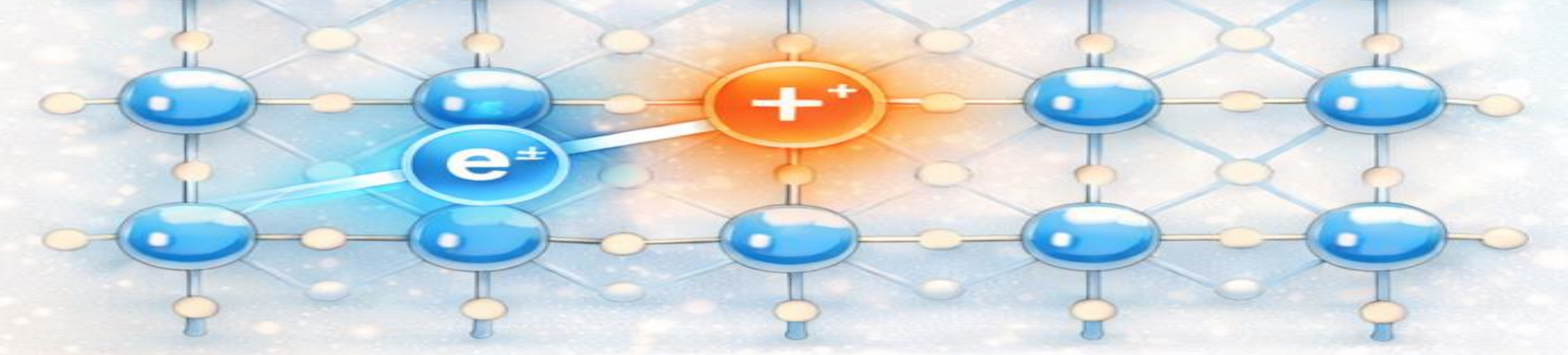




WYKŁAD 2

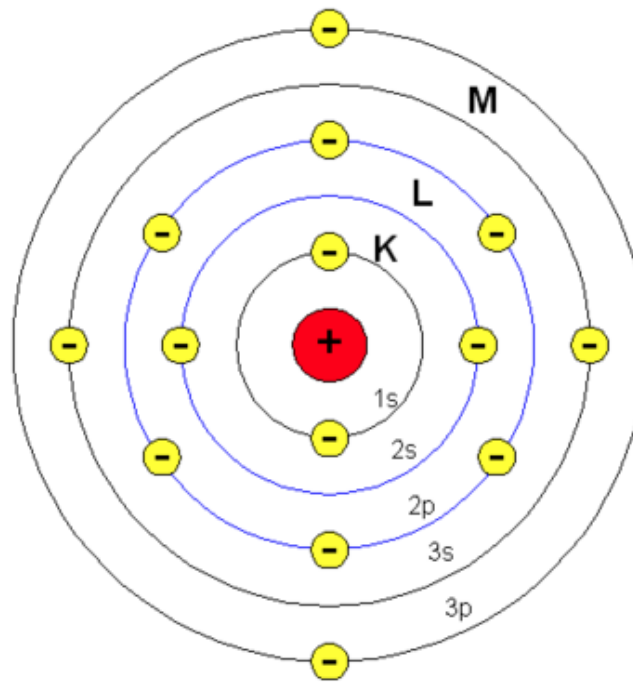
Półprzewodniki samoistne i domieszkowe. Wybrane parametry – przewodność, ruchliwość i ich zależność od temperatury, oświetlenia. Poziom Fermiego i kwazi-poziomy Fermiego.

Eunika Zielony

Wiązanie kowalencyjne w półprzewodniku

Atom krzemu (Si)

- 14 neutronów
- 14 protonów
- 10 elektronów na powłokach wewnętrznych (**rdzeń**)
- 4 elektrony walencyjne



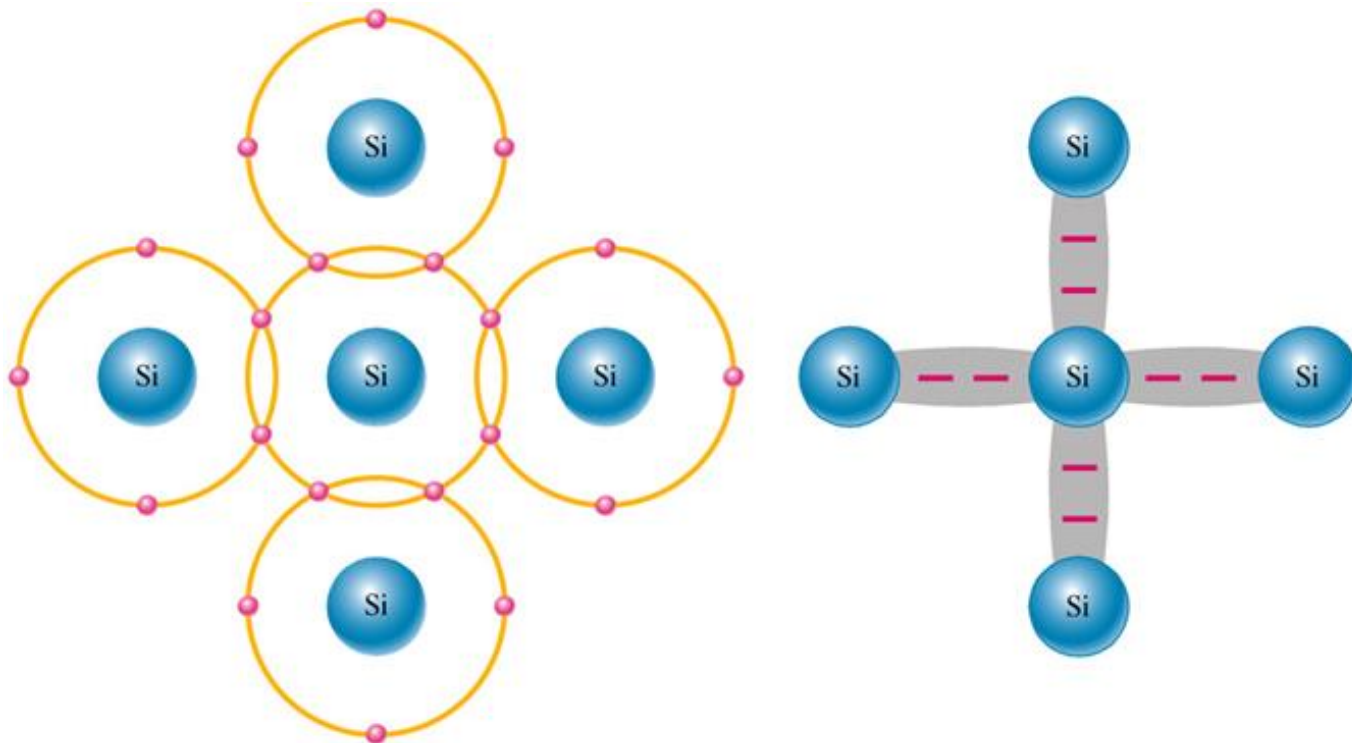
Krzem ^{14}Si ma 14 elektronów

Warstwa (powłoka)	K	L	M
Liczba kwantowa główna n	1	2	3
Podorbity (podpowłoki)	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^2$
Liczba elektronów w warstwie	2	8	4
Dozwolona liczba elektronów w warstwie	2	8	8
Stan warstwy (powłoki)	zapełniona	zapełniona	niezapełniona

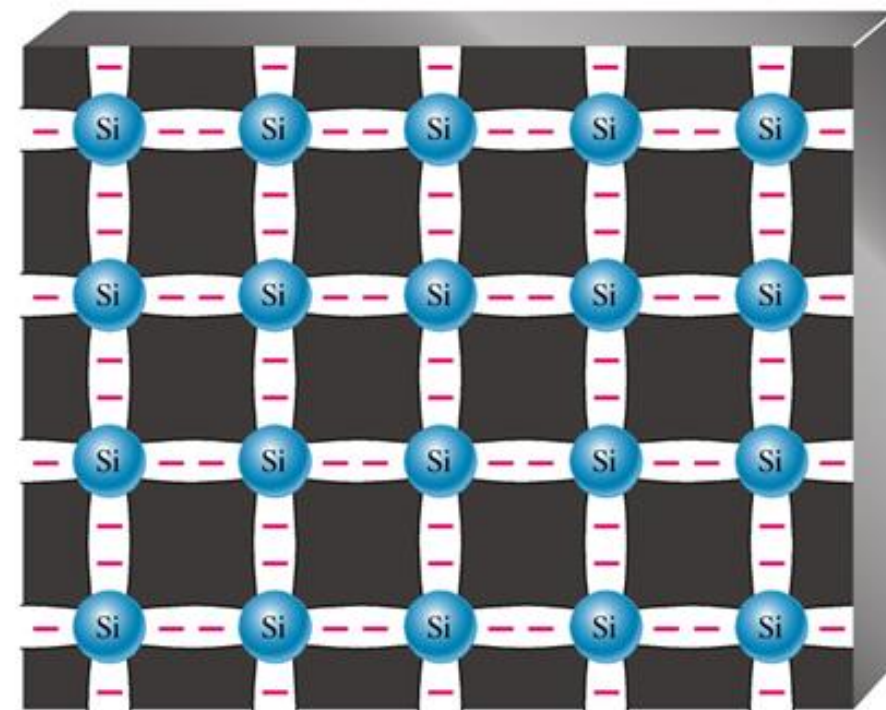
- Liczba atomowa $Z = 14$
- konfiguracja elektronowa $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
- zamknięte powłoki K i L : $Z = 10$ ($1s^2 2s^2 2p^6$)
- łącznie 4 walencyjne elektrony na powłoce M, w tym: 2 w stanie $3s^2$ i 2 w stanie $3p^2$

Wiązanie kowalencyjne w półprzewodniku

Wspólne elektrony walencyjne



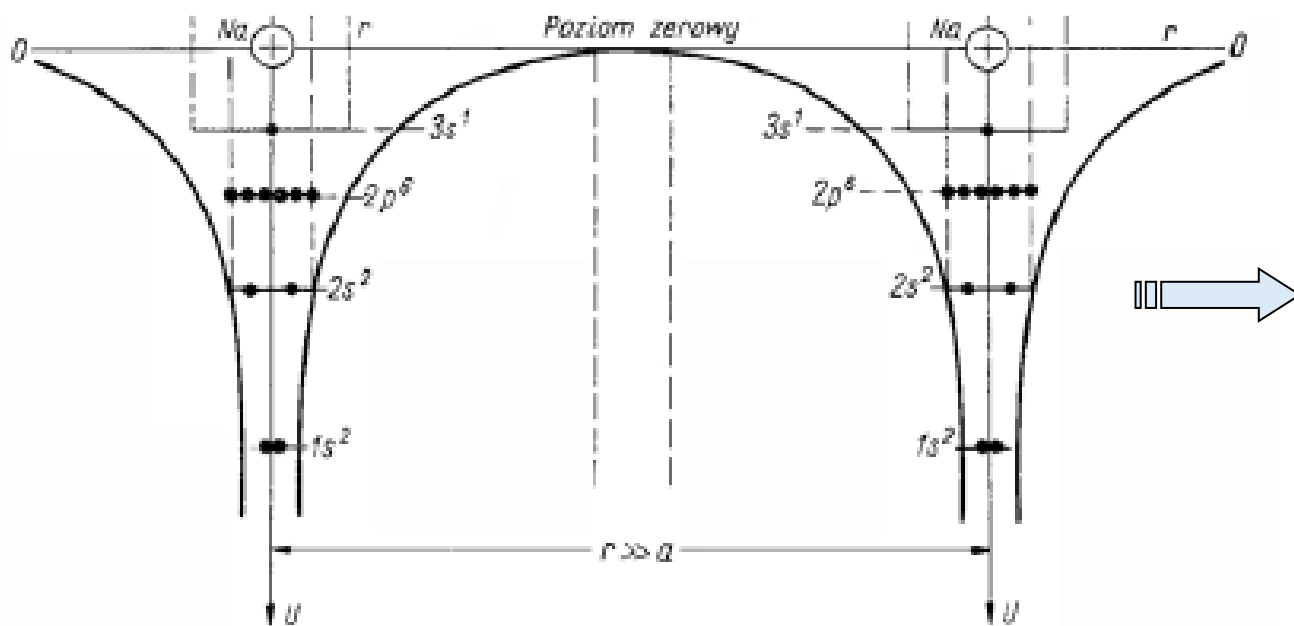
Atom środkowy dzieli się swoim elektronem z każdym z czterech sąsiednich atomów, tworząc wiązanie kowalencyjne.



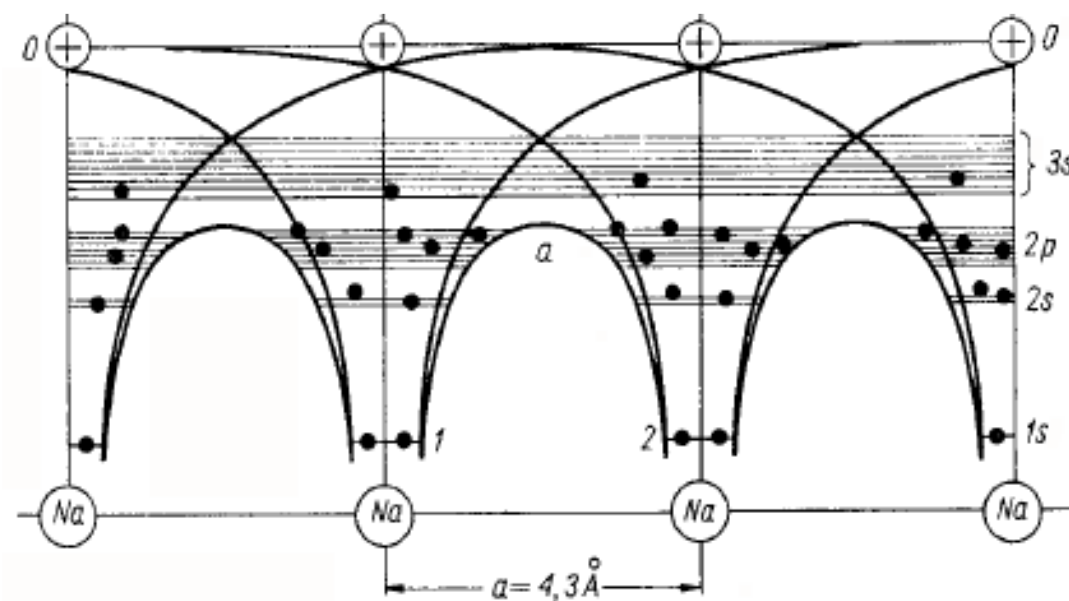
Wiązanie kowalencyjne w kryształie krzemu. Minusy reprezentują wspólne elektrony walencyjne

Powstawanie pasm w ciele stałym - przypomnienie

1. Każdy atom scharakteryzować można za pomocą studni potencjału, w której znajduje się szereg dyskretnych poziomów energetycznych (Rys.1).
2. Podczas gdy atomy zbliżają się do siebie → potencjały ich rdzeni atomowych zachodzą na siebie wskutek czego poziomy energetyczne ulegają rozszczepieniu tworząc **pasma** (Rys. 2).



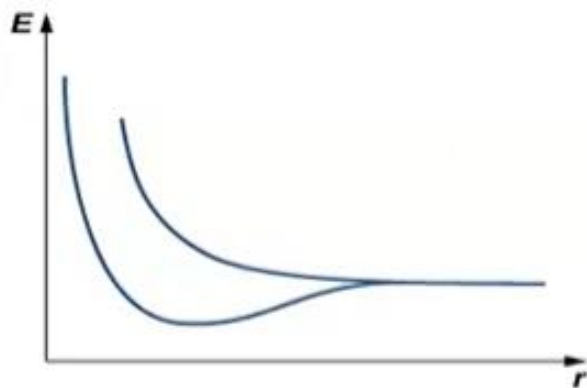
Rys. 1. Schemat energetyczny dla atomów Na znajdujących się w odległościach znacznie większych od stałej sieci



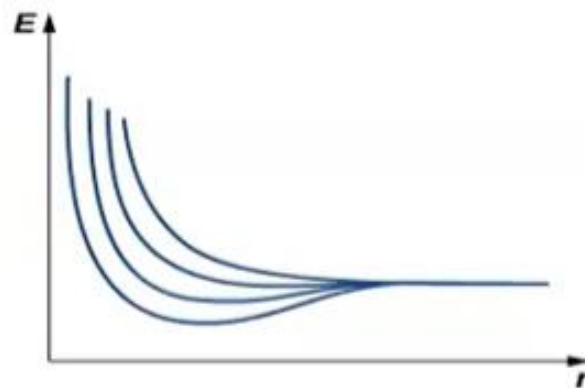
Rys. 2. Schemat energetyczny dla atomów Na znajdujących się w odległościach rzędu stałej sieci

Struktura pasmowa → **dozwolone i niedozwolone (zabronione) stany energetyczne**, jakie mogą przyjmować elektrony. **Stany dozwolone** – ciągłe zakresy energii, które elektrony mogą zajmować; **stany niedozwolone** – zakresy energii pomiędzy pasmami dozwolonymi, których elektrony nie mogą zajmować.

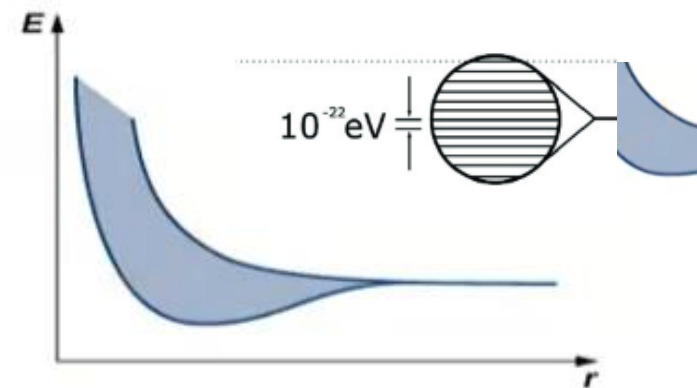
Powstawanie pasm w ciele stałym - przypomnienie



2 atomy

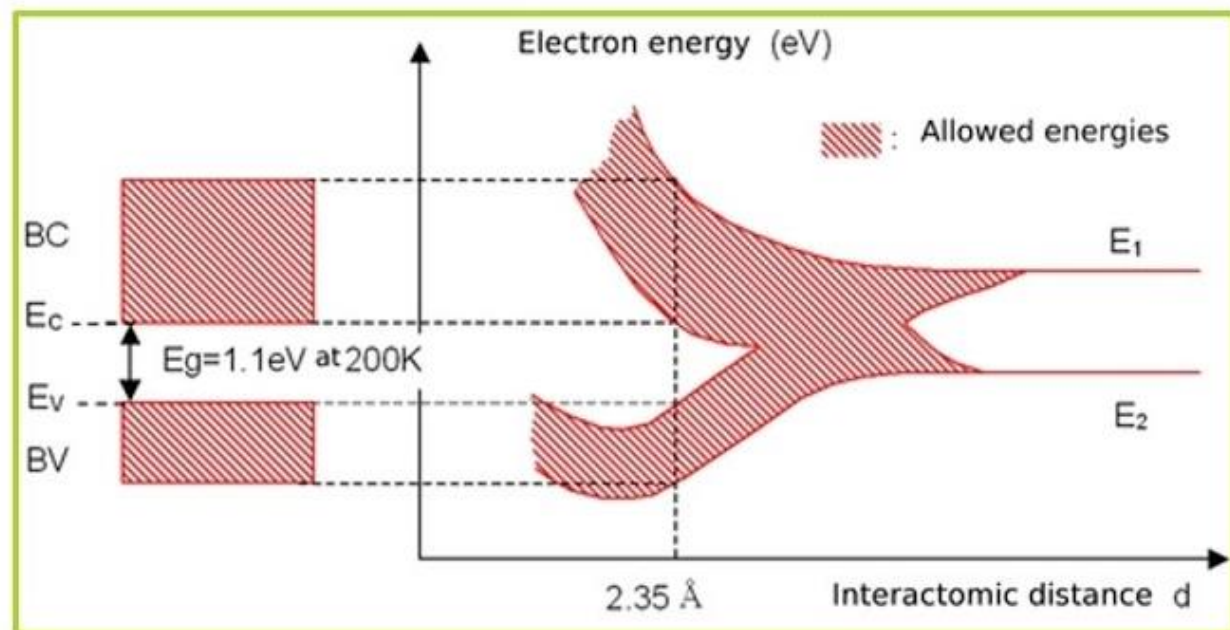


4 atomy



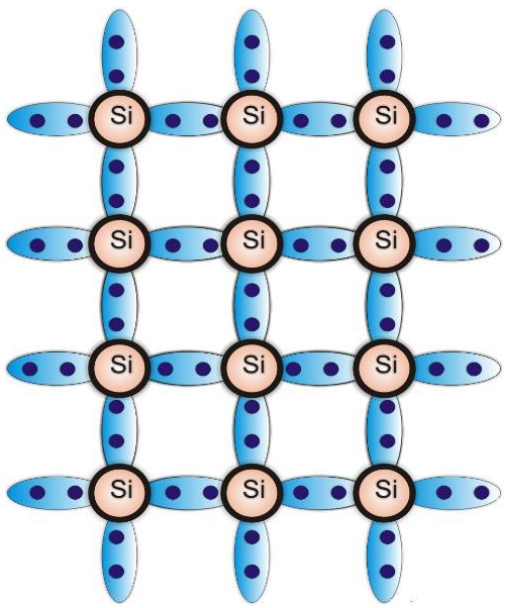
Ciało stałe $\sim 10^{23}$ atomów/cm³

W obrębie jednego pasma jest tak duża gęstość stanów (poziomów) energetycznych, że trudno je rozróżnić.

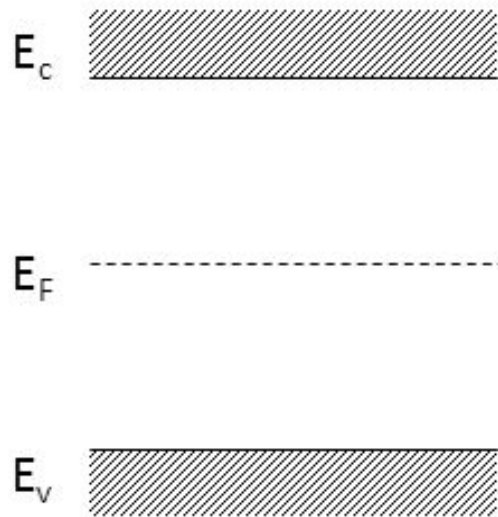


Rys. BC – pasmo przewodnictwa, BV – pasmo walencyjne, E_c – energia krawędzi pasma przewodnictwa, E_v – energia krawędzi pasma walencyjnego, E_g – przerwa energetyczna (wzbroniona).

Półprzewodnik niedomieszkowany (samoistny)



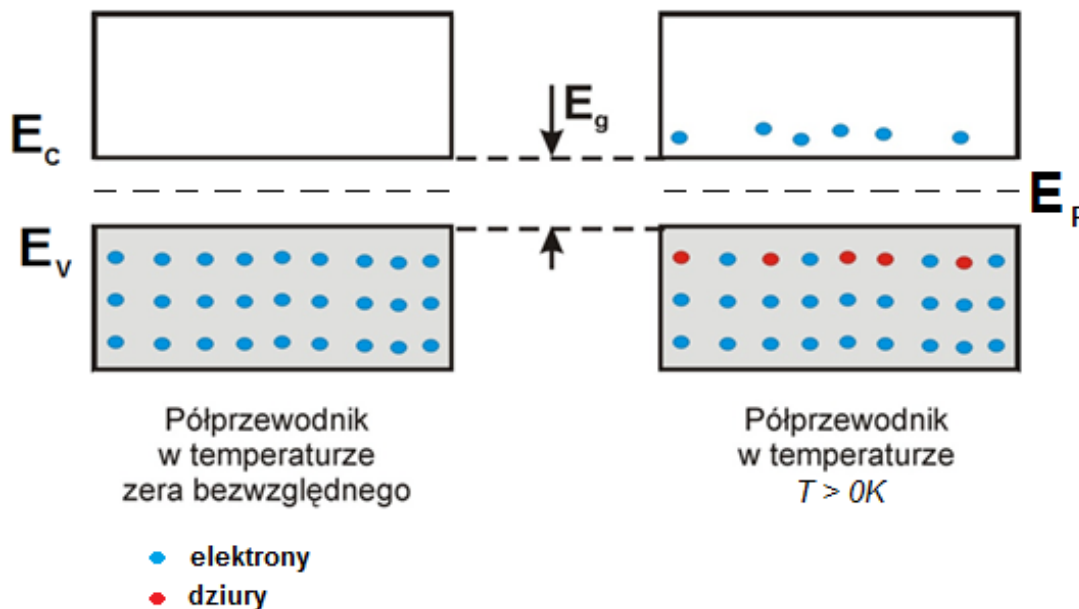
Rys. Schemat sieci krystalicznej dla półprzewodnika samoistnego w temperaturze 0K.



Rys. Schemat ułożenia pasm energetycznych w półprzewodniku samoistnym w temperaturze 0K:
 E_C – krawędź pasma przewodnictwa
 E_V – krawędź pasma walencyjnego
 E_F – energia Fermiego (poziom Fermiego).

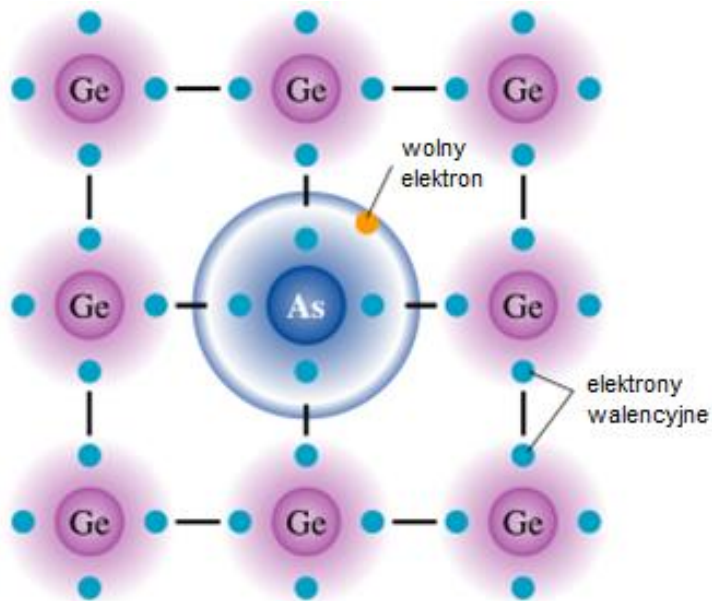
W półprzewodniku samoistnym równowagowe koncentracje elektronów (n_0) i dziur (p_0) w 0K są jednakowe i równe koncentracji samoistnej n_i :

$$n_0 = p_0 = n_i$$



Dostarczenie elektronom energii $E_C - E_V$ powoduje ich przejście z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. W miejscach pustych po elektronach tworzą się tzw. **dziury**, tj. kwazi-cząstki o ładunku dodatnim.

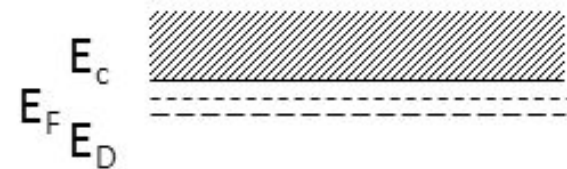
Półprzewodnik domieszkowy - donorowy (typu n)



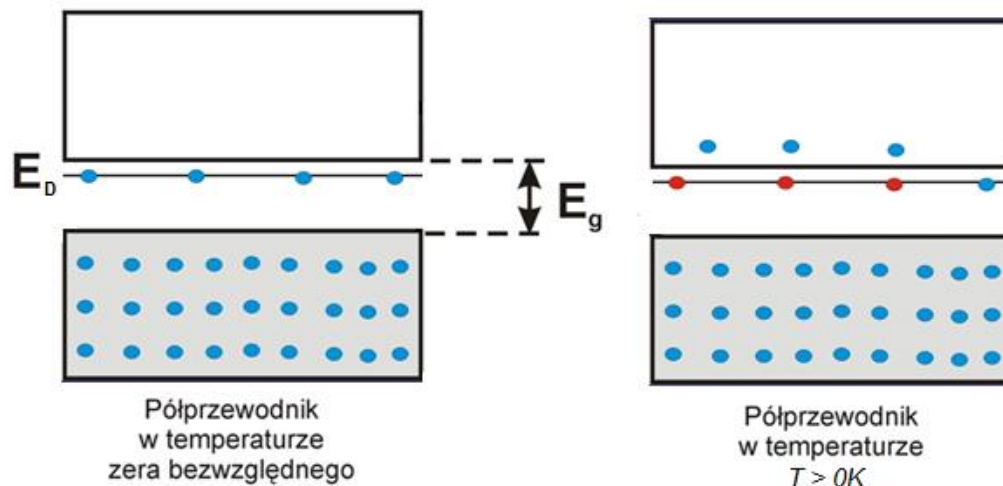
Rys. Schemat sieci krystalicznej dla półprzewodnika donorowego w temperaturze 0K.

Dostarczenie elektronom energii $E_C - E_D$ powoduje ich przejście z poziomu donorowego o energii E_D do pasma przewodnictwa (E_C). Powstałe jony dodatnie domieszki donorowej są nieruchome i nie uczestniczą w przewodnictwie elektrycznym.

Grupa $\Rightarrow$ Okres $\Downarrow$	II	III	IV	V	VI	VII
II		B	C			
III		Al	Si	P	S	
IV		Ga	Ge	As	Se	
V		In	Sn	Sb	Te	J
VI						



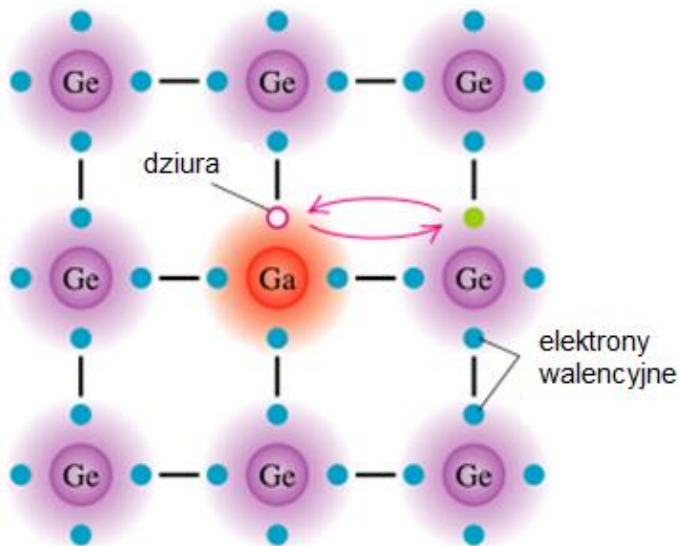
Rys. Schemat ułożenia pasm energetycznych w półprzewodniku donorowym w temperaturze 0K: E_D – energia poziomu donorowego.



Elektrony w 0K w takim półprzewodniku są nośnikami większościowymi, a dziury – mniejszościowymi.

$$n_0 > p_0$$

Półprzewodnik domieszkowy - akceptorowy (typu p)



Rys. Schemat sieci krystalicznej dla półprzewodnika akceptorowego w temperaturze 0K.

Elektrony w 0K w takim półprzewodniku są nośnikami mniejszościowymi, a dziury – większościowymi.

$$p_0 > n_0$$

Grupa ⇒ Okres ↓	II	III	IV	V	VI	VII
II		B	C			
III		Al	Si	P	S	
IV		Ga	Ge	As	Se	
V		In	Sn	Sb	Te	J
VI						

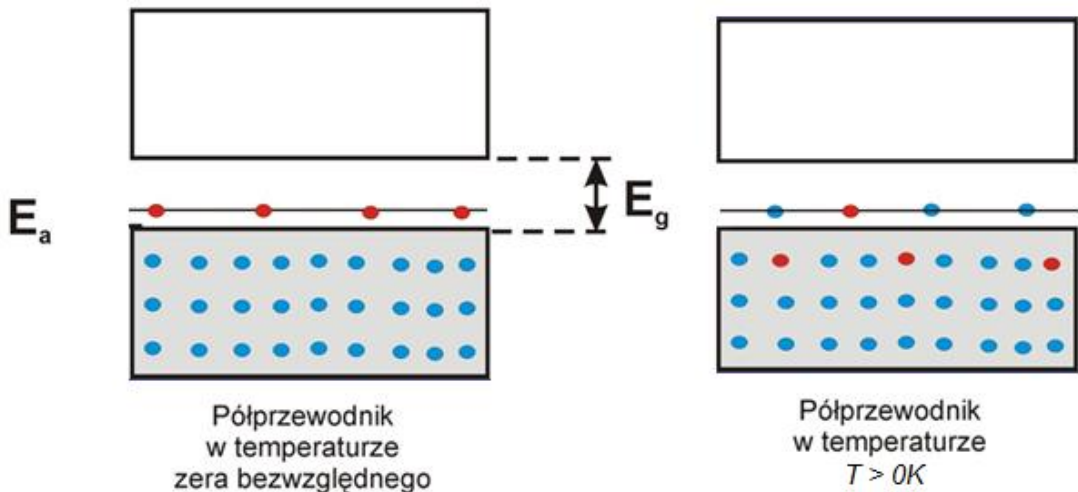
$$E_c$$

$$E_F$$

$$E_A$$

$$E_v$$

Rys. Schemat ułożenia pasm energetycznych w półprzewodniku akceptorowym w temperaturze 0K: E_A – energia poziomu akceptorowego.



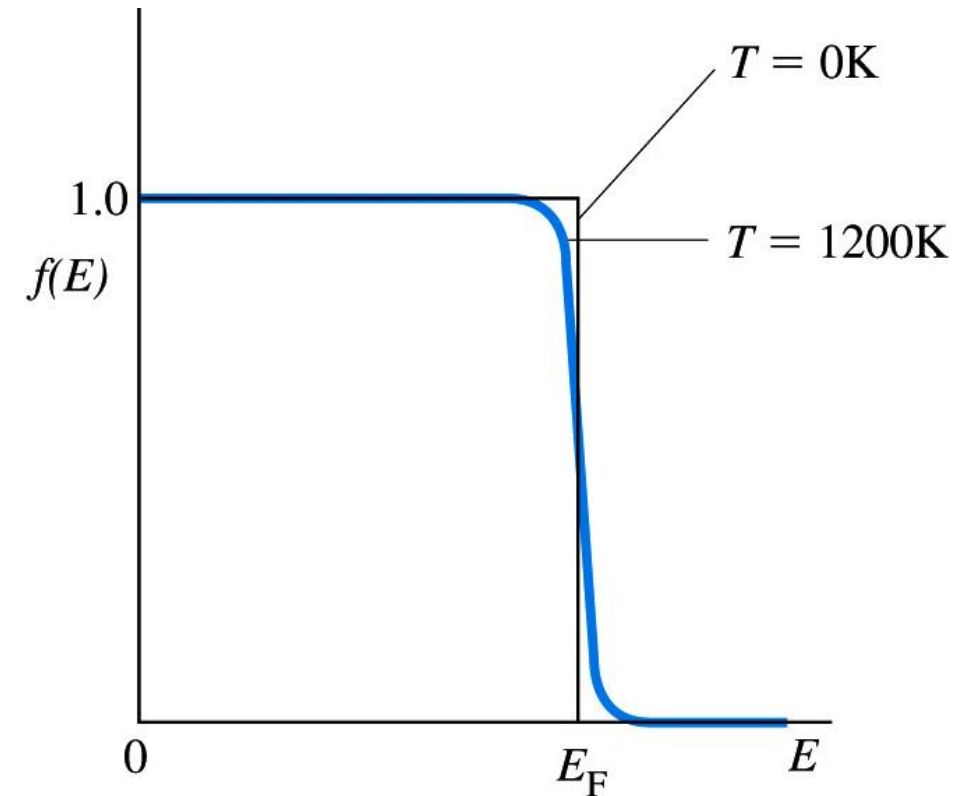
Dostarczenie elektronom energii $E_v - E_A$ powoduje ich przejście z pasma walencyjnego na poziom akceptorowy, co skutkuje pojawieniem się dziury w pasmie walencyjnym. Powstałe jony domieszki akceptorowej zyskują ładunek ujemny, są nieruchome i nie uczestniczą w przewodnictwie elektrycznym.

Funkcja rozkładu Fermiego-Diraca

Elektrony są fermionami. Prawdopodobieństwo obsadzenia stanu fermionem:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{kT}}}$$

$$\text{Dla } T = 0 \text{ K, } f(E) = \begin{cases} 1 & E < E_F \\ 0 & E > E_F \end{cases}$$

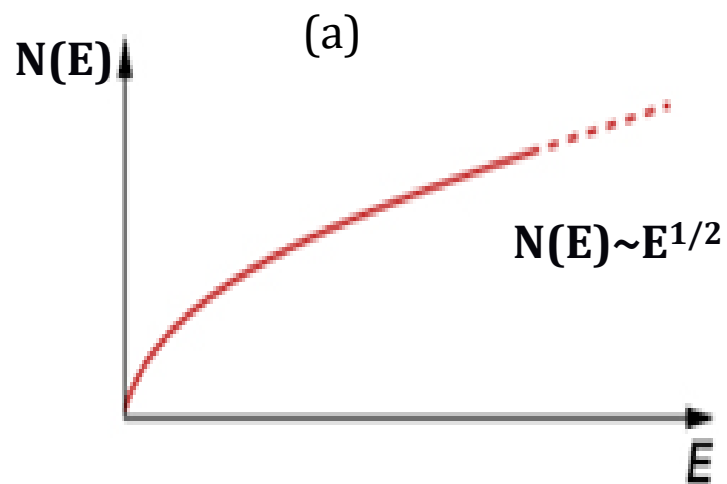


→ W $T = 0\text{K}$ wypełnione są wszystkie stany o energiach poniżej E_F

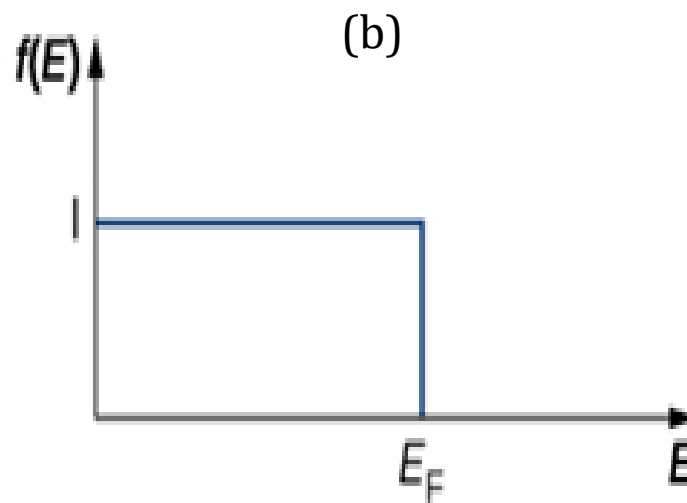
→ Dla **dowolnej temperatury** prawdopodobieństwo wypełnienia stanu o energii E_F wynosi 0.5:

$$f(E) = 0.5 \text{ dla } E = E_F$$

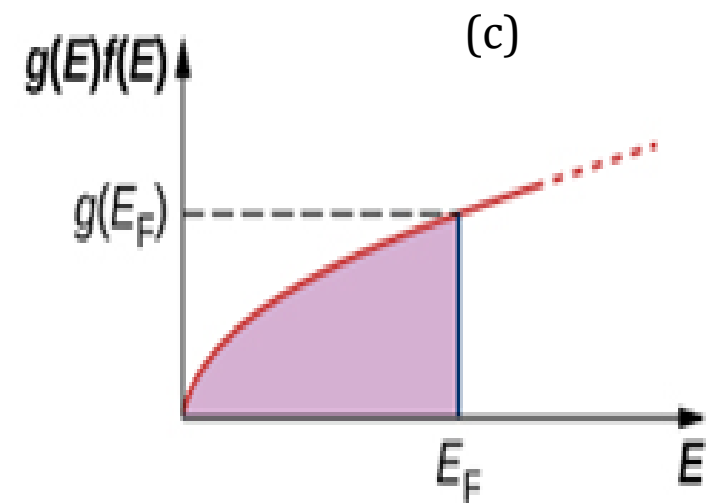
Koncentracja elektronów n



Gęstość stanów



Funkcja rozkładu
Fermiego-Diraca



Gęstość stanów obsadzonych
elektronami

$$n = \int_0^{E_F} f(E) N(E) dE$$



pole pod wykresem (c)

Koncentracja nośników w półprzewodniku samoistnym

Koncentracja elektronów w pasmie przewodnictwa w stanie równowagi termodynamicznej:

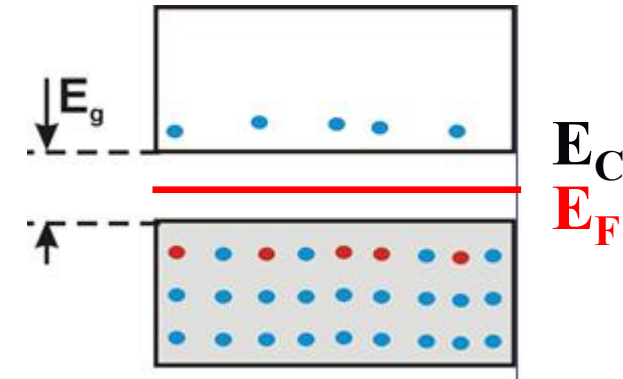
$$n_0 = \int_{E_C}^{\infty} f(E) N(E) dE$$

$$f(E_C) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_C - E_F}{kT}}} \approx e^{-\frac{(E_C - E_F)}{kT}}$$

$$n_0 = N_C f(E_C) = N_C e^{-\frac{(E_C - E_F)}{kT}}$$

Efektywna gęstość stanów w pasmie przewodnictwa

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right)^{3/2}$$



T=300K

półprzewodnik samoistny

Koncentracja dziur w pasmie walencyjnym w stanie równowagi termodynamicznej:

$$p_0 = N_V [1 - f(E_V)] = N_V e^{-\frac{(E_F - E_V)}{kT}}$$

$$p_0 = N_V e^{-\frac{(E_F - E_V)}{kT}}$$

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

Temperaturowa zależność koncentracji nośników w półprzewodniku samoistnym

W półprzewodniku samoistnym koncentracja dziur jest równa koncentracji elektronów, tj.:

$$n_0 = p_0 = n_i$$

Równanie prawdziwe dla wszystkich półprzewodników
(prawo równowagi mas):

$$n_0 p_0 = n_i^2$$

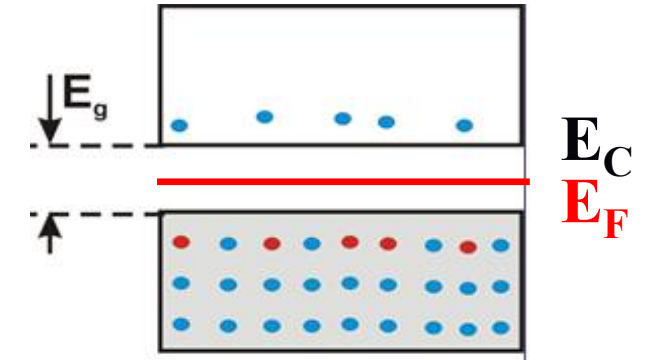
Biorąc pod uwagę, że:

$$n_0 = N_C e^{-\frac{(E_C - E_F)}{kT}}$$

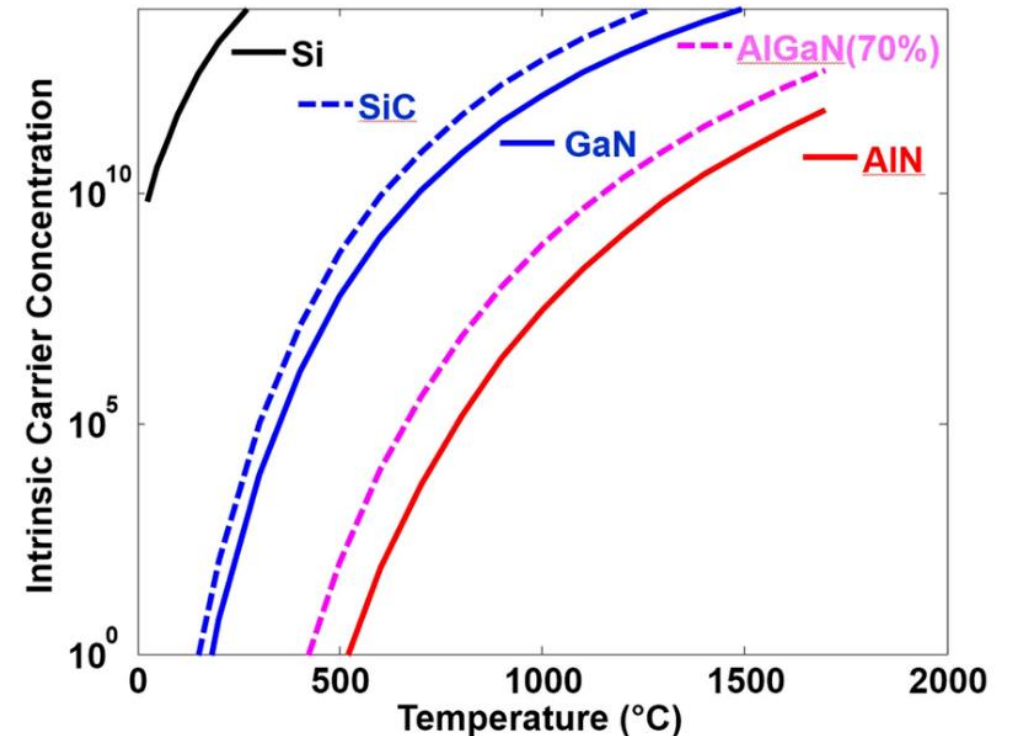
$$p_0 = N_V e^{-\frac{(E_F - E_V)}{kT}}$$

Otrzymujemy:

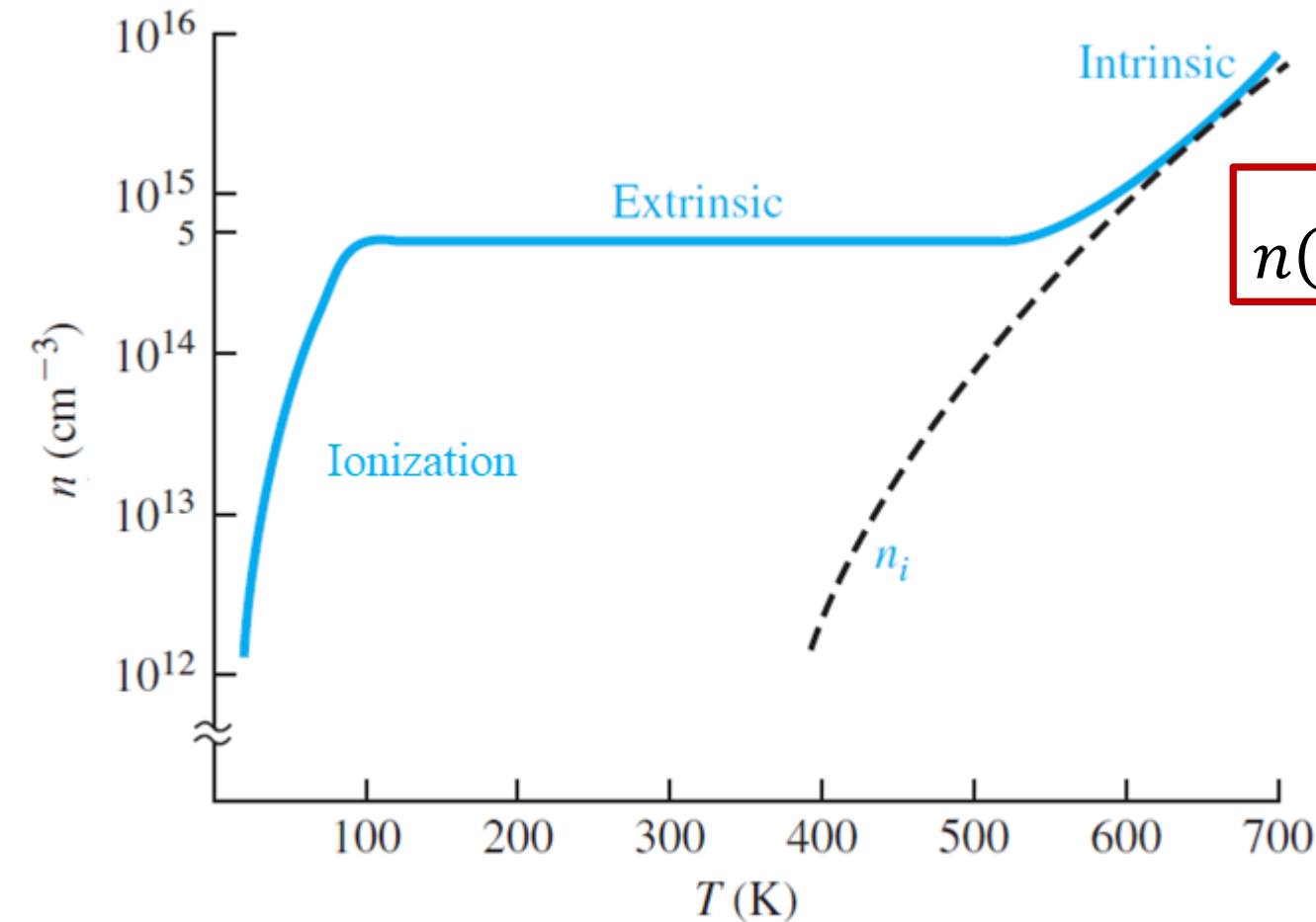
$$n_i = \sqrt{N_C N_V} e^{-\frac{(E_g)}{2kT}}$$



T=300K
półprzewodnik samoistny



Temperaturowa zależność koncentracji elektronów w półprzewodniku donorowym



W obszarze nr (1), w niskich temp.:

$$n(T) = \sqrt{N_D N_V} e^{-\frac{(E_C - E_D)}{2kT}} = \sqrt{N_D N_V} e^{-\frac{\Delta E_D}{2kT}}$$

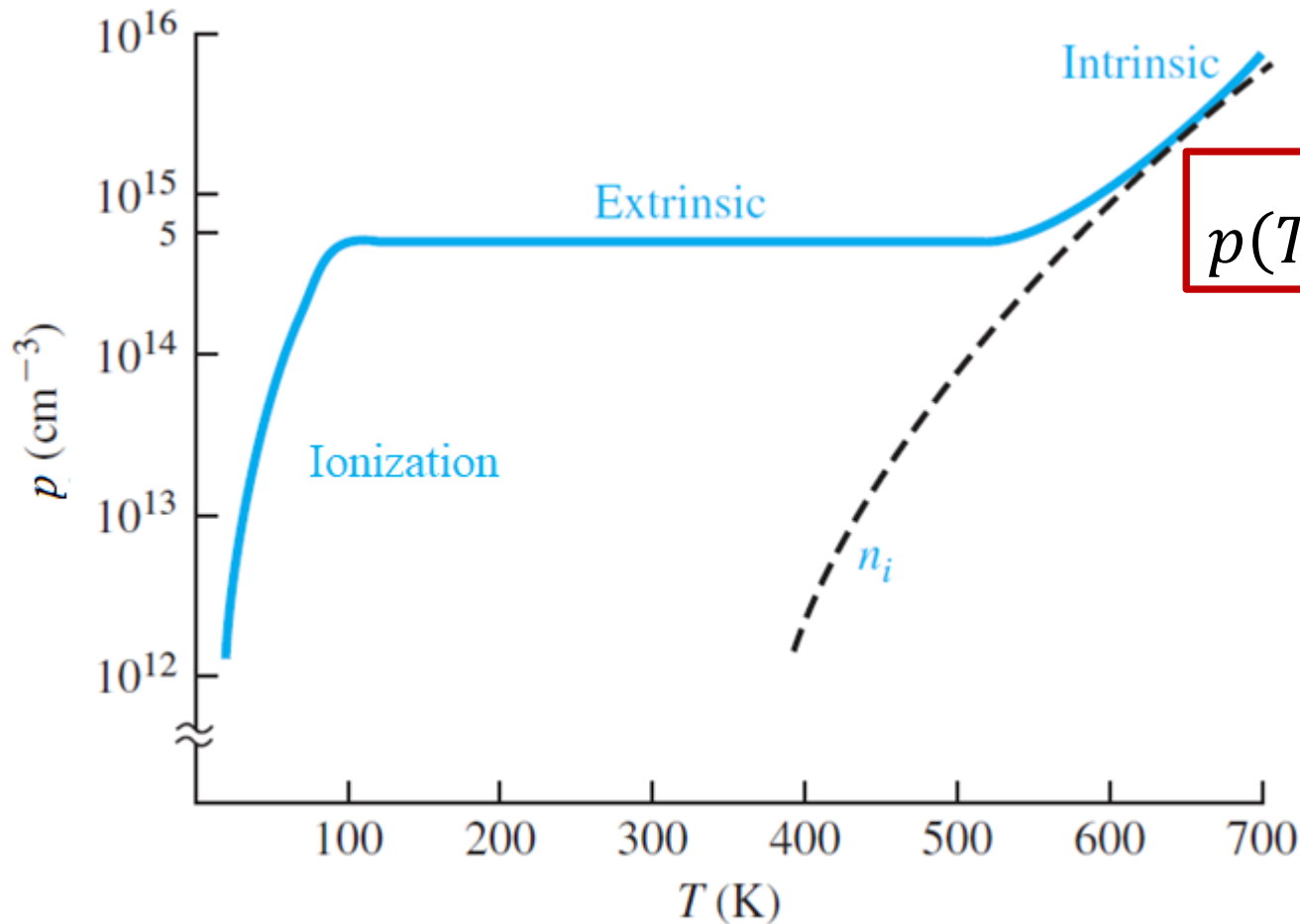
ΔE_D - energia jonizacji donorów

W obszarze nr (3), w wysokich temp.:

$$n(T) = n_i(T) = \sqrt{N_C N_V} e^{-\frac{(E_g)}{2kT}}$$

Trzy obszary: (1) jonizacji domieszki (**tzw. obszar wymrażania**, w którym atomy domieszek nie są jeszcze w pełni zjonizowane), (2) obszar niesamoistny (nasycenia) i (3) obszar samoistny.

Temperaturowa zależność koncentracji dziur w półprzewodniku akceptorowym



W obszarze nr (1), w niskich temp.:

$$p(T) = \sqrt{N_A N_V} e^{-\frac{(E_A - E_V)}{2kT}} = \sqrt{N_A N_V} e^{-\frac{\Delta E_A}{2kT}}$$

ΔE_A - energia jonizacji akceptorów

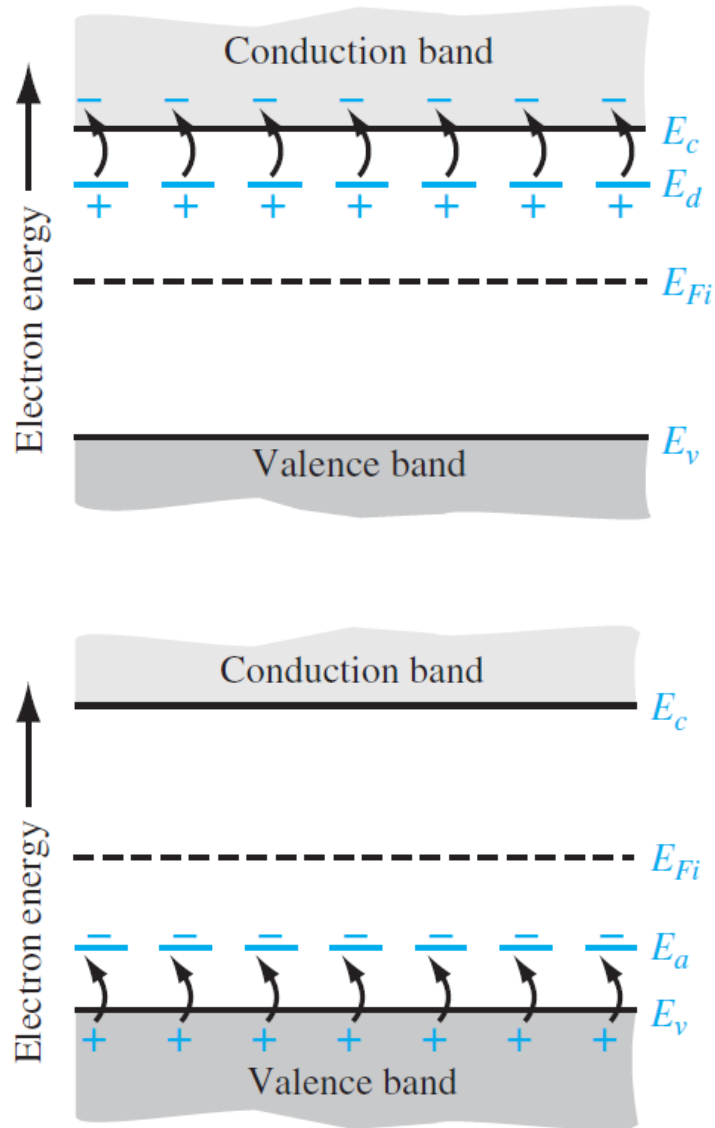
W obszarze nr (3), w wysokich temp.:

$$n(T) = n_i(T) = \sqrt{N_C N_V} e^{-\frac{(E_g)}{2kT}}$$

Trzy obszary: (1) jonizacji domieszki (**tzw. obszar wymrażania**, w którym atomy domieszek nie są jeszcze w pełni zjonizowane), (2) obszar niesamoistny (nasycenia) i (3) obszar samoistny.

Jonizacja domieszek w półprzewodniku donorowym i akceptorowym

Pełna jonizacja poziomów domieszkowych



Równanie neutralności ładunku w półprzewodnikach domieszkowych określa stan układu, w którym całkowita koncentracja ładunków dodatnich równa się całkowitej koncentracji ładunków ujemnych.

$$n + N_A^- = p + N_D^+ \quad \text{lub} \quad n + (N_A - p_A) = p + (N_D - n_D)$$

n – koncentracja elektronów w paśmie przewodnictwa, p – koncentracja dziur w paśmie walencyjnym; N_D^+ – koncentracja zjonizowanych donorów (naładowanych dodatnio); N_A^- – koncentracja zjonizowanych akceptorów (naładowanych ujemnie), p_A – koncentracja dziur na poziomie akceptorowym; n_D – koncentracja elektronów na poziomie donorowym.

Dla **pełnej** jonizacja poziomów domieszkowych:

$$N_A^- = N_A \quad \text{oraz} \quad N_D^+ = N_D$$

N_A – koncentracja akceptorów, N_D – koncentracja donorów. Znając oba parametry oraz koncentrację

Koncentracja elektronów w półprzewodniku donorowym

Skoro wiemy, że:
(równanie neutralności)

$$n + N_A^- = p + N_D^+$$

oraz
(dla pełnej jonizacji)

$$N_A^- = N_A \quad \text{oraz} \quad N_D^+ = N_D$$

Uwzględniając prawo równowagi mas: $np = n_i^2$ **możemy wyznaczyć koncentrację nośników**

$$n + N_A = p + N_D \quad \longrightarrow \quad n + N_A = \frac{n_i^2}{n} + N_D.$$

Po pomnożeniu obu stron równania przez koncentrację elektronów, otrzymujemy:

$$n^2 + nN_A = n_i^2 + nN_D \quad \longrightarrow \quad n^2 - n(N_D - N_A) - n_i^2 = 0.$$

Rozwiązaniem takiego równania jest:

$$n = \frac{N_D - N_A}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_D - N_A}{2}\right)^2 + n_i^2}$$

Dla półprzewodnika typu n: $N_D > N_A$, zatem dostajemy:

$$n = \frac{N_D}{2} + \sqrt{\frac{N_D^2}{4} + n_i^2}$$

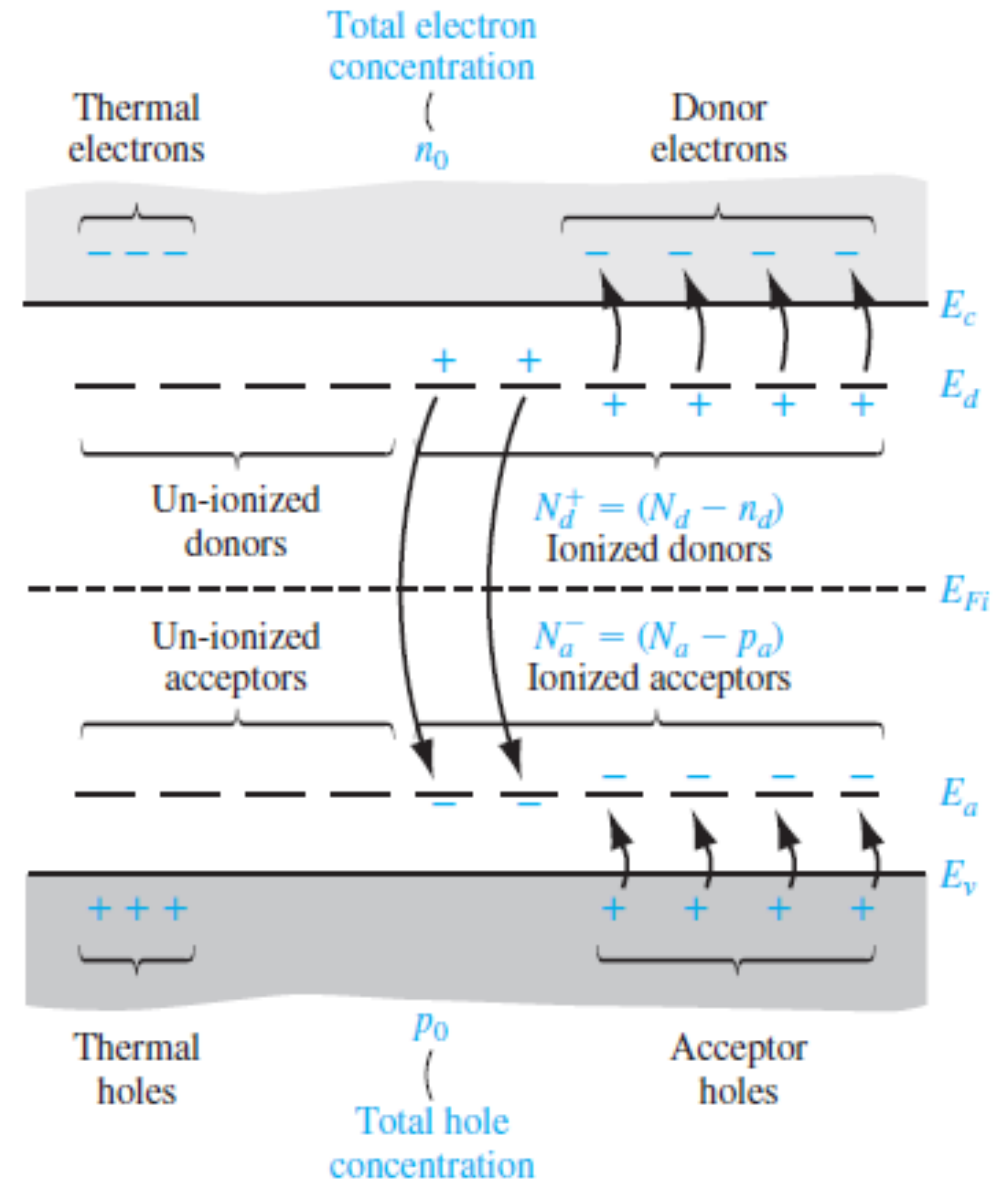
Jonizacja domieszek w półprzewodniku donorowym i akceptorowym

Chcąc wyznaczyć koncentrację nośników w przypadku **częściowo zjonizowanych poziomów domieszkowych** należy w równaniu neutralności $n + N_A^- = p + N_D^+$ uwzględnić:

$$N_A^- = \frac{N_A}{1 + g_A \cdot e^{\frac{(E_A - E_F)}{kT}}}$$

$$N_D^+ = \frac{N_D}{1 + g_D \cdot e^{\frac{(E_F - E_D)}{kT}}}$$

$g_{A(D)}$ - współczynnik degeneracji stanów akceptorowych (donorowych).



Ruchliwość w półprzewodniku

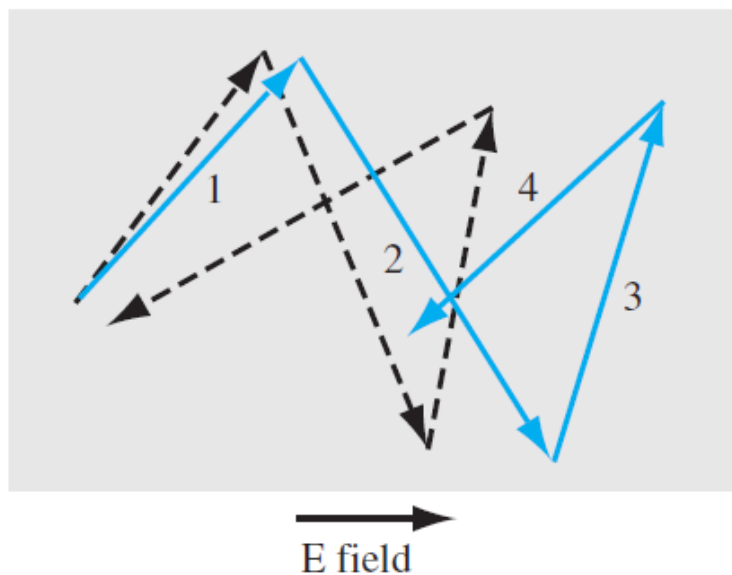
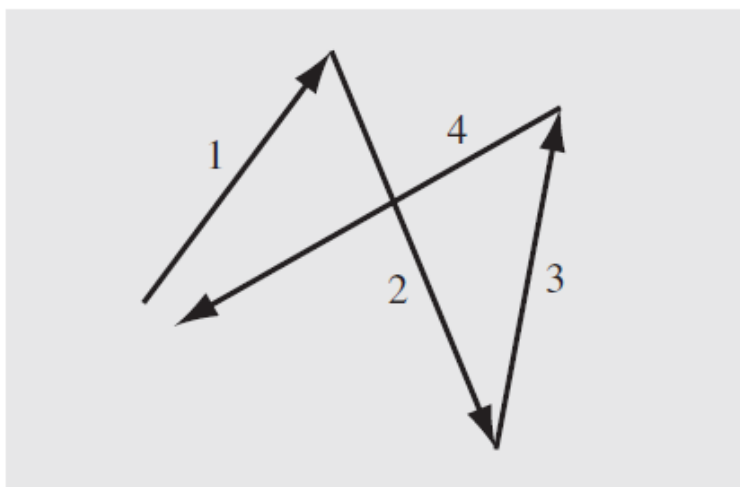
Skąd się bierze ruchliwość nośników ładunku? → jest związana z średnią prędkością ich dryfu (v_d) w obecności pola elektrycznego.

$$v_d = \mu E$$

μ jest ruchliwością cząstki

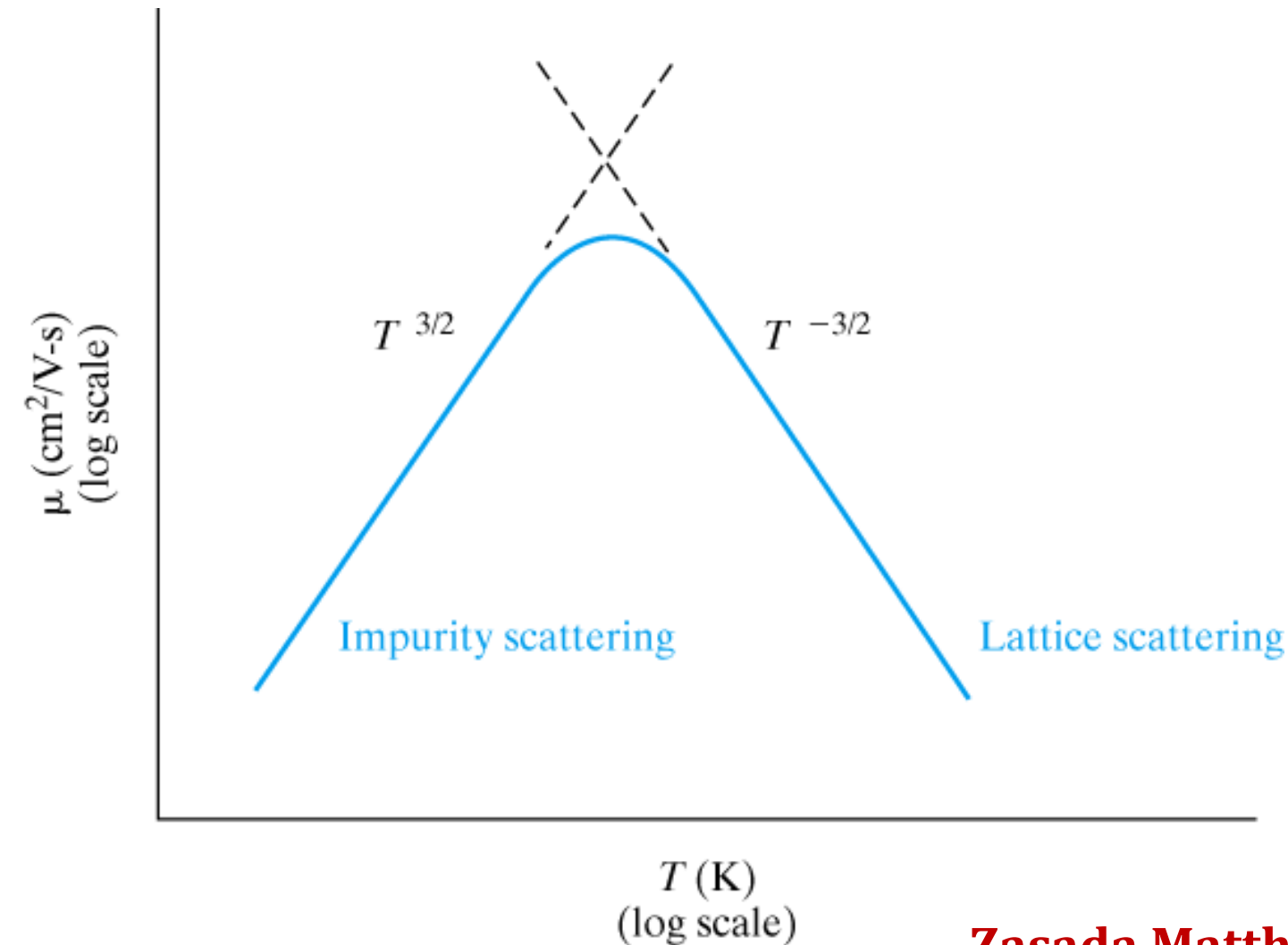
$$\mu_{n(p)} = \frac{v_d}{E} = \frac{e\tau_{n(p)}}{m_{n(p)}^*}$$

gdzie: e – ładunek elektronu, $\tau_{n(p)}$ – czas pomiędzy zderzeniami elektronów / dziur (**czas relaksacji**), $m_{n(p)}^*$ – masa efektywna elektronów / dziur.



Typowe losowe zachowanie cząstki (elektronu lub dziury) w półprzewodniku: lewa str – **bez pola elektrycznego** oraz w obecności pola elektrycznego – prawa str.

Temperaturowa zależność ruchliwości nośników w półprzewodniku



→ W **wysokich** temperaturach dominuje rozpraszanie elektron - fonon, bo mamy do czynienia z drganiami termicznymi sieci, wtedy:

$$\mu_L \propto T^{-3/2}$$

→ W **niskich** temperaturach dominuje rozpraszanie na domieszkach bądź defektach sieci krystalicznej, wówczas:

$$\mu_I \propto T^{3/2}$$

Zasada Matthiessena
(ruchliwość całkowita):

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_L} + \frac{1}{\mu_I}$$

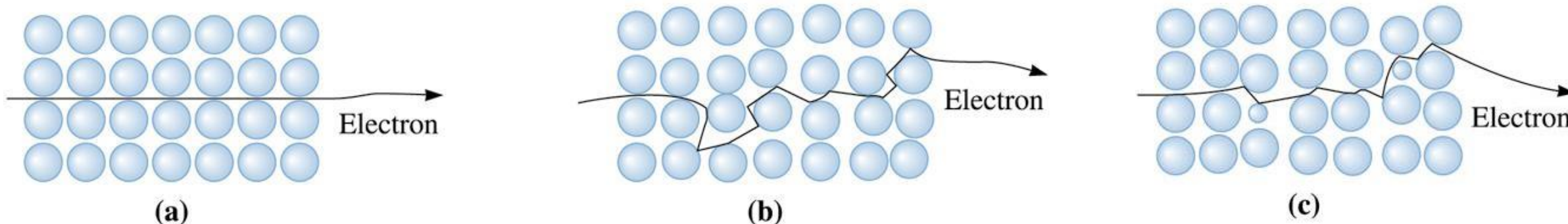
Przewodność właściwa półprzewodników

Donorowego

$$\sigma_n(T) = en(T)\mu_n(T)$$

Akceptorowego

$$\sigma_p(T) = ep(T)\mu_p(T)$$

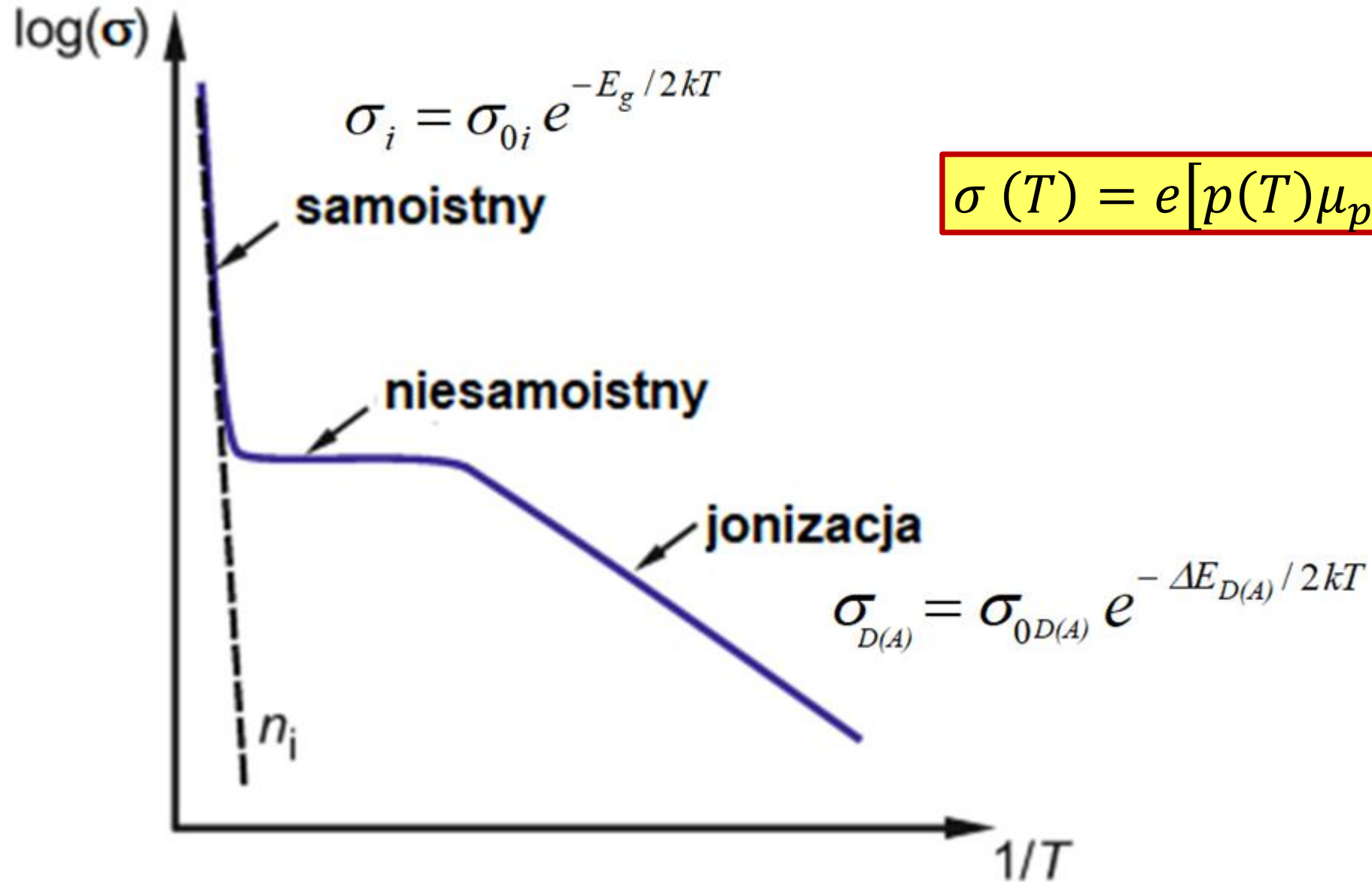


Rys. a) Elektron w perfekcyjnym kryształ; b) elektron w kryształ w skończonej temperaturze; c) elektron w kryształ zdefektowanym.

W półprzewodnikach zależność przewodności właściwej od temperatury determinuje **zależność koncentracji nośników od temperatury**, ponieważ ruchliwość nie zmienia się istotnie wraz ze zmianą temperatury:

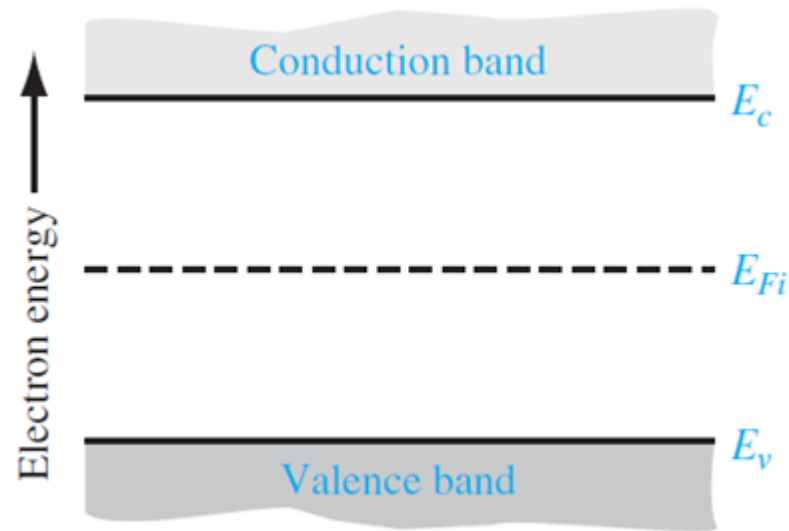
$$\sigma(T) \sim n(T)$$

Przewodność właściwa półprzewodnika domieszkowego

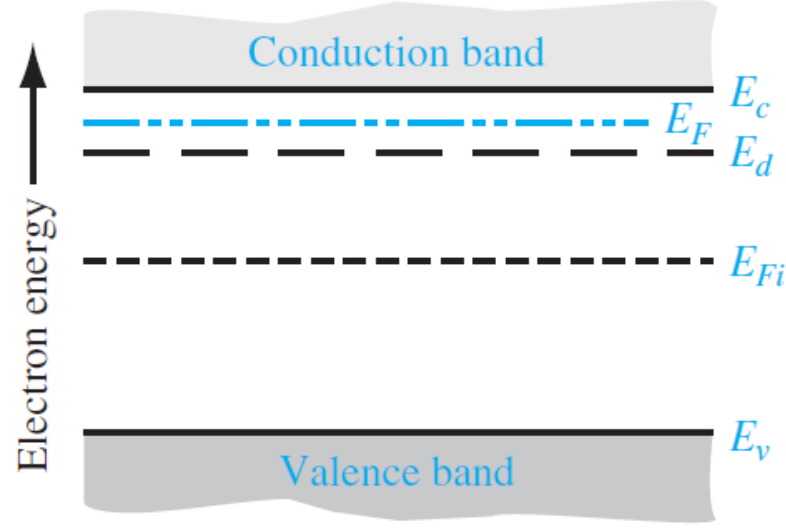


$$\sigma(T) = e[p(T)\mu_p(T) + n(T)\mu_n(T)]$$

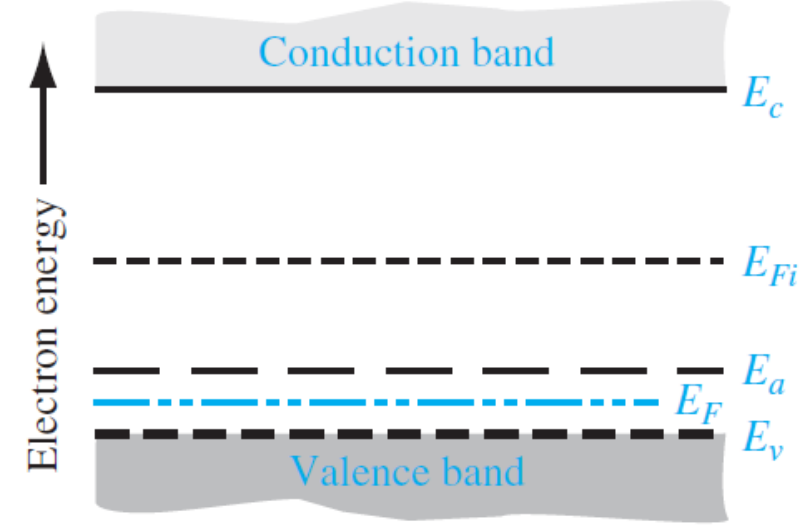
Kwazi-poziomy Fermiego w półprzewodnikach domieszkowych



Samoistny



typu n



typu p

Położenie E_F wyznacza się względem samoistnego poziomu E_{Fi} lub krawędzi pasm (E_V lub E_C):

$$E_{Fi} = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left(\frac{N_V}{N_C} \right)$$

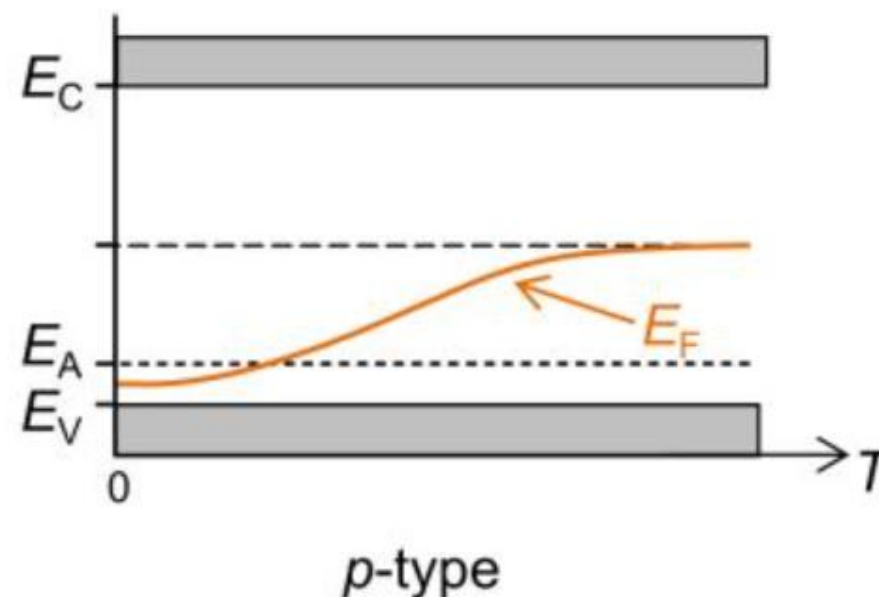
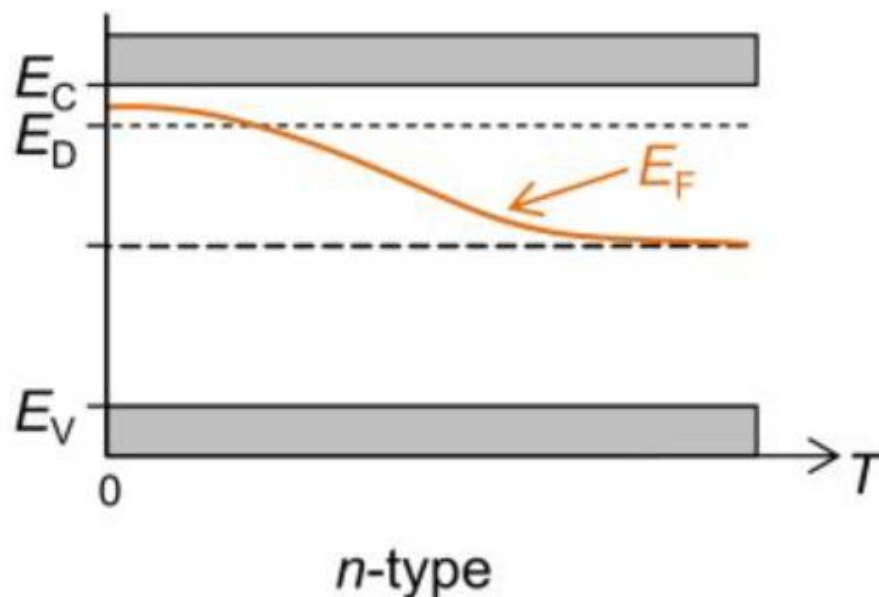
$$E_F - E_{Fi} = kT \cdot \ln \left(\frac{n}{n_i} \right)$$

$$E_{Fi} - E_F = kT \cdot \ln \left(\frac{p}{n_i} \right)$$

$$E_C - E_F = kT \cdot \ln \left(\frac{N_C}{N_D} \right)$$

$$E_F - E_V = kT \cdot \ln \left(\frac{N_V}{N_A} \right)$$

Wpływ temperatury na położenie poziomu Fermiego



Wniosek 1: W wyższych temperaturach, **gdy poziom donorowy (akceptorowy) jest całkowicie zjonizowany**, poziom Fermiego przesuwa się w stronę położenia samoistnego poziomu E_{Fi} , czyli do położenia w połowie między pasmem przewodnictwa a pasmem walencyjnym, a więc w środku przerwy energetycznej.

Ciekawostka: Zwiększenie domieszkowania przesuwa E_F bliżej pasma przewodnictwa (typ n) lub pasma walencyjnego (typ p).



Wpływ oświetlenia na koncentrację nośników ładunku

Oświetlenie półprzewodnika powoduje wygenerowanie dodatkowych par elektron-dziura, czyli nośników mniejszościowych → zmienia się koncentrację nośników.

W warunkach nierównowagi koncentracje elektronów i dziur są określane przez oddzielne poziomy energetyczne (**poziomy quasi-Fermiego**), przy założeniu, że pasma znajdują się wewnątrz w stanie quasi-równowagi:

➤ Koncentracja elektronów (n):

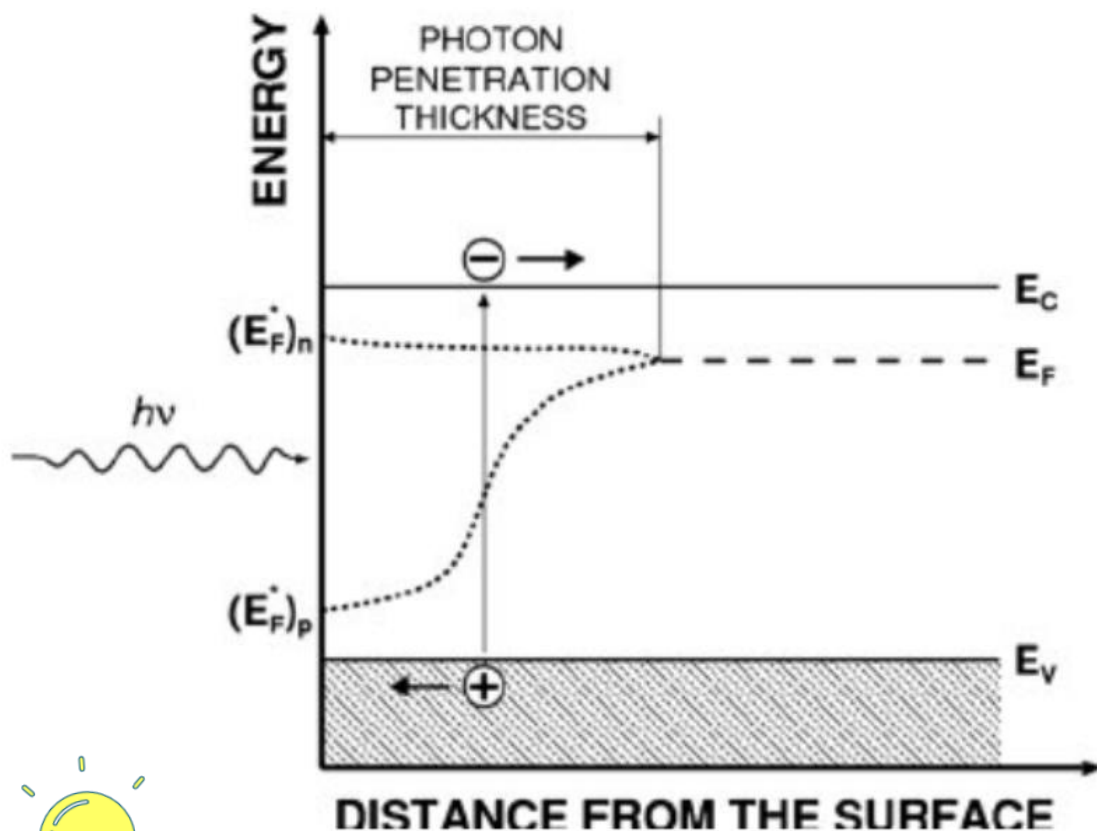
$$n = n_0 + \Delta n = N_C e^{\frac{(E_{Fn} - E_C)}{kT}}$$

➤ Koncentracja dziur (p):

$$p = p_0 + \Delta p = N_V e^{\frac{(E_V - E_{Fp})}{kT}}$$

n_0, p_0 – koncentracje elektronów (dziur) równowagowych w półprzewodniku typu n (p), $\Delta n, \Delta p$ – koncentracje nośników nadmiarowych (wygenerowanych przez oświetlenie półprzewodnika).

Wpływ oświetlenia na położenie poziomu Fermiego



Dla półprzewodnika **typu n**:

- **W stanie równowagi**: E_F znajduje się bliski E_C
- **Przesunięcie**: kwazi-poziom E_{fn} dla elektronów przesuwają się nieznacznie **do góry**, jeszcze bliżej pasma przewodnictwa. Natomiast E_{fp} dla dziur przesuwają się znacznie **w stronę pasma walencyjnego**, ponieważ koncentracja dziur – będących nośnikami mniejszościowymi – gwałtownie wzrasta.
- **Wynik**: kwazi-poziom E_{fn} pozostaje blisko pasma przewodnictwa, natomiast kwazi-poziom E_{fp} dla dziur przesuwają się **w dół** (patrzmy w stronę powierzchni półprzewodnika – rys. obok).

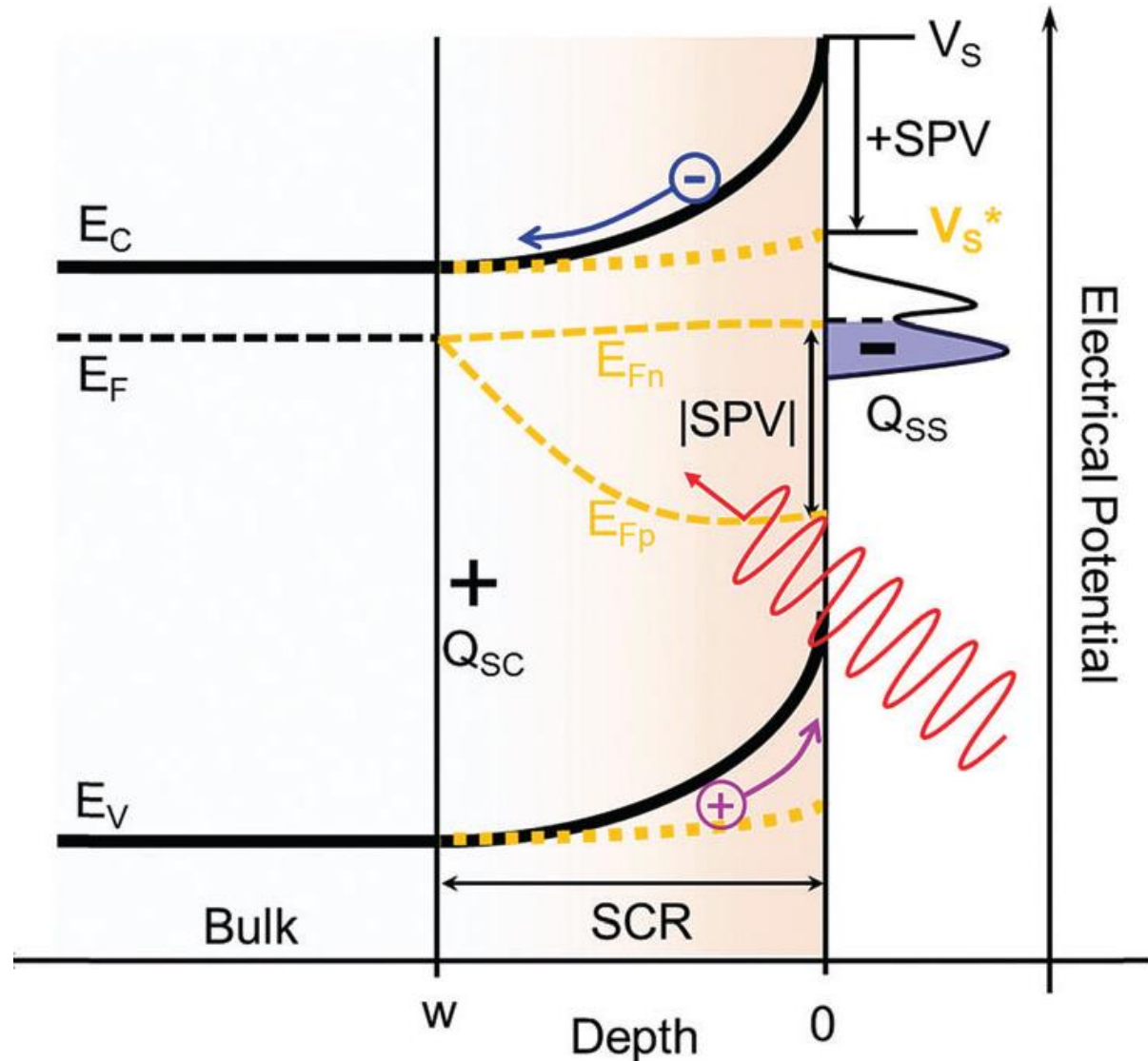
Dla półprzewodnika **typu p**:

- **W stanie równowagi**: E_F znajduje się bliski E_V
- **Przesunięcie**: Ponieważ koncentracja większościowych dziur jest wysoka, kwazi-poziom E_{fp} dla dziur przesuwają się jedynie nieznacznie **w kierunku środka przerwy energetycznej**. Natomiast kwazi-poziom E_{fn} dla elektronów przesuwają się **znacznie w stronę pasma przewodnictwa**, ponieważ względny wzrost koncentracji elektronów – będących nośnikami mniejszościowymi – jest bardzo duży.
- **Wynik**: Kwazi-poziom E_{fp} pozostaje blisko pasma walencyjnego, natomiast kwazi-poziom E_{fn} dla elektronów przesuwają się **w górę**.



Oświetlenie półprzewodnika powoduje **rozszerzenie** poziomu Fermiego E_F przy powierzchni na dwa kwazi-poziomy Fermiego E_{fn} i E_{fp} oraz ich **przesunięcie**. Wielkość tego przesunięcia jest odwrotnie proporcjonalna do koncentracji nośników większościowych, co oznacza, że kwazi-poziom Fermiego związany z nośnikami mniejszościowymi przesuwają się znacznie bardziej niż ten związany z nośnikami większościowymi.

Wygięcie pasm pod wpływem oświetlenia w półprzewodniku typu n.



Światło oddziałuje również na strukturę pasmową półprzewodnika, powodując tzw. **wygięcie pasm** (ang. **band bending**) – zjawisko dobrze opisane w literaturze.

W półprzewodniku **typu n** pod wpływem oświetlenia **zmniejsza się wygięcie** zarówno pasma przewodnictwa, jak i pasma walencyjnego, co oznacza, że pasma energetyczne **przesuwają się w dół**. Natomiast w półprzewodniku **typu p** zachodzi sytuacja odwrotna – wygięcie pasm maleje **w przeciwnym kierunku**, a **pasma energetyczne przesuwają się ku górze**.

Wzory na położenie kwazi-poziomów Fermiego:

$$E_{Fn} > E_{Fp}$$

➤ Typ n:

$$E_{Fp} = E_i - kT \cdot \ln \left(\frac{p}{n_i} \right)$$

➤ Typ p:

$$E_{Fn} = E_i + kT \cdot \ln \left(\frac{n}{n_i} \right)$$

Wpływ intensywności oświetlenia na rozszczepienie kwazi-poziomów Fermiego



Pamiętajmy, że: intensywność oświetlenia (moc promieniowania elektromagnetycznego) **zwiększa N_{ph} - liczbę fotonów** o energii równej energii przerwy wzbronionej półprzewodnika.

Im większa intensywność światła, tym:

- więcej fotonów pada na materiał,
- powstaje więcej par elektron–dziura,
- rośnie koncentracja nadmiarowych nośników.

W rezultacie:

- kwazi-poziom Fermiego dla elektronów bardziej przesuwa się bliżej pasma przewodnictwa,
- kwazi-poziom Fermiego dla dziur bardziej przesuwa się bliżej pasma walencyjnego.

Zatem: rozszczepienie kwazi-poziomów Fermiego zwiększa się.

Dodatek

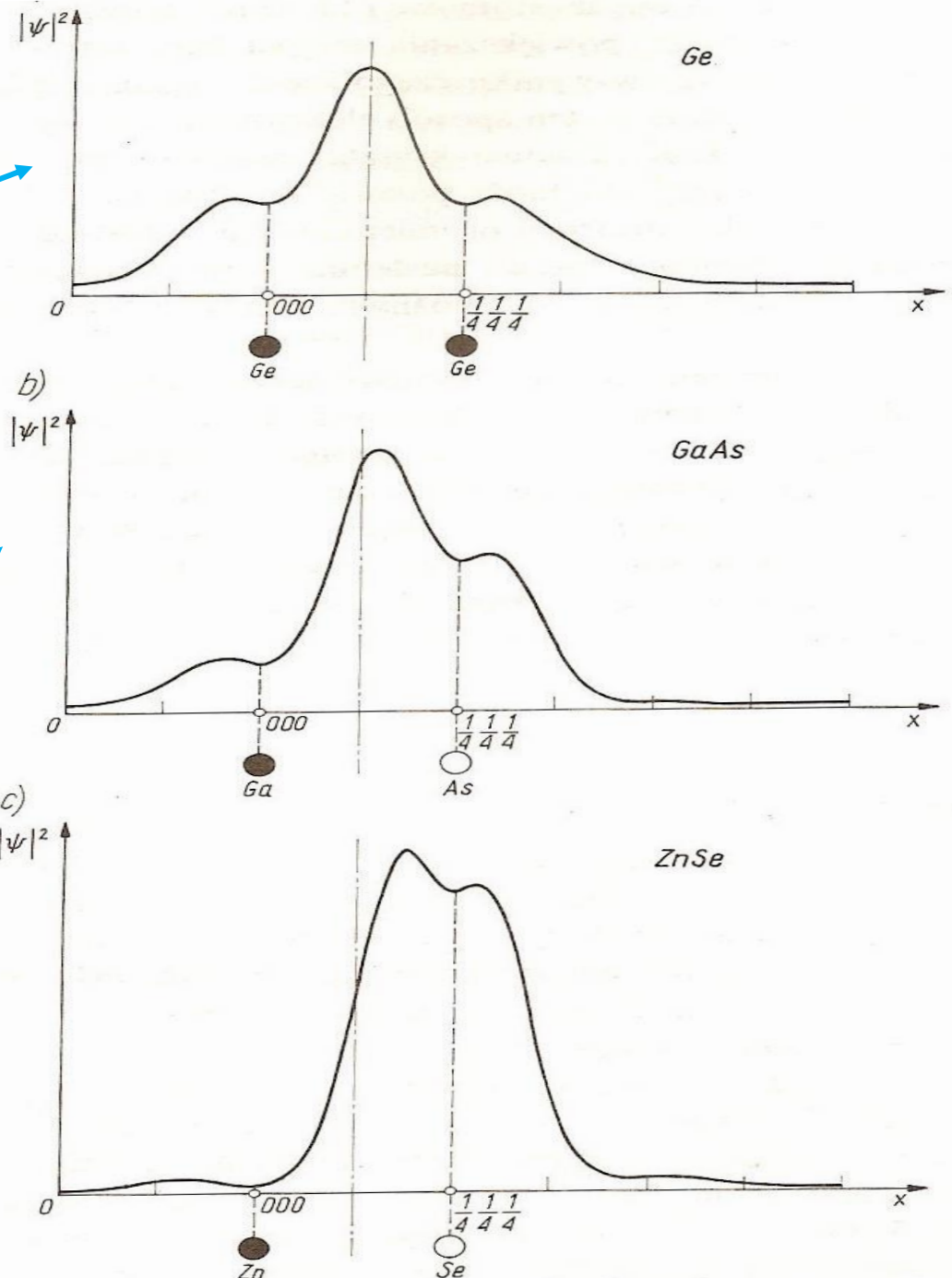
Wiązanie kowalencyjne - typy

Wiązania kowalencyjne dzielimy na **niespolaryzowane** i **spolaryzowane**.

- Para elektronowa wiązania **niespolaryzowanego** (czysto kowalencyjnego) należy w równym stopniu do obu atomów.
- W wiązaniu **spolaryzowanym** (mieszanym) elektrony przesunięte są w kierunku jednego z atomów.

wiązanie
niespolaryzowane

wiązanie
spolaryzowane



$|\Psi|^2$ - rozkład gęstości prawdopodobieństwa funkcji falowej