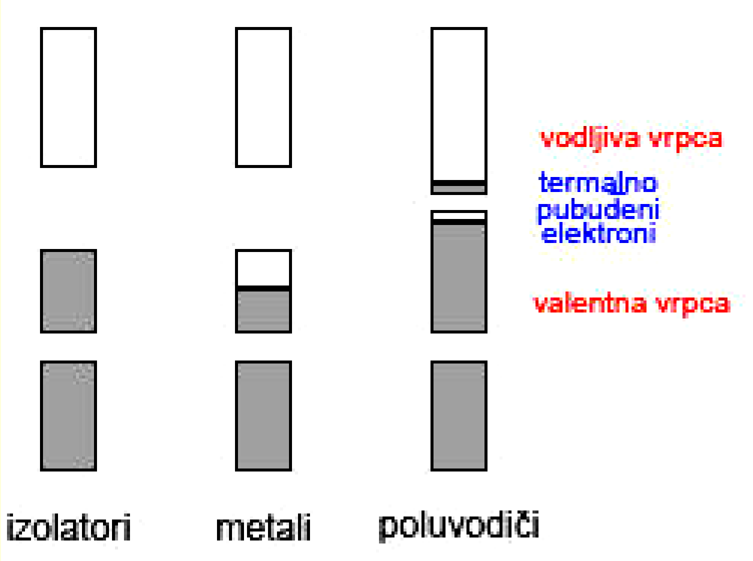
7. POLUVODIČI

7.1. Uvod

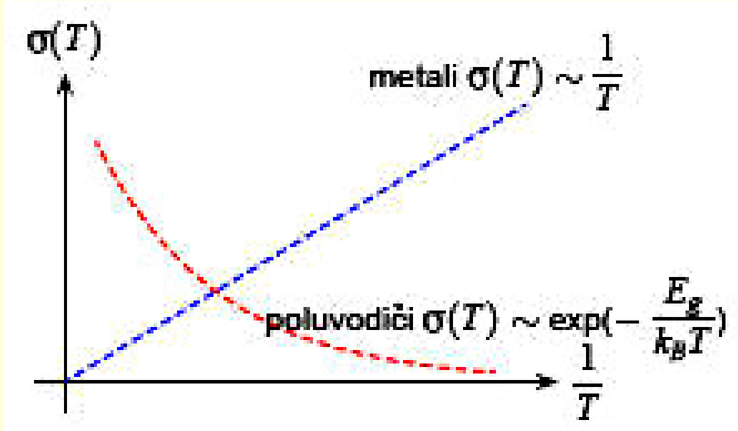


Podsjetnik:
Zonska struktura metala, izolatora i poluvodiča
Poluvodiči i izolatori imaju na niskim temperaturama sasvim popunjene ili sasvim prazne vrpce i ne vode električnu struju.
Širina procjepa kod poluvodiča iznosi 1-2 eV, što omogućuje da se na temper. oko sobne elektroni pobude u vodljivu vrpcu, ostavljajući za sobom šupljine, što daje konačnu vrijednost provodnosti.
Znamo već za metale: $\sigma = Ne\mu$ (koncentracija; naboj; mobilnost)
N=konst., μ se mijenja $\Rightarrow \sigma \sim 1/T$
Tipične vrijednosti na sobnoj temp. $\sigma \approx 10^7\ \Omega^{-1}m^{-1}$ (Ag$\approx$ 6,2 $10^7\ \Omega^{-1}m^{-1}$)
Poluvodići: $\sigma = Ne\mu$; N se mijenja, μ se mijenja ali zanemarivo prema

N, zato $\mu \approx$ konst. $\Rightarrow$ $$\sigma \propto e^{-\frac{E_g}{k_B T}}$$ E_g= širina procjepa (''gap'')

$\sigma_{pol} \approx 10^{-5}\ \Omega^{-1}m^{-1} < \rho < 10^{+5}\ \Omega^{-1}m^{-1}$

Za razliku od metala, vodljivost poluvodiča jako je osjetljiva na promjene temperature, tlaka, napona, koncentraciju primjesa,.. što omogućava vrlo široku primjenu poluvodiča: tranzistori, integrirani krugovi, laserske poluvodičke diode (CD/DVD uređaji), organske poluvodičke diode (ekrani), izvori struje (fotoelektrični efekt),…

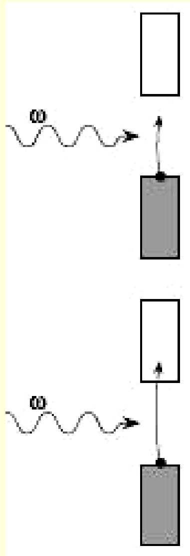


Procijep E_g je vrlo važna veličina. Može se mjeriti optički i termički (objašnjenje kasnije)

Optička metoda se bazira na mjerenju frekvencije praga apsorpcije EMV vala. Frekvencija praga apsorpcije odgovara E_g.

nema apsorpcije $\hbar\omega \triangleleft E_g$

apsorpcija $\hbar\omega \triangleright E_g$

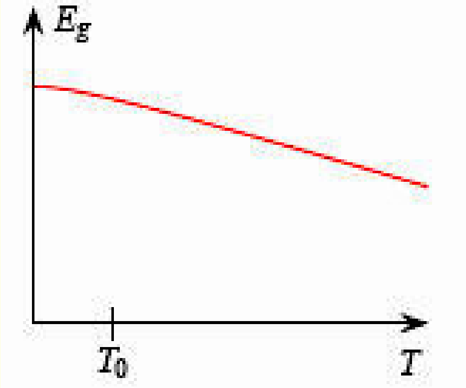


Tipične vrijednosti:

poluvodič	procijep (eV)	poluvodič	procijep (eV)	poluvodič	procijep (eV)
Si	1,12	CdS	2,4	GaN	3,40
Ge	0,66	ZnTe	2,1	GaAs	1,43
Se	2,10	CdTe	1,5	GaSb	0,67
Te	0,34	HgS	2,0	InP	1,35
CuBr	2,90	AlAs	2,4	InAs	0,35
AgI	2,80	AlSb	1,5	InSb	0,18

E_g mijenja se s temperaturom (pada) (u praktične svrhe može se smatrati da je konstantan).

poluvodič	$E_g(T=0)$(eV)	$E_g(T=300K)$(eV)
Si	1,156	1,114
Ge	0,741	0,663
InP	1,421	1,351
GaAs	1,521	1,432
InAs	0,426	0,354



Vrijedi aproksimativna formula:

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha \frac{T^2}{T + T_0} \approx \begin{cases} E_g(0) - \alpha \dfrac{T^2}{T_0} & \text{za } T \ll T_0 \\ E_g(0) - \alpha T & \text{za } T \gg T_0 \end{cases}$$

Postoje izuzeci od tog ponašanja (procijep se povećava s *T*),

Primjerice:	0 K	300 K
PbS	0,29	0,37
PbSe	0,17	0,26

Efektivna masa

U poglavlju 5.4. definirali smo efektivnu masu

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\dfrac{d^2E}{dk^2}}$$

čiji iznos očito ovisi o zakrivljenosti energijske plohe. Efektivne mase šupljine, nastale odlaskom elektrona u vodljivu zonu se dijele na lake m^*_{h1} (plohe veće zakrivljenosti) i teške m^*_{h2} (plohe manje zakrivljenosti). Tipične vrijednosti za efektivne mase lakih i teških šupljina, te elektrona u vodljivoj zonu su:

poluvodič	$\frac{m_e^*}{m}$	$\frac{m_{h_1}^*}{m}$	$\frac{m_{h_2}^*}{m}$
Si	0,26	0,16	0,49
Ge	0,12	0,04	0,34
InSb	0,014	0,02	$\approx$ 0,4
InAs	0,025	0,025	0,41
GaSb	0,047	0,052	0,35
GaAs	0,07	0,12	0,68

Vrste poluvodiča

Monoatomni: Si, Ge, C (grafit, E_g = 5,4 eV), Te, ...

Binarni spojevi: općenito A^xB^y, gdje su x, y = redni broj grupe u periodnom sustavu. Najpoznatija grupa je $x + y = 8$

A^IB^{VII} : AgCl, CuBr, NaCl, CsCl
$A^{II}B^{VI}$: CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnO, ZnSe, ZnTe, HgS, SrO
$A^{III}B^V$: InSb, InAs, InP, GaSb, GaAs, GaP, AlSb, AlAs, AlP
$A^{IV}B^{IV}$: SiC, SiGe

$$A^{IV}B^{IV} \xrightarrow{\text{veći ionski karakter veze}} A^IB^{VII}$$

$$A^{IV}B^{IV} \xleftarrow{\text{veći kovalentni karakter veze}} A^IB^{VII}$$

$$A^{IV}B^{IV} \xrightarrow{\text{(4) veći koordinacijski broj (6)}} A^IB^{VII}$$

U poluvodičima s kovalentnom vezom, kristalna struktura je tipično tetraedarska: svaki ion okružen s četiti druga iona razmještena u vrhove tetraedra. U pretežno ionskim poluvodičima ion jedne vrste tipično je okružen s 6 iona druge vrste (NaCl).

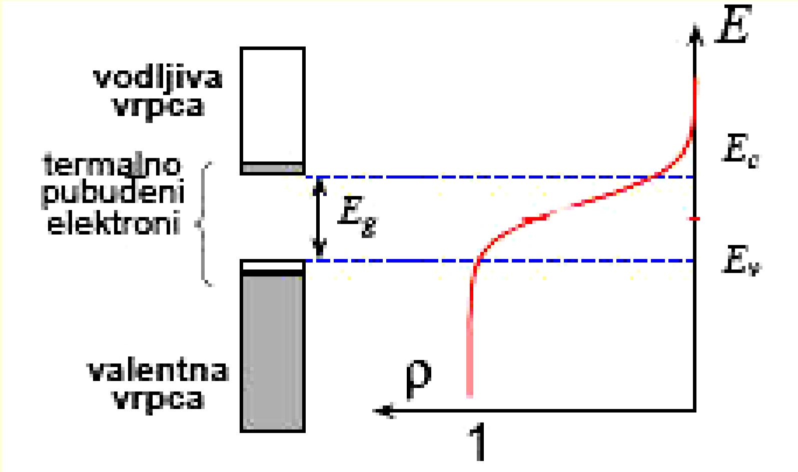
Neke ostale kombinacije

$A^{IV}B^{VI}$: PbS, PbSe, PbTe, PbO, SnS
A^IB^{VI} : CuS, CuO
$A^{III}B^{VI}$: GaSe, InSe

7.2. Intrinsična vodljivost

Gdje se nalazi Fermijev nivo?
Raspodjela elektrona dana je Fermi-Diracovom funkcijom

$$\rho(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{KT}}+1}$$



u valentnoj vrpci za raspodjelu elektrona možemo pisati

$$\rho_e(E_v) = \frac{1}{e^{\frac{E_v-E_F}{KT}}+1}$$

Ako je aktivacijom nešto elektrona prešlo u vodljivu vrpcu, mora u val. vrpci vrijediti

$$\rho_e(E_v) + \rho_h(E_v) = 1$$

slijedi $\rho_h(E_v) = 1 - \rho_e(E_v) = \dfrac{1}{e^{\frac{E_F-E_v}{KT}}+1}$

Raspodjela elektrona na vodljivom nivou je $\rho_e(E_c) = \dfrac{1}{e^{\frac{E_c-E_F}{KT}}+1}$

Broj elektrona u vodljivoj vrpci jednak je broju šupljina u valentnoj vrpci ($N_h = N_e$)
$\Rightarrow$ jednake su i raspodjele

$\rho_h(E_v) = \rho_e(E_c)$ slijedi $\dfrac{1}{e^{\frac{E_F - E_v}{KT}} + 1} = \dfrac{1}{e^{\frac{E_c - E_F}{KT}} + 1}$

vrijedi samo ako je $E_F - E_V = E_c - E_F \Rightarrow E_F = \dfrac{E_v + E_c}{2}$ = sredina procijepa

odnosno $E_F - E_C = \dfrac{E_v + E_c}{2} - E_C \Rightarrow E_F - E_C = -\dfrac{E_g}{2}$

Uslijed $E_g >> KT$ (ili $|E_F - E_V|$ i $|E_c - E_F| >> KT$) vrlo malo elektrona može prijeći preko energijskog procijepa, tako da je broj elektrona u vodljivoj vrpci vrlo mali u usporedbi s brojem energijskih stanja. U takvim sustavima možemo umjesto kvantne statistike primijeniti klasičnu, odnosno umjesto F-D funkcije možemo koristiti Boltzmannovu funkciju raspodjele

$\rho_e(E_c) = \dfrac{1}{e^{\frac{E_c - E_F}{KT}} + 1} \approx e^{\frac{E_F - E_c}{KT}}$ kako je $E_F - E_c = -E_g/2 \Rightarrow$ $\rho_e(E_c) \approx e^{-\frac{E_g}{2KT}} \lhd\lhd 1$

Analogno $\rho_h(E) = \dfrac{1}{e^{\frac{E_F - E_v}{KT}} + 1} \approx e^{\frac{E_v - E_F}{KT}}$

za raspodjelu elektrona pri dnu vodljive vrpce

Za $E_g = 1$ eV, $T = 1000$ K $\Rightarrow \rho_e(E_c) \approx 0{,}003$

Za gustoću stanja elektrona pri dnu vodljive vrpce možemo koristiti izraze dobivene u pogl. 5.6., jedino što umjesto E_o pišemo E_c

$$E(k) \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} + E_c \qquad k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m_e^*\left[E(k) - E_c\right]} \qquad g_e(E) \approx \frac{m_e^*}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{2m_e^*\left[E(k) - E_c\right]}$$

Analogno za gustoću stanja šupljina pri vrhu valentne vrpce

$$E(k) \approx E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \qquad k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m_h^*\left[E_v - E(k)\right]} \qquad g_h(E) \approx \frac{m_h^*}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{2m_h^*\left[E_v - E(k)\right]}$$

Možemo umjesto F-D funkcije koristiti Boltzmannovu funkciju raspodjele:

za elektrone $\rho_e(E) \approx e^{\frac{E_F - E}{KT}}$ odnosno za šupljine $\rho_h(E) \approx e^{\frac{E - E_F}{KT}}$

Izraz za koncentraciju elektrona u vodljivoj vrpci dobivamo integriranjem izraza

$$N_e = \int_{E_c}^{\infty} g_e(E)\rho_e(E)\,dE$$

uvrštavanjem dobivamo $\Rightarrow$

$$N_e = \frac{m_e^* \sqrt{2m_e^*}}{\pi^2 \hbar^3} e^{\frac{E_F}{KT}} \int_{E_c}^{\infty} \sqrt{E - E_c}\, e^{-\frac{E}{KT}} dE$$

; uvede se nova varijabla **(IZRAČUNATI, Zadatak 12!)**

$$\frac{E - E_c}{KT} = t^2$$

uslijed koje se pojavljuje integral $\int_0^{\infty} e^{-t^2} t^2 dt = \frac{\sqrt{\pi}}{4}$

što na kraju daje

$$N_e = 2\frac{(2\pi m_e^* KT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{\frac{E_F - E_c}{KT}} = N_{c(e)} e^{\frac{E_F - E_c}{KT}} = N_{c(e)} e^{-\frac{E_g}{2KT}}$$

gdje je $N_{c(e)} = 2\frac{(2\pi m_e^* KT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}$

Analognim postupkom dobivamo za šupljine (Nije potrebno računati!!)

$$N_h = 2\frac{(2\pi m_h^* KT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{\frac{E_v - E_F}{KT}} = N_{c(h)} e^{\frac{E_v - E_F}{KT}} = N_{c(h)} e^{-\frac{E_g}{2KT}}$$

gdje je $N_{c(h)} = 2\frac{(2\pi m_h^* KT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}$

Pogledajmo umnožak $N_e N_h \quad \Rightarrow$

$$N_e N_h = 4\frac{(2\pi KT)^3}{h^6}(m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_g}{KT}}$$

Broj elektrona jednak je broju šupljina: elektroneutralnost intrinsičnog poluvodiča

$$\Rightarrow \qquad N_e = N_h = (N_e N_h)^{\frac{1}{2}} = N = 2\frac{(2\pi KT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}(m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{E_g}{2KT}}$$

Radi jednostavnosti stavimo $m_e^* \approx m_h^* \approx m^*$ $\Rightarrow$

$$N = 2\frac{(2\pi m^* KT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{-\frac{E_g}{2KT}} = N_c e^{-\frac{E_g}{2KT}} \quad \text{gdje je} \quad N_c = 2\frac{(2\pi m^* KT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}$$

Uvrštavanjem $T \approx 1000$ K, $(m^*/m) \approx 0.2$, $E_g \approx 1$ eV $\Rightarrow N_e \approx 4\ 10^{22}$ m^{-3}

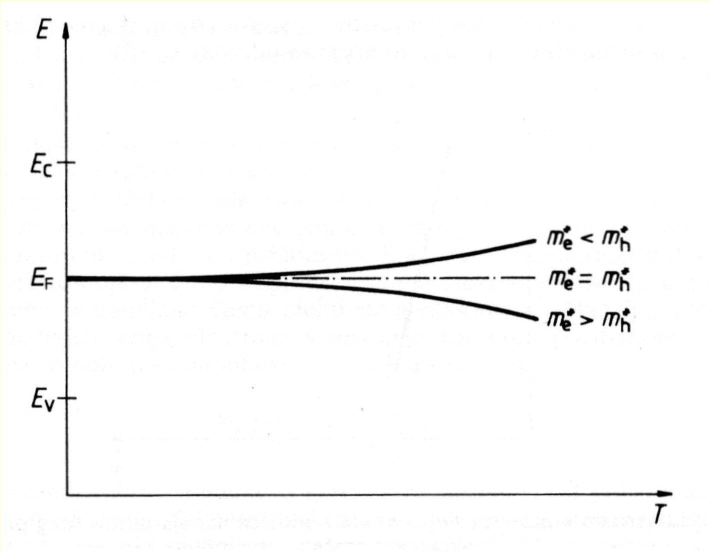
(radi usporedbe: u metalima je $N_e \approx 10^{28}$ m^{-3})

Kako se ponaša Fermijeva energija? Iz uvjeta neutralnosti imamo: $N_e = N_h$

$$N_e = 2\frac{(2\pi m_e^* KT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{\frac{E_F - E_c}{KT}} \qquad N_h = 2\frac{(2\pi m_h^* KT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{\frac{E_v - E_F}{KT}} \qquad \Rightarrow$$

$$m_e^{*3/2} e^{\frac{E_F - E_c}{KT}} = m_h^{*3/2} e^{\frac{E_v - E_F}{KT}}$$ logaritmiranjem i preuređenjem $\Rightarrow$

$$E_F = \frac{E_v + E_c}{2} + \frac{3KT}{4} \ln\frac{m_h^*}{m_e^*}$$ u limesu $T \to 0 \ \Rightarrow \ E_F = \frac{E_v + E_c}{2}$



Izraz

$$N = 2\frac{(2\pi m^{*}KT)^{\frac{3}{2}}}{h^{3}}e^{-\frac{E_g}{2KT}} = N_c e^{-\frac{E_g}{2KT}}$$

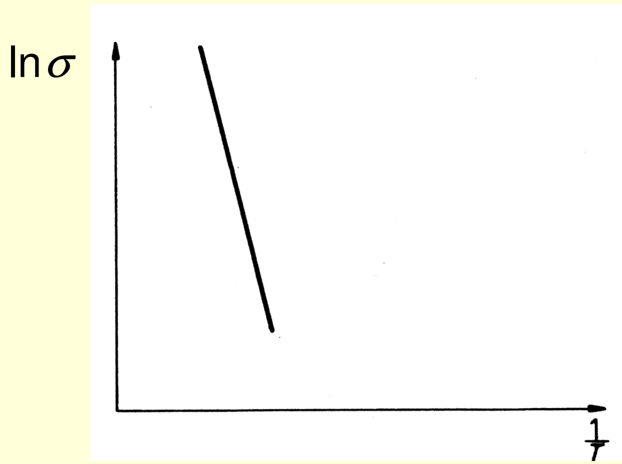
može nam poslužiti za eksperimentalno određivanje širine procijepa mjerenjem vodljivosti o ovisnosti o temperaturi.

Faktor $2\frac{(2\pi m^{*}KT)^{\frac{3}{2}}}{h^{3}}$ se sporo mijenja u usporedbi s $e^{-\frac{E_g}{2KT}}$

te možemo staviti $N = A' e^{-\frac{E_g}{2KT}}$ vodljivost $\sigma = Ne\mu \Rightarrow$

$$\sigma = e\mu A' e^{-\frac{E_g}{2KT}}$$ odnosno $$\sigma = Ae^{-\frac{E_g}{2KT}}$$

Logaritmiranjem dobivamo jednadžbu pravca (y=ax+b) $\ln\sigma = C - \frac{E_g}{2KT}$



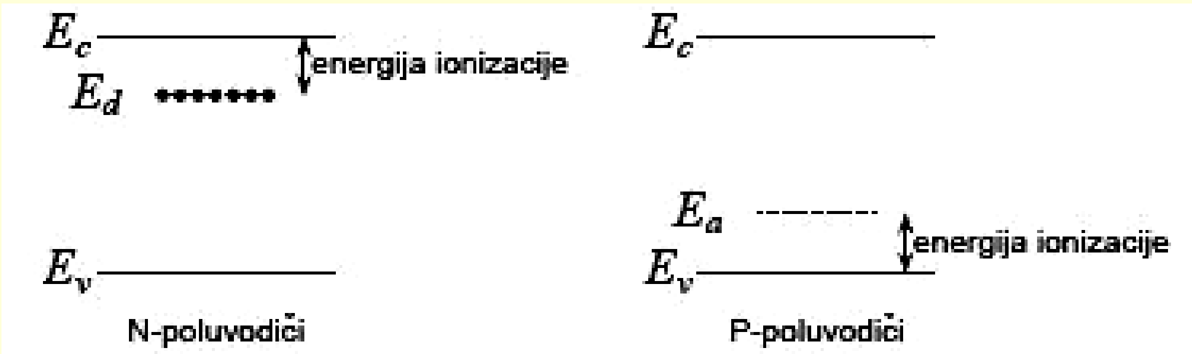
i iz tangensa smjera a≡tgα=$E_g/2K$ možemo izračunati procijep E_g

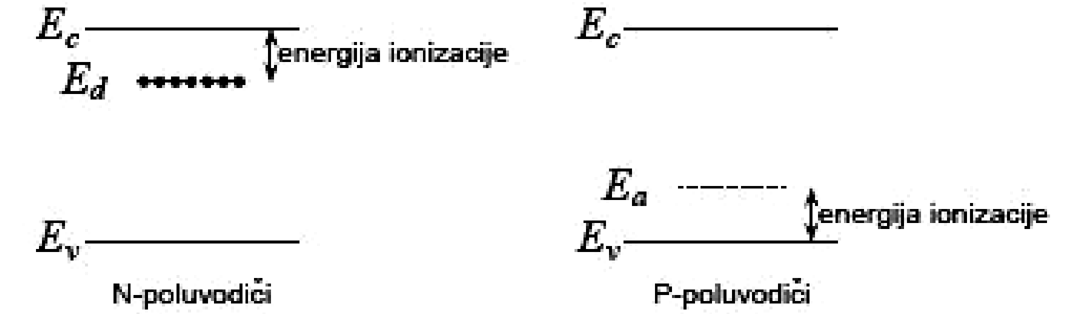
7.3. Poluvodiči s primjesama (ekstrinsična vodljivost)

Ako se u poluvodič namjerno unose primjese, po valenciji različite od čistog poluvodiča, pojavljuju se dodatni energijski nivoi unutar zabranjene vrpce. Pojavljuju se dvije mogućnosti:

- Nečistoća ima više valentnih elektrona neko osnovni element. Primjerice, ako petovalentni fosfor unosimo (dopiramo) u četvorovalentni silicij, peti fosforov valentni elektron je višak kod stvaranja kovalentne veze, ali ne ’’odlazi’’ u vodljivu vrpcu, već ostaje slabo vezan za matični atome, uslijed čega je njegova energija veća od vrha valentne vrpca, a opet manje od dna vodljive vrpce. Smjesti se blizu vrha zabranjene zone. Takvi nivoi se zovu donorski (E_d)..

-Dopiranje 4-valentnog silicija s 3-valentnim aluminijem, manjka jedna veza za uspostavljanje kompletne kovalentne veze, stvara se prazno elektronsko stanje (šupljina) pri dnu zabranjene vrpce. Nivoi se zovu akceptorski nivoi (E_a).





Elektroni u donorskim nivoima mogu termičkim pobuđivanjem preći u vodljivu vrpcu (energija ionizacije iznosi E_c-E_d) , i omogućiti vođenje struje elektronima: to su **N poluvodiči.**

Elektroni iz valentne vrpce mogu termičkim pobuđivanjem preći u akceptorske nivoe (energija ionizacije iznosi E_a-E_v) ostavljajući u valentnoj vrpci pozitivne šupljine koje mogu omogućiti vođenje struje: **P-poluvodiči**.

Uslijed male energije ionizacije, prisustvo primjesa jako utječe na električna svojstva poluvodiča.

Donor	Ion. energija za Ge (eV)	Ion. energija za Si (eV)
P	0,0120	0,044
As	0,0127	0,049
Sb	0,0096	0,039
Akceptor	Ion. energija za Ge (eV)	Ion. energija za Si (eV)
B	0,0104	0,045
Al	0,0102	0,057
Ga	0,0108	0,065
In	0,0112	0,160

Ionizacijske energije u poluvodičima Ge i Si s primjesama treće i pete grupe

Za proračun ovisnosti koncentracije elektrona /šupljina u vodljivoj/valentnoj vrpci u ovisnost o temperaturi potrebno je uzeti u obzir koncentraciju donora/akceptora (N_d; N_a).

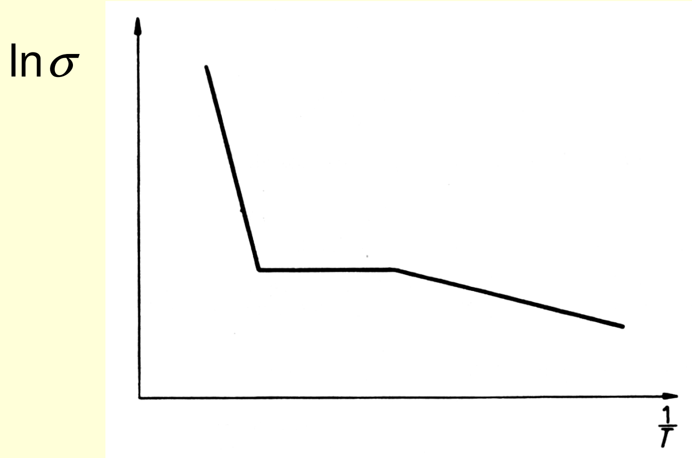
Može se pokazati da vrijedi $E_F = \frac{E_c + E_d}{2}$ $\qquad E_F = \frac{E_a + E_v}{2}$

$$N_{e(d)} = \sqrt{\frac{N_c N_d}{2}} e^{-\frac{E_c - E_d}{2KT}} = \sqrt{\frac{N_c N_d}{2}} e^{-\frac{E_g^d}{2KT}} \qquad N_{h(a)} = \sqrt{\frac{N_c N_a}{2}} e^{-\frac{E_a - E_v}{2KT}} = \sqrt{\frac{N_c N_d}{2}} e^{-\frac{E_g^a}{2KT}}$$

$$N_c = 2\frac{(2\pi m_e^* KT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \qquad N_c = 2\frac{(2\pi m_h^* KT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}$$

Određivanje E_g^d i E_g^a : Kao kod intrinsičnih: $\sigma = e\mu N_{e,h} \approx Ae^{-\frac{E_g^{d,a}}{2KT}}$

Logaritmiranjem dobivamo jednadžbu pravca $\ln\sigma = C - \frac{E_g^{d,a}}{2KT}$ i iz tangensa



smjera tgα=$E_g^{d,a}$/2K možemo izračunati procijep $E_g^{d,a}$