Τμήμα Φυσικής ΑΠΘ

Σημειώσεις για το μάθημα

“Φυσική Στερεάς Κατάστασης”

Στοιχεία Θεωρίας Ημιαγωγών

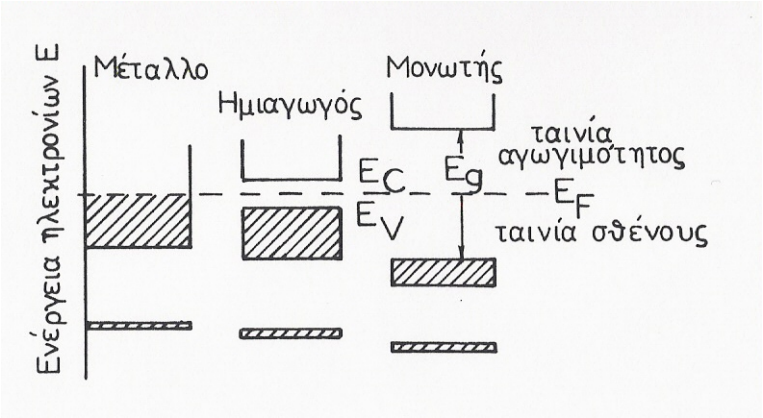
Ε. Κ. Παλούρα
Αναπληρώτρια Καθηγήτρια.

Θεσσαλονίκη, 2008.

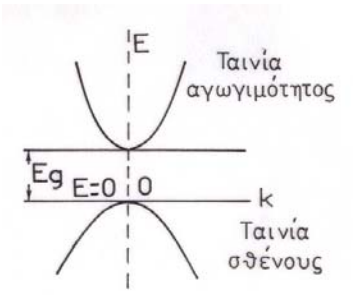
ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

1.1 Εισαγωγικές έννοιες και ορισμοί.

Από την ημικλασσική περιγραφή των στερεών γνωρίζουμε ότι τα ηλεκτρόνια σε μία πλήρως γεμάτη ταινία δεν μπορούν να συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα. Σε αυτή την ιδιότητα στηρίζεται η διάκριση μεταξύ μετάλλων και μονωτών : στη βασική κατάσταση ενός μονωτή όλες οι ταινίες είναι είτε γεμάτες είτε άδειες, ενώ στα μέταλλα υπάρχει τουλάχιστον μία ταινία μερικώς γεμάτη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1. Για τη διάκριση μεταξύ μετάλλων, ημιαγωγών και μονωτών χρησιμοποιούμε σαν κριτήριο την τιμή του ενεργειακού χάσματος (energy gap) που ορίζεται ως η απόσταση των γεμάτων από τις άδειες επιτρεπτές ηλεκτρονικές στάθμες, και συμβολίζεται με E_g. Η ταινία με τις γεμάτες στάθμες, που είναι κατηλειμμένη από τα ηλεκτρόνια σθένους, ονομάζεται ταινία σθένους (valence band) ενώ η κενή ταινία με τις επιτρεπτές ηλεκτρονικές στάθμες ονομάζεται ταινία αγωγιμότητας (conduction band). Το μηδέν στην κλίμακα των ενεργειών ορίζεται συνήθως στην κορυφή της ταινίας σθένους, όπως φαίνεται ποιοτικά στο Σχήμα 1.2. Στα περαιτέρω οι ταινίες σθένους και αγωγιμότητας θα αναφέρονται με τις συντομογραφίες ΤΣ και ΤΑ, αντίστοιχα.



Σχήμα 1.1 : Πυκνότητα καταστάσεων συναρτήσει της ενέργειας για μέταλλο, ημιαγωγό και μονωτή. Τα μέταλλα έχουν μερικώς κατειλημμένες ταινίες ακόμη και για T=0K. Οι γραμμοσκιασμένες περιοχές αντιστοιχούν σε κατειλημμένες καταστάσεις.



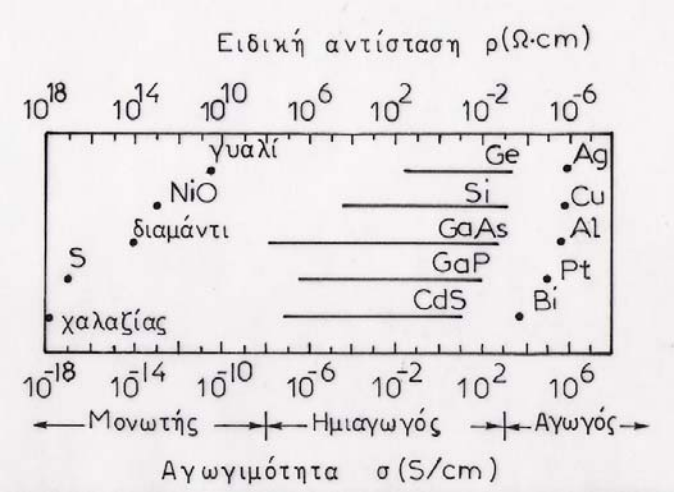
Σχήμα 1.2: Ποιοτικό διάγραμμα ταινιών για ημιαγωγό. Το μηδέν στην κλίμακα της ενέργειας ορίζεται στην κορυφή της ΤΣ.

Οταν E_g>0 K και για θερμοκρασία T=0 K ο ημιαγωγός δεν άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Οταν όμως T>0 K, υπάρχει μία μη-μηδενική πιθανότητα ορισμένα ηλεκτρόνια να διεγερθούν θερμικά από την ΤΣ στην ΤΑ, οπότε και συμμετέχουν στην αγωγιμότητα. Το ποσοστό των ηλεκτρονίων που μπορούν να διεγερθούν θερμικά (όπως θα αποδειχθεί λεπτομερώς στα περαιτέρω) είναι της τάξης του $\exp(-E_g/2k_BT)$ και επομένως το μέγεθος του χάσματος καθορίζει το εάν το στερεό είναι καλός ή κακός αγωγός. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι κάθε μηχανισμός που προκαλεί τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από την ΤΣ στη ΤΑ (π.χ. θερμικές

ή οπτικές διεγέρσεις) δημιουργεί δύο φορτισμένους φορείς, ένα ηλεκτρόνιο και μία (θετικά φορτισμένη) οπή, που συμμετέχουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Παράδειγμα : Στη θερμοκρασία δωματίου (k_BT=0.025eV) και σε στερεό με χάσμα E_g=4eV το ποσοστό των ηλεκτρονίων που μπορούν να διεγερθούν θερμικά είναι της τάξης του $\exp(-E_g/2k_BT) \cong e^{-80} \cong 10^{-35}$. Επομένως, σε στερεό με τόσο μεγάλο χάσμα τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να διεγερθούν από την ΤΣ στη ΤΑ. Οταν όμως E_g=0.25 eV τότε $\exp(-E_g/2k_BT) \cong e^{-5} \cong 10^{-2}$ και η αγωγιμότητα είναι πλέον μετρήσιμη.

Επομένως, ορίζουμε πλέον σαν ημιαγωγούς τα στερεά των οποίων το χάσμα είναι αρκετά μικρό ώστε να έχουν μετρήσιμη αγωγιμότητα σε θερμοκρασίες μικρότερες από το σημείο τήξεως. Αν και η διάκριση μεταξύ ημιαγωγών και μονωτών δεν είναι αυστηρή, μπορούμε να πούμε ότι οι ημιαγωγοί έχουν $E_g \leq 2$eV. Οι τυπικές τιμές της ειδικής αντίστασης (resistivity) και της αγωγιμότητας (conductivity) για τα μέταλλα, τους ημιαγωγούς και τους μονωτές φαίνονται στο Σχήμα 1.3.



Σχήμα 1.3 : Τυπικές τιμές της ειδικής αντίστασης και αγωγιμότητας για μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές.

Οι ιδιότητες των ημιαγωγών επηρεάζονται σημαντικά από την παρουσία προσμείξεων, ατελειών δομής και αποκλίσεων από τη στοιχειομετρία. Οι ιδιότητες ενός δομικά τέλειου, στοιχειομετρικού ημιαγωγού χωρίς προσμείξεις, συνιστούν την ενδογενή (intrinsic) συμπεριφορά, ενώ οι αποκλίσεις από τη στοιχειομετρία, λόγω προσμείξεων ή ατελειών, οδηγούν στην εξωγενή (extrinsic) συμπεριφορά.

Οι ημιαγωγοί, με ηλεκτρικές ιδιότητες που καλύπτουν το φάσμα από τα μέταλλα μέχρι τους μονωτές, έχουν ευρύτατες εφαρμογές και επομένως αποτελούν μία από τις πλέον ενδιαφέρουσες κατηγορίες υλικών. Αν και η μελέτη των ημιαγωγών άρχισε την δεκαετία του 1920, το ενδιαφέρον εντάθηκε μετά την ανακάλυψη του τρανζίστορ, που έγινε το 1947, από τους Schokley, Bardeen και Brattain, στα Bell Laboratories. Η ανακάλυψη του τρανζίστορ συνοδεύτηκε από την ανακάλυψη και παραγωγή πλήθους άλλων διατάξεων (όπως FET, MOSFET, CCD, HEMT) και οι ημιαγωγοί μονοπώλησαν το ενδιαφέρον των ερευνητών στον τομέα της φυσικής στερεάς κατάστασης για τις επόμενες δεκαετίες μέχρι και σήμερα. Η οικογένεια των ημιαγωγών περιλαμβάνει :

(1) τους στοιχειακούς ημιαγωγούς (elemental semiconductors) Si και Ge.
(2) δυαδικές ενώσεις (binary semiconductors) : III-V (π.χ. GaAs), II- VI (π.χ. CdS).
(3) τριαδικά κράμματα (ternary alloys) : π.χ. $Al_xGa_{1-x}As$, $Ga_xIn_{1-x}P$.
(4) τετραδικά κράμματα (quaternary alloys) : π.χ. $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$.

Εξ αυτών, το Si βρίσκει σήμερα τις πλέον εκτεταμένες εφαρμογές και ουσιαστικά κυριαρχεί στην αγορά των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων (integrated circuits, σε συντομογραφία ICs), ενώ σε απόσταση ακολουθεί το GaAs που βρίσκει εφαρμογές σε ICs υψηλής ταχύτητας και στην οπτοηλεκτρονική. Οι λοιποί των ημιαγωγών έχουν εξειδικευμένες εφαρμογές, όπως το $Al_xGa_{1-x}As$ σε MODFET, τα $Al_xGa_{1-x}As$ και το $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ σε lasers ημιαγωγών και το $Ga_xAs_{1-x}P$ σε LEDs (Light Emitting Diodes).

1.2 Κρυσταλλική δομή και δεσμοί.

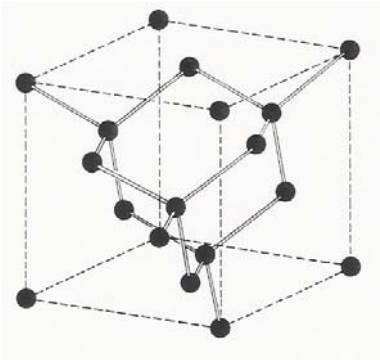
Οι στοιχειακοί ημιαγωγοί (Si, Ge) σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς (υβριδισμός sp^3) και κρυσταλλώνονται στη δομή του αδάμαντος που αποτελείται από ένα εδροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα (fcc) με βάση αποτελούμενη από δύο ίδια άτομα. Στη δομή αυτή κάθε άτομο του πλέγματος περιβάλλεται από τέσσερεις πρώτους γείτονες που σχηματίζουν ένα κανονικό τετράεδρο. Στο Σχήμα 1.4 φαίνεται η τρισδιάστατη απεικόνηση της τετραεδρικής διάταξης των δεσμών.

Οι ημιαγωγοί III-V έχουν τη δομή του σφαλερίτη (zincblende), που είναι η ίδια με αυτή του αδάμαντα αλλά με βάση που αποτελείται από δύο διαφορετικά άτομα (που ανήκουν σε δύο διαφορετικά υποπλέγματα), προερχόμενα από τις στήλες III και V του περιοδικού πίνακα, αντίστοιχα. Επομένως, στη δομή του σφαλερίτη κάθε άτομο περιβάλλεται τετραεδρικά από 4 άτομα του άλλου υποπλέγματος. Οι ημιαγωγοί III-V σχηματίζουν ετεροπολικούς δεσμούς (heteropolar bonds) που είναι κύρια ομοιοπολικοί αλλά έχουν και ιοντική συνιστώσα. Ο ετεροπολικός χαρακτήρας των δεσμών οφείλεται στη διαφορετική ηλεκτραρνητικότητα των στοιχείων που συμμετέχουν στο δεσμό, με αποτέλεσμα την ασύμμετρη κατανομή φορτίου (μεταφορά φορτίου) μεταξύ των ατόμων. Το ποσοστό του ιονικού χαρακτήρα του δεσμού που σχηματίζεται μεταξύ των ατόμων A και B δίδεται από την σχέση :

$$\%\ \text{ιοντικός χαρακτήρας} = 100\left\{1 - \exp\left(-\frac{(x_A - x_B)^2}{4}\right)\right\} \qquad (1.1)$$

όπου x_A και x_B ειναι οι ηλεκτραρνητικότητες των δύο στοιχείων. Ετσι στον ημιαγωγό GaAs, το άτομο του As με τη μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα (x_{As}=2.20) έχει αρνητικό φορτίο ίσο προς -0.46e, ενώ το άτομο του Ga (x_{Ga}=1.82) έχει αντίστοιχα θετικό φορτίο ίσο προς 0.46e.

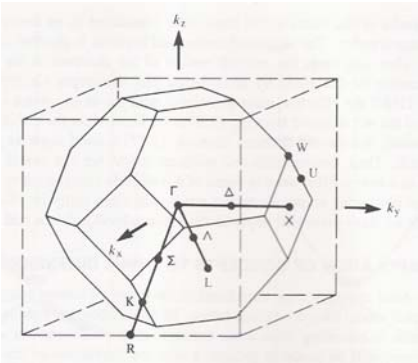
Τέλος, οι περισσότεροι των ημιαγωγών II-VI έχουν τη δομή του σφαλερίτη ενώ ορισμένοι εξ αυτών έχουν τη δομή του NaCl (που είναι και η πλέον χαρακτηριστική δομή των στερεών με ιοντικούς δεσμούς). Σχηματίζουν ετεροπολικούς δεσμούς, οι οποίοι όμως χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη μεταφορά φορτίου (0.48e) από ότι στους ημιαγωγούς III-V, και γι' αυτό ονομάζονται πολικοί ημιαγωγοί (polar semiconductors).



Σχήμα 1.4 : Η τετραεδρική διάταξη των δεσμών στη κρυσταλλική δομή του αδάμαντος.

2. Δομή ταινιών επιλεγμένων ημιαγωγών.

Στα περαιτέρω θα παρουσιαστούν συνοπτικά τα διαγράμματα ταινιών των ημιαγωγών Si, Ge (δομή αδάμαντος) και GaAs (δομή σφαλερίτη) που κρυσταλλώνονται στο ενδοκεντρωμένο κυβικό (fcc). Η ζώνη Brillouin (ZB) για το fcc είναι ένα οκτάεδρο που περικόπτεται (είναι truncated) από επίπεδα {100} σε απόσταση (2π/α) από το κέντρο της ζώνης (Σχήμα 2.1). Από τα σημεία υψηλής συμμετρίας που φαίνονται στο σχήμα, αυτά που αναφέρονται πιό συχνά είναι τα παρακάτω : Γ στο κέντρο της ζώνης (k=0), X στο όριο της ζώνης στη διεύθυνση <100> (με συντεταγμένες [0,1,0] 2π/a) και L στο όριο της ζώνης στη διεύθυνση <111>, με συντεταγμένες[1/2,1/2,1/2] 2π/a



Σχήμα 2.1 : Η 1η ζώνη Brillouin για πλέγμα fcc. Οι άξονες k_X, k_Y, k_Z είναι κατά μήκος των διευθύνσεων [1,0,0], [0,1,0] και [0,0,1], αντίστοιχα.

2.1 Τα διαγράμματα E-k

Τα διαγράμματα E-**k** είναι από τη φύση τους τετραδιάστατα και επομένως είναι αδύνατον να κατασκευαστούν. Το πρόβλημα απλοποιείται επειδή στη μελέτη των ημιαγωγών μας ενδιαφέρουν μόνο τα τμήματα των ζωνών που υπό κανονικές συνθήκες καταλαμβάνονται από φορείς, δηλ. μπορούμε να περιοριστούμε στην περιοχή του απολύτου μεγίστου της ΤΣ και του απολύτου ελαχίστου της ΤΑ. Στα υλικά με δομή αδάμαντος ή/και σφαλερίτη, αυτά τα ακρότατα εμφανίζονται κατά μήκος των διευθύνσεων υψηλής συμμετρίας <100> και <111> και επομένως θα περιοριστούμε στη μελέτη των διαγραμμάτων E-**k** μόνο κατά μήκος αυτών των διευθύνσεων.

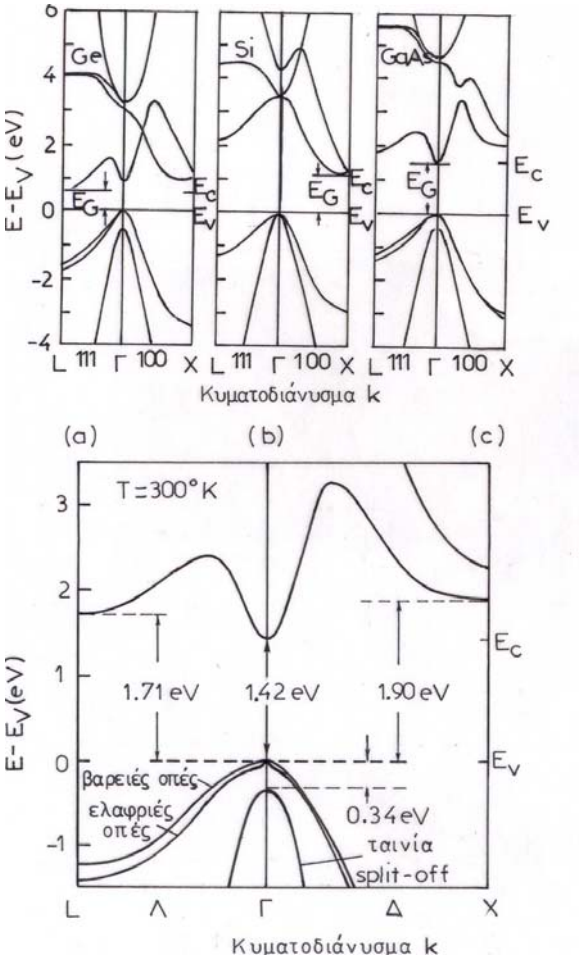
Τα διαγράμματα E-**k** κατά μήκος των διευθύνσεων <100> και <111> για τους ημιαγωγούς Ge, Si και GaAs φαίνονται στο Σχήμα 2.2. Τα διαγράμματα αυτά είναι σύνθετα, δηλ. δίνουν πληροφορίες για τις δύο κύριες διευθύνσεις, την <111> (αριστερό ήμισυ του διαγράμματος) και την <100> (δεξί ήμισυ του διαγράμματος). Ο σύνθετος χαρακτήρας των διαγραμμάτων είναι εφικτός επειδή λόγω της κρυσταλλικής συμμετρίας, τα τμήματα των διαγραμμάτων που αντιστοιχούν σε αρνητικές τιμές του **k** έχουν κατοπτρική συμμετρία ως προς αυτά για θετικές τιμές του **k**, και επομένως, αφού δεν παρέχουν επί πλέον πληροφορίες, παραλείπονται. Η ανάγνωση αυτών των διαγραμμάτων μας δίνει πληθώρα πληροφοριών, όπως περιγράφεται παρακάτω :

Ταινία σθένους.

1. Το μέγιστο της ΤΣ πάντοτε βρίσκεται στο κέντρο της ζώνης.
2. Η ΤΣ αποτελείται από τρείς επί μέρους ταινίες. Δύο εξ αυτών είναι εκφυλισμένες (degenerate) στο k=0, ενώ το μέγιστο της 3ης βρίσκεται σε ελαφρώς χαμηλώτερη ενέργεια. Σύμφωνα με το μοντέλλο του σχεδόν ελεύθερου ηλεκτρονίου, η ενεργός μάζα είναι αντιστρόφως ανάλογη της καμπυλότητας των ταινιών. Επομένως, εκ των εκφυλισμένων

ταινιών, αυτή με την μεγαλύτερη καμπυλότητα ονομάζεται ταινία των ελαφρών οπών (light-hole band) ενώ αυτή με τη μικρότερη καμπυλότητα ονομάζεται ταινία βαρέων οπών (heavy-hole band). Τέλος, η τρίτη μη-εκφυλισμένη ταινία ονομάζεται spilt-off. Η ταινία splitt-off εμφανίζεται λόγω της αλληλεπίδρασης του spin του ηλεκτρονίου (από το σύστημα αναφοράς του ηλεκτρονίου) με το μαγνητικό πεδίο του πυρήνα. Το spin-orbit splitting αυξάνεται με τον ατομικό αριθμό Z. Η μάζα των φορέων συμβολίζεται με m_{lh}, m_{hh} και m_{so} για τις ταινίες ελαφρών, βαρέων οπών και την splitt-off, αντίστοιχα. Πρέπει να σημειωθεί ότι στο Si η ταινία splitt-off βρίσκεται μόνον 0.044eV κάτω από το ελάχιστο της ΤΣ, και στη θερμοκρασία δωματίου (όπου k_BT=0.025eV) μπορεί να συνεισφέρει σημαντικό αριθμό φορέων στη ΤΑ. Η ενεργός μάζα των φορέων μετράται με την τεχνική συντονισμού cyclotron.

3. Κοντά στο κέντρο της ζώνης, το σχήμα και η καμπυλότητα των τανιών είναι ουσιαστικά ανεξάρτητη του προσανατολισμού.



Σχήμα 2.2 : Διαγράμματα E-k κατά μήκος των διευθύνσεων <100> και <111> για τους ημιαγωγούς (α) Ge, (β) Si , (γ-δ) GaAs . (Η Ε μετράται ως προς την κορυφή της ΤΣ).

Ταινία αγωγιμότητας.

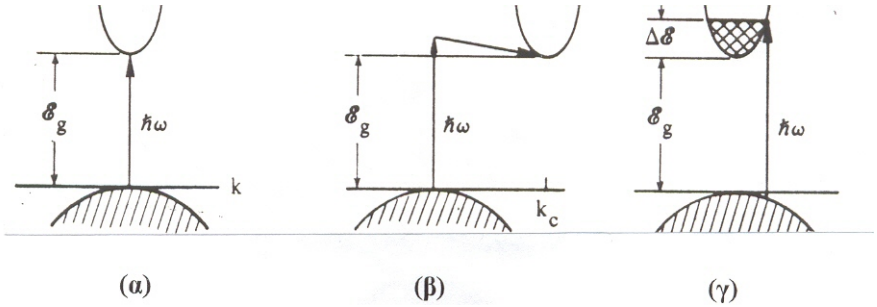
(1) Τα κύρια χαρακτηριστικά της ταινίας αγωγιμότητας (ΤΑ) στο Ge, Si και GaAs είναι παρόμοια μεταξύ τους. Η ΤΑ αποτελείται από επί μέρους τανίες που έχουν απόλυτα ελάχιστα που είναι εντοπισμένα, είτε στο κέντρο της ΖΒ (GaAs), είτε κατά μήκος μιάς των διευθύνσεων υψηλής συμμετρίας (Si, Ge).

(2) Στο Ge το ελάχιστο της ΤΑ απαντάται στο όριο της ΖΒ κατά μήκος της διεύθυνσης <111>. Συνολικά υπάρχουν οκτώ ισοδύναμα ελάχιστα της ΤΑ που αντιστοιχούν στις οκτώ ισοδύναμες διευθύνσεις <111>. Τα υπόλοιπα ελάχιστα της ΤΑ, που εμφανίζονται σε άλλες διευθύνσεις, μπορούμε να τα αγνοήσουμε αφού εμφανίζονται σε σημαντικά υψηλότερες ενέργειες από το ελάχιστο στο σημείο Γ και συνήθως έχουν μηδενικό πληθυσμό ηλεκτρονίων.

(3) Το απόλυτο ελάχιστο στο Si εμφανίζεται σε $k \cong 0.8(\pi/a)$ κατά μήκος της <100>. Συνολικά υπάρχουν έξι ισοδύναμα ελάχιστα που αντιστοιχούν στις 6 ισοδύναμες <100> διευθύνσεις. Οπως και στο Ge, μπορούμε να αγνοήσουμε τα υπόλοιπα ελάχιστα της ΤΑ.

(4) Το απόλυτο ελάχιστο της ΤΑ στο GaAs εμφανίζεται στο κέντρο της ΖΒ, ακριβώς επάνω από το μέγιστο της ΤΣ. Αυτή η σημαντική διαφορά στη δομή της ΤΑ του GaAs συνεπάγεται σημαντικές διαφορές στις ιδιότητές του, όπως θα συζητηθεί στην επόμενη παράγραφο. Επίσης, το ελάχιστο στο σημείο L κατά μήκος της <111>, βρίσκεται μόνο 0.29eV επάνω από το απόλυτο ελάχιστο (σημείο Γ) και σε υψηλές θερμοκρασίες έχει σημαντικό πληθυσμό ηλεκτρονίων που δεν είναι δυνατόν να αγνοηθεί (σε αντίθεση με αυτά που ισχύουν για τα Si και Ge). Η ενεργός μάζα των ηλεκτρονίων στη κοιλάδα L είναι $0.55m_o$, είναι δηλ. μεγαλύτερη από αυτή στη κοιλάδα Γ, όπου $m^*=0.067m_o$. Η μεταφορά ηλεκτρονίων από την κοιλάδα Γ στην L, που συμβαίνει όταν ο ημιαγωγός υποστεί την επίδραση ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου, αποτελεί τη βάση για τη φαινομενολογική ερμηνεία της λειτουργίας διατάξεων όπως η δίοδος Gunn. Πρέπει να σημειωθεί ότι η σχετική θέση των ακροτάτων των ΤΣ και ΤΑ αποτελεί ένα σημαντικό χαρακτηριστικό κάθε ημιαγωγού που επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητές του. Οι ημιαγωγοί που έχουν τις ακμές των ΤΑ και ΤΣ στα ίδια σημεία της ζώνης Brillouin (ΖΒ) ονομάζονται <u>ημιαγωγοί αμέσου χάσματος</u> (direct gap semiconductors, π.χ. GaAs), σε αντίθεση με τους <u>ημιαγωγούς εμμέσου (indirec) χάσματος</u> (π.χ. Si, Ge) που έχουν τα ακρότατα των ΤΑ και ΤΣ σε διαφορετικά σημεία της ΖΒ.

Η σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο τύπων χάσματος είναι ότι σε ημιαγωγό αμμέσου χάσματος η διέγερση ενός ηλεκτρονίου από την ακμή της ΤΣ στην ακμή της ΤΑ δεν απαιτεί αλλαγή στο **k** (κατακόρυφη μετάπτωση). Αντίθετα σε ημιαγωγό εμμέσου χάσματος, όπως στο Si, η διέγερση ηλεκτρονίου από το μέγιστο της ΤΣ στο ελάχιστο της ΤΑ (που βρίσκονται σε διαφορετικά **k**) απαιτεί αλλαγή στο **k** που επιτυγχάνεται με τη συμμετοχή ενός φωνονίου, όπως φαίνεται ποιοτικά στο Σχήμα 2.3. Εαν λάβουμε υπ' όψιν ότι η ορμή ενός ηλεκτρονίου (με κυματοδιάνυσμα **k**) στο πλέγμα είναι h/**k**, και $k \cong \pi/a \cong 1Å^{-1}$, ενώ η ορμή ενός φωτονίου στο ορατό είναι πολύ μικρή ($\lambda^{-1} \cong 10^{-4}Å^{-1}$ και $p=E/c=h/\lambda$), διαπιστώνουμε ότι η συμμετοχή του φωνονίου είναι απαραίτητη προκειμένου να διατηρηθεί η ορμή του ηλεκτρονίου που εκτελεί τη μετάπτωση από την ΤΣ στην ΤΑ. Στη περίπτωση αυτή ισχύει $\hbar/\omega = E_g+\hbar/\omega_{vib}$, όπου ω_{vib} είναι η συχνότητα της δόνησης του πλέγματος με $\mathbf{k}_{vib} \cong \mathbf{k}_c$, όπου $\mathbf{k}_c$ είναι το κυματοδιάνυσμα της ακμής της ΤΑ.



Σχήμα 2.3 : Οπτική διέγερση ενός ηλεκτρονίου σε (α) ημιαγωγό αμμέσου χάσματος, (β) ημιαγωγό με έμμεσο χάσμα και (γ) ημιαγωγό με μερικώς γεμάτη την ΤΑ.

Τέλος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.3(γ) όταν στην ΤΑ ημιαγωγού αμμέσου χάσματος υπάρχουν κατηλειμμένες στάθμες, τότε το ενεργειακό χάσμα εμφανίζεται να αυξάνεται με τη συγκέντρωση των προσμείξεων. Το φαινόμενο που παρατηρήθηκε το 1954 εμφανίζεται για υψηλές συγκεντρώσεις δοτών και ονομάζεται φαινόμενο Burstein-Moss.

Το χάσμα των ημιαγωγών μπορεί να μετρηθεί με φασματοσκοπία απορρόφησης φωτονίων. Οταν τα φωτόνια έχουν ενέργεια $\hbar\omega<E_g$ δεν απορροφώνται. Οταν όμως αυξηθεί η συχνότητα, και για $\hbar\omega>E_g$, τα φωτόνια έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να διεγείρουν φορείς από την ΤΣ στη ΤΑ και επομένως ο ημιαγωγός αρχίζει να απορροφά έντονα. Με τον τρόπο αυτό μπορεί να προσδιοριστεί το χάσμα ημιαγωγών με άμμεσο χάσμα, όπου οι μεταπτώσεις είναι κατακόρυφες στον χώρο των k. Οταν το χάσμα είναι έμμεσο, τότε η απορρόφηση γίνεται με συμμετοχή φωνονίου και επομένως $E_g=\hbar\omega - \hbar\omega_{vib}$, όπου ω_{vib} είναι η συχνότητα του φωνονίου. Η ενέργεια του φωνονίου είναι της τάξης των εκατοστών του eV και επομένως η συμμετοχή των φωνονίων στη μέτρηση του χάσματος είναι σημαντική μόνον όταν το χάσμα είναι πολύ μικρό.

2.2 Μεταβολή του χάσματος με τη θερμοκρασία και την πίεση.

Η μεταβολή του χάσματος με τη θερμοκρασία περιγράφεται ικανοποιητικά από την εμπειρική σχέση του Varshni (1967) :

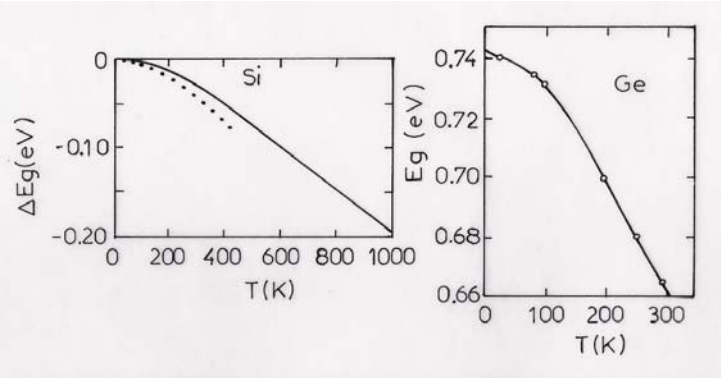
$$E_g = E_{go} - \frac{aT^2}{b+T} \qquad (2.1)$$

όπου E_{go} είναι η τιμή του χάσματος για T=0K και α και β είναι σταθερές που υπολογίζονται από τη προσμείωση πειραματικών δεδομένων. Οι μεταβολές του E_g λόγω θερμοκρασίας οφείλονται στις επαγόμενες μεταβολές των πλεγματικών σταθερών και της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου-φωνονίου. Στη θερμοκρασία δωματίου (300K) το χάσμα των ημιαγωγών Si, Ge, GaAs έχει την τιμή : E_g(Si) =1.12eV, E_g(Ge) = 0.66eV, E_g(GaAs)=1.42eV.

Το χάσμα μεταβάλεται και λόγω εφαρμογής εξωτερικής πίεσης λόγω μεταβολών της πλεγματικής σταθεράς που προκαλούν μία σειρά από αλλαγές που περιλαμβάνουν : (1) πυκνότητα καταστάσεων και τις επαγόμενες αλλαγές στην ενεργό μάζα, (2) την ενέργεια ηλεκτρονικών επιπέδων, (3) τη συχνότητα πλάσματος, (4) τη συχνότητα φωνονίων επειδή το πλέγμα "σκληραίνει" (αναρμονικότητα των ταλαντώσεων), (5) το στοιχείο πίνακος που εξαρτάται από το 1/α, όπου α η πλεγματική σταθερά κυβικού κρυστάλλου. Η συνολική μεταβολή του χάσματος λόγω μεταβολλών της θερμοκρασίας και της πίεσης δίνονται από σχέση της μορφής:

$$\Delta E_g = \left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial E_g}{\partial p}\right)\Delta p \qquad (2.2)$$

Η μεταβολή του χάσματος λόγω πίεσης δεν μπορεί να περιγραφεί από μια γραμμική σχέση επειδή οι διαφορετικές ταινίες χαρακτηρίζονται από διαφορετικούς συντελεστές με το ίδιο ή διαφορετικό πρόσημο. Η μεταβολή του χάσματος των ημιαγωγών Si και Ge συναρτήσει τη θερμοκρασίας φαίνονται στα Σχήματα 2.4 και 2.5, αντίστοιχα.



***Σχήματα 2.4 (αριστερά) & 2.5* (δεξιά)** : Μεταβολή του χάσματος του Si και του Ge συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στο Si η τιμή του εμμέσου χάσματος στους Ο Κ και 300Κ είναι 1,169 και 1,10eV, αντίστοιχα. Η συνεχής καμπύλη αντιστοιχεί σε θεωρητικό υπολογισμό ενώ η στικτή γραμμή και οι κύκλοι αντιστοιχούν σε πειραματικά δεδομένα.

3. Πυκνότητα φορέων σε ενδογενείς ημιαγωγούς.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα σ ενός ημιαγωγού, στην οποία συμβάλλουν ηλεκτρόνια και οπές, δίνεται από τη σχέση :

$$\sigma = |e|(n\mu_n + p\mu_p) \qquad (3.1)$$

όπου n και p είναι οι συγκεντρώσεις των ηλεκτρονίων και οπών (cm^{-3}) ενώ μ_n και μ_p είναι οι αντίστοιχες ευκινησίες. Στην εξίσωση (3.1) αγνοείται η ενεργειακή εξάρτηση (**k**) των ευκινησιών επειδή η μελέτη περιορίζεται στην παραβολική περιοχή των ταινιών (περιοχή ισχύος της προσέγγισης της ενεργού μάζας) όπου οι m_n^* και m_p^* είναι σταθερές. Σε αντίθεση με τα μέταλλα, η αγωγιμότητα των ημιαγωγών παρουσιάζει σημαντική εξάρτηση από τη θερμοκρασία λόγω θερμικής διέγερσης φορέων από την ΤΣ στην ΤΑ, που επάγεται μεταβολή των συγκεντρώσεων n και p.

Στους ενδογενείς ημιαγωγούς οι ελεύθεροι φορείς προκύπτουν μόνον από διεγέρσεις φορέων από την ΤΣ στην ΤΑ και υπακούουν σε στατιστική Fermi. Επομένως:

$$n = \int_{E_C}^{E_{top}} D_C(E) f(E,T) dE \text{ και } p = \int_{E_{bot}}^{E_V} D_V(E)[1 - f(E,T)] dE \qquad (3.2)$$

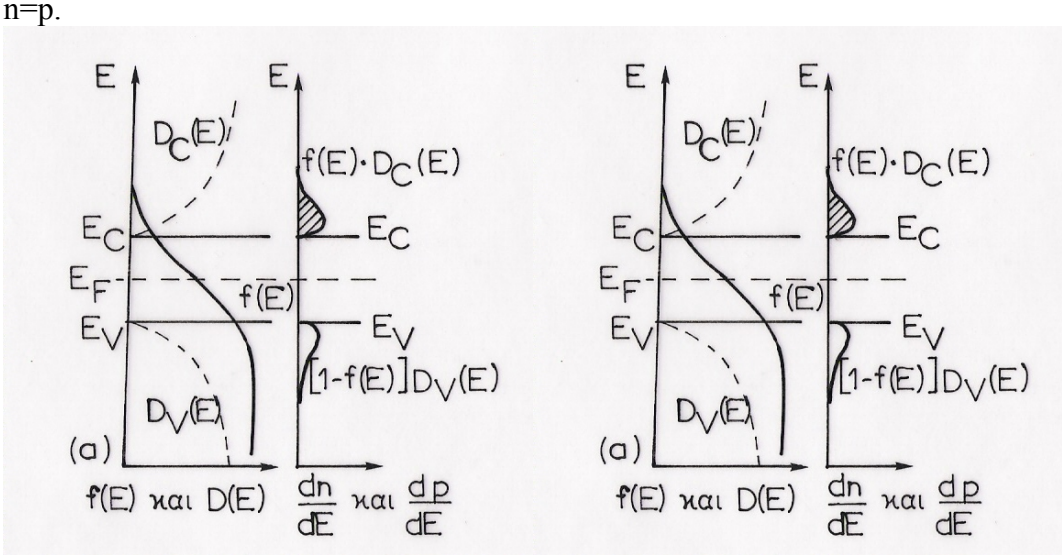
όπου $D_C(E)$ και $D_V(E)$ είναι οι πυκνότητες καταστάσεων στις ταινίες αγωγιμότητας (ΤΑ) και σθένους αντίστοιχα και στην παραβολική προσέγγιση (m^*=σταθερή) δίνονται από τις σχέσεις :

$$D_C(E) = \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{2\pi\hbar^3}\sqrt{E - E_C} \text{ για } E>E_c, \; D_V(E) = \frac{(2m_p^*)^{3/2}}{2\pi\hbar^3}\sqrt{E_V - E} \text{ για } E<E_v \qquad (3.3)$$

Επειδή η συνάρτηση Fermi μεταβάλλεται ταχέως, ισχύει η προσέγγιση $E_{top}\to\infty$ και $E_{bot}\to-\infty$ και επομένως οι σχέσεις (3.2) μετασχηματίζονται στις :

$$n = \int_{E_C}^{\infty} D_C(E) f(E,T) dE \text{ και } p = \int_{-\infty}^{E_V} D_V(E)[1 - f(E,T)] dE \qquad (3.4)$$

Σε έναν ενδογενή ημιαγωγό όλα τα ελεύθερα ηλεκτρόνια της ΤΑ προέρχονται από την ΤΣ μέσω ηλεκτρονικών διεγέρσεων και επομένως n=p. Στο Σχήμα 3.1α φαίνεται η συνάρτηση Fermi f(E), οι πυκνότητες καταστάσεων $D_c(E)$ και $D_v(E)$ και η συγκέντρωση ηλεκτρονίων και οπών για ημιαγωγούς με $m_n^* = m_p^*$ (Σχ.3.1α) και $m_n^* \neq m_p^*$ (Σχήμα 3.1β). Οπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1α, όταν $m_n^* \neq m_p^*$ (και $D_C(E) \neq D_V(E)$) η E_F μετακινείται μέσα στο χάσμα έτσι ώστε n=p.



Σχήμα 3.1α : Η συνάρτηση Fermi f(E), πυκνότητα καταστάσεων D(E) και συγκεντρώσεις ηλεκρονίων (n) και οπών (p) στις ΤΣ και ΤΑ για την περίπτωση ημαιγωγού με ίσες πυκνότητες καταστάσεων στις ΤΣ και ΤΑ. Το επίπεδο Fermi βρίσκεται στο μέσον του χάσματος.

Σχήμα 3.1β : Η συνάρτηση Fermi f(E), πυκνότητα καταστάσεων D(E) και συγκεντρώσεις ηλεκρονίων (n) και οπών (p) στις ΤΣ και ΤΑ για την περίπτωση ημαιγωγού με άνισες πυκνότητες καταστάσεων στις ΤΣ και ΤΑ. Επειδή πρέπει n=p, το επίπεδο Fermi δεν βρίσκεται πλέον στο μέσον του χάσματος και η θέση του εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

3.1 Ενεργός μάζα πυκνότητας καταστάσεων (density of states effective mass).

Ενας εναλλακτικός τρόπος περιγραφής της δομής των ταινιών των ημιαγωγών γίνεται με τη κατασκευή τρισδιάστατων διαγραμμάτων τα οποία περιγράφουν όλες τις επιτρεπτές τιμές του **k** για δεδομένη ενέργεια E, που επιλέγεται έτσι ώστε να αντιστοιχεί σε κατηλειμένες στάθμες, δηλ. $E \leq E_v$ και $E \geq E_C$. Οι επιτρεπτές τιμές του **k** συνιστούν επιφάνειες στο χώρο των κυματοδιανυσμάτων, που ονομάζονται <u>επιφάνειες σταθερής ενέργειας</u>. Στην γενική περίπτωση, οι επιφάνειες σταθερής ενέργειας στην ΤΑ μπορούν να περιγραφούν από ένα ελλειψοειδές με τρεις διαφορετικούς άξονες, δηλαδή τρείς διαφορετικές καμπυλότητες και επομένως τρείς διαφορετικές ενεργούς μάζες (effective masses) κατά τη διεύθυνση των κυρίων αξόνων

$$m_n^* = \sqrt[3]{m_1 m_2 m_3} \qquad \textbf{(3.5)}$$

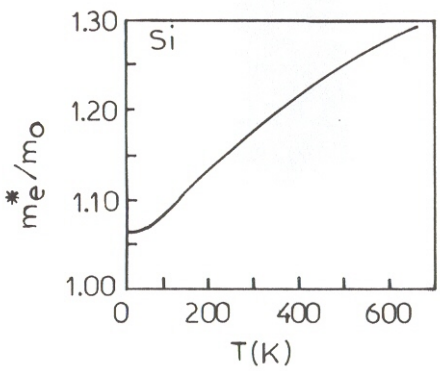
Οι επιφάνειες σταθερής ενέργειας κυβικών ημιαγωγών περιγράφονται από ελλειψοειδή εκ περιστροφής με $m_3=m_l$ (διαμήκης ενεργός μάζα) και $m_1=m_2=m_t$ (εγκάρσια διαμήκης μάζα σε διεύθυνση κάθετη προς τον κύριο άξονα). Εάν υπάρχουν περισσότερα από ένα ελλειψοειδή με την ίδια ενέργεια (π.χ. 6 στο Si, 8 στο Ge) εισάγεται μία σταθερά εκφυλισμού ν_D και η Σχέση 3.5 μετασχηματίζεται στην

$$m_n^* = \nu_D^{2/3}\left(m_l m_t^2\right)^{1/3} \qquad \textbf{(3.6)}$$

Στην ταινία σθένους, όπου οι ταινίες έχουν σφαιρική συμμετρία στη περιοχή του μεγίστου, αρκεί μία μάζα για την περιγραφή των ταινιών. Η κατανομή των οπών μεταξύ των ταινιών ελαφρών και βαρέων οπών είναι ανάλογη της πυκνότητας καταστάσεων :

$$N_{Vl} = 2\left(\frac{m_{pl}kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \quad \text{και} \quad N_{Vh} = 2\left(\frac{m_{ph}kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \qquad \textbf{(3.7)}$$

Επειδή η συνολική πυκνότητα καταστάσεων N_V είναι το άθροισμα των N_{Vl} και N_{Vh} (αγνοείται η ταινία splitt-off) εισάγεται η ενεργός μάζα πυκνότητας καταστάσεων m_p^* για τις οπές $m_p^{3/2} = m_{pl}^{3/2} + m_{ph}^{3/2}$. Οι τιμές των m_n^* και m_p^* αυξάνονται με τη θερμοκρασία επειδή γεμίζουν καταστάσεις σε υψηλότερες ενέργειες όπου η E(k) έχει μικρότερη καμπυλότητα. Η μεταβολή των m_n^* και m_p^* για το Si, συναρτήσει της θερμοκρασίας, φαίνονται στο Σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.2: Ενεργός μάζα πυκνότητας καταστάσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα ηλεκτρόνια στο Si. Μεταξύ των οπών, η m_{hh} παίρνει τιμές μεταξύ των 0.55 και $1.2m_o$ όταν η θερμοκρασία μεταβάλλεται από τους 0K έως τους 600K. Οι m_{lh} και m_{so} μεταβάλλονται ελάχιστα σε αυτή την περιοχή θερμοκρασιών.

Σε θερμοκρασία δωματίου, όπου το εύρος 2kT της συνάρτησης Fermi είναι μικρό σε σύγκριση με το χάσμα (≅1eV), και για $E>E_C$ ή $E<E_V$, η συνάρτηση Fermi f(E,T) προσεγγίζεται από στατιστική Boltzmann:

$$\frac{1}{\exp[(E-E_F)/kT]+1} \cong \exp\left(-\frac{E-E_F}{kT}\right) \ll 1 \text{ για } E-E_F \gg 2kT \qquad (3.8)$$

Από τις σχέσεις (3.3) και (3.4) προκύπτει ότι η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων n στην ΤΑ δίνεται από τη σχέση

$$n = \frac{\left(2m_n^*\right)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} e^{E_F/kT} \int_{E_C}^{\infty} \sqrt{E-E_C} \cdot e^{-E/kT} dE \qquad (3.9)$$

Αν κάνουμε την αντικατάσταση $X_C = (E-E_C)/kT$ προκύπτει

$$n = \frac{\left(2m_n^*\right)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} (kT)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_C-E_F}{kT}\right) \int_0^{\infty} X_C^{1/2} e^{-X_C} dX_C \qquad (3.10)$$

και επομένως $n = 2 \cdot \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT} \right) = N_{eff}^C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT} \right)$ (3.11α)

Τελείως ανάλογα προκύπτει ότι η συγκέντρωση p των οπών είναι :

$$p = 2 \cdot \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_V - E_F}{kT} \right) = N_{eff}^V \exp\left(\frac{E_V - E_F}{kT} \right) \quad (3.11\beta)$$

Οι παράγοντες N_{eff}^C και N_{eff}^V ονομάζονται **ενεργοί πυκνότητες καταστάσεων** (effective density of states) στην ΤΑ και ΤΣ, αντίστοιχα. Χρησιμοποιώντας την N_{eff}^C η ΤΑ προσεγγίζεται από ένα ενεργειακό επίπεδο, E_C (δηλαδή το ακρότατο της ΤΑ) με πυκνότητα καταστάσεων N_{eff}^C. Τα αντίστοιχα ισχύουν και για την N_{eff}^V και την ΤΣ. Οι πυκνότητες κατάληψης n και p των ΤΑ και ΤΣ προσδιορίζονται από τον παράγοντα Boltzmann (η ενέργεια μετράται από την E_F). Η ανωτέρω θεώρηση ισχύει για μη-εκφυλισμένους ημιαγωγούς (τυπικές συγκεντρώσεις φορέων στην περιοχή 10^{13}-10^{17}cm^{-3}).

Από τις σχέσεις 3.11 προκύπτει η γενική σχέση:

$$n \cdot p = N_{eff}^C N_{eff}^V e^{-E_g/kT} = 4\left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2} \right)\left(m_n^* m_p^* \right)^{3/2} e^{-E_g/kT} \quad (3.12)$$

από την οποία φαίνεται ότι σε ένα ημιαγωγό που χαρακτηρίζεται πλήρως από την τιμή του χάσματος και τις ενεργούς μάζες ηλεκτρονίων και οπών, οι συγκεντρώσεις n και p μεταβάλλονται συναρτήσει της θερμοκρασίας σύμφωνα με τον νόμο δράσης μαζών (law of mass action). Σε ενδογενή ημιαγωγό οι ενδογενείς συγκεντρώσεις ηλεκτρονίων και οπών δίνονται από τη σχέση

$$n_i = p_i = \sqrt{N_{eff}^C N_{eff}^V} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT} \right) = 2\left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \left(m_n^* m_p^* \right)^{3/4} e^{-E_g/2kT} \quad (3.13)$$

Οι τιμές του χάσματος και της ενδογενούς συγκέντρωσης φορέων στους 300K για τους ημιαγωγούς Si, Ge και GaAs είναι : E_g(Ge)=0.67 eV, n_i(Ge)=2.4x10^{13}cm^{-3}, E_g(Si)=1.1 eV, n_i(Ge)=1.5x10^{10}cm^{-3}, E_g(GaAs)=1.43 eV, n_i(GaAs)=5x10^{7}cm^{-3}.

Σύμφωνα με τις σχέσεις 3.11 το επίπεδο Fermi καταλαμβάνει τη θέση που εγγυάται ουδετερότητα φορτίου, δηλαδή:

$$n = p = N_{eff}^C e^{-E_C/kT} e^{E_F/kT} = N_{eff}^V e^{E_V/kT} e^{-E_F/kT} \quad (3.14)$$

$$e^{2E_F/kT} = \frac{N_{eff}^V}{N_{eff}^C} e^{(E_V + E_C)/kT} \quad (3.15)$$

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_{eff}^V}{N_{eff}^C} \right) = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{3}{4} kT \ln\left(\frac{m_p^*}{m_n^*} \right) \quad (3.16)$$

Από τη σχέση 3.16 προκύπτει ότι όταν οι $N_{eff}^V = N_{eff}^C$ και $m_n^* = m_p^*$ (δηλαδή οι ΤΣ και ΤΑ έχουν την ίδια καμπυλότητα) τότε το επίπεδο Fermi σε ενδογενή ημιαγωγό βρίσκεται στο

μέσον του χάσματος για όλες τις θερμοκρασίες. Οταν όμως $N_{eff}^{V} \neq N_{eff}^{C}$ τότε η συνάρτηση Fermi μετατοπίζεται ως προς τα ακρότατα E_C και E_V των ταινιών και το επίπεδο Fermi παρουσιάζει ασθενική εξάρτηση από τη θερμοκρασία που περιγράφεται από τη Σχέση 3.16.

3.2 Ημιαγωγοί με προσμείξεις.

Οι αρχικές πειραματικές μελέτες των ημιαγωγών ήταν εξαιρετκά δύσκολες λόγω της μη-επαναληψιμότητας των πειραματικών αποτελεσμάτων. Σήμερα γνωρίζουμε ότι αυτό οφείλετο στην τυχαία εισαγωγή προσμείξεων κατά την διάρκεια της ανάπτυξης, λόγω ατελειών της μεθόδου ανάπτυξης. Η συστηματική μελέτη των ημιαγωγών άρχισε όταν επιτεύχθηκε η ανάπτυξη πολύ καθαρών ημιαγωγών και έτσι η εισαγωγή των προσμείξεων ήταν πλέον αυστηρά ελεγχόμενη (π.χ. σήμερα το Ge παρασκευάζεται με καθαρότητα υψηλώτερη του 1 ατόμου πρόσμειξης ανά 10^{12} άτομα Ge).

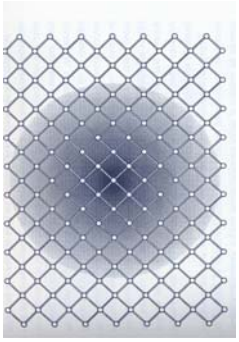
Για να περιγράψουμε την συμπεριφορά των ημιαγωγών με προσμείξεις, που ονομάζονται και <u>εξωγενείς</u> ημιαγωγοί, θα χρησιμοποιήσουμε σαν παράδειγμα το Ge με προσμείξεις As και B. Εστω λοιπόν κρύσταλλος Ge, που έχει σθένος 4, με προοσμείξεις As, που έχουν σθένος 5 και βρίσκονται σε θέση αντικατάστασης (substitutional). Τα 4 απο τα 5 ηλεκτρόνια σθένους του As σχηματίζουν δεσμούς με τα άτομα του πλέγματος του Ge ενώ το 5° ηλεκτρόνιο δεν μπορεί να συμμετέχει σε δεσμό. Η ενέργεια σύνδεσης του $5^{ου}$ ηλεκτρονίου μπορεί να εκτιμηθεί χρησιμοποιώντας το πρότυπο του Bohr για το άτομο του υδρογόνου, το οποίο όμως πρέπει να τροποποιηθεί κατάλληλα. Δηλαδή, θεωρούμε ότι το άτομο της πρόσμειξης - που βρίσκεται σε θέση αντικατάστασης και είναι θετικά φορτισμένο- και το 5° ηλεκτρόνιο σχηματίζουν ένα ψευδο-άτομο υδρογόνου (ζεύγος As^{+}- e), στο οποίο όμως το ηλεκτρόνιο : (1) έχει μάζα ίση με την ενεργό του μάζα (m^*) και (2) υφίσταται διηλεκτρική θωράκηση (dielectric screening) από την διηλεκτρική σταθερά ε_r=16 του Ge. Επομένως η ενέργεια ιονισμού του ηλεκτρονίου της πρόσμειξης δίδεται από την σχέση :

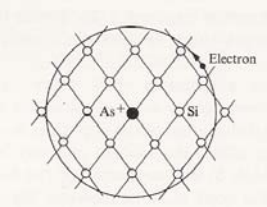
$$E = \frac{e^4 m^*}{2(4\pi\varepsilon_r\varepsilon_o\hbar)^2} \qquad (3.17)$$

δηλαδή, θα είναι μικρότερη αυτής που αντιστοιχεί στο άτομο του υδρογόνου κατά τον παράγοντα [ε_r^2 (m^*/m)] και στη συγκεκριμένη περίπτωση ισούται με E=0.013eV. Αρα, η θερμική ενέργεια του περιβάλλοντος αρκεί για να διεγείρει αυτό το ηλεκτρόνιο στην ΤΑ. Επίσης η ακτίνα του τροχιακού

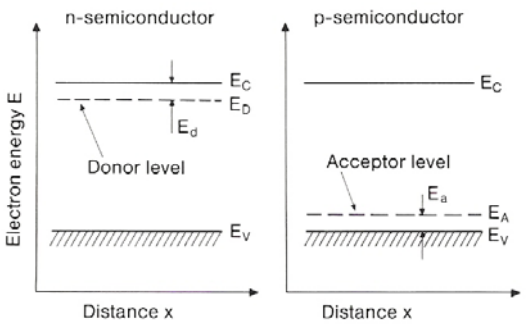
$$r = \frac{4\pi\varepsilon_o\varepsilon_r\hbar^2}{m^* q^2} \qquad (3.18)$$

θα είναι μεγαλύτερη από αυτή που αντιστοιχεί στο άτομο του υδρογόνου κατά τον παράγοντα ε_r. Δηλαδή, το 5° ηλεκτρόνιο δεν θα είναι εντοπισμένο στο άτομο του δότη αλλά θα βρίσκεται σε τροχιακό που καλύπτει πολλά άτομα του μητρικού πλέγματος (Σχήμα 3.3). Τυπική τιμή του r είναι τα 50Å. Επομένως, προσμείξεις με σθένος μεγαλύτερο από το μητρικό πλέγμα έχουν τα επί πλέον ηλεκτρόνια ασθενώς συνδεδεμένα σε ενεργειακές στάθμες που βρίσκονται μέσα στο χάσμα και απέχουν ελάχιστα από τον πυθμένα της ΤΣ (Σχήμα 3.4). Οι προσμείξεις που αποδίδουν ηλεκτρόνια στην ΤΑ του μητρικού πλέγματος ονομάζονται <u>δότες</u> (donors) και ο <u>ημιαγωγός ονομάζεται τύπου n</u>.





Σχήμα 3.3 : Το επί πλέον ηλεκτρόνιο σε άτομο δότη είναι χαλαρά συνδεδεμένο και βρίσκεται σε τροχιακό μεγάλης ακτίνας.

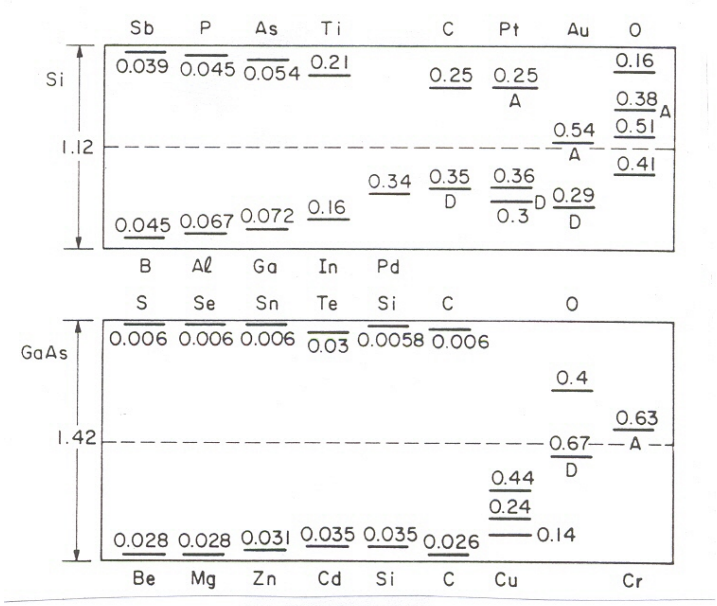


Σχήμα 3.4 : Οι δότες και οι αποδέκτες εισάγουν καταστάσεις στο χάσμα οι οποίες βρίσκονται κοντά στα ακρότατα των ΤΑ και ΤΑ, αντίστοιχα. Με E_d και E_a συμβολίζονται οι ενέργειες ιονισμού των δοτών και αποδεκτών, αντίστοιχα.

Ας θεωρήσουμε τώρα Ge με προσμείξεις B που έχει σθένος 3 και επομένως μπορεί να σχηματίσει μόνον τους 3 απο τους 4 δεσμούς που απαιτούνται από το πλέγμα του Ge. Αφού η δομή των ταινιών καθορίζεται από το μητρικό πλέγμα, η παρουσία του B συνεπάγεται ότι η ΤΣ έχει ένα ηλεκτρόνιο λιγώτερο, δηλαδή έχει μία θετική οπή που είναι δεσμευμένη στο άτομο του B. Ισοδύναμα μπορούμε να θεωρήσουμε ότι έχουμε το σχηματισμό ιόντος B^-, με τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από το Ge στο B ή ισοδύναμα τη μεταφορά της οπής από το B στο Ge. Δηλαδή η οπή πλέον είναι ελεύθερη να κινηθεί στο πλέγμα του Ge, ανήκει στην ΤΣ και συνιστά έναν ευκίνητο φορέα φορτίου. Τα άτομα προσμείξεων με σθένος μικρότερο από τα άτομα του μητρικού πλέγματος ονομάζονται <u>αποδέκτες</u> (acceptors) και ο <u>ημιαγωγός ονομάζεται τύπου p</u>. Σε αναλογία με τα όσα ισχύουν για τους δότες, η ενέργεια ιονισμού των αποδεκτών είναι πολύ μικρή σε σύγκριση με το χάσμα (π.χ. αυτή του B στο Ge είναι 10meV) και επομένως εισάγουν στάθμες μέσα στο χάσμα, που βρίσκονται πολύ κοντά στην κορυφή της ΤΣ.

Στο Σχήμα 3.5 φαίνονται οι ενέργειες ιονισμού των πλέον κοινών προσμείξεων στους ημιαγωγούς Ge, Si και GaAs. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι στάθμες που βρίσκονται υψηλώτερα από το μέσον του χάσματος μετρώνται ως προς την E_c και έχουν χαρακτήρα δότη ενώ αυτές που βρίσκονται χαμηλώτερα από το μέσον του χάσματος μετρώνται ως προς την E_v και έχουν χαρακτήρα αποδέκτη. Υπάρχουν όμως και προσμείξεις οι οποίες εισάγουν "βαθιές" καταστάσεις στο χάσμα (deep states), δηλαδή : (1) δότες που εμφανίζονται πιό κοντά στην ΤΣ (στο σχήμα συμβολίζονται με D), και (2) αποδέκτες που εισάγουν στάθμες κοντά στην ΤΑ (στο σχήμα συμβολίζονται με A).

Το υδρογονικό πρότυπο ισχύει για τα άτομα των προσμείξεων που είναι απλά ιονισμένα. Οταν το άτομο της πρόσμειξης μπορεί να αποδώσει δύο φορείς, π.χ. S στο Si, τότε εισάγει δύο διαφορετικές στάθμες στο χάσμα, μία κοντά στην ακμή της ταινίας αγωγιμότητας (shallow level) που αντιστοιχεί σε απλό ιονισμό, και μία βαθειά που αντιστοιχεί στον ιονισμό του 2ου ηλεκτρονίου. Στη δεύτερη περίπτωση η ενέργεια ιονισμού είναι μεγαλύτερη αυτής που δίδεται απο την σχέση **(3.17)** κατά τον παράγοντα $Z^2 = 4$.



Σχήμα 3.5 : Πειραματικές τιμές της ενέργειας ιονισμού των συνηθέστερων προσμείξεων στους ημιαγωγούς Si και GaAs.

3.3 Πυκνότητα φορέων σε ημιαγωγούς με προσμείξεις.

Σε ημιαγωγό με προσμείξεις τύπου n τα ηλεκτρόνια στην ΤΑ προέρχονται είτε από την ΤΣ είτε από τον ιονισμό δοτών. Αντίστοιχα, μία οπή στην ΤΣ αντιστοιχεί είτε σε ένα ηλεκτρόνια στην ΤΑ είτε σε ένα αρνητικά φορτισμένο άτομο αποδέκτη. Όταν ο ημιαγωγός δεν είναι εκφυλισμένος, η κατάληψη των ΤΑ και ΤΣ περιγράφεται από τη στατιστική Boltzmann, ισχύουν δηλαδή οι σχέσεις 3.11. Επομένως ισχύει και πάλι ο νόμος δράσης μαζών και

$$n \cdot p = N_{eff}^{C} N_{eff}^{V} e^{-E_g / kT} \tag{3.12}$$

Στους ημιαγωγούς με προσμείξεις η θέση του επιπέδου Fermi E_F διέπεται από την συνθήκη ηλεκτρικής ουδετερότητας η οποία λαμβάνει υπ' όψιν της και το φορτίο των προσμείξεων. Ισχύουν οι σχέσεις :

$$\begin{aligned} N_D &= N_D^o + N_D^+ \\ N_A &= N_A^o + N_A^- \end{aligned} \tag{3.19}$$

όπου N_D και N_A είναι οι συνολικές πυκνότητες δοτών και αποδεκτών, N_D^o και N_A^o είναι η πυκνότητα των ουδετέρων (μη-ιονισμένων) ατόμων προσμείξεων και N_D^+ και N_A^- είναι η πυκνότητα των ιονισμένων δοτών και αποδεκτών που είναι θετικά και αρνητικά φορτισμένοι, αντίστοιχα. Σε ομογενή ημιαγωγό πρέπει να ισχύει η συνθήκη ουδετερότητας φορτίου

$$n + N_A^- = p + N_D^+ \tag{3.20}$$

Για τυπικές συγκεντρώσεις προσμείξεων σε μη-εκφυλισμένο ημιαγωγό, στην περιοχή 10^{13}-10^{17}cm^{-3}, η κατάληψη των δοτών από ηλεκτρόνια (n_D) και των αποδεκτών από οπές (p_A) δίνεται από τις σχέσεις :

$$n_D = N_D^o = N_D \{1 + \exp[(E_D - E_F)/kT]\}^{-1} \tag{3.21}$$

$$p_A = N_A^o = N_A \{1 + \exp[(E_F - E_A)/kT]\}^{-1} \tag{3.22}$$

Η γενική περίπτωση στην οποία συνυπάρχουν δότες και αποδέκτες περιγράφεται από αριθμητικές μεθόδους. Στην απλούστερη περίπτωση ημιαγωγού τύπου n (χωρίς προσμείξεις αποδεκτών) η συγκέντρωση των φορέων δίδεται από τη σχέση :

$$n = N_D^+ + p = N_{eff}^C e^{-(E_C - E_F)/kT} \qquad (3.23)$$

Αν υποθέσουμε ότι $N_D^+ >> n_i$ ($np=n_i^2$) η σχέση 3.23 μετασχηματίζεται στην

$$n \cong N_D^+ = N_D - N_D^o \qquad (3.24)$$

και χρησιμοποιώντας τη σχέση 3.21

$$n \cong N_D\left(1 - \frac{1}{1+\exp[(E_D - E_F)/kT]}\right) \qquad (3.25)$$

όπου E_D το ενεργειακό επίπεδο του δότη. Χρησιμοποιώντας τη σχέση 3.11α η E_F μπορεί να εκφραστεί ως εξής :

$$e^{E_F/kT} = \frac{n}{N_{eff}^C} e^{E_C/kT}$$ και επομένως

$$n \cong \frac{N_D}{1 + e^{E_d/kT}\left(n/N_{eff}^C\right)}$$ ή (3.26)

$$n + \frac{n^2}{N_{eff}^C} \cdot e^{E_d/kT} \cong N_D \qquad (3.27)$$

όπου $E_d=E_C-E_D$ είναι η ενέργεια ενεργοποίησης για την απόδοση του ηλεκτρονίου το δότη στην ΤΑ.

Οριακές πριπτώσεις-Επίδραση της θερμοκρασίας.

(1) <u>Περιοχή freeze-out</u> : Σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, μεγάλος αριθμός των ατόμων του δότη δεν είναι ιονισμένα (οι φορείς είναι "παγωμένοι" στο άτομο του δότη) και επομένως ισχύει η προσέγγιση :

$$4\left(\frac{N_D}{N_{eff}^C}\right) \cdot e^{E_d/kT} >> 1 \qquad (3.28)$$

Επομένως η σχέση 3.28 που δίνει τη συγκέντρωση των φορέων μετασχηματίζεται ως εξής : $n \cong \sqrt{N_D N_{eff}^C} \cdot e^{-E_d/2kT}$ (3.29)

Στη περιοχή freeze-out η συγκέντρωση των φορέων μεταβάλλεται εκθετικά με τη θερμοκρασία.

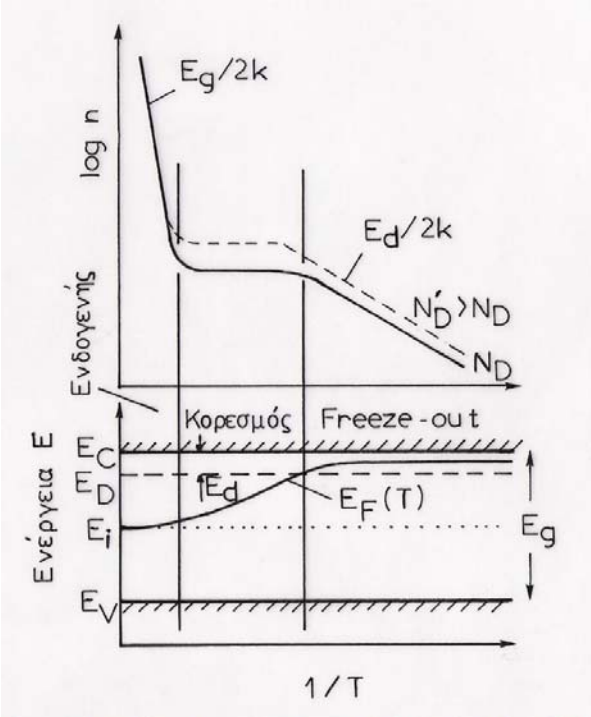
(2) <u>Περιοχή κορεσμού</u> : Στην περιοχή θερμοκρασιών όπου

$$4\left(\frac{N_D}{N_{eff}^C}\right) \cdot e^{E_d/kT} << 1 \qquad (3.30)$$

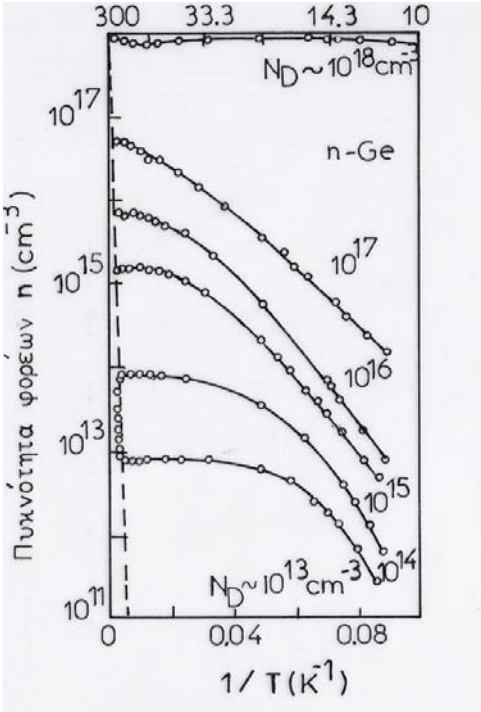
όλοι οι δότες έχουν ιονιστεί ενώ σε πρώτη προσέγγιση αγνοείται η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων που διεγείρονται στην ΤΣ από την ΤΑ. Επομένως η συγκέντρωση των φορέων είναι σταθερή και ίση προς τη συγκέντρωση των δοτών : $n=N_D$.

(3) <u>Ενδογενής περιοχή</u> : Σε υψηλές θερμοκρασίες η συγκέντρωση των φορέων που διεγείρονται από την ΤΣ αυξάνεται και υπερβαίνει την ηλεκτρονική πυκνότητα που οφείλεται στους δότες. Σε αυτή την περιοχή θερμοκρασιών ο ημιαγωγός συμπεριφέρεται σαν ενδογενής.

Οι μεταβολές της συγκέντρωσης των φορέων n συναρτήσει της θερμοκρασίας T και οι αντίστοιχες μεταβολές της θέσης του επιπέδου Fermi φαίνονται στο Σχήμα 3.6. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι σε Si με προσμείξεις P (τύπου n) και συγκέντρωση $3x10^{14}cm^{-3}$, η περιοχή κορεσμού εκτείνεται από τους 45K έως τους 500K, δηλ. σε θερμοκρασία δωματίου (και στη θερμοκρασία λειτουργίας των διατάξεων) όλοι οι δότες είναι ιονισμένοι. Η μεταβολή του n σε Ge με N_D στην περιοχή 10^{13}-$10^{18}cm^{-3}$ φαίνεται στο Σχήμα 3.7.



Σχήμα 3.6: Μεταβολή της συγκέντρωσης φορέων και της θέσης του επιπέδου Fermi συναρτήσει του 1/T. Από το διάγραμμα lnn-T^{-1} είναι δυνατός ο υπολογισμός της τιμής του χάσματος και της ενέργειας ενεργοποίησης των δοτών.



Σχήμα 3.7 : Μεταβολή της συγκέντρωσης ελεύθερων φορέων συναρτήσει της θερμοκρασίας για n-Ge με συγκέντρωση δοτών στην περιοχή 10^{13}-10^{18} cm^{-3}. Η διακεκομένη γραμμή δίχνει την μεταβολή n(T) στην ενδογενή περιοχή.

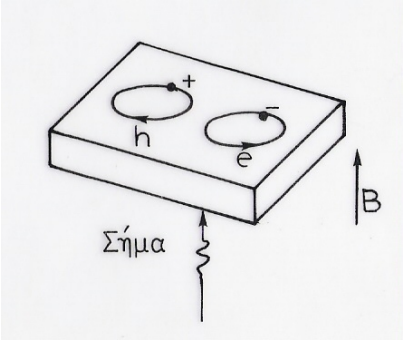
Οταν η συγκέντρωση φορέων υπερβεί την $n=10^{18}$ cm^{-3} τα άτομα των προσμείξεων δεν μπορούν να θεωρηθούν απομονωμένα και οι κυματοσυναρτήσεις των ηλεκτρονίων των δοτών αλληλοεπικαλύπτονται σημαντικά. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη διεύρυνση των σταθμών E_D ή/και E_A σε ταινίες και την εμφάνιση "ουράς" (tailing) στον πυθμένα και την κορυφή των ΤΣ και ΤΑ, αντίστοιχα. Αποτέλεσμα του tailing είναι η ελάττωση του χάσματος.

Στους εκφυλισμένους ημιαγωγούς η συγκέντρωση των φορέων πλειονότητας μπορεί να υπολογισθεί εάν θεωρήσουμε ότι όλα τα άτομα των προσμείξεων είναι ιονισμένα και επομένως $n \cong N_D$, $p \cong N_A$, για ημιαγωγούς τύπου n και p, αντίστοιχα. Αντίθετα, η συγκέντρωση των φορέων μειονότητας και η θέση της E_F δεν είναι δυνατόν να υπολογιστεί από τις σχέσεις που μέχρι τώρα παραθέσαμε.

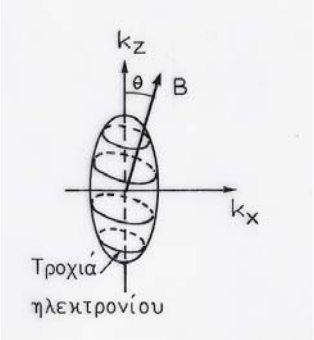
3.5 Συντονισμός cyclotron

Οι ενεργοί μάζες των φορέων μπορούν να μετρηθούν με την τεχνική συντονισμού cyclotron. Στο πείραμα αυτό, το δείγμα τοποθετείται σε κοιλότητα συντονισμού μικροκυμάτων (microwave resonance cavity) και διατηρείται σε χαμηλή θερμοκρασία (4K). Στο δείγμα εφαρμόζονται ένα στατικό μαγνητικό πεδίο B και ένα εναλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο *E* . Το *E* είναι κάθετο στο B, και έχει συχνότητα στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων. Το μετρούμενο μέγεθος είναι ένας συνετελστής Q που περιγράφει την απορρόφηση ενέργειας από το ηλεκτρικό πεδίο συναρτήσει της έντασης του μαγνητικού πεδίου B.

Η δύναμη που ασκείται από το πεδίο B αναγκάζει τους φορείς να κινηθούν σε κυκλική τροχιά με άξονα το B (Σχήμα 3.8α).



Σχήμα 3.8α : Η τροχιά των φορέων και οι διευθύνσεις των εφαρμοζομένων πεδίων σε πείραμα συντονισμού cyclotron.



Σχήμα 3.8β : Η κίνηση cyclotron ηλεκτρονίου σε ελλειψοειδή επιφάνεια.

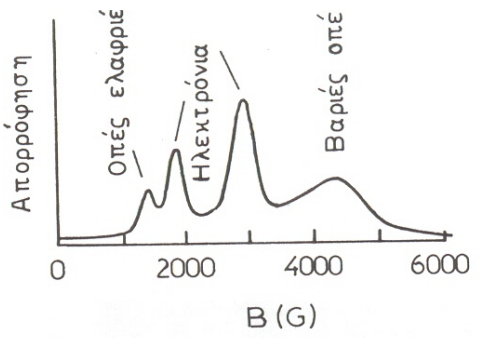
Η γωνιακή συχνότητα περιστροφής ω_c, που ονομάζεται <u>συχνότητα συντονισμού cyclotron</u>, δίδεται από τη σχέση

$$\omega_C = eB/\, m^* c \qquad (3.31)$$

όπου m* είναι η ενεργός μάζα των φορέων. Προφανώς υπάρχουν δύο διαφορετικές συχνότητες cyclotron, μία για τα ηλεκτρόνια και μία για τις οπές. Οταν η ω_c καταστεί ίση προς την κυκλική συχνότητα του *E*, οι φορείς απορροφούν ενέργεια από το πεδίο και εμφανίζεται φαινόμενο συντονισμού που εκδηλώνεται σαν ένα μέγιστο στον μετρούμενο παράγοντα Q. Αν υποθέσουμε ότι τα ηλεκτρόνια κινούνται σε επιφάνεια σταθερής ενέργειας, που είναι ελλειψοειδές εκ περιστροφής, και το μαγνητικό πεδίο σχηματίζει γωνία θ με τον άξονα συμμετρίας (Σχήμα 3.8(β)) τότε, μετρώντας την ω_c για διάφορες τιμές του θ και χρησιμοποιώντας τη σχέση 3.32 μπορούμε να υπολογίσουμε τις m_t^*, m_l^*.

$$\omega_C = eB\sqrt{\frac{\cos^2\theta}{m_t^2} + \frac{\sin^2\theta}{m_l^2}} \qquad (3.32)$$

Οι μετρήσεις είναι δυνατές μόνον όταν η συχνότητα cyclotron είναι μεγαλύτερη ή ίση της συχνότητας με την οποία συμβαίνει σκέδαση των φορέων ή ισοδύναμα όταν η μέση ελεύθερη διαδρομή των φορέων είναι μεγάλη σε σύγκριση με την περιφέρεια ενός τροχιακού. Επομένως τα πειράματα πραγματοποιούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες (έτσι ώστε η σκέδαση από προσμείξεις και το πλέγμα να είναι οι ελάχιστες δυνατές) και χρησιμοποιώντας δείγματα με πολύ μικρή συγκέντρωση προσμείξεων. Οι ενεργοί μάζες των ηλεκτρονίων και οπών στο Ge, Si, GaAs στους 4K παρατίθενται στον Πίνακα 3.1 ενώ το φάσμα συντονισμού cyclotron φαίνεται στο Σχήμα 3.9.



Σχήμα 3.9 : Φάσμα απορρόφησης συντονισμού cyclotron για Si. Το μαγνητικό πεδίο ήταν στο επίπεδο (110) και σχημάτιζε γωνία 30° με τη διεύθυνση [100].

Πίνακας 3.1 : Ενεργοί μάζες των φορέων στο Ge, Si, GaAs στους 4K

ενεργός μάζα	Ge	Si	GaAs
m_l^*/m_o	1.588	0.9163	-
m_t^*/m_o	0.08152	0.1905	-
m_e^*/m_o	-	-	0.067
m_{hh}^*/m_o	0.347	0.537	0.51
m_{lh}^*/m_o	0.0429	0.153	0.082
m_{so}^*/m_o	0.077	0.234	0.154

4. Φαινόμενα μεταφοράς σε ημιαγωγούς.

Τα φαινόμενα μεταφοράς (transport properties) στους ημιαγωγούς (ολίσθηση, διάχυση και γέννεση-επανασύνδεση φορέων) οφείλονται στην κίνηση των φορέων υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου ή/και βαθμίδος (gradient) στην συγκέντρωση των φορέων. Ολίσθηση είναι η κίνηση των φορέων υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, και συνυπάρχει με τη θερμική κίνηση που είναι τυχαία. Θεωρούμε έναν ημιαγωγό τύπου n, που βρίσκεται σε θερμική ισορροπία και έχει ομοιόμορφη κατανομή φορέων. Τα ηλεκτρόνια στην ΤΑ συμπεριφέρονται σαν ελεύθερα σωματίδια, ενώ η επίδραση του πλέγματος εισάγεται μέσω της ενεργού μάζας που είναι διαφορετική από αυτή των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Κάτω από συνθήκες θερμικής ισορροπίας η θερμική ενέργεια των ηλεκτρονίων αγωγιμότητας δίδεται από το θεώρημα της ισοκατανομής της ενέργειας, δηλαδή $(1/2)k_BT$ μονάδες ενέργειας ανά βαθμό ελευθερίας. Αφού τα ηλεκτρόνια κινούνται σε τρισδιάστατο πλέγμα έχουν 3 βαθμούς ελευθερίας και συνεπώς η κινητική τους ενέργεια δίδεται από την σχέση

$$\frac{1}{2}m_n\upsilon_{th}^2 = \frac{3}{2}k_BT \qquad (4.1)$$

όπου m_n είναι η ενεργός μάζα των ηλεκτρονίων και υ_{th} είναι η μέση θερμική τους ταχύτητα. Για παράδειγμα, σε θερμοκρασία δωματίου (300K) η υ_{th} στο Si και το GaAs ισούται με περίπου 10^7cm/s. Τα ηλεκτρόνια επομένως κινούνται ταχύτατα μέσα στον ημιαγωγό και υφίστανται κρούσεις με τα άτομα του πλέγματος και των προσμείξεων, με αποτέλεσμα η καθαρή μετατόπιση ενός ηλεκτρονίου σε ένα σημαντικό χρονικό διάστημα να ισούται με μηδέν. Η μέση απόσταση (l_c) και ο μέσος χρόνος (τ_c) μεταξύ κρούσεων ονομάζονται <u>μέση ελεύθερη διαδρομή</u> (mean free path) και <u>μέσος ελεύθερος χρόνος</u> (mean free time), αντίστοιχα. Τυπικές τιμές των μεγεθών είναι $l_c=10^{-5}$ cm σε τ_c=1ps.

Εάν στον ημιαγωγό εφαρμόσουμε ένα μικρό ηλεκτρικό πεδίο έντασης **E**, το ηλεκτρόνιο θα υφίσταται την επίδραση δύναμης -q**E** και θα επιταχύνεται κατά τη διάρκεια της κίνησης μεταξύ διαδοχικών κρούσεων (τ_c). Η ταχύτητα των ηλεκτρονίων, που θα είναι η συνισταμένη της θερμικής ταχύτητας και της ταχύτητας που οφείλεται στην επίδραση του **E**,

ονομάζεται <u>ταχύτητα ολίσθησης</u> (drift velocity) και συμβολίζεται υ_e. Υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου η "καθαρή" μετατόπιση του ηλεκτρονίου σε χρόνο τ_c είναι διαφορετική του μηδενός. Εαν υποθέσουμε ότι σε κάθε κρούση το ηλεκτρόνιο χάνει όλη την ορμή που κέρδισε μεταξύ διαδοχικών κρούσεων, τότε

$$-q\mathbf{E}\,\tau_c = m_e\upsilon_e \text{ ή } \upsilon_e = -\left[\frac{q\tau_c}{m_e}\right]\mathbf{E}=\mu_e\mathbf{E}, \text{ όπου } \mu_e = \frac{q\tau_c}{m_e} \qquad (4.2)$$

Δηλαδή, η ταχύτητα ολίσθησης του ηλεκτρονίου είναι ανάλογη του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου και ο παράγοντας αναλογίας μ_e ονομάζεται <u>ευκινησία</u> (με δείκτες e ή n και h ή p για ηλεκτρόνια και οπές, αντίστοιχα) και μετράται σε $cm^2V^{-1}s^{-1}$. Προφανώς, φορείς σε ημιαγωγό με μικρή ενεργό μάζα έχουν μεγαλύτερη ευκινησία. Για ηλεκτρόνια και οπές η ταχύτητα ολίσθησης δίδεται από τις σχέσεις

$$\upsilon_e = -\,\mu_e\mathbf{E} \text{ και } \upsilon_p = \mu_p\mathbf{E} \qquad (4.3).$$

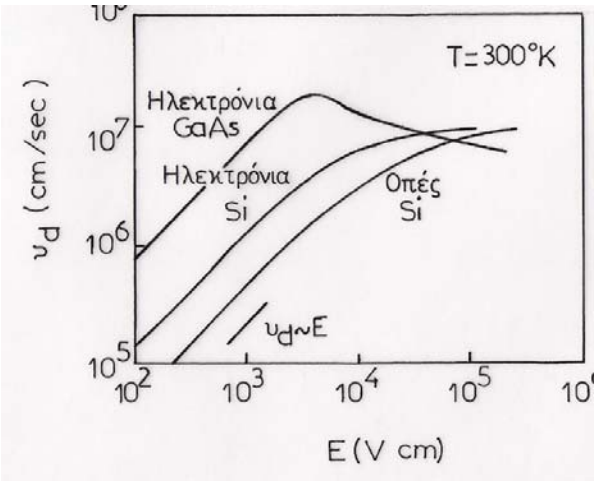
Η μεταβολή της υ_e συναρτήσει του **E** για Si και GaAs φαίνεται στο Σχήμα 4.1. Η ελάττωση της υ_e για το GaAs όταν $E>3x10^3V/m$ οφείλεται στη μεταφορά ηλεκτρονίων από την κοιλάδα Γ στην κοιλάδα L της ZB (οι κοιλάδες Γ και L φαίνονται στο Σχήμα 2.2). Η μεταφορά αυτή είναι δυνατή όταν τα ηλεκτρόνια, υπό την επίδραση του επιταχύνοντος ηλεκτρικού πεδίου κερδίσουν ενέργεια μεγαλύτερη από τα 0.29eV που χωρίζουν τις δύο κοιλάδες, οπότε ο πληθυσμός της L αυξάνεται εις βάρος του πληθυσμού της Γ. Οπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, η ενεργός μάζα των φορέων στην L είναι μεγαλύτερη αυτής στην Γ και επομένως, σύμφωνα με τη σχέση (4.2) η υ_e ελαττούται.

Η πυκνότητα ρεύματος που οφείλεται στην ολίσθηση ηλεκτρονίων και οπών δίδεται από τις σχέσεις :

$$\mathbf{J}_{n/ολισθ} = q\,\mu_n n\mathbf{E} \text{ και } \mathbf{J}_{p/ολισθ} = q\,\mu_p p\mathbf{E} \qquad (4.4).$$

4.1 Επίδραση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης φορέων στην ευκινησία.

Η ευκινησία μ είναι να σημαντικότατο χαρακτηριστικό των ημιαγωγών που εκφράζει το πόσο ισχυρά επηρεάζεται η κίνηση ενός φορέα υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου. Η ευκινησία επηρεάζεται σημαντικά από την σκέδαση των φορέων κατά την διάρκεια της μέσης ελεύθερης διαδρομής. Οι κύριοι μηχανισμοί σκέδασης είναι η σκέδαση από : το πλέγμα (lattice scattering), τις ιονισμένες προσμείξεις (impurity scattering), τις ηλεκτρικά ουδέτερες προσμείξεις και ατέλειες δομής καθώς και η σκέδαση φορέα-φορέα. Εξ αυτών οι πλέον σημαντικοί μηχανισμοί σκέδασης είναι από το <u>πλέγμα</u> και από <u>ιονισμένες προσμείξεις</u>.



Σχήμα 4.1 : Πειραματικές τιμές της υ_e συναρτήσει της έντασης Ε του ηλεκτρικού πεδίου, για Si και GaAs υψηλής καθαρότητας στους 300 K.

Η <u>σκέδαση από το πλέγμα</u> (η συνιστώσα στην ευκινησία συμβολίζεται με μ_L) οφείλεται στις θερμικές δονήσεις των ατόμων που για T>0K διαταράσσουν το περιοδικό δυναμικό του πλέγματος και επιτρέπουν τη μεταφορά ενέργειας μεταξύ του πλέγματος και των φορέων. Ο μηχανισμός αυτός είναι ο πλέον ισχυρός σε υψηλές θερμοκρασίες και επομένως η ευκινησία μειώνεται αυξανομένης της θερμοκρασίας σύμφωνα με τη σχέση **:**

$$\mu_L \approx T^{-3/2} \tag{4.5}$$

Η <u>σκέδαση από τις προσμείξεις</u> (η αντίστοιχη συνιστώσα στην ευκινησία συμβολίζεται με μ_I) οφείλεται στην αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ του φορέα και των ιονισμένων προσμείξεων (θετικά και αρνητικά φορτισμένων δοτών ή αποδεκτών, αντίστοιχα). Η μ_I δεν είναι σημαντική σε υψηλές θερμοκρασίες επειδή οι φορείς κινούνται με υψηλότερες ταχύτητες και επομένως υφίστανται την επίδραση του δυναμικού της ιονισμένης πρόσμειξης για συντομώτερο χρονικό διάστημα. Αποδεικνύεται ότι:

$$\mu_I = T^{3/2} / N_i \tag{4.6}$$

όπου N_I είναι η συγκέντρωση των ιονισμένων προσμείξεων, δηλ. $N_I = N_D^+ + N_A^-$.

Η σκέδαση από ουδέτερες προσμείξεις (μη-ιονισμένες) γίνεται σημαντική σε χαμηλές θερμοκρασίες, όταν δηλ. ένα σημαντικό ποσοστό προσμείξεων δεν είναι ιονισμένο. Η σκέδαση από ατέλειες δομής είναι σημαντική σε πολυκρυσταλλικά υλικά, που χαρακτηρίζονται από μεγάλες συγκεντρώσεις ατελιών δομής. Η σκέδαση ηλεκτρονίου-οπής δεν επηρεάζει σημαντικά την ευκινησία, αφού σ' ένα ημιαγωγό σπάνια συνυπάρχουν μεγάλες συγκεντρώσεις αμφοτέρων των τύπων φορέων. Τέλος, η σκέδαση μεταξύ φορέων του αυτού τύπου δεν μεταβάλει σημαντικά την ευκινησία επειδή δεν συνοδεύεται από ικανή μεταφορά ορμής. Αντίθετα, συντελεί στην τυχαία ανακατανομή της συνολικής ορμής και επομένως έχει μόνον έμμεσο αποτέλεσμα στην ευκινησία.

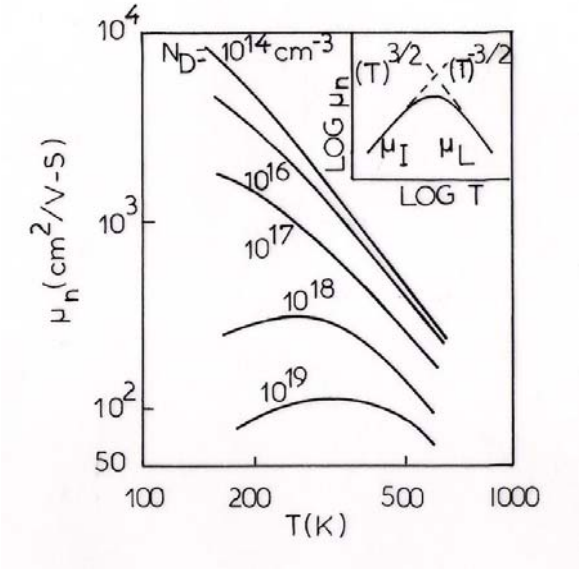
Η πιθανότητα να συμβεί σκέδαση σε χρονικό διάστημα ($1/\tau_c$) είναι το άθροισμα των πιθανοτήτων για κάθε διαφορετικό μηχανισμό σκέδασης και επομένως:

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_c^{lat}} + \frac{1}{\tau_c^{imp}} \tag{4.7}$$

ή

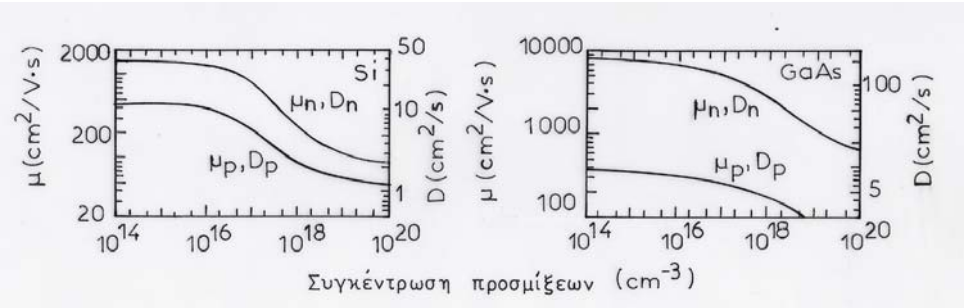
$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_L} + \frac{1}{\mu_I} \tag{4.8}$$

Η πειραματικές τιμές της ευκινησίας για το Si, συναρτήσει της θερμοκρασίας φαίνονται στο Σχήμα 4.2. Παρατηρούμε ότι για χαμηλή συγκέντρωση προσμείξεων (10^{14} cm^{-3}), όπου ο κυρίαρχος μηχανισμός σκέδασης είναι η σκέδαση από το πλέγμα, η ευκινησία μειώνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Αντίθετα, στα δείγματα με υψηλή συγκέντρωση προσμείξεων, η σκέδαση από τις προσμείξεις καθορίζει την ευκινησία σε χαμηλές θερμοκρασίες.



Σχήμα 4.2 : Η ευκινησία ηλεκτρονίων στο Si συναρτήσει της θερμοκρασίας για διαφορετικές συγκεντρώσεις φορέων. Η θεωρητικά αναμενόμενη μορφή της καμπύλης μ(T) φαίνεται στο ένθετο σχήμα

Η μέγιστη τιμή της ευκινησίας απαντάται σε χαμηλές συγκεντρώσεις προσμείξεων οπότε και περιορίζεται από την σκέδαση των φορέων από το πλέγμα. Σε υλικά με λίγες προσμείξεις η ευκινησία μειώνεται σημαντικά αυξανομένης της θερμοκρασίας σύμφωνα με τη σχέση T^n, όπου T η θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin και η σταθερά n παίρνει τιμές στην περιοχή [-2,2]. Αντίθετα σε υλικά με μεγάλη συγκέντρωση προσμείξεων παρατηρείται ότι η ευκινησία είναι σχεδόν ανεξάρτητη της θερμοκρασίας. Ο λόγος είναι ότι ο κύριος μηχανισμός σκέδασης που οφείλεται στις ιονισμένες προσμείξεις ελαττούται με τη θερμοκρασία ενώ η σκέδαση από το πλέγμα αυξάνεται. Οι δύο αυτές συνιστώσες σχεδόν αλληλοαναιρούνται με αποτέλεσμα να εκλείπει η έντονη θερμοκρασιακή εξάρτηση. Οι πειραματικές τιμές της ευκινησίας μ_e και μ_h στο GaAs και στο Si, συναρτήσει της συγκέντρωσης των προσμείξεων, σε θερμοκρασία δωματίου, φαίνονται στο Σχήμα 4.3.



Σχήμα 4.3 : Ευκινησία και συντελεστής διάχυσης στο Si και στο GaAs, στους 300K, συναρτήσει της συγκέντρωσης των προσμείξεων.

Παρατηρούμε ότι η ευκινησία μεταβάλεται αντιστρόφως ανάλογα με τη συγκέντρωση των προσμείξεων, λόγω αύξησης της συνιστώσας της σκέδασης από ιονισμένες προσμείξεις. Επίσης η ευκινησία των ηλεκτρονίων είναι μεγαλύτερη της ευκινησίας των οπών, γεγονός

που οφείλεται στην μικρότερη ενεργό μάζα των ηλεκτρονίων, ενώ η μεταβολή του συντελεστή διάχυσης παρουσιάζει την ίδια εξάρτηση με την ευκινησία από τη συγκέντρωση των προσμείξεων.

4.2 Ειδική αντίσταση και αγωγιμότητα.

Η ειδική αντίσταση (ρ) είναι η αντίσταση κανονικοποιημένη έτσι ώστε να μην εξαρτάται από τις φυσικές διαστάσεις του δείγματος. Ποιοτικά, είναι μέτρο της ενδογενούς αντίστασης των υλικών στη ροή ρεύματος και συνδέεται με την ολίσθηση φορέων. Η ειδική αντίσταση ημιαγωγού που βρίσκεται υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου **E** και διαρρέεται από ρεύμα πυκνότητας **J** ορίζεται από τη σχέση

$$\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E} = (1/\rho)\,\mathbf{E} \qquad (4.9)$$

όπου σ=1/ρ είναι η αγωγιμότητα του υλικού. Σε ένα ομογενές υλικό $\mathbf{J} = \mathbf{J}_{ολισθ}$ και επομένως

$$\mathbf{J}_{ολισθ.}=\mathbf{J}_n+\mathbf{J}_p=q(n\mu_n+p\mu_p)\mathbf{E} \qquad (4.10)$$

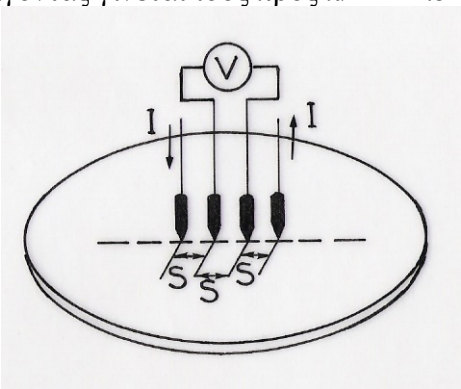
Αρα, η αγωγιμότητα και η ειδική αντίσταση ορίζονται από τις σχέσεις

$$\sigma = q(n\mu_n+p\mu_p) \text{ και } \rho \equiv \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \qquad (4.11)$$

Η μέτρηση της ειδικής αντίστασης γίνεται με την μέθοδο των τεσσάρων επαφών (four-point probe), όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.4. Από τα δύο εξωτερικά ηλεκτρόδια διαβιβάζεται ρεύμα σταθερής έντασης I και η αντίστοιχη πτώση τάσης V μετράται μεταξύ των δύο εσωτερικών ηλεκτροδίων. Η ειδική αντίσταση του ημιαγωγού δίδεται από τη σχέση :

$$\rho = (CF)2\pi s\frac{V}{I}\,\Omega\text{cm} \qquad (4.12)$$

όπου s είναι η απόσταση μεταξύ δύο ηλεκτροδίων και CF είναι διορθωτικός παράγοντας που εξαρτάται βασικά από το πάχος d του δείγματος. Στο όριο όπου d>>s ο διορθωτικός παράγοντας γίνεται ίσος προς π/ln2=4.54.



Σχήμα 4.4: Σχηματικό διάγραμμα συστήματος μέτρησης της ειδικής αντίστασης με τη μέθοδο των τεσσάρων επαφών.

Η αγωγιμότητα (σ) ενός ενδογενούς ημιαγωγού είναι μηδενική στους 0K και αυξάνεται με τη θερμοκρασία λόγω θερμικής διέγερσης φορτισμένων φορέων (ηλεκτρονίων και οπών). Η σχέση που εκφράζει την αγωγιμότητα συναρτήσει των χαρακτηριστικών των φορέων είναι :

$$\sigma = \frac{nq^2\tau_e}{m_e} + \frac{pq^2\tau_h}{m_n} \qquad (4.13)$$

όπου n(p) είναι η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων (οπών), q είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου (οπής), m_e (m_h) είναι η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου (οπής) και $\tau_e(\tau_h)$ είναι ο χρόνος ηρέμησης (relaxation time) των φορέων, αντίστοιχα. Από τα μεγέθη που υπεισέρχονται στην σχέση 4.13, τα n και p εμφανίζουν έντονες μεταβολές με τη θερμοκρασία ενώ τα τ_e και τ_h είναι ασθενείς συναρτήσεις της θερμοκρασίας. Επομένως μπορούμε, σε πρώτη προσέγγιση, να αποδώσουμε την θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας σε αυτή της συγκέντρωσης των φορέων. Αντίθετα στα μέταλλα, όπου οι συγκεντρώσεις των φορέων είναι μεγάλες και σχεδόν ανεξάρτητες της θερμοκρασίας, η σ(T) οφείλεται στις $\tau_e(T)$ και $\tau_h(T)$, αντίστοιχα. Χαρακτηριστικές τιμές της ειδικής αντίστασης ορισμένων μετάλων και ημιαγωγών δίνονται στον Πίνακα 4.1 (και το Σχήμα 1.3).

Πίνακας 4.1 : Ειδική αντίσταση στερεών στους 20°C (Ωcm)

υλικό	**ρ (Ω cm)**	**υλικό**	**ρ (Ω cm)**
Ag	1.6×10^{-8}	Ge	0.5
Cu	1.7×10^{-8}	Si	3.0×10^{3}
Fe	10×10^{-8}	διαμάντι	1×10^{14}

Αφού η θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας οφείλεται στα n_i και p_i η σ_i μπορεί να εκφραστεί από συνάρτηση της μορφής $\sigma_i = A\exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)$ από την οποία μπορούμε να προσδιορίσουμε το χάσμα των ημιαγωγών. Αποδεικνύεται και πειραματικά ότι η μεταβολή της ειδικής αντίστασης ενός ημιαγωγού συναρτήσει της θερμοκρασίας είναι ανάλογη της μεταβολής της συγκέντρωσης των φορέων συναρτήσει της θερμοκρασίας.

4.3 Διάχυση φορέων.

Η διάχυση φορέων (carrier diffusion) είναι αποτέλεσμα της θερμικής τους κίνησης και συμβαίνει υπό την επίδραση βαθμίδος συγκέντρωσης. Μακροσκοπικά η διάχυση συμβάλει στην ομογενοποίηση της κατανομής των φορέων στο δείγμα και οδηγεί στην εμφάνιση ενός ρεύματος διάχυσης ηλεκτρονίων και οπών, με πυκνότητες $\mathbf{J}_{p/diff}$ και $\mathbf{J}_{n/diff}$, αντίστοιχα.

Για να υπολογίσουμε αυτές τις πυκνότητες ρεύματος θεωρούμε ημιαγωγό με βαθμίδα συγκέντρωσης φορέων και χρησιμοποιούμε το ατομικό μοντέλο διάχυσης. Αποδεικνύεται ότι υπό την επίδραση της βαθμίδος συγκέντρωσης οι πυκνότητες $\mathbf{J}_{p/diff}$ και $\mathbf{J}_{n/diff}$ που διαρρέουν τομή του ημιαγωγού στο σημείο x=0 είναι :

$$\mathbf{J}_{n/diff} = q\,\upsilon_{th}\,l\,(dn/dx) = q\,D_n\,(dn/dx) \qquad (4.14\alpha)$$

$$\mathbf{J}_{p/diff} = q\,\upsilon_{th}\,l\,(dp/dx) = q\,D_p\,(dp/dx) \qquad (4.14\beta)$$

όπου $D = (\upsilon_{th}\,l)$ είναι ο συντελεστής διάχυσης των φορέων, υ_{th} είναι η θερμική ταχύτητα των φορέων, $l=(\upsilon_{th}\tau_c)$ και τ_c είναι ο μέσος ελεύθερος χρόνος. Στο τρισδιάστατο πρόβλημα οι σχέσεις (4.14) που δίνουν τα $\mathbf{J}_{p/diff}$ και $\mathbf{J}_{n/diff}$ μετασχηματίζονται στις :

$$\mathbf{J}_{p/diff} = -qD_p\nabla p, \qquad \mathbf{J}_{n/diff} = qD_n\nabla n \qquad (4.15)$$

όπου ∇p, ∇n είναι η κλίση της συγκέντρωσης των φορέων σε τρείς διαστάσεις.

Οι συντελεστές διάχυσης D_p και D_n συνδέονται με την ευκινησία μέσω της σχέσης Einstein. Στη μονοδιάστατη θεώρηση ισχύει το θεώρημα της ισοκατανομής της ενέργειας, και επομένως $\frac{1}{2}m_n\upsilon_{th}^2 = \frac{1}{2}k_B T$. Η πυκνότητα του ρεύματος διάχυσης δίδεται από τη σχέση (4.14) στην οποία εάν λάβουμε υπ΄όψιν το θεώρημα της ισοκατανομής της ενέργειας,

αντικαταστήσουμε την μ_e από τη σχέση 4.2 και χρησιμοποιήσουμε την $l=\upsilon_{th}\,\tau_c$ προκύπτει ότι :

$$J_{n/diff} = qD_n \frac{dn}{dx} = q\left[\frac{kT}{q}\mu_n\right]\frac{dn}{dx} \qquad (4.16)$$

Επομένως ο συντελεστής διάχυσης δίδεται από τη σχέση Nernst-Einstein :

$$D_n = \frac{kT\mu_n}{q} \qquad (4.17)$$

Η σχέση αυτή, που ισχύει και για τις οπές, είναι πολύ σημαντική επειδή συνδέει τον συντελεστή διάχυσης και την ευκινησία, που χαρακτηρίζουν τα φαινόμενα μεταφοράς λόγω διάχυσης και ολίσθησης, αντίστοιχα.

5. Αμορφοι ημιαγωγοί

.

Η μέχρι τώρα συζήτηση περιορίστηκε στα κρυσταλλικά υλικά. Υπάρχει όμως και μία άλλη κατηγορία υλικών, τα άμορφα υλικά, η εντατική μελέτη των οποίων άρχισε τη δεκαετία του 1970 και τα οποία εμφανίζουν ευρεία περιοχή εφαρμογών. Ως άμορφα υλικά ορίζονται αυτά που δεν έχουν κρυσταλλική τάξη δηλαδή ενώ στα κρυσταλλικά υλικά οι ενδοατομικές αποστάσεις και γωνίες μεταξύ των γειτόνων είναι αυστηρά καθορισμένες από τη μικροσκοπική συμμετρία, στα άμορφα υλικά οι τιμές αυτές δεν είναι σταθερές παρά μόνον σε μικροσκοπική κλίματα (1ης και 2ης τάξης γειτονία). Για παράδειγμα, στο c-Si κάθε άτομο Si είναι συνδεδεμένο με 4 πρώτους και 12 δεύτερους γείτονες (αριθμοί συναρμογής N_1=4 και N_2=12 αντίστοιχα) σε αποστάσεις r_1=2.35Å, r_2=3.86 Å, ενώ η γωνία μεταξύ των δεσμών στην 4-εδρική μονάδα είναι 109°28′. Στο α-Si, ενώ διατηρούνται τα N_1, και N_2, οι γωνίες των δεσμών μπορεί να είναι παραμορφωμένες κατά ±20°, ενώ δεν διατηρείται ο αριθμός συναρμογής σε 3η γειτονία. Ενώ λοιπόν υπάρχει μικροσκοπική συμμετρία δεν υπάρχει συμμετρία σε μακροσκοπική κλίμακα. Η δομή των αμόρφων υλικών, η οποία μπορεί να περιλαμβάνει και κενά (voids), θα μπορούσε να περιγραφεί σαν ένα τυχαίο, συνεχές πλέγμα ατελώς συνδεδεμένων ατόμων. Επομένως, η περίθλαση ακτίνων X δεν δίνει σαφείς κηλίδες αλλά δακτυλίους ή άλω (halos). Η δομή των αμόρφων υλικών περιγράφεται από μία ακτινική (radial) συνάρτηση κατανομής με σφαιρική συμμετρία : $F(r) = 4\pi r^2\rho(r)$, όπου ρ(r) είναι η ηλεκτρονική πυκνότητα σε απόσταση r από ένα τυχαίο άτομο.

Γνωστές εφαρμογές των αμόρφων υλικών περιλαμβάνουν τη χρήση αμόρφου Se (α-Se) στη ξηρογραφία, του αμόρφου Si (α-Si) στα ηλιακά κύτταρα (solar cells) και υάλων των χαλκογενιδίων (chalcogenide glasses) στην κατασκευή ταχύτατων διακοπτών με εφαρμογές στους υπολογιστές. Πρέπει να σημειωθεί ότι μία επί πλέον διάκριση γίνεται μεταξύ αμόρφων και πολυκρυσταλλικών υλικών. Τα τελευταία αποτελούνται από πολλούς μικρούς κρυσταλλίτες με τυχαίο μεταξύ τους προσανατολισμό.

Πολλά από τα άμορφα υλικά παρουσιάζουν ημιαγωγική συμπεριφορά αφού δεν είναι ούτε καλοί αγωγοί, ούτε καλοί μονωτές αλλά σχετικά φτωχοί αγωγοί. Η ημιαγωγική συμπεριφορά των αμόρφων υλικών αποδίδεται στο γεγονός ότι, ενώ δεν διατηρείται η μακροσκοπική κρυσταλλική συμμετρία, εν τούτοις εμφανίζουν σημαντική μικροσκοπική συμμετρία και οι απαιτήσεις των δεσμών εν γένει ικανοποιούνται. Οι άμορφοι ημιαγωγοί χαρακτηρίζονται από μεγάλη συγκέντρωση ατελειών δομής, χαμηλή συγκέντρωση ελεύθερων φορέων και πολύ χαμηλή ευκινησία φορέων.

Τα άμορφα υλικά μπορούν να παρασκευαστούν με διάφορες μεθόδους, όπως εναπόθεση από την αέριο φάση ή σε ατμόσφαιρα εκκένωσης αίγλης (glow discahrge), με εμφύτευση ιόντων σε κρυσταλλικό υπόβαθρο ή με ταχεία ψύξη από το τήγμα (quenching).

Τα υλικά που παρασκευάζονται με την μέθοδο της ταχείας ψύξης (ο ρυθμός ψύξης είναι της τάξης του 10^6K/sec) από το τήγμα ονομάζονται και ύαλοι.

Υπάρχουν δύο γενικές κατηγορίες αμόρφων υλικών :

(α) αυτά με τετραεδρικούς δεσμούς, π.χ. Si, Ge, ενώσεις III-V, που χαρακτηρίζονται από μεγάλη συγκέντρωση ελεύθερων δεσμών συγγενείας.

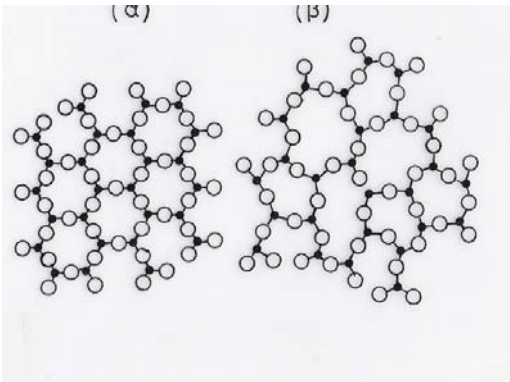
(β) τα χαλκογενίδια (ή lone-pair ημιαγωγοί) που αποτελούνται από ενώσεις που περιέχουν Se,S ή Te και δεν περιέχουν μετρήσιμη συγκέντρωση μονήρων (unpaired) spins.

Τέλος υπάρχουν δύο τύποι υάλων :

1. Οι ύαλοι με μη-ακέραιο αριθμό συναρμογής, όπως προσδιορίζεται από απορρόφηση ακτίνων X (Extended X-Ray Absorption Fine Structure-EXAFS) ή φασματοσκοπία νετρονίων. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ενώσεις όπως α-Se, α-As_2Se_3 και οι περισσότερες των μεταλλικών υάλων.
2. Τα υλικά στα οποία διατηρείται ο αριθμός συναρμογής που χαρακτηρίζει και την κρυσταλλική φάση, π.χ. a-Si, a-GaAs. Σαν παράδειγμα αμόρφου υλικού παρατίθεται το SiO_2 στο οποίο κάθε άτομο Si σχηματίζει δεσμούς με 4 άτομα O και κάθε άτομο O σχηματίζει δεσμούς με 2 άτομα Si. Η διδιάστατη απεικόνηση των θέσεων των ατόμων στο κρυσταλλικό και άμορφο SiO_2 φαίνεται στο Σχήμα 5.1.

Ορισμένοι εκ των ημιαγωγών, όπως το Si και το Ge, μπορούν να παρασκευαστούν και στις τρείς μορφές, κρυσταλλική, άμορφη και πολυκρυσταλλική. Τα υμένια a-Si ή a-Ge που εναποτίθενται σε T<300°C έχουν πυκνότητα μικρότερη αυτής των κρυσταλλικών υλικών κατά 15-20% περίπου, ενώ οι ιδιότητές τους είναι σταθερές μέχρι τους 425°C. Οι δεσμοί συνεχίζουν να είναι ομοιοπολικοί sp^3 αλλά, λόγω της χαμηλής ευκινησίας των ατόμων στην χαμηλή θερμοκρασία παρασκευής, είναι ατελείς.

Ελεύθεροι δεσμοί συγγενείας (ΕΔΣ) ονομάζονται οι δεσμοί που έχουν ένα μόνον ηλεκτρόνιο, αντί για δύο με αντίθετο spin, και είναι χαρακτηριστικοί των υλικών που περιέχουν "σπασμένους" δεσμούς.



Σχήμα 5.1 : Η δομή του SiO_2 στην (α) κρυσταλλική και στην (β) άμορφη κατάσταση

Ηλεκτρονική δομή : Η πυκνότητα καταστάσεων των ημιαγωγών περιλαμβάνει τις εκτεταμένες (extended) και εντοπισμένες (localized) καταστάσεις. Οι εκτεταμένες έχουν πεπερασμένο πλάτος και ευκινησία σε όλη την έκταση του υλικού ενώ οι εντοπισμένες έχουν πεπερασμένο πλάτος σε μία μικρή περιοχή του υλικού και εξαιρετικά μικρή ευκινησία. Παράδειγμα εντοπισμένης κατάστασης σε κρυσταλλικό ημιαγωγό αποτελούν τα άτομα των δοτών στα οποία τα ηλεκτρόνια είναι εντοπισμένα σε ένα υδρογονοειδές (hydrogen-like) τροχιακό γύρω από το άτομο του δότη. Οι εντοπισμένες καταστάσεις εισάγουν οξείς κορυφές στο διάγραμμα πυκνότητας καταστάσεων. Οταν η συγκέντωσή τους είναι μεγάλη τότε αυτές οι κορυφές διευρύνονται και σχηματίζουν ταινίες.

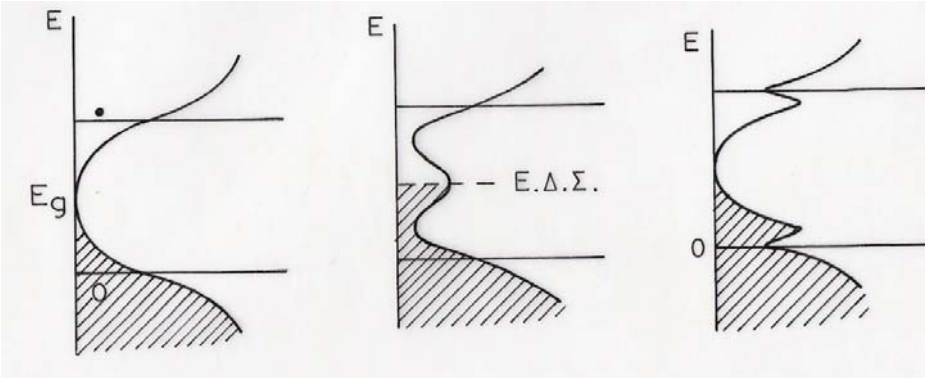
Σύμφωνα με το μοντέλλο του Mott το άμορφο πλέγμα εισάγει χωρική διαταραχή στις ΤΣ και ΤΑ που συνεπάγεται την εμφάνιση τοπικών ακροτάτων, ελαχίστων στην ΤΑ και μεγίστων στην ΤΣ, στα οποία (ακρότατα) παγιδεύονται οι φορείς. Στα άμορφα υλικά τα ηλεκτρόνια στις χαμηλώτερες στάθμες της ΤΑ, που λειτουργούν σαν παγίδες, είναι "εντοπισμένα" και μπορούν να κινηθούν μόνον εάν πάρουν ενέργεια από το πλέγμα (φωνόνια). Οι εντοπισμένες και μη-εντοπισμένες ηλεκτρονικές καταστάσεις χωρίζονται από το "χάσμα ευκινησίας" (mobility gap) που οριοθετείται μεταξύ των εντοπισμένων και εκτεταμένων καταστάσεων και που είναι σημαντικά μεγαλύτερο από το ενεργειακό χάσμα E_g.

Αν υποθέσουμε έναν άμορφο ημιαγωγό, πχ. Ge, στον οποίο διατηρείται ο αριθμός συναρμογής N=4, τότε αναμένουμε ότι οι ομοιοπολικοί δεσμοί θα δημιουργήσουν δέσμιες και μη-δέσμιες στάθμες (bonding και antibonding) που θα οδηγήσουν στη δημιουργία ταινιών σθένους και αγωγιμότητας (ΤΣ και ΤΑ αντίστοιχα). Οι ταινίες θα συνοδεύονται από "ουρές" (tail) καταστάσεων που εκτείνονται μέσα στο χάσμα (και επομένως θα εμφανίζονται ευρύτερες από ότι στα κρυσταλλικά υλικά), όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.2, και οφείλονται στην διαταραχή της μακροσκοπικής συμμετρίας. Τα ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν της καταστάσεις στις "ουρές" είναι εντοπισμένα λόγω της διαταραχής του δυναμικού και επομένως δεν μπορούν να συμμετέχουν στην αγωγιμότητα.

Η υπόθεση που κάναμε ότι ο αριθμός συναρμογής N=4 οδηγεί σε έναν σχεδόν "ιδανικό" άμορφο ημιαγωγό. Στην συνηθέστερη περίπτωση έχουμε μικρότερο αριθμό συναρμογής, π.χ. N=3, δηλαδή κάθε άτομο έχει έναν μη-πλήρη "ελεύθερο" (uncompensated) δεσμό συγγενείας (dangling bond), που στα περαίτερω θα συμβολίζεται με το ακρονωνύμιο ΕΔΣ. Αν και θα περιμέναμε ότι το 4ο διαθέσιμο ηλεκτρόνιο, που δεν συμμετέχει σε δεσμό, θα ήταν φορέας που θα συμμετείχε στην αγωγιμότητα, κατ' αναλογίαν προς την συμπεριφορά των επί πλέον ηλεκτρονίων των δοτών, στην πραγματικότητα είναι εντοπισμένο, ουσιατικά παγιδευμένο, στον ΕΔΣ. Ο εντοπισμένος χαρακτήρας οφείλεται στην απουσία της μακροσκοπικής κρυσταλλικής συμμετρίας που συνεπάγεται ότι δεν υπάρχουν ισοδύναμες γειτονικές θέσεις για το μονήρες ηλεκτρόνιο του ΕΔΣ. Επομένως αυτό χαρακτηρίζεται από περιορισμένο χωρικό εκφυλισμό (degeneracy) και η κίνησή του είναι περιορισμένη.

Οι ΕΔΣ εισάγουν δύο εντοπισμένες ταινίες μέσα στο χάσμα, μία των μονήρων ηλεκτρονίων και μία άδεια, οι οποίες επικαλύπτονται μερικώς, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.3. Η συγκέντρωση των ΕΔΣ στα άμορφα υλικά είναι τόσο μεγάλη, της τάξης του 10^{25} cm^{-3}, που ουσιαστικά ελέγχουν την θέση της E_F. Επομένως ο έλεγχος της ηλεκτρικής τους συμπεριφοράς των αμόρφων υλικών μέσω της εισαγωγής προσμείξεων είναι εξαιτερικά δύσκολος.

Η εισαγωγή προσμείξεων στα άμορφα υλικά είναι δυνατή μόνον όταν ελαττωθεί η συγκέντρωση των ΕΔΣ και αυτό επιτυγχάνεται με την εισαγωγή ατομικού υδρογόνου (H) το οποίο είναι εξαιρετικά δραστικό και σχηματίζει δεσμούς με τους ΕΔΣ. Για παράδειγμα, η εισαγωγή του H στο α-Si γίνεται κατά την ανάπτυξη με την μέθοδο της χημικής εναπόθεσης (LPCVD, PECVD), όταν στην αέριο φάση υπάρχει SiH_4 το οποίο διασπάται και παρέχει Si και H. Με την υδρογόνοση μειώνεται η συγκέντρωση των ΕΔΣ στο μέσον του χάσματος ενώ οι ταινίες που εισάγουν οι ΕΔΣ μετατοπίζονται προς την ΤΑ και ΤΣ και το διάγραμμα ταινιών του ημιαγωγού πλέον προσοσμοιάζει προς αυτό του κρυσταλλικού ημιαγωγού (Σχήμα 5.4).



Σχήμα 5.2: Η παραμόρφωση της τετραεδρικής δομής σε έναν ημιαγωγό προκαλεί διεύρυνση των ΤΑ και ΤΣ μέσα στο χάσμα. Οι καταστάσεις που εισάγονται στις ουρές των ταινιών είναι εντοπισμένες και μη-αγώγιμες.

Σχήμα 5.3 : Οι ταινίες που εισάγονται από τους ΕΔΣ στο ενεργειακό χάσμα. Η συγκέντρωση των ΕΔΣ είναι πολύ υψηλή και ακινητοποιεί (pins) την E_F στο μέσο του χάσματος.

Σχήμα 5.4: Η αδρανοποίηση των ΕΔΣ από ατομικό υδρογόνο μειώνει την συγκέντρωσή τους στο μέσον του χάσματος και καθιστά την E_F ευαίσθητη στην παρουσία προσμείξεων

Σε πεπερασμένες θερμοκρασίες τα α-Si, και α-Ge είναι ημιαγωγοί και άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα μέσω ενός "βηματικού μηχανισμού μεταβλητής εμβέλειας" (variable-range hopping) που χαρακτηρίζεται από μικρή ενέργεια ενεργοποίησης (Q). Ο μηχανισμός αυτός είναι ενεργός εφ' όσον υπάρχουν αρκετά άτομα με αριθμό συναρμογής 3, δηλαδή με ΕΔΣ, ώστε να υπάρχουν συνεχή μονοπάτια που επιτρέπουν τη "βηματική" μετακίνηση μέσα στο στερεό. Το 1984 ο Mott πρότεινε ότι η αγωγιμότητα περιγράφεται από σχέση της μορφής :

$$\sigma = \mathrm{A}\exp\left[-\left(\frac{Q}{k_B T}\right)^{1/4}\right]$$

Βιβλιογραφία

1. **“ Introduction to Solid State Physics “.** C. Kittel, 5th Edition, John Wiley & Sons, New York (1976).
2. **“ Elementary Solid State Physics “** A. Ali Omar, Addison - Wesley Company, Inc., Philippines (1975).
3. **“ Solid State Physics “** N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, Saunders College, Philadelphia (1976).
4. **“ Semiconductor Devices. Physics and Technology “** S.M. Sze, John Wiley & Sons, New York (1985).
5. **“ Solid State Physics “** G. Burns, Academic Press, Inc. Orlando (1985).
6. **“ Advanced Semiconductor Fundamentals “** R.F. Pierret, Addison - Wesley Company, Inc. (1987).
7. **“ Principles of the Theory of Solids “** J.M. Ziman, Cambridge Univ. Press, 2d Edition (1972).
8. **“ Introductory Solid State Physics “** H.P. Myers, Taylor & Francis Ltd., London (1990).
9. **“ Physics of Semiconductors “** M.S. Dresselhaus, MIT, Cambridge (1987).
10. **“ Στατιστική Φυσική “ F. Mandl ,** Μετάφραση στα Ελληνικά Γ. Θεοδώρου, Έκδοση Γ. Πνευματικού (Έκδοση στα Αγγλικά : John Wiley & Sons, New York).
11. “ **Solid State Physics. An introduction to Theory and Experiment “** H. Jbach, H. Luth, Springer- Verlag. Berlin (1993).