

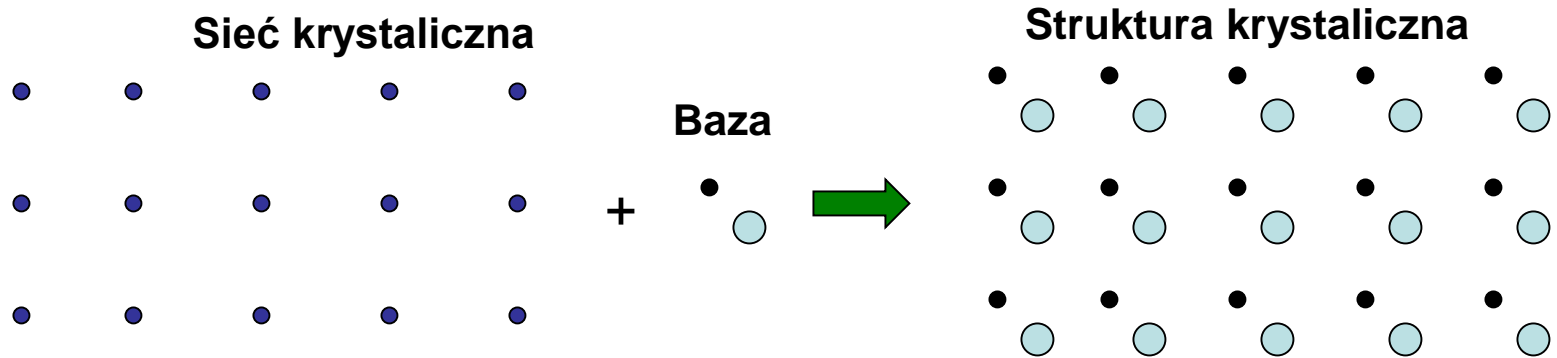
Wykład V

Wiązania chemiczne, ciało stałe i krótki wstęp do fizyki półprzewodników

<http://www.dbc.wroc.pl/publication/17102>

FOZE_wyklad e-skrypt_Popko.pdf

Fizyka Ciała Stałego



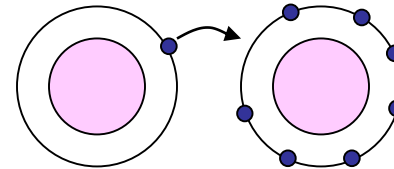
O właściwościach ciała stałego decyduje:

- **Struktura krystaliczna (rodzaj sieci)**
- **Wiązania chemiczne (rodzaj atomów w sieci)**

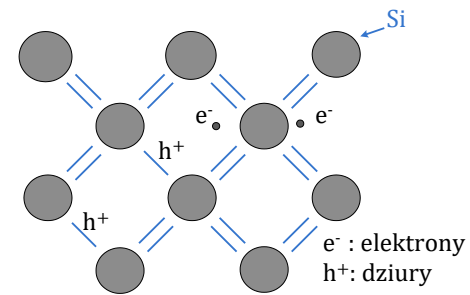
Wiązania chemiczne

Typy:

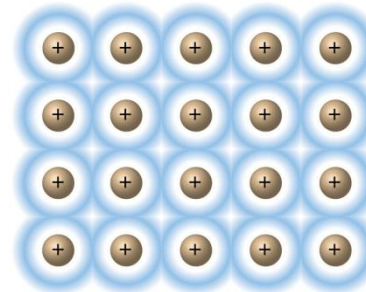
Wiązania jonowe



Wiązania kowalencyjne



Wiązania metaliczne



Wiązania Van der Waalsa



Wiązania jonowe

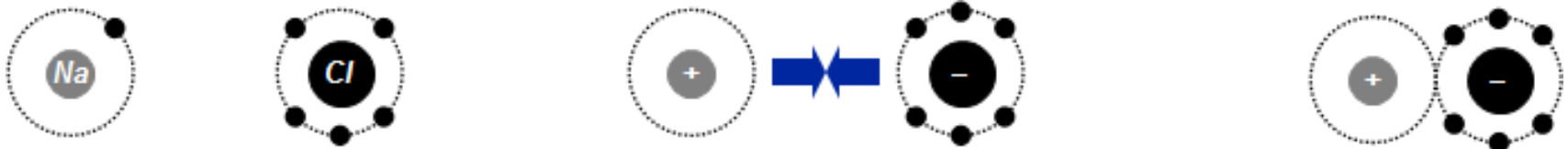
• Powstają gdy następuje transfer ładunku od jednego atomu do drugiego

* Dwa atomy tworzą w ten sposób układ dwóch jonów o przeciwnych znakach

* Typowym przykładem jest tu kryształ NaCl powstający w wyniku transferu elektronu z sodu do chloru

⇒ Struktura elektronowa atomu Na $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

⇒ Struktura elektronowa atomu Cl $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

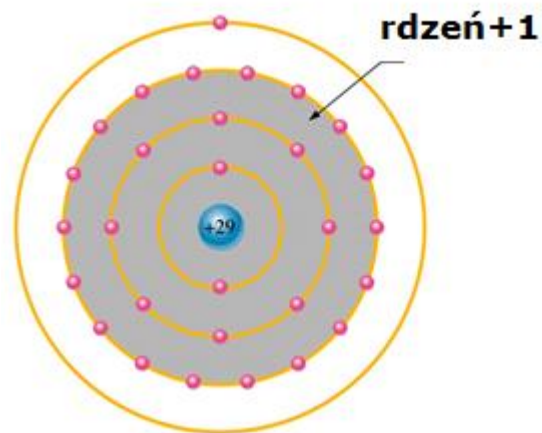


Wiązanie metaliczne

Atom Cu:

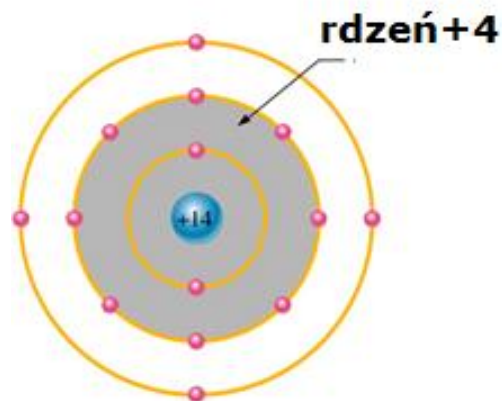
- Tylko 1 elektron walencyjny
- Dobry przewodnik
- Konfiguracja elektronowa:2:8:18:1

29 protonów
29 neutronów
28 elektronów na
powłokach
wewnętrznych



Atom krzemu (Si)

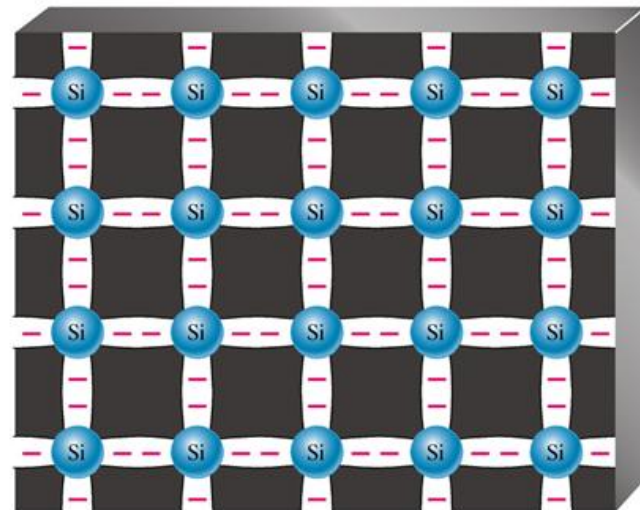
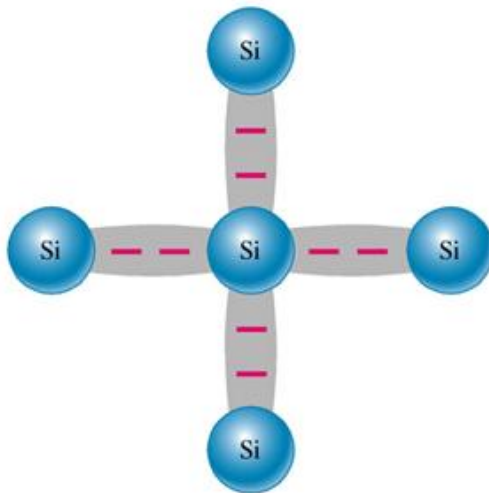
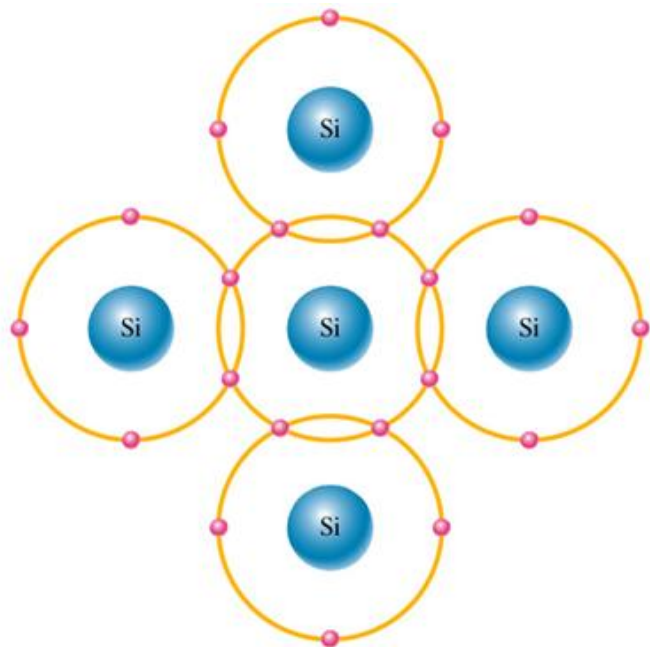
- 14 neutronów
- 14 protonów
- 10 elektronów na powłokach wewnętrznych (rdzeń)
- 4 elektrony walencyjne



Si – liczba atomowa $Z = 14$

- konfiguracja elektronowa $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
- zamknięte powłoki K i L : *Ne* ($Z = 10$) ($1s^2 2s^2 2p^6$)
- 4 walencyjne elektrony na podpowłoce M: 2 elektrony w stanie $3s^2$ i 2 elektrony w stanie $3p^2$
- razem $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$

Wiązanie kowalencyjne w Si – wspólne elektrony walencyjne



Atom środkowy dzieli się swoim elektronem z każdym z czterech sąsiednich atomów, tworząc wiązanie kowalencyjne. Te z kolei, dzielą się swoimi elektronami z sąsiadami.

Wiązanie kowalencyjne w kryształce krzemu. Minusy reprezentują wspólne elektrony walencyjne

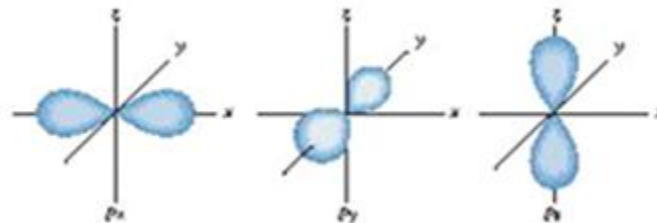
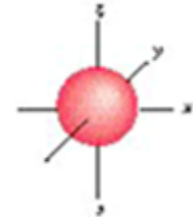
Zhybrydyzowane orbitale SP^3 w Si

Z rozw. równania Schrodingera dla atomu Si otrzymuje się radialną i kątową zależność funkcji falowej dla elektronu (tzw. orbitale).

konfiguracja elektronowa $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

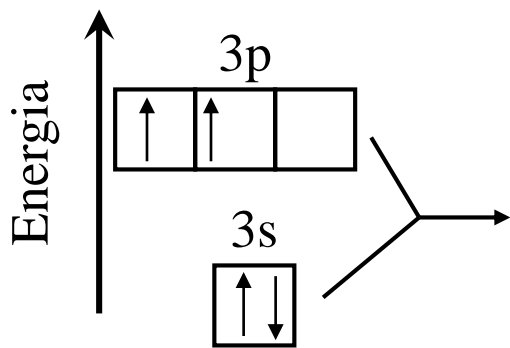
Dla podpowłoki walencyjnej ($n=3$) z dwoma elektronami w stanie $3s$ i dwoma w stanie $3p$:

- jest dodatni orbital $3s$ sferycznie symetryczny. Orbital ten może zgodnie z zasadą Pauliego pomieścić 2 elektrony o przeciwnych spinach
- są 3 orbitale $3p$ (p_x , p_y , p_z) wzajemnie prostopadłe o kształcie maczugi z dodatnią i ujemną częścią. Podpowłoka $3p$ może pomieścić 6 elektronów, ale w Si są tylko 2 elektrony.



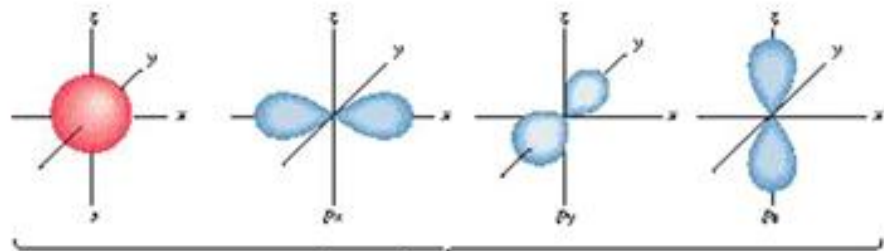
Wiązanie kowalencyjne

Izolowany atom Si:
1 orbital s
3 orbitale p

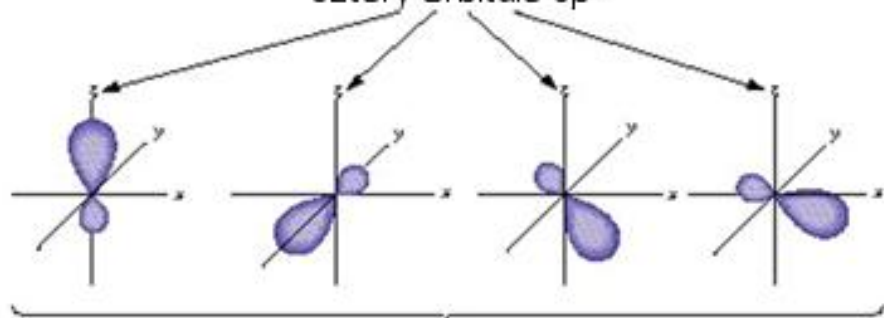


Hybrydyzacja sp^3

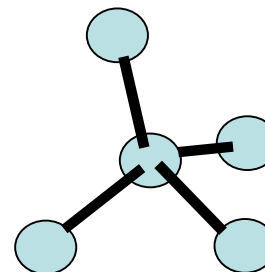
1 orbital s
3 orbitale p } = sp^3



łącznie tworzą
cztery orbitale sp^3

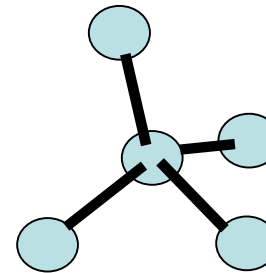
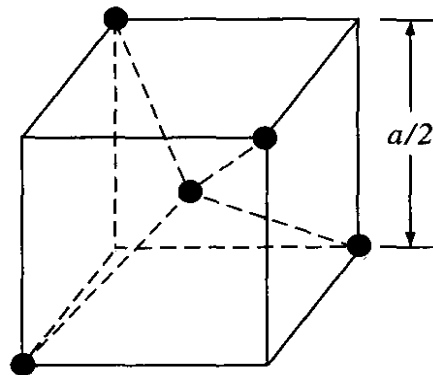
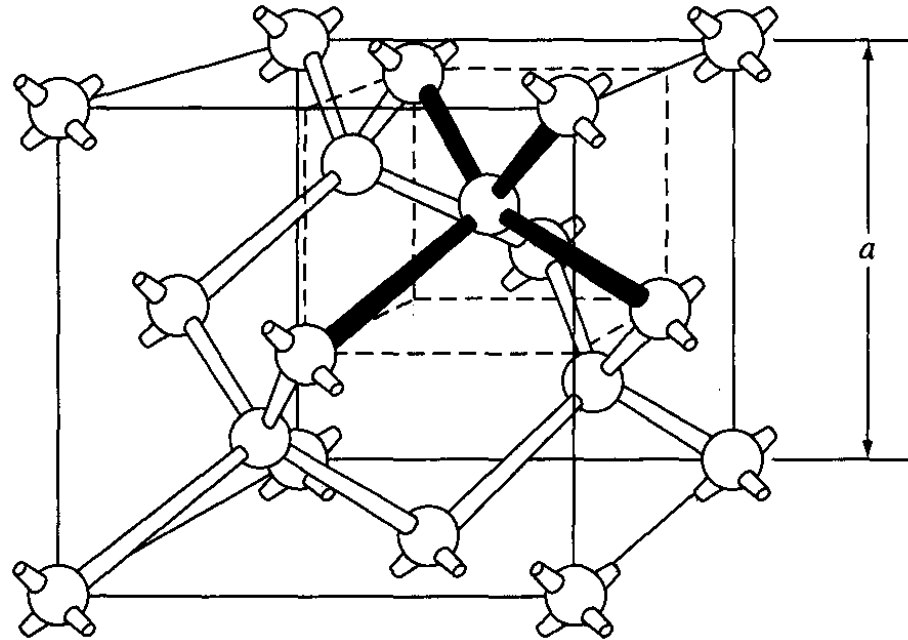


reprezentowane w postaci
tetraedru

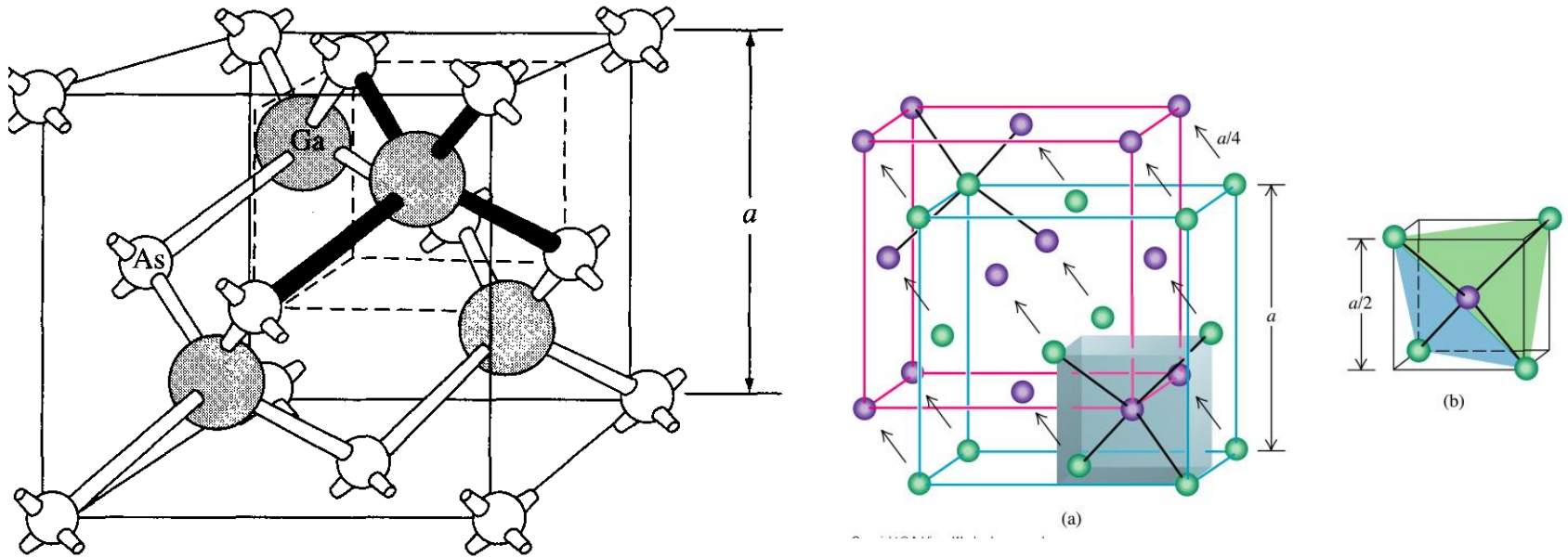


Sieć diamentu, germanu, krzemu

Wszystkie atomy jednego rodzaju: C, Ge, Si, α -Sn



Sieć blendy cynkowej (ZnS, GaAs)



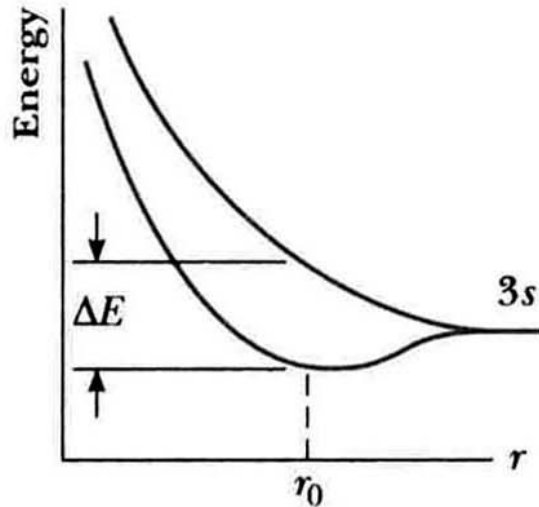
– co najmniej dwa rodzaje atomów: ZnS, półprzewodniki grupy III-V (GaAs) i II-VI (CdTe, HgTe)

- dwie sieci płasko centrowane, przesunięte względem siebie o $\frac{1}{4}$ głównej przekątnej.

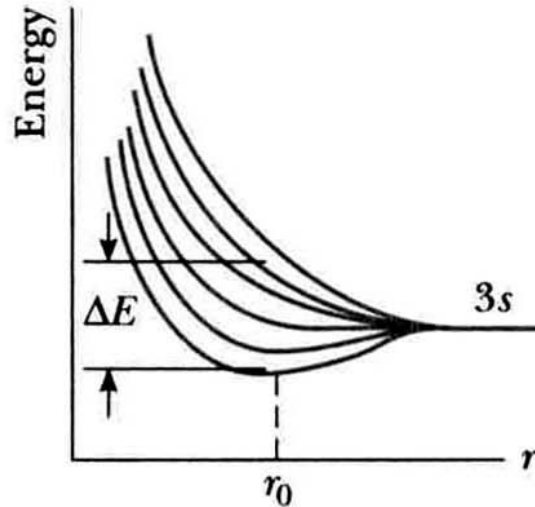
Położenia atomów: $(0,0,0)$ $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$

Rozszczepienie poziomów energetycznych w ciele stałym

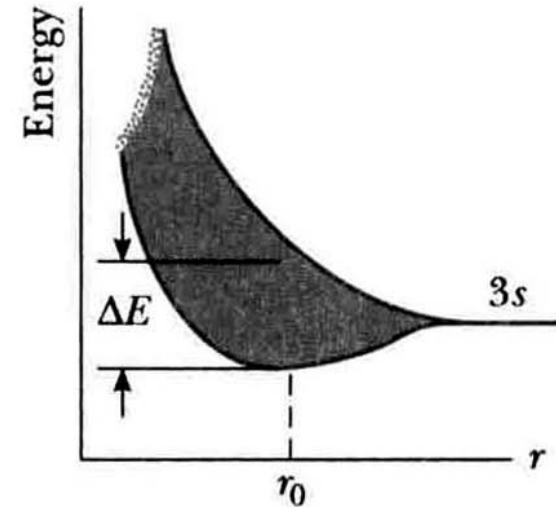
Dwa atomy



Sześć atomów



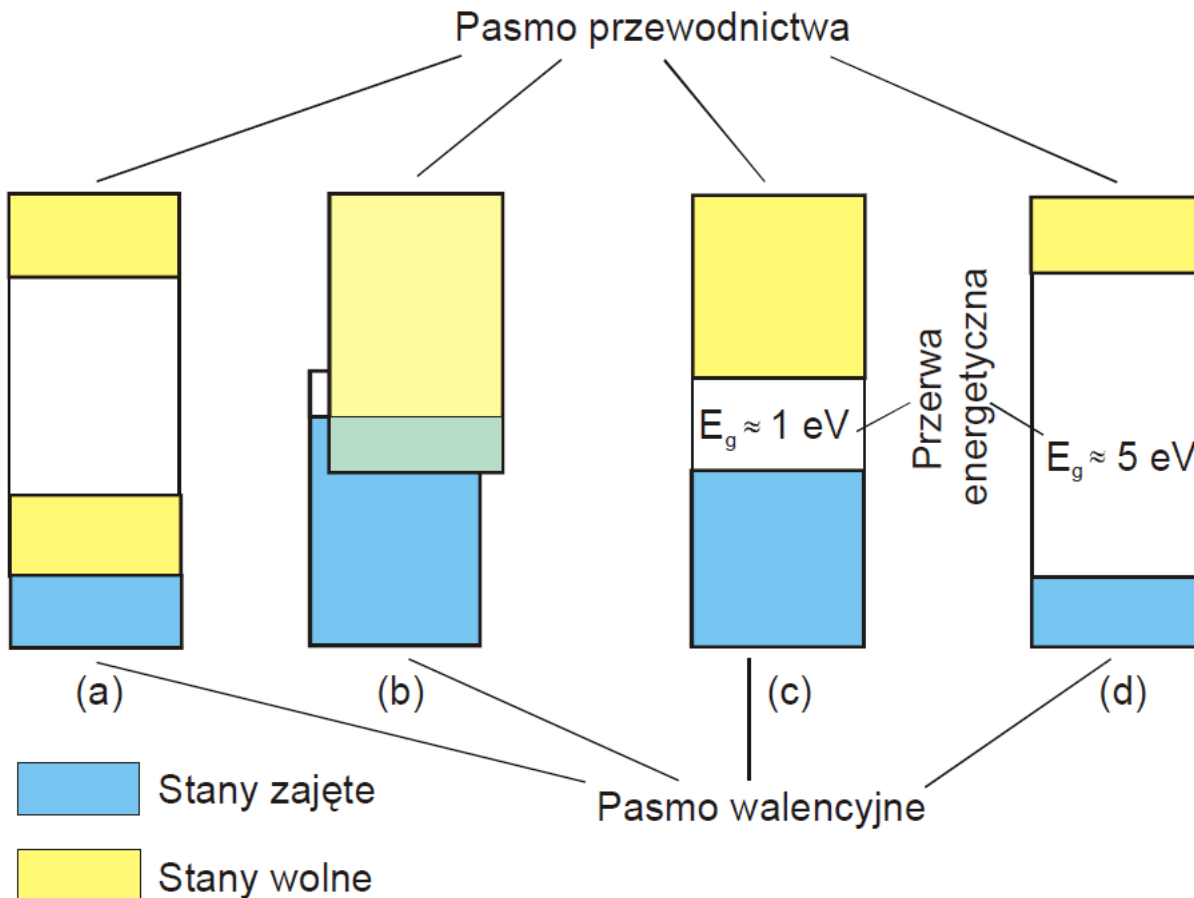
Ciało stałe
 $N \sim 10^{23}$ atomów/cm³



- **Zakaz Pauliego:** elektrony w atomie muszą różnić się przynajmniej jedną liczbą kwantową tzn. nie ma dwóch takich elektronów których stan opisywany byłby przez ten sam zestaw liczb kwantowych n , ℓ , m_ℓ oraz m_s .
- W zbiorze wzajemnie oddziałujących na siebie atomów nie ma dwóch elektronów o identycznych stanach energetycznych

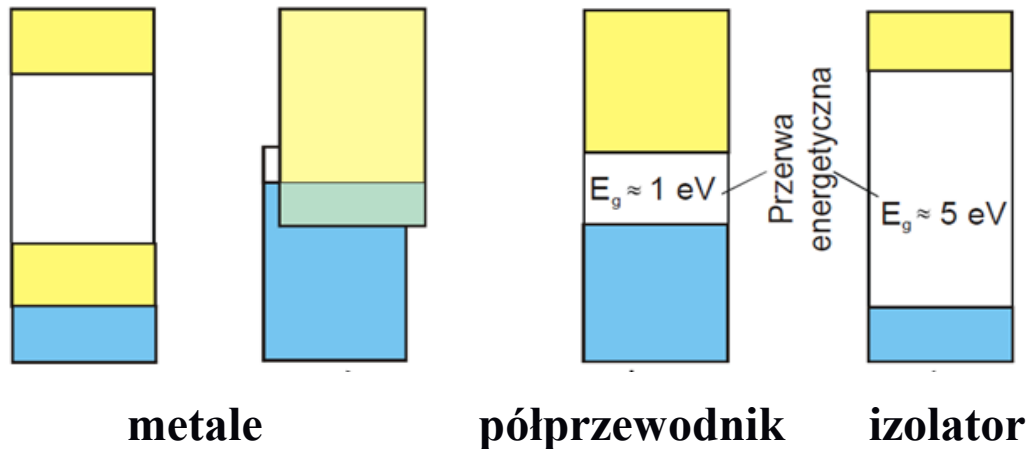
Metale, izolatory, półprzewodniki

- Zbliżenie atomów w kryształach prowadzi do rozszczepienia poziomów energetycznych. Istotnemu rozszczepieniu ulegają poziomy elektronów walencyjnych.
- Rozszczepione poziomy grupują się w pasma



a) i b) - metale,
c) Półprzewodnik
(przerwa wzbr. 1eV-
umownie)
d) izolator

Metale, izolatory, półprzewodniki



To podejście tłumaczy:

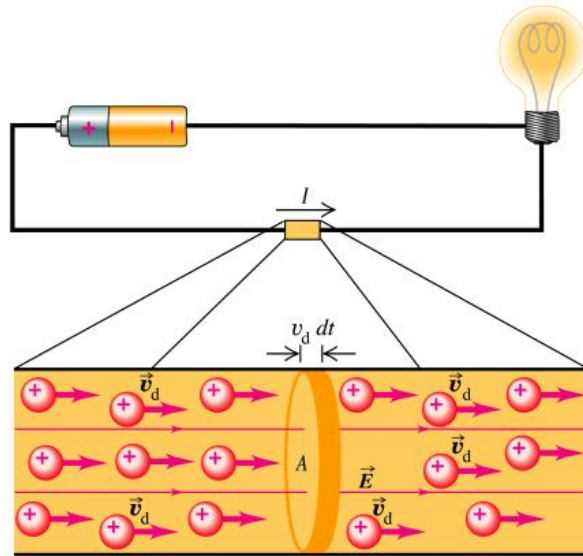
- małą oporność metali w niskiej T (brak przerwy wzbronionej: stany wolne znajdują się w sąsiedztwie stanów zajętych elektronami);
- większą oporność półprzewodników i największą - izolatorów (im większa E_g , tym mniejsze prawdopodobieństwo, że elektron znajdzie się w pasmie przewodnictwa);

$$p \sim e^{-\frac{E_g}{kT}}$$

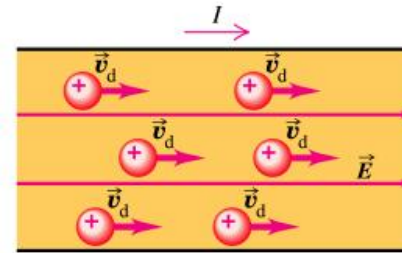
$$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

- wykładniczy spadek oporności półprzewodników ze wzrostem temperatury (im wyższa temperatura, tym większe prawdopodobieństwo, że elektron znajdzie się w pasmie przewodnictwa).

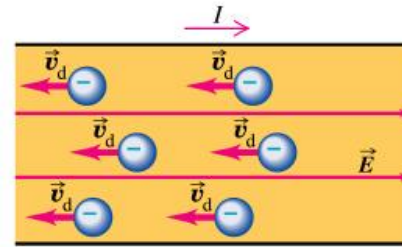
Prąd elektryczny



Copyright © Addison Wesley Longman, Inc.



(a)



(b)

Copyright © Addison Wesley Longman, Inc.

Prawo Ohma

\vec{j} = wektor gęstości prądu

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E}$$

$$\rho = 1/\sigma$$

$$I = \vec{j} \cdot \vec{A}$$

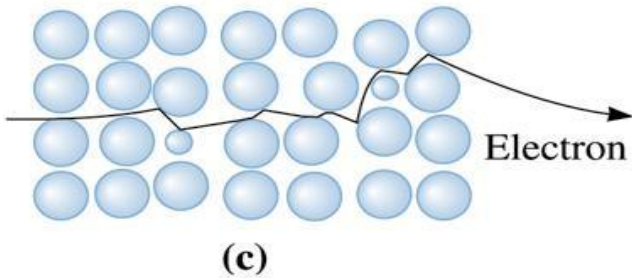
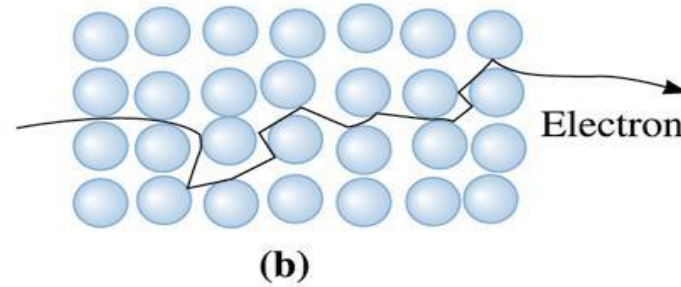
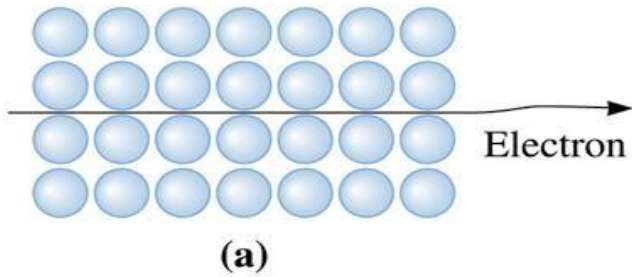
Rezystancja właściwa

$$\sigma = qn\mu$$

Przewodność właściwa

Ruchliwość

Transport elektronów w kryształach



- a) Elektron w perfekcyjnym kryształach
- b) Elektron w kryształach w skończonej temp.
- c) Elektron w kryształach zdefektowanym

©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning, Inc. is a trademark used herein under license.

Prawo Ohma:

$$\vec{j} = \sigma \vec{\mathcal{E}}$$

\vec{j} = wektor gęstości prądu

$$\sigma = en\mu$$

Przewodność właściwa

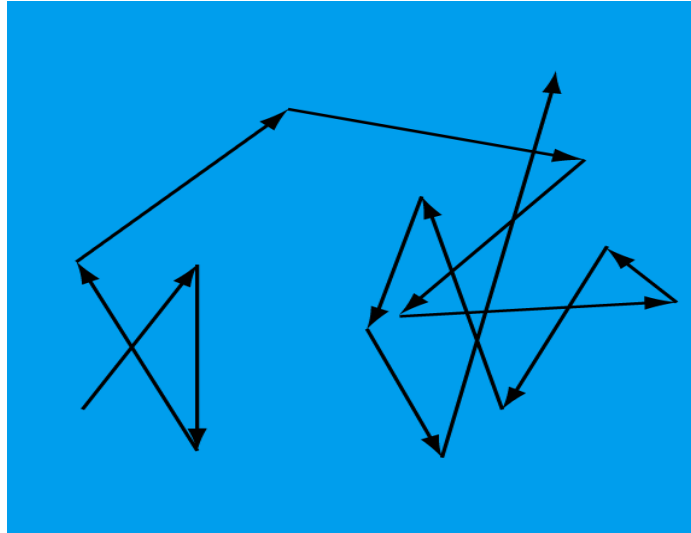
$$\mu = \frac{v}{\mathcal{E}}$$

Prędkość elektronu

Natężenie pola elektrycznego

Ruchliwość

Ruchliwość



Elektrony w sieci ulegają rozproszeniu na skutek:

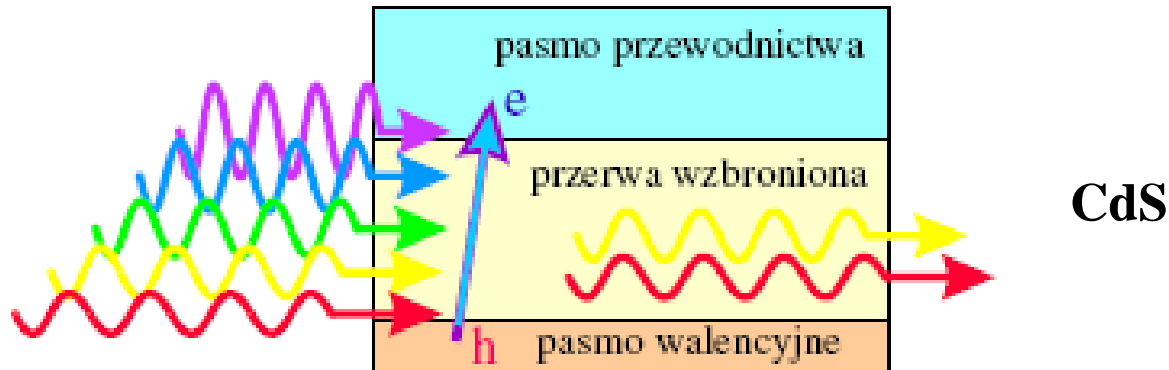
- **drgań sieci (fonony)**
- **defekty**
- **inne elektrony**

Krawędź absorpcji

To podejście tłumaczy również występowanie krawędzi absorpcji w półprzewodnikach i izolatorach (tylko fotony o energii większej od E_g zostaną zaabsorbowane):

$$E_F = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \geq E_g$$

$$h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{Js}$$
$$c = 3 \cdot 10^8 \text{m/s}$$



Półprzewodniki (Si, Ge, GaAs)

Konfiguracja elektronowa atomu Si:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 = [\text{Ne}] 3s^2 3p^2$ 4 elektrony walencyjne

Kryształ Si: wiązanie kowalencyjne: hybrydyzacja orbitali sp^3

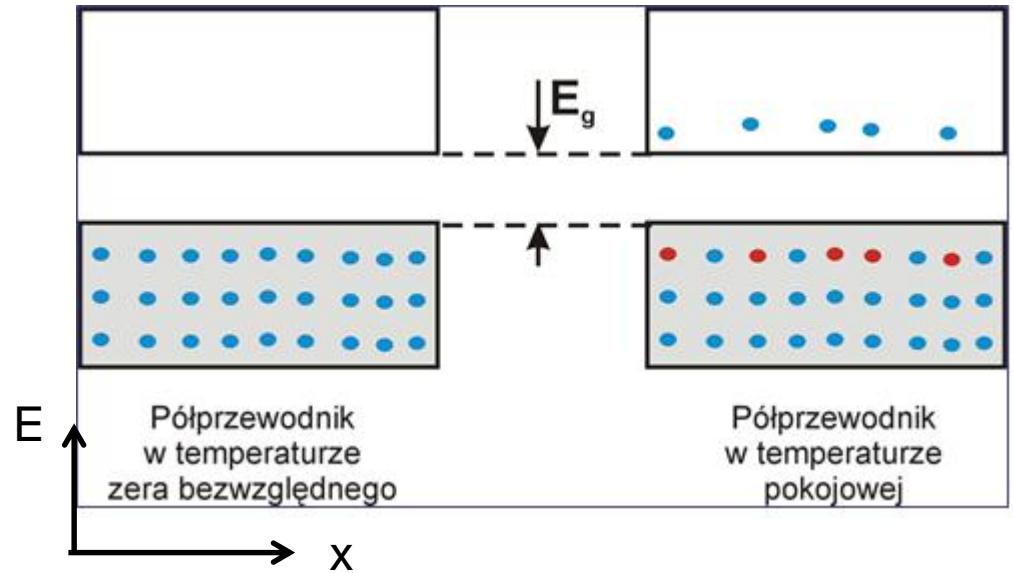
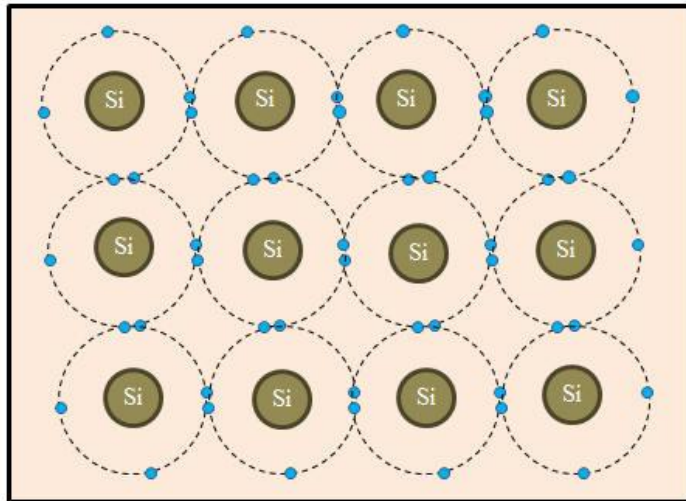


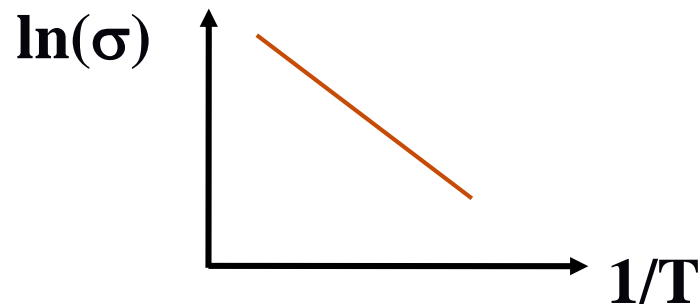
Diagram pasmowy
Półprzewodnik samoistny

Półprzewodnik samoistny

Przewodność: $\sigma = en_i\mu$

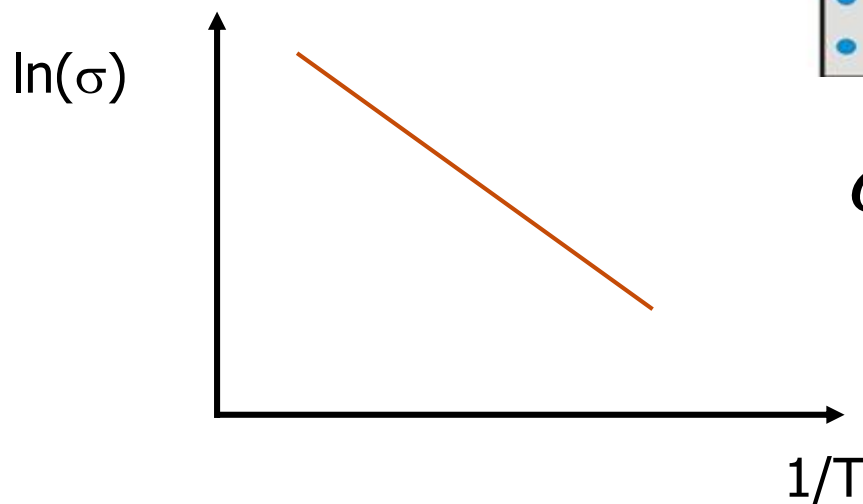
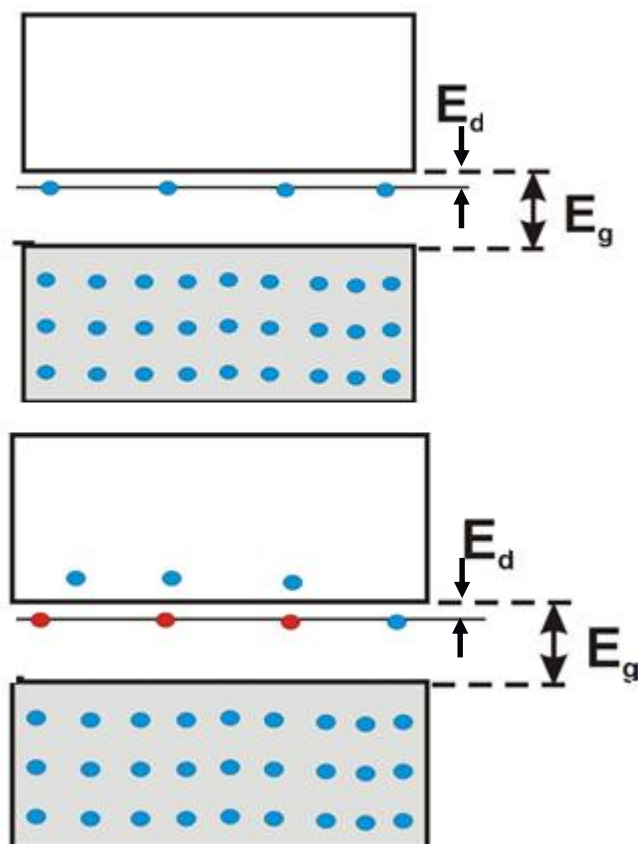
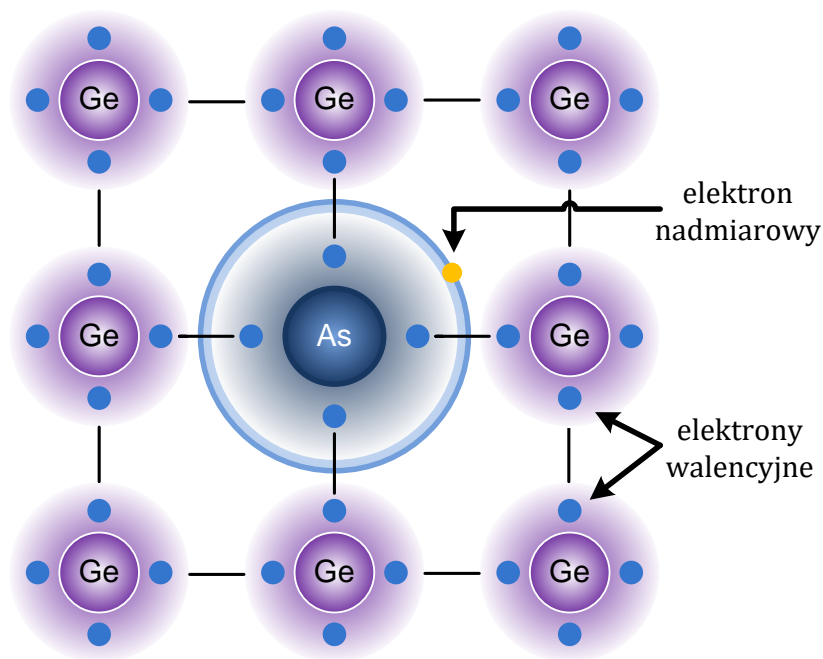
Jeśli ruchliwość nie zmienia się istotnie wraz ze zmianą temperatury to

$$\sigma(T) \sim n_i(T)$$



$$\sigma_i = \sigma_{0i} e^{-E_g / 2kT}$$

Półprzewodnik typu n



$$\sigma_d = \sigma_{0d} e^{-E_d / 2kT}$$

PERIODIC CHART OF THE ELEMENTS

| IA | IIA | IIIB | IVB | VB | VIB | VIIIB | VIII | IB | IIB | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | VIIIA | INERT GASES | |
|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 1 H 1.00797 | | | | | | | | | | | | | | | 1 H 1.00797 | 2 He 4.0026 | |
| 3 Li 6.939 | 4 Be 9.0122 | | | | | | | | | | | 5 B 10.811 | 6 C 12.0112 | 7 N 14.0067 | 8 O 15.9994 | 9 F 18.9984 | 10 Ne 20.183 |
| 11 Na 22.9898 | 12 Mg 24.312 | | | | | | | | | | | 13 Al 26.9815 | 14 Si 28.086 | 15 P 30.9738 | 16 S 32.064 | 17 Cl 35.453 | 18 Ar 39.948 |
| 19 K 39.102 | 20 Ca 40.08 | 21 Sc 44.956 | 22 Ti 47.90 | 23 V 50.942 | 24 Cr 51.996 | 25 Mn 54.9380 | 26 Fe 55.847 | 27 Co 58.9332 | 28 Ni 58.71 | 29 Cu 63.54 | 30 Zn 65.37 | 31 Ga 69.72 | 32 Ge 72.59 | 33 As 74.9216 | 34 Se 78.96 | 35 Br 79.909 | 36 Kr 83.80 |
| 37 Rb 85.47 | 38 Sr 87.62 | 39 Y 88.905 | 40 Zr 91.22 | 41 Nb 92.906 | 42 Mo 95.94 | 43 Tc (99) | 44 Ru 101.07 | 45 Rh 102.905 | 46 Pd 106.4 | 47 Ag 107.870 | 48 Cd 112.40 | 49 In 114.82 | 50 Sn 118.69 | 51 Sb 121.75 | 52 Te 127.60 | 53 I 126.904 | 54 Xe 131.30 |
| 55 Cs 132.905 | 56 Ba 137.34 | *57 La 138.91 | 72 Hf 178.49 | 73 Ta 180.948 | 74 W 183.85 | 75 Re 186.2 | 76 Os 190.2 | 77 Ir 192.2 | 78 Pt 195.09 | 79 Au 196.967 | 80 Hg 200.59 | 81 Tl 204.37 | 82 Pb 207.19 | 83 Bi 208.980 | 84 Po (210) | 85 At (210) | 86 Rn (222) |
| 87 Fr (223) | 88 Ra (226) | †89 Ac (227) | 104 Rf (261) | 105 Db (262) | 106 Sg (266) | 107 Bh (262) | 108 Hs (265) | 109 Mt (266) | 110 ? (271) | 111 ? (272) | 112 ? (277) | | | | | | |

N-typu -donory

Numbers in parenthesis are mass numbers of most stable or most common isotope.

Atomic weights corrected to conform to the 1963 values of the Commission on Atomic Weights.

The group designations used here are the former Chemical Abstract Service numbers.

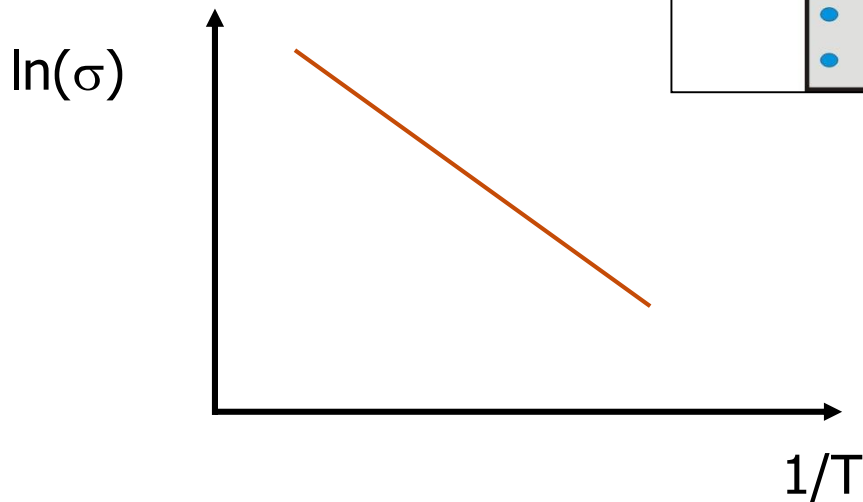
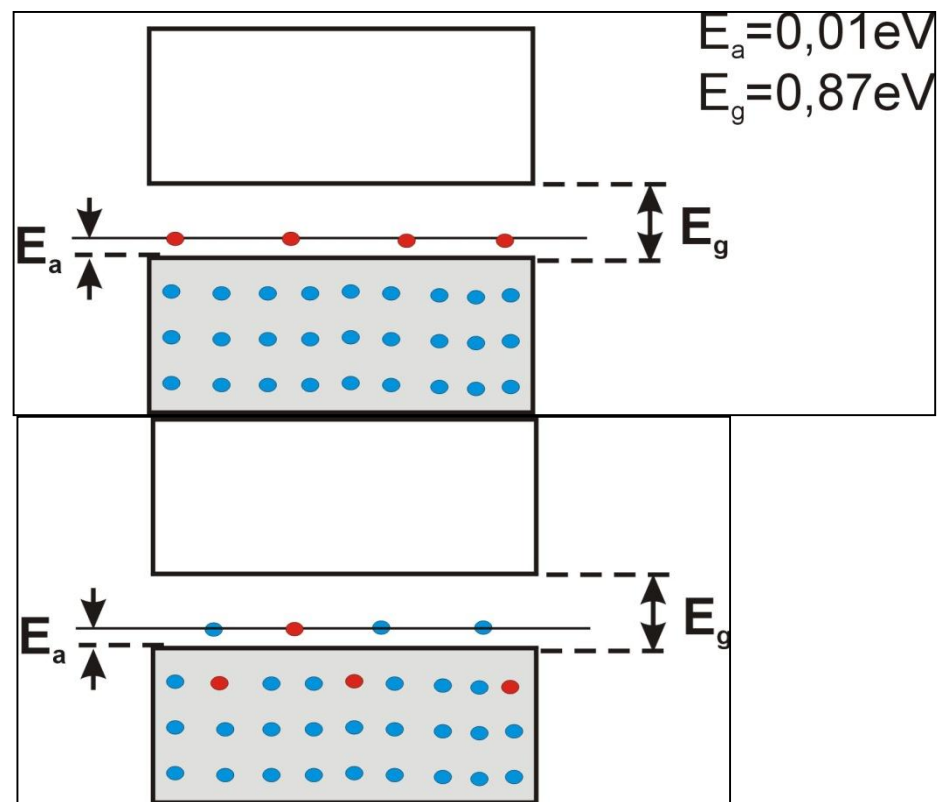
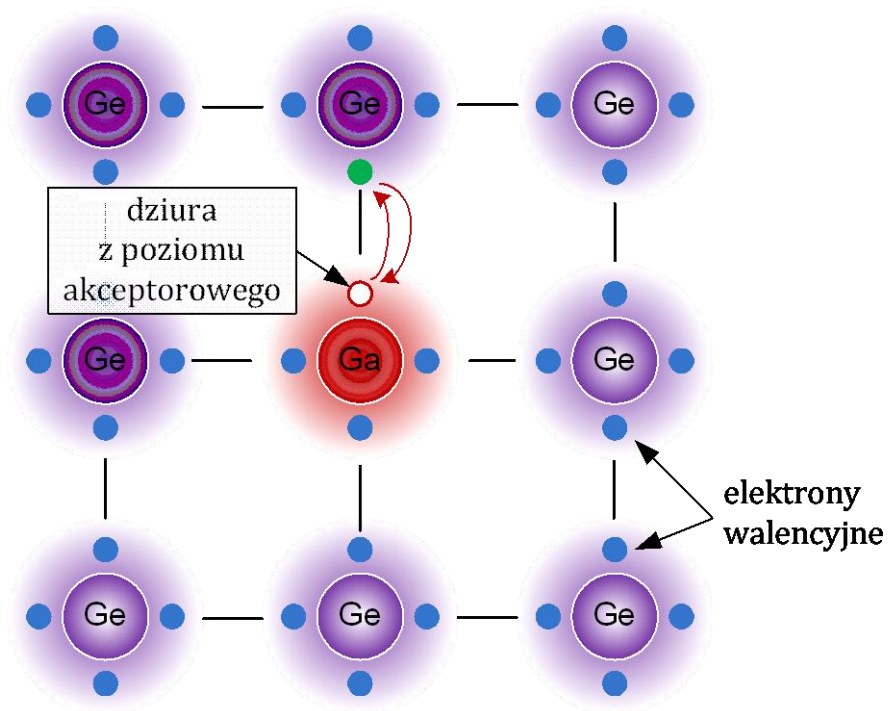
* Lanthanide Series

| | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|---------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| 58 Ce 140.12 | 59 Pr 140.907 | 60 Nd 144.24 | 61 Pm (147) | 62 Sm 150.35 | 63 Eu 151.96 | 64 Gd 157.25 | 65 Tb 158.924 | 66 Dy 162.50 | 67 Ho 164.930 | 68 Er 167.26 | 69 Tm 168.934 | 70 Yb 173.04 | 71 Lu 174.97 |
|--------------------|---------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|

† Actinide Series


| | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 90 Th 232.038 | 91 Pa (231) | 92 U 238.03 | 93 Np (237) | 94 Pu (242) | 95 Am (243) | 96 Cm (247) | 97 Bk (247) | 98 Cf (249) | 99 Es (254) | 100 Fm (253) | 101 Md (256) | 102 No (256) | 103 Lr (257) |
|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|

Półprzewodnik typu p



$$\sigma_d = \sigma_{0d} e^{-E_a/2kT}$$

PERIODIC CHART OF THE ELEMENTS

| IA | IIA | IIIB | IVB | VB | VIB | VIIIB | VIII | IB | IIB | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | VIIIA | INERT GASES | |
|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 1 H 1.00797 | | | | | | | | | | | | | | | 1 H 1.00797 | 2 He 4.0026 | |
| 3 Li 6.939 | 4 Be 9.0122 | | | | | | | | | | | 5 B 10.811 | 6 C 12.0112 | 7 N 14.0067 | 8 O 15.9994 | 9 F 18.9984 | 10 Ne 20.183 |
| 11 Na 22.9898 | 12 Mg 24.312 | | | | | | | | | | | 13 Al 26.9815 | 14 Si 28.086 | 15 P 30.9738 | 16 S 32.064 | 17 Cl 35.453 | 18 Ar 39.948 |
| 19 K 39.102 | 20 Ca 40.08 | 21 Sc 44.956 | 22 Ti 47.90 | 23 V 50.942 | 24 Cr 51.996 | 25 Mn 54.9380 | 26 Fe 55.847 | 27 Co 58.9332 | 28 Ni 58.71 | 29 Cu 63.54 | 30 Zn 65.37 | 31 Ga 69.72 | 32 Ge 72.59 | 33 As 74.9216 | 34 Se 78.96 | 35 Br 79.909 | 36 Kr 83.80 |
| 37 Rb 85.47 | 38 Sr 87.62 | 39 Y 88.905 | 40 Zr 91.22 | 41 Nb 92.906 | 42 Mo 95.94 | 43 Tc (99) | 44 Ru 101.07 | 45 Rh 102.905 | 46 Pd 106.4 | 47 Ag 107.870 | 48 Cd 112.40 | 49 In 114.82 | 50 Sn 118.69 | 51 Sb 121.75 | 52 Te 127.60 | 53 I 126.904 | 54 Xe 131.30 |
| 55 Cs 132.905 | 56 Ba 137.34 | *57 La 138.91 | 72 Hf 178.49 | 73 Ta 180.948 | 74 W 183.85 | 75 Re 186.2 | 76 Os 190.2 | 77 Ir 192.2 | 78 Pt 195.09 | 79 Au 196.967 | 80 Hg 200.59 | 81 Tl 204.37 | 82 Pb 207.19 | 83 Bi 208.980 | 84 Po (210) | 85 At (210) | 86 Rn (222) |
| 87 Fr (223) | 88 Ra (226) | †89 Ac (227) | 104 Rf (261) | 105 Db (262) | 106 Sg (266) | 107 Bh (262) | 108 Hs (265) | 109 Mt (266) | 110 ? (271) | 111 ? (272) | 112 ? (277) |  | | | | | |

Numbers in parenthesis are mass numbers of most stable or most common isotope.

Atomic weights corrected to conform to the 1963 values of the Commission on Atomic Weights.

The group designations used here are the former Chemical Abstract Service numbers.

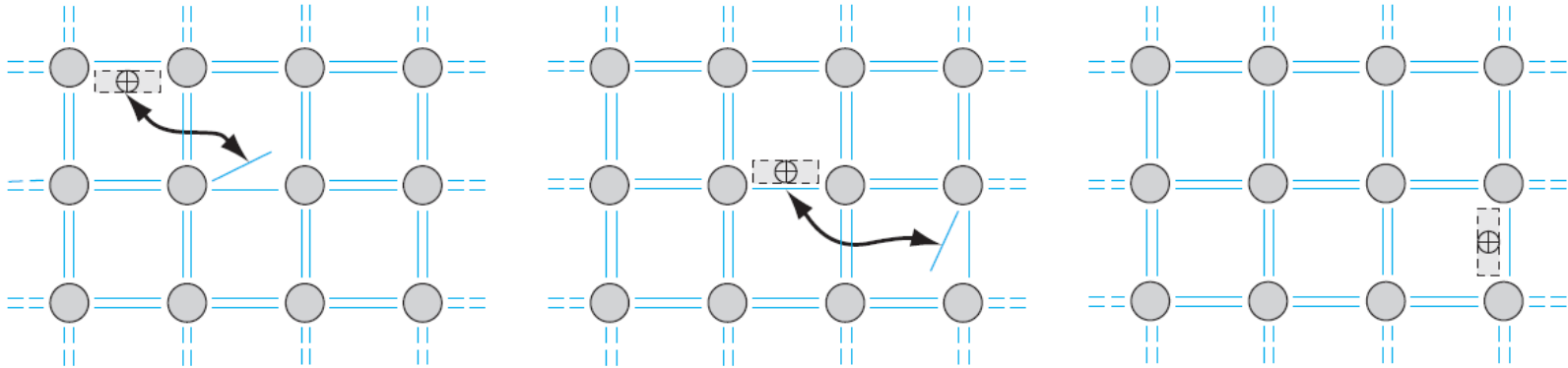
* Lanthanide Series

| | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|---------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| 58 Ce 140.12 | 59 Pr 140.907 | 60 Nd 144.24 | 61 Pm (147) | 62 Sm 150.35 | 63 Eu 151.96 | 64 Gd 157.25 | 65 Tb 158.924 | 66 Dy 162.50 | 67 Ho 164.930 | 68 Er 167.26 | 69 Tm 168.934 | 70 Yb 173.04 | 71 Lu 174.97 |
|--------------------|---------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|

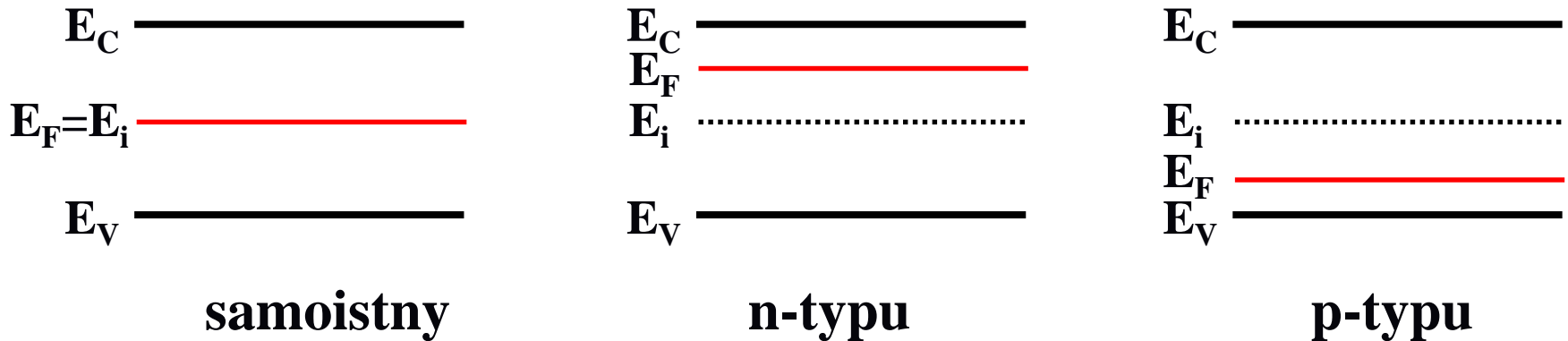
† Actinide Series

| | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 90 Th 232.038 | 91 Pa (231) | 92 U 238.03 | 93 Np (237) | 94 Pu (242) | 95 Am (243) | 96 Cm (247) | 97 Bk (247) | 98 Cf (249) | 99 Es (254) | 100 Fm (253) | 101 Md (256) | 102 No (256) | 103 Lr (257) |
|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|

Koncepcja dziury



Poziom Fermiego w półprzewodniku niezdegenerowanym



Wpływ domieszkowania na poziom Fermiego E_F :

- **n-typu:** poziom Fermiego przesuwa się do góry
- **p-typu:** poziom Fermiego przesuwa się w dół

Półprzewodnik w polu elektrycznym

$$F = -\frac{dE_p}{dx}$$

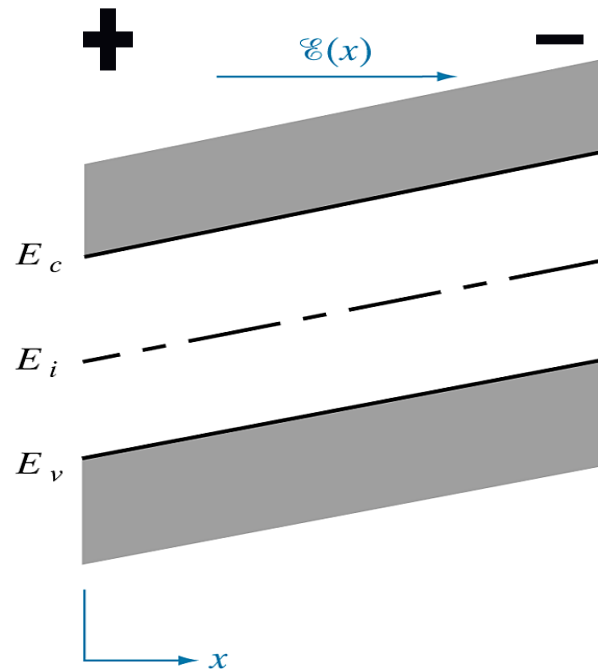
$$-e\varepsilon(x) = -(-e)\frac{dV}{dx}$$

$$\varepsilon(x) = -\frac{dV}{dx}$$

$$\varepsilon(x) = \text{const} = c \rightarrow$$

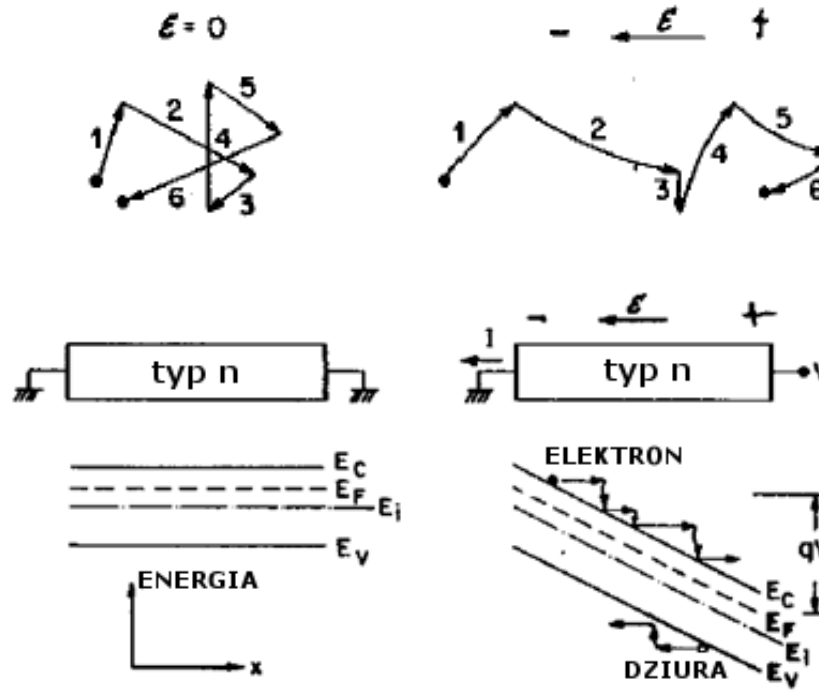
$$V = -cx \rightarrow$$

$$E_p = cex$$



Gęstość prądu unoszenia

Prąd unoszenia:
wynika z obecności
pola elektrycznego



$$J_x = \sigma \epsilon_x$$

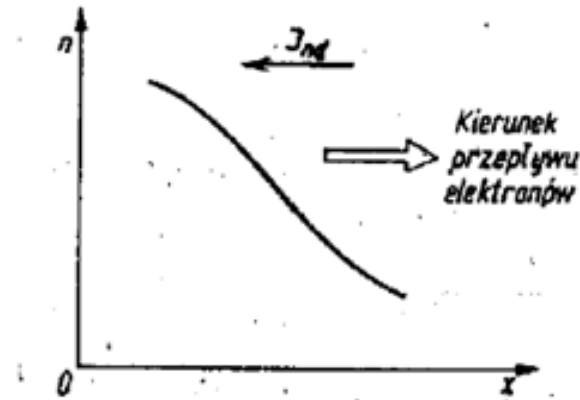
$$J_x = qn\mu_n \epsilon_x$$

Całkowity prąd unoszenia elektronowy i dziurowy:

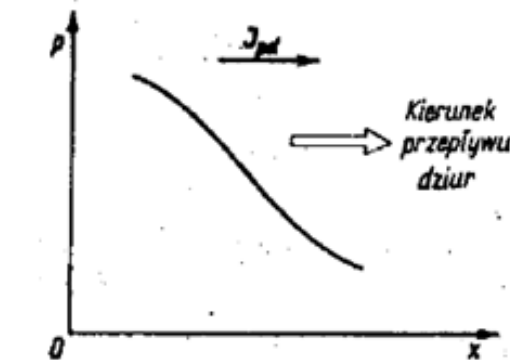
$$J_x = qn\mu_n \epsilon_x + qp\mu_p \epsilon_x = q(n\mu_n + p\mu_p) \epsilon_x = \sigma \epsilon_x$$

Gęstość prądu dyfuzyjnego

Prąd dyfuzyjny:
wynika z gradientu
koncentracji
nośników



$$J_n(\text{dyf}) = -(-q)D_n \frac{dn(x)}{dx} = +qD_n \frac{dn(x)}{dx}$$



$$J_p(\text{dyf}) = -(+q)D_p \frac{dp(x)}{dx} = -qD_p \frac{dp(x)}{dx}$$

Całkowity prąd w obecności pola elektrycznego

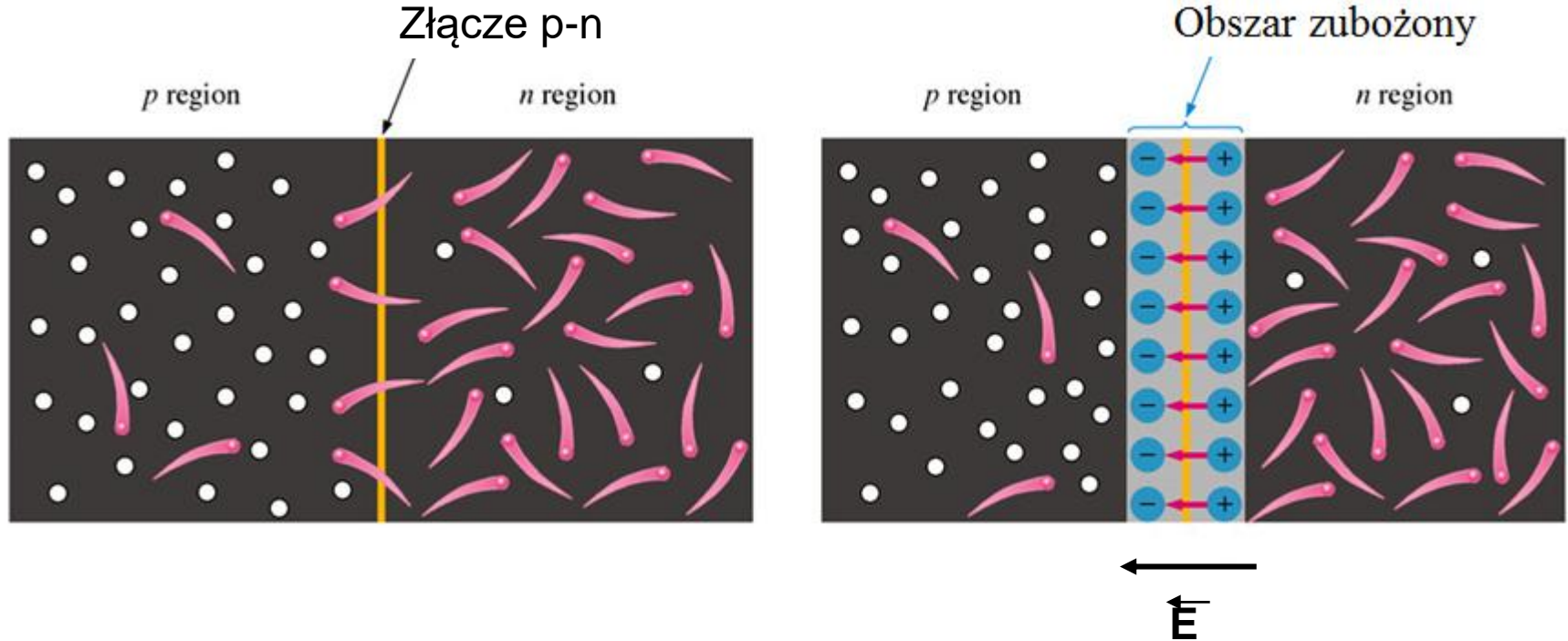
Całkowity prąd jest sumą prądu dyfuzyjnego (elektronowego i dziurowego) i prądu unoszenia (elektronowego i dziurowego) :

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}) = \mathbf{J}_n(\mathbf{x}) + \mathbf{J}_p(\mathbf{x})$$

$$J_n(x) = q\mu_n n(x)\varepsilon(x) + qD_n \frac{dn(x)}{dx}$$

$$J_p(x) = q\mu_p p(x)\varepsilon(x) - qD_p \frac{dp(x)}{dx}$$

Złącze p-n

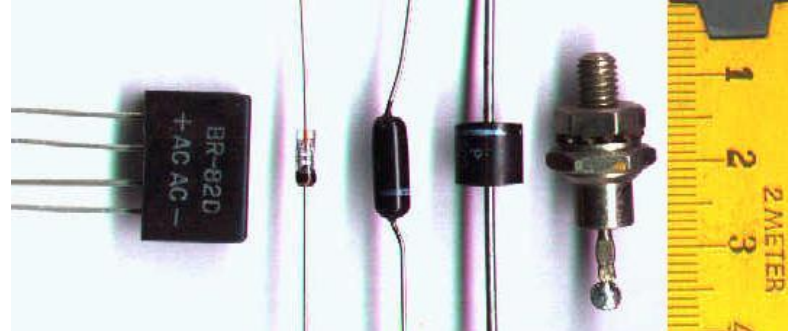


Tworzy się złącze p-n

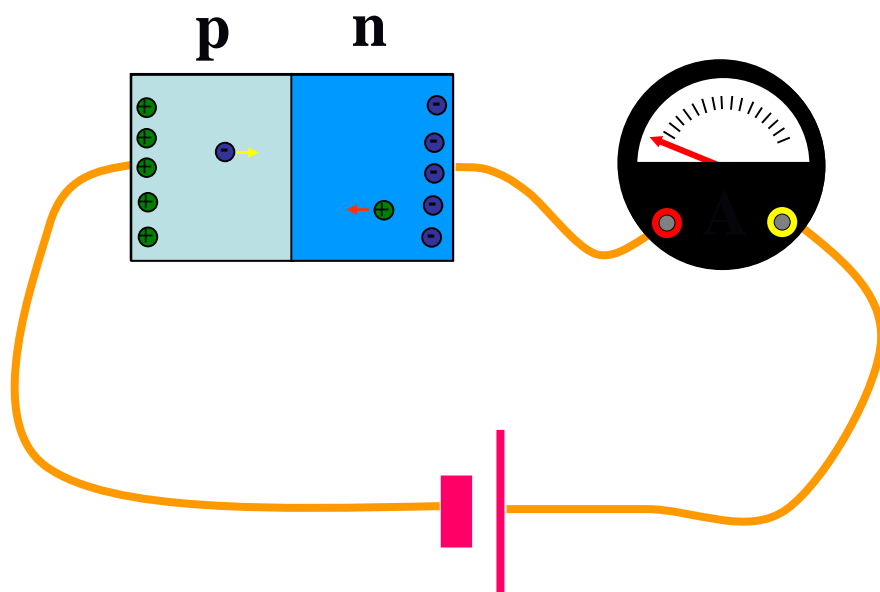
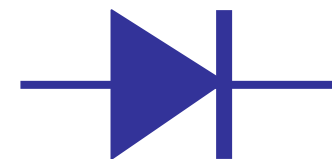
Złącze po utworzeniu

Pole elektryczne na styku dwóch półprzewodników powoduje, że prąd łatwo płynie w jednym kierunku a przepływ w drugim kierunku jest utrudniony.

Złącze p-n dioda półprzewodnikowa

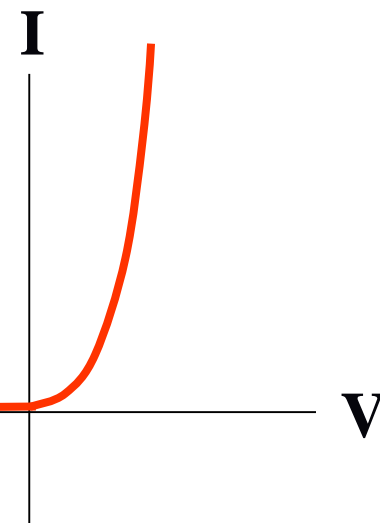


Charakterystyka I-V - nieliniowa

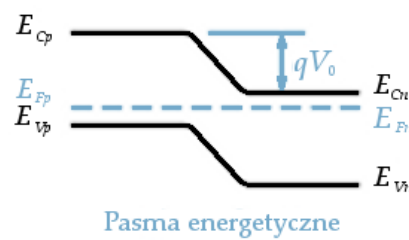
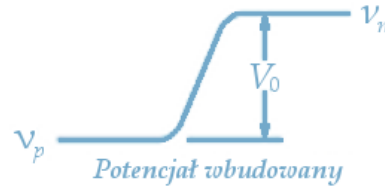
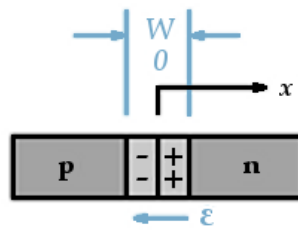


Polaryzacja w kier.
przewodzenia

Polaryzacja
zaporowa

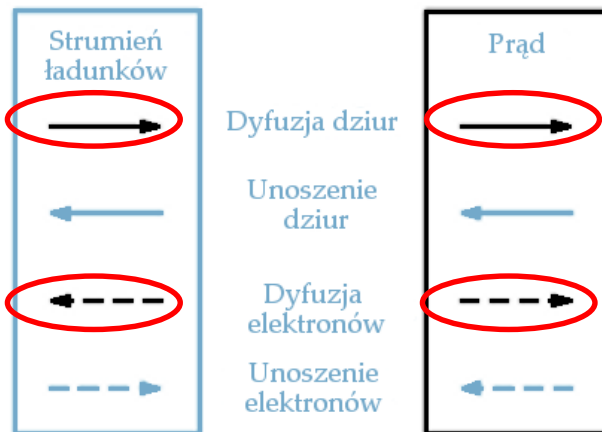


Tworzenie się złącza p-n - diagram pasmowy złącza



(a)

(b)

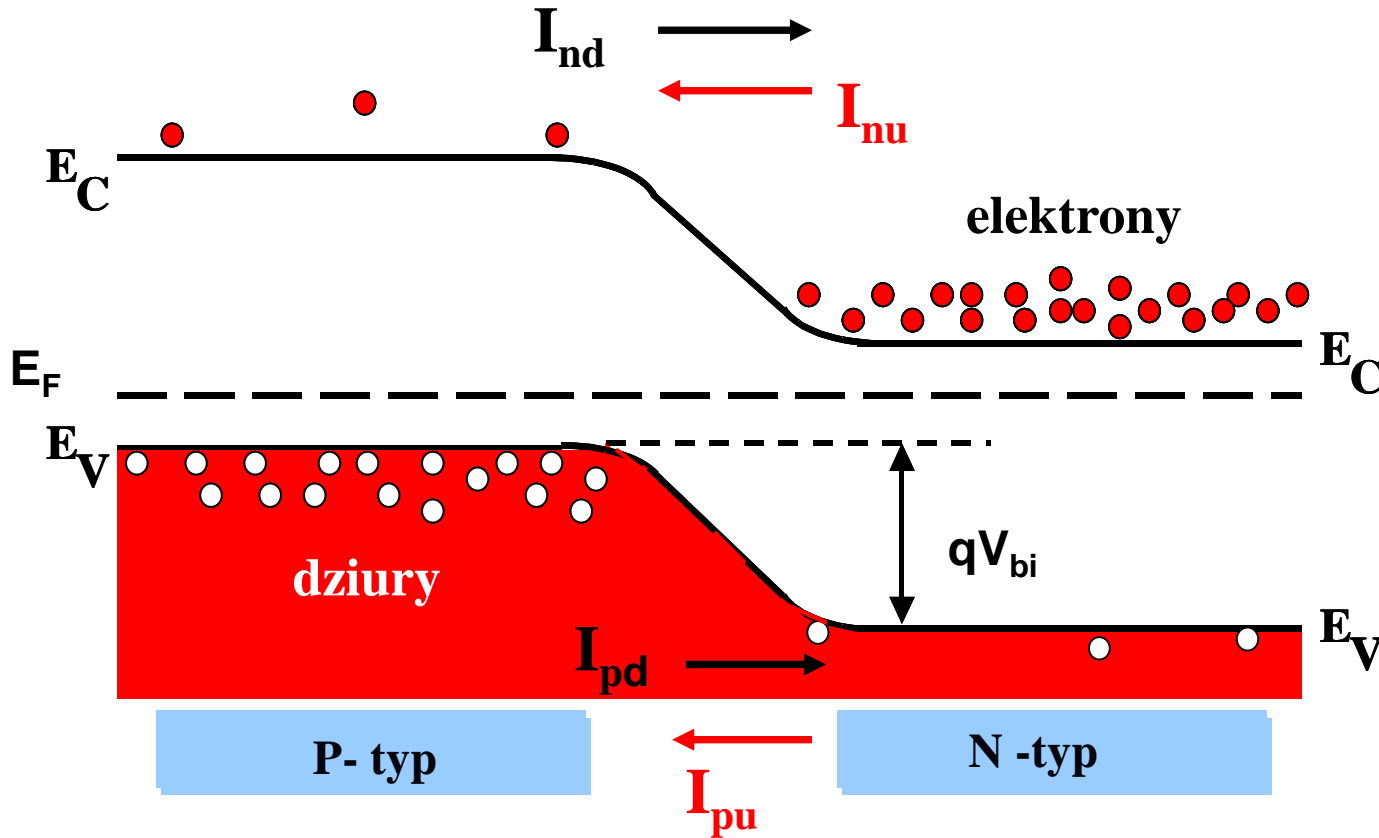


(c)

W stanie równowagi gradient poziomu Fermiego jest równy zeru!

$$\frac{dE_F}{dx} = 0$$

Diagram pasmowy złącza p-n w stanie równowagi termodynamicznej

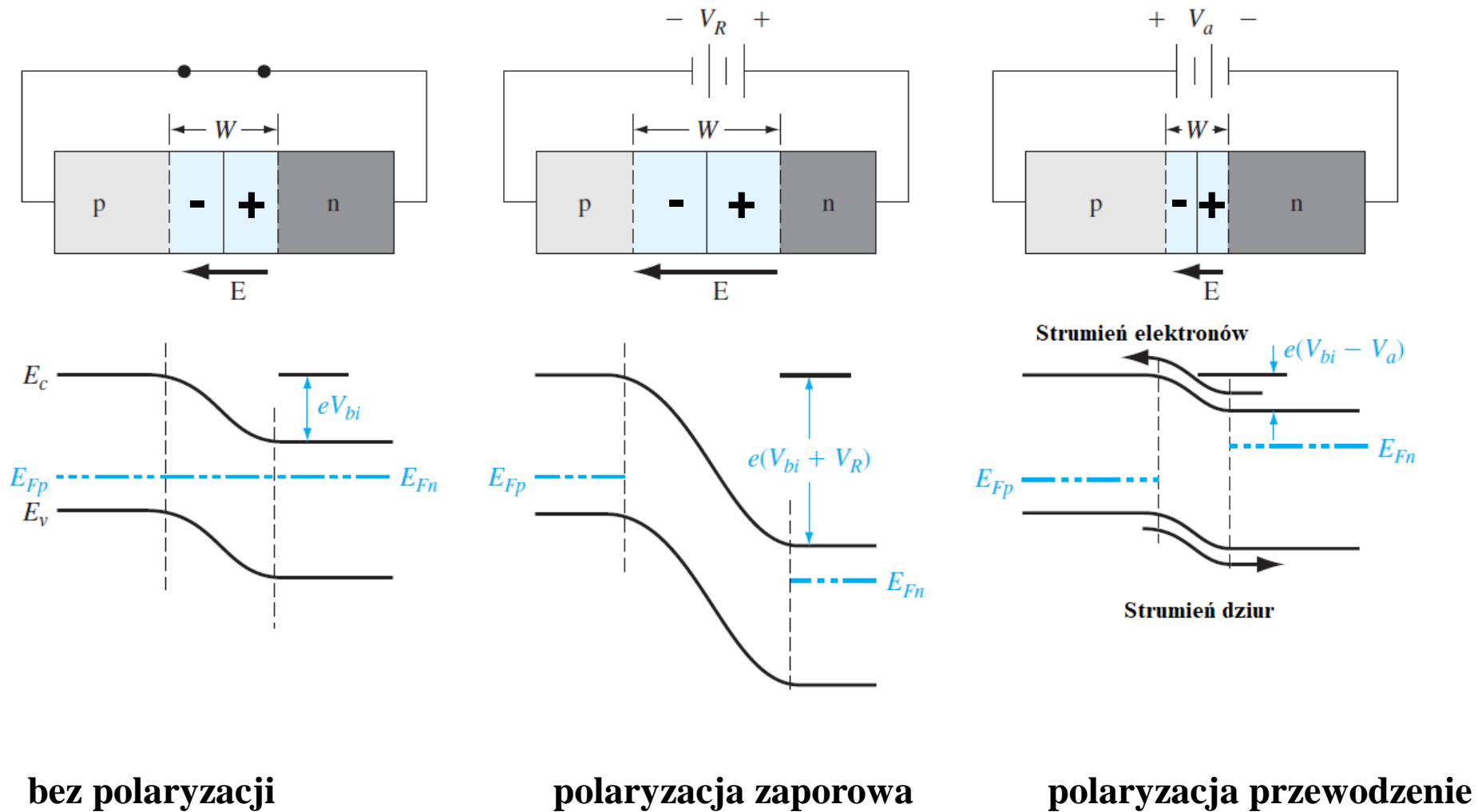


I_{nd} (I_{pd}) – prąd dyfuzyjny elektronowy (dziurowy)

I_{nu} (I_{pu}) – prąd unoszenia elektronowy (dziurowy)

V_{bi} – potencjał wbudowany

Polaryzacja złącza p-n



Równanie Shockley'a

$$I = I_S \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right)$$

$$I_S = qA \left(\frac{D_p}{L_p} p_n + \frac{D_n}{L_n} n_p \right)$$

