

Cvičení 3: Krystalová mříž, pásová struktura, polovodiče

C3.1 Krystalová mříž

Stanovení Millerových indexů krystalografických směrů a rovin
(Příklady CP3.1a2/applet)

Určení objemové a plošné koncentrace atomů (Příklad CP3.3)

C3.2 Pásová struktura pevných látek

Přímý a nepřímý polovodič (Příklady CP3.4a5)

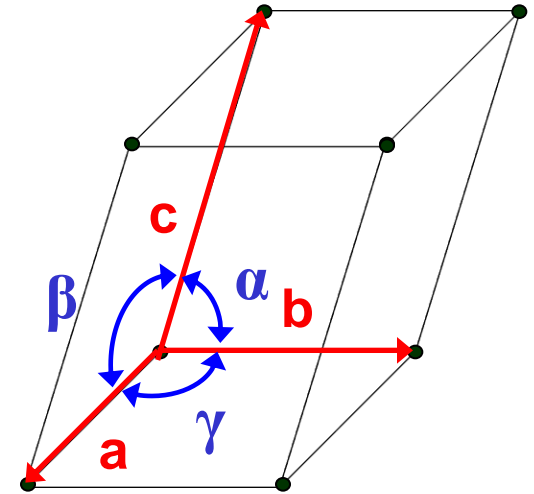
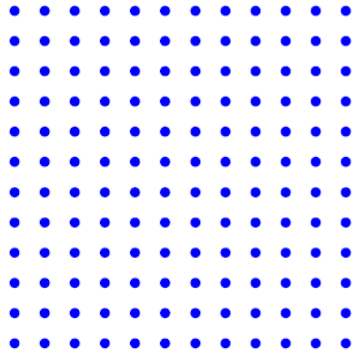
C3.3 Intrinzický a dotovaný polovodič

Pojem elektron a díra v polovodiči, valenční a vodivostní pás, hustota stavů, Fermiho rozdělovací funkce, koncentrace elektronů a děr (applet)

Určení koncentrace elektronů/děr a polohy Fermiho hladiny v intrinzickém a dotovaném polovodiči (Příklady CP3.6a7)

C3.1 Krystalová mříž

Monokrystalické látky – Krystalografické soustavy



Soustava

Mřížové parametry

krychlová (kubická)

$$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

čtverečná (tetragonální)

$$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

kosočtverečná (ortorombická)

$$a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

trigonální/klencová (romboedrická)

$$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

šesterečná (hexagonální)

$$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$$

jednoklonná (monoklinická)

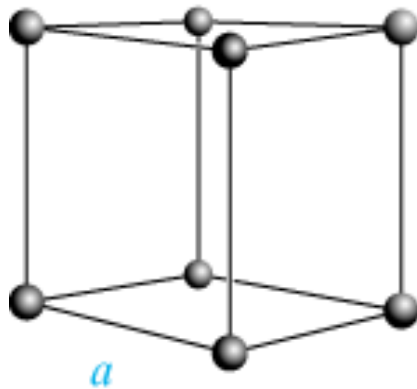
$$a \neq b \neq c \quad \alpha = \gamma \neq \beta$$

trojklonná (triklinická)

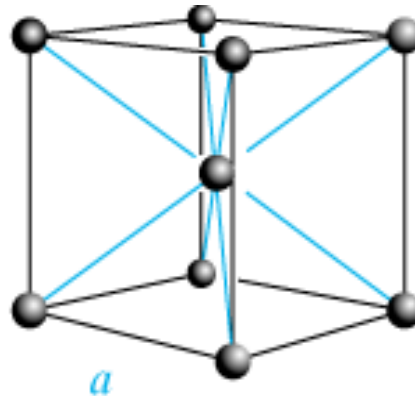
$$a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma$$

C3.1 Krystalová mříž

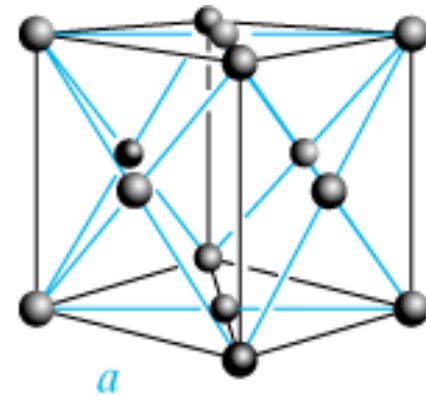
Kovy/Polovodiče - Kubická mřížka



SC prostá



BC prostorově
centrovaná



FCC plošně
centrovaná

	SC	BCC	FCC
objem buňky	a^3	a^3	a^3
počet atomů v buňce	1	2	4
objem primitivní buňky	a^3	$a^3/2$	$a^3/4$
koefficient zaplnění	$\pi/6=0.524$	$\pi/8=0.680$	$2\pi/6=0.740$

C3.1 Krystalová mříž

Krystalová struktura Si, Ge, GaAs

Diamantová mřížka

Si, Ge, diamant

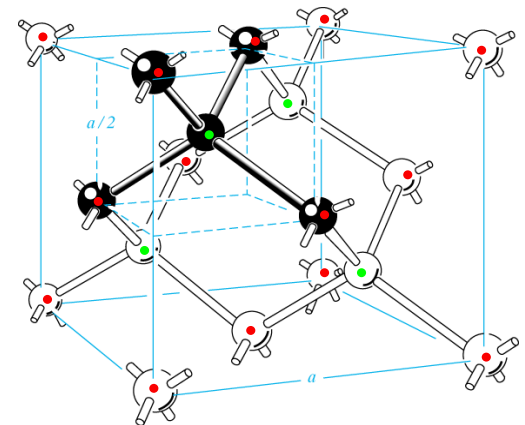
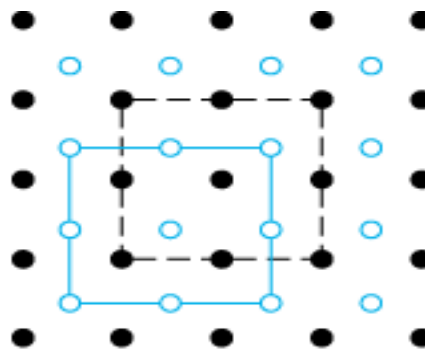
- kovalentní vazba
- 2 FCC mřížky posunuté o $\frac{1}{4}$ tělesové úhlopříčky
- 8 atomů na jednotkovou buňku
- každý atom má 4 nejbližší sousedy (ve vrcholech pravidelného 4 stěnu)

Sfaleritová mřížka

GaAs

- obdoba diamantové, každou FCC však tvoří jiné atomy
- jednotková buňka obsahuje 4 atomy Ga a 4 atomy As
- ke kovalentní vazbě se uplatňuje i vazba iontová (jiná elektronegativita Ga a As)

pohled shora
ve směru $\langle 100 \rangle$



C3.1 Krystalová mříž

Millerovy indexy slouží pro orientaci uvnitř krystalu a používají se např. k popisu anizotropních vlastností materiálů v různých směrech (pohyblivost nositelů náboje, tvrdost, absorpce, apod).

Millerovy indexy krystalových směrů

složky vektoru patřičného směru se převedou na nejmenší celá čísla v daném poměru

$[hkl]$ – krystalografický směr

$\langle hkl \rangle$ - ekvivalentní sada směrů

Millerovy indexy krystalových rovin

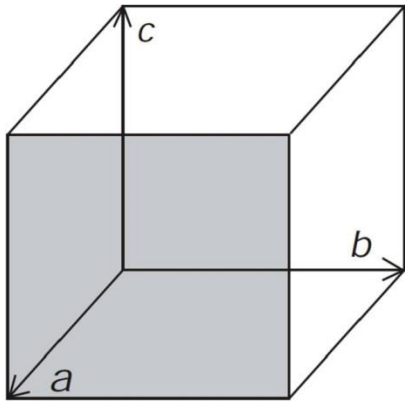
1. nejprve se určí hodnoty průsečíků dané roviny s osami - čísla x, y, z
2. vypočtou se převrácené hodnoty x, y, z
3. výsledek se převede na celá čísla se stejným poměrem

výsledek: (hkl)

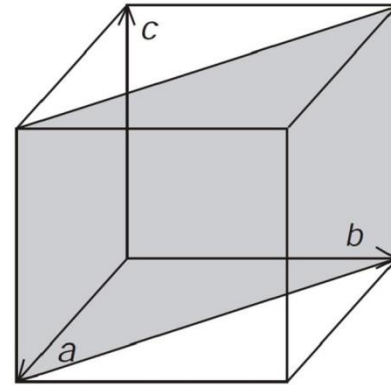
ekvivalentní roviny (stejná symetrie) : $\{hkl\}$

C3.1 Krystalová mříž

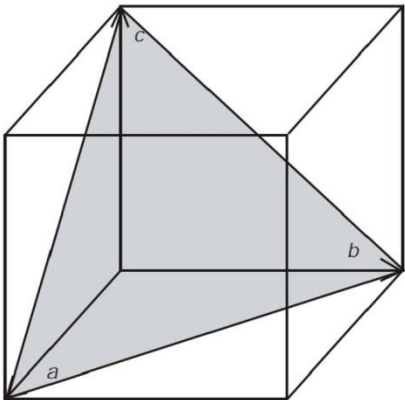
Ukázky Millerových indexů základních rovin kubické soustavy



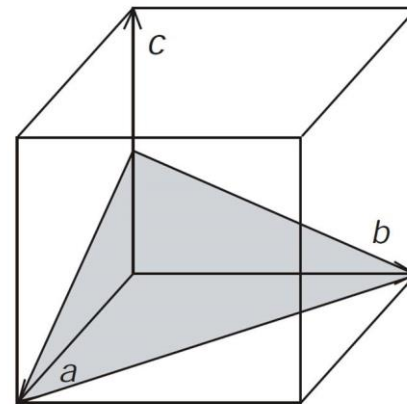
100



110



111



112

C3.1 Krystalová mříž

Demonstrační programy společnosti Wolfram

1. Nutná instalace Wolfram Player

<https://www.wolfram.com/player/>

2. Demonstrační projekty naleznete na

<https://demonstrations.wolfram.com/>

Pro krystalografii jsou vhodné projekty:

SimpleCrystalStructuresAndMillerIndices.cdf

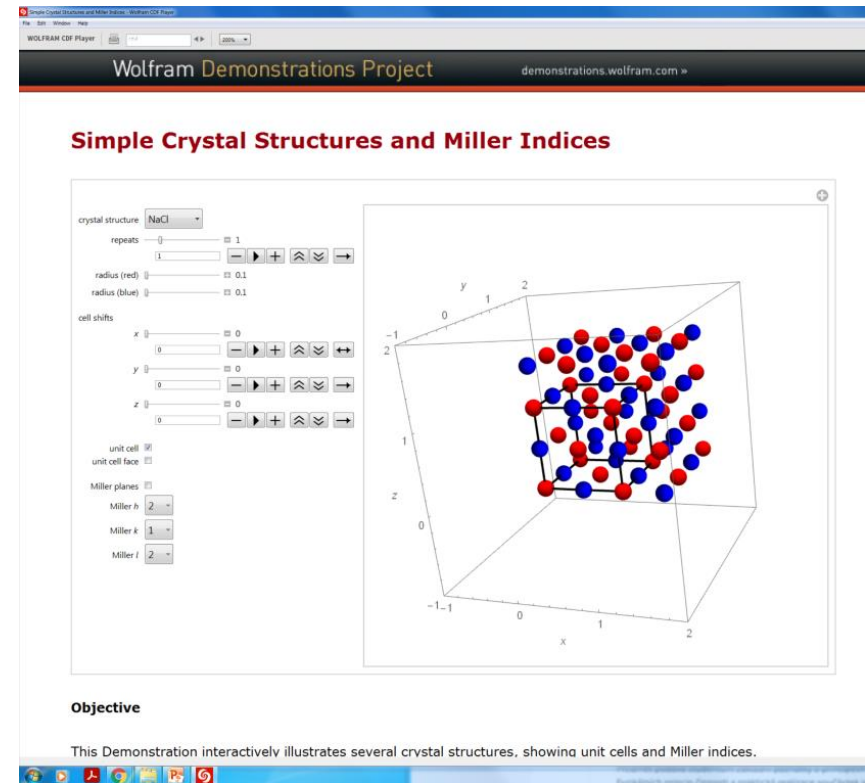
CubicCrystalLattices.cdf

TheStructureOfDiamond.cdf

MotionOfAtomsInCrystal.cdf

MovementOfAnEdgeDislocation.cdf

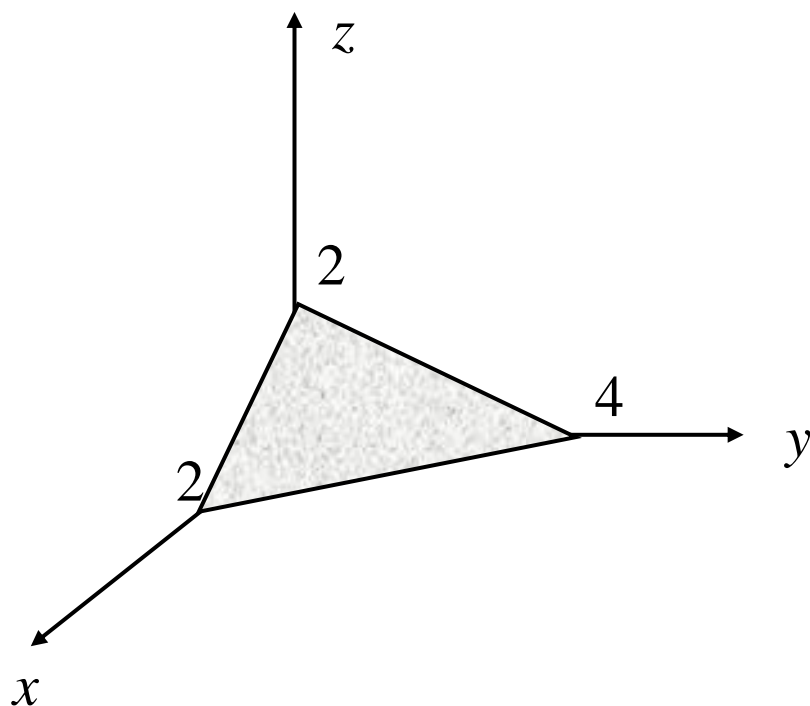
Quasicrystals.cdf



C3.1 Krystalová mříž

Příklad CP3.1:

Určete Millerovy indexy uvedené roviny kubické soustavy.



Postup:

- a) hodnoty průsečíků s osami : 2,4,2
- b) převrácené hodnoty průsečíků jsou $1/2, 1/4, 1/2$
- c) nejmenší celá čísla (násobeno 4): 2,1,2
- d) Millerův index : **(212)**.

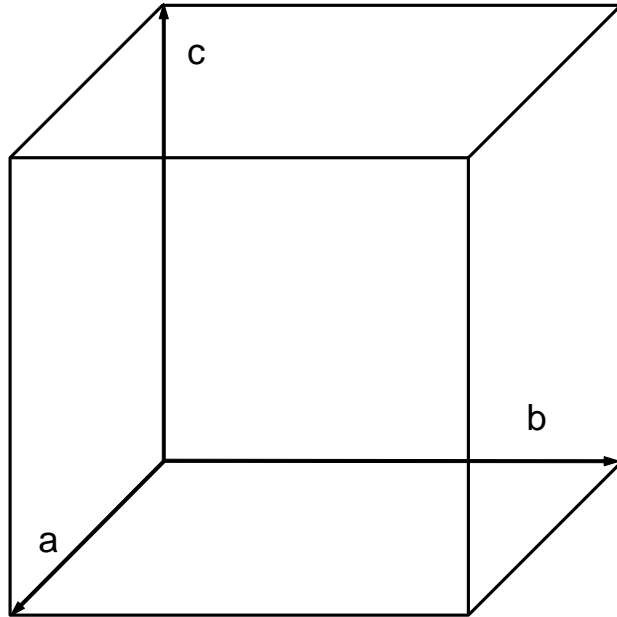
Který krystalografický směr je na uvedenou rovinu kolmý (nakreslete)?

V kubické soustavě platí, že krystalografický směr kolmý na danou rovinu má shodný Millerův index, tj. kolmý směr je **[212]**.

C3.1 Krystalová mříž

Příklad CP3.2:

Nakreslete v kubické krystalové mříži rovinu s Millerovým indexem (210) a krystalografický směr [001]. Určete další ekvivalentní směry ke směru [001].



Pomůcka: daná rovina vytíná na jednotlivých osách úseky dané reciprokým hodnotám Millerových indexů, tj. $\frac{1}{2}$, 1, ∞

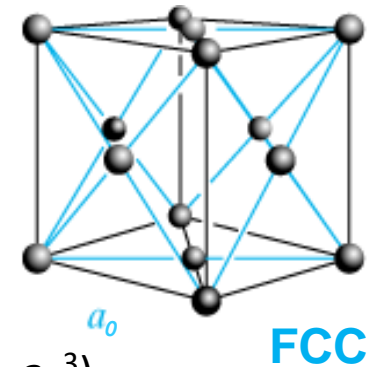
C3.1 Krystalová mříž

Příklad CP3.3:

Vypočtete objemovou koncentraci n_{Si} atomů Si v krystalu křemíku.

krystalová soustava křemíku je diamantová = 2 x FCC

mřížková konstanta křemíku: $a_0 = 5,43 \text{ Å} = 0,543 \text{ nm}$



Koncentrace n = počet atomů v elementární buňce / objem buňky ($V = a_0^3$)

Počet atomů v buňce :

FCC buňka má 8 vrcholových bodů, jejichž atomy sdílí 8 sousedních buněk,

Počet atomů na 1 buňku : $(8 \times 1/8 + 6 \times 1/2) * 2 = 8$

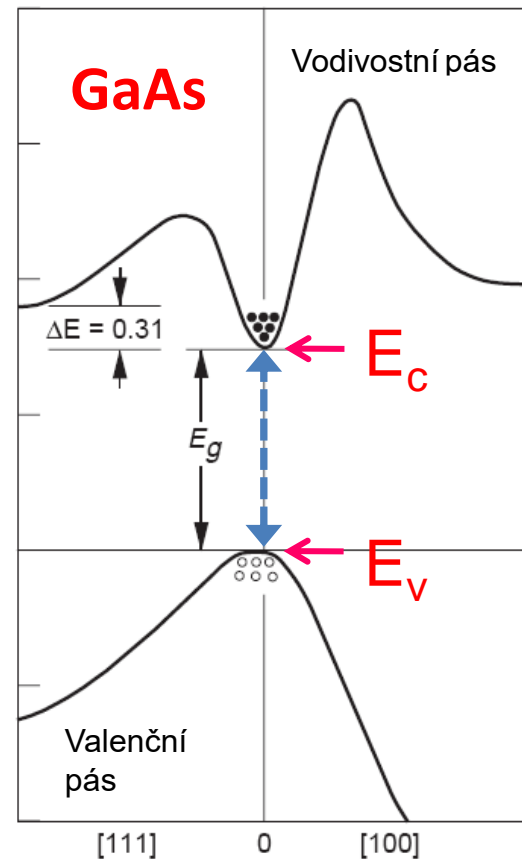
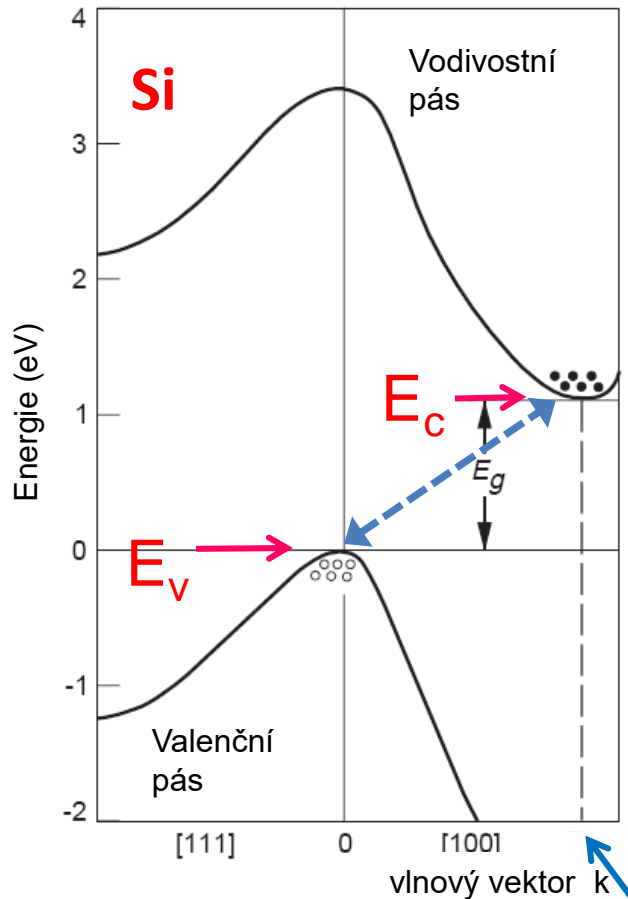
Diamantová mříž je složena ze 2 FCC mříží, tzn. počet atomů v buňce je dvojnásobný.

dále má 6 atomů uprostřed ploch, které sdílí 2 sousední buňky.

$$n_{Si} = \frac{8}{(5,43 \cdot 10^{-10})^3} = 5 \cdot 10^{28} m^{-3} = 5 \cdot 10^{22} cm^{-3}$$

C3.2 Pásová struktura pevných látek

Pásový diagram Si a GaAs



Elektrony se v pevné látce nacházejí v pásech dovolených energií, které jsou odděleny tzv. zakázaným pásem. Jeho šířka $E_g = E_c - E_v$ závisí na vlnovém vektoru k (hybnosti a krystalové orientaci). Volné nosiče náboje vznikají přechodem elektronu z valenčního do vodivostního pásu.

Při přechodu elektronu mezi pásy :

Nepřímý polovodič
je nutná změna hybnosti, tj. k

Přímý polovodič
ke změně hybnosti nedochází

C3.2 Pásová struktura pevných látek

Příklad CP3.4:

Vypočtete maximální vlnovou délku světla, které ještě bude absorbováno v GaAs v důsledku excitace elektronů z valenčního do vodivostního pásu. Určete hybnost fotonu s touto vlnovou délkou. Rychlost světla $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$, $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$, $E_g = 1,42 \text{ eV}$.

Při absorpci musí být energie fotonu větší než šířka zakázaného pásu polovodiče E_g

$$E_{\text{fot}} = h \cdot \nu \geq E_g$$

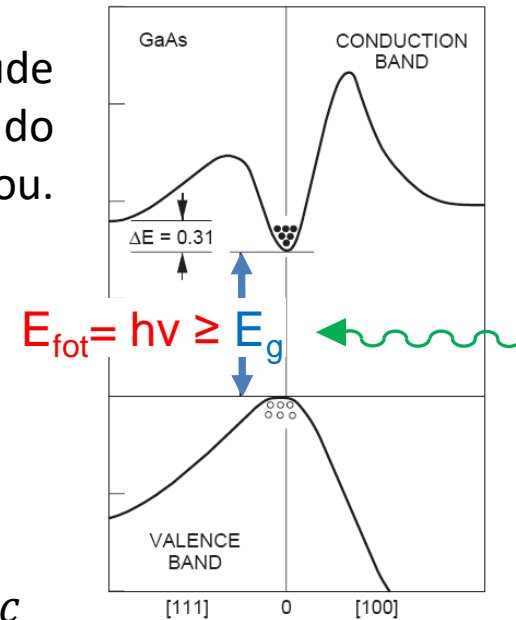
Vztah mezi vlnovou délkou a energií fotonu $\lambda = \frac{1}{\nu} \cdot c = \frac{h}{E_{\text{fot}}} \cdot c$

Pro vlnovou délku světla musí platit

$$\lambda \leq \frac{h}{E_g} \cdot c = \frac{h \cdot c}{e \cdot E_g [\text{eV}]} = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 1,42} \cong 870 \text{ nm}$$

Hybnost fotonu je dána podílem jeho energie a rychlosti světla, tzn.:

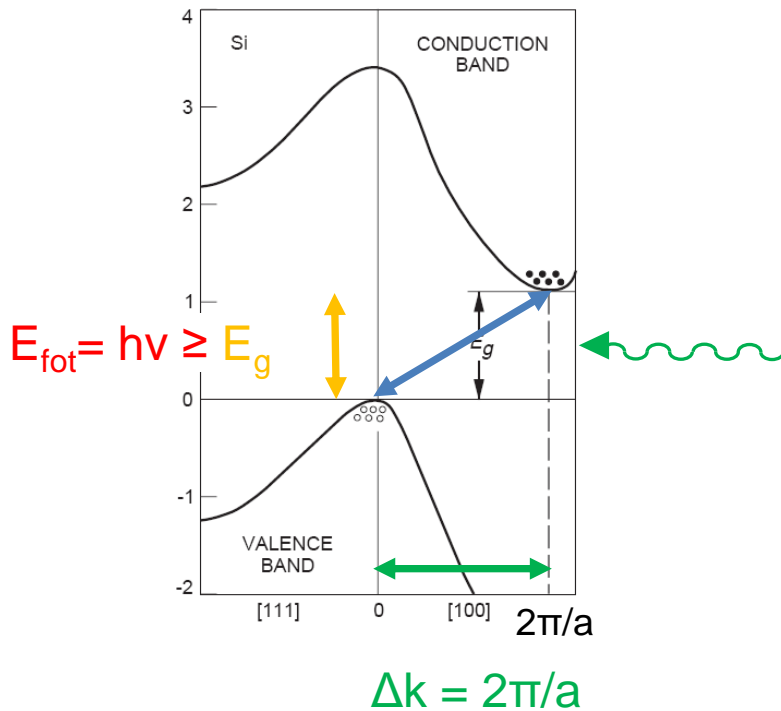
$$p = \frac{E}{c} = \frac{e \cdot E_g [\text{eV}]}{c} = \frac{1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 1,42}{3 \cdot 10^8} \cong 7,6 \cdot 10^{-28} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$



C3.2 Pásová struktura pevných látek

Příklad CP3.5:

Může absorpce záření z příkladu CP3.4 ($\lambda=870$ nm, $p=7,6 \cdot 10^{-28}$ kg·m·s⁻¹) vést k podobné excitaci v křemíku ($E_g=1,12$ eV)?



Křemík je nepřímý polovodič, jehož minimum vodivostního pásu leží u hrany Brillouinovy zóny, tj. $k=2\pi/a$ (a je mřížková konstanta 5.47 Å).

Při přechodu musí platit zákon zachování energie ($E_{\text{fot}} \geq E_g$) a zákon zachování hybnosti $p = \hbar \cdot \Delta k$.

Energie fotonu:

$$E_{\text{fot}} = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{870 \cdot 10^{-9}} \cong 1,42 \text{ eV}$$

Požadovaná hybnost fotonu:

$$p = h \cdot \Delta k = \frac{h}{a} = \frac{6,6 \cdot 10^{-34}}{5,47 \cdot 10^{-10}} \cong 1,2 \cdot 10^{-24} \text{ kg.m.s}^{-1}$$

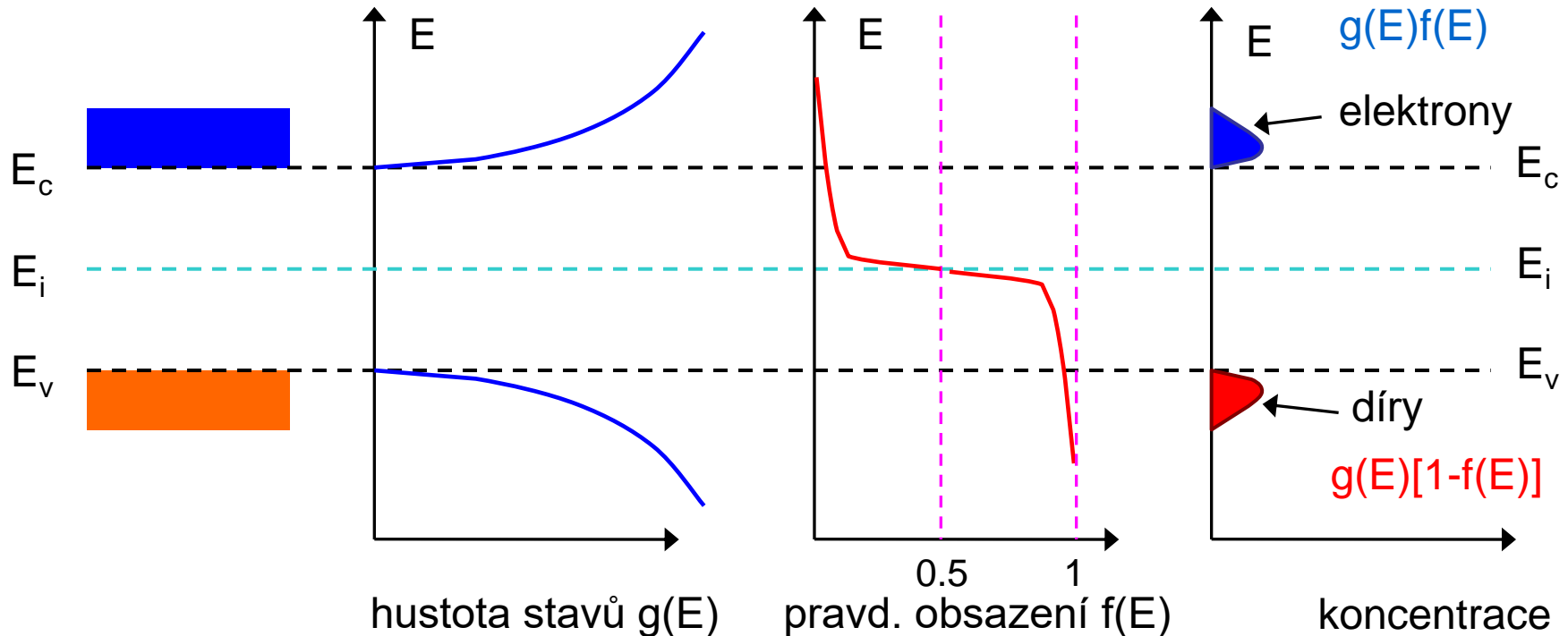
Odpověď je **NE**, optický foton nemá dostatečnou hybnost.

Ve skutečnosti je excitace zajištěna přídatným mechanismem - interakcí elektronu s kmity mřížky (fonony), které mají dostatečnou hybnost.

C3.3 Intrinzický a dotovaný polovodič

Koncentrace volných nositelů náboje

Je dána integrálem součinu hustoty stavů a pravděpodobností jejich obsazení přes celý energetický rozsah daného pásu.



Výsledné vztahy pro rovnovážné koncentrace elektronů a děr:

$$n_0 = n_i \exp\left(\frac{E_F - E_i}{kT}\right)$$

$$p_0 = n_i \exp\left(\frac{E_i - E_F}{kT}\right)$$

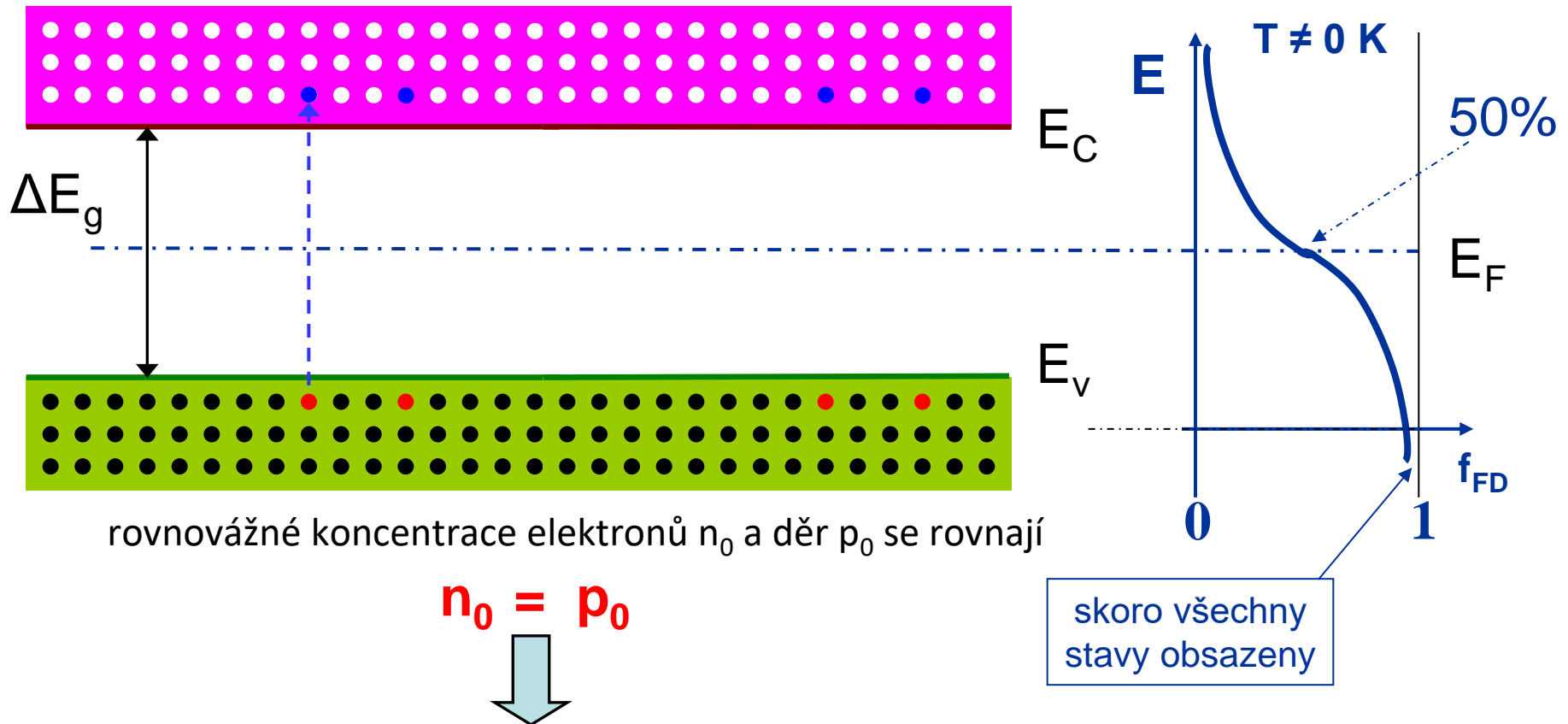
$$n_0 \cdot p_0 = n_i^2$$

n_i ... intrinzická koncentrace

C3.3 Intrinzický a dotovaný polovodič

Intrinzický (vlastní) polovodič je čistý polovodič bez příměsí.

Vodivost vzniká přechodem (excitací) elektronu z valenčního do vodivostního pásu.



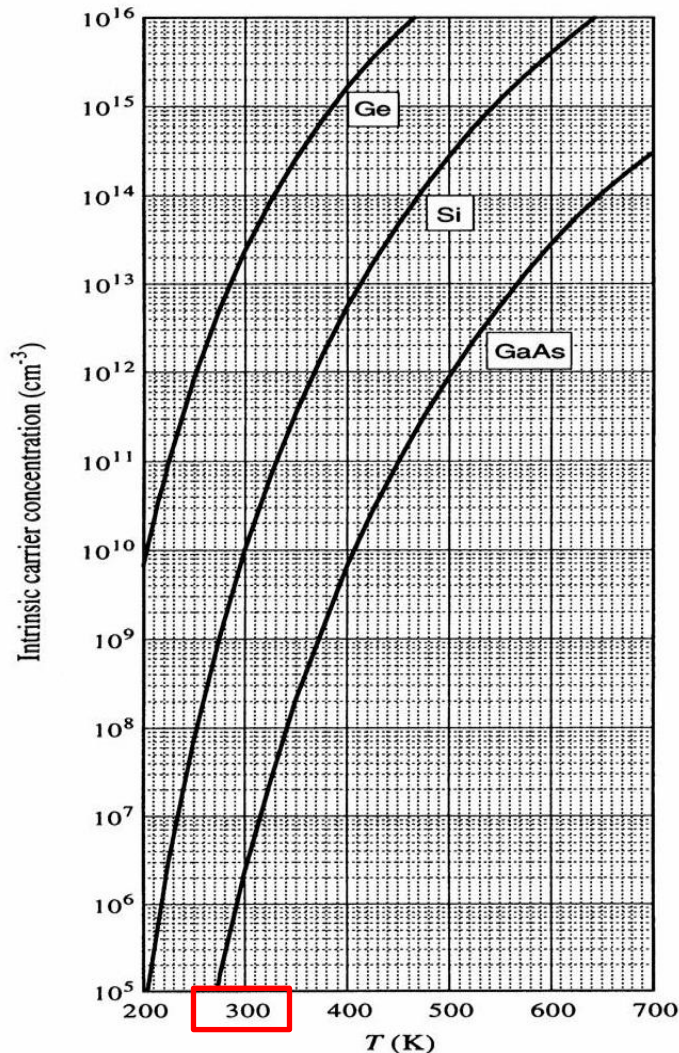
Fermiho hladina vlastního polovodiče leží téměř uprostřed zakázaného pásu

$$E_F = E_i$$

E_i intrinzická hladina $E_i = E_v + \Delta E_g/2$

C3.3 Intrinzický a dotovaný polovodič

Intrinzický (vlastní) polovodič určení koncentrace elektronů a děr.



$$p_0 = n_0 = n_i$$

Ve vlastním polovodiči jsou se koncentrace elektronů a děr rovnají tzv. intrinzické koncentraci n_i .

$$n_i = (N_c N_v)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$$

Intrinzická koncentrace je exponenciálně závislá na šířce zakázaného pásu E_g a teplotě T .

$$T = 300 \text{ K}$$

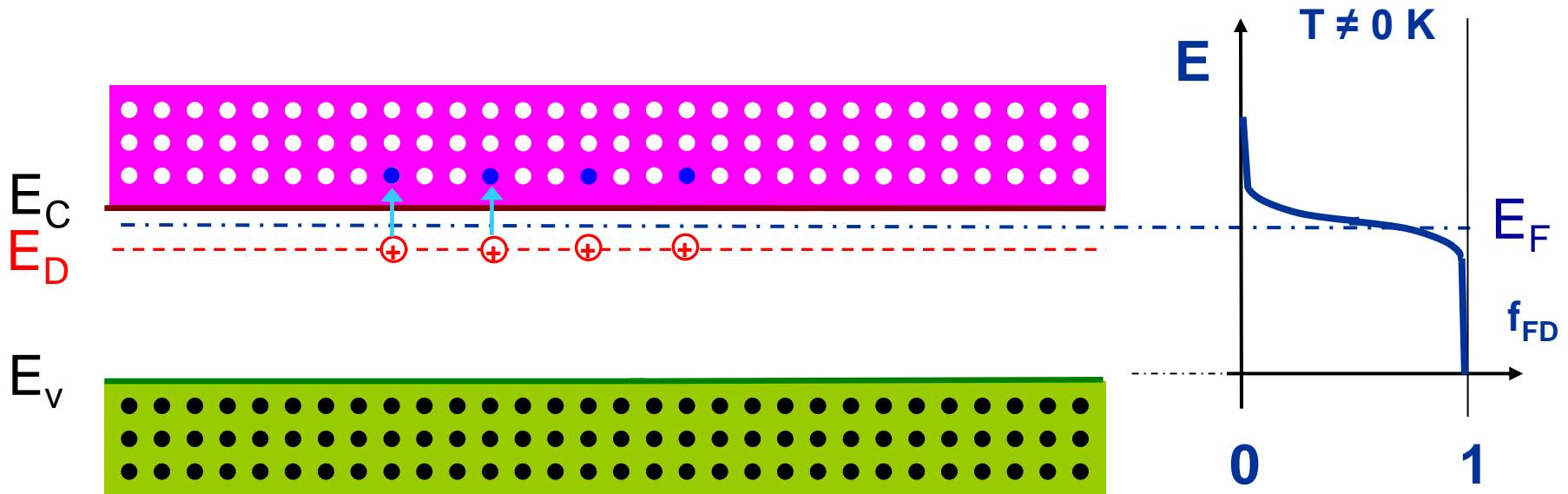
$n_i =$	$2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$	GaAs ($E_g = 1.42\text{eV}$)
	$1,5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$	Si ($E_g = 1.12\text{eV}$)
	$2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$	Ge ($E_g = 0.74\text{eV}$)

Odečtěte z grafu hodnoty n_i pro $T = 420 \text{ K}$ (150°C).
Kolikrát se koncentrace zvýší?

C3.3 Intrinzický a dotovaný polovodič

Nevlastní (dotovaný) polovodič typu N.

Vodivost je zvýšena koncentrací atomů donorů N_D , které snadněji uvolňují elektrony do vodivostního pásu. Uvolněním elektronu vzniká kladně nabitý, nepohyblivý atom donoru (koncentrace N_D^+). Fermiho hladina pak leží v horní polovině zakázaného pásu.



Majoritními (většinovými) nositeli náboje jsou elektrony, minoritními díry.

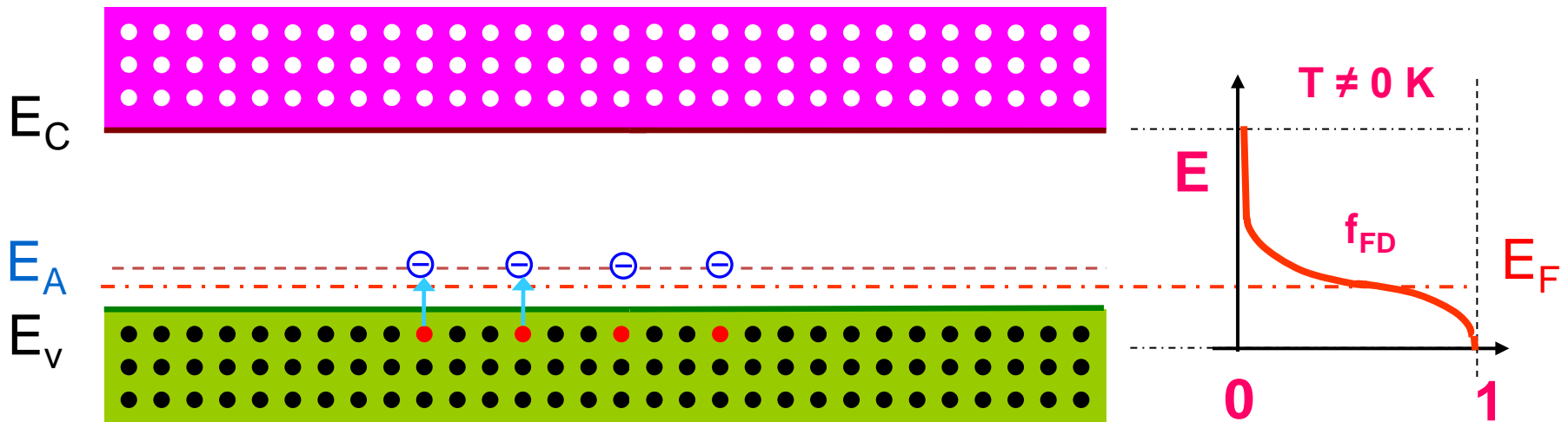
Musí platit nábojová neutralita $n_0 = N_D^+ + p_0$

Je-li koncentrace donorů výrazná ($N_D \gg n_i$), pak $n_0 = N_D^+$ a $p_0 = n_i^2 / N_D$

C3.3 Intrinzický a dotovaný polovodič

Nevlastní (dotovaný) polovodič typu P.

Vodivost je zvýšena koncentrací atomů akceptorů N_A , které snadněji zachycují elektrony uvolněné z valenčního pásu. Zachycením elektronu na hladině akceptoru vzniká záporně nabitý, nepohyblivý atom akceptoru (koncentrace N_A^-). Fermiho hladina leží v polovodiči typu P ve spodní polovině zakázaného pásu.



Majoritními (většinovými) nositeli náboje jsou díry, minoritními elektrony.

Musí platit nábojová neutralita $p_0 = N_A^- + n_0$

Je-li koncentrace akceptorů výrazná ($N_A \gg n_i$), pak $p_0 = N_A^-$ a $n_0 = n_i^2 / N_A$

C3.3 Intrinzický a dotovaný polovodič

Příklad CP3.6:

Určete koncentraci elektronů n_0 a děr p_0 v křemíku dotovaném fosforem o koncentraci 10^{17} cm^{-3} . Teplota $T=300 \text{ K}$, intrinzická koncentrace $n_i = 1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$.

Fosfor (P) → prvek 5. skupiny → oproti Si jeden valenční elektron navíc → donor → typ N.

III IV V
 s^2p^1 s^2p^2 s^2p^3

13 10.811 B BORON	14 12.011 C CARBON	15 14.007 N NITROGEN
13 26.982 Al ALUMINIUM	14 28.086 Si SILICON	15 30.974 P PHOSPHORUS
31 69.723 Ga GALLIUM	32 72.64 Ge GERMANIUM	33 74.922 As ARSENIC
49 114.82 In INDIUM	50 118.71 Sn TIN	51 121.76 Sb ANTIMONY
81 204.38 Tl THALLIUM	82 207.2 Pb LEAD	83 208.98 Bi BISMUTH
	114 (289) Uuq UNUNQUADIUM	

Rovnice nábojové neutrality
 pro polovodič typu N:

$$n_0 = N_D^+ + p_0 \quad (1)$$

Vztah mezi koncentrací elektronů a
 Fermiho hladinou

$$n_0 = n_i \exp\left(\frac{E_F - E_i}{kT}\right) \quad (2)$$

Vzájemná rovnováha koncentrací
 elektronů a děr

$$n_0 \cdot p_0 = n_i^2 \quad (3)$$

Pro $N_D = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ je $N_D \gg n_i$ a rovnice (1) se zjednoduší $n_0 = N_D$.

$$n_0 \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

Dosazením do (3):

$$p_0 = \frac{n_i^2}{n_0} = \frac{2,25 \cdot 10^{20}}{10^{17}} = 2,25 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3}$$

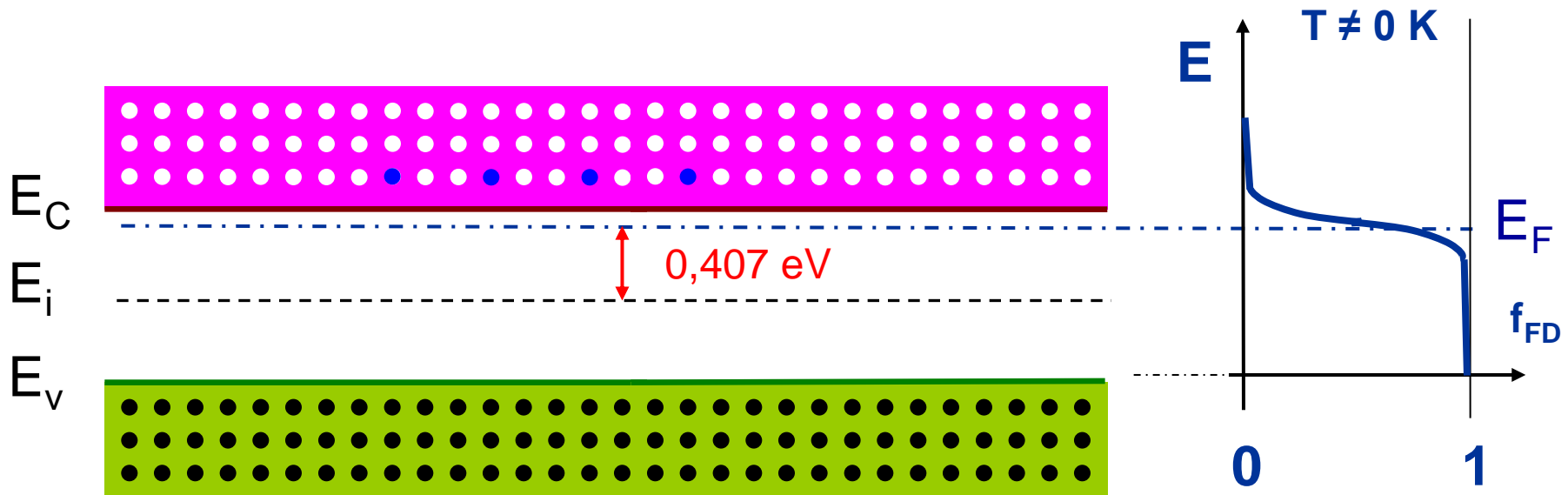
C3.3 Intrinzický a dotovaný polovodič

Příklad CP3.7:

Určete polohu Fermiho hladiny vzhledem ke středu zakázaného pásu (E_i) pro polovodič z příkladu CP3.7. $T=300$ K, $n_i= 1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$, $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$.

Dosazením do (2)
vyjádřeno v eV:

$$E_F - E_i = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_0}{n_i} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \cdot 300}{1.602 \times 10^{-19}} \ln \frac{10^{17}}{1.5 \cdot 10^{10}} = 0.407 \text{ [eV]}$$



C3.3 Intrinzický a dotovaný polovodič

Demonstrační programy společnosti Wolfram

1. Nutná instalace Wolfram Player

<https://www.wolfram.com/player/>

2. Demonstrační projekty naleznete na

<https://demonstrations.wolfram.com/>

Pro polovodiče vhodné projekty:

DopedSiliconSemiconductors.cdf

ElectricalConductivityOfSiliconSemiconductors.cdf

