

Opór jest odwrotnie proporcjonalny do przewodności właściwej. W konsekwencji otrzymujemy następującą zależność oporu od temperatury dla półprzewodnika samoistnego:

$$R(T) \cong C \exp\left(\frac{W_g}{2kT}\right) \quad (14)$$

Analogiczna zależność obowiązuje dla izolatorów. Logarytmując powyższe równanie obustronnie otrzymujemy:

$$\ln R(T) = \ln C + \frac{W_g}{2kT} \quad (15)$$

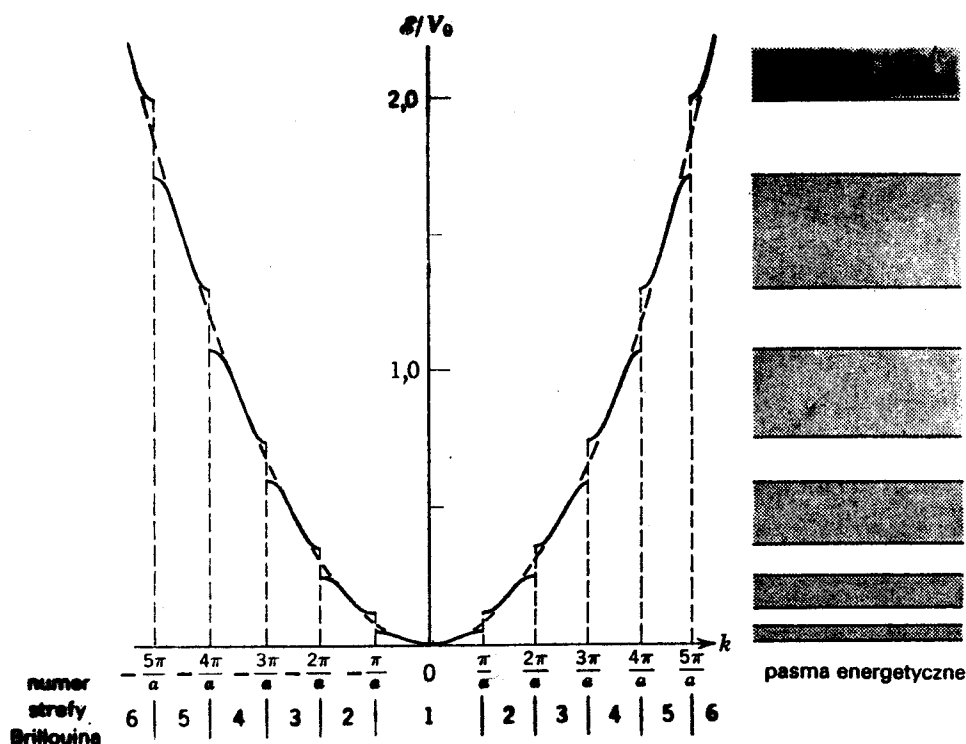
Jak wynika z równania (6), wykres $\ln R(T) = f(1/T)$ jest linią prostą o współczynniku kierunkowym równym $E_g/2k$. Mierząc zatem opór półprzewodnika samoistnego w różnych temperaturach możemy wyznaczyć wartość przerwy wzbronionej E_g półprzewodnika.

b) model elektronów prawie swobodnych, czyli model elektronów w sieci periodycznej.

Przyjrzyjmy się rys.13. W rzeczywistości dno studni potencjału w której uwięzione są elektrony w ciele stałym nie jest gładkie tak jak to przedstawiono na rys.17 i na rys. 18. Periodyczne ułożenie jonów w sieci krystalicznej powoduje, że i potencjał na dnie studni periodycznie zmienia swój kształt. W modelu elektronów swobodnych zaniedbuje się tę periodyczność potencjału zakładając, że studnia potencjału jest gładka na dnie. W konsekwencji otrzymuje się zbiór dozwolonych wartości energii dla elektronu w takiej studni

w postaci zależności $W_m = \frac{m^2 \pi^2 \hbar^2}{2m_e a^2}$ lub w postaci $W = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$. W efekcie wykres $W(k)$

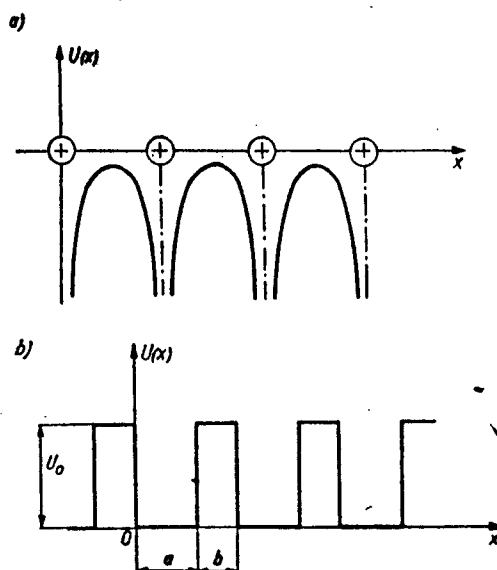
wygląda tak jak na rys. 22 przedstawiono to za pomocą linii przerywanej.



Rys.22 Dozwolone energie w jednowymiarowym kryształcie o stałej sieci a w funkcji liczby falowej k . Dozwolone i zabronione pasma energii pokazane zostały z prawej strony rysunku.

Krzywa przerywana przedstawia zależność $W(k)$ dla modelu elektronów swobodnych.

W modelu elektronów prawie swobodnych uwzględnia się periodyczność potencjału dna studni. W pierwszym przybliżeniu można założyć, że periodyczny potencjał dna studni można przedstawić w postaci periodycznego ciągu prostokątnych studni potencjału o szerokości a . Jest to tzw. model Kroniga – Penneya (patrz. rys.23). Rozwiązanie równania Schrodingera dla elektronu w takiej periodycznej studni potencjału przedstawiono na rys. 22 linią ciągłą. Jak wynika z tego rysunku, zależność $E(k)$ staje się nieciągła dla wartości $k = \pm m \frac{\pi}{a}$. Pojawiają się zatem całe pasma energii dozwolonych i zabronionych.

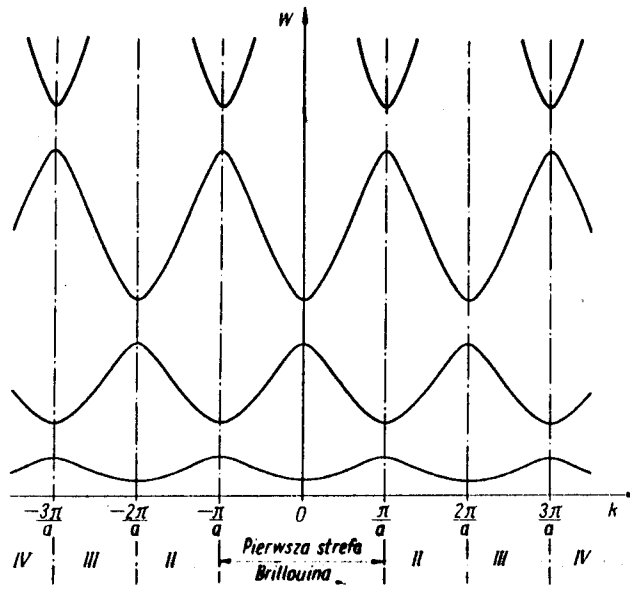


Rys.23 a) Rozkład potencjału w jednowymiarowym kryształ i b) w modelu Kroniga – Penneya

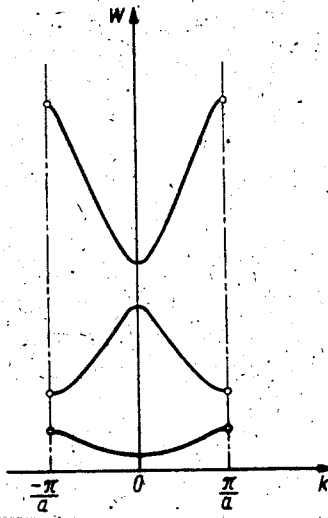
Na rys. 22 uwzględniono tylko 2 wektory k , odpowiadające elektronom poruszającym się w przeciwnych kierunkach. Jednakże jak wynika z rozwiązania równania Schrodingera dla omawianego potencjału periodycznego, każdej wartości energii elektronu odpowiada nieskończenie wiele wartości wektora falowego. Jeśli uwzględnić wszystkie wartości tego wektora wówczas otrzymuje się taką zależność $W(k)$ jak przedstawiona na rys. 24. Jak wynika z rys. 24 spełnione są następujące zależności:

- $W(k)$ jest funkcją parzystą: $W(k) = W(-k)$;
- jest również funkcją periodyczną $W(k + \frac{2m\pi}{a}) = W(k)$. Okres funkcji $W(k)$ jest równy $\frac{2\pi}{a}$.

Periodyczność funkcji $W(k)$ umożliwia ograniczenie przedziału zmienności k do pewnego obszaru, który dla sieci jednowymiarowej wynosi $\frac{2\pi}{a}$ (porównaj rys.24) i nazywa się pierwszą strefą Brillouina. Na rys. 25 przedstawiono fragment wykresu $W(k)$ ograniczony do I strefy Brillouina. Dla kryształu trójwymiarowego I strefa Brillouina jest wielościanem. Dla metali jest to w przybliżeniu kula.



Rys.24. Pełny zakres zależności $W(k)$ dla modelu Kroniga – Penneya.



Rys.25. Fragment wykresu $W(k)$ ograniczony do I strefy Brillouina dla kryształu jednowymiarowego

c) Dynamika elektronów w ciele stałym

Zastanowimy się obecnie jak elektron w ciele stałym zachowuje się pod wpływem pola zewnętrznego. Weźmy pod uwagę elektron znajdujący się w paśmie energetycznym. Jeśli porusza się pod wpływem siły F , to jego moc, czyli dW/dt wyraża się wzorem:

$$\frac{dW}{dt} = F v \quad (16)$$

$$\text{Jeśli założyć, że } W = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad \Rightarrow \quad \frac{dW}{dk} = 2 \frac{\hbar^2 k}{2m_e} = \frac{\hbar p}{m_e} = \hbar v \quad (17)$$

\Rightarrow

$$\frac{dW}{dt} = \frac{dW}{dk} \frac{dk}{dt} = \hbar v \frac{dk}{dt} = F v \quad \Rightarrow \quad F = \hbar \frac{dk}{dt} = \frac{dp}{dt} \quad \text{czyli otrzymujemy wzór - II}$$

tym obszarze wpływ sieci na ruch elektronu jest bardzo słaby i elektron zachowuje się tak jakby był elektronem swobodnym. $W(k)$ odbiega znacznie od zależności parabolicznej przy końcu I strefy Brillouina, co daje dramatyczną zmianę w odwrotności masy efektywnej, a zatem i w reakcji elektronu na przyłożone pole zewnętrzne. W pobliżu granicy strefy $1/m_e^* = 0$ (w punkcie przecięcia funkcji $W(k)$) czyli elektron nie reaguje na przyłożone pole – staje się niezwykle masywny. Następnie masa efektywna przyjmuje wartości ujemne. Oznacza to, że elektron jest przyspieszany w kierunku odwrotnym niż pierwotny, czyli zachowuje się jak cząstka naładowana dodatnio. Na dnie II strefy znowu $1/m_e^*$ przyjmuje duże wartości i jest >0 , co oznacza, że przyłożona siła powoduje duże przyspieszenie elektronów sieci, podobnie jak na dnie strefy I.

d) Pojęcie i własności dziury.

Na rys. 27 przedstawiono fragment rys. 25, w pobliżu wartości $k = 0$. Załóżmy, że pasmo wyższe jest pasmem przewodnictwa. Wówczas pasmo znajdujące się pod nim musi być pasmem walencyjnym, zajęтым w $T = 0K$ całkowicie przez elektrony. Na rys. 27 stany obsadzone przez elektrony zaznaczono czarnymi kropkami a stany puste – kółkami pustymi. Na rys. 27 narysowano również przejście proste, czyli wzbudzenie elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Elektron w paśmie przewodnictwa na skutek zderzeń straci swój pęd i wkrótce znajdzie się na dnie pasma w $k = 0$. Tymczasem po przejściu elektronu do pasma przewodnictwa pozostanie pusty stan w paśmie walencyjnym. Układ $N-1$ elektronów jest równoważny istnieniu jednej cząstki o masie efektywnej $m_d^* = -m_e^*$ a więc równej co do wartości masie efektywnej elektronu ale przeciwnego znaku – czyli tzw. dziury. W takim obrazie, pasmo walencyjne całkowicie wypełnione elektronami w $T = 0K$, jest pasmem pustym jeśli chodzi o dziury. Dopiero po emisji elektronu do pasma przewodnictwa w paśmie walencyjnym kreowana jest dziura.

Rozważmy energię całkowitą elektronu w paśmie przewodnictwa:

$$W(k) = W_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (20)$$

Energię elektronu w paśmie walencyjnym opisuje analogiczny wzór:

$$W(k) = W_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (21)$$

Zatem energię dziury o masie efektywnej $m_d^* = -m_e^*$ opisze wzór:

$$W(k) = W_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_d^*} \quad (22)$$

Jeśli porównać wzory (20) i (21) to widać, że są one symetryczne, jeśli rosnącą energię elektronu liczyć w górę powyżej dna pasma przewodnictwa a rosnącą energię dziury w układzie współrzędnych z osią energii skierowaną w dół poniżej wierzchołka pasma walencyjnego (patrz rys.28). Ze względu na symetrię (pasmo walencyjne jest zwierciadlanym odbiciem pasma przewodnictwa względem osi k) widać, że dziura ma tym wyższą energię im głębiej jest w paśmie walencyjnym (patrz rys.28).

Na rys. 29 przedstawiono puste pasma walencyjne i przewodnictwa oraz wzbudzenie elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa w obrazie stanów obsadzonych elektronami i stanów obsadzonych dziurami, dla przypadku gdy znajomość zależności dyspersyjnej nie jest konieczna.

zasadę dynamiki Newtona..

$$\text{Jak wynika ze wzoru (17) } v = \frac{1}{\hbar} \frac{dW}{dk} \text{ więc } a = \frac{dv}{dt} =$$

$$\frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{dW}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{dW}{dk} \frac{dk}{dt} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2W}{dt dk^2} dk = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2W}{dk^2} \frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2W}{dk^2} (\hbar \frac{dk}{dt}) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2W}{dk^2} F$$

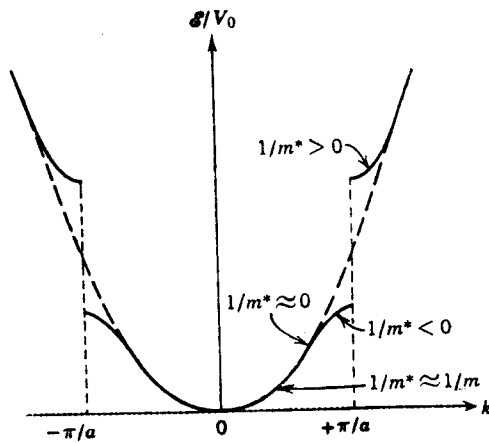
Wprowadzając pojęcie tzw. masy efektywnej, tzn. wielkości wyrażonej wzorem

$$\left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2W}{dk^2} \right)^{-1} = m_e^* \quad (18)$$

otrzymujemy równość:

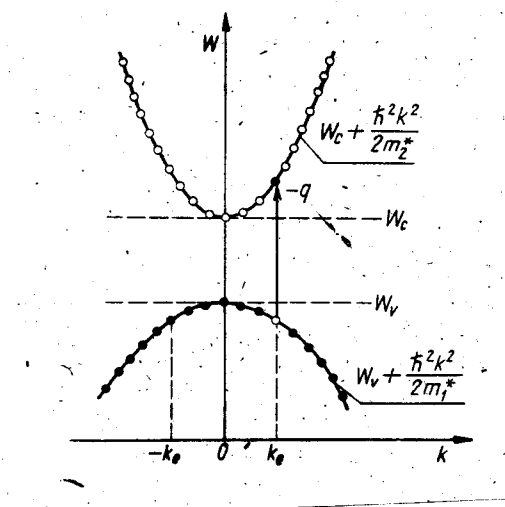
$$a = \frac{F}{m_e^*} = \frac{qE}{m_e^*} \quad (19)$$

Jest to równanie ruchu cząstki naładowanej o masie m_e^* w zewnętrznym polu elektrycznym E . Tak więc fakt, że mamy do czynienia z elektronem w sieci krystalicznej a nie elektronem swobodnym manifestuje się poprzez wielkość m_e^* . Własności sieci krystalicznej decydują o zależności $W(k)$ a tym samym o $\frac{d^2W}{dk^2}$, a zatem i o masie efektywnej. Dla sieci jednowymiarowej m_e^* jest skalarem, dla trójwymiarowej – tensorem. Na rys.26 przedstawiono I i II strefę Brillouina sieci jednowymiarowej. Linia przerywaną oznaczono zależność $W(k)$ dla elektronu swobodnego.

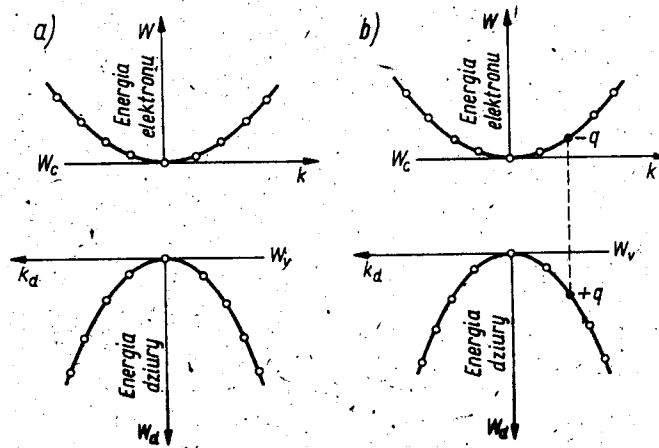


Rys.26. I i II strefa Brillouina dla sieci jednowymiarowej.

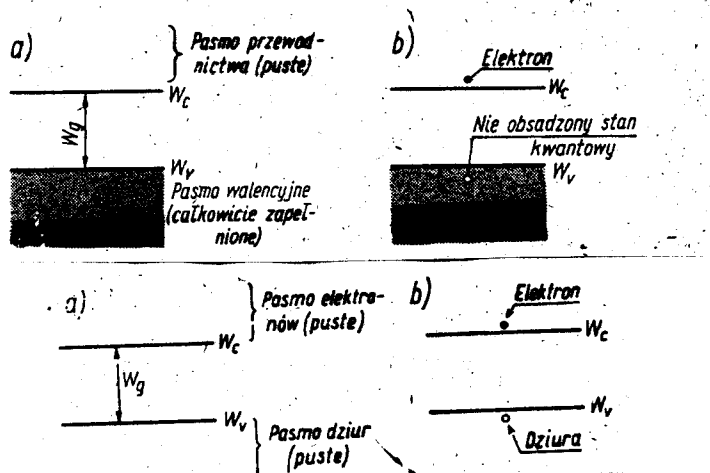
Jak wynika z rysunku, w pobliżu środka I strefy gdzie $W(k) \cong \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, $m_e^* \cong m$. A więc w



Rys.27. Wzbudzenie elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa.



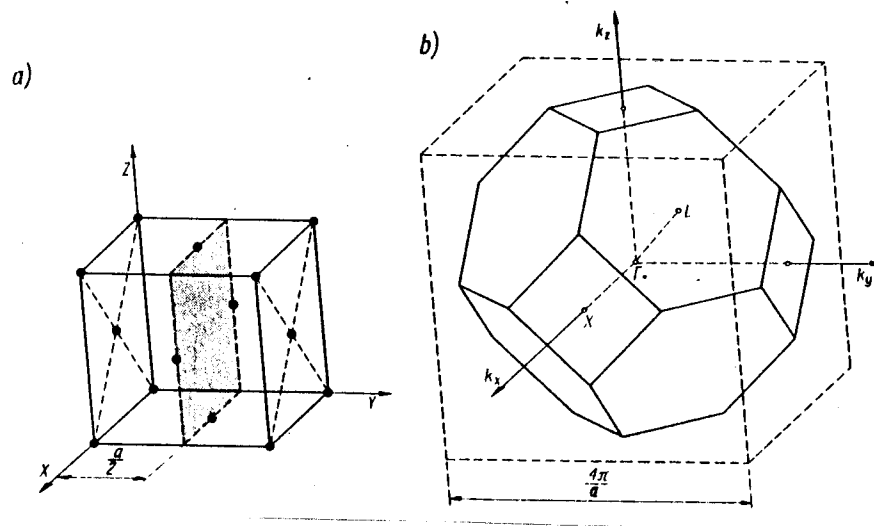
Rys.28. Zależności dyspersyjne $W(k)$ dla elektronów i dziur a) pasma puste b) kreacja pary elektron – dziura.



Rys.29 Puste pasmo przewodnictwa i walencyjne oraz wzbudzenie elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa w obrazie stanów elektronowych (rys. 29a i a') i dziurowych (rys.29 b i b')

e) Strefa Brillouina dla sieci regularnej płasko centrowanej.

Jednowymiarowa sieć posłużyła nam do wprowadzenia pojęć niezbędnych do zrozumienia własności realnych, trójwymiarowych półprzewodników. Jak już wcześniej zostało wspomniane, większość półprzewodników krystalizuje w strukturze diamentu lub blendy cynkowej. Komórka elementarna dla tej struktury jest siecią regularną płasko centrowaną, zaś I strefa Brillouina dla takiej sieci jest czternastościanem w którym 6 ścian stanowią kwadraty a 8 ścian – sześciokąty. Na rys. 30 przedstawiono komórkę elementarną sieci regularnej płasko centrowanej i odpowiadającą jej I strefę Brillouina.

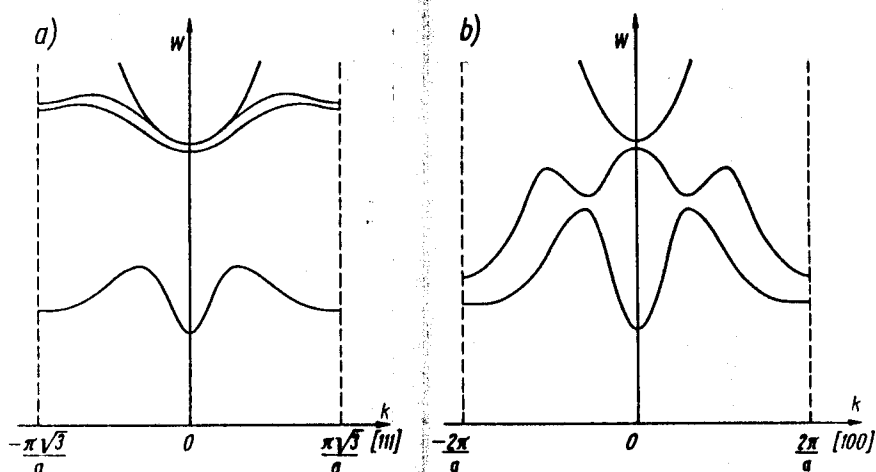


Rys. 30. Komórka elementarna sieci regularnej płasko centrowanej i odpowiadająca jej I strefa Brillouina.

W I strefie Brillouina przedstawionej na rys. 30 szczególne znaczenie mają pewne punkty o wysokiej symetrii i związane z nimi kierunki:

- punkt Γ , leżący w środku strefy Brillouina, czyli w punkcie $\mathbf{k} = 0$;
- punkt X , leżący w środku ściany kwadratowej. Istnieje sześć punktów równoważnych punktowii X , odległych o $\frac{2\pi}{a}$ od punktu Γ . Punkty te wyznaczają 6 równoważnych kierunków $[100]$.
- punkt L , leżący w środku ściany sześciokątnej. Istnieje osiem punktów równoważnych punktowii L , odległych o $\frac{\pi\sqrt{3}}{a}$ od punktu Γ . Punkty te wyznaczają 8 równoważnych kierunków $[111]$.

W celu zobrazowania struktury energetycznej półprzewodnika, przedstawia się ją w postaci zależności $W(\mathbf{k})$ dla wybranych kierunków wektora falowego. I tak na rys. 31 przedstawiono strukturę energetyczną dla GaAs dla dwóch przekrojów I strefy Brillouina w dwóch kierunkach: $[100]$ oraz $[111]$. Ponieważ funkcja $W(\mathbf{k})$ jest parzysta to wystarczy podanie połówek wykresów $W(\mathbf{k})$. Zwykle dla danego półprzewodnika podaje się lewą połówkę rys. 31a i prawą rys. 31b.



Rys.31 Pasma przewodnictwa i walencyjne w GaAs. A) –przekrój strefy Brillouina w kierunku [111]; b) w kierunku [100].

f) Rodzaje półprzewodników.

Ze względu na skład chemiczny, półprzewodniki dzieli się na:

- pierwiastkowe
Są to kryształy zbudowane z atomów jednego pierwiastka, takie jak np. Ge, Si, B, Se, Te;
- związki chemiczne

Najczęściej są złożone z atomów dwóch pierwiastków, w ten sposób, że tworzą skład stechiometryczny. Oznacza to, że ich skład ilościowy zgodny jest z wymaganiami wartościowości. Np. GaAs składa się z takiej samej ilości atomów Ga i As. Ponieważ sieć krystaliczna GaAs składa się z dwóch identycznych podsieci przesuniętych względem siebie, to również rozkład atomów jest regularny i kryształ jest jednorodny.

W zależności od przynależności pierwiastków do określonej grupy układu okresowego pierwiastków, rozróżnia się następujące związki chemiczne:

IV – IV – np. SiC;

III – V – np. GaAs, InSb, GaP, InP, AlAs, GaN;

II – VI – np. ZnS, CdTe, CdSe, HgTe;

IV – VI – np. PbS, PbSe, PbTe.

Kryształy mieszane zbudowane są z atomów dwóch pierwiastków lub dwóch albo więcej związków chemicznych. Ich skład ilościowy może zmieniać się w szerokich granicach. Np. $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ – tu x oznacza stosunek liczby atomów Ge do liczby wszystkich atomów w kryształ; $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ – kryształ ten jest mieszaniną związków $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{GaP})_x$ (stosowany do produkcji diod LED);

GaInAsP – mieszanina 4 związków: GaAs, InAs, InP i GaP.

Ze względu na własności fizyczne półprzewodniki dzieli się na samoistne i domieszkowe.

W półprzewodnikach samoistnych koncentracje równowagowe elektronów i dziur są sobie równe. Półprzewodniki domieszkowe są typu p, jeśli mają więcej dziur niż elektronów lub typu n – w przeciwnym wypadku.

Ze względu na zależność dyspersyjną dzielą się na półprzewodniki z prostą i skośną przerwą wzbronioną. Przykładem tego pierwszego jest GaAs a drugiego – german i krzem.