

ESF II projekt Západočeské univerzity v Plzni

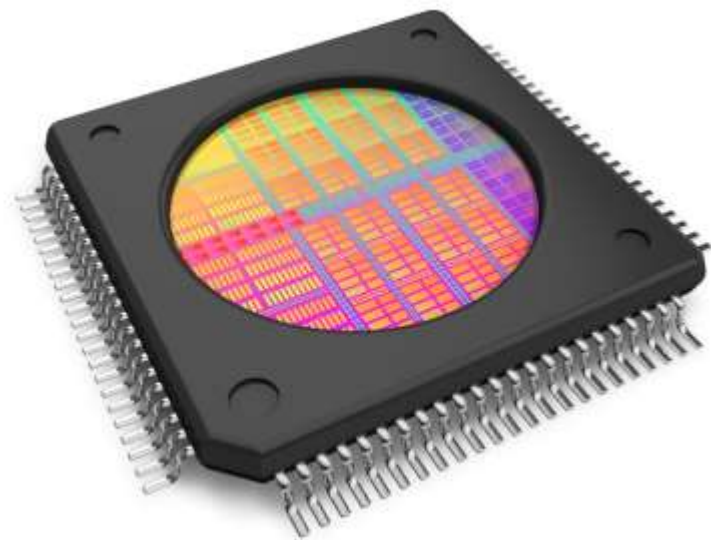
reg. č. CZ.02.2.69/0.0/0.0/18_056/0013239



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

***Polovodičové materiály
a technologie
KET/PMAT***



Polovodičové materiály

Přednáška 1



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

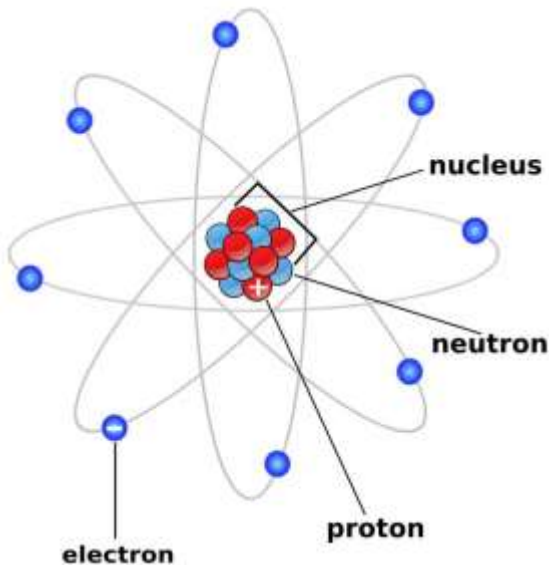
**MS
MT**
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Co se v přednášce dozvíte?

- DOZVÍTE SE, CO JE POLOVODIČOVÝ MATERIÁL.
- ZJISTÍTE, JAK VYPADÁ ATOMOVÁ A KRYSTALOVÁ STRUKTURA POLOVODIČŮ.
- DOZVÍTE SE, JAK SE POLOVODIČOVÉ MATERIÁLY ROZDĚLUJÍ.
- ZJISTÍTE, JAKÉ JSOU POŽADAVKY NA POLOVODIČOVÉ MATERIÁLY.
- DOZVÍTE SE, JAKÉ JSOU VLASTNOSTI ZÁKLADNÍCH POLOVODIČOVÝCH MATERIÁLŮ.
- ZJISTÍTE, CO JSOU VLASTNÍ A PŘÍMĚSOVÉ POLOVODIČE.
- ZJISTÍTE, CO JE PŘÍMÝ A NEPŘÍMÝ POLOVODIČ.
- DOZVÍTE SE, CO ZNAMENÁ DEGENEROVANÝ POLOVODIČ.

Atomová struktura

Atomy jsou **základními stavebními částicemi**, ze kterých jsou budovány všechny látky. **Skládají se z kladně nabitého jádra obklopeného oblakem elektronů**. Každý **elektron nese jeden elementární záporný náboj ($-1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$)**, v současné době považovaný za nejmenší samostatně existující negativní náboj. Elektrony vytváří kolem jádra elektronový obal, jehož výsledný negativní náboj je dán počtem elektronů v obalu. Tento negativní náboj je kompenzovaný kladným nábojem jádra, atom se tedy navenek jeví jako elektroneutrální.



Bohrův model atomu

Vazební energie

- **eV (elektronvolt) – energie ($1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$)**
- **záporná vazební energie**
- $E=0$ v nekonečnu, volný elektron
- energie omezena na určité hodnoty
- **přechod mezi orbity** – změna energie (světlo, teplo) $\Delta E = hf$

$$E = -\frac{m_0 Q^4}{2(4\pi\epsilon_0 h n)^2}$$

Co je polovodič

V roce **1821** odhalil **Thomas Seebeck** polovodičové vlastnosti síranu olovnatého. V roce **1833** objevil **Michael Faraday** **teplotní závislosti** polovodičů a v roce **1873** objevil **citlivost selenu na světlo**. Elektrické zařízení využívající polovodič bylo známo již na počátku 20. století - hrotová elektroda (cat's-whisker) tvořící základ krystalky (jednoduché rádio). **Výroba polovodičových diod** započala až po velkém úsilí v roce **1940**. Výrazným mezníkem v historii elektroniky byl v roce **1947 vynález tranzistoru** v Bellových laboratořích. **První integrovaný obvod**, který vyrobil v roce **1958** Jack Kilby, obsahoval v jednom pouzdře **čtyři tranzistory**.

Polovodič je pevná látka, jejíž **elektrická vodivost závisí na vnějších nebo vnitřních podmínkách**.

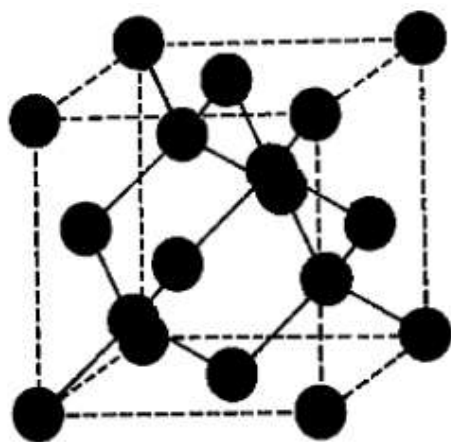
Vnější podmínky: tepelná, elektrická nebo světelná energie.

Vnitřní podmínky: příměsi jiného prvku v polovodiči.

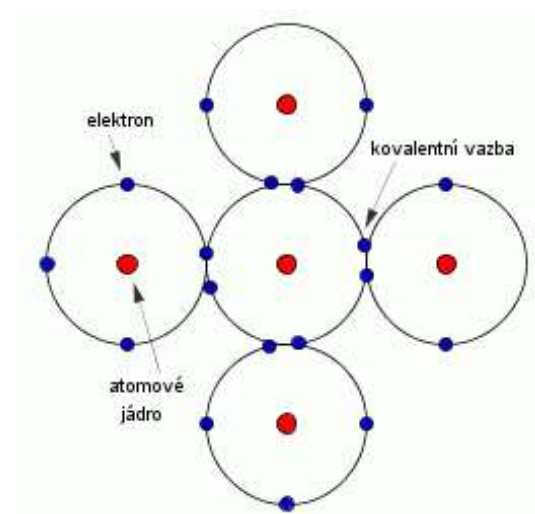


Polovodiče většinou krystalizují v **kubické, plošné centrované mřížce diamantového typu**. Každý atom polovodičového prvku v mřížce je obklopen čtyřmi nejbližšími sousedními atomy.

Polovodiče jsou materiály vyznačující se **kovalentní vazbou mezi atomy – sdílené elektrony mezi sousedními atomy**. U materiálů s kovalentní vazbou se projevuje silná závislost elektrického odporu na teplotě, mají vysoký index lomu, velkou relativní permitivitu, bývají neprůhledné pro dlouhovlnné elektromagnetické záření.



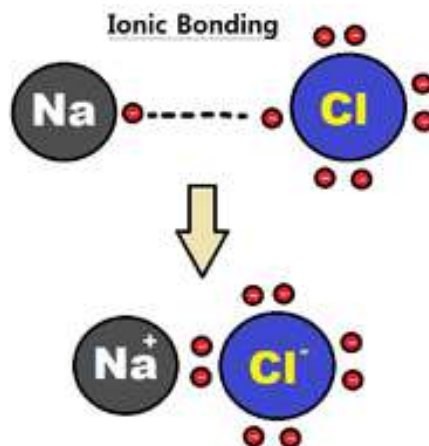
Mřížka kubická, plošně centrovaná
diamantového typu



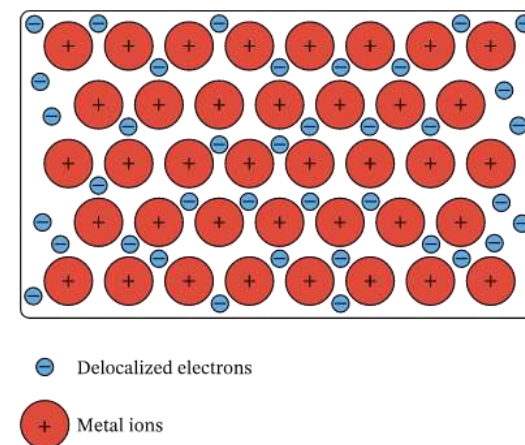
Princip kovalentní vazby

Iontová vazba

Vazba mezi elektronegativním a elektropozitivním prvkem. Vazba se uskutečňuje pomocí elektronu. Tento **elektron přitom jeden atom uvolní, čímž se z něj stane kationt, a druhý atom přijme; tím se z něj stane aniont. Takto vzniklé ionty se začnou přitahovat elektrostatickou silou; tato síla je tedy podstatou iontové vazby.**



Metallic bonding



Kovová vazba

Atomy kovových prvků (např. Cu, Fe, Al, ...) mají **jeden, dva nebo maximálně tři valenční elektrony**. Tyto elektrony jsou **k atomovému jádru velmi slabě vázány**, a proto se snadno uvolňují. **K dalšímu atomu se již neváží**, ale jsou téměř volné a pohybují se chaotickým pohybem mezi kationy kovových atomů.

Pásový model polovodiče

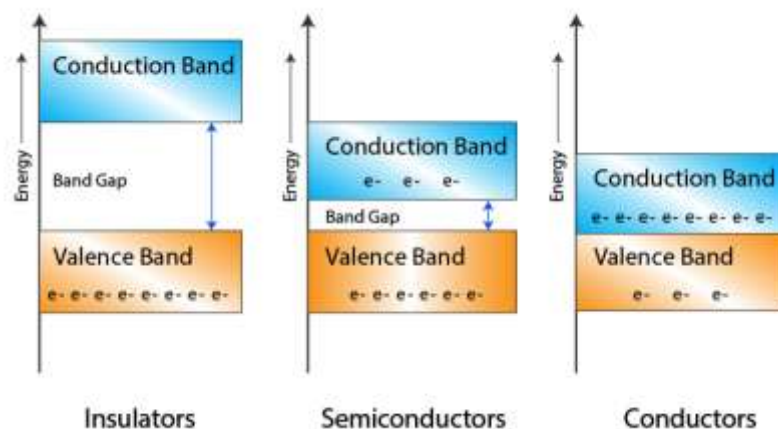
Pásový (energetický) model atomu souvisí s **rozložením energií elektronů** v atomu a zobrazuje tedy energie elektronů příslušného atomu. Energie se vynáší ve směru osy y, každá vodorovná čára představuje určitou energetickou hladinu (pás). Používá se **jednotka eV** ($1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$).

Dovolené pásy představují energie, které elektrony mohou mít, a **zakázané pásy** určují velikosti energií, které elektrony mít nemohou.

Valenční pás zobrazuje energie valenčních elektronů.

Vodivostní pás tvoří energie těch elektronů, které se již uvolnily z vazby a podílejí se na vedení elektrického proudu.

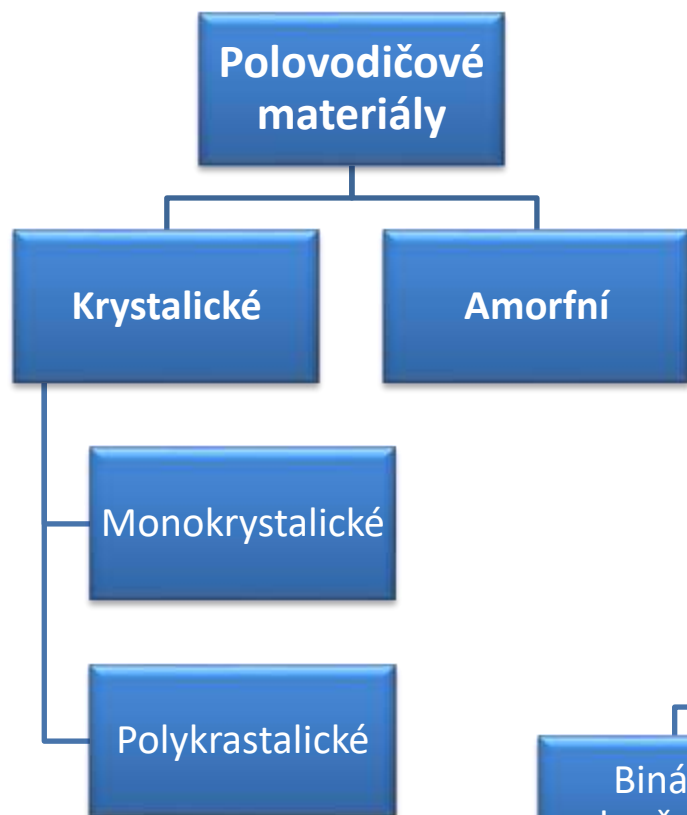
Zakázaný pás je u polovodičů v rozmezí **0,1 až 3 eV**.



Pásové modely pevných látek

Rozdělení polovodičových materiálů

Polovodičové materiály je možné **rozdělit na základě jejich složení nebo struktury**.



Rozdělení podle struktury



Rozdělení podle složení

Elementární - Si, Ge, Se, Te, P, S, As, Sn, Sb, I, B

Sloučeninové - $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, A^IB^{VII} , $A^{IV}B^{VI}$, $A_2^{III}B_3^{VI}$, $A_2^VB_3^{VI}$, SiC

Oxidické - Cu_2O , ZnO, ferity, granáty, feroelektrika

Ternární a kvaternární - ternární a kvaternární tuhé roztoky polovodičových sloučenin $A^{III}B^V$ nebo $A^{II}B^{VI}$. Jsou základem moderních optoelektronických struktur.

Dále se používá celá řada elementárních prvků i chemických sloučenin jako komponenty polovodičových sloučenin, při mikrolegování, při epitaxi, difuzi, nanášení vodivých kontaktů, vytváření pasivních prvků (rezistory, kondenzátory,...), v integrovaných obvodech.

R_2O RH		RO RH ₂		R_2O_3 RH ₃		RO_2 RH ₄	R_2O_5 RH ₅	RO_3 H ₂ R	R_2O_7 HR			
1											18	
I. A												VIII. A

Periodická soustava prvků

alkalické kovy

kovy alkalických zemin

přechodné kovy

kovy

polokovy

nekovy

halogeny

vzácné plyny

1	2											13	14	15	16	17	18
1,0079 1H Vodík	4,00 2He Helium											10,81 5B Bor	12,01 6C Uhlík	14,01 7N Dusík	16,00 8O Kyslík	19,00 9F Fluor	20,18 10Ne Neon
6,94 3Li Lithium	9,01 4Be Berylium											26,98 13Al Hliník	28,09 14Si Křemík	30,97 15P Fosfor	32,06 16S Síra	35,45 17Cl Chlor	39,95 18Ar Argon
22,99 11Na Sodík	24,31 12Mg Hořčík	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	69,72 31Ga Gallium	72,61 32Ge Germanium	74,92 33As Arzen	78,96 34Se Selen	79,90 35Br Brom	83,80 36Kr Krypton
39,10 19K Draslík	40,08 20Ca Vápník	44,96 21Sc Skandium	47,88 22Ti Titan	50,94 23V Vanad	52,00 24Cr Chrom	54,94 25Mn Mangan	55,85 26Fe Železo	58,93 27Co Kobalt	58,69 28Ni Nikl	63,55 29Cu Měď	65,38 30Zn Zinek	114,82 49In Indium	118,71 50Sn Olovo	121,75 51Sb Antimon	127,60 52Te Tellur	126,90 53I Jod	131,29 54Xe Xenon
85,47 37Rb Rubidium	87,62 38Sr Stroncium	88,91 39Y Yttrium	91,22 40Zr Zirkonium	92,91 41Nb Niobium	95,94 42Mo Molybden	~98 43Tc Technecium	101,07 44Ru Ruthenium	102,91 45Rh Rhodium	106,42 46Pd Palladium	107,87 47Ag Stříbro	112,41 48Cd Kadmium	204,38 81Tl Thallium	207,20 82Pb Olovo	208,98 83Bi Bismut	~209 84Po Polonium	~210 85At Astat	~222 86Rn Radon
132,91 55Cs Cesium	137,33 56Ba Barium	178,49 72Hf Hafnium	180,95 73Ta Tantal	183,85 74W Wolfram	186,21 75Re Rhenium	190,20 76Os Osmium	192,22 77Ir Iridium	195,08 78Pt Platina	196,97 79Au Zlato	200,59 80Hg Rtuť	204,38 81Tl Thallium	207,20 82Pb Olovo	208,98 83Bi Bismut	~209 84Po Polonium	~210 85At Astat	~222 86Rn Radon	
~223 87Fr Francium	226,03 88Ra Radium	~267 104Rf Rutherfordium	~268 105Db Dubnium	~269 106Sg Seaborgium	~270 107Bh Bohrium	~270 108Hs Hassium	~278 109Mt Meitnerium	~281 110Ds Darmstadtium	~281 111Rg Roentgenium	~285 112Cn Copernicium	~285 113Nh Nihonium	~289 114Fl Flerovium	~289 115Mc Moscovium	~293 116Lv Livermorium	~294 117Ts Tennessine	~294 118Og Oganesson	

6

Lanthanoidy

138,91 57La Lanthan	140,12 58Ce Cer	140,91 59Pr Praseodym	144,24 60Nd Neodymium	~145 61Pm Promethium	150,36 62Sm Samarium	151,96 63Eu Europium	157,25 64Gd Gadolium	158,93 65Tb Terbium	162,50 66Dy Dysprosium	164,93 67Ho Holmium	167,26 68Er Erbium	168,93 69Tm Thulium	173,04 70Yb Ytterbium	174,04 71Lu Lutetium
---------------------------	-----------------------	-----------------------------	-----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	---------------------------	------------------------------	---------------------------	--------------------------	---------------------------	-----------------------------	----------------------------

7

Aktinoidy

227,03 89Ac Aktinium	232,04 90Th Thorium	231,04 91Pa Protaktinium	238,03 92U Uran	237,05 93Np Neptunium	(244) 94Pu Plutonium	~243 95Am Americium	~247 96Cm Curium	~247 97Bk Berkelium	~251 98Cf Kalifornium	~252 99Es Einsteinium	~257 100Fm Fermium	~258 101Md Mendelevium	~259 102No Nobelium	~260 103Lr Lawrencium
----------------------------	---------------------------	--------------------------------	-----------------------	-----------------------------	----------------------------	---------------------------	------------------------	---------------------------	-----------------------------	-----------------------------	--------------------------	------------------------------	---------------------------	-----------------------------

Požadavky na polovodičové materiály

Chemická čistota – minimálně 8N, tj. 99,999999 % (1 cizí atom na 100 miliónů atomů polovodiče)

Fyzikální čistota – elektrické, magnetické, optické a další vlastnosti

Strukturní dokonalost – monokrystaly s definovanou orientací osy krystalu a s minimálním obsahem strukturních poruch (vakance, bezdislokační krystaly, dendrity)

Přes 90 % polovodičových součástek, vyrobených v současnosti, vychází ze tří nejpoužívanějších materiálů, kterými jsou v **křemík, arzenid galia a germanium**.

V praxi se používají polovodičové materiály, jak s **uspořádanou strukturou** (krystalické, polykrystalické), tak materiály s **méně uspořádanou až amorfni strukturou**. Například křemík se používá nejčastěji ve formě monokrystalické, známé jsou však i aplikace využívající polykrystalický, resp. amorfni křemík (solární články). **Struktura** je v tomto případě **určena technologií výroby** polovodičového materiálu.

(Mono)krystalická struktura

Pevná látka, kde jsou **stavební prvky (atomy, molekuly nebo ionty) pravidelně uspořádány v opakujícím se vzoru**, který se zachovává na velké vzdálenosti (oproti atomárním měřítkům). Periodicita vzoru stavebních prvků je zachovaná v celém objemu (až na krystalové poruchy).

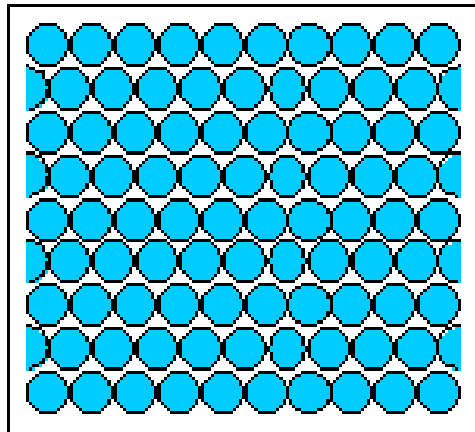
Polykrystalická struktura

Struktura **složená z mnoha zrn** neboli krystalitů. **Uvnitř těchto zrn jsou částice uspořádány pravidelně, avšak vzájemná poloha těchto zrn je náhodná a nepravidelná**, takže se látka navenek jeví jako izotropní.

Obsahují strukturu krystalickou i amorfní – obě oblasti jsou fyzikálně i chemicky neoddělitelné, protože nejsou navázány náhlým rozhraním, ale plynulým přechodem. Krystalické části se vyznačují tvrdostí, křehkostí, pevností, odolností proti chemickým činidlům a rozpouštědlům. Amorfní části pružností, houževnatostí, ohebností, odolností proti nárazu. U polykrystalických látek se určuje tzv. stupeň krystality, který v procentech udává objemový podíl krystalické fáze ve fázi amorfní.

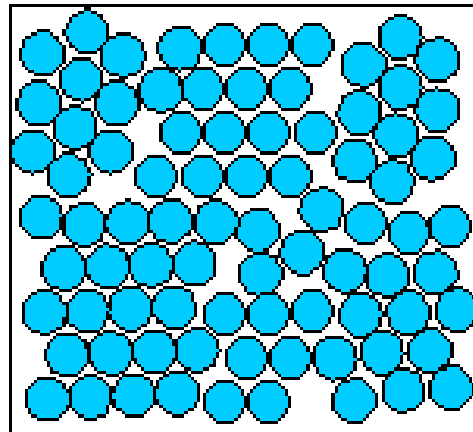
Amorfní struktura

Látky v pevném skupenství, které **nemají pravidelnou (krystalickou) strukturu**. Uspořádání částic je v těchto látkách náhodné, určité zákonitosti mohou existovat pouze v polohách navzájem sousedících atomů.



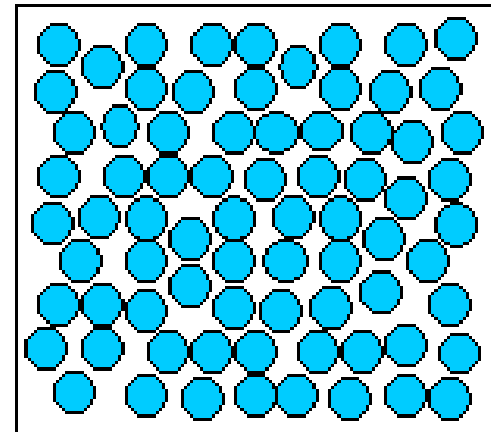
Single crystal

Periodic across the whole volume.



Polycrystal

Periodic across each grain.



Amorphous solid

Not periodic.

Elementární polovodičové materiály

Křemík (Si)

- elektronová konfigurace - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
- protonové číslo $z = 14$
- relativní atomová hmotnost $A_r = 28,08$
- chemická vazba mezi atomy - kovalentní
- krystalová struktura kubická, diamantového typu
- šířka zakázaného pásu $\Delta W = 1,12 \text{ eV}$
- mřížková konstanta $a = 0,357 \text{ nm}$
- počet atomů v 1 cm^3 $N = 5 \cdot 10^{22}$
- hustota $\rho = 2,329 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$
- teplota tání $t_M = 1420 \text{ }^\circ\text{C}$
- relativní permitivita $\epsilon_r = 12,5$
- pohyblivost elektronů $\mu_D = 1350 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- pohyblivost děr $\mu_A = 480 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- donory - V. skupina (N, P, As, Sb) pro polovodiče typu N
- akceptory - III. skupina (B, Al, Ga, In) pro polovodiče typu P

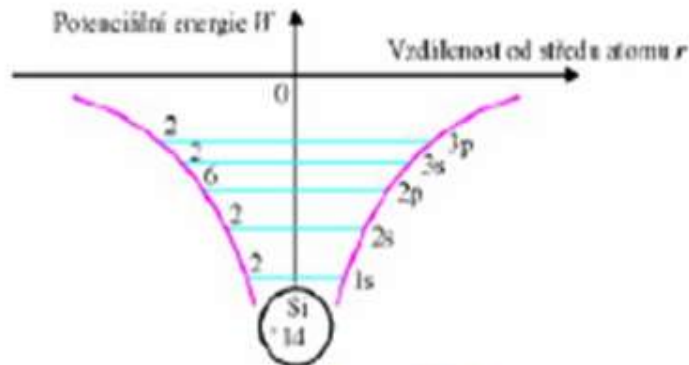


Křemík



Oxid
křemičitý

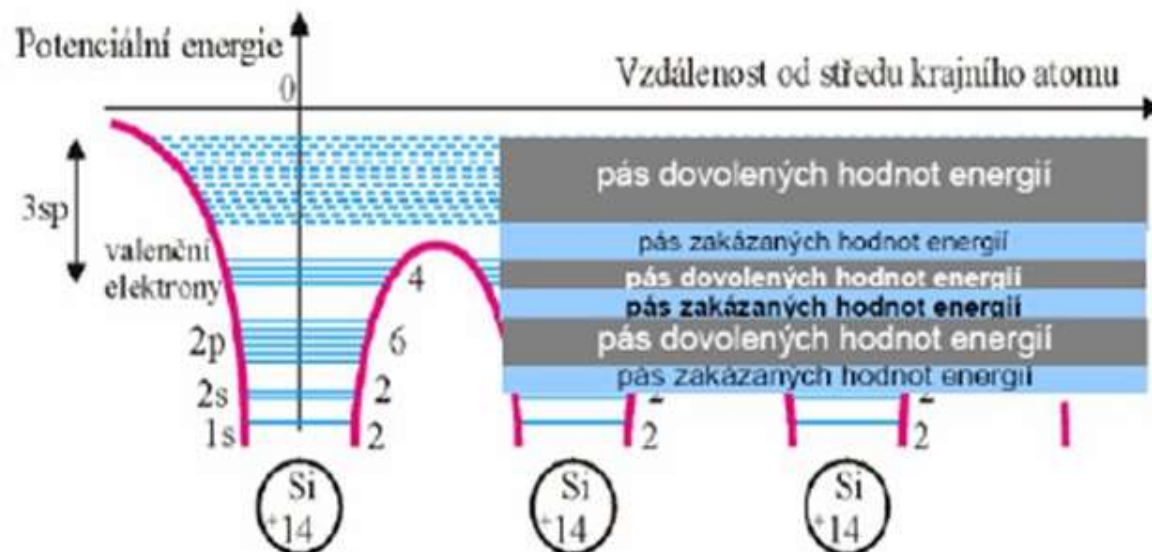
Pásový model krystalu křemíku



energie elektronu:

$$W = \frac{-e^2}{4\pi \cdot \epsilon \cdot r}$$

Vysoká koncentrace atomů – hladiny se překrývají, vznikají pásy



Křemík se používá výhradně v **monokrystalické formě** pro výrobu polovodičových prvků jako např. tranzistorů, diod, tyristorů, integrovaných obvodů, mikroprocesorů, paměťových prvků.

Křemík má **vyšší rozsah pracovních teplot, vyšší spolehlivost a životnost** součástek než germanium. Křemík **není rozpustný v kyselinách, ale v zásadách**.

Sloučeniny křemíku: SiC , Si_3N_4 , SiO_2 – izolační a dielektrické vrstvy

Z hlediska optických vlastností je **transparentní pro elektromagnetické záření pro vlnovou délku nad $1,1\ \mu\text{m}$** . **Fotodetektory** na bázi Si vykazují maximum fotovodivosti na vlnové délce přibližně **$0,85\ \mu\text{m}$** .

Křemík je **v zemské kůře velmi rozšířen**. Jako elementární prvek se však v zemské kůře nevyskytuje. Vyskytuje se oxid křemičitý, různé druhy křemičitanů a další krystalické modifikace (křemen, křišťál, ametyst, opál, citrín, záhněda). Hutní křemík se využívá při výrobě oceli – výchozí surovina je křemen SiO_2 . **Hutní křemík není vhodný pro polovodiče – obsahuje mnoho příměsí.**

Germánium (Ge)

Aplikace je pro **vysokofrekvenční polovodičové součástky** – větší pohyblivost nosičů náboje oproti křemíku. Použití především v **monokrystalické formě**.

Germaniové součástky vykazují značné **zbytkové proudy a rozptyl parametrů** – útlum v použití.

Výchozí materiál **pro speciální součástky**.

Při výrobě germania se vychází z vedlejších produktů během výroby zinku. Využívá se popílek z uhlí s obsahem germania nebo z rud s vyšším obsahem germania. Práškovité germanium se přetavuje při 1000 °C – vznik polykrystalických ingotů germania.

Za **normální teploty** je germanium **na vzduchu stálé**, při teplotě nad 500 °C se slučuje s kyslíkem, vodíkem a dusíkem.



Porovnání parametrů křemíku a germania

Parametr	Si	Ge
Mřížková konstanta (nm)	0,543	0,566
Hustota (kg/m ³)	2 330	5 320
Šířka zakázaného pásu (eV)	1,11	0,67
Intrinzická koncentrace nosičů (m ⁻³)	$1,45 \cdot 10^{16}$	$2,4 \cdot 10^{19}$
Pohyblivost elektronů (m ² V ⁻¹ s ⁻¹)	0,135	0,39
Pohyblivost děr (m ² V ⁻¹ s ⁻¹)	0,048	0,19
Výstupní práce elektronů (eV)	4,3	4,8
Relativní permitivita (-)	12,7	16,3
Teplota tavení (°C)	1415	937

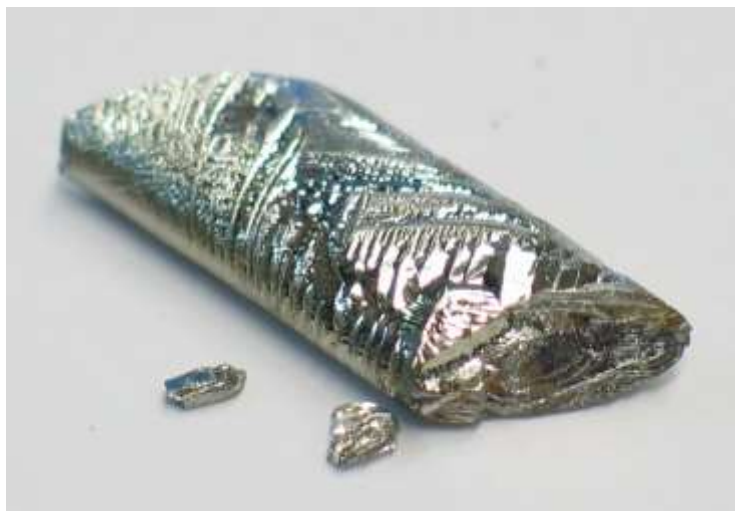
Selen (Se)

- relativní atomová hmotnost: 78,96
- hustota: 4,8 kg.dm⁻³
- teplota tání: 220 °C
- teplota varu: 680 °C,
- amorfní Se: izolant $\rho = 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$,
- v polovodičové technice jako hexagonální Se
- Se jako vlastní polovodič: měrná vodivost $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
- šířka zakázaného pásu: 1,8 eV
- molekulární mřížka: kovalentní vazba + vazby van der Waalsovy mezi řetězci



Telur (Te)

- protonové číslo: 52
- relativní atomová hmotnost: 121,61
- hustota: $6,2 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$
- teplota tání: $452 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- s kovy vytváří teluridy
- hexagonální struktura: vlastní polovodič o měrné vodivosti $2 - 4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
- šířka zakázaného pásu: $0,35 \text{ eV}$
- aplikace: složka polovodičových sloučenin, dobré fotoelektrické a termoelektrické vlastnosti



Bor (B)

- protonové číslo: 5
- relativní atomová hmotnost: 10,82
- hustota: $2,34 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$
- teplota tání: $2300 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- šířka zakázaného pásu: 1,63 eV
- měrný elektrický odpor výrazně závisí na teplotě: $10^6 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ při $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $0,1 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ při $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- aplikace: příměsový prvek, složka polovodičových sloučenin



Sloučeninové polovodiče

Typ $A^{III}B^V$

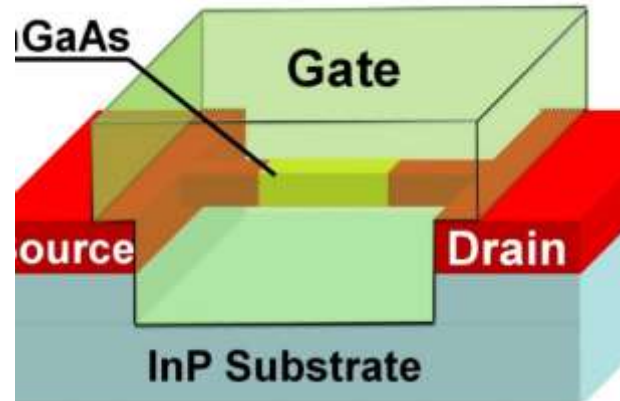
Polovodičové sloučeniny typu $A^{III}B^V$ jsou chemickými produkty prvků **III. skupiny** (nejčastěji B, Al, Ga, a In) a **V. skupiny** (typicky N, P, As, a Sb) periodické soustavy prvků. Podle prvku V. skupiny je nazýváme **nitridy, popř. antimony**.

S výjimkou nitridů krystalizují ve sfaleritové mřížce. Mezi atomy těchto sloučenin vzniká **kovalentní, ale částečně i iontová vazba**.

Pro dosažení **P typu vodivosti** jsou používány nejčastěji **prvky II. skupiny** periodické tabulky (Be, Mg, Zn, Cd), které nahrazují prvek III. skupiny a v důsledku nižší valence se chovají jako akceptory. Stejně tak **prvky IV. skupiny** (S, Se, Te) nahrazují prvky v podmřížce obsazené atomy V. skupiny a působí jako donory. **Atomy IV. skupiny** mohou obsadit obě podmřížky a působit tak **vodivost děrovou nebo elektronovou**. Aktivační energie těchto příměsí leží v rozmezí 0,01 eV až 0,1 eV.

Z pohledu **technických aplikací** polovodičových sloučenin má **největší význam** sloučenina **GaAs** (galium arsenid). Má poměrně velkou šířku zakázaného pásu, která umožňuje **provoz součástek při teplotách do 400° C**. GaAs se používá zejména v **optoelektronice**, kde vykazuje větší kvantovou účinnost, jak při konverzi optického záření na elektrickou energii, tak i při generaci optického záření.

GaAs je využíván pro přípravu **diod, plem řízených tranzistorů a mikrovlnných integrovaných obvodů** dosahujících **vyšších pracovních frekvencí** než u křemíku. Polovodiče s **malou šířkou zakázaného pásu** např. InAs a InSb dosahují **vysoké pohyblivosti nosičů** a používají se **při výrobě magnetorezistorů a součástek využívajících Hallova jevu**.



**Plem řízený tranzistor
využívající GaAs**

Vybrané fyzikální parametry sloučeninových polovodičů $A^III B^V$. Parametry závisející na teplotě jsou uvedeny pro 300 K.

Parametr	AlP	GaP	InP	AlAs	GaAs	InAs	AlSb	GaSb	InSb
Mřížková konstanta (nm)	0,546	0,545	0,586	0,566	0,565	0,605	0,613	0,609	0,647
Hustota (kg/m ³)	2 370	4 070	4 780	3 600	5 320	5 670	4 280	5 650	5 780
Šířka zakázaného pásu (eV)	2,45	2,26	1,35	2,16	1,43	0,36	1,58	0,72	0,18
Pohyblivost elektronů (m ² V ⁻¹ s ⁻¹)	0,008	0,019	0,46	0,028	0,95	3,3	0,02	0,4	7,8
Pohyblivost děr (m ² V ⁻¹ s ⁻¹)	0,003	0,012	0,015		0,045	0,046	0,055	0,14	0,075
Relativní permitivita (-)	9,8	11,1	12,4	10,1	13,1	14,6	14,4	15,7	17,7
Teplota tavení (°C)	2 000	1 467	1 070	1 770	1 238	942	1 060	710	525

Typ A^{II}B^{VI} – chalkogenidy

Vznikají **kombinací** zejména tří **prvků II. skupiny** (Zn, Cd, Hg) a tří prvků **VI. skupiny** (S, Se, Te) periodické tabulky.

K těmto sloučeninám lze zařadit i **ternární (třísložkové) tuhé roztoky polovodičových sloučenin** $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ nebo $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ vhodné pro konstrukci **fotodetektorů záření v širokém spektru vlnových délek** (záření RTG, jaderné, γ -záření, ultrafialové, infračervené záření).

Atomy vytváří **vyšší podíl iontové vazby** na úkor kovalentní vazby s **částečným podílem vazby kovové**.

- **CdS** (sulfid kadmia, sirník kademnatý) - fotorezistory, fotodiody
- **CdSe** (selenid kademnatý, selenid kadmia) - fotorezistory, fotodiody
- **ZnS** (sulfid zinečnatý) - elektroluminiscenční displeje
- **ZnSe** (selenid zinečnatý) - elektroluminiscenční displeje
- **CdTe** (telurid kademnatý) - lasery, detekční záření

Typ $A^{II}B^{VI}$ – chalkogenidy

Vybrané fyzikální parametry sloučeninových polovodičů $A^{II}B^{VI}$

Parametr	ZnS	HgS	ZnSe	ZnTe	CdTe
Mřížková konstanta (nm)	0,541	0,584	0,566	0,61	0,648
Hustota (kg/m ³)	4 090	7 730	5 420	6 340	5 860
Šířka zakázaného pásu (eV)	3,67	3,74	2,73	2,23	1,51
Teplota tavení (°C)	1 020	1 480	1 520	1 239	1 041

Typ $A^{IV}B^{VI}$

Nezanedbatelný význam, a to především **v oblasti optoelektronických aplikací**, mají polovodičové sloučeniny typu $A^{IV}B^{VI}$, a to **PbS** (sulfid olovnatý), **PbSe** (selenid olovnatý) a **PbTe** (telurid olovnatý).

Vazby mezi atomy mají převážně iontový charakter.

Tuhé roztoky sloučenin $A^{IV}B^{VI}$ a jejich ploykrystalické vrstvy vykazují **velkou fotovodivost v blízké infračervené oblasti** spektra, proto se používají pro výrobu **fotoodporů**.

Vybrané fyzikální parametry sloučeninových polovodičů $A^{IV}B^{VI}$

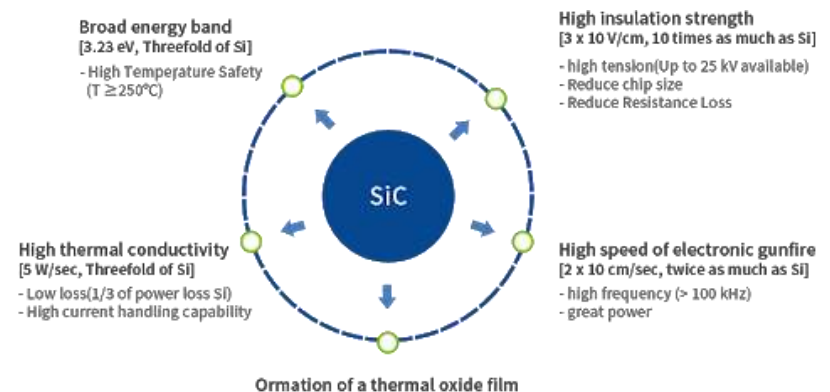
Parametr	PbS	PbSe	PbTe
Mřížková konstanta (nm)	0,594	0,612	0,646
Šířka zakázaného pásu (eV)	0,39	0,27	0,32
Pohyblivost elektronů ($m^2V^{-1}s^{-1}$)	0,06	0,12	0,18
Pohyblivost děr ($m^2V^{-1}s^{-1}$)	0,07	0,1	0,09

Typ $A^{IV}B^{IV}$

Zvláštní pozornost si zasluhuje polovodičová sloučenina typu $A^{IV}B^{IV}$ – **SiC** (karbid křemíku), která je známá také jako **karborundum**. V přírodě se vyskytuje jako extrémně vzácný **minerál moissanit**. Syntetický prášek SiC se sériově vyrábí od roku 1893 pro použití jako brusivo. Materiál je mimořádně **tepelně odolný** a vlastní vodivost se u něj uplatňuje při teplotách nad 1400 °C.

Sloučenina má **šířku zakázaného pásu $\Delta W_g = 2,9$ eV**. Podobně jako u elementárních polovodičů příměsi z prvků III. skupiny (B, Al, Ga, In) způsobí vodivost typu P a prvky V. skupiny (N, P, Sb, Bi) vodivost typu N.

SiC se používá pro výrobu **napětově závislých odporů – varistorů, výkonových tranzistorů, LED, detektorů**.



Typ A^VB^VI

Ze skupiny polovodičových sloučenin typu A^VB^VI je třeba zmínit **telurid bizmutý Bi_2Te_3** a **telurid selenitý Bi_2Se_3** nebo jejich tuhé roztoky.

Jde o polovodiče s **malou šířkou zakázaného pásu** ($Bi_2Te_3 - W_g = 0,16$ eV, $Bi_2Se_3 - W_g = 0,27$ eV), s **vysokou vodivostí**, **vysokým termoelektrickým součinitelem** a **malou tepelnou vodivostí**.

Používají se zejména při **konstrukci polovodičových termoelektrických článků**, chladičů polovodičových součástek.

Oxidické polovodiče

Do skupiny oxidických polovodičů patří **oxidy přechodových prvků** jako je **Ti, Cr, Fe, Co, Ni a Cu**. Typickými představiteli jsou **sloučeniny Cu_2O , NiO , TiO_2 , Fe_2O_3** .

Vodivost v těchto materiálech se uskutečňuje přechodovými mechanismy mezi ionty kovů s rozdílným mocenstvím. **Žíháním** ve vhodné atmosféře dochází k **poruše stechiometrie a tím vzniku P, resp. N typu vodivosti**. **Šířka zakázaného pásu činí 1,56 eV**. Cu_2O má vysoký **termoelektrický součinitel $\alpha = 1,1 \text{ mV.K}^{-1}$** .

Mnohem větší uplatnění nalézají v dnešní době **tuhé roztoky oxidů**, jako např. **Fe_2O_3 , TiO_2 , NiO , Li_2O , HgO , Al_2O_3** , jako sintrované keramické materiály pro výrobu termistorů s negativním teplotním součinitelem (NTC).

Oxidické polovodiče

- **Cu_2O** (oxid mědný) - vysoký termoelektrický součinitel (malá změna teploty => výrazná změna napětí), používá se u termočlánků a usměrňovačů
- **Fe_2O_3 , TiO** (oxid železitý) a (oxid titanatý) - sintrované (prášková technologie) materiály => používají se pro termistory se záporným teplotním součinitelem
- **BaTiO_3** (titaničitan barnatý) – při kritické (Currieho) teplotě ($120\text{ }^\circ\text{C}$) přejde z feroelektrické do paraelektrické oblasti => používá se k výrobě rezistorů a termistorů s pozitivním teplotním součinitelem a k výrobě kondenzátorů.

Amorfní polovodiče

Amorfní materiály mají nejvyšší stupeň **neuspořádanosti vnitřní struktury**. Pouze v **nejbližším sousedství atomů** je možno sledovat **pravidelné uspořádání mřížky**, což může vést ke **vzniku polovodivých vlastností** látky.

Technologie přípravy těchto materiálu je podobně, jako u kovových skel, založena na velmi **rychlém chlazení** (10^5 až 10^6 K.s⁻¹) **elementárních polovodičů**, případně jejich směsí, aby byl omezen růst krystalů.

Mezi nejznámější sklovité polovodiče patří **kombinace As-Te-Si-Ge; As-Te-Ga-Ge; As-Te-Ti**.

Sklovité polovodiče jsou používány pro přípravu **skelných vláken** pro CO a CO₂ lasery, v **ultrazvukové technice** a výrobu **spínacích součástek** založených na působení elektrického impulsu.

Technicky významné jsou rovněž tenké (cca 1 μm) **amorfní vrstvy Si dotované vodíkem**. Tyto vrstvy jsou výchozím materiálem pro výrobu levnějších solárních článků.

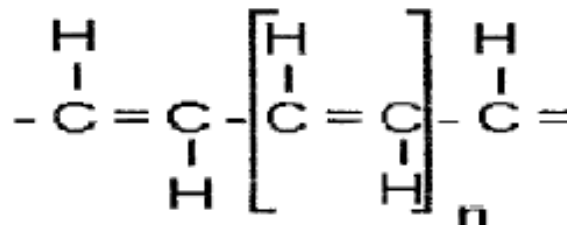
Organické polovodiče

Význam této skupiny polovodičových materiálů v posledním období stoupá. Je známo, že řada **organických materiálů vykazuje dobré polovodičové vlastnosti**.

Jedná se **makromolekulární látky**, u kterých se ve vazbách spojujících uhlíkové atomy **střídají jednoduché a dvojné vazby**.

V současné době se organické polovodiče využívají ve **výrobě luminiscenčních diod a barevných displejů**. Ve fázi vývoje je výroba tranzistorů, avšak problémy jsou spojeny s **malou pohyblivostí elektronů v organických polovodičích**.

Výhodou organických polovodičů je možnost **využití jednodušších technologií při výrobě polovodičových součástek** a tím jejich výrazné snížení cen. Látky organického původu s vlastnostmi polovodičů jsou obvykle **polymery**.



Polyacetylen – organický polovodič

Vlastní polovodiče (intrinsické)

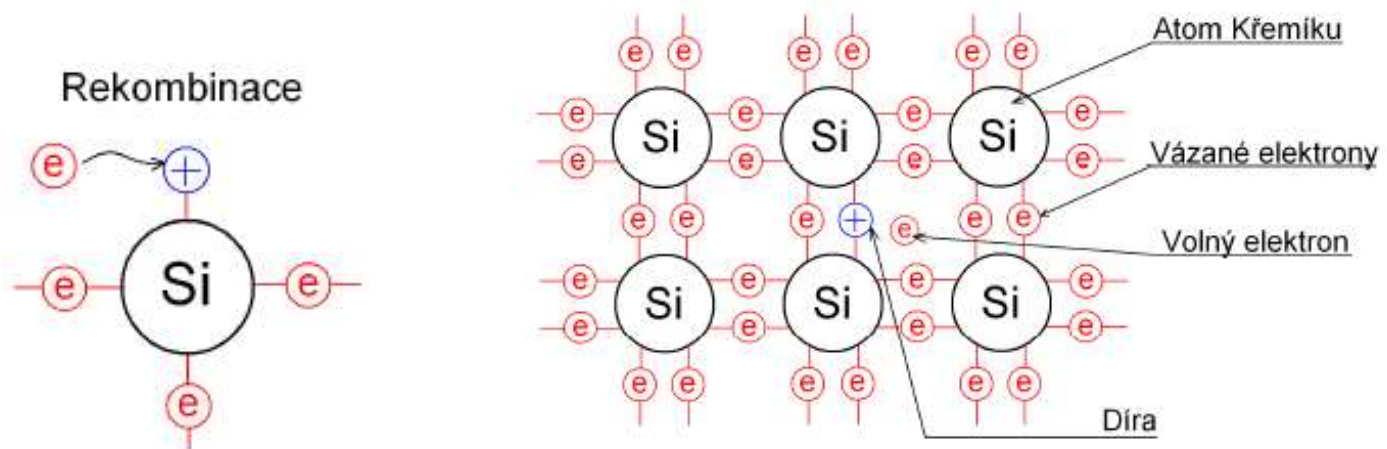
V dnešní době se pro výrobu polovodičových součástek používá velmi **čistý monokrystalický křemík**. Atom křemíku má **14 elektronů**, z nichž 10 je pevně vázáno k jádru a zbylé **čtyři vytvářejí elektronové vazební dvojice** se čtyřmi sousedními atomy v krystalové mřížce. K **uvolnění elektronu** z kovalentní vazby v krystalu křemíku je zapotřebí **energie 1,12 eV**.

Při **teplotách blízkých nule** termodynamické teplotní stupnice ($-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$) se všechny valenční elektrony zapojí do vazeb a křemík se chová jako **izolant**. Při teplotách **okolo $20\text{ }^{\circ}\text{C}$** dochází k „**vytržení**“ **některých elektronů z vazeb**. Na místě uvolněného elektronu vznikne **prázdné místo, tzv. díra**, v němž převládá **kladný náboj** atomového jádra nad nábojem zbývajících elektronů. Díra má tedy vlastnost kladné částice. **Volné elektrony a díry se pohybují v krystalu chaoticky**. Setká-li se volný elektron náhodně s dírou, ztratí část energie, zaplní díru a zapojí se opět do vazebné dvojice. V polovodičích se tímto způsobem udržuje **při stálé teplotě dynamická rovnováha mezi generací páru elektron-díra a jejich zánikem – tzv. rekombinací**.

Když zapojíme **polovodič do elektrického obvodu**, vznikne v něm elektrické pole, které **způsobí uspořádaný pohyb děr** ve směru intenzity elektrického pole, **volných elektronů** ve směru opačném.

Hustota volných elektronů je v čistém polovodiči **stejná jako hustota děr**, ale s rostoucí teplotou se rychle zvětšuje a proto **rezistivita čistého polovodiče s rostoucí teplotou rychle klesá**.

Výše popsaný typ elektrické vodivosti polovodiče způsobený vznikem páru elektron-díra se nazývá **vlastní vodivost**. Vlastní vodivost může vyvolat kromě **tepelného pohybu krystalové mřížky** také **dopad záření na povrch polovodiče**. Vlastní vodivost se využívá jen u některých polovodičových součástek - **termistor, fotorezistor**.

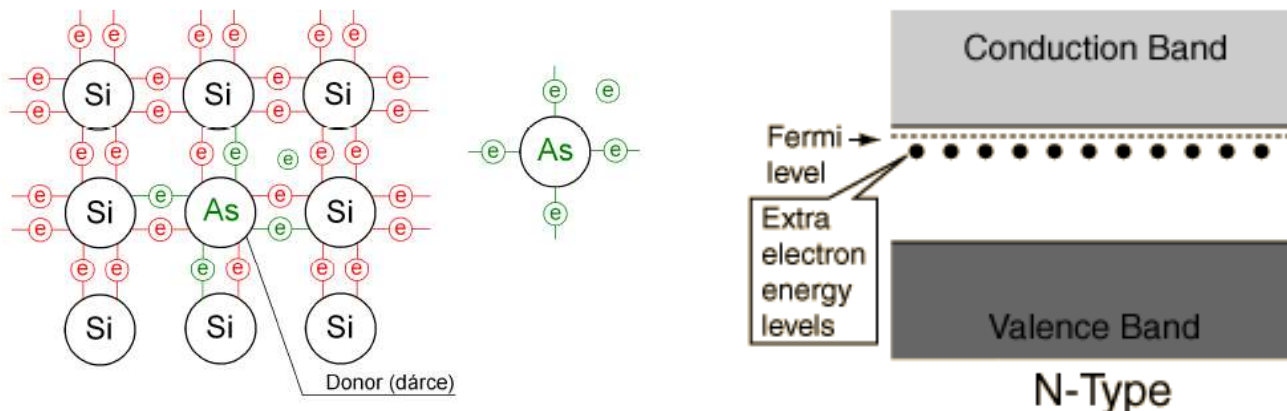


Příměsové polovodiče (extrinsické)

Příměsový polovodič můžeme získat tak, že v krystalu nahradíme část atomů křemíku prvkem, který má **3 nebo 5 valenčních** elektronů. Mohou tak tedy vzniknout dva typy příměsových polovodičů, a to **polovodič typu N** a **polovodič typu P**.

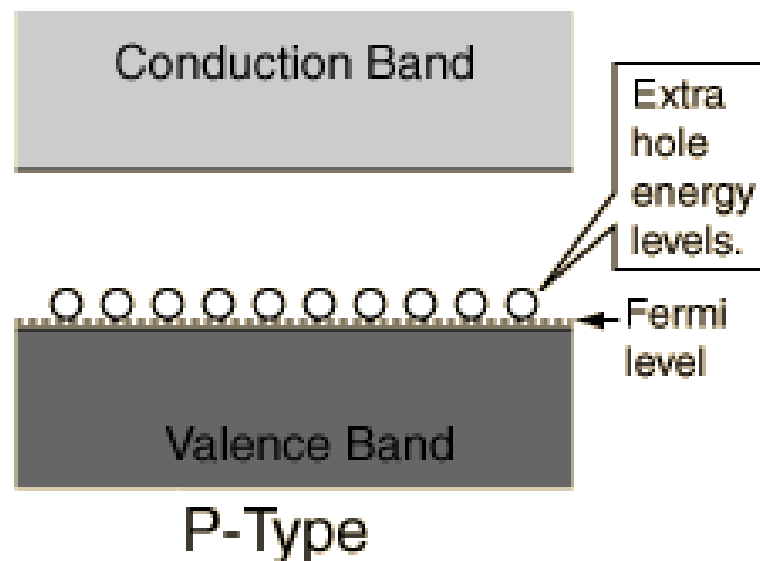
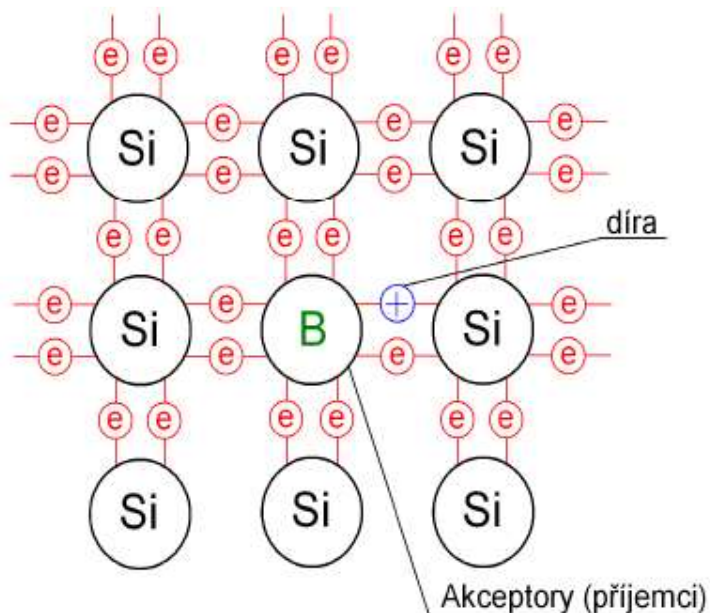
Polovodič typu N

Příměsový polovodič typu N získáme tehdy, **dodáme-li do krystalu křemíku** (čtyřmocný prvek) nějaký **pětimocný prvek** (fosfor, arsen). Prvku příměsi, jež má o jeden elektron více, říkáme donor (dárce). Volné elektrony donory zprostředkovávají svým pohybem záporných (negativních) nábojů **elektronovou vodivost**.



Polovodič typu P

Je-li vlastní **polovodič dotován** prvkem obsahujícím pouze **tři valenční elektrony** (bor, hliník, galium), vznikne nevlastní polovodič, kterému u některých atomů **chybí valenční elektron**. Příměsi se třemi valenčními elektrony způsobí **vznik míst s chybějícími elektrony - díry**. Díra je nositelem kladného náboje. Prvkům, které dotují polovodiče typu P, říkáme **akceptory**. V polovodiči typu P je nevlastní **vodivost děrová**. Děry, které jsou do polovodiče typu P dodány, je mnohem více než vlastních nosičů náboje, a proto jsou díry většinovými nosiči náboje.



Z hlediska účinků na změny vodivosti v polovodičových materiálech lze chování elementárních prvků rozdělit do následujících skupin:

Elektricky neutrální prvky

Prvky jsou umístěny v meziuzlových bodech mřížky a neposkytují volné nositele náboje. Nedochází tedy k přímé vazbě těchto prvků s atomy polovodiče, nacházejících se v uzlových bodech.

Prvky nacházejí se ve stejné skupině jako základní prvek, např. Ge v Si nebo Al v GaAs. **Mají stejný počet valenčních elektronů** jako prvek, který v mřížce substituují. **Nemění tedy vodivost**, avšak **působí na změnu jiných fyzikálních vlastností polovodiče**, např. změna parametru mřížky, změna šířky zakázaného pásu, změna vlnové délky u polovodičových laserů atd.

Prvky, které s polovodičem nevytvářejí žádnou vazbu (např. inertní plyny He, Ne, Ar...).

Donorové příměsi

Prvky, které **poskytnou jeden elektron navíc než je nutný pro vytvoření úplné kovalentní vazby**, např. As v Si, In v CdTe nebo Te v GaSb.

Akceptorové příměsi

Prvky, které **způsobí absenci jednoho elektronu při vytváření kovalentní vazby** (vznik jedné díry na atom), např. Al v Si, Ag v CdTe nebo Zn v GaSb.

Příměsi způsobující hluboké úrovně ve vodivosti

Prvky, které **poskytnou dva či více elektronů na atom navíc než je nutný počet pro vytvoření úplné kovalentní vazby nebo dvě nebo více děr na jeden atom**. Tím dojde k značnému porušení elektrického pole uvnitř polovodiče (např. Cu v Si, Fe v CdTe nebo Ag v GaSb).

Amfoterní příměsi

Prvky, které **se mohou chovat buď jako donor nebo jako akceptor** podle toho, který atom ve sloučenině $A^{III}B^V$ nahradí. Např. obsadí-li Ge v sloučenině GaAs pozici Ga, chová se jako donor, má jeden elektron navíc než Ga. Naopak nahradí-li Ge prvek As, bude se Ge chovat jako akceptor. Nutná kovalentní vazba.

Chování prvků v polovodičových materiálech

Polovo dič	Neutrální příměsi	Donory	Akceptory	Příměsi s hlubokými úrovněmi	Amfoterní příměsi
Si	H, N, C, Ge, Sn, Pb, He, Ne	P, As, Sb, (Li)	B, Al, Ga, In	Cu, Au, Zn, Mn, Fe, S, O	---
Ge	H, N, C, Si, Sn, Pb, Ne, Ar	P, As, Sb, (Li)	B, Al, Ga, In	Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Mn, Ni, Fe, S, Se, Te	---
GaP	H, N, B, Al, In, As, Sb	S, Se, Te, Si, Ge, Sn	Be, Mg, Zn, Cd, C, (Cu)	Cr, Fe, V, O, Ni, Mn, Ag, Au	Si, Sn (do 10^{18} cm^{-3} donor)
GaAs	H, N, B, Al, In, P, Sb	S, Se, Te, Si, Ge, Sn	Zn, Cd, Be, (Li)	Cr, Fe, V, O, Ni, Mn, Ag, Au	Si, Ge (do 10^{18} cm^{-3} donor)
InP	H, N, B, Al, Ga, As, Sb	S, Se, Te, Ge, Sn	Zn, Cd, Be, Mg, (Cu)	Cr, Fe, V, O, Ni, Mn, Ag, Au	---
InAs	H, N, B, Al, Ga, P, Sb	S, Se, Te, Si, Ge, Sn	Zn, Cd, Mg	Cr, Fe, V, O, Ni, Mn, Ag, Au	---
InSb	H, N, B, Al, Ga, P, As	S, Se, Te, Sn, (Li)	Zn, Cd, Mg, Si, Ge, (Cu)	Cr, Fe, V, O, Ni, Mn, Ag, Au	---

Přímé a nepřímé polovodiče

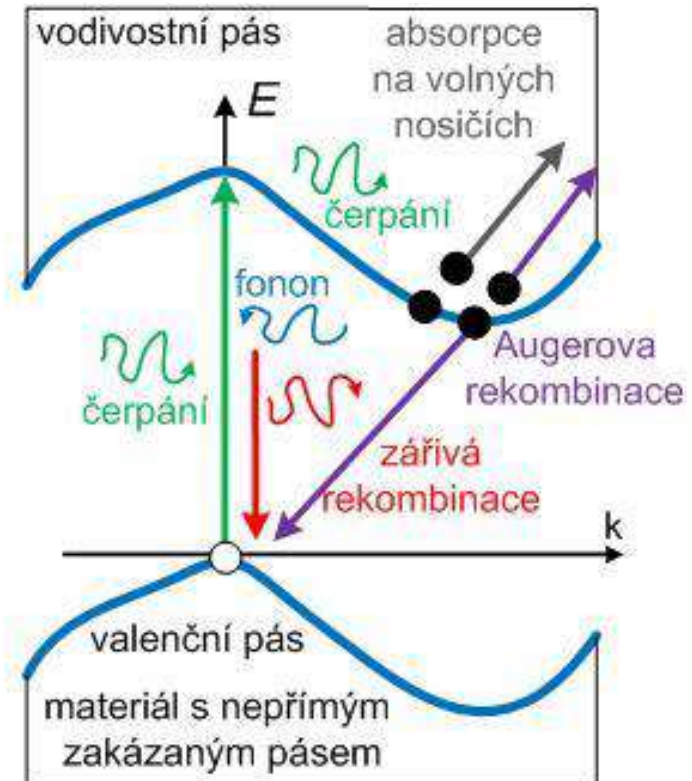
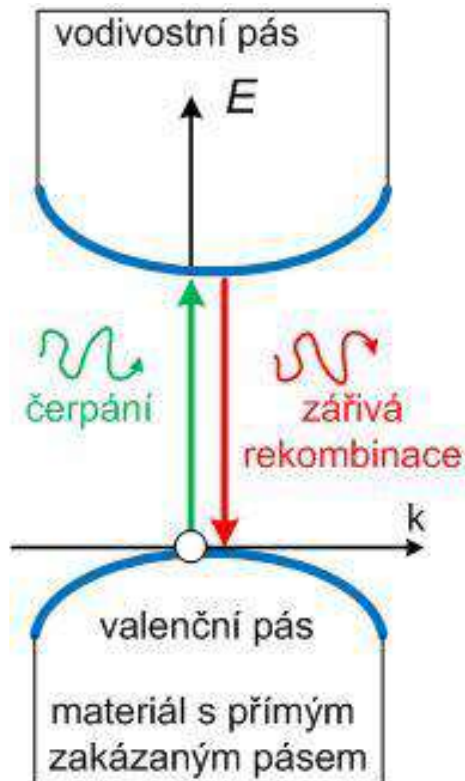
Každý **energetický stav** ve **valenčním** i **vodivostním pásu** je **charakterizován nejenom energií, ale také hybností** (k – vlnový vektor). Lze tedy vynést závislost energie elektronu na hodnotě k -vektoru. **Zakázaný pás** u polovodičů se pak rozděluje na **přímý a nepřímý**.

Přímé polovodiče

Pokud **nejnižší energetický stav** ve **vodivostním pásu** má **stejnou hodnotu hybnosti** jako **nejvyšší energetický stav** ve **valenčním pásu**, může elektron přejít z vodivostního pásu do valenčního za současné emise fotonu a jedná se o **přímý přechod** přes zakázaný pás.

Nepřímé polovodiče

Pokud však **nejnižší energetický stav** ve **vodivostním pásu** má **jinou hodnotu hybnosti** než **nejvyšší energetický stav** ve **valenčním pásu**, nestačí pro přechod elektronu z vodivostního pásu do valenčního pouze emise fotonu, ale **je nutná také emise fononu** (vibrace krystalové mřížky), který nese hybnost rovnou rozdílu hybností počátečního a koncového stavu.



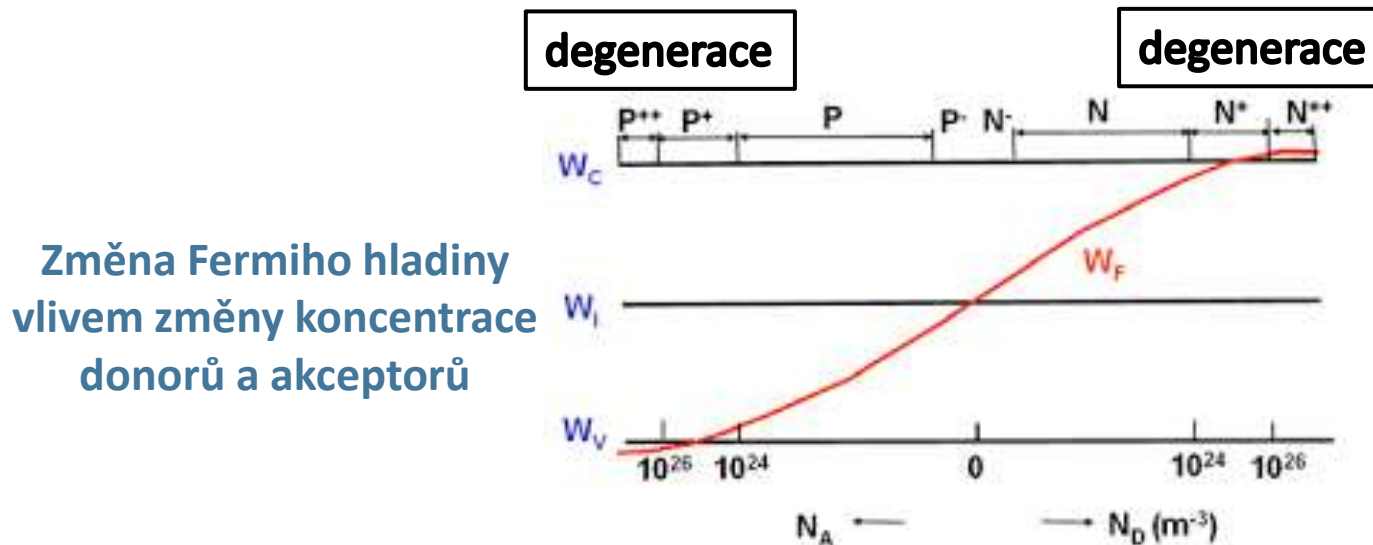
$k = 0 \rightarrow$ Brillouinova zóna – nejvyšší energetický stav ve valenčním pásmu

Degenerované polovodiče

Degenerované polovodiče

Silně dotované polovodiče jsou příměsové polovodiče, které obsahují **nadměrné množství příměsového prvku** (předotování). Výsledný polovodič má tolik volných nosičů náboje, že **ztrácí většinu vlastností polovodiče** a jeho chování se blíží elektrickým vodičům.

Koncentrace příměsi, kdy se polovodič stává degenerovaným, je velmi přibližně 10^{17} cm^{-3} (tj. 10^{23} m^{-3} nebo jinak 10^{23} atomů příměsi v 1 m^3 polovodiče).



Kontrolní otázky

- Co je polovodičový materiál?
- Jaký je rozdíl mezi kovalentní, kovovou a iontovou vazbou elektronů?
- Uvedte příklady a základní vlastnosti jednoduchých polovodičů.
- Vysvětlete rozdíl mezi monokrystalickou, polykrystalickou a amorfni strukturou polovodičových materiálů.
- Uvedte příklady a základní vlastnosti sloučeninových polovodičů.
- Vysvětlete pásový model pevných látek.
- Jak se rozdělují polovodičové materiály?
- Co je vlastní polovodič?
- Co jsou a jakým způsobem vznikají příměsové polovodiče?
- Jaký je rozdíl mezi přímým a nepřímým polovodičem?
- Vysvětlete, co je degenerovaný polovodič.

