие через среднее время τ_0 , при средней тепловой скорости частиц v_T .

p-n Rectifying Junction

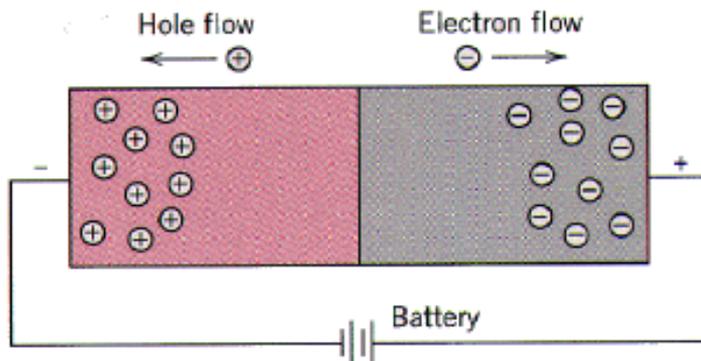


electron /hole distribution for:

no electrical potential

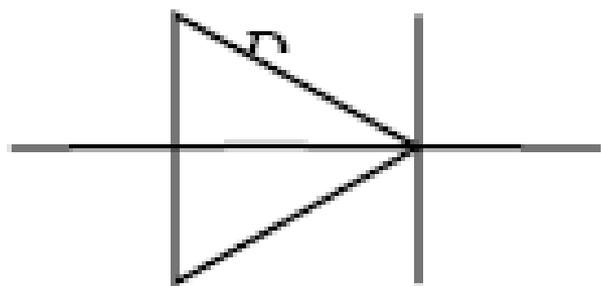


forward bias

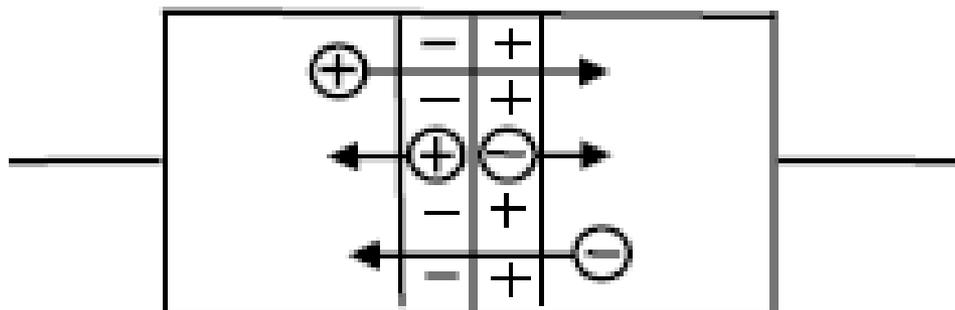


reverse bias

Условное обозначение (а) и структура (б) полупроводникового диода



a



б