

X.
PÓŁPRZEWODNIKI

1 Elektronowa struktura pasmowa

1.1 Powstawanie pasm energetycznych

Elektron związany w atomie swobodnym posiada **dyskretne poziomy energetyczne**.

Np. w atomie wodoru są to poziomy

$$E_n = -\frac{Ry}{n^2}, \quad (1)$$

gdzie rydberg wodorowy $Ry \simeq 13.6$ eV, a $n = 1, 2, \dots$ jest główną liczbą kwantową.

Rozważmy zmiany poziomów energetycznych elektronów w układzie wielu atomów oddziaływujących z sobą.

W układzie atomów występuje efektywne oddziaływanie przyciągające, które jest odpowiedzialne za wiązanie chemiczne atomów w molekułę lub ciało stałe.

W układach wieloatomowych często powstaje **stabilna struktura kryształiczna**.

Np. wiązanie kowalencyjne prowadzi do powstania kryształu Si.

W procesie wiązania się atomów w kryształ elektronowe poziomy energetyczne zmieniają się w funkcji odległości atom-atom tak, jak pokazano na rysunku.

W procesie powstawania kryształu z atomów każdy dyskretny atomowy poziom energetyczny ulega rozszczepieniu na wiele podpoziomów, które tworzą **pasmo energetyczne**.

Każdej powłoce atomowej o numerze n odpowiada jedno pasmo, któremu przypisujemy również numer n .

W przestrzeni wektorów falowych \mathbf{k} elektronu powstaje **elektronowa struktura pasmowa**, którą definiujemy jako relację dyspersji dla każdego pasma n

$$E = E_n(\mathbf{k}). \quad (2)$$

Stany elektronów walencyjnych w atomach tworzą w kryształach **elektronowe pasmo walencyjne**.

Kolejne wzbudzone stany atomowe (nie obsadzone w atomie w stanie podstawowym) tworzą w kryształach kolejne **pasma przewodnictwa**.

Przerwę energetyczną E_g definiujemy jako różnicę minimalnej energii pasma przewodnictwa E_{min}^c i maksymalnej energii pasma walencyjnego E_{max}^v , czyli

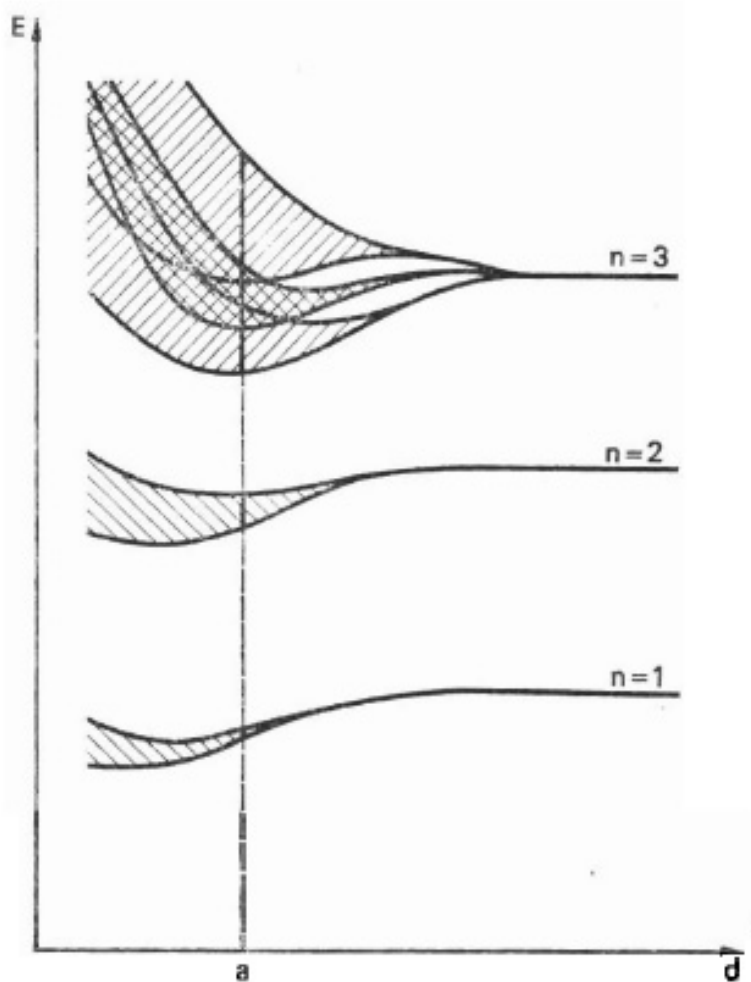
$$E_g = E_{min}^c - E_{max}^v. \quad (3)$$

Inaczej E_g jest szerokością **wzbronionego pasma energii**.

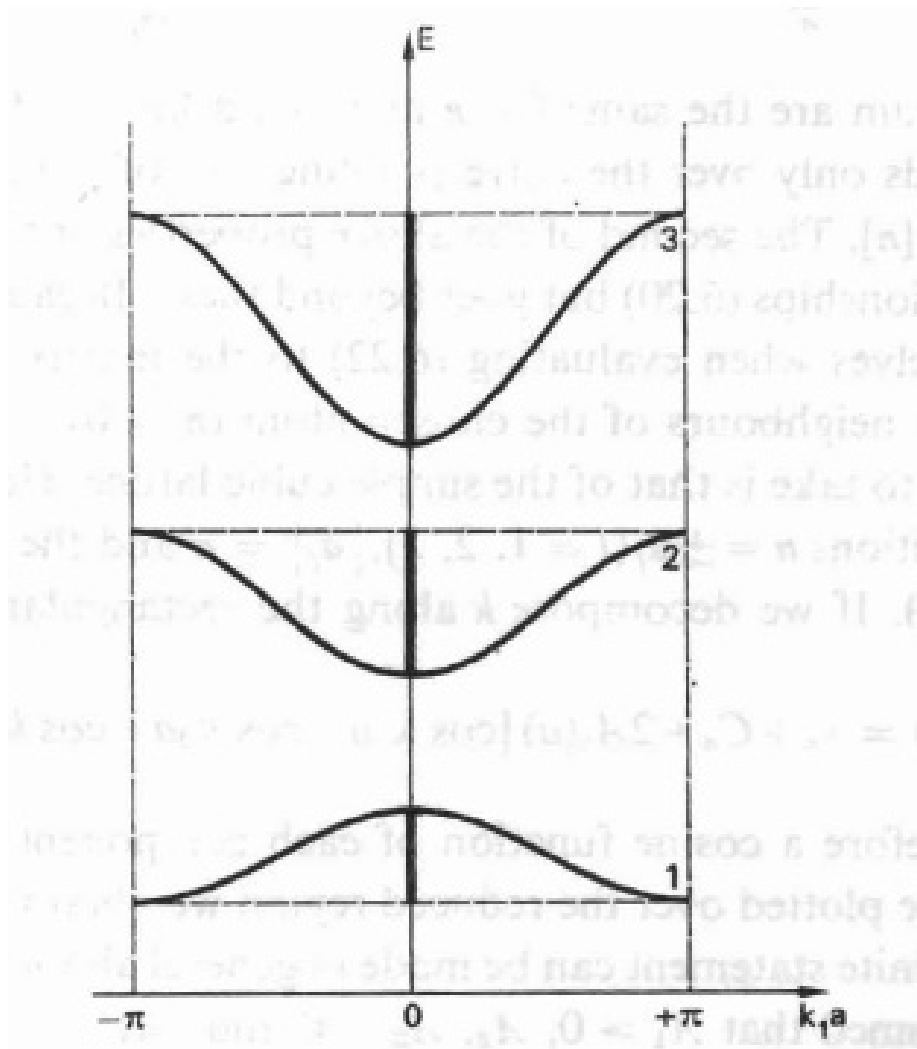
1.2 Przykłady struktury pasmowej półprzewodników

W kryształach Si i Ge występuje **skośna przerwa energetyczna**.

W kryształach GaAs występuje **prosta przerwa energetyczna**.

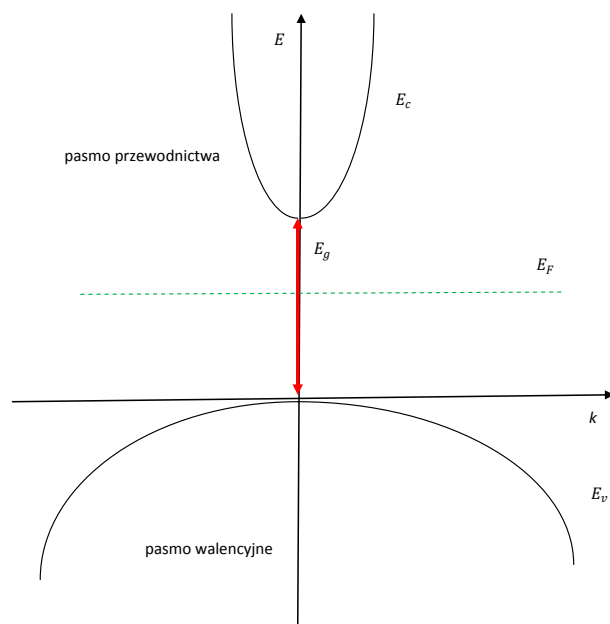


Rys. 1. Energie elektronowych poziomów energetycznych w funkcji średniej odległości d pomiędzy atomami. n jest główną liczbą kwantową elektronu w atomie swobodnym (numerem powłoki), a jest stałą sieci kryształu.

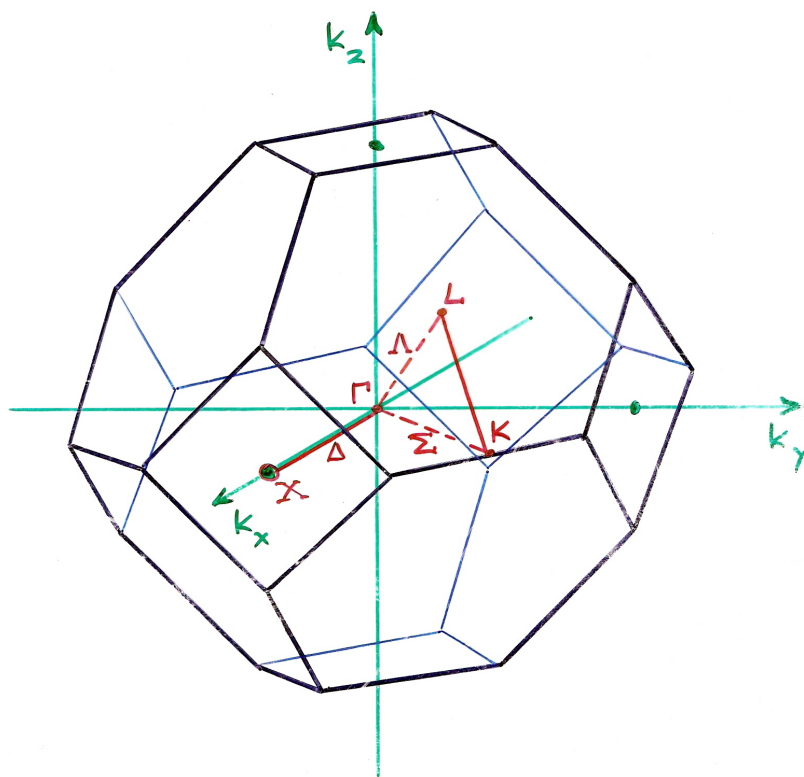


Rys. 2. Elektronowa struktura pasmowa. $n = 1, 2, 3$ jest numerem pasma, a stałą sieci, k_1 jest x -ową składową wektora falowego.

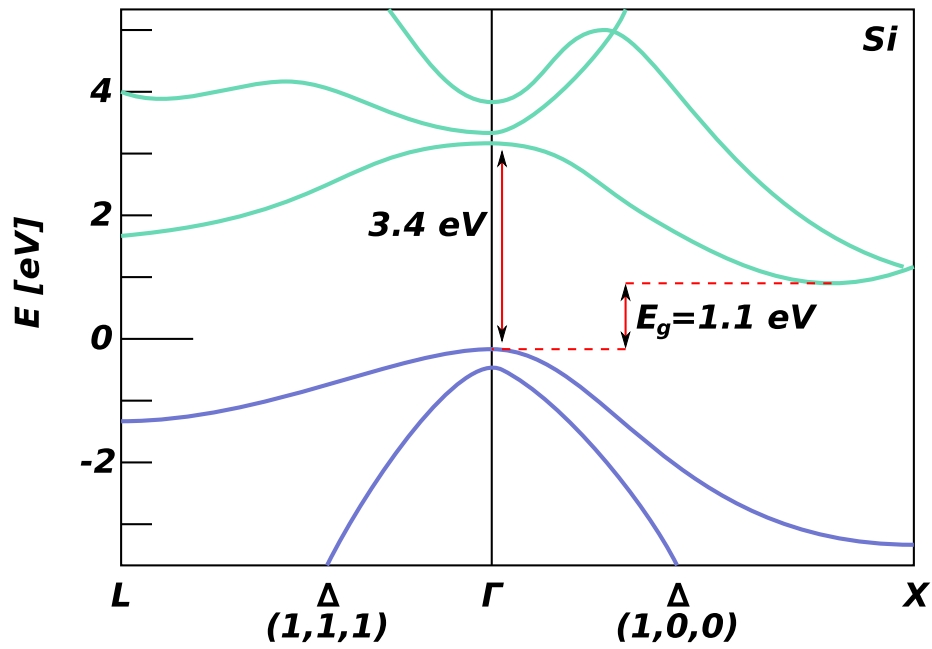
Schemat struktury pasmowej



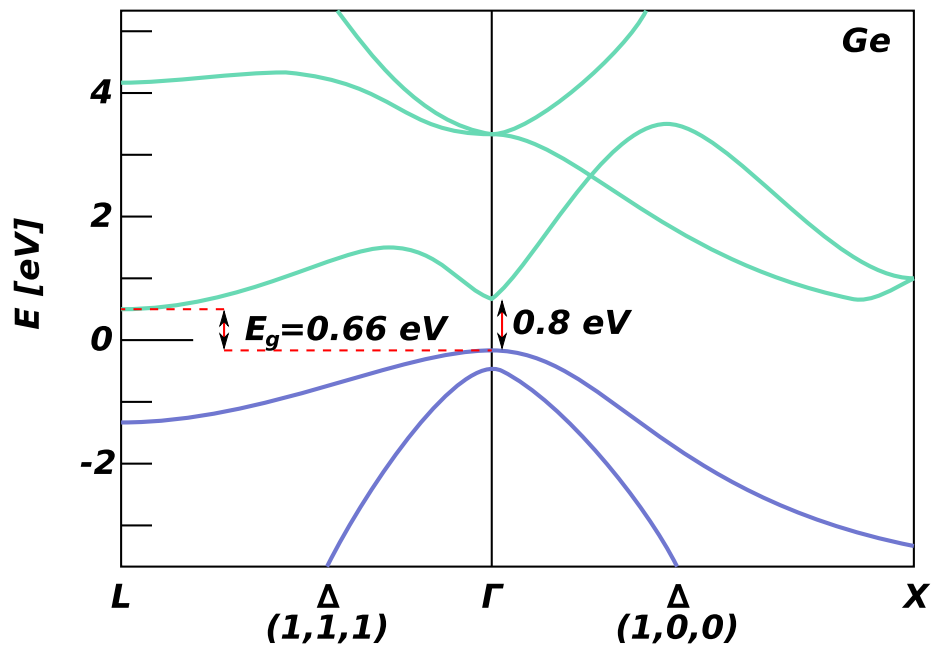
Rys. 3. Modelowa elektronowa struktura pasmowa półprzewodnika.



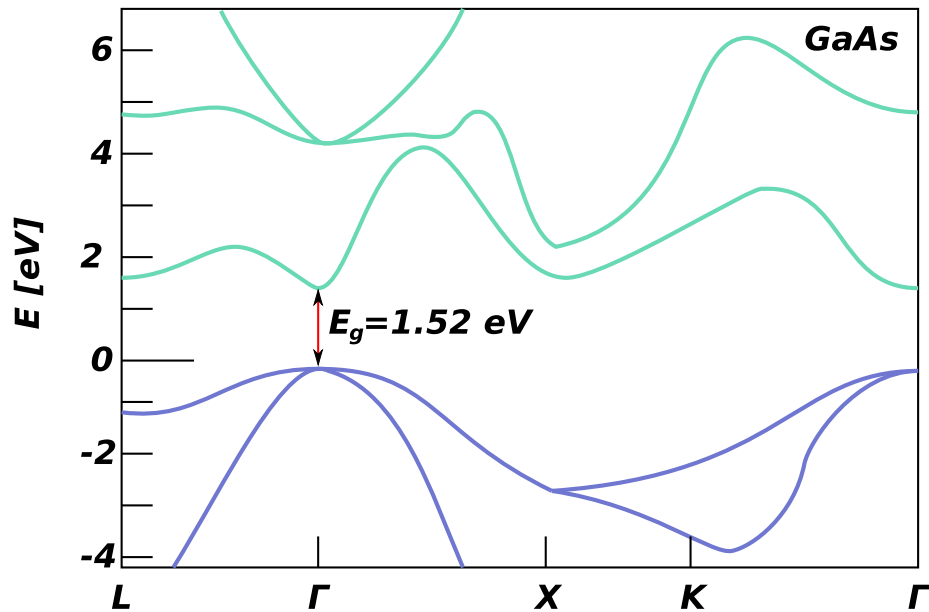
Rys. 4. Wielościan w przestrzeni k definiujący pierwszą strefę Brillouina dla struktury fcc.



Rys. 5. Struktura pasmowa krzemu.



Rys. 6. Struktura pasmowa germanu.



Rys. 7. Struktura pasmowa arsenku galu.

2 Klasyfikacja materiałów

2.1 I. Klasyfikacja materiałów według przewodnictwa elektrycznego

Rozważamy własności makroskopowe materiałów: przewodnictwo i oporność elektryczną.

Przypomnienie:

Opór elektryczny

$$R = \varrho \frac{l}{A} = \frac{l}{\sigma A} \quad (4)$$

ϱ = opór właściwy (rezystancja właściwa) σ = przewodnictwo właściwe (konduktancja właściwa) l = długość przewodnika A = pole przekroju poprzecznego

Przewodnictwo właściwe

$$\sigma = \frac{1}{\varrho} \quad (5)$$

wymiary: $[\varrho] = \Omega\text{m}$, $[\sigma] = (\Omega\text{m})^{-1}$

Zakresy wartości przewodnictwa właściwego (w temperaturze pokojowej, czyli $T = 290\text{K}$)

(1) metale:

$$\sigma \geq \sim 10^6 (\Omega\text{m})^{-1}$$

(2) półprzewodniki:

$$\sim 10^{-8} (\Omega\text{m})^{-1} \leq \sigma \leq \sim 10^6 (\Omega\text{m})^{-1}$$

(3) izolatory (dielektryki): $\sigma \leq \sim 10^{-8} (\Omega\text{m})^{-1}$

Zauważmy, że przewodnictwo właściwe σ półprzewodników zmienia się w bardzo szerokim zakresie:

o 14 rzędów wielkości.

Zależność temperaturowa oporu właściwego metali

$$\varrho(T) = \varrho_0[1 + \alpha(T - T_0)] \quad (6)$$

$\varrho_0 = \varrho(T_0)$ = opór właściwy metalu w temperaturze T_0 (na ogół przyjmuje się $T_0 = 290 \text{ K}$)

α = temperaturowy współczynnik oporu ($\alpha > 0$)

zwykle $\alpha \simeq (1/273)\text{K}^{-1}$

Główny wkład do oporu metalu pochodzi od rozpraszania elektronów na drgających jonach sieci krystalicznej.

⇒ Przyczyną liniowego wzrostu oporu właściwego metalu z temperaturą jest liniowy wzrost amplitudy drgań jonów wokół położenia równowagi.

Zależność temperaturowa oporu i przewodnictwa właściwego półprzewodników

Opór właściwy

$$\varrho(T) = \varrho_0 \exp\left(\frac{A}{T}\right), \quad (7)$$

przy czym $A > 0$.

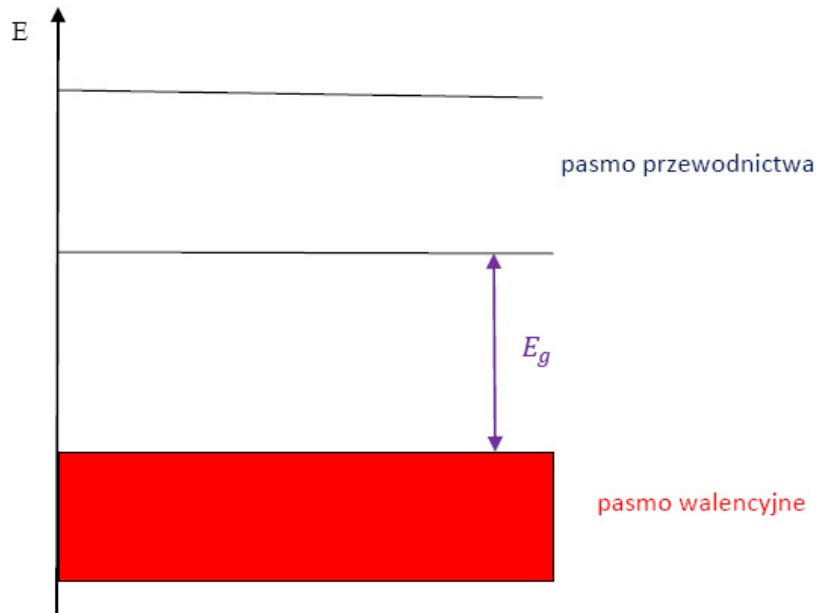
Przewodnictwo właściwe

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (8)$$

gdzie $E_a = -Ak_B$ = energia aktywacji.

Energia aktywacji:

$$E_a = \begin{cases} E_g & \text{dla półprzewodników samoistnych} \\ E_{min}^c - E_D & \text{dla półprzewodników domieszkowanych} \\ & \text{typu } n \\ E_A - E_{max}^v & \text{dla półprzewodników domieszkowanych} \\ & \text{typu } p \end{cases}$$



Rys. 8. Pasma przewodnictwa i walencyjne półprzewodnika. E_g jest przerwą energetyczną.

E_D = energia stanu podstawowego donora

E_A = energia stanu podstawowego akceptora

⇒ **Przyczyną wykładniczego wzrostu przewodnictwa właściwego półprzewodnika z temperaturą jest wzrost liczby nośników w pasmie przewodnictwa zgodny z rozkładem Boltzmanna**

$$N(E) \sim e^{-E_a/(k_B T)} . \quad (9)$$

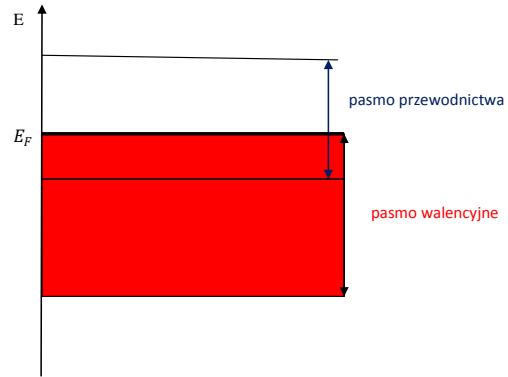
2.2 II. Klasyfikacja materiałów według wartości przerwy energetycznej

W klasyfikacji tej opieramy się na elektronowej strukturze pasmowej i wartościach przerwy energetycznej $E_g = E_c^{min} - E_v^{max}$ oraz względnym położeniu energii Fermiego.

Przypomnienie:

Energia Fermiego E_F definiujemy jako maksymalną energię stanu elektronowego obsadzonego przez elektron w temperaturze $T = 0$.

Struktura pasmowa metalu. E_F oznacza energię Fermiego.



Rys. 9. Struktura pasmowa metalu.

Klasyfikacja materiałów według wartości przerwy energetycznej

- (1) metale: $E_g < 0$, $E_F \in$ pasma przewodnictwa
- (2) półprzewodniki: $0 \leq E_g \leq \sim 3$ eV, $E_{max}^v < E_F < E_{min}^c$
- (3) dielektryki: $E_g > 3$ eV, $E_v^{max} < E_F < E_{min}^c$

Zakres promieniowania widzialnego:

$$1.5 \text{ eV} \leq h\nu_{\text{widzialne}} \leq 3 \text{ eV} . \quad (10)$$

Umowna granica ($E_g \simeq 3$ eV) pomiędzy półprzewodnikami i dielektrykami oznacza, że półprzewodniki są nieprzeźroczyste dla promieniowania nadfioletowego, a dielektryki stają się przeźroczyste dla tego promieniowania.

Przykładowe wartości przerwy energetycznej ($T = 300$ K, półprzewodniki i dielektryki)

materiał	E_g [eV]
Ge	0.7
Si	1.1
GaAs	1.4
AlAs	2.1
CdS	2.6
ZnSe	2.8
GaN	3.5
AgBr	2.68
AgCl	3.35
NaCl	8.5
KCl	8.5
LiF	11.0

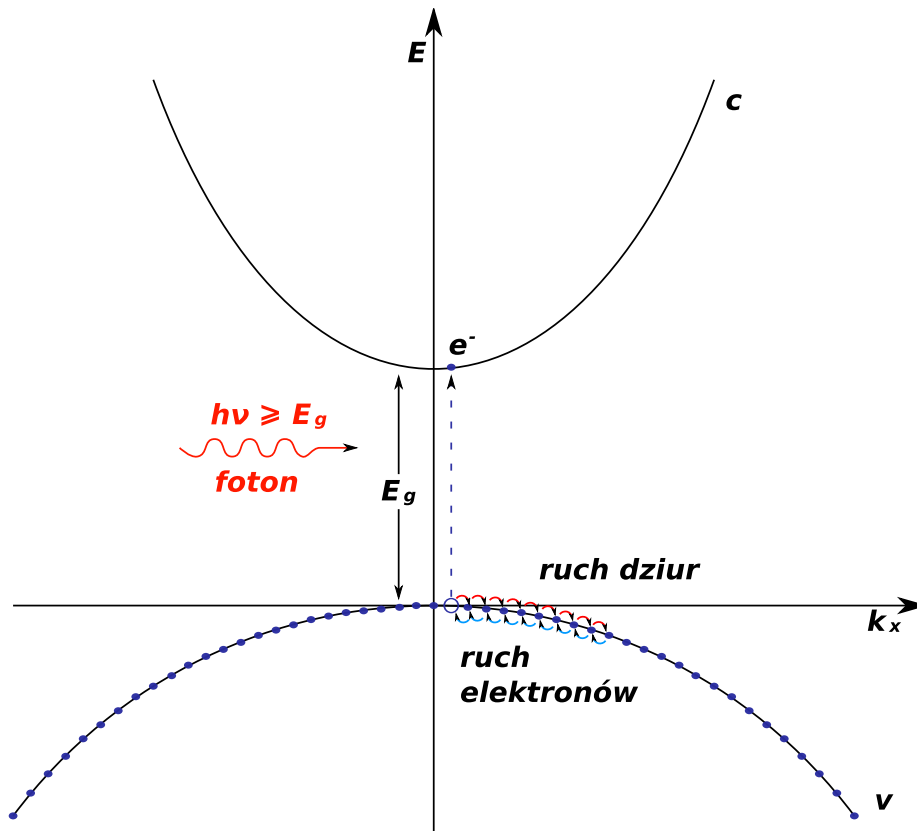
3 Półprzewodniki samoistne

W **półprzewodniku samoistnym (niedomieszkowanym)**

$$E_F = E_g/2 , \quad (11)$$

w temperaturze $T = 0$. Natomiast dla $T > 0$ E_F nadal leży w przerwie energetycznej.

\implies W półprzewodniku samoistnym pasmo walencyjne jest całkowicie wypełnione elektronami, natomiast pasmo przewodnictwa jest puste, tzn. zawiera nieobsadzone stany kwantowe.



Rys. 10. Ilustracja kreacji i ruchu dziury.

4 Quasi-cząstki

Quasi-cząstki

Rozważamy półprzewodnik o prostej przerwie energetycznej, np. GaAs. Jeżeli w pasmie walencyjnym powstanie pojedynczy stan nieobsadzony (luka po elektronie), np. wskutek absorpcji fotonu o energii $h\nu \geq E_g$, to ruch pozostałych elektronów obsadzających ten pusty stan (lukę) jest równoważny ruchowi luki w kierunku przeciwnym.

$$\mathbf{v}_l = -\mathbf{v}_e \quad (12)$$

Luka po elektronie w pasmie walencyjnym zachowuje się jak cząstka, którą nazywamy **dziurą**.

Dziura jest **quasi-cząstką** o ładunku dodatnim

$$q_h = -q_e = e > 0 ,$$

gdzie e jest ładunkiem elementarnym, i **efektywnej masie pasmowej**

$$m_h > 0 .$$

Elektron w kryształ również jest quasi-cząstką, zwaną często **quasi-
elektronem, elektronem Blocha**, lub **elektronem pasmowym**. Posiada
on ładunek $q_e = -e$ i **pasmovą masę efektywną** m_e , która nie jest równa
masie spoczynkowej elektronu w próżni m_{e0} .

Na ogół

$$m_e \ll m_{e0} .$$

Ponadto zwykle

$$m_e \leq m_h .$$

W większości kryształów półprzewodnikowych masy efektywne elektronu i
dziury są **anizotropowe**,

czyli wartości mas dla ruchu wzdłuż kierunku pewnej osi w kryształ i w
kierunkach prostopadłych do tej osi są różne

$$m_{e\parallel} \neq m_{e\perp} ,$$

$$m_{h\parallel} \neq m_{h\perp} .$$

Przykładowe wartości masy efektywnej i przerwy energetycznej

$E_g[\text{eV}]$ ($T = 290 \text{ K}$)

	E_g	przerwa	$m_{e\perp}/m_{e0}$	$m_{e\parallel}/m_{e0}$	$m_{h\perp}/m_{e0}$	$m_{h\parallel}/m_{e0}$
Si	1.12	skośna	0.19	0.43	0.17	0.46
Ge	0.665	skośna	0.08	0.21	0.04	0.38
GaAs	1.428	prosta	0.0665	0.0665	0.085	0.085
InSb	0.18	prosta	0.0139	0.0139	0.016	0.016
CdSe	1.825	prosta	0.13	0.13	0.45	1.0

5 Półprzewodniki domieszkowane

5.1 Stany donorowe

Rozważmy pierwiastkowy kryształ półprzewodnikowy, np. kryształ krzemu (Si).
W kryształach tym wiązanie kowalencyjne tworzą 4 elektrony walencyjne każdego
atomu Si.

Jeżeli jeden atom Si zastąpimy atomem pierwiastka grupy V, np. atomem
fosforu (P), który posiada 5 elektronów walencyjnych, to 4 elektrony walencyjne
fosforu utworzą wiązanie kowalencyjne i pozostanie jeden elektron nadmiarowy.

Natomiast dodatni ładunek jądra fosforu ^{15}P jest większy o $\Delta q = +e$ od
ładunku jądra sieci macierzystej krzemu ^{14}Si . A zatem jądro fosforu staje
się zlokalizowanym w sieci krystalicznej **centrum naładowanym** o ładunku

$\Delta q = +e$. Pomiędzy tym centrum dodatnim a nadmiarowym elektronem, nie uczestniczącym w wiązaniu kowalencyjnym, występuje przyciąganie kulombowskie o energii potencjalnej

$$V_D(r) = -\frac{\varkappa e^2}{\varepsilon_s r}, \quad (13)$$

gdzie ε_s jest statyczną przenikalnością elektryczną (stałą dielektryczną) kryształu macierzystego, a $\varkappa = 1/(4\pi\varepsilon_0)$.

\implies Układ złożony z dodatnio naładowanego centrum i nadmiarowego elektronu walencyjnego jest **układem wodoropodobnym**, który od atomu wodoru różni się ekranowaniem przyciągania kulombowskiego przez sieć krystaliczną, co prowadzi do zamiany

$$V_H(r) = -\frac{\varkappa e^2}{r} \longrightarrow V_D(r) = -\frac{\varkappa e^2}{\varepsilon_s r},$$

oraz przypisaniem elektronowi pasmowej masy efektywnej

$$m_{e0} \longrightarrow m_e.$$

Układ ten nazywamy **donorem**.

Atom fosforu w kryształach krzemu jest **domieszką donorową**.

Korzystając z analogii pomiędzy atomem wodoru a donorem możemy napisać wzór na energie **poziomów donorowych**

$$E_D^n = E_g - \frac{R_D}{n^2}, \quad (14)$$

gdzie

$$R_D = \frac{\varkappa^2 m_e e^4}{2\hbar^2 \varepsilon_s^2}, \quad (15)$$

jest **rydbergiem donorowym**.

We wzorze (14) występuje przerwa energetyczna E_g , ponieważ energię mierzymy względem maksimum pasma walencyjnego, czyli $E_{max}^v = 0$, a więc $E_{min}^c = E_g$.

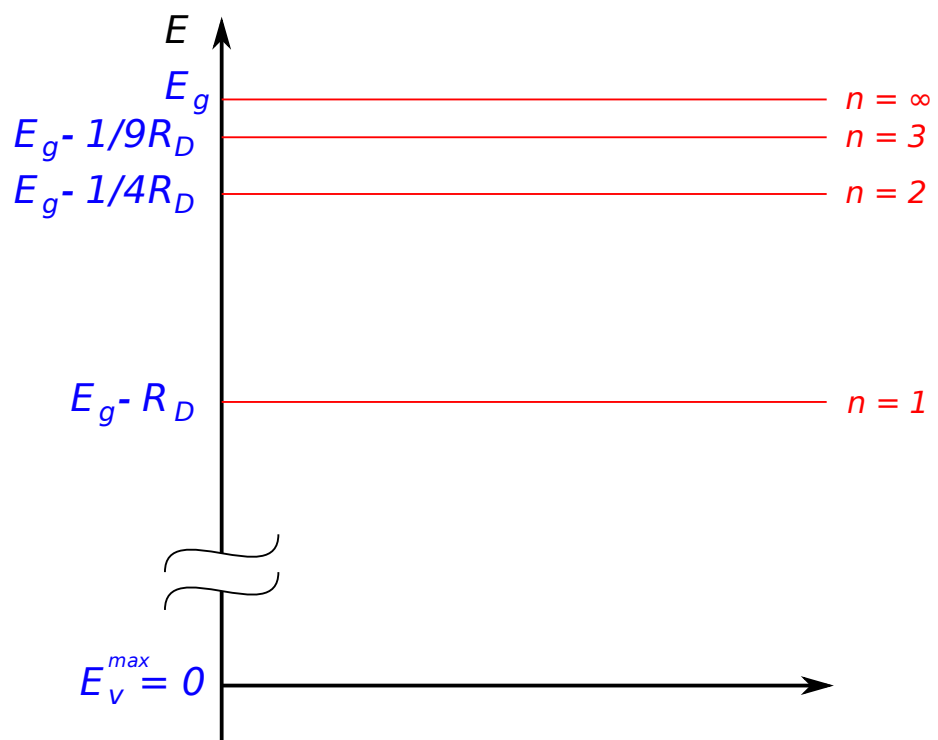
Podobnie jak energia przeskalowaniu ulegają odległości międzycząstkowe.

Promień Bohra atomu wodoru zastępujemy **donorowym promieniem Bohra**

$$a_B \longrightarrow a_D = \frac{\hbar^2 \varepsilon_s}{m_e e^2 \varkappa}. \quad (16)$$

Donorowy promień Bohra charakteryzuje rozmycie funkcji falowej stanu podstawowego donora (wielkość obszaru lokalizacji elektronu na centrum donoryjnym). Funkcja falowa stanu podstawowego (1s) donora ma postać

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{(\pi a_D^3)^{1/2}} e^{-r/a_D}. \quad (17)$$



Rys. 11. Schemat poziomów energetycznych donora.

Typowe wartości rydberga donorowego

$$\sim 10 \text{ meV} \leq R_D \leq \sim 100 \text{ meV}$$

Np. dla $m_e \simeq 0.1m_{e0}$ oraz $\varepsilon_s \simeq 10 \implies R_D \simeq 10 \text{ meV}$.

A zatem

$$R_D \ll Ry .$$

Typowe wartości donorowego promienia Bohra

$$\sim 1 \text{ nm} \leq a_D \leq \sim 10 \text{ nm} .$$

Typowa wartość stałej sieci $a \simeq 0.1 \text{ nm}$.

$$\implies a_D \gg a$$

5.2 Stany akceptorowe

Stany akceptorowe

Jeżeli w kryształach krzemu jeden atom Si zastąpimy atomem pierwiastka grupy III, np. Al, który posiada 3 elektrony walencyjne, to do pełnego wysycenia wiązania kowalencyjnego zabraknie jednego elektronu. W kryształach istnieje jednak wypełnione elektronami pasmo walencyjne, które może dostarczać elektrony.

A zatem elektron, brakujący do wysycenia wiązania, zostaje przeniesiony z pasma walencyjnego, co powoduje **powstanie dodatnio naładowanej dziury** (nieobsadzonego stanu w pasmie walencyjnym).

Natomiast jądro ^{13}Al posiada ładunek mniejszy od jądra ^{14}Si o wartość $\Delta q = -e$.

\implies Centrum domieszkowe posiada w tym przypadku ujemny ładunek elektryczny $\Delta q = -e$.

Przyciąganie kulombowskie pomiędzy dodatnią dziurą a ujemnie naładowanym centrum prowadzi do powstania układu związanego zwanego **akceptorem**.

Atom glinu w kryształach krzemu jest **domieszką akceptorową**.

Poziomy energetyczne i rozmiary akceptora wyznaczamy z przeskalowania odpowiednich wielkości dla atomu wodoru (podobnie jak w przypadku donora).

Energie poziomów akceptorowych

$$E_A^n = \frac{R_A}{n^2} , \quad (18)$$

gdzie

$$R_A = \frac{\varkappa^2 m_h e^4}{2 \hbar^2 \varepsilon_s^2} \quad (19)$$

jest **rydbergiem akceptorowym**.

Energie poziomów akceptorowych mierzymy od maksimum pasma walencyjnego $E_{max}^v = 0$.

Akceptorowy promień Bohra

$$a_A = \frac{\hbar^2 \varepsilon_s}{m_h e^2 \varkappa} . \quad (20)$$

Wartości R_A i a_A są zbliżone do wartości odpowiednich wielkości donorowych.

Podstawowe własności donorów i akceptorów

- płytkie poziomy energetyczne w przerwie wzbronionej
(energia poziomu domieszki bliska ekstremum odpowiedniego pasma)
- słaba lokalizacja elektronu (dziury) na centrum domieszkowym
(znaczną rozciągłość przestrzenna funkcji falowej)
- **\implies domieszki donorowe i akceptorowe ulegają jonizacji w temperaturze pokojowej stając się źródłem nośników ładunku, co decyduje o przewodnictwie elektrycznym półprzewodnika**

Półprzewodniki typu n i p

Powiedzmy, że półprzewodnik domieszkowany zawiera domieszki donorowe o koncentracji N_D oraz akceptorowe o koncentracji N_A .

Uwaga: Jednostką koncentracji jest cm^{-3} .

Jeżeli $N_D > N_A$, to mamy do czynienia z **półprzewodnikiem typu n** .

Jeżeli $N_D < N_A$, to mamy do czynienia z **półprzewodnikiem typu p** .

W temperaturze pokojowej ($T \simeq 300$ K) energia drgań termicznych sieci krystalicznej

$$k_B T \simeq 25 \text{meV}$$

jest porównywalna z typową energią wiązania elektronu na centrum donorowym ($W_D = R_D$) lub akceptorowym ($W_A = R_A$)

$$k_B T \simeq W_D \simeq W_A .$$

\implies Zachodzi **termiczna jonizacja** donorów i akceptorów,

która prowadzi do pojawienia się nośników ładunku w pasmie przewodnictwa i/lub walencyjnym.

W półprzewodniku typu n **większościowymi nośnikami ładunku** są **ujemnie naładowane elektrony**,

a w półprzewodniku typu p – **dodatnio naładowane dziury**.

W półprzewodniku domieszkowanym w temperaturze pokojowej dominują nośniki ładunku pochodzące z jonizacji termicznej donorów i akceptorów.