

Ενεργειακές ζώνες και φορείς φορτίου στους ημιαγωγούς

- *Μοριακά Τροχιακά*
- *Μέταλλα-Μονωτές-Ημιαγωγοί*
- *Ενεργειακές ζώνες Si, Ge, GaAs*
- *Ηλεκτρόνια & Οπές στους ημιαγωγούς*

Λευτέρης Καπετανάκης



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ

Άνοιξη 2010

ΤΛ-1001

L3: Ενεργειακές Ζώνες & φορείς φορτίου στους ημιαγωγούς

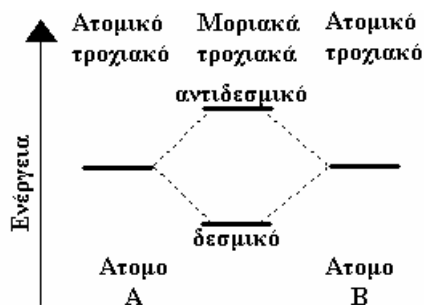
ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Στις διαφάνειες των διαλέξεων χρησιμοποιείται διδακτικό υλικό το οποίο έχει δανειστεί από διάφορα εκπαιδευτικά βιβλία και διαδικτυακές σελίδες. Ο εισηγητής δεν έχει καμιά αξίωση κατοχής του υλικού αυτού και το χρησιμοποιεί μόνο για λόγους διδασκαλίας εντός της τάξης. Οι εικόνες και οι πίνακες είναι κτήμα διαφόρων συγγραφέων και παρέχονται στον αντίστοιχο δικτυότόπό τους.

ΤΛ-1001

L3: Ενεργειακές Ζώνες & φορείς φορτίου στους ημιαγωγούς

Ομοιοπολικός δεσμός-Μοριακά Τροχιακά

Η επικάλυψη των ατομικών τροχιακών οδηγεί στο σχηματισμό νέων τροχιακών τα οποία ονομάζονται **μοριακά τροχιακά** επειδή ανήκουν πλέον και στα δύο άτομα που ενώνονται με χημικό δεσμό. Η θεωρία μοριακών τροχιακών δέχεται ότι τα ατομικά τροχιακά χάνουν την οντότητα τους μετά την αλληλεπίδραση τους, δηλαδή δεν υφίστανται πλέον όταν τα άτομα έχουν χημικά συζευχθεί μέσα στα μόριο



Κανόνες σχηματισμού Μοριακών τροχιακών

- ✓ Η αλληλεπίδραση δύο ατομικών τροχιακών ίσης ή παραπλήσιας ενέργειας οδηγεί στο σχηματισμό δύο νέων μοριακών τροχιακών
- ✓ Η διαδικασία αυτή υπακούει στην αρχή διατήρησης ενέργειας
- ✓ Το μοριακό τροχιακό χαμηλότερης ενέργειας ονομάζεται δεσμικό και χαρακτηρίζεται από συγκέντρωση ηλεκτρονικής πυκνότητας στη δεσμική περιοχή των δύο πυρήνων
- ✓ Το μοριακό τροχιακό υψηλότερης ενέργειας ονομάζεται αντιδεσμικό και χαρακτηρίζεται από συγκέντρωση ηλεκτρονικής πυκνότητας στη αντιδεσμική περιοχή των δύο πυρήνων

ΤΛ-1001

L3: Ενεργειακές Ζώνες & φορείς φορτίου στους ημιαγωγούς

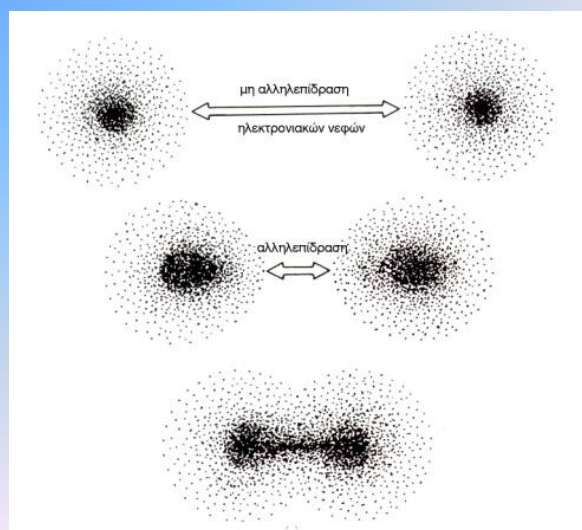
Πότε τα ατομικά τροχιακά επικαλύπτονται και οδηγούν σε δεσμό;

1. να έχουν παραπλήσια ενέργεια.
2. να έχουν περίπου την ίδια συμμετρία.
3. η απόσταση μεταξύ των ατόμων να είναι αρκετά μικρή ώστε να γίνει μεγάλη επικάλυψη των ατομικών τροχιακών.

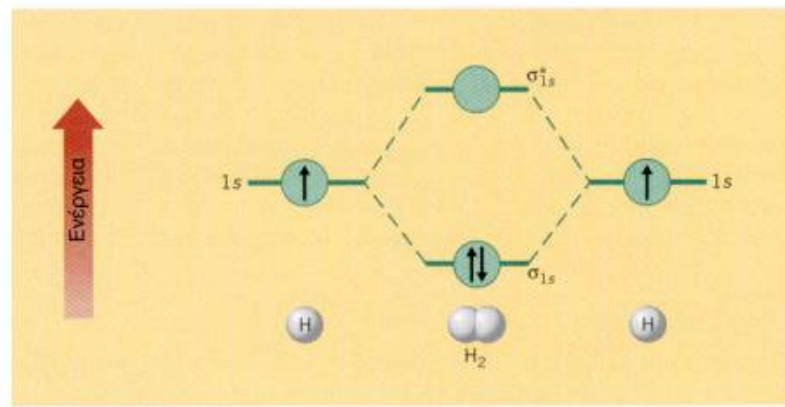
Μοριακό τροχιακό είναι η κυματοσυνάρτηση ενός ηλεκτρονίου που κινείται υπό την επίδραση των πυρηνικών έλξεων και της μέσης άπωσης των άλλων ηλεκτρονίων.

- Ακριβής προσδιορισμός των μοριακών τροχιακών είναι δυνατός με επίλυση της εξίσωσης Schrödinger μόνο για το μονοηλεκτρονιακό σύστημα H_2^+ . Στα πολυηλεκτρονιακά συστήματα (μόρια ή ιόντα) θα πρέπει να γίνουν κατάλληλες προσεγγίσεις. Από τις διάφορες προσεγγιστικές μεθόδους ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μέθοδος γραμμικού συνδυασμού των ατομικών τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO).

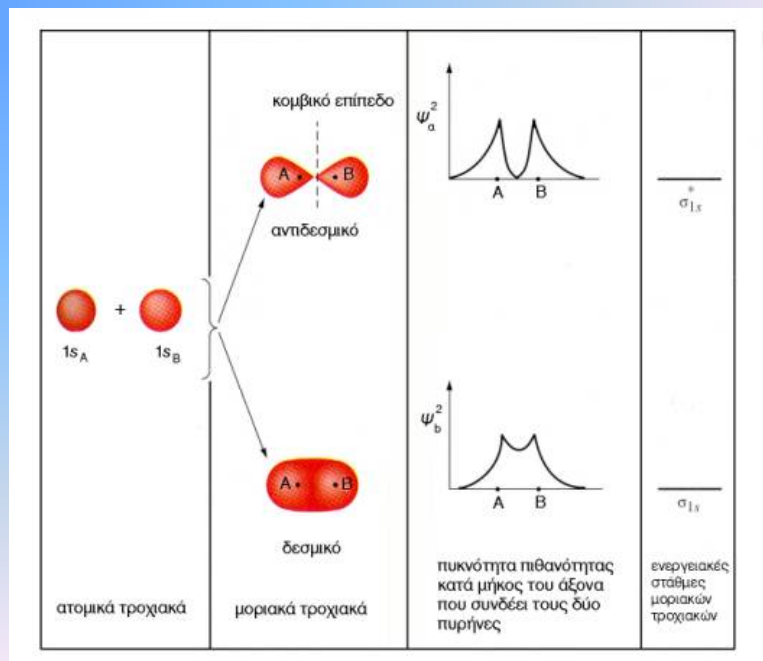
Εφαρμογή της μεθόδου LCAO για το μόριο H_2

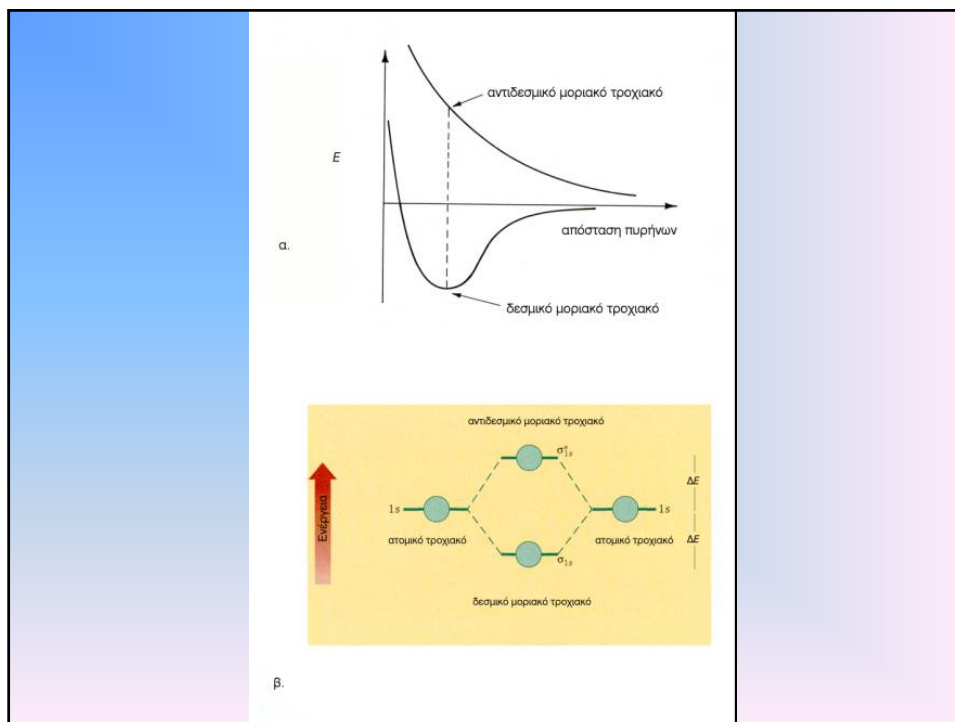


Μόριο H₂



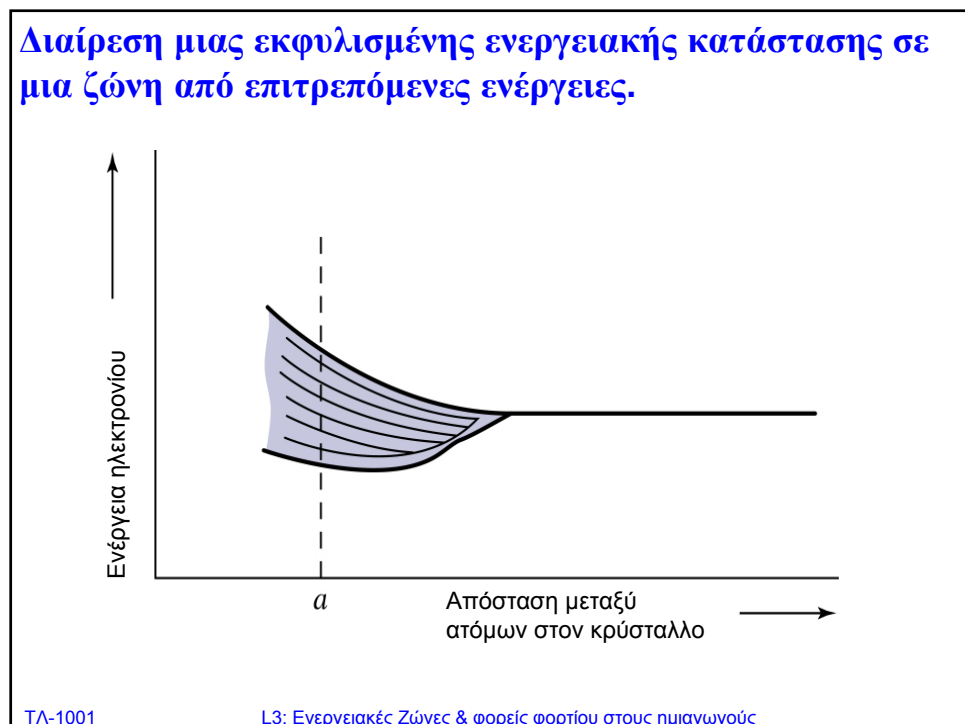
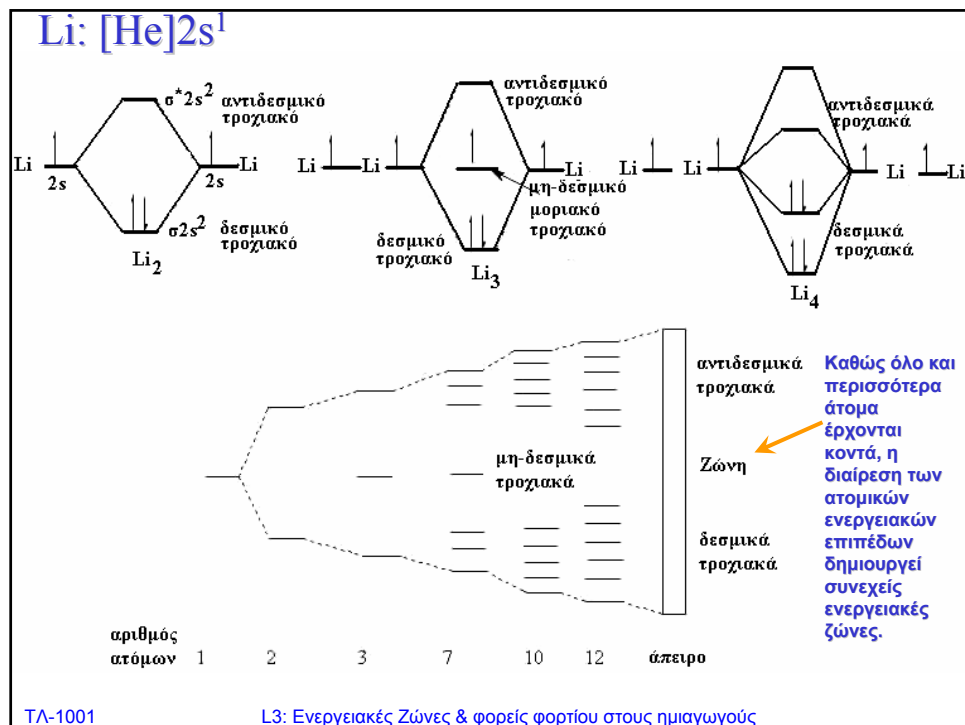
η ηλεκτρονιακή δομή του H₂ είναι: $(\sigma_{1s})^2$



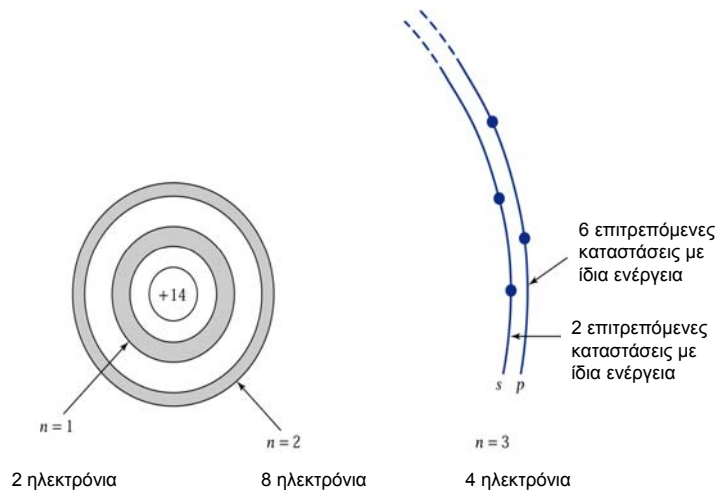


Παρατήρηση

- ❑ Ο αριθμός των ξεχωριστών μοριακών τροχιακών που προκύπτουν με τη μέθοδο LCAO, και ο αριθμός των ξεχωριστών ενεργειακών επιπέδων εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων που έρχονται κοντά.
- ❑ Το χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο αντιστοιχεί σε πλήρως δεσμικό τροχιακό LCAO, ενώ το υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο αντιστοιχεί σε πλήρως αντιδεσμικό τροχιακό LCAO, και οι υπόλοιποι συνδυασμοί οδηγούν σε ενεργειακά επίπεδα μεταξύ των δύο.
- ❑ Αν αντί για 2 άτομα, κάποιος φέρει κοντά N άτομα, θα δημιουργηθούν N ξεχωριστά LCAO για κάθε ατομικό τροχιακό, και N ενεργειακά επίπεδα σε μια ζώνη.



Σχηματική αναπαράσταση ενός απομονωμένου ατόμου πυριτίου



ΤΛ-1001

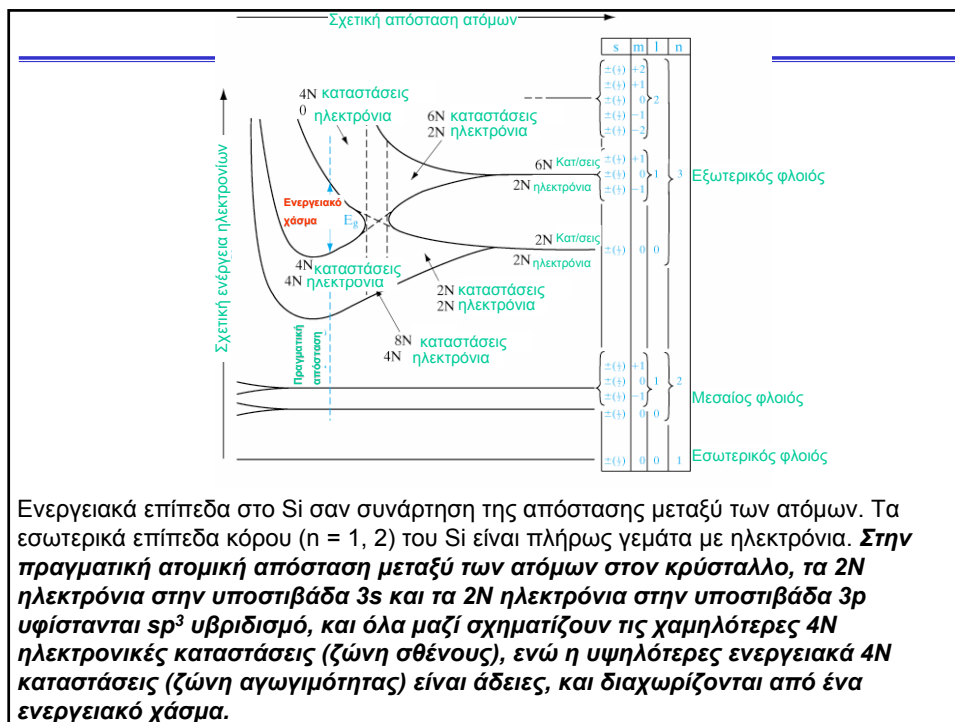
L3: Ενεργειακές Ζώνες & φορείς φορτίου στους ημιαγωγούς

$$Si = [Ar]3s^23p^2$$

- ❑ Ουμνηθείτε ότι κάθε άτομο έχει διαθέσιμες τις ακόλουθες **ηλεκτρονικές ενεργειακές καταστάσεις**: **δύο-1s, δύο-2s, έξι-2p, δύο-3s, έξι-3p, και υψηλότερες ηλεκτρονικές ενεργειακές καταστάσεις**.
- ❑ Για N άτομα, θα υπάρχουν διαθέσιμα **$2N-1s$, $2N-2s$, $6N-2p$, $2N-3s$, $6N-3p$ ενεργειακά επίπεδα ηλεκτρονίων**.
- ❑ Καθώς ελαττώνεται η απόσταση μεταξύ των N ατόμων, αυτά τα εκφυλισμένα ενεργειακά επίπεδα δημιουργούν ενεργειακές ζώνες, αρχίζοντας από τον εξωτερικό φλοιό ($n = 3$). Καθώς αναπτύσσονται οι ζώνες "3s" και "3p", ανακατεύονται σταδιακά μεταξύ τους δημιουργώντας μια μονή ζώνη η οποία αποτελείται από ένα μείγμα ενεργειακών επιπέδων "3s-3p". Αυτή η ζώνη των "3s-3p" ενεργειακών καταστάσεων περιέχει 8N ηλεκτρονικά ενεργειακά επίπεδα.
- ❑ Καθώς η απόσταση μεταξύ των ατόμων πλησιάζει την απόσταση ισορροπίας μεταξύ των ατόμων στον κρύσταλλο του Si, η παραπάνω ζώνη διαιρείται σε δύο ζώνες οι οποίες χωρίζονται μεταξύ τους με ένα ενεργειακό χάσμα **Eg**. Η πάνω ζώνη (η οποία λέγεται **ζώνη αγωγιμότητας**) περιέχει **4N ηλεκτρονικές καταστάσεις** και η χαμηλότερη ζώνη (η οποία λέγεται **ζώνη σθένους**) περιέχει **4N ηλεκτρονικές καταστάσεις**.

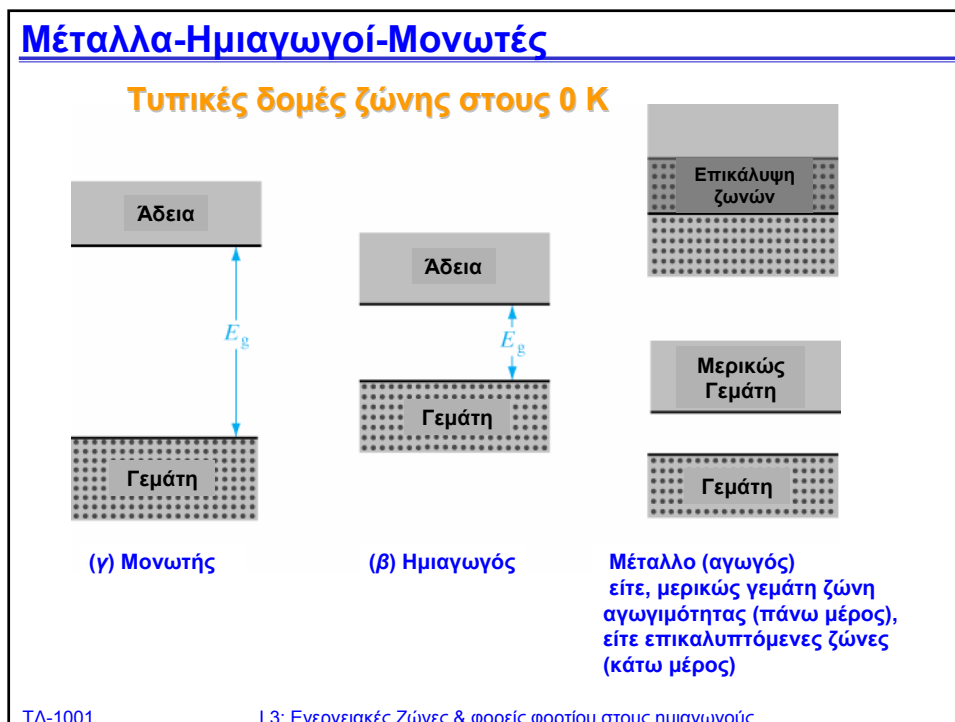
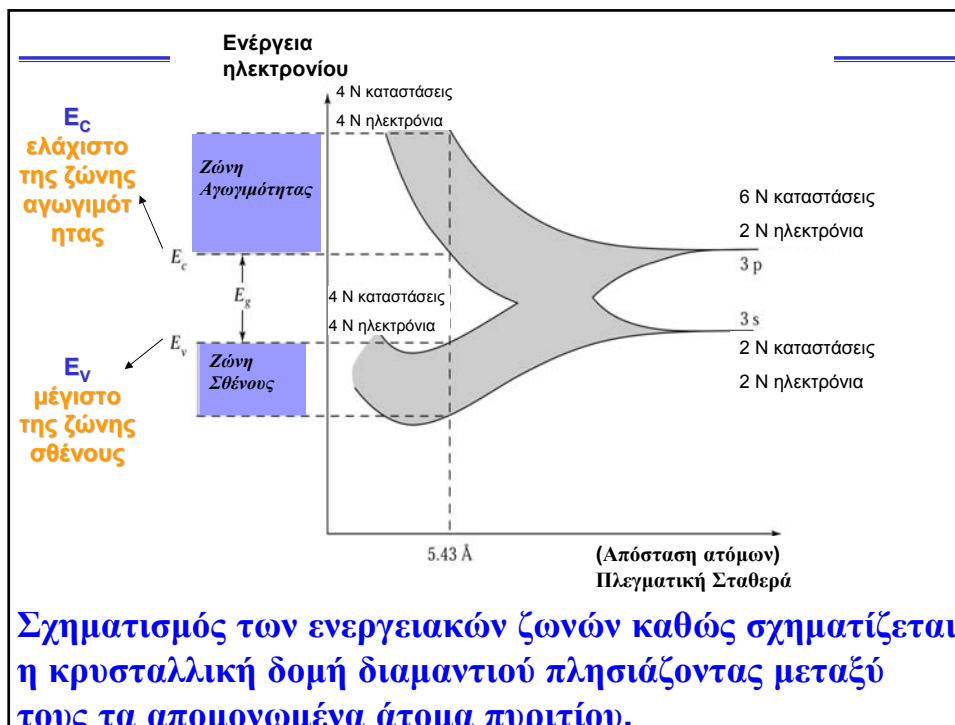
ΤΛ-1001

L3: Ενεργειακές Ζώνες & φορείς φορτίου στους ημιαγωγούς



Ενεργειακές ζώνες στον κρύσταλλο Si

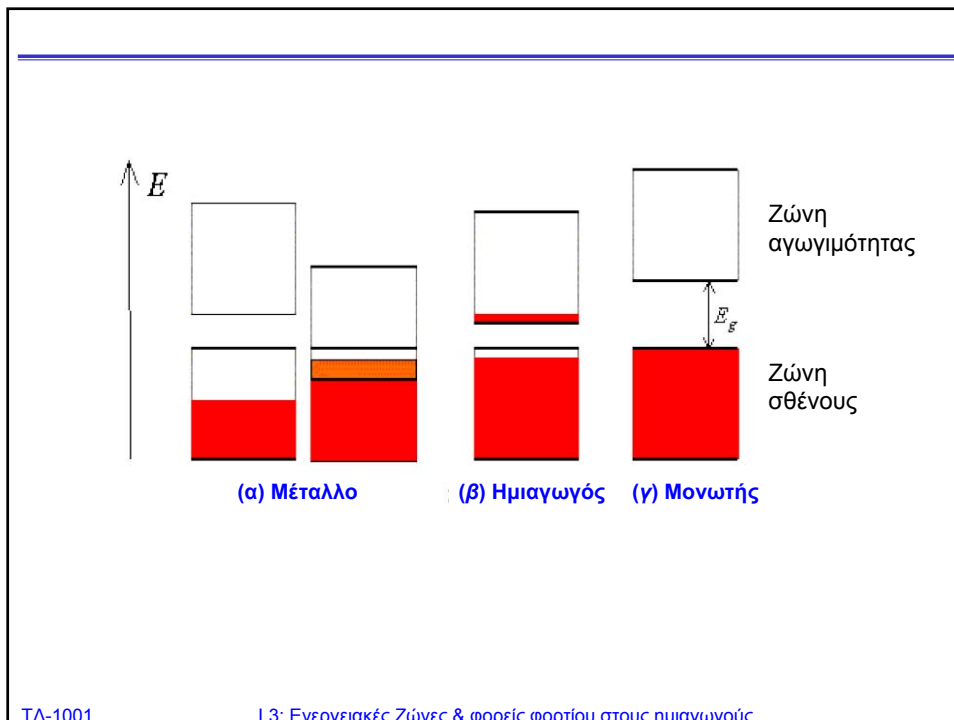
- ❑ **Εσωτερικός φλοιός ($n=1$):** Ισχυρά δεσμικό εσωτερικό ενεργειακό επίπεδο ($1s$), το οποίο είναι εντελώς γεμάτο με τα **2N** ηλεκτρόνια που κατοικούν αρχικά στην εκφυλισμένη ομάδα των **1s** καταστάσεων των απομονωμένων ατόμων.
- ❑ **Μεσαίος φλοιός ($n=2$):** Ισχυρά δεσμικά εσωτερικά ενεργειακά επίπεδα, τα οποία είναι εντελώς γεμάτα με ηλεκτρόνια όπου τα επίπεδα **2s** και **2p** έχουν 2N και 6N ηλεκτρόνια, αντίστοιχα.
- ❑ **Παρατήρηση:** Τα **4N** ηλεκτρόνια πρέπει να καταλάβουν τις διαθέσιμες καταστάσεις σε αμφότερες τις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας του κρυστάλλου. Σε **0K**, τα ηλεκτρόνια θα καταλάβουν τις χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις διαθέσιμες σε αυτά. Στον κρύσταλλο Si, υπάρχουν μόνο **4N** καταστάσεις στη ζώνη σθένους διαθέσιμες για τα 4N ηλεκτρόνια. Έτσι, σε **0K**, κάθε κατάσταση στη ζώνη σθένους θα είναι πλήρως συμπληρωμένη ενώ η ζώνη αγωγιμότητας θα είναι εντελώς άδεια από ηλεκτρόνια. Η παραπάνω διευθέτηση της εντελώς γεμάτης και εντελώς άδειας ενεργειακής ζώνης έχει σημαντική επίδραση στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του κρυστάλλου Si.



- Για να έχουμε ρεύμα, υπό την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου, τα ηλεκτρόνια θα πρέπει να είναι ικανά να κινηθούν σε νέες ενεργειακές καταστάσεις. Αυτό προϋποθέτει ότι πρέπει να υπάρχουν **άδειες καταστάσεις (επιτρεπόμενες ενεργειακές καταστάσεις οι οποίες δεν είναι κατειλημμένες από ηλεκτρόνια)** διαθέσιμες για τα ηλεκτρόνια. Για παράδειγμα, αν υπάρχουν σχετικά λίγα ηλεκτρόνια σε μια κατά τα άλλα άδεια ζώνη, θα είναι διαθέσιμη μια πληθώρα από άδειες καταστάσεις **στις οποίες τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινηθούν**. Από την άλλη μεριά, η δομή ζώνης του Si είναι τέτοια ώστε σε 0K, η ζώνη σθένους είναι εντελώς γεμάτη με ηλεκτρόνια και η ζώνη αγωγιμότητας είναι εντελώς άδεια. Έτσι, δεν μπορεί να υπάρξει καμιά κίνηση φορτίου μέσα στη ζώνη σθένους επειδή καμιά άδεια κατάσταση δεν είναι διαθέσιμη **για να κινηθεί σε αυτήν ένα ηλεκτρόνιο**. Επίσης, δεν υπάρχουν ηλεκτρόνια μέσα στη ζώνη αγωγιμότητας και έτσι ούτε στη ζώνη αγωγιμότητας μπορεί να λάβει χώρα κάποια μεταφορά φορτίου. **Αυτός είναι ο λόγος που το καθαρό Si σε θερμοκρασία 0K έχει υψηλή ειδική αντίσταση τυπική για μονωτές.**

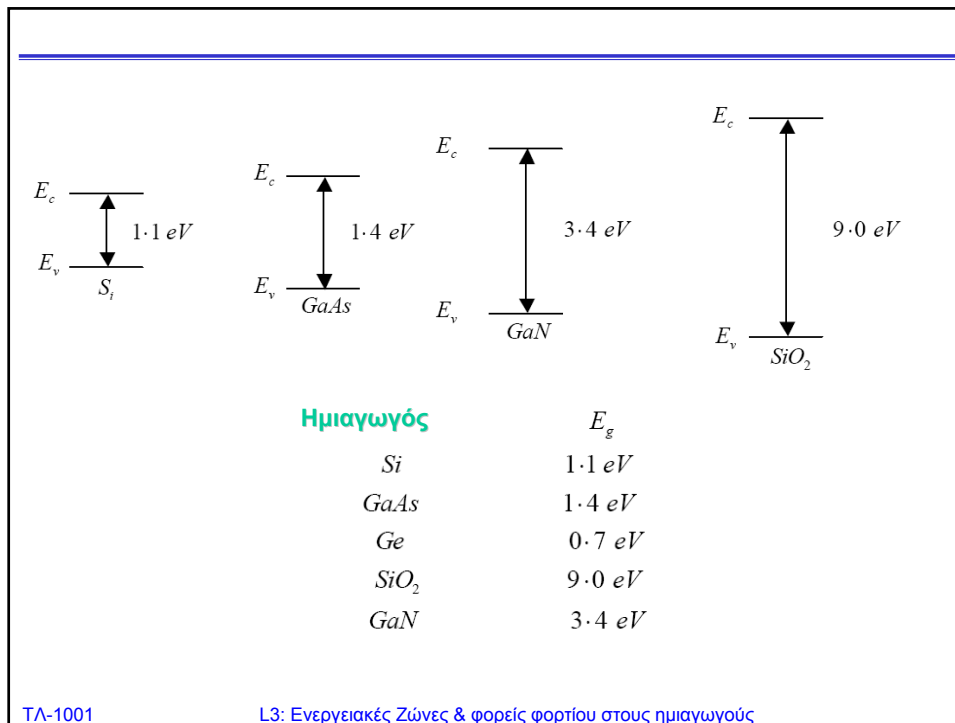
ΤΛ-1001

L3: Ενεργειακές Ζώνες & φορείς φορτίου στους ημιαγωγούς



ΤΛ-1001

L3: Ενεργειακές Ζώνες & φορείς φορτίου στους ημιαγωγούς



Απεικόνιση ενεργειακών ζωνών

- ❑ Όταν ένα ξεχωριστό ηλεκτρόνιο θεωρείται ότι κινείται στην διεύθυνση- x μέσα σε ένα περιοδικό πλέγμα, η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου θεωρείται ότι είναι της μορφής ενός επίπεδου κύματος που κινείται στη διεύθυνση- x **με κυματόνυσμα k ($=2\pi/\lambda$)**.

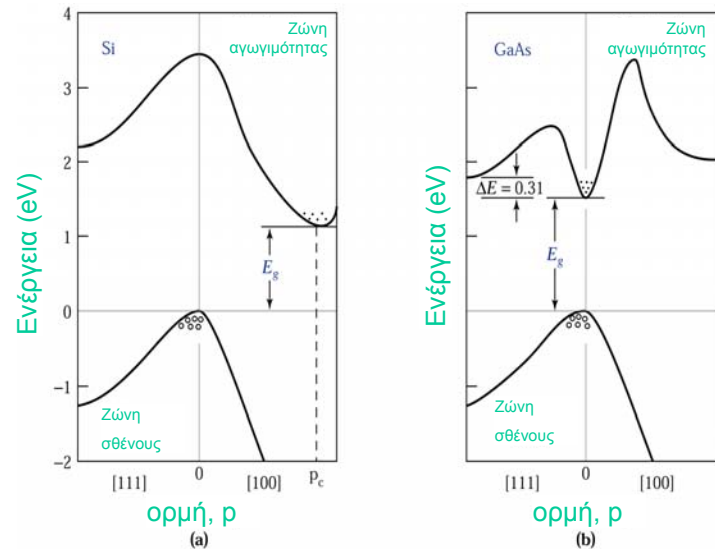
- ❑ Τότε, η **χωρικά εξαρτημένη κυματοσυνάρτηση** μπορεί να εκφραστεί ως :

$$\psi_k(x) = U(k_x, x)e^{jk_x x}$$

Όπου η συνάρτηση $U(k_x, x)$ διαμορφώνει την κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου σύμφωνα με την περιοδικότητα του πλέγματος.

Οι επιτρεπόμενες τιμές της ενέργειας μπορούν να παρασταθούν σαν συνάρτηση του **κυματανύσματος k** . Επειδή η περιοδικότητα των περισσοτέρων πλεγμάτων είναι διαφορετική σε διάφορες διευθύνσεις, το διάγραμμα $E - k$ πρέπει να απεικονίζεται για διάφορες κρυσταλλικές διευθύνσεις, και η πλήρης συσχέτιση μεταξύ $E(k)$ και k είναι μια περίπλοκη επιφάνεια στις τρεις διαστάσεις.

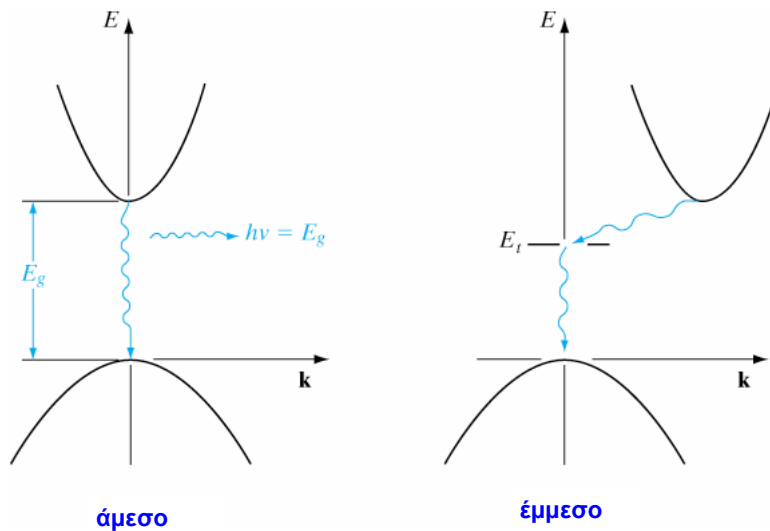
Ενεργειακές ζώνες Si και GaAs



ΤΛ-1001

L3: Ενεργειακές Ζώνες & φορείς φορτίου στους ημιαγωγούς

Ημιαγωγοί άμεσου και έμμεσου ενεργειακού χάσματος



ΤΛ-1001

L3: Ενεργειακές Ζώνες & φορείς φορτίου στους ημιαγωγούς

Ηλεκτρονικές ιδιότητες του Si

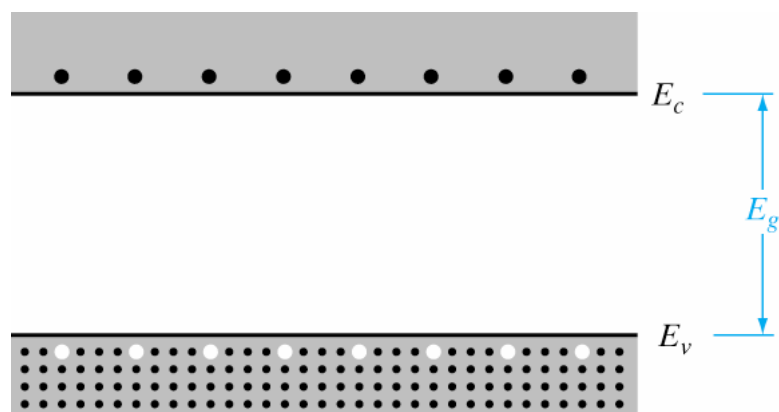
- Το πυρίτιο είναι ημιαγωγίμο υλικό.
Το καθαρό Si έχει σχετικά υψηλή ειδική αντίσταση σε θερμοκρασία δωματίου.
- Υπάρχουν δύο τύποι ευκίνητοι φορείς-φορτίου στο Si:
Ηλεκτρόνια αγωγιμότητας, τα οποία είναι φορτισμένα αρνητικά.
Οπές που είναι θετικά φορτισμένες. Οι οπές θεωρούνται ως "η απουσία των ηλεκτρονίων".
- Η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας & των οπών μέσα στον ημιαγωγό μπορεί να επηρεαστεί με διάφορους τρόπους:
 1. με την αλλαγή της θερμοκρασίας
 2. με την προσθήκη ειδικών ξένων ατόμων (προσμίξεις, *dopants*)
 3. με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου
 4. με ακτινοβολήση

ΤΛ-1001

L3: Ενεργειακές Ζώνες & φορείς φορτίου στους ημιαγωγούς

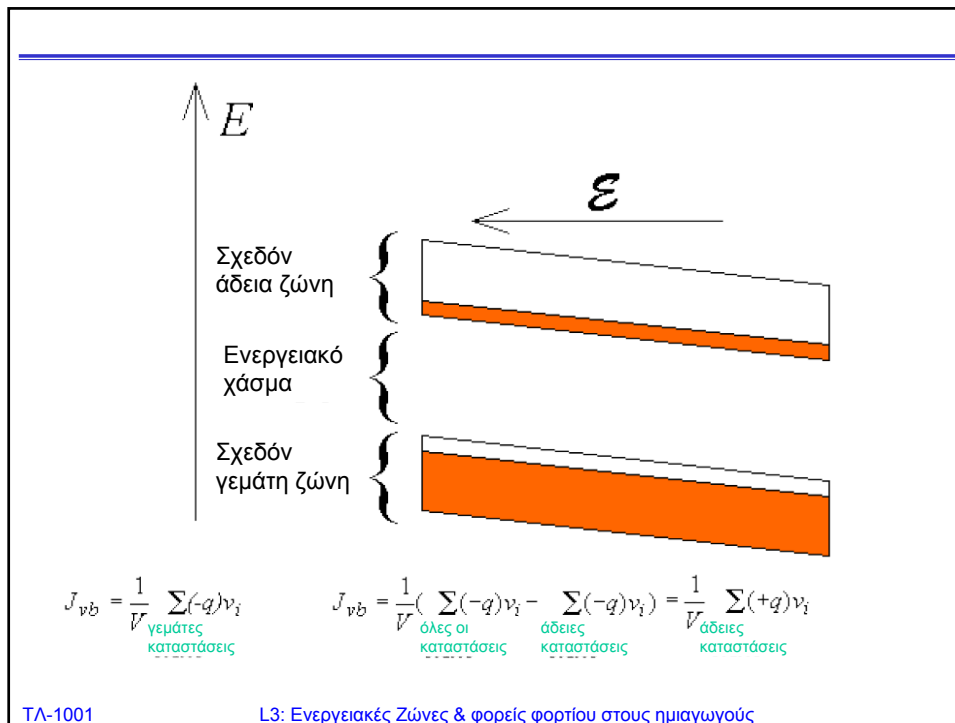
Ηλεκτρόνια & οπές στους ημιαγωγούς

Τυπική δομή ζώνης σε $T > 0 \text{ K}$



ΤΛ-1001

L3: Ενεργειακές Ζώνες & φορείς φορτίου στους ημιαγωγούς



Παρατήρηση

- ❑ Να θυμάστε ότι δεν υπάρχει κανένα πραγματικό σωματίδιο το οποίο να συνδέεται με μια οπή. Στην πραγματικότητα, η συνδυασμένη συμπεριφορά όλων των ηλεκτρονίων, τα οποία βρίσκονται σε μια σχεδόν-συμπληρωμένη ζώνη, είναι ισοδύναμη με αυτή των σωματιδίων με θετικό φορτίο τα οποία συνδέονται με τις άδειες καταστάσεις.
- ❑ Ο λόγος που η ιδέα των οπών απλοποιεί την ανάλυση είναι ότι η συνάρτηση της πυκνότητας καταστάσεων σε ολόκληρη τη ζώνη μπορεί να είναι αρκετά περίπλοκη. Εντούτοις, αυτή μπορεί να απλοποιηθεί σημαντικά αν ληφθούν υπόψη μόνο οι καταστάσεις που είναι κοντά στα ακρότατα της ζώνης.

ΤΛ-1001

L3: Ενεργειακές Ζώνες & φορείς φορτίου στους ημιαγωγούς