

Полупроводниците – един поглед към електроните

Борис Арнаудов

СУ „Св Климент Охридски“, Физически факултет,
София 1164, бул. Джеймс Баучър 5

Абстракт. Развитието на наноелектрониката и оптоелектрониката е невъзможно без идеите, описващи основните явления и свойства на електроните в кондензирани и прострвенствено подредени тела, които са началото на съвременната физика на полупроводниците. Целта на статията е това описание да стане достъпно, като едновременно с това остане верно и точно поне в границите на нашите представи за електроните и техните взаимодействия.

Известни са широк клас тела, представители на кондензираната материя, в които градивните атоми са поне частично подредени в пространството и са свързани помежду си с преобладаващо ковалентна връзка. В тези тела (твърди и течни) при определени условия се осъществява електронна проводимост, т.е. преминава електричен ток, като носителите на заряд са електрони. При други условия телата се държат като изолатори. Вероятно по тази причина те са наречени с не особено уважителното име „полупроводници“. Изпреварващо ще отбележим, че автор на известната шега за „полупроводниците и целите проводници“ е великият майстор на театъра на миниатюрата, руският артист и режисьор Аркадий Райкин, гостувал в България с този скеч в спектаклите си през 1955 и 1956 година.

Електронната проводимост в полупроводниците е резултат от доста сложни колективни квантовомеханични взаимодействия на най-външните електрони на голям брой близкоразположени и симетрично подредени атоми. Оказва се, че е възможно тези общо взето сложни и трудно поддаващи се на количествено третиране взаимодействия да се опишат задоволително добре в рамките на относително прост модел, опериращ с термините на класичната физика. Моделът е познат под името „Зонна теория“ за електронната проводимост в кондензираните и вътрешно подредени тела, и се определя като „квазикласично приближение“.

По-долу ще изложим в популярна форма този модел за описание на квазисвободен електрон, в който квантовомеханичните му вълнови свойства

са „скрити” в така наречения водородоподобен атом, и който модел успешно се използва в съвременната микро- и наноелектроника, в процесорите и електронните паметни, в оптоелектрониката и също така в съвременните ефективни и щадящи природата източници на светлина, станали обект на Нобеловата премия по физика за 2014 година.

Изложените в популярна форма резултати са точни, но за да бъдат достъпни, не всички разсъждения са напълно прецизно изложени, което е повлияно и от пристрастния избор на автора.

Ще отбележим, че знаем твърде малко, а и не можем да научим или да си представим много повече, за същността на електрона, за формата му и за взаимодействията му с другите тела. Практика е, когато имаме работа с такива “непредставими” обекти, от чиято същност се интересуваме, и които не знаем как изглеждат, да се питаме [1]:

- “Като какво се държат и на какво приличат?”

- “Как могат да се опишат?”

т.е. да използваме възприятия по аналогия или МОДЕЛИ. Чрез тях се опитваме да си отговорим на въпросите „какво става” и „защо става”, като частни случаи на вечния въпрос **за същността на нещата**.

По-долу ще направим паралел в описанието на някои свойства на електрона в свободно и свързано състояние, както и в обкръжението на множество близкоразположени подредени атоми, когато електронът се държи като квазисвободен.

Преди всичко: какво знаем за електрона? Твърде малко.

Знаем само, че той е:

- носител или по-скоро „пазител” на единичния електричен заряд, който ние непредпазливо сме определили като “отрицателен”;

- много малък, по-малък от междуатомните разстояния в телата, като в тях го задържат сили на привличане от „положителните” ядра.

Размерът му, оценен като на частица, е 2.8×10^{-15} m или 2.8×10^{-6} nm. Тук въвеждаме единицата за размер, която ще употребяваме: нанометър – nm, една милиардна част от метъра, или хилядна част от микрометъра. Името ѝ произлиза от гръцката дума „нано” – джудже. За сравнение, дебелината на човешкият косъм е около 80 000 nm, а типичното средно междуатомно разстояние в телата е 0.5 – 0.6 nm. В този смисъл електронът е прекалено малък, въпреки че не е най-малката известна частица.

Под действие на електрична (Кулонова) сила F свободният електрон (например във вакуум) получава ускорение a по уравнението на втория принцип на механиката $F = m_0 a$, което ще запишем в логически по-правилния му вид:

$$a = \frac{1}{m_0} F \quad (1)$$

Масата на „покой“ на електрона е твърде малка – $m_0=9.1 \times 10^{-31}$ kg, поради което неговата „ускоряемост“ $\frac{1}{m_0}$ е значително голяма. Равноускорителното движение се осъществява докато иначе свободният електрон се „блъсне“ в препятствие, например в остатъчен атом в обема на вакуума. Средното време τ между два сблъсъка (два акта на разсейване) определя средната скорост на насоченото движение на електроните, наречена дрейфова скорост v_d :

$$v_d = a\tau = \frac{1}{m_0} F\tau \quad (2)$$

При извеждане на горното съотношение е отчетено статистическото разпределение на електроните по енергия [2]. Равенство от този вид е валидно за всички среди, в които се осъществява пренос на електрични заряди от електрони, обобщено наричани „носители на заряд“. В частност, с този апарат се описва и електропроводимостта в металите.

Направените дотук разсъждения описват свободния електрон като класична частица, макар и твърде малка по размер. За пълнота ще представим и изразът за кинетичната енергия E_k на свободен електрон със скорост на движение v и импулс $p = m_0 v$:

$$E_k = \frac{m_0 v^2}{2} = \frac{p^2}{2m_0} \quad (3)$$

За да отчетем квантовомеханичната природа на електрона ще припомним, че въпреки, че е „малък“ (като частица), той е „размит“ в пространството – има свойства и на вълна. Дължината на вълната λ , аташирана към електрона по модела на Де Бройл, зависи от импулса му p :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_0 v} = \frac{1}{k}, \quad (4).$$

където $k = \frac{1}{\lambda}$ е вълновото число (вълнов вектор). Равенството (4) дава и връзката между класичната и квантовомеханичната кинетична енергия на свободния електрон:

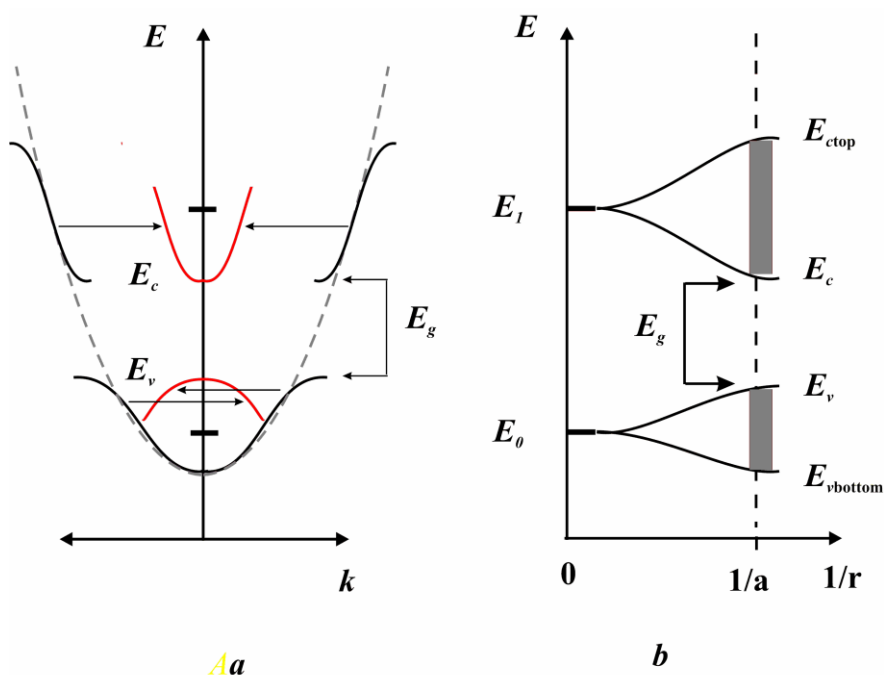
$$E_k = \frac{p^2}{2m_0} = \frac{h^2 k^2}{2m_0}. \quad (5)$$

Двата записа в дясната част на равенство (5) външно са сходни: кинетичната енергия расте с квадрата както на импулса p – респ. на скоростта, така и на реципрочната дължина на вълната по Де Бройл – вълновото число k . И в двата случая коефициентът на пропорционалност е

реципрочната маса на свободния електрон. Тук ще отбележим, че в теорията на кондензираните тела физическият смисъл се носи именно от реципрочната маса („ускоряемостта“) а не от инертността (масата). Като правило обратната маса е тензорна величина и само в някои прости случаи може да се сведе до скалар. Само тогава е дефинируема и самата маса, както е записано в по-често употребявания вариант на уравнението на втория принцип на механиката $F = m_0 a$.

Принципната разлика в двата записа се проявява, когато отчетем основните квантовомеханични ограничения към дължината на вълната на електрона, респективно към неговото вълново число k . На Фиг. 1.а с пунктирна линия е показана дисперсионната крива – зависимостта на енергията на електрона от вълновия му вектор. Кривата няма да промени външния си вид ако вместо k по абсцисата нанесем скоростта v , но бихме загубили възможността за следващите тълкувания.

Вълновите свойства на електрона се описват с така наречената „вълнова функция“, която математически се простира неограничено в пространството макар и със силно намаляваща амплитуда. С други думи, електронът (като частица) е силно локализиран в областта на максимума на вълновата си функция, но „се простира“ в цялото разрешено за него пространство.



Фиг. 1

Числените оценки показват, че дължината на вълната по Де Бройл по принцип е много по-голяма от линейните размери на частицата електрон, поради което в стандартните случаи обикновено са преобладаващи вълновите му свойства. Това означава, че свободният електрон „чувства“ и

„възприема” като препятствия прегради и отвори, разположени на разстояния значително по-големи от неговия механичен размер. Нещо повече, електронът, разположен в макар и голям, но ограничен обем, може да съществува в енергетични състояния, съответстващи съгласно равенство (5) само на определени дължини на вълната. Това са тези дължини λ , и съответни вълнови числа k , които се „налагат” целочислено на размера на разрешения обем. Така всеки „затворен” обем се възприема от електрона като резонатор с напълно отразяващи стени, а самото пребиваване в него съответства на резонансна стояща вълна. Когато разрешеният обем е голям, условията за резонанс се изпълняват за множество близки стойности на λ (и k) и енергетичният спектър на такъв квазисвободен електрон ще е неразличим от непрекъснатата крива $E(k)$ по уравнение (5) – Фиг. 1.а, т.е. за такъв електрон практически всички енергии са разрешени и спектърът му по енергии е квазинепрекъснат.

Ако намалим разрешения за електрона обем, броят на резонансните стойности на дължината на вълната λ и съответни вълнови числа k ще намалееят и енергетичният спектър на електрона ще престане да е квазинепрекъснат. В граничния случай, когато разрешеният обем за електрона стане колкото един атом, електронът престава да е свободен и става свързан. Енергетичният спектър на такъв електрон се състои от разрешени нива, разделени от зони от забранени стойности – забранени зони. Това са известните дискретни спектри на отделните атоми, респективно – на отделните свързани електрони, в модела на водородния атом по Ръдърфорд. Най-ниското разрешено енергетично състояние е основното, равновесното E_0 , а по-високо разположените – възбудените. На Фиг. 1.а са показани две от разрешение състояния на свързан електрон - E_0 и E_1 . За всяко от тези енергетични състояния са изпълнени условията за кръгов резонанс около ядрото при съответната дължина на вълната на електрона по равенство (4), като по орбитата му трябва да се нанася цяло число вълни. За основното състояние на електрона във водородния атом се въвежда Боров радиус a_B :

$$2\pi a_B = \lambda \quad (6)$$

Аналогично съотношение можем да използваме и за всеки най-външен електрон на друг атом, като в този случай употребяваме термина „водородоподобен”. Стойността на Боровия радиус a_B се определя от равновесието между Кулоновото привличане от ядрото и центробежната сила на частица с маса m_0 , която се върти около ядрото. Стойността му е $a_B=0.053$ nm, което е доста повече от размера на електрона като частица, но остава около 10 пъти по-малко от средното междуатомно разстояние в телата. Ако процесите, в които участва свързаният електрон, се извършват в обем с радиус a_B , то за случая можем да го оприличим на топче, все още твърде малко.

Като вълна електронът в телата „чувства“ и си взаимодейства с вълновите функции на всички други външни електрони, които са на близкоразположени атоми в същия обем. От това взаимодействие дискретните енергетични нива на отделните външни свързани електрони се „разцепват“ на множество близкоразположени нива, толкова на брой колкото са взаимодействащите си електрони (с отчитане на факторът израждане). В енергетичните интервали, определени от степента на разцепване на електронните нива, енергията също може да се разглежда като почти непрекъсната. Тогава нивата се превръщат в „квазизони“, които обикновено се наричат зони от разрешени енергии или просто „разрешени зони“. Така в кондензираните тела електроните от отделните атоми имат обобществен енергетичен спектър, състоящ се от разрешени и забранени зони. Този ефект е илюстриран на Фиг. 1.б, като по абсцисата е отложено реципрочната стойност на средното междуатомно състояние \bar{r} , и е отбелязана константата на кристалната решетка на конкретното тяло a . С плътни правоъгълни полета са отбелязани интервалите от енергии, които стават разрешени в смисъл на квазизони. Основното състояние на единичния атом E_0 образува основна квазизона, наречена „Валентна зона“ (тъй като се образува от валентните електрони), а първото възбудено състояние – „Зона на проводимостта“ или разговорно - „Проводима зона“. В нея електроните осъществяват преноса на заряд – проводимостта. За пълнота на фигурата са показани и двете граници на двете разрешени зони: дъното на Валентната зона $E_{v\text{bottom}}$ и нейния връх E_v , както и дъното на Проводимата зона E_c и нейния връх $E_{c\text{top}}$.

В разрешените зони по принцип електроните могат да се ускоряват по класическото уравнение (1) и да увеличават кинетичната си енергия съгласно (3), „качвайки се“ по енергетичната скала към горната граница на разрешената зона. Тук като коефициентът $\frac{1}{m_0}$ в (1), вече няма простия смисъл на маса на покой, а е тензорна величина с размерност на обратна ефективна маса $\frac{1}{m_e}$:

$$a = \frac{1}{m_e} F \quad (7)$$

По принцип, ако е възможно пространственото преместване на електроните, тяхната дрейфова скорост би се определяла от уравнение (2), отново със замяна на величината $\frac{1}{m_0}$ с $\frac{1}{m_e}$, т.е. с ефективната обратна маса. Обръщаме внимание, че дотук навсякъде говорим за „обратна маса“, а не за самата маса. В повечето практически случаи тензорът на обратната ефективна маса може да се сведе до скалар и така да се говори направо за ефективна маса, но не трябва да се забравя по-точния физически смисъл на величината $\frac{1}{m_e}$.

Приближавайки (по енергия) горната граница на разрешената зона електроните би трябвало да „спрат“ ускоряването си и това става като в уравнение (7) ускорението a сменя знакът си спрямо посоката на силата F , т.е. става „отрицателно“. За да се осъществи това „забавяне“, коефициентът $\frac{1}{m_e}$ в (7), трябва да смени знака си и да стане отрицателен. Този ефект се отразява на дисперсионната диаграма на електрона чрез смяна на знака на кривината на зависимостта $E(k)$, както е показано на тъмните криви, частична съвпадащи с основната дисперсионна крива (пунктир). В горните си части тези криви чрез кривината си отразяват отрицателен коефициент пред силата F . Оказва се, че е по-удобно – в рамките на разглеждания модел – смяната на знака на ускорението в (7) да се опише не чрез смяна на знака на ефективната маса, а чрез въвеждане на условен носител на единичен положителен заряд (p -носител) с ефективна маса $\frac{1}{m_h}$:

$$a = \frac{1}{m_h} F . \quad (8)$$

Това заместване се оказва особено ефективно и поради друга причина. Квантовомеханичните закономерности осигуряват – поне в условия близки до равновесните – почти изцяло запълване на валентната зона и почти празна проводима зона. Тогава електроните от зоната на проводимостта – разположени близо до дъното на зоната E_c - ще разполагат с достатъчно свободни енергетични състояния за да се ускоряват като квазисвободни по уравнение (6). В същото време валентната зона е почти запълнена и в нея процесите на ускоряване и придвижване ще се осъществяват само от електрони, разположени близо до върха ѝ E_v . Оказва се, че е по-удачно аналитично да се описва придвижването (и по енергия и в пространството) не на конкретни електрони от валентната зона, а на незаетите от тях състояния – мехурчета или „дупки“ (holes). Последните могат удачно да се опишат като положителни квазиносители на заряд с положителна ефективна маса m_h . При това, както мехурчетата въздух в обем вода, дупките ще „падат“ нагоре, затова скалата на енергията във валентната зона трябва да е обърната „надолу“. Иначе казано, квазикласичният модел, който въвеждаме, постулира ефективна двуполярна (биполярна) проводимост в полупроводниците с едновременно участие на отрицателни и на положителни носители на заряд, обикновено наричани „електрони“ и „дупки“. И двете названия са неточни: моделната частица за отрицателен заряд действително е базирана на електрона, но участва в процесите с други параметри– ефективна маса и ефективен размер. И положителните носители на заряд са условно наречени частици - дупки. Правилно е да ги наричаме съответно n -носители и p -носители, но това е трудно в разговорната реч.

Тъй като в електропроводността участват само електрони с енергия близо до дъното на проводимата зона и дупки, имащи енергия близо до тавана на валентната зона, на Фиг. 1.а с червени плътни криви са нанесени само тези значими части от дисперсионните криви на носителите на заряд от двата знака, като са транслирани (съобразно елементи от теорията, които ще спестим) към началото на абсцисата – център на така наречената Зона на Брилуен. Техните граници E_c и E_v определят и забранената зона на полупроводника E_g (от английската дума „gap“).

По-долу ще разгледаме две основни въздействия върху валентните електрони от кондензираното тяло, които водят до съществени изменения в техните ефективни параметри.

Първо, поместени в среда на множество близкоразположени атоми валентните им електрони изпитват кулоново привличане не само всеки от „своя“ атом (от съответния положително зареден атомен остатък, третиран в модела като водородоподобно ядро), но и от множеството съседни ядра. Това взаимодействие отслабва силата на първоначалното привличане, поради което Боровата орбита на външните електрони става със съществено по-голям радиус, като обхваща и няколко съседни атомни ядра. Иначе казано, всеки електрон вече „принадлежи“ не само на „своя“ атом, а и на няколко съседни. Описаното въздействие на обобществяване е първата предпоставка за това валентните електрони на такива тела да са способни не само да се ускоряват по уравнение от типа (1), респ. (6), но и да се преместват в пространството чрез дрейф. Мярка за отслабеното привличане е статичната диелектрична проницаемост ϵ .

Второто въздействие е свързано с пространствената подреденост на атомите в повечето кондензирани тела. Тази подреденост, която води до периодично повтаряне на потенциала в тялото с периода на кристалната решетка a (наречено трансляционна симетрия), води и до възможност за допълнителен резонанс по посоката на очакваното придвижване на електроните чрез дрейф.

Двете въздействия, разглеждани количествено или полуколичествено в теорията на твърдите тела, довеждат до това, че коефициентите $\frac{1}{m_e}$ и $\frac{1}{m_h}$

стават многократно по-големи от $\frac{1}{m_0}$, т.е. ефективните маси и на електроните

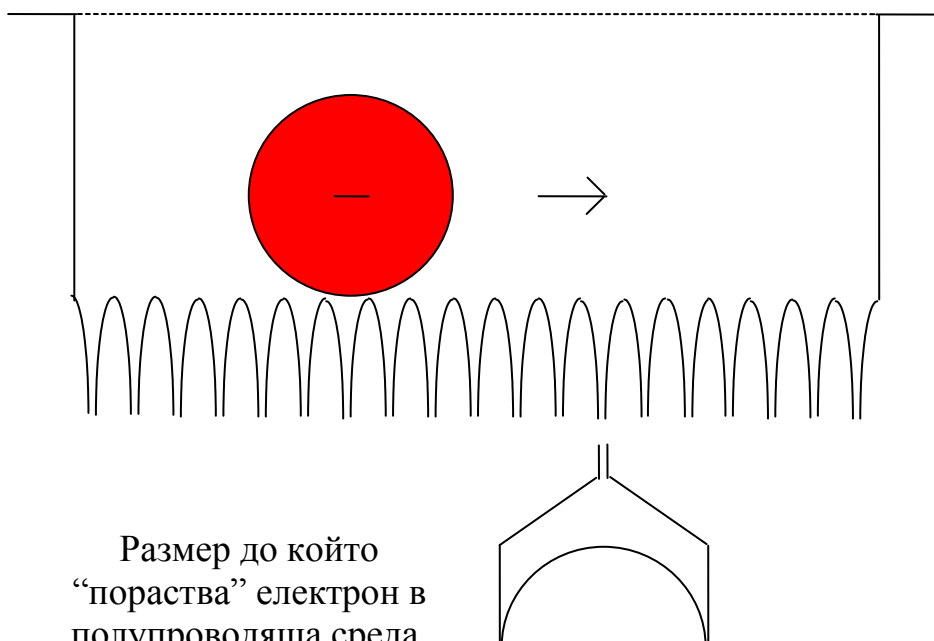
и на p -носителите стават по-малки от масата на свободния електрон. Това означава, че при еднакви други условия дрейфовата скорост съгласно равенство (2) на свързаните валентни електрони в кристал ще е по-голяма от тази на свободен електрон например в проводник или във вакуум. Респективно, проводимостта (отнесена към един електрон) в полупроводниците се оказва по-голяма отколкото в „целите“ проводници.

Ще отбележим още едно следствие от разгледаните взаимодействия. Става дума за минималната разрешена дължина на вълната на електрона в кондензираните подредени среди, която по равенство (6) определя и радиуса

на Боровата орбита на свързване. Двата ефекта – на отслабване на ефективното привличане от ядрото и на допълнителния пространствен резонанс - водят до това, че ефективната Борова орбита на електрона a_B^{eff} в тези тела нараства многократно. В типичните полупроводници стойностите на a_B^{eff} е от 2 до 40 nm, а има и такива за които достига 200 nm. Всички тези стойности са много по-големи от типичните междуатомни разстояния - около 0.5 nm. Това означава, че процесите в полупроводниците могат – при спазване на ограниченията на неопределеност на квантовата теория – да се описват като осъществяващи се от „топчета” от два вида - с отрицателен и с положителен единичен заряд - и с ефективни размери в горепоказаните интервали. Тези „топчета” не чувстват дребномащабния междуатомен потенциален релеф и затова могат да се търкалят по него като по плоски екипотенциални равнини – дъно и таван на разрешените зони. При това „търкаляне” се отчита и ефект на триене - електрично съпротивление - и освен това става възможно пространственото ограничаване на носителите в потенциални ями (класични и квантови), чиито размери – макар и малки - са технологично осъществими. Но това е вече обект на съвременната електроника.

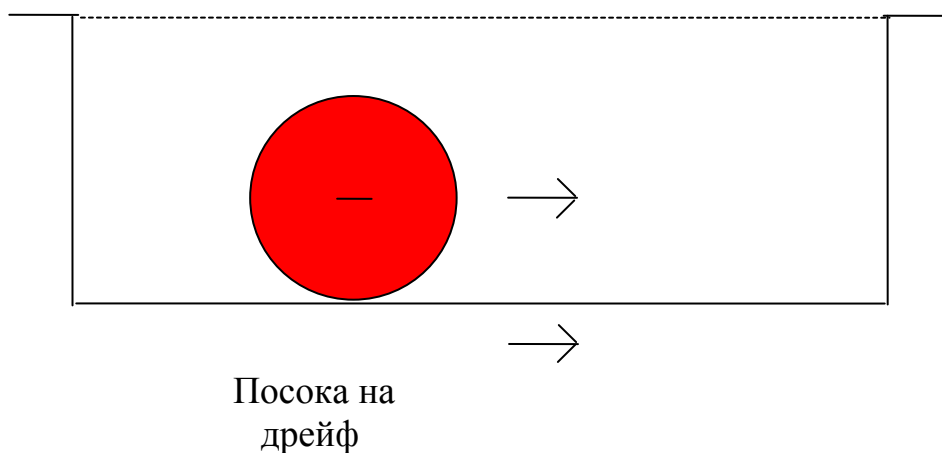
Описаните по-горе ефекти са илюстрирани на Фиг. 2. На Фиг. 2.а е показано как може да се опише „пораснал” в смисъла на модела на ефективната маса електрон, като Боровия му радиус, определящ размера му, е сравнен с мащаба на междуатомния потенциален релеф. Вижда се, че той може да се опише като относително голямо топче, което „не пропада” в тесните потенциални ями между отделните атоми, както това става с електроните от външната им обвивка. Такъв носител на заряд ще се движи както би се движило голямо колело по ситна каменна настилка.

Така може да се ОПИШЕ голям, “пораснал” електрон (n - носител) в полупроводяща среда. Той не “чувства” дребномащабния атомен потенциален релеф.



Фиг. 2.а

Ако отчетем силите на съпротивление подобно на триене, ще установим, че порасналият електрон се държи като класично топче, движещо се по плоска 2.б. В този случай моделът „Зонна теория” за удобство пренебрегва еквипотенциална равнина – моделна потенциална яма с плоско дъно, Фиг. наличието на междуатомен релеф и използва представите за „Плоски зони”. Показано е дъното на проводимата зона. Валентната зона близо до горния си край ще се представи с аналогична потенциална кутия, обърната огледално надолу, и в която, както отбелязахме, p -носителите ще „падат” нагоре, а енергията им ще расте надолу.



Така се ДЪРЖИ голям, “пораснал” електрон (n -носител) в полупроводяща среда - потенциална яма с плоско дъно.

Фиг. 2.б

Трябва да подчертаем, че и с направените разглеждания ние не сме обогатили познанията си за това какво „в същност” представлява

електрона. Както и в началото, ние се опитваме само да опишем негови прояви и външни свойства с помощта на модел, изграден от наши представи и – разбира се – от експериментални данни и от теоретични предпоставки. Този модел, наречен „Теория на ефективната маса”, дава изключителни възможности за развитието именно на съвременната електроника и оптоелектроника с много точни резултати. Тук ще изложим едно от най-важните (от наша гледна точка) следствие за практиката.

Зонната теория е въвела двете разрешени зони, забранената зона и носителите на заряд с двата знака. Съществуват собствени носители на заряд, които са електрони и дупки, активирани от температурата през забранената зона. Така дълго време телата са класифицирани като проводници, полупроводници и изолатори според това дали имат забранена зона и според това колко е широка тя. Считало се е, че кристали със забранена зона над 2.5 електронволта (eV) са изолатори. Оказва се, че много по-силен признак за класифициране е стойността на ефективните маси на съответните *n*- и *p*-носители. Техните стойности определят енергията на термична йонизация на примесните носители от донори - E_d и акцептори E_a съгласно израза:

$$E_d = Ry \frac{1}{\varepsilon^2} \frac{m_e}{m_0} \text{ и } E_a = Ry \frac{1}{\varepsilon^2} \frac{m_h}{m_0}. \quad (9)$$

В (9) Ry е йонизационната енергия на водородния атом, така нареченият Ридберг ($Ry=13.52$ eV). Вижда се, че при малки ефективни маси енергиите на йонизация на двата знака примесни носители може да бъде съществено малка, например при $\varepsilon = 12$ и $\frac{m_e}{m_0} = 0.07$, (каквито са параметрите на GaAs) $E_d = 0.0065$ eV, което е доста по-малко от $kT = 0.026$ eV при $T = 300$ K. Поради това преобладаващото количество от донори (или акцептори) ще бъдат обикновено йонизирани, което определя високата проводимост на материала при нормални температури независимо от ширината на забранената му зона. Известно е например, че от считания за типичен изолатор диамант ($E_g \sim 5$ eV) са направени биполярни транзистори, работещи при 27 GHz. Особено внимание напоследък се отделя на полупроводникът GaN с $E_g=3.5$ eV, който при нормални условия има съпротивление стотни от Ома, и на основата на който бяха конструирани споменатите в началото съвременни ефективни и щадящи природата източници на бяла светлина с възбуждащ елемент сини светодиоди, станали обект на Нобеловата премия по физика за 2014 година. Безспорен рекордьор по забранена зона поне засега е съединението AlN с $E_g=6.2$ eV, от който вече са построени ултравиолетови светодиоди с ефективност над 30%. Така може да се каже, че по принцип кристални изолатори няма, всички те трябва да са полупроводници. А като прибавим и некристалните полупроводници, множеството им придобива 6 нули.

Изложеният материал е част от текст - подготовка за книга, посветена на проблемите в популярно изложение. В него е използван опитът на автора

при преподаване на Полупроводникова оптоелектроника в НПМГ, както и от някои лекции на Юлските лектории организирани от СФБ.

Използвана литература

- [1] Б. Арnaudов. „Електрони, бариери и фотони – закачка-шега на границата на две столетия”, Сп. Физика, кн. 3,4 (2000) 22-30
- [2] М. Максимов, „Основи на физиката” част II, БУЛВЕСТ 2000, Глава 12

Semiconductors – a look at electrons

Boris Arnaudov,
St Kliment Ohridski University,
1164 Sofia, 5 James Bouchier Blvd

Abstract. The development nanoelectronics and optoelectronics are impossible out of the ideas of basic phenomena and properties of the electrons in the condensed and spatially ordered states, being initial in the today's semiconductor physics. The aim of this paper their accessible description being simultaneously true and exact at least in frames of our notion for electrona and for their interactions.