

Лекция 3

Тема лекции: Зонная структура полупроводников

Цель лекции:

Ознакомление с физическими принципами функционирования электропроводящих зондов, применяемых в зондовой микроскопии и наноэлектронике, а также рассмотреть понятие зонной структуры полупроводников как фундаментальной основы для понимания проводящих свойств зондов и исследуемых материалов.

Основные вопросы:

1. Влияние зонной структуры на работу электропроводящих зондов.
2. Современные направления развития
3. Колебательная спектроскопия (ИК- и КР-спектры).
4. Современные тенденции и автоматизация анализа.
5. Комплементарность методов

Краткие тезисы:

Согласно постулатам Бора энергетические уровни для электронов в изолированном атоме имеют дискретные значения. Твердое тело представляет собой ансамбль отдельных атомов, химическая связь между которыми объединяет их в кристаллическую решетку. Если твердое тело состоит из N атомов, то энергетические уровни оказываются N кратно вырожденными. Электрическое поле ядер, или остовов атомов, выступает как возмущение, снимающее это вырождение. Дискретные моноэнергетические уровни атомов, составляющие твердое тело, расщепляются в энергетические зоны. Решение квантовых уравнений в приближении сильной или слабой связи дает качественно одну и ту же картину для структуры энергетических зон твердых тел. В обоих случаях разрешенные и запрещенные состояния для электронов чередуются и число состояний для электронов в разрешенных зонах равно числу атомов, что позволяет говорить о квазинепрерывном распределении энергетических уровней внутри разрешенных зон [1].

Наибольшее значение для электронных свойств твердых тел имеют верхняя и следующая за ней разрешенные зоны энергий. В том случае, если между ними нет энергетического зазора, то твердое тело с такой зонной структурой является металлом. Если величина энергетической щели между этими зонами (обычно называемой запрещенной зоной) больше 3 эВ, то твердое тело является диэлектриком. И, наконец, если ширина запрещенной зоны E_g лежит в диапазоне $(0,1 \div 3,0)$ эВ, то твердое тело принадлежит к классу полупроводников. В зависимости от сорта атомов, составляющих твердое

тело, и конфигурации орбит валентных электронов реализуется тот или иной тип кристаллической решетки, а следовательно, и структура энергетических зон. На рисунке 1 приведена структура энергетических уровней в изолированном атоме кремния, а также схематическая структура энергетических зон, возникающих при сближении этих атомов и образовании монокристаллического кремния с решеткой так называемого алмазоподобного типа.

Верхняя, не полностью заполненная, энергетическая зона в полупроводниках получила название зоны проводимости. Следующая за ней энергетическая зона получила название валентной зоны. Энергетическая щель запрещенных состояний между этими зонами называется запрещенной зоной. На зонных диаграммах положение дна зоны проводимости обозначают значком E_C , положение вершины валентной зоны – E_V , а ширину запрещенной зоны – E_g .

Поскольку в полупроводниках ширина запрещенной зоны меняется в широком диапазоне, то вследствие этого в значительной мере меняется их удельная проводимость. По этой причине полупроводники классифицируют как вещества, имеющие при комнатной температуре удельную электрическую проводимость σ от 10^{-8} до 10^6 Ом*см, которая зависит в сильной степени от вида и количества примесей, структуры вещества и внешних условий: температуры, освещения (радиации), электрических и магнитных полей и т.д.

Для диэлектриков ширина запрещенной зоны $E_g > 3$ эВ, величина удельной проводимости $\sigma < 10^{-8}$ Ом*см, удельное сопротивление $\rho = \frac{1}{\sigma} > 10^8$ Ом*см. Для металлов величина удельной проводимости $\sigma > 10^6$ Ом*см.

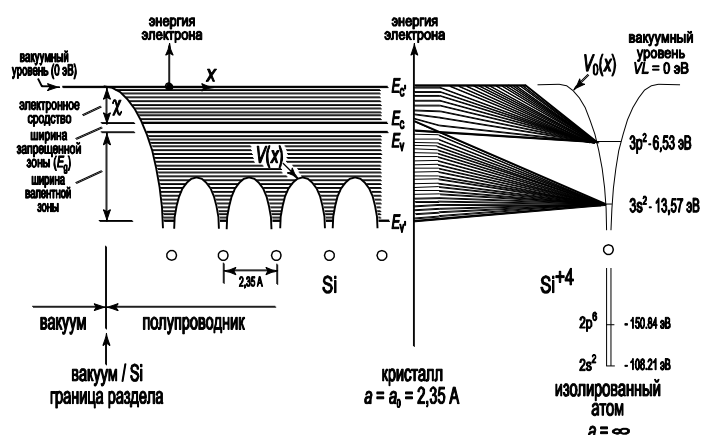


Рис. 1.- Структура энергетических уровней в изолированном атоме кремния, а также схематическая структура энергетических зон, возникающих при сближении этих атомов и образовании монокристаллического кремния [2]

Терминология и основные понятия.

Полупроводники, или полупроводниковые соединения, бывают собственными и примесными.

Собственные полупроводники – это полупроводники, в которых нет примесей (доноров и акцепторов). Собственная концентрация (n_i) – концентрация носителей заряда в собственном полупроводнике (электронов в зоне проводимости n и дырок в валентной зоне p , причем $n = p = n_i$). При $T = 0$ в собственном полупроводнике свободные носители отсутствуют ($n = p = 0$). При $T > 0$ часть электронов забрасывается из валентной зоны в зону проводимости. Эти электроны и дырки могут свободно перемещаться по энергетическим зонам. Дырка – это способ описания коллективного движения большого числа электронов (примерно 10^{23} см^{-3}) в неполностью заполненной валентной зоне. Электрон – это частица, дырка – это квазичастица. Электрон можно инжектировать из полупроводника или металла наружу (например, с помощью фотоэффекта), дырка же может существовать только внутри полупроводника.

Легирование – введение примеси в полупроводник, в этом случае полупроводник называется примесным. Если в полупроводник, состоящий из элементов 4 группы (например, кремний или германий), ввести в качестве примеси элемент 5 группы, то получим донорный полупроводник (у него будет электронный тип проводимости), или полупроводник n -типа. Если же ввести в качестве примеси элемент 3 группы, то получится акцепторный полупроводник, обладающий дырочной проводимостью (p -тип) (рис. 1.2).

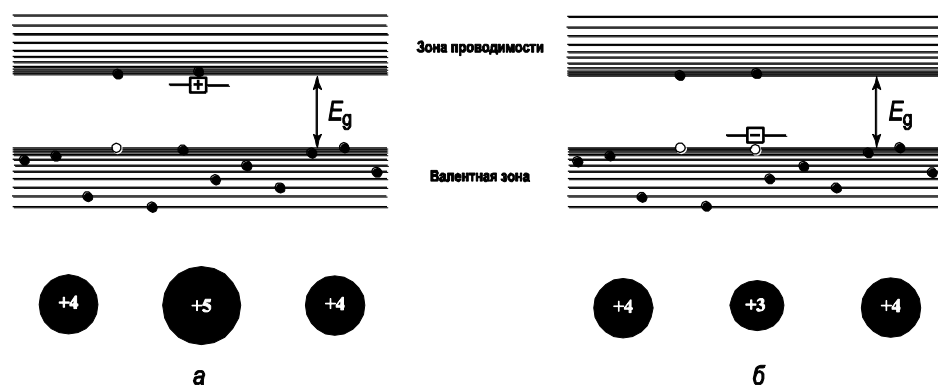


Рис. 1.2. Энергетические схемы полупроводников n -типа (а) и p -типа (б)

Для того, чтобы использовать для описания движения электронов и дырок в полупроводниках классические представления, вводятся понятия эффективных масс электрона и дырки m_n^* и m_p^* соответственно. В этом случае

уравнения механики $a = \frac{F}{m^*}$, или $\frac{dp}{dt} = F$, будут справедливы, если вместо массы свободного электрона (электрона в вакууме) m_0 в эти уравнения подставить эффективную массу электрона m_n^* ($p = m_n^* \cdot v$). Эффективная масса учитывает влияние периодического потенциала атомов в кристалле полупроводника на движение электронов и дырок и определяется уравнениями дисперсии [3, 4].

Статистика электронов и дырок в полупроводниках

Равновесные процессы – процессы, происходящие в телах, которые не подвергаются внешним воздействиям. В состоянии термодинамического равновесия для данного образца кристалла при заданной температуре существует определенное распределение электронов и дырок по энергиям, а также значения их концентраций. Вычисление концентраций основных и неосновных носителей заряда составляет главную задачу статистики электронов и дырок в кристаллах.

Рассматриваемая задача распадается на две части: чисто квантово-механическую – нахождение числа возможных квантовых состояний электронов и статистическую – определение фактического распределения электронов по этим квантовым состояниям при термодинамическом равновесии.

Распределение квантовых состояний в зонах

Стационарные состояния электрона в идеальном кристалле характеризуются квазиимпульсом p . Запишем принцип неоднородностей Гейзенберга для квазиимпульсов dp_x , dp_y и dp_z :

$$\begin{aligned} dx \cdot dp_x &\leq h \\ dy \cdot dp_y &\leq h \\ dz \cdot dp_z &\leq h \end{aligned} \quad (1.1)$$

Перемножим соответственно левые и правые части этих соотношений. Получим:

$$dp \cdot dV \leq h^3$$

где $dp = dp_x \cdot dp_y \cdot dp_z$ и $dV = dx \cdot dy \cdot dz$, то есть dp – это некоторый объем в пространстве квазиимпульсов p_x, p_y, p_z , то есть внутри зоны Бриллюэна, а dV – некоторый объем внутри полупроводника. При этом объем dV – не обязательно бесконечно малая величина. Он может быть и конечным. Для расчета

концентраций носителей заряда (то есть числа носителей в единице объема полупроводника) выделим внутри кристалла единичный объем $dV = 1 \text{ см}^3$. Тогда из (1.2) получим $dp \leq h^3$. То есть внутри объема $dp = h^3$ в зоне Бриллюэна может иметь место только одно квантовое состояние, которое как бы размыто по всему этому объему. Итак, h^3 – это объем одной “квартирки” в зоне Бриллюэна, в которую можно поместить только два электрона с разными спинами, и не более. Поэтому число квантовых состояний, соответствующее элементу объема dp в зоне Бриллюэна и рассчитанное на единицу объема кристалла, равно $\frac{dp}{h^3}$ – то есть числу “квартирок” в объеме dp . При заполнении зоны проводимости электронами заполняются вначале самые нижние уровни. Зона проводимости – одномерная относительно энергии (рис. 1.3а). Зона Бриллюэна – трехмерная (p_x, p_y, p_z) (рис. 1.3б). Заполнение зоны Бриллюэна начинается с самых малых значений квазиимпульса p . Поэтому в качестве dp надо выбрать элемент объема, заключенный между двумя очень близкими изоэнергетическими поверхностями (см. рис. 1.3б). Внутри этого тонкого шарового слоя радиусом p и толщиной dp число квантовых состояний будет равно:

$$dN = \frac{4\pi p^2 dp}{h^3} \quad (1.3)$$

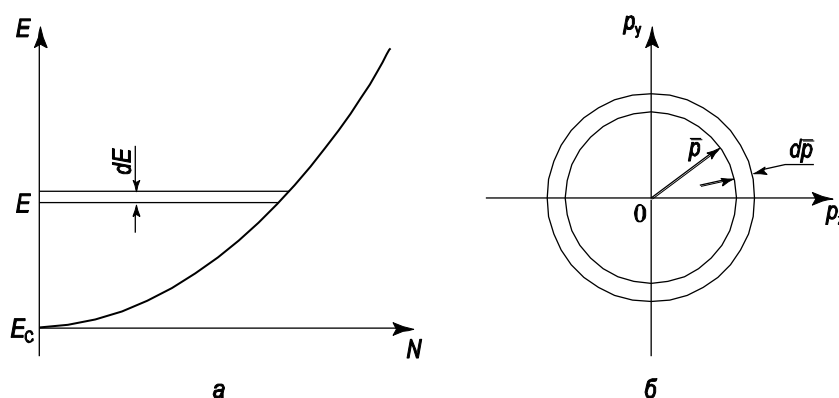


Рис. 1.3. - Диаграмма для расчета плотности квантовых состояний:
а) распределение электронов по энергии в зоне проводимости; б) зона Бриллюэна для расчета плотности состояний

Определим число квантовых состояний в зоне проводимости в узком интервале энергий от E до $E + dE$, рассчитанное на единицу объема кристалла. Его можно представить в виде $N(E)dE$, где $N(E)$ есть плотность состояний.

Вблизи дна зоны проводимости для случая изотропного параболического закона дисперсии энергия электрона

$$E = E_c + \frac{p^2}{2m_n}, \quad (1.4)$$

где E_c – энергия, соответствующая дну зоны проводимости. Для удобства эффективную массу электрона m_n будем писать без звездочки. Из (1.4) получим $dE = \frac{p \cdot dp}{m_n}$, то есть $dp = \frac{m_n \cdot dE}{p}$ и $p^2 = 2m_n(E - E_c)$. Подставляем в (1.3), имеем

$$dN = N(E)dE = \frac{4\pi m_n^{3/2} \sqrt{2}(E - E_c)^{1/2} dE}{h^3}. \quad (1.5)$$

Отсюда

$$N(E) = \frac{4\pi m_n^{3/2} \sqrt{2}(E - E_c)^{1/2}}{h^3}. \quad (1.6)$$

Аналогичная формула получается и для валентной зоны, но только вместо $(E - E_c)$ напомним $(E_v - E)$, а вместо m_n – эффективную массу дырки m_p .

Как видно из (1.6), плотность квантовых состояний возрастает по мере удаления от дна зоны проводимости.

Концентрация носителей заряда и положение уровня Ферми

Электроны, как частицы, обладающие полуцелым спином, подчиняются статистике Ферми – Дирака. Вероятность того, что электрон будет находиться в квантовом состоянии с энергией E , выражается функцией Ферми – Дирака:

$$f(E, T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - F}{kT}\right)}. \quad (1.7)$$

Здесь F – электрохимический потенциал, или уровень Ферми. Из (1.7) видно, что уровень Ферми можно определить как энергию такого квантового состояния, вероятность заполнения которого равна $1/2$.

Вид функции Ферми – Дирака схематически показан на рисунке 1.4. При $T = 0$ она имеет вид разрывной функции. Для $E < F$ она равна 1, а значит, все квантовые состояния при $E < F$ заполнены электронами. Для $E > F$ функция $f = 0$ и соответствующие квантовые состояния совершенно не заполнены. При $T > 0$ функция Ферми изображается непрерывной кривой и в узкой области энергий, порядка нескольких kT , в окрестности точки $E = F$ быстро изменяется от 1 до 0. Размытие функции Ферми тем больше, чем выше температура.

Вычисление различных статистических величин значительно упрощается, если уровень Ферми F лежит в запрещенной зоне энергий и удален от края

зоны E_C хотя бы на $2kT$ (в некоторых учебниках пишут $E_C - E > kT$). Тогда в распределении (1.7) единиц в знаменателе можно пренебречь и оно переходит в распределение Максвелла – Больцмана классической статистики. Это случай невырожденного полупроводника:

$$f(E, T) = \exp\left(-\frac{E - F}{kT}\right). \quad (1.8)$$

Концентрация электронов в зоне проводимости равна:

$$n = 2 \cdot \int_{E_C}^{\infty} N_C(E) f(E, T) dE. \quad (1.9)$$

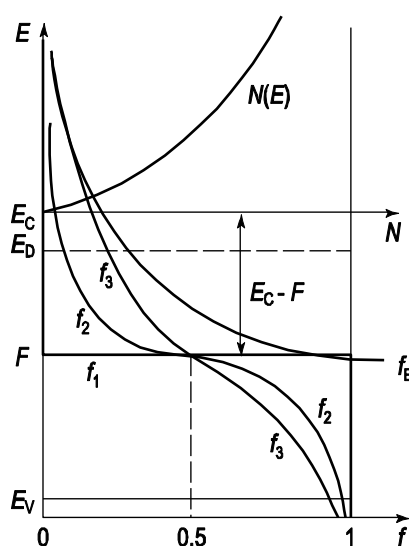


Рис. 1.4. -Функция распределения плотности состояний в зоне проводимости $N(E)$, функции Ферми – Дирака f и Больцмана f_B

Отметим, что в качестве верхнего предела в написанном интеграле мы должны были бы взять энергию верхнего края зоны проводимости. Но так как функция f для энергий $E > F$ экспоненциально быстро убывает с увеличением E , то замена верхнего предела на бесконечность не меняет значения интеграла. Подставляем в (1.9) выражения (1.6) и (1.8). Расчет интеграла несложен. Получим:

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - F}{kT}\right), \quad (1.10)$$

где

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_n kT}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (1.11)$$

Величина N_C получила название эффективной плотности состояний в зоне проводимости.

В случае невырожденного полупроводника, когда уровень Ферми лежит выше потолка валентной зоны хотя бы на $2kT$, то есть $F - E_C > 2kT$ (в некоторых учебниках пишут $F - E_C > kT$), функция Ферми – Дирака для дырок f_p имеет вид:

$$f_p = \exp\left(-\frac{F - E}{kT}\right), \quad (1.12)$$

а концентрация дырок в валентной зоне

$$p = N_V \exp\left(-\frac{F - E_V}{kT}\right), \quad (1.13)$$

где E_V – энергия, соответствующая потолку валентной зоны, а N_V рассчитывается по уравнению (1.11), если вместо m_n взять эффективную массу дырки m_p . Величина N_V – эффективная плотность состояний в валентной зоне.

Отметим, что в (1.9) перед интегралом появился множитель 2, что связано с тем, что на каждом уровне энергии могут находиться два электрона с противоположными спинами (принцип Паули).

Для расчета n и p по уравнениям (1.10) и (1.13) необходимо знать положение уровня Ферми F . Однако произведение концентраций электронов и дырок для невырожденного полупроводника не зависит от уровня Ферми, хотя зависит от температуры:

$$n \cdot p = (n_i)^2 = N_C \cdot N_V \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right). \quad (1.14)$$

Это уравнение используется для расчета p при известном n или, наоборот, для расчета n при известном p . Величина n_i при некоторых температурах для конкретных полупроводников приводится в справочниках.

Концентрация электронов и дырок в собственном полупроводнике

Напомним, что полупроводник называется собственным, если в нем отсутствуют донорные и акцепторные примеси. В этом случае электроны появляются в зоне проводимости только за счет теплового заброса из валентной зоны, тогда $n = p$ (рис. 1.5).

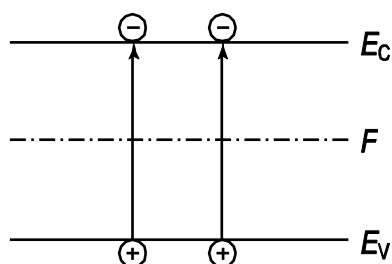


Рис. 1.5.- Заброс из валентной зоны

При отсутствии внешних воздействий (освещение, электрическое поле и т.д.) будем обозначать концентрации свободных электронов и дырок с индексом нуль, то есть n_0 и p_0 соответственно. При $n_0 = p_0$ из (1.14) получаем:

$$n_0 = p_0 = n_i = \sqrt{N_c \cdot N_v} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right). \quad (1.15)$$

Напомним, что значком n_i принято обозначать концентрацию собственных носителей заряда в зоне проводимости и в валентной зоне. Для расчета N_c и N_v используется формула (1.11). Как следует из соотношения (1.15), концентрация собственных носителей определяется в основном температурой и шириной запрещенной зоны полупроводника. На рисунке 1.6 представлена зависимость концентрации собственных носителей от температуры для наиболее распространенных полупроводников – кремния, германия, арсенида и фосфида галлия. Видно, что при изменении ширины запрещенной зоны в диапазоне от 0,6 эВ для германия до 2,8 эВ для фосфида галлия собственная концентрация n_i при комнатной температуре изменяется от значения 10^{13} см^{-3} до 10^1 см^{-3} .

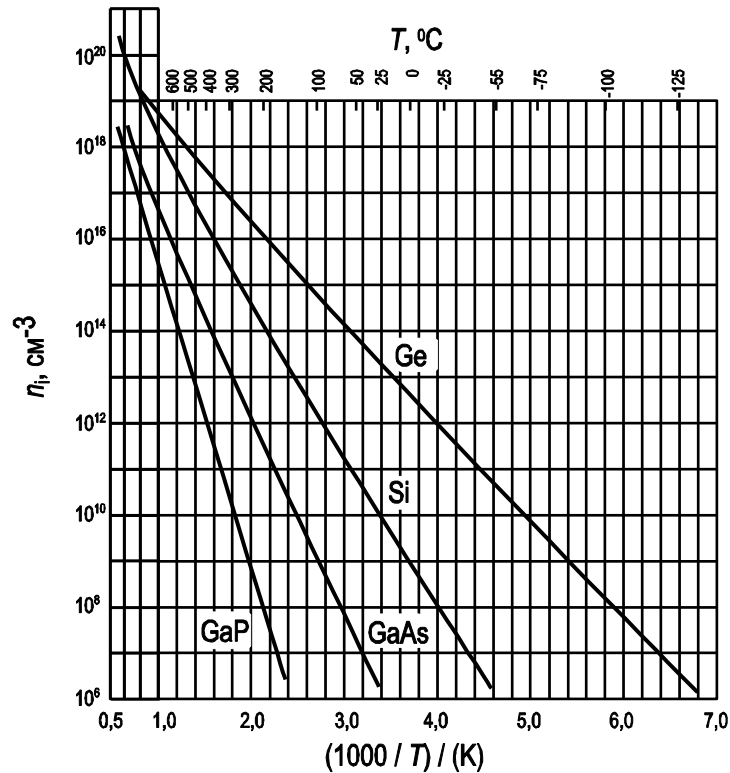


Рис. 1.6. - Зависимость концентрации собственных носителей от температуры для наиболее распространенных полупроводников – кремния, германия, арсенида и фосфида галлия [2,5]

Концентрация электронов и дырок в примесном полупроводнике

Уравнение (1.14) справедливо только для равновесных носителей заряда, то есть в отсутствие внешних воздействий. В наших обозначениях

$$n_0 \cdot p_0 = (n_i)^2. \quad (1.16)$$

Пусть полупроводник легирован донорами с концентрацией N_D . При комнатной температуре в большинстве полупроводников все доноры ионизованы, так как энергии активации доноров составляют всего несколько сотых электронвольта. Тогда для донорного полупроводника (рис. 1.7)

$$n_0 = N_D. \quad (1.17)$$

Концентрацию дырок в донорном полупроводнике найдем из (1.16):

$$p_0 = \frac{n_i^2}{N_D}. \quad (1.18)$$

На рисунке 1.7 приведена зонная диаграмма полупроводника n -типа, показывающая положение энергетических уровней донорной примеси E_D и схематическое соотношение концентраций основных n_0 и неосновных p_0 носителей.

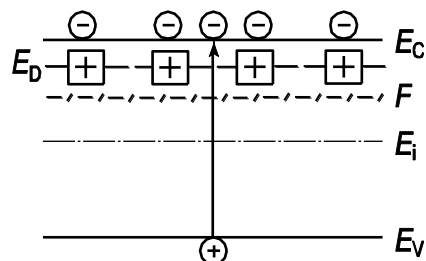


Рис. 1.7.- Зонная диаграмма полупроводника n -типа

Соответственно если полупроводник легирован акцепторами с концентрацией N_A , то концентрации основных p_0 и неосновных n_0 носителей будут

$$p_0 = N_A \text{ и } n_0 = \frac{n_i^2}{N_A}. \quad (1.19)$$

На рисунке 1.8 приведена зонная диаграмма полупроводника p -типа, показывающая положение энергетических уровней акцепторной примеси E_A и схематическое соотношение концентраций основных p_0 и неосновных n_0 носителей.

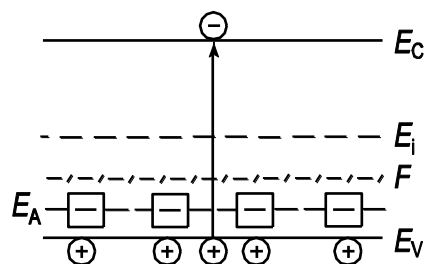


Рис. 1.8.- Зонная диаграмма полупроводника p -типа

Вопросы для контроля изучаемого материала:

1. Что представляет собой электропроводящий зонд и какие требования к нему предъявляются?
2. Какие существуют основные методы получения и модификации зондов?
3. Как зонная структура полупроводников влияет на их электрические свойства?
4. В чём различие между собственным и примесным полупроводником?
5. Что такое барьер Шоттки и как он проявляется в контакте зонд–поверхность?
6. Какие современные материалы применяются для создания зондов с нанометровым разрешением?
7. Как с помощью зондовой микроскопии можно изучать локальную электронную структуру полупроводников?

Список литературных источников:

1. Соколов В. И. Физика и технология полупроводников. — М.: МИФИ, 2018.
2. Боровик-Романов А. С., Горин Б. Н. Физика магнитных и электронных явлений в твёрдых телах. — М.: Наука, 1980.
3. Kittel, C. Introduction to Solid State Physics. — Wiley, 2018.
4. Sze, S. M., Ng, K. K. Physics of Semiconductor Devices. — Wiley, 2007.
5. Wiesendanger, R. Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications. — Cambridge University Press, 1994.
6. Bhushan, B. Springer Handbook of Nanotechnology. — Springer, 2017.
7. Coey, J. M. D. Magnetism and Magnetic Materials. — Cambridge University Press, 2010.