

II. PRZEGLĄD MATERIAŁÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

Wiązania chemiczne w półprzewodnikach

Wiązania chemiczne w półprzewodnikach

(1) Wiązanie kowalencyjne (homopolarne)

Wiązania chemiczne w półprzewodnikach

(1) Wiązanie kowalencyjne (homopolarne)

- ▶ Przyczyną tego wiązania jest **przyciągające (kwantowe) oddziaływanie wymienne** pomiędzy dwoma elektronami o przeciwnych spinach.

Wiązania chemiczne w półprzewodnikach

(1) Wiązanie kowalencyjne (homopolarne)

- ▶ Przyczyną tego wiązania jest **przyciągające (kwantowe) oddziaływanie wymienne** pomiędzy dwoma elektronami o przeciwnych spinach.
- ▶ Prowadzi do powstania molekuł homojądrowych (np. H_2) i kryształów półprzewodników pierwiastkowych (np. Si, Ge).

Wiązania chemiczne w półprzewodnikach

(1) Wiązanie kowalencyjne (homopolarne)

- ▶ Przyczyną tego wiązania jest **przyciągające (kwantowe) oddziaływanie wymienne** pomiędzy dwoma elektronami o przeciwnych spinach.
- ▶ Prowadzi do powstania molekuł homojądrowych (np. H_2) i kryształów półprzewodników pierwiastkowych (np. Si, Ge).
- ▶ Wiązanie to występuje w "czystej" postaci w molekułach homojądrowych (np. H_2) i kryształach półprzewodników pierwiastkowych (np. Si, Ge).

(2) Wiązanie jonowe (heteropolarne)

(2) Wiązanie jonowe (heteropolarne)

- ▶ Przyczyną tego wiązania jest **kulombowskie (klasyczne) oddziaływanie przyciągające** pomiędzy jonami o przeciwnych ładunkach.

(2) Wiązanie jonowe (heteropolarne)

- ▶ Przyczyną tego wiązania jest **kulombowskie (klasyczne) oddziaływanie przyciągające** pomiędzy jonami o przeciwnych ładunkach.
- ▶ Przy małych odległościach pomiędzy jonami występuje odpychanie wynikające z zakazu Pauli'ego.

(2) Wiązanie jonowe (heteropolarne)

- ▶ Przyczyną tego wiązania jest **kulombowskie (klasyczne) oddziaływanie przyciągające** pomiędzy jonami o przeciwnych ładunkach.
- ▶ Przy małych odległościach pomiędzy jonami występuje odpychanie wynikające z zakazu Pauli'ego.
- ▶ Wiązanie to występuje w "czystej" postaci w kryształach jonowych (o własnościach dielektrycznych, np. NaCl, LiF) oraz jako składowa wiązania mieszanego (jonowo-kowalencyjnego) w związkach półprzewodnikowych (np. GaAs, CdTe).

Typowe wartości energii wiązania dla obu rodzajów wiązań:

$$W \approx 1 \div 10 \text{ eV/atom}$$

Rodzaje materiałów półprzewodnikowych

PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

<http://www.periodni.com>

PERIOD	GROUP		RELATIVE ATOMIC MASS (1)																GROUP																	
	1	IA														18	VIIIA																			
1	3	1.0079														2	4.0026																			
		H															He																			
		HYDROGEN															HELIUM																			
2	3	6.941	4	9.0122														10	20.180																	
		Li	Be														Ne																			
		LITHIUM	BERYLLIUM														NEON																			
3	11	22.990	12	24.305														18	39.948																	
		Na	Mg														Ar																			
		SODIUM	MAGNESIUM														ARGON																			
4	19	39.098	20	40.078	21	44.956	22	47.867	23	50.942	24	51.996	25	54.938	26	55.845	27	58.933	28	58.693	29	63.546	30	65.38	31	69.723	32	72.64	33	74.922	34	78.96	35	79.904	36	83.798
		K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																	
		POTASSIUM	CALCIUM	SCANDIUM	TITANIUM	VANADIUM	CHROMIUM	MANGANESE	IRON	COBALT	NICKEL	COPPER	ZINC	GALLIUM	GERMANIUM	ARSENIC	SELENIUM	BROMINE	KRYPTON																	
5	37	85.468	38	87.62	39	88.906	40	91.224	41	92.906	42	95.96	43	(98)	44	101.07	45	102.91	46	106.42	47	107.87	48	112.41	49	114.82	50	118.71	51	121.76	52	127.60	53	126.90	54	131.29
		Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																	
		RUBIDIUM	STRONTIUM	YTRIUM	ZIRCONIUM	NIOBIUM	MOLYBDENUM	TECHNETIUM	RUTHENIUM	RHODIUM	PALLADIUM	SILVER	CADMIUM	INDIUM	TIN	ANTIMONY	TELLURIUM	IODINE	XENON																	
6	55	132.91	56	137.33	57-71	72	178.49	73	180.95	74	183.84	75	186.21	76	190.23	77	192.22	78	195.08	79	196.97	80	200.59	81	204.38	82	207.2	83	208.98	84	(209)	85	(210)	86	(222)	
		Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																	
		CAESIUM	BARIUM	Lanthanide	HAFNIUM	TANTALUM	TUNGSTEN	RHENIUM	OSMIUM	IRIDIUM	PLATINUM	GOLD	MERCURY	THALLIUM	LEAD	BISMUTH	POLONIUM	ASTATINE	RADON																	
7	87	(223)	88	(226)	89-103	104	(267)	105	(268)	106	(271)	107	(272)	108	(277)	109	(276)	110	(281)	111	(280)	112	(285)	113	(...)	114	(287)	115	(...)	116	(291)	117	(...)	118	(...)	
		Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo																	
		FRANCIUM	RADIUM	Actinide	RFERFORIUM	DBNIUM	SEABORGIUM	BOHRRIUM	HASSIUM	MEITNERIUM	DARSTADTIUM	ROENTGENIUM	COPERNICIUM	UNUNTRIUM	FLEROVIUM	UNUNPENTIUM	LIVERMORIUM	UNUNSEXTIUM	UNOCTIUM																	

Legend for element categories:

- Metal (Blue)
- Semimetal (Orange)
- Nonmetal (Green)
- Alkali metal (Light Blue)
- Alkaline earth metal (Light Orange)
- Transition metal (Light Blue)
- Lanthanide (Light Purple)
- Actinide (Light Purple)
- Chalcogens element (Light Green)
- Halogens element (Light Green)
- Noble gas (Light Green)

STANDARD STATE (25 °C; 101 kPa)

- Ne - gas
- Fe - solid
- Hg - liquid
- Tc - synthetic

LANTHANIDE

57	138.91	58	140.12	59	140.91	60	144.24	61	(145)	62	150.36	63	151.96	64	157.25	65	158.93	66	162.50	67	164.93	68	167.26	69	168.93	70	173.05	71	174.97
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu															
LANTHANUM	CERIUM	PRASEODYMIUM	NEODYMIUM	PROMETHIUM	SAMARIUM	EUROPIUM	GADOLINIUM	TERBIUM	DYSPROSIUM	HOLMIUM	ERBIUM	THULIUM	YTTERIUM	LUTETIUM															

ACTINIDE

89	(227)	90	232.04	91	231.04	92	238.03	93	(237)	94	(244)	95	(243)	96	(247)	97	(247)	98	(251)	99	(252)	100	(257)	101	(258)	102	(259)	103	(262)
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr															
ACTINIUM	THORIUM	PROTACTINIUM	URANIUM	NEPTUNIUM	PLUTONIUM	AMERICIUM	CURCIUM	BERKELEIUM	CALIFORNIUM	ENSTENIUM	FERMIUM	MENDELEVIUM	NOBELIUM	LAVRENCIUM															

(1) Pure Appl. Chem., 81, No. 11, 2131-2156 (2009)

Relative atomic masses are expressed with five significant figures. For elements that have no stable nuclides, the value enclosed in brackets indicates the mass number of the longest-lived isotope of the element. However three such elements (Tl, Po and U) do have a characteristic terrestrial isotopic composition, and for these an atomic weight is tabulated.

1. Półprzewodniki pierwiastkowe (proste)

1. Półprzewodniki pierwiastkowe (proste)

1.1. Pierwiastki grupy IV

1. Półprzewodniki pierwiastkowe (proste)

1.1. Pierwiastki grupy IV

krzem (Si) = podstawowy materiał obecnej (i przyszłej elektroniki)

german (Ge) = materiał elektroniki przeszłości

szara cyna (α -Sn) = materiał raczej nie stosowany w elektronice

1. Półprzewodniki pierwiastkowe (proste)

1.1. Pierwiastki grupy IV

krzem (Si) = podstawowy materiał obecnej (i przyszłej elektroniki)

german (Ge) = materiał elektroniki przeszłości

szara cyna (α -Sn) = materiał raczej nie stosowany w elektronice

Są to materiały (zwykle) krystaliczne o strukturze diamentu i wiązaniu kowalencyjnym. Każdy atom posiada 4 najbliższych sąsiadów (liczba koordynacyjna = 4), tworzących czworościan foremny (tetraedr).

1. Półprzewodniki pierwiastkowe (proste)

1.1. Pierwiastki grupy IV

krzem (Si) = podstawowy materiał obecnej (i przyszłej elektroniki)

german (Ge) = materiał elektroniki przeszłości

szara cyna (α -Sn) = materiał raczej nie stosowany w elektronice

Są to materiały (zwykle) krystaliczne o strukturze diamentu i wiązaniu kowalencyjnym. Każdy atom posiada 4 najbliższych sąsiadów (liczba koordynacyjna = 4), tworzących czworościan foremny (tetraedr).

Mogą też występować w postaci amorficznej, np. *a*-Si.

1.2. Pierwiastki grupy V

1.2. Pierwiastki grupy V

Przykłady: P, As, Sb (pierwiastki o liczbie koordynacyjnej = 3)

1.2. Pierwiastki grupy V

Przykłady: P, As, Sb (pierwiastki o liczbie koordynacyjnej = 3)

1.3. Pierwiastki grupy VI

Przykłady: S, Se, Te (pierwiastki o liczbie koordynacyjnej = 2)

1.2. Pierwiastki grupy V

Przykłady: P, As, Sb (pierwiastki o liczbie koordynacyjnej = 3)

1.3. Pierwiastki grupy VI

Przykłady: S, Se, Te (pierwiastki o liczbie koordynacyjnej = 2)
Występują w różnych strukturach krystalicznych, np. selen (Se) tworzy kryształy o strukturze jednoskośnej i trójskośnej, a ponadto występuje jako szkło.

2. Związki półprzewodnikowe

2. Związki półprzewodnikowe

2.1. Związki półprzewodnikowe III-V

2. Związki półprzewodnikowe

2.1. Związki półprzewodnikowe III-V

Przykłady: GaAs, AlAs, InP, InAs, GaP, InSb, GaN.

2. Związki półprzewodnikowe

2.1. Związki półprzewodnikowe III-V

Przykłady: GaAs, AlAs, InP, InAs, GaP, InSb, GaN.

Tworzą kryształy o wiązaniu mieszanym (kwalencyjno-jonowym) z dominującym wiązaniem kwalencyjnym i niewielką domieszką wiązania jonowego.

Wykazują własności podobne do swoich odpowiedników z grupy IV. Np. GaAs wykazuje pewne podobieństwo do Ge.

2. Związki półprzewodnikowe

2.1. Związki półprzewodnikowe III-V

Przykłady: GaAs, AlAs, InP, InAs, GaP, InSb, GaN.

Tworzą kryształy o wiązaniu mieszanym (kwalencyjno-jonowym) z dominującym wiązaniem kwalencyjnym i niewielką domieszką wiązania jonowego.

Wykazują własności podobne do swoich odpowiedników z grupy IV. Np. GaAs wykazuje pewne podobieństwo do Ge.

Są to materiały obecnej i przyszłej elektroniki oraz optoelektroniki.

2.2. Związki półprzewodnikowe II-VI

2.2. Związki półprzewodnikowe II-VI

Przykłady: ZnS, ZnO, ZnSe, CdS, CdSe, CdTe.

2.2. Związki półprzewodnikowe II-VI

Przykłady: ZnS, ZnO, ZnSe, CdS, CdSe, CdTe.

Są to kryształy o wiązaniu mieszanym kowalencyjno-jonowym. Duża domieszka wiązania jonowego powoduje wzrost przerwy energetycznej (na ogół $E_g > 1$ eV).

2.2. Związki półprzewodnikowe II-VI

Przykłady: ZnS, ZnO, ZnSe, CdS, CdSe, CdTe.

Są to kryształy o wiązaniu mieszanym kowalencyjno-jonowym. Duża domieszka wiązania jonowego powoduje wzrost przerwy energetycznej (na ogół $E_g > 1$ eV).

Wyjątkami są związki rtęci, np. dla HgTe $E_g = 0$ (jest to tzw. półmetal).

2.3. Związki półprzewodnikowe I-VII

2.3. Związki półprzewodnikowe I-VII

Przykłady: CuCl , CuBr .

2.3. Związki półprzewodnikowe I-VII

Przykłady: CuCl, CuBr.

Są to tzw. **kryształy jonowe** o typowym wiązaniu jonowym, które prowadzi do szerokiej przerwy energetycznej ($E_g > 3$ eV).

2.3. Związki półprzewodnikowe I-VII

Przykłady: CuCl, CuBr.

Są to tzw. **kryształy jonowe** o typowym wiązaniu jonowym, które prowadzi do szerokiej przerwy energetycznej ($E_g > 3$ eV).

2.4. Związki miedzi

2.3. Związki półprzewodnikowe I-VII

Przykłady: CuCl, CuBr.

Są to tzw. **kryształy jonowe** o typowym wiązaniu jonowym, które prowadzi do szerokiej przerwy energetycznej ($E_g > 3$ eV).

2.4. Związki miedzi

Przykłady: CuO, CuS, Cu₂O.

2.3. Związki półprzewodnikowe I-VII

Przykłady: CuCl, CuBr.

Są to tzw. **kryształy jonowe** o typowym wiązaniu jonowym, które prowadzi do szerokiej przerwy energetycznej ($E_g > 3$ eV).

2.4. Związki miedzi

Przykłady: CuO, CuS, Cu₂O.

Klasycznym półprzewodnikiem jest kupryt Cu₂O występujący jako minerał.

2.5. Nadprzewodniki wysokotemperaturowe

2.5. Nadprzewodniki wysokotemperaturowe

Z punktu widzenia własności przewodnictwa w temperaturze pokojowej są to typowe półprzewodniki.

2.5. Nadprzewodniki wysokotemperaturowe

Z punktu widzenia własności przewodnictwa w temperaturze pokojowej są to typowe półprzewodniki.

Przykłady: pierwszy odkryty nadprzewodnik wysokotemperaturowy La_2CuO_4 ($T_c \simeq 40$ K, $E_g \simeq 2$ eV)

2.5. Nadprzewodniki wysokotemperaturowe

Z punktu widzenia własności przewodnictwa w temperaturze pokojowej są to typowe półprzewodniki.

Przykłady: pierwszy odkryty nadprzewodnik
wysokotemperaturowy La_2CuO_4 ($T_c \simeq 40$ K, $E_g \simeq 2$ eV)
nadprzewodnik o wysokiej temperaturze krytycznej
 $\text{HgBaCa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ $T_c \simeq 135$ K

2.6. Związki IV-VI

2.6. Związki IV-VI

Przykłady: PbS, PbSe, PbTe.

2.7. Związki IV-IV

2.6. Związki IV-VI

Przykłady: PbS, PbSe, PbTe.

2.7. Związki IV-IV

Przykłady: SiC, SiGe (w fazie związku chemicznego).

3. Stopy półprzewodnikowe

3. Stopy półprzewodnikowe

Przykłady: $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $x \in (0, 1)$.

3. Stopy półprzewodnikowe

Przykłady: $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $x \in (0, 1)$.

W materiałach tych możemy w znacznym stopniu modyfikować (w sposób zaplanowany) strukturę pasmową, a w szczególności zmieniać przerwę energetyczną i pasmową masę efektywną elektronu (dziury).

3. Stopy półprzewodnikowe

Przykłady: $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $x \in (0, 1)$.

W materiałach tych możemy w znacznym stopniu modyfikować (w sposób zaplanowany) strukturę pasmową, a w szczególności zmieniać przerwę energetyczną i pasmową masę efektywną elektronu (dziury).

Są to typowe materiały **półprzewodnikowej inżynierii materiałowej**.

4. Półprzewodniki amorficzne

4. Półprzewodniki amorficzne

Przykłady: a -Si, a -Se.

4. Półprzewodniki amorficzne

Przykłady: a -Si, a -Se.

5. Szklą półprzewodnikowe

4. Półprzewodniki amorficzne

Przykłady: *a*-Si, *a*-Se.

5. Szkła półprzewodnikowe

Przykłady: chalcogenidki podwójne



4. Półprzewodniki amorficzne

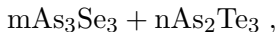
Przykłady: *a*-Si, *a*-Se.

5. Szkła półprzewodnikowe

Przykłady: chalcogenidki podwójne



i chalcogenidki potrójne



4. Półprzewodniki amorficzne

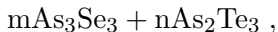
Przykłady: *a*-Si, *a*-Se.

5. Szkła półprzewodnikowe

Przykłady: chalcogenidki podwójne



i chalcogenidki potrójne



gdzie $m, n =$ liczby całkowite

6. Półprzewodniki magnetyczne

6. Półprzewodniki magnetyczne

Związki i stopy półprzewodnikowe zawierające mangan (Mn) i europ (Eu).

6. Półprzewodniki magnetyczne

Związki i stopy półprzewodnikowe zawierające mangan (Mn) i europ (Eu).

Przykłady: $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Te}$, EuS .

6. Półprzewodniki magnetyczne

Związki i stopy półprzewodnikowe zawierające mangan (Mn) i europ (Eu).

Przykłady: $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Te}$, EuS .

Stopy (związki) zawierające mangan (Mn) są podstawowymi **materiałami spintroniki**.

7. Półprzewodniki organiczne

7. Półprzewodniki organiczne

Materiały plastyczne zbudowane głównie z poliacetylenu $(\text{CH}_2)_n$.

7. Półprzewodniki organiczne

Materiały plastyczne zbudowane głównie z poliacetylenu $(CH_2)_n$.

Inna nazwa: **materiały miękkie**.

7. Półprzewodniki organiczne

Materiały plastyczne zbudowane głównie z poliacetylenu $(\text{CH}_2)_n$.

Inna nazwa: **materiały miękkie**.

Są to materiały tzw. **"plastycznej" elektroniki**.

8. Heterostruktury i nanostruktury półprzewodnikowe

8. Heterostruktury i nanostruktury półprzewodnikowe

Są to sztucznie wytworzone przez człowieka materiały, złożone z warstw (obszarów) różnych półprzewodników.

8. Heterostruktury i nanostruktury półprzewodnikowe

Są to sztucznie wytworzone przez człowieka materiały, złożone z warstw (obszarów) różnych półprzewodników. Obszary te posiadają najczęściej **rozmiary nanometrowe**.

8. Heterostruktury i nanostruktury półprzewodnikowe

Są to sztucznie wytworzone przez człowieka materiały, złożone z warstw (obszarów) różnych półprzewodników. Obszary te posiadają najczęściej **rozmiary nanometrowe**. Przewidujemy szerokie zastosowanie nanostruktur półprzewodnikowych w **elektronice przyszłości**.

Nanostruktury półprzewodnikowe

Nanostruktury półprzewodnikowe

W nanostrukturach co najmniej jeden rozmiar przestrzenny nie przekracza ~ 100 nm.

Nanostruktury półprzewodnikowe

W nanostrukturach co najmniej jeden rozmiar przestrzenny nie przekracza ~ 100 nm.

- (1) **Pojedyncze studnie kwantowe (QW) i studnie kwantowe wielokrotne (MQW)**

Nanostruktury półprzewodnikowe

W nanostrukturach co najmniej jeden rozmiar przestrzenny nie przekracza ~ 100 nm.

- (1) **Pojedyncze studnie kwantowe (QW) i studnie kwantowe wielokrotne (MQW)**
- (2) **Supersieci (SL)**

Nanostruktury półprzewodnikowe

W nanostrukturach co najmniej jeden rozmiar przestrzenny nie przekracza ~ 100 nm.

- (1) **Pojedyncze studnie kwantowe (QW) i studnie kwantowe wielokrotne (MQW)**
- (2) **Supersieci (SL)**
- (3) **Druty kwantowe (nanodruty, NW)**

Nanostruktury półprzewodnikowe

W nanostrukturach co najmniej jeden rozmiar przestrzenny nie przekracza ~ 100 nm.

- (1) **Pojedyncze studnie kwantowe (QW) i studnie kwantowe wielokrotne (MQW)**
- (2) **Supersieci (SL)**
- (3) **Druty kwantowe (nanodruty, NW)**
- (4) **Kropki kwantowe (QD)**

9. Grafen

9. Grafen

Płatki grafitu (prawie dwuwymiarowe powierzchnie złożone z atomów węgla) o bardzo ciekawych własnościach fizycznych i niezwykle obiecujących zastosowaniach.

9. Grafen

Płatki grafitu (prawie dwuwymiarowe powierzchnie złożone z atomów węgla) o bardzo ciekawych własnościach fizycznych i niezwykle obiecujących zastosowaniach.

Grafen może stanowić **zamiennik krzemu**.

10. Silicen

10. Silicen

A może jednak krzem?

10. Silicen

A może jednak krzem?

Silicen: struktura quasi-dwuwymiarowa

10. Silicen

A może jednak krzem?

Silicen: struktura quasi-dwuwymiarowa

11. Nowe półprzewodniki quasi-dwuwymiarowe

11. Nowe półprzewodniki quasi-dwuwymiarowe

- ▶ germanen (Ge)

11. Nowe półprzewodniki quasi-dwuwymiarowe

- ▶ germanen (Ge)
- ▶ stanen (Sn)

11. Nowe półprzewodniki quasi-dwuwymiarowe

- ▶ germanen (Ge)
- ▶ stanen (Sn)
- ▶ 2D-Pb

11. Nowe półprzewodniki quasi-dwuwymiarowe

- ▶ germanen (Ge)
- ▶ stanen (Sn)
- ▶ 2D-Pb
- ▶ MoS₂, MoSe₂, MoTe₂