

Κεφάλαιο 1: Μέταλλα-Ημιαγωγοί-Μονωτές

Σύνοψη

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται μερικές εισαγωγικές έννοιες σχετικά με τις ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες των ημιαγωγικών υλικών, οι οποίες είναι χρήσιμες για την κατανόηση της συμπεριφοράς τους κατά την επαφή τους με ηλεκτρολυτικά διαλύματα. Γίνεται εισαγωγή της ενέργειας Fermi των ηλεκτρονίων στους ημιαγωγούς, καθώς και η αντίστοιχη των οξειδοαναγωγικών συστημάτων στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα.

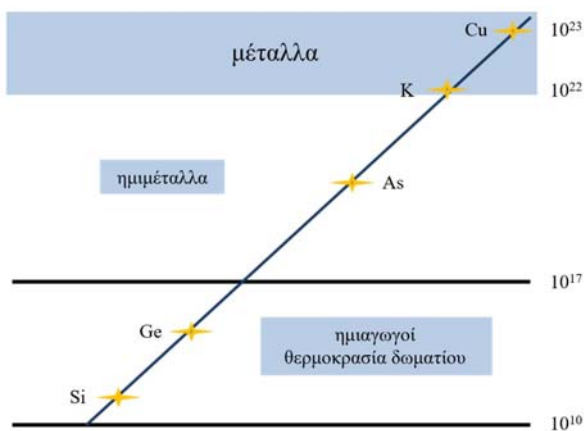
Προσπαιτούμενη γνώση

Για τις εισαγωγικές έννοιες, που σχετίζονται με τις ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες των ημιαγωγών, δεν απαιτείται προηγούμενη γνώση.

1.1 Μέταλλα-Ημιαγωγοί-Μονωτές [1-8]

Τα στερεά, όπως είναι γνωστό, χωρίζονται με βάση τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Μακροσκοπικά η διαφορετικότητα αυτή εμφανίζεται, κατά την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου, στην αντίσταση που παρουσιάζουν στη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος, καθώς και στην εξάρτηση του *θερμικού συντελεστή της αντίστασης* από τη θερμοκρασία. Για τα μέταλλα η ηλεκτρική *ειδική αντίσταση* (ρ), σε θερμοκρασία δωματίου, έχει τιμές της τάξης των 10^{-6} Ohm·cm, ενώ για τους μονωτές κυμαίνεται μεταξύ 10^{14} - 10^{22} Ohm·cm. Στους ημιαγωγούς, που αποτελούν μια ενδιάμεση κατάσταση, η ρ βρίσκεται στην περιοχή μεταξύ 10^{-2} - 10^9 Ohm·cm.

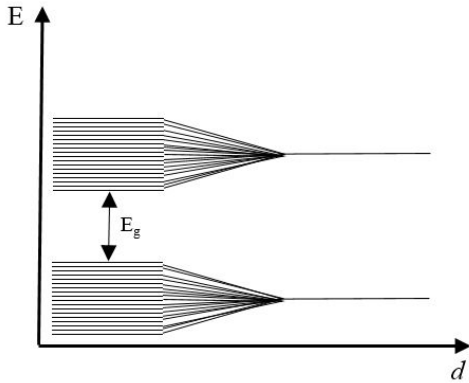
Η αντίσταση στη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος εξαρτάται άμεσα από τον αριθμό των φορέων, που συνεισφέρουν στην αγωγή και ο οποίος είναι διαφορετικός για τις τρεις περιπτώσεις που προαναφέρθηκαν. Στο Σχήμα 1.1 δίνονται οι αντιπροσωπευτικές συγκεντρώσεις των φορέων (φορείς cm^{-3}) στις διάφορες υποκατηγορίες των στερεών.



Σχήμα 1.1: Συγκεντρώσεις φορέων ανά cm^3 σε μέταλλα, ημιμέταλλα και ημιαγωγούς. Η περιοχή των ημιαγωγών μπορεί να επεκταθεί περισσότερο αυξάνοντας τη συγκέντρωση των ατόμων πρόσμειξης.

Μικροσκοπικά οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των στερεών μελετώνται με τη βοήθεια του μοντέλου των ενεργειακών τροχιακών ή αλλιώς του μοντέλου των ενεργειακών ζωνών, το οποίο περιγράφει τη συμπεριφορά ενός ηλεκτρονίου, που βρίσκεται στην εξωτερική στοιβάδα σθένους, κατά την κίνησή του στο πεδίο που δημιουργεί ο πυρήνας και τα ηλεκτρόνια που τον περιβάλλουν. Σε ένα μεμονωμένο άτομο, τα ηλεκτρόνια βρίσκονται γύρω από τον πυρήνα και οι ενέργειές τους είναι κβαντισμένες, μπορεί δηλαδή να

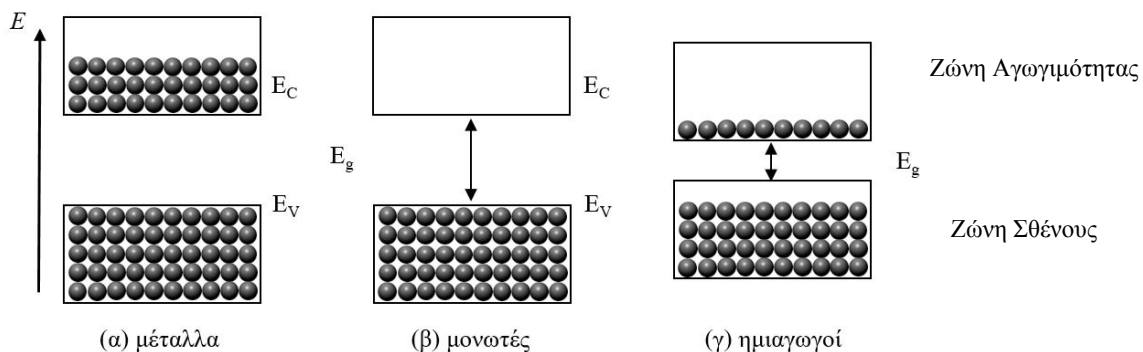
έχουν μόνο μια συγκεκριμένη διάκριτη τιμή E_n ($n=1,2,3,\dots$). Στο Σχήμα 1.2 φαίνεται το γραμμικό ενεργειακό φάσμα ενός τυπικού μεμονωμένου ατόμου αποτελούμενο από τη θεμελιώδη κατάσταση, όπου τα ηλεκτρόνια συγκρατούνται από τον πυρήνα με δυνάμεις Coulomb και την κατάσταση, όπου τα ηλεκτρόνια είναι ελεύθερα. Οι δυο αυτές καταστάσεις διαχωρίζονται από μια περιοχή μηδενικής ενέργειας, δηλαδή οι επιτρεπόμενες ενεργειακές στάθμες είναι διάκριτες, περιλαμβάνουν ορισμένο αριθμό ηλεκτρονικών καταστάσεων και χωρίζονται μεταξύ τους από απαγορευμένες περιοχές ενέργειας.



Σχήμα 1.2: Ενεργειακό διάγραμμα μεμονωμένου ατόμου και κρυσταλλικού στερεού αποτελούμενο από N άτομα, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους.

Στην περίπτωση ενός κρυσταλλικού στερεού, κατά την οποία N άτομα συνδέονται μεταξύ τους για το σχηματισμό του, οι αποστάσεις μεταξύ τους μικραίνουν, οι τροχιές των ηλεκτρονίων σθένους υπερκαλύπτονται και τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με τους πυρήνες των γειτονικών ατόμων. Λόγω όμως της απαγορευτικής αρχής του Pauli, σύμφωνα με την οποία δυο ηλεκτρόνια ενός ατόμου δεν μπορεί να υπάρχουν στην ίδια κατάσταση, επέρχεται διαχωρισμός της ενέργειας σε ένα πλήθος πολύ κοντά διατεταγμένων σταθμών. Κάθε ομάδα χωριστών ενεργειακών σταθμών ονομάζεται *ενεργειακή ζώνη*. Οι ζώνες διαχωρίζονται μεταξύ τους από *ενεργειακά χάσματα*, δηλαδή απαγορευμένες τιμές ενέργειας, στις οποίες δεν μπορούν να υπάρξουν ελεύθεροι φορείς (Σχήμα 1.2).

Σύμφωνα, λοιπόν, με αυτό το μοντέλο, μεταξύ του ανώτατου ενεργειακού άκρου των κατειλημμένων δεσμικών τροχιακών (E_v) στη *ζώνη σθένους* (ΖΣ) και του κατώτατου ενεργειακού άκρου των μη κατειλημμένων αντιδεσμικών τροχιακών (E_c) στη *ζώνη αγωγιμότητας* (ΖΑ), παρεμβάλλεται μια περιοχή απαγορευμένων ενεργειακών καταστάσεων, η οποία ονομάζεται *χάσμα ζώνης* ή αλλιώς *απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα* (E_g , Σχήμα 1.3). Το απαγορευμένο ενεργειακό χάσμα αποτελεί μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους και καθορίζει σε σημαντικό βαθμό τη διαφορετική συμπεριφορά των υλικών αυτών. Αυτό δίνεται από τη σχέση $E_g = E_c - E_v$.

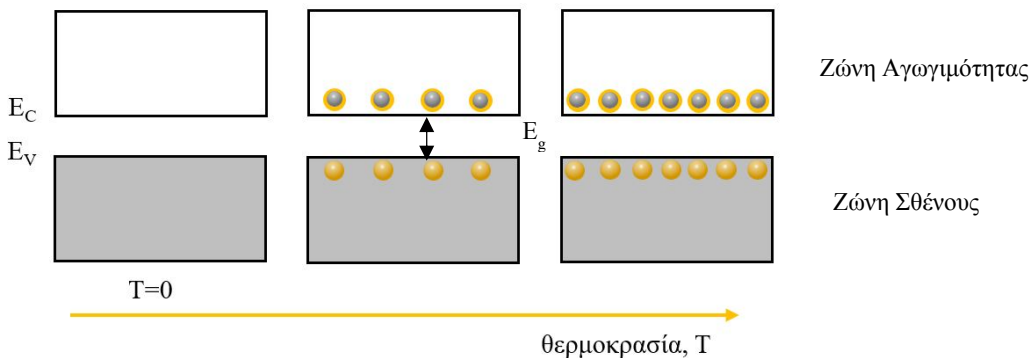


Σχήμα 1.3: Ενεργειακά διαγράμματα των μετάλλων (α), μονωτών (β) και των ημιαγωγών (γ), σύμφωνα με το μοντέλο των ενεργειακών τροχιακών: E_c κατώτατο άκρο της Ζώνης Αγωγιμότητας (ΖΑ) και E_v ανώτατο άκρο της Ζώνης Σθένους (ΖΣ).

Όταν η τιμή του ενεργειακού χάσματος $E_g \ll kT$ (~ 0.025 eV = κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων στους 300 K) ή αλλιώς, όταν μεταξύ του ανώτατου ενεργειακού άκρου της ζώνης σθένους (ΖΣ) και του κατώτατου ενεργειακού άκρου της ζώνης αγωγιμότητας (ΖΑ) δημιουργείται ένα ενεργειακό συνεχές, τότε το στερεό είναι καλός αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος και κατατάσσεται στα *μέταλλα* (Σχήμα 1.3α). Σε αυτή την περίπτωση οι *κατελιημμένες και μη κατελιημμένες* ενεργειακές καταστάσεις αλληλεπικαλύπτονται, δηλαδή έχουν περίπου την ίδια ενέργεια, με αποτέλεσμα κατά την εφαρμογή ακόμη και ενός πολύ μικρού ηλεκτρικού πεδίου, το ηλεκτρόνιο μπορεί να μετακινείται από το ένα τροχιακό στο άλλο, χωρίς ή με μια πολύ μικρή ενέργεια ενεργοποίησης (E_a).

Για μεγαλύτερες τιμές του E_g (π.χ. Si, $E_g = 1.1$ eV) η ΖΣ είναι κατά το μεγαλύτερο μέρος πλήρης από e^- , ενώ η ΖΑ κενή (Σχήμα 1.3γ και 1.4). Στην περίπτωση αυτή, λόγω της θερμικής κίνησης, λαμβάνει χώρα μερική μεταπήδηση ηλεκτρονίων από τη ΖΣ στη ΖΑ αφήνοντας πίσω μια μη κατελιημμένη θέση (κενή θέση ηλεκτρονίου), η οποία είναι θετικά φορτισμένη, ονομάζεται *οπή* (h^+) και συνεισφέρει εξίσου, όπως και το ηλεκτρόνιο, στην αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος. Τα υλικά αυτά ανήκουν στην κατηγορία των *ημιαγωγών*.

Τέλος, σε ενώσεις με $E_g \sim 4-5$ eV η συγκέντρωση των e^- στη ΖΑ, ως αποτέλεσμα της θερμικής διέγερσης στη ΖΣ, σε θερμοκρασία δωματίου είναι τόσο χαμηλή, ώστε πρακτικά τα στερεά αυτά είναι ηλεκτρικοί *μονωτές* (Σχήμα 1.3β). Σε αυτή την περίπτωση τα ηλεκτρόνια είναι δεσμευμένα σε ισχυρούς δεσμούς, οι οποίοι είναι δύσκολο να σπάσουν, με αποτέλεσμα τη μη διαθεσιμότητά τους για την αγωγή του ρεύματος. Ενεργειακά αυτό σημαίνει ότι η τιμή του E_g είναι πολύ μεγάλη και ότι όλες οι στάθμες στη ΖΣ είναι κατελιημμένες από ηλεκτρόνια και όλες στη ΖΑ είναι άδειες. Πρέπει να σημειωθεί ότι, ενώ οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των μετάλλων διαφέρουν ριζικά από αυτές των ημιαγωγών, οι διαφορές μεταξύ των τελευταίων και των μονωτών είναι περισσότερο ποσοτικής και λιγότερο ποιοτικής φύσης. Στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός ($T = 0$ K) οι ημιαγωγοί συμπεριφέρονται ως μονωτές (Σχήμα 1.4).



Σχήμα 1.4: Φορείς στη ζώνη αγωγιμότητας (ΖΑ) ενός ημιαγωγού, σε $T = 0$ K και σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Χημικά στοιχεία, όπως το Si, Ge ή Se, που δημιουργούν καθαρούς τέλειους κρυστάλλους και εμφανίζουν ημιαγωγικές ιδιότητες, ονομάζονται *ενδογενείς ημιαγωγοί* (*intrinsic semiconductors*) και ξεχωρίζουν από τους ημιαγωγούς, που περιέχουν προσμείξεις ή ατέλειες και οι οποίοι ονομάζονται *ημιαγωγοί προσμίξεων* ή *εξωγενείς* (*extrinsic semiconductors*). Η προέλευση των φορέων αγωγής του ηλεκτρικού ρεύματος, δηλαδή των ηλεκτρονίων και των οπών (e^- , h^+), στα δύο είδη ημιαγωγών είναι διαφορετική.

Ένας ημιαγωγός, ο οποίος βρίσκεται σε σταθερή θερμοκρασία και δε δέχεται εξωτερικές επιδράσεις (ακτινοβολίες, ισχυρά πεδία κτλ.), βρίσκεται σε κατάσταση *θερμοδυναμικής ισορροπίας*. Στην κατάσταση αυτή οι συγκεντρώσεις των ελεύθερων ηλεκτρονίων (n_0) και οπών (p_0) είναι σταθερές με το χρόνο και βρίσκονται σε ισορροπία μεταξύ τους. Αυτό σημαίνει ότι όσα e^- διεγείρονται θερμικά από τη ζώνη σθένους ή τους δότες (βλ. παρακάτω), τόσα και την εγκαταλείπουν επιστρέφοντας στην αρχική τους θέση. Στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας οι ρυθμοί διέγερσης και αποδιέγερσης είναι ίσοι μεταξύ τους. Τα θερμικά διεγερμένα ηλεκτρόνια παραμένουν για κάποιο χρονικό διάστημα στη ζώνη αγωγιμότητας, προτού την εγκαταλείψουν κι επιστρέψουν στη ζώνη σθένους. Ο μέσος όρος των χρόνων ονομάζεται *χρόνος ζωής* των ελεύθερων ηλεκτρονίων ή οπών.

Η διατάραξη της θερμοδυναμικής ισορροπίας λόγω εξωτερικών επιδράσεων (ηλεκτρικά πεδία, φωτισμός) αυξάνει τον αριθμό των ηλεκτρονίων και οπών κατά Δn και Δp αντίστοιχα. Οι επιπλέον φορείς, λόγω αυτών των επιδράσεων, ονομάζονται *φορείς σε περίσσεια*. Όταν οι συγκεντρώσεις Δn και Δp , των

ηλεκτρονίων και οπών αντίστοιχα, είναι ανεξάρτητες του χρόνου, το σύστημα βρίσκεται σε *δυναμική ισορροπία* και οι ρυθμοί διέγερσης και αποδιέγερσης είναι ίσοι μεταξύ τους.

Στους ενδογενείς ημιαγωγούς οι ατέλειες δεν παίζουν σημαντικό ρόλο, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων e^- (n_o) να ισούται με αυτή των οπών h^+ (p_o), επειδή το κάθε ηλεκτρόνιο έχει παραχθεί μέσω θερμικής διέγερσης από τη ζώνη σθένους και δίνεται κατά προσέγγιση, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της τιμής του ενεργειακού χάσματος E_g , από την παρακάτω εξίσωση:

$$n_o p_o = n_i^2 = 2.5 \cdot 10^{19} \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \text{ cm}^{-3} \quad (1.1)$$

όπου k η σταθερά Boltzmann

Στην περίπτωση π.χ. του Si ισχύει στους 25 °C:

$$n_o = p_o = 1.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$$

Εκτός των ενδογενών ημιαγωγών, οι οποίοι αποτελούν και τη μειοψηφία των εν λόγω υλικών, ημιαγωγίμες ιδιότητες παρουσιάζουν και πολλές χημικές ενώσεις (βλ. Πίνακα 1.1), λόγω των ατελειών που εμφανίζονται στην κρυσταλλική δομή τους ή των προσμίξεων που υπάρχουν σε αυτή. Επιπλέον, η συνειδητή πρόκληση ατελειών ή προσμίξεων μπορούν να μεταβάλλουν σημαντικά τις ημιαγωγίμες ιδιότητες και των ενδογενών ημιαγωγών. Η συνειδητή προσθήκη σε ποσοστό από 0.1 έως 2% mol προσμίξεων σε έναν ημιαγωγό ή μονωτή ονομάζεται *εμπλουτισμός (doping)*. Ο εμπλουτισμός είναι μια διεργασία, κατά την οποία λαμβάνει χώρα η αντικατάσταση ενός ατόμου στο πλέγμα του μητρικού κρυστάλλου από ένα άλλο άτομο με διαφορετικό σθένος και οδηγεί σε *ημιαγωγούς n-τύπου*, όταν υπερिσχύει η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων (φορείς πλειονότητας), και σε *ημιαγωγούς p-τύπου*, όταν οι φορείς πλειονότητας είναι οι οπές (Σχήμα 1.5). Τα άτομα αυτά ονομάζονται *δότες* ή *δέκτες* ηλεκτρονίων, αντίστοιχα. Ως άμεσο αποτέλεσμα αυτής της διεργασίας είναι η δημιουργία νέων ενεργειακών επιπέδων εντός του απαγορευμένου ενεργειακού χάσματος, μεταξύ της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας.

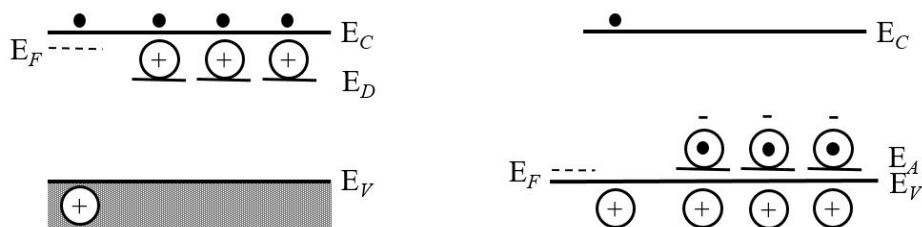


Σχήμα 1.5: Μετατροπή του ενδογενούς Si σε n- ή p-τύπου ημιαγωγό.

Συνήθως οι *δότες* (D) και οι *δέκτες* (A) ηλεκτρονίων σε έναν ημιαγωγίμο κρύσταλλο είναι ουδέτερα άτομα, τα οποία κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες δίνουν ή δέχονται ηλεκτρόνια, η συγκέντρωση των οποίων συμβολίζεται με N_D και N_A αντίστοιχα. Με τον τρόπο αυτόν είναι δυνατή η αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος και με ενώσεις με ενεργειακό χάσμα μέχρι και 3.5 eV.

Στο Σχήμα 1.5 δίνεται η περίπτωση του πυριτίου, ενός ενδογενούς ημιαγωγού, ο οποίος με την εμφύτευση ιόντων φωσφόρου (P) ή βορίου (B) μετατρέπεται σε n- και p-ημιαγωγό, αντίστοιχα.

Ατέλειες, που διαφέρουν στο σθένος περισσότερο από μια μονάδα από το άτομο το οποίο υποκαθιστούν, δημιουργούν βαθιές ενεργειακές στάθμες, δηλαδή στάθμες που βρίσκονται 0.1 eV ή περισσότερο μακριά από τα άκρα της ταινίας σθένους ή αγωγιμότητας, για p-τύπου ή n-τύπου ημιαγωγούς, αντίστοιχα.



Σχήμα 1.6: Ενεργειακό διάγραμμα ενός n- και p-ημιαγωγού. E_D , E_A ενεργειακό επίπεδο δοτών (D) και δεκτών (A), αντίστοιχα.

Μια ατέλεια δότη είναι ουδέτερη, όταν είναι κατειλημμένη από ηλεκτρόνια, και θετική, όταν είναι κενή. Ο ιονισμός ενός δότη μπορεί να γραφεί:



Το ποσό της ενέργειας, που χρειάζεται για να ελευθερωθεί το ηλεκτρόνιο από ένα δότη, είναι η *ενέργεια ιονισμού του δότη*. Η ενεργειακή στάθμη του δότη με ενέργεια E_D βρίσκεται σε μία απόσταση κάτω από την E_C τόση, ώστε η ενεργειακή διαφορά $E_C - E_D$ να είναι η ενέργεια ιονισμού του δότη (Σχήμα 1.6).

Μια ατέλεια δέκτη είναι ουδέτερη, όταν είναι κατειλημμένη από οπή (απουσία ηλεκτρονίου) και αρνητική, όταν είναι κατειλημμένη από ένα ηλεκτρόνιο. Ο ιονισμός του δέκτη μπορεί να γραφεί:



Το ποσό της ενέργειας, που χρειάζεται για να ελευθερωθεί η οπή από την ατέλεια A (διέγερση και μεταφορά ενός ηλεκτρονίου στο δέκτη από τη ζώνη σθένους), είναι η *ενέργεια ιονισμού του δέκτη*. Η ενεργειακή στάθμη του δέκτη, E_A , βρίσκεται σε μια απόσταση πάνω από τη ζώνη σθένους, που αντιστοιχεί στην ενέργεια ιονισμού του δέκτη, $E_A - E_V$ (Σχήμα 1.6).

Σε κάθε εξωγενή ημιαγωγό, στη κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, λόγω της ηλεκτροουδετερότητας, ισχύει:

$$p + N_D = n + N_A$$

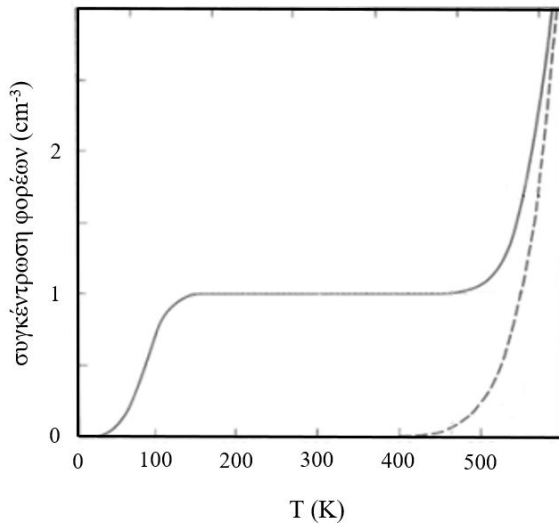
όπου p , n , N_D και N_A ο αριθμός οπών, ηλεκτρονίων, των πλήρως ιονισμένων δοτών και δεκτών, αντίστοιχα.

Η συνειδητή εμφύτευση δοτών ή δεκτών ηλεκτρονίων σε έναν ημιαγωγό ή μονωτή (doping) μεταβάλλει πολλές χαρακτηριστικές ιδιότητες του υλικού (π.χ. αγωγιμότητα, συντελεστή απορρόφησης κτλ.) και αποτελεί μια πολύ σημαντική διεργασία στην τεχνολογία των ημιαγωγών, η οποία οδηγεί σε υλικά από τα οποία κατασκευάζονται τα ενεργά στοιχεία των κυκλωμάτων. Διατάξεις, όπως η επαφή p-n, η επαφή Schottky, τα MOSFET κτλ., στηρίζονται στο γεγονός ότι, μέσω αυτών των διεργασιών εμφύτευσης, είναι δυνατή η μεταβολή του τύπου και του μεγέθους της αγωγιμότητας (n- ή p-τύπου), καθώς και άλλων παραμέτρων (φωτοαγωγιμότητα κτλ.) ενός ημιαγωγίου υλικού.

Το πόσο σημαντική μπορεί να είναι η αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ενός ημιαγωγού από την προσθήκη προσμείξεων φαίνεται στο παρακάτω παράδειγμα. Αν σε κρύσταλλο καθαρού γερμανίου (Ge) με ειδική αντίσταση $50 \Omega \text{ cm}$ προστεθούν δότες με συγκέντρωση $N_D = 4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, τότε η αγωγιμότητά του αυξάνει τόσο πολύ, ώστε η ειδική αντίστασή του γίνεται $3.5 \Omega \text{ cm}$. Δεδομένου ότι η πυκνότητα της ύλης είναι 10^{23} άτομα ανά cm^{-3} , η προσθήκη ενός ατόμου δότη σε 10^8 άτομα Ge είναι επαρκής για αλλαγή της αγωγιμότητας κατά μία τάξη μεγέθους. Οι διατάξεις που προαναφέρθηκαν παρουσιάζουν το πλεονέκτημα ότι η αγωγιμότητά τους μπορεί να μεταβληθεί επιλεκτικά, κατά το δοκούν, με προσμείξεις.

Στο Σχήμα 1.7 δίνεται η συμπεριφορά ενός n-τύπου ημιαγωγού με αύξηση της θερμοκρασίας. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η αγωγιμότητά του (συγκέντρωση των φορέων, ηλεκτρονίων) καθορίζεται από τους ιονισμένους δότες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες η προσφερόμενη εξωτερικά ενέργεια δεν είναι αρκετή για τη θερμική διέγερση των ηλεκτρονίων από τη ΖΣ στη ΖΑ, ενώ μπορεί να ιονίσει μερικούς από τους δότες. Με αύξηση της θερμοκρασίας επέρχεται πλήρης ιονισμός όλων των δοτών, ενώ δεν έχει αρχίσει ακόμη η θερμική διέγερση των ηλεκτρονίων.

Σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ όλοι οι δότες είναι ήδη ιονισμένοι, η επιπλέον συγκέντρωση των ηλεκτρονίων έχει σαν αποτέλεσμα την επιπλέον αύξηση της αγωγιμότητας και μείωση της ειδικής αντίστασης, ως αποτέλεσμα της θερμικής διέγερσής τους, λόγω της επαρκούς θερμικής ενέργειας, η οποία καθιστά δυνατή τη μετάβαση των e^- από τη ΖΣ στη ΖΑ.



Σχήμα 1.7: Συγκέντρωση των φορέων αγωγιμότητας (e^-) σε n-τύπου ημιαγωγό με $N_D=10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. *Συνεχής γραμμή:* Συγκέντρωση εξωγενών φορέων. *Διακεκομμένη γραμμή:* Συγκέντρωση ενδογενών φορέων.

Ημιαγωγίμες ιδιότητες εμφανίζει ένα μεγάλο πλήθος χημικών ενώσεων, οι οποίες είτε παρασκευάζονται συνθετικά, είτε υπάρχουν στη φύση, με τη μορφή ορυκτών. Στον παρακάτω Πίνακα 1.1 δίνονται επιλεκτικά, στοιχεία και χημικές ενώσεις με τεχνολογικό ενδιαφέρον, που παρουσιάζουν ημιαγωγίμες ιδιότητες.

Πίνακας 1.1: Στοιχεία και ενώσεις με ημιαγωγίμες ιδιότητες.

Τάξη	Στοιχείο/ Ένωση	E_g (eV)	Τάξη	Στοιχείο/ Ένωση	E_g (eV)
Στοιχεία	n-, p-Si	1.10	III-V	AlAs	2.4
	Ge	0.68		AlSb	1.5
	Se	2.10		n-, p-GaAs	1.4
	Te	0.34		n-, p-InP	1.2
I-V	a-Sn	0.08	III-VI	Al_2O_3	> 5
	KSb	0.9		Al_2S_3	4.1
I-VI	Cs_2Bi	0.5	Al_2Se_3	3.1	
	Cu_2O	2.0	Al_2Te_3	2.5	
I-VII	Ag_2S	0.9	p-GaS	2.5	
	CuBr	2.9	p-GaSe	2.0	
II-IV	AgI	2.8	p-GaTe	1.5	
	Mg_2Sn	0.3	In_2O_3	3.5	
II-V	Ca_2Si	1.9	n- In_2S_3	2.0	
	Zn_3P_2	1.15	n- In_2Se_3	1.2	
II-VI	Zn_3As_2	1.0	p-, n-InSe	1.2	
	CaS	5.4	n- In_2Te_3	1.0	
IV-IV	MgSe	5.6	n-, p-SiC	2.3 (2.9)	
	n-ZnO	3.2	IV-VI	n- TiO_2	3.0
n-ZnS	3.7	n- SnO_2		4.3	
IV-VI	n-ZnSe	2.6	n-, p-SnS	1.3	
	n-ZnTe	2.1	PbS	0.4	
	n-CdS	2.4	n- $SrTiO_3$	3.2	

Στους σύνθετους ημιαγωγούς, δηλαδή στις χημικές ενώσεις με ημιαγώγιμες ιδιότητες, η απόκλιση από τη στοιχειομετρία δημιουργεί δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων, ανάλογα αν υπάρχει περίσσεια κατιόντων ή ανιόντων στον κρύσταλλο. Οξειδία μετάλλων όπως το ZnO, TiO₂ και Fe₂O₃, παρουσιάζουν αγωγιμότητα n-τύπου, η οποία οφείλεται στις μικρές διαφοροποιήσεις στη στοιχειομετρία με ένα μικρό έλλειμμα ατόμων του οξυγόνου (π.χ. Ti_xO_{2-x}).

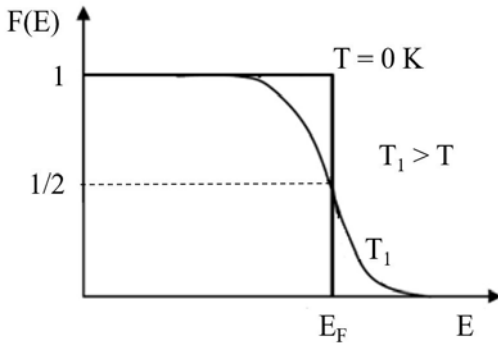
1.2. Ενέργεια Fermi των ηλεκτρονίων

1.2.1. Ενέργεια Fermi των ηλεκτρονίων στους ημιαγωγούς

Το επίπεδο Fermi ή αλλιώς ενέργεια Fermi (E_F) αποτελεί μία σημαντική παράμετρο, τόσο για τα μέταλλα, όσο και για τους ημιαγωγούς. Από θερμοδυναμική άποψη η E_F δίνει την ενέργεια, που αντιστοιχεί στο ηλεκτροχημικό δυναμικό των ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο.

Ένας ισοδύναμος ορισμός προέρχεται από τη στατιστική θερμοδυναμική, σύμφωνα με την οποία το επίπεδο Fermi είναι η ενέργεια, στην οποία η πιθανότητα μιας ενεργειακής κατάστασης να είναι κατειλημμένη από ένα e^- είναι $1/2$, δηλαδή υπάρχει η ίδια πιθανότητα να είναι κατειλημμένη ή κενή.

Η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας εξαρτάται από δυο παράγοντες. Ο ένας είναι η *πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων* $D(E)$, όπου μπορεί να υπάρξουν ηλεκτρόνια και ο άλλος είναι η *συνάρτηση κατανομής ενέργειας* $F(E, T)$ των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Η συνάρτηση κατανομής ενέργειας δίνεται από τη συνάρτηση κατανομής *Fermi-Dirac* και εκφράζει την πιθανότητα του να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο σε μια κβαντική κατάσταση ενέργειας E , όταν το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας.



Σχήμα 1.8: Συνάρτηση κατανομής της ενέργειας των ελεύθερων ηλεκτρονίων κατά Fermi-Dirac, σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

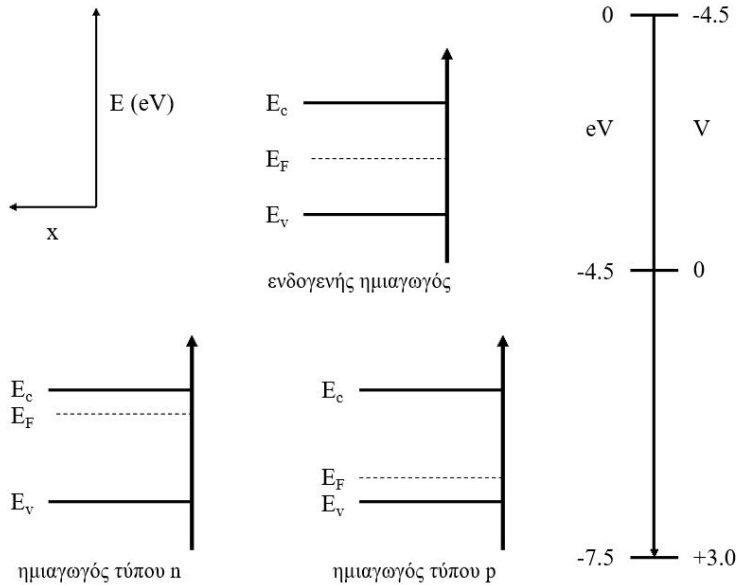
Σε πρώτη προσέγγιση όλες οι ενεργειακές καταστάσεις κάτω από την ενέργεια Fermi είναι κατειλημμένες με ηλεκτρόνια, ενώ όλες οι καταστάσεις πάνω από την E_F είναι άδειες. Η πιθανότητα πλήρωσης αυξάνει με ενέργειες μεγαλύτερες από E_F και μειώνεται με $E < E_F$, ενώ όταν $E = E_F$ η πιθανότητα είναι, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, $1/2$. Η συνάρτηση κατανομής, δηλαδή η πιθανότητα μία ενεργειακή κατάσταση E να είναι κατειλημμένη από ένα ηλεκτρόνιο, δίνεται από τη συνάρτηση κατανομής των Fermi-Dirac:

$$F(E) = \frac{1}{1 + \frac{\exp(E - E_F)}{kT}} \quad (1.4)$$

όπου k η σταθερά Boltzmann.

Στα μέταλλα το επίπεδο ή αλλιώς ενέργεια Fermi οριοθετεί την περιοχή των δεσμευμένων από τα αδέσμευτα ενεργειακά τροχιακά, ενώ στους ημιαγωγούς η E_F βρίσκεται μέσα στα όρια του ενεργειακού χάσματος.

Χωρίς εξωτερικό πεδίο ή επιφανειακές καταστάσεις (ιδανικός κρύσταλλος) και σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, η τιμή του E_F είναι ίδια σε όλο τον κρύσταλλο (επιφάνεια και εσωτερικό). Η κατάσταση αυτή ονομάζεται κατάσταση *flat band*.



Σχήμα 1.9: Ενεργειακό διάγραμμα των τριών κυριότερων ημιαγωγίμων τύπων σε κατάσταση ισορροπίας και η συσχέτιση της ενέργειας σε eV με το δυναμικό σε Volt (V), ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου (ΠΗΥ).

Στο Σχήμα 1.9 δίνονται τα ενεργειακά διαγράμματα ενός ενδογενούς, ενός n- και ενός p- ημιαγωγού, οι οποίοι βρίσκονται σε επαφή με το κενό, δηλαδή βρίσκονται σε εκείνη τη κατάσταση, στην οποία η ενέργεια των ηλεκτρονίων είναι ίδια στο εσωτερικό και στην επιφάνεια, διότι δεν υπάρχουν οι οποιασδήποτε αλληλεπιδράσεις της επιφάνειας με άλλα μέσα (π.χ. ηλεκτρικά πεδία, προσρόφηση ιόντων, μορίων, κ.ά.).

Ως κάθετος άξονας ορίζεται η ενέργεια ως προς μια ενέργεια αναφοράς και ως οριζόντιος άξονας η απόσταση από την επιφάνεια του ημιαγωγού. Βάσει συνθήκης η E_F και γενικά η ενέργεια ορίζεται ως προς την ενέργεια του e^- στο κενό.

Στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και για λόγους καθαρά πρακτικούς, είναι αποτελεσματικότερη η χρησιμοποίηση του δυναμικού αντί της ενέργειας, μια και το πρώτο αποτελεί ένα εύκολα μετρήσιμο μέγεθος. Με βάση δε τη σχέση:

$$E = -eV \quad \text{ως προς την ενέργεια του ΠΗΥ}(=-4.5\text{eV}) \quad (1.5)$$

είναι δυνατή η συσχέτιση της κλίμακας των ηλεκτροχημικών δυναμικών (π.χ. πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου, ΠΗΥ) με την κλίμακα της ενέργειας ως προς το κενό (βλ. Σχήμα 1.9).

Η συσχέτιση αυτή επιτρέπει τον προσδιορισμό, με ηλεκτροχημικές μεθόδους, βασικών φυσικών παραμέτρων ενός ημιαγωγίμου υλικού.

Η E_C ορίζει το κάτω άκρο της ζώνης αγωγιμότητας και η E_V το επάνω άκρο της ζώνης σθένους. Το ενεργειακό χάσμα E_g ορίζεται ως η διαφορά $E_C - E_V$, ενώ η στάθμη της ενέργειας Fermi διαφέρει ανάλογα με το είδος του ημιαγωγού.

Στην περίπτωση των ενδογενών ημιαγωγών η στάθμη E_F βρίσκεται σχεδόν στο μέσο του ενεργειακού χάσματος (Σχήμα. 1.9 και εξίσωση 1.6):

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} \quad (1.6)$$

Στους ημιαγωγούς n- και p-τύπου η E_F μετατοπίζεται προς το κάτω άκρο της ΖΑ ή προς το επάνω άκρο της ΖΣ αντίστοιχα (Σχήμα 1.9). Η θέση της εξαρτάται από τον αριθμό των φορέων (δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων) στον κρύσταλλο. Για την περίπτωση ενός n-τύπου ημιαγωγού ισχύει:

$$E_F = \frac{E_c - E_D}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_D}{N_C} \quad (1.7)$$

όπου N_D η συγκέντρωση των εξωγενών ιονισμένων φορέων (δοτών) και N_C η ενεργή πυκνότητα καταστάσεων η οποία δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

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

Για τους p-τύπου ημιαγωγούς ισχύει, αντίστοιχα:

$$E_F = \frac{E_V - E_A}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_A}{N_V} \quad (1.8)$$

με

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

όπου m_e^* και m_p^* η ενεργός μάζα των ηλεκτρονίων και οπών αντίστοιχα, k η σταθερά Boltzmann και h η σταθερά Plank.

Οι συγκεντρώσεις των ηλεκτρονίων n_o στη ΖΑ και των οπών p_o στη ΖΣ δίνονται από τις σχέσεις:

$$n_o = N_C \exp\left(\frac{E_F - E_C}{kT}\right) \quad \text{και} \quad p_o = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right) \quad (1.9)$$

όπου N_C και N_V η πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων στη ζώνη αγωγιμότητας (ΖΑ) και σθένους (ΖΣ), αντίστοιχα.

Το γινόμενο των συγκεντρώσεων των e^- και h^+ ισούται με:

$$n_o p_o = N_C N_V \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \quad (1.10)$$

και αποτελεί, σε μία δεδομένη θερμοκρασία, μέγεθος ανεξάρτητο από τη στάθμη Fermi και τον τύπο αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Οι εξισώσεις 1.9 και 1.10 ισχύουν για όλων των ειδών τους ημιαγωγούς (ενδογενείς, εξωγενείς), για την περίπτωση που η $E_C - E_F$ και η $E_F - E_V$ παίρνει τιμές μερικών kT πάνω ή κάτω από την ενέργεια Fermi. Σε αυτές τις περιπτώσεις, αντί της κατανομής Fermi-Dirac, ισχύει η κατανομή Boltzmann. Στην περίπτωση των ενδογενών ημιαγωγών, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ισχύει $n_o = p_o$.

Στην Ηλεκτροχημεία οι ημιαγωγοί που χρησιμοποιούνται έχουν συνήθως συγκέντρωση φορέων της τάξης των $10^{16-18} \text{ cm}^{-3}$, με αποτέλεσμα η στάθμη Fermi να βρίσκεται 0.1-0.2 eV κάτω από το κάτω άκρο της ΖΑ (E_C) ή πάνω από το επάνω άκρο της ΖΣ (E_V) για ημιαγωγούς τύπου n- ή p- αντίστοιχα. Από πρακτική άποψη είναι δυνατή η ταύτιση της E_F με την E_C ή την E_V . Όταν ο αριθμός των φορέων είναι μεγαλύτερος από τον προαναφερόμενο, το E_F βρίσκεται μέσα στη στοιβάδα σθένους ή αγωγιμότητας και το υλικό χάνει τις ημιαγωγικές ιδιότητές του (εκφυλισμένο).

1.2.2 Ενέργεια Fermi των ηλεκτρονίων σε οξειδοαναγωγικά συστήματα [9-12]

Κατά τρόπο ανάλογο με την ενέργεια Fermi στα στερεά, μπορεί και για ένα οξειδοαναγωγικό σύστημα σε ένα διάλυμα, να εισαχθεί το μέγεθος $E_{F,redox}$, το οποίο δίνει την ενέργεια που αντιστοιχεί στο ηλεκτροχημικό δυναμικό των ηλεκτρονίων στο διάλυμα. Με τον τρόπο αυτό ορίζεται το επίπεδο Fermi (οξειδοαναγωγική ενέργεια Fermi) των ηλεκτρονίων ενός οξειδοαναγωγικού συστήματος (Σχήμα 1.10).

Σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, όπου υπάρχουν και οι δύο μορφές Red και Ox ενός οξειδοαναγωγικού ζεύγους, πραγματοποιείται η αντίδραση:



και ισχύει ο γνωστός τύπος του Nernst (βλέπε Κεφάλαιο 2):

$$V_{Redox} = V_{Redox}^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{red}}{C_{ox}} \quad (1.12)$$

όπου V_{Redox} το δυναμικό του οξειδοαναγωγικού συστήματος και V_{Redox}^o το κανονικό του δυναμικό, ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου (ΠΗΥ) (βλ. 2^ο κεφάλαιο), ενώ C_{red} C_{ox} οι συγκεντρώσεις της αναγωγικής και οξειδωτικής μορφής αντίστοιχα.

Για την αντίστοιχη ενέργεια Fermi, σύμφωνα με την εξίσωση 1.5, ισχύει:

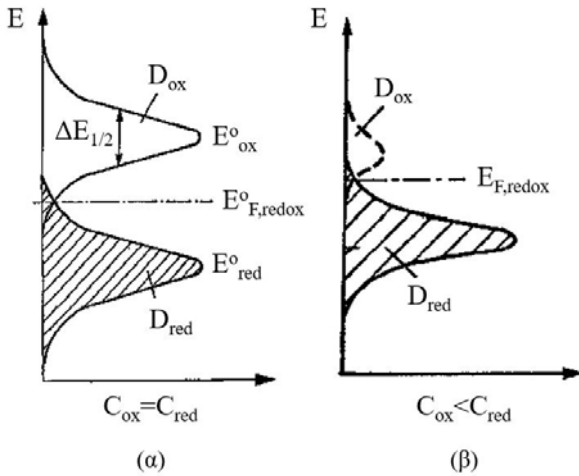
$$E_{F,redox} = -eV_{redox} \quad \text{ως προς την ενέργεια του ΠΗΥ} \quad (1.13)$$

Προς αποφυγή παρεξηγήσεων, ο όρος αυτός δε σχετίζεται με ελεύθερα e^- στο διάλυμα, αλλά χαρακτηρίζει την ύπαρξη ενός οξειδοαναγωγικού συστήματος με ενέργεια $E_{F,redox}$. Συγκεκριμένα, σε μία ηλεκτροχημική αντίδραση δε γίνεται μετάβαση των e^- από το $E_{F,redox}$ στο ηλεκτρόδιο, ούτε και αντίστροφα. Στην περίπτωση της ετεροεπαφής ημιαγωγός/ηλεκτρολύτης, όπως θα δούμε στα επόμενα κεφάλαια, η μετάβαση γίνεται μόνο από την E_{red} στη ΖΣ ή από τη ΖΑ στην E_{ox} , αντίστοιχα.

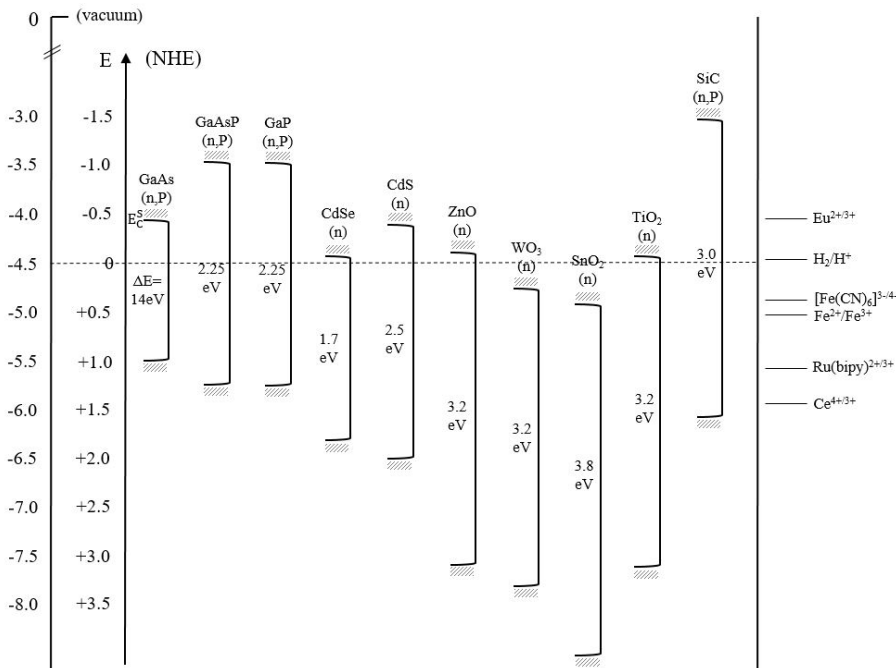
Στην περίπτωση που ισχύει $C_{red}=C_{ox}$, η ενέργεια Fermi των ηλεκτρονίων στο διάλυμα δίνεται από τη σχέση:

$$E_{F,redox} = E_{F_o,redox} = -eV_{redox}^o \quad \text{ως προς την ενέργεια του ΠΗΥ} \quad (1.14)$$

Στο Σχήμα 1.10 παρουσιάζονται οι κατειλημμένες (Red) και οι μη κατειλημμένες (Ox) ενεργειακές καταστάσεις ενός οξειδοαναγωγικού συστήματος, σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις των Ox και Red, ενώ στο Σχήμα 1.11 η θέση των E_c , E_v , E_g και το E_F διαφόρων ημιαγωγών και οξειδοαναγωγικών συστημάτων, που παρουσιάζουν ενδιαφέρον από φωτοηλεκτροχημική άποψη.



Σχήμα 1.10: Ενεργειακό διάγραμμα ενός οξειδοαναγωγικού συστήματος.



Σχήμα 1.11: Θέση της E_V , E_C , του E_g και του $E_{F,redox}$ διαφόρων ημιαγωγών και οξειδοαναγωγικών συστημάτων, ως προς την ενέργεια του κενού και το αντίστοιχο δυναμικό ως προς το Πρότυπο Ηλεκτρόδιο του Υδρογόνου.

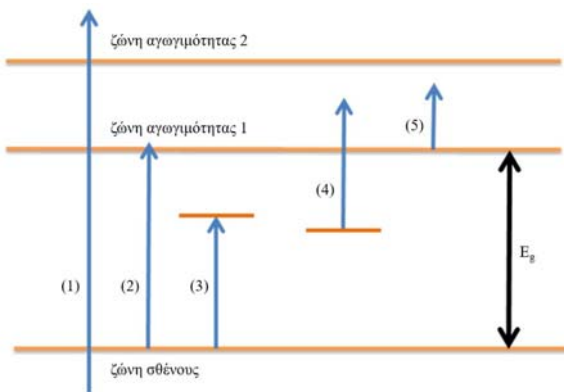
1.3 Οπτικές ιδιότητες των ημιαγωγών [3-5]

Οι οπτικές ιδιότητες των στερεών περιλαμβάνουν μία ευρεία κατηγορία φαινομένων (διάθλαση, ανάκλαση, απορρόφηση), που έχουν σχέση είτε με την αλληλεπίδραση του φωτός με τα ηλεκτρόνια μέσα στον κρύσταλλο είτε με τη δημιουργία φωτός από τα ηλεκτρόνια του στερεού κάτω από κατάλληλες συνθήκες (φθορισμός, φωσφορισμός κτλ.). Στις περιπτώσεις εκείνες, που η απορρόφηση φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος οδηγεί σε αύξηση των e^- και των h^+ στον κρύσταλλο κατά Δn και Δp αντίστοιχα, άρα και σε αύξηση της αγωγιμότητας του ημιαγωγού, εμφανίζεται το φαινόμενο της *φωτοαγωγιμότητας*, στο οποίο βασίζεται πλήθος διατάξεων, όπως φωτοκύτταρα, ξηρογραφία, φωτοβολταϊκά στοιχεία κ.ά.

Από τα φαινόμενα αυτά, η απορρόφηση φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος από ένα ημιαγωγικό υλικό παρουσιάζει, για τους σκοπούς του παρόντος βιβλίου, το μεγαλύτερο ενδιαφέρον.

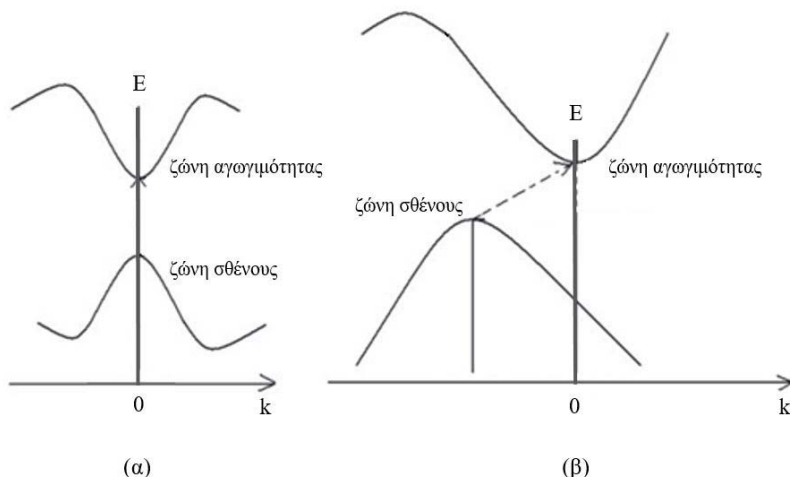
Η αλληλεπίδραση του φωτός με έναν κρυσταλλικό ημιαγωγό, ανάλογα με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και το είδος του στερεού, οδηγεί σε πέντε βασικές κατηγορίες οπτικής διέγερσης, οι οποίες αναφέρονται παρακάτω και αποικονίζονται στο Σχήμα 1.12:

1. Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις από τη ζώνη σθένους σε ταινίες αγωγιμότητας, που βρίσκονται σε υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα (περίπτωση 1).
2. Ηλεκτρονικές μεταπτώσεις από τη ζώνη σθένους στη χαμηλότερα ευρισκόμενη ζώνη αγωγιμότητας, με μια ελάχιστη απαιτούμενη ενέργεια, ίση με την ενέργεια που αντιστοιχεί στο E_g . Αυτές διακρίνονται σε άμεσες μεταπτώσεις, όταν η μετάπτωση περιλαμβάνει ένα φωτόνιο και έμμεσες μεταπτώσεις, όταν η μετάπτωση περιλαμβάνει ένα φωτόνιο κι ένα φωνόνιο. Ο συντελεστής απορρόφησης ελαττώνεται κατά πολλές τάξεις μεγέθους, καθώς η ενέργεια του φωτονίου πέφτει χαμηλότερα από την ενέργεια του E_g (περίπτωση 2, Σχήμα 1.12).
3. Οπτική διέγερση, η οποία παράγει ένα συζευγμένο ζεύγος e^-/h^+ , γνωστό ως εξιτόνιο, που απαιτεί λιγότερη ενέργεια από εκείνη που χρειάζεται για να παραχθεί ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίου/οπής. Το εξιτόνιο μπορεί να θεωρηθεί ως ένα σύστημα μεταφοράς ενέργειας μέσα στον κρύσταλλο, χωρίς όμως μεταφορά φορτίου. Ο διαχωρισμός αυτών των ζευγών σε ελεύθερους φορείς μπορεί να γίνει θερμικά, εκτός και αν γίνει επανασύνδεσή τους με ταυτόχρονη εκπομπή φωτεινής ενέργειας χαμηλότερου μήκους κύματος (περίπτωση 3). Το συζευγμένο ζεύγος e^-/h^+ μπορεί να παραλληλισθεί με τα ζεύγη ιόντων σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, όπου τα ανιόντα και κατιόντα βρίσκονται σε μία απόσταση και αποτελούν ένα ενιαίο σύνολο και το οποίο δεν μπορεί να συνεισφέρει στην αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος.
4. Στην περίπτωση ύπαρξης ατελειών στον ημιαγωγό κρύσταλλο, με στάθμες ενέργειας μέσα στο ενεργειακό του χάσμα, η απορρόφηση φωτός ενέργειας μικρότερης από το E_g προκαλεί διέγερση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας από τις στάθμες των ατελειών, που είναι κατειλημμένες από ηλεκτρόνια (περίπτωση 4).
5. Απορρόφηση φωτονίων από ελεύθερους φορείς (δότες, δέκτες) προκαλώντας μια μετάπτωση σε ψηλότερες ενεργειακές καταστάσεις μέσα στην ίδια ζώνη (περίπτωση 5).



Σχήμα 1.12: Χαρακτηριστικοί τύποι οπτικών μεταπτώσεων σε ένα ημιαγωγό, κατά την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας.

Από αυτές τις μεταπτώσεις ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση 2, δηλαδή η μετάπτωση από τη ΖΣ στη ΖΑ. Αν η διαδικασία απορρόφησης περιλαμβάνει ένα φωτόνιο, ονομάζεται άμεση μετάπτωση και λαμβάνει χώρα με την κατανάλωση της ελάχιστης δυνατής ενέργειας, ενώ στην περίπτωση, που η απορρόφηση ενός φωτονίου συνοδεύεται με εκπομπή ή απορρόφηση ενός φωνονίου, η μετάπτωση ονομάζεται έμμεση (Σχήμα 1.13). Σύμφωνα με αυτή την ιδιότητα, οι ημιαγωγοί διακρίνονται σε ημιαγωγούς με άμεσο και έμμεσο ενεργειακό χάσμα (*direct και indirect energy gap*).



Σχήμα 1.13: Σχηματική αναπαράσταση άμεσης (α) και έμμεσης (β) μετάπτωσης από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. k : κυματικό άνυσμα.

Ο απλούστερος τρόπος για τη μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων ενός ημιαγωγού είναι η μέτρηση του φάσματος απορρόφησης του σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha l) \quad (1.15)$$

όπου I και I_0 η ένταση της προσπίπτουσας και εξερχόμενης μονοχρωματικής ακτινοβολίας αντίστοιχα και l το πάχος του δείγματος. Ο συντελεστής α ονομάζεται *συντελεστής οπτικής απορρόφησης*, είναι χαρακτηριστικό μέγεθος για ένα ημιαγωγικό υλικό, ενώ η τιμή $1/\alpha$ με διαστάσεις μήκους δίνει το βάθος διείσδυσης του φωτός στον κρύσταλλο. Για το συντελεστή οπτικής απορρόφησης ισχύει:

$$\alpha = A \frac{(h\nu - E_g)^{n/2}}{h\nu} \quad (1.16)$$

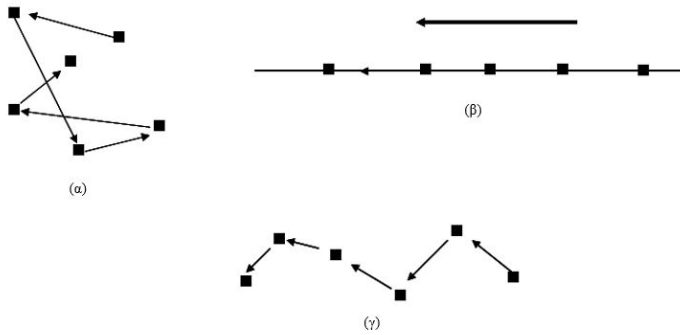
όπου ν η συχνότητα της μονοχρωματικής ακτινοβολίας και n ένας αριθμός ίσος με 1 ή 4, ανάλογα με το είδος της μετάπτωσης (άμεση ή έμμεση). Ο συντελεστής A περιέχει εκτός των διαφόρων φυσικών σταθερών, και χαρακτηριστικά μεγέθη του συγκεκριμένου ημιαγωγού.

Σε ημιαγωγούς άμεσης μετάπτωσης ο συντελεστής οπτικής απορρόφησης, α , λαμβάνει μεγάλες τιμές με αποτέλεσμα η διείσδυση του φωτός στον κρύσταλλο να είναι μικρή (0.1 έως 5 μm). Αντίθετα, στους ημιαγωγούς έμμεσης μετάπτωσης ο συντελεστής οπτικής απορρόφησης α είναι πολύ μικρότερος και οι αντίστοιχες τιμές α^{-1} λαμβάνουν υψηλές τιμές (π.χ. για το Si με $E_g=1.12$ eV και έμμεσο ενεργειακό χάσμα το $\alpha^{-1} \sim 0.1$ mm).

1.4 Ηλεκτρική αγωγιμότητα των ημιαγωγών [1, 2]

Σε έναν ημιαγωγικό κρύσταλλο n-τύπου, στον οποίο δεν εφαρμόζεται εξωτερικά ένα ηλεκτρικό πεδίο, η κίνηση των ηλεκτρονίων στη ΖΑ οφείλεται στην τυχαία θερμική τους κίνηση, η οποία διακόπτεται από συγκρούσεις, αποτέλεσμα των οποίων είναι να μην υπάρχει μετατόπιση των ηλεκτρονίων, άρα και αδυναμία αγωγής του ηλεκτρικού ρεύματος (Σχήμα 1.14α).

Η εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου κατά μήκος του ημιαγωγού προσδίδει στα ηλεκτρόνια, εκτός από την τυχαία κίνηση, λόγω της θερμικής διέγερσης και μία συνιστώσα κίνηση κατά τη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου (Σχήμα 1.14β), η ταχύτητα της οποίας ονομάζεται *ταχύτητα ολίσθησης*. Αποτέλεσμα του συνδυασμού της θερμικής και της κίνησης λόγω του ηλεκτρικού πεδίου, είναι η μετατόπιση των ηλεκτρονίων στη μονάδα του χρόνου, γεγονός το οποίο εξωτερικεύεται ως αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος (Σχήμα 1.14γ).



Σχήμα 1.14: Κίνηση ενός ηλεκτρονίου απουσία πεδίου (α), παρουσία πεδίου (β) και παρουσία θερμικής κίνησης και ηλεκτρικού πεδίου (γ).

Το ρεύμα, που ρέει διαμέσου ενός n-τύπου ημιαγωγού κατά την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου (διαφορά δυναμικού V), δίνεται από την εξίσωση 1.17:

$$I = n_o \mu_n \frac{A}{l} Vq \quad (1.17)$$

όπου A και l η διατομή και το μήκος του ημιαγωγού αντίστοιχα, μ_n η ευκινησία των ηλεκτρονίων (ως ευκινησία ορίζεται η ταχύτητά τους ανά μονάδα ηλεκτρικού πεδίου) και n_o ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο.

Οι ευκινησίες των ηλεκτρονίων και των οπών σε έναν ημιαγωγό είναι σταθερές του υλικού και κυμαίνονται θεωρητικά μεταξύ $1-1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, τιμές κατά πολύ μεγαλύτερες από αυτές των ιόντων σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα ($\sim 10^{-4}-10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Λόγω όμως των σκεδάσεων (συγκρούσεων) μέσα στον κρύσταλλο, οι πραγματικές τους τιμές είναι πολύ μικρότερες από αυτές που θεωρητικά υπολογίζονται.

Από τον νόμο του Ohm είναι γνωστό ότι:

$$R = \sigma \frac{l}{A} \quad (1.18)$$

όπου R η αντίσταση και σ η ειδική αγωγιμότητα του ημιαγωγού.

Από τις σχέσεις 1.17 και 1.18 μέσω αντικατάστασης προκύπτει μία σχέση, η οποία δίνει την ειδική αγωγιμότητα σ ($=\rho^{-1}$) του ημιαγωγού ως συνάρτηση του αριθμού των ηλεκτρονίων και της ευκινησίας τους στον κρύσταλλο:

$$\sigma = qn_o \mu_n \quad (1.19)$$

όπου n_o και μ_n η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων και η ευκινησία τους, αντίστοιχα.

Με ανάλογο τρόπο, για p-τύπου ημιαγωγούς, προκύπτει η σχέση:

$$\sigma = qp_o \mu_p \quad (1.20)$$

όπου p_o και μ_p η συγκέντρωση των οπών και η ευκινησία τους αντίστοιχα.

Γενικά, για ημιαγωγούς, που περιέχουν προσμείξεις δοτών και δεκτών ταυτόχρονα, ισχύει για την ειδική αγωγιμότητα:

$$\sigma = qn_o \mu_n + qp_o \mu_p \quad (1.21)$$

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Kittel, Εισαγωγή στη Φυσική της Στερεάς Κατάστασης, Εκδ. Πνευματικός.
2. R. Bube, Εισαγωγή στη Φυσική της στερεάς κατάστασης, ΕΣΠΙ, Αθήνα, 1995

Ξένη Βιβλιογραφία

3. W. Shockley, Electrons and Holes in Semiconductors, Van Norstrand, 1950.
4. R. Smith, Semiconductors, Cambridge Univ. Press, 1978.
5. J. Pancove, Optical Processes in Semiconductors, Dover Publ., N.Y., 1971.
6. S. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Wiley&Sons, N.Y., 1981.
7. B. Sapoval, C. Hermann, Physics of Semiconductors, Springer Verlag 1993.
8. J. Simon, J.J. Andre, Molecular Semiconductors, Springer Verlag, 1985.
9. H. Gerischer in "Physical Chemistry: An Advanced Treatise", Vol. 9, H. Eyring (ed), Academic Press, 1970.
10. J. Bockris, A. Reddy, Modern Electrochemistry, Plenum Press, N.Y., 1977.
11. S. Morrison, Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes, Plenum Press, 1980.
12. R. Memming, Semiconductor Electrochemistry, Wiley-VCH, 2001.