

О МЕХАНИЗМЕ ПРОВОДИМОСТИ НЕКОТОРЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.М. Минаев, Л.Н. Тялина

ГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов

Рецензент В.Ф. Першин

Ключевые слова и фразы: закись никеля; зонная структура; ионные соединения; ковалентные полупроводники; механизм проводимости; фотоэффект; шпинель.

Аннотация: Обсуждаются проблемы, связанные с механизмами проводимости ковалентных полупроводников типа германия и ионных химических соединений на примере закиси никеля и марганценикелевой шпинели. Приводятся результаты экспериментов по фотопроводимости этих материалов.

При исследовании полупроводниковых материалов, применяемых в электронной технике, для объяснения различных физических эффектов чаще всего используется зонная теория кристаллических тел, сущность которой заключается в следующем.

В изолированном атоме электроны находятся в связанном состоянии и могут занимать только определенные (разрешенные) энергетические уровни в соответствии с квантовыми числами: n (главное квантовое число), ℓ (орбитальное квантовое число) и m (магнитное квантовое число). При этом в отдельном атоме волновые функции электронов не перекрываются. Свободный же электрон характеризуется непрерывным спектром энергий. Поведение электрона в кристалле занимает промежуточное значение: он движется в периодическом поле кристаллической решетки и в связи с этим его энергия «разбивается» на чередующиеся зоны разрешенных и запрещенных энергий, то есть образуется так называемая зонная структура. Можно сказать, что такой электрон свободен, но только в пределах кристалла. Другими словами, энергетический спектр электрона в периодическом электростатическом поле кристаллической решетки состоит из ряда энергетических зон, которые могут быть разделены зонами запрещенных энергий. Считается, что внутри каждой энергетической зоны энергия электрона изменяется непрерывно. Представление об энергетиче-

Минаев А.М. – кандидат технических наук, доцент кафедры «Материалы и технология» ТамбГТУ; Тялина Л.Н. – кандидат технических наук, доцент кафедры «Материалы и технология» ТамбГТУ, г. Тамбов.

ских зонах (и зонах Бриллюэна) составляет основу современной электронной теории твердых (кристаллических) тел.

Можно показать, что зона в состоянии вместить не более $2N(2\ell + 1)$ электронов, где N – число атомов в кристалле. В связи с этим при анализе свойств металлов, диэлектриков и полупроводников говорят о частично и полностью заполненных зонах. Если одна из зон разрешенных энергий заполнена электронами частично, а следующая зона – пустая, то такой кристалл будет обладать металлической проводимостью. Когда же эта зона (валентная) полностью заполнена, а следующая (зона проводимости) – пустая, то возможны разные варианты в зависимости от ширины зоны запрещенных энергий. Когда энергетическая «щель» между валентной зоной и зоной проводимости соизмерима с величиной тепловой энергии $k_B T$ (k_B – постоянная Больцмана; T – температура), равной примерно 0,02 эВ, то такой материал относится к полупроводникам. В этом случае тепловой энергии достаточно, чтобы электрон преодолел энергетическую щель запрещенных энергий и попал в незаполненную зону проводимости, где он приобретает способность к ускорению в электрическом поле. Чем выше температура нагрева, тем больше концентрация электронов (n -носителей) в зоне проводимости, тем естественно выше проводимость. Освободившиеся электронные уровни в валентной зоне – положительные электронные «дырки» – также участвуют в переносе заряда. К диэлектрикам (изоляторам) относятся такие материалы, у которых ширина запрещенной зоны $\Delta U \gg k_B T$. Понятно, что разделение на полупроводники и диэлектрики достаточно условное.

Здесь стоит остановиться на одном важном вопросе, представление которого в разных источниках трактуется по-разному. Исходя из фундаментального закона квантовой механики – принципа запрета Паули – электроны в зоне разрешенных энергий могут занимать только определенные дискретные подуровни и на любом из них может разместиться не более двух электронов с разными спинами σ . В действительности же система (зона) из $N(2\ell + 1)$ подуровней не дискретна, а образует полосу разрешенных энергий электрона. Покажем это, опираясь на соотношение неопределенностей Гейзенберга. Пусть ΔE – энергетическая ширина этой полосы (зоны) подуровней, $\Delta \epsilon$ – расстояние между соседними подуровнями. Так как число подуровней в зоне с учетом кратности вырождения (по спиновому числу σ) равно $N(2\ell + 1)$, то $\Delta \epsilon = \Delta E / N(2\ell + 1)$. Для сохранения дискретности энергетического спектра необходимо, чтобы неопределенности энергий подуровней не перекрывались, а это (по Гейзенбергу) возможно, если выполняется соотношение $\Delta \epsilon > \hbar/\tau$, τ – время жизни электрона. Другими словами должно выполняться условие

$$\frac{\hbar \cdot N(2\ell + 1)}{\Delta E} < \tau.$$

Оценочные расчеты показывают, что τ должно быть больше 10 лет. В реальных условиях τ всегда меньше. Поэтому система подуровней из-за «размытости» (неопределенности) каждого из них сливается в непрерывную зону, то есть в пределах зоны разрешенных энергий электрон ведет себя как свободный.

В зонных полупроводниках, таких как Si, Ge (элементы с ковалентной связью) даже при комнатных температурах имеется определенное количество возбужденных атомов с соответствующей концентрацией электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне, обеспечивающих электропроводность этих материалов. В собственных (нелегированных) зонных полупроводниках концентрации *n*- и *p*-носителей (электронов и дырок) равны. Соответствующим легированием элементами разной валентности можно целенаправленно изменять соотношение *n/p*, создавая тем самым нужный *n*- или *p*-тип проводимости.

В радиоэлектронной технике в настоящее время широко применяются так называемые зонные полупроводники, например на основе Si и Ge (элементы с ковалентной связью). Наряду с зонными полупроводниками в радиоэлектронных системах применяются полупроводники с ионным типом связи Mn–Co–O и другие. Тип и механизм проводимости в них заметно отличаются от классических зонных полупроводников. Несмотря на это для объяснения физических эффектов в ионных кристаллах до сих пор используется зонная теория, хотя зонная структура по схеме ковалентных Ge и Si в этих материалах образоваться не может. В ряде случаев зонная теория дает правильные результаты, но некоторые явления она объяснить не в состоянии. Если в полупроводниках с ковалентной связью электроны, возбужденные в зону проводимости можно считать «более-менее» свободными, то в ионных соединениях таких электронов нет – они локализованы на катионах или анионах. Катионы в кристаллической решетке оксида не контактируют друг с другом (они разделены анионами кислорода), их электронные функции не перекрываются. Поэтому таких зон как в металле и ковалентном кристалле в них сформироваться не может. В связи с этим механизм проводимости в ионных соединениях должен быть иным.

В качестве примера рассмотрим оксидный полупроводник Fe₃O₄ с ионным типом связи. Кристаллическая структура этого оксида изоморфна шпинели. Она представляет собой кубическую элементарную ячейку плотноупакованных анионов кислорода, в октаэдрических и тетраэдрических порах которой расположены разновалентные катионы железа. Причем половина Fe³⁺ и Fe²⁺ располагаются в окта-порах. Формулу оксидной шпинели принято обозначать XY₂O₄, где X – двухвалентный металл; Y – трехвалентный металл. Возможно и другое написание: X[Y₂]O₄. В квадратных скобках указываются катионы, размещенные в окта-позициях, а за скобками – катионы, расположенные в тетра-порах. Оксид железа теперь можно изобразить как Fe³⁺[Fe²⁺Fe³⁺]O₄²⁻. Это так называемая обратная шпинель. В отличие от обратных, прямые шпинели имеют другое расположение катионов: в тетра-порах размещаются двухвалентные катионы, а в окта-позициях – трехвалентные. В окта- и тетра-позициях могут располагаться катионы разных металлов, например Zn²⁺[Al³⁺Al³⁺]O₄²⁻.

В совершенном ионном соединении отсутствуют «свободные» носители, поэтому по своей природе эти соединения ближе к диэлектрикам, чем к полупроводникам. Так, стехиометричный оксид никеля имеет сопротивление типичного диэлектрика ~ 10¹⁴ Ом·см. Однако, если совершенную закись никеля подвергнуть закалке с 900...1000 °С, то ее сопротивление снизится на несколько порядков до ~ 10³ Ом·см. После чего NiO

станет типичным полупроводником. Причиной таких изменений является увеличение концентрации точечных дефектов (катионных вакансий), и как результат – нарушение стехиометрии. Присутствие вакансий нарушает электронейтральность соединения. Для восстановления электронейтральности близлежащие двухвалентные катионы должны отдать кислороду недостающие электроны, переходя в трехвалентное состояние $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+} + e$. При возникновении одной катионной вакансии должны появиться два трехвалентных никеля.

В связи с этим структурную формулу дефектной NiO можно записать в виде $\text{Ni}_{1-3x}^{2+}\text{Ni}_{2x}^{3+}\text{O}^{2-}$. Наличие разновалентных катионов никеля, расположенных в одинаковых кристаллографических позициях создает (при возникновении электрического потенциала) условия для передачи заряда

почти без затраты энергии по схеме $\text{Ni}^{2+} + \text{Ni}^{3+} \xrightarrow{e} \text{Ni}^{3+} + \text{Ni}^{2+}$. Этот механизм проводимости называют прыжковым или механизмом перезаряда. Видно, что для обеспечения проводимости здесь не требуется «свободных» носителей, тогда как в ковалентных (зонных) полупроводниках необходима определенная концентрация электронов в зоне проводимости.

Рассмотрим эффект фотопроводимости, наблюдаемый в полупроводниковых материалах. Сущность этого эффекта состоит в том, что если полупроводник осветить пучком света, то определенное количество электронов может перейти в зону проводимости, если энергии $\hbar\omega$ фотона будет достаточно для преодоления зоны запрещенных энергий. Число образовавшихся носителей при данном частотном ω составе фотонов будет определяться интенсивностью светового потока. Появление дополнительных «фотонных» электронов соответственно увеличит концентрацию свободных носителей заряда. Если освещать только часть поверхности кристалла, то в зону проводимости перейдут только электроны в освещенной части кристалла. В связи с этим возникнет разность концентраций свободных электронов по длине кристалла. Это станет причиной возникновения разности потенциалов на соответствующих гранях полупроводника. Такой факт действительно наблюдается в экспериментах с ковалентными системами (эффект Дембера).

Другую картину следует ожидать в чисто ионных полупроводниковых соединениях типа NiO, TiO₂, Fe₃O₄ и др. В них при облучении фотонами соответствующей энергии электроны возбуждаются, переходя на следующий энергетический уровень, оставаясь локализованными на «своем» ионе. Чтобы полностью оторвать электрон от катиона никеля, необходима энергия более 50 эВ, что значительно больше энергии светового фотона (~ 3 эВ). Увеличение проводимости в ионных полупроводниках при облучении их световым потоком объясняется тем, что для передачи заряда между возбужденными разновалентными катионами требуется меньшая затрата энергии. Отсутствие свободных носителей (и зоны проводимости) в ионных полупроводниках было косвенным образом подтверждено в проведенных нами экспериментах. В качестве материала была выбрана система Mn–Ni–O шпинельного NiMn₂O₄ состава. Структурную формулу стехиометрической шпинели запишем в виде $\text{Mn}^{3+}[\text{Ni}^{2+}\text{Mn}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$. При равновесном охлаждении из гомогенной области однофазная структура

шпинели до комнатной температуры не сохраняется из-за ее распада при температуре ~ 705 °С на две фазы: NiMnO_3 и Mn_2O_3 .

Экспериментальные образцы в виде таблеток состава NiMn_2O_4 получали традиционным методом порошковой технологии. Окончательный обжиг-спекание проводили при температуре 1240...1260 °С в окислительной атмосфере. После вжигания серебряных контактов образцы подвергали термообработке по двум режимам. В первом случае образцы нагревались в однофазную область (800 °С) и охлаждались медленно (с печью). При втором режиме охлаждение из гомогенной области было быстрым на медной плите. После медленного охлаждения электросопротивление составило около $40 \cdot 10^3$ Ом, а электросопротивление быстроохлаждаемых образцов оказалось значительно ниже ~ 100 Ом. Такая разница объясняется тем, что при медленном охлаждении образуется гетерогенная структура в результате распада $\text{NiMn}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NiMnO}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$, а при быстром охлаждении (закалке) фиксируется однофазная структура NiMn_2O_4 . Однофазные низкоомные образцы после измельчения термически напылялись в вакууме из молибденовых лодочек на ситаловую подложку с предварительно нанесенными серебряными контактами.

Полное сопротивление полупроводниковой напыленной пленки составило $\sim 10^4$ Ом. При освещении такой пленки потоком видимого света сопротивление падало до $10^2 \dots 10^3$ Ом в зависимости от интенсивности потока. Важно отметить, что при облучении только части поверхности (у одного из омических контактов) сопротивление уменьшалось пропорционально освещенной площади, однако, разности потенциалов между освещенными и неосвещенными (темными) областями, как у ковалентных полупроводников, обнаружено не было. Это говорит о том, что свободные носители заряда, то есть находящиеся в «зоне проводимости», в ионных полупроводниках отсутствуют. В связи с этим само понятие зоны проводимости и зонной структуры применительно к ионным кристаллам теряет смысл.

To Conductivity Mechanism of Some Semiconductor Materials

A.M. Minaev, L.N. Tyalina

Tambov State Technical University, Tambov

Key words and phrases: lower nickel oxide; zone structure; ionic compounds; covalent semiconductors; conductivity mechanism; photo-effect; spinel.

Abstract: Matters associated with conductivity mechanisms of covalent semiconductors such as germanium and ionic chemical compounds on the example of lower nickel oxide and manganese nickel spinel are discussed. The results of experiments on photoconductivity of these materials are given.

© А.М. Минаев, Л.Н. Тялина, 2008