

Fizyka odnawialnych źródeł energii

dr hab. Ewa Płaczek-Popko, prof. PWr

E-skrypt opracowany w ramach projektu pt. „Wzrost liczby absolwentów w Politechnice Wrocławskiej na kierunkach o kluczowym znaczeniu dla gospodarki opartej na wiedzy” nr UDA-POKL.04.01.02-00-065/09-01



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



Politechnika Wrocławska

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY

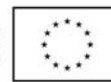


Recenzent: dr inż. Jan Szatkowski

Redaktor serii: dr hab. inż. Włodzimierz Salejda, prof. PWr

© Copyright by Politechnika Wrocławska
OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50 – 370 Wrocław

ISBN 978-83-7493-606-4



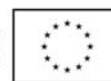
Słowo wstępne

We współczesnym świecie konsumpcja energii rośnie w zawrotnym tempie. Tymczasem rezerwuar kopalnych zasobów energetycznych, węgla, ropy i gazu ziemnego, ma skończoną pojemność. Przewiduje się, że jeśli tempo konsumpcji energii utrzyma się na dzisiejszym poziomie, to zasoby te wyczerpią się w ciągu kilku najbliższych kilkuset lat. Jednocześnie wiadomo, że tempo zużycia energii ciągle rośnie, można zatem prognozować, że ten okres czasu jest w rzeczywistości znacznie krótszy. Poza tym w związku z dynamicznym wzrostem zużycia konwencjonalnych źródeł energii niezwykle palącą staje się kwestia globalnego ocieplenia. Przewiduje się, że w przeciągu najbliższych 50 lat, ocieplenie spowoduje dramatyczne zmiany klimatu, które będą miały niszczycielski wpływ na faunę i florę naszej planety. Świadomość tych zagrożeń powoduje, że uwaga ludzkości skupia się wokół konieczności poszukiwania alternatywnych odnawialnych źródeł energii, które nie będą niosły za sobą tak katastrofalnych skutków.

Fotowoltaika jest terminem który pojawił się na początku lat 70-ych ubiegłego wieku. Oznacza konwersję energii światła słonecznego w energię elektryczną. Fotowoltaika oznacza technologię, dzięki której półprzewodnik oświetlany fotonami generuje moc prądu stałego (w kilowatach) tak jak każde inne konwencjonalne źródło energii, ale w odróżnieniu od tych źródeł, nie stanowi ekologicznego zagrożenia.

W związku z koniecznością rozwijania technologii odnawialnych źródeł energii na Wydziale Podstawowych Problemów Fizyki Politechniki Wrocławskiej utworzona została nowa specjalność Fizyka Odnawialnych Źródeł Energii (FOZE). W niniejszym opracowaniu zawarto podstawowe wiadomości wprowadzające w problematykę zagadnień związanych z fotowoltaiką. Wiadomości te stanowią integralną część treści wykładu Fizyka Odnawialnych Źródeł Energii, który jest jednym z przedmiotów wchodzących w skład sylabusu specjalności FOZE. Skrypt ten może służyć również studentom, którzy skończyli swoją edukację na poziomie fizyki ogólnej. Dla tych czytelników przeznaczono część wstępną skryptu.

E. Płaczek – Popko



Spis treści

| | |
|--|-----|
| 1. Właściwości ciał stałych..... | 6 |
| 2. Symetria kryształu | 7 |
| 3. Wiązania w ciele stałym | 10 |
| 4. Przybliżenie elektronów swobodnych. Metale | 22 |
| | 34 |
| 5. Model elektronów prawie swobodnych. Półprzewodniki..... | 35 |
| 6. Dynamika elektronów w ciele stałym..... | 40 |
| 7. Koncepcja dziury | 42 |
| 8. I strefa Brillouina i relacja dyspersji..... | 46 |
| 9. Rodzaje półprzewodników | 49 |
| 10. Koncentracja elektronów i dziur w półprzewodniku niezdegenerowanym w stanie równowagi termodynamicznej | 52 |
| 11. Półprzewodniki samoistne | 54 |
| 12. Półprzewodniki domieszkowe | 58 |
| 13. Zjawiska nierównowagowe w półprzewodnikach | 63 |
| 13.1. Ruchliwość nośników | 63 |
| 13.2 Wpływ pola elektrycznego na diagram pasmowy półprzewodnika..... | 68 |
| 13.3 Dyfuzja nośników | 69 |
| 14. Wstrzykiwanie nośników. Procesy generacji i rekombinacji nośników..... | 71 |
| 14.1. Rekombinacja prosta..... | 71 |
| 14.2. Rekombinacja pośrednia..... | 73 |
| 14.3. Quazi-poziomy Fermiego | 75 |
| 15. Złącze półprzewodnikowe | 77 |
| 16. Gradienty quasi-poziomów Fermiego w złączu | 80 |
| 17. Złącze p-n | 82 |
| 18. Charakterystyka I-V..... | 87 |
| 19. Ładunek przestrzenny w złączu p-n..... | 90 |
| 20. Wyprowadzenie równania Schockley'a..... | 94 |
| 21. Bateria słoneczna | 99 |
| 21.1. Zasada działania baterii słonecznej..... | 100 |
| 21.2 Parametry charakteryzujące baterię | 108 |
| 21.3 Rodzaje baterii słonecznych. | 109 |



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



Politechnika Wroclawska

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOLECZNY



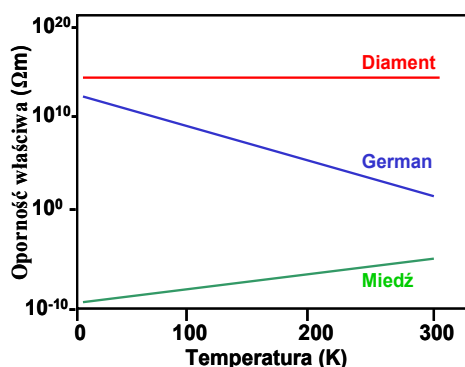
| | |
|--|-----|
| 21.4 Rzeczywista charakterystyka I – V baterii słonecznej..... | 113 |
| 21.5 Model dwudiodowy baterii słonecznej | 114 |
| 21.6 Wpływ temperatury na pracę baterii..... | 115 |
| 21.7 Koncentracja światła..... | 115 |
| 21.8 Warstwy antyrefleksyjne | 117 |



1. Właściwości ciał stałych

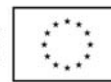
Jednym z ogólnie przyjętych kryteriów podziału ciał stałych jest wartość ich oporności właściwej. Ciała stałe, dla których oporność właściwa jest mniejsza od $10^{-8} \Omega\text{m}$ nazywa się metalami. Te, dla których oporność właściwa jest większa od $10^4 \Omega\text{m}$ – izolatorami. Ciała stałe, dla których oporność właściwa mieści się w zakresie środkowym między wartościami przyjętymi dla metali i izolatorów nazywa się półprzewodnikami.

Jeśli zastosować jako kryterium podziału zależność oporności ciał stałych od temperatury, wówczas półprzewodniki i izolatory mogłyby stanowić jedną klasę materiałów a metale drugą. Dla tych pierwszych bowiem oporność maleje ze wzrostem temperatury a dla drugich – rośnie. Ilustruje to rys.1, na którym przedstawiono zależność oporności właściwej od temperatury dla diamentu (izolator), germanu (półprzewodnik) i miedzi (metal).

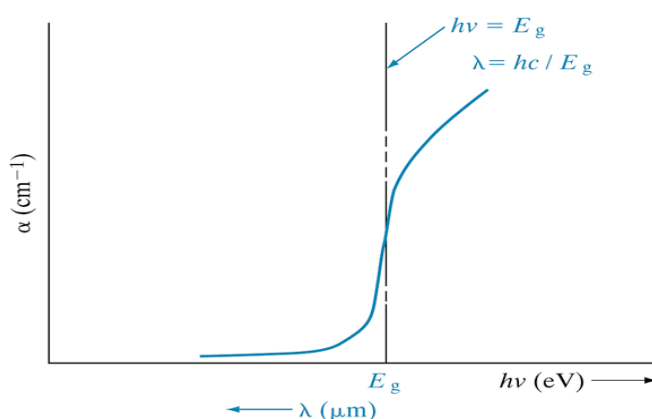


Rys.1. Zależność oporu elektrycznego od temperatury dla diamentu (izolatora), germanu (półprzewodnika) i miedzi (metal).

Również oddziaływanie ze światłem jest podobne dla półprzewodników i izolatorów, różne od oddziaływania z metalem. Oświetlając półprzewodnik lub izolator światłem monochromatycznym o regulowanej częstotliwości, obserwujemy tzw. próg absorpcji. Jest to wartość energii fotonów powyżej której występuje absorpcja światła w materiale. Przy-



kładowa zależność współczynnika absorpcji od częstości fotonów dla izolatora lub półprzewodnika została przedstawiona na rys.2. Jak widać, dopiero fotony o energii większej od pewnej energii E_g (jest to wartość energii wzbronionej) są absorbowane. Dla metali nie obserwuje się progu absorpcji.



Rys.2. Zależność absorpcji promieniowania od energii fotonów dla izolatora lub półprzewodnika

Opisane powyżej różnice we właściwościach elektrycznych i optycznych półprzewodników i izolatorów w porównaniu z metalami doskonale tłumaczy teoria pasmowa ciał stałych.

2. Symetria kryształu

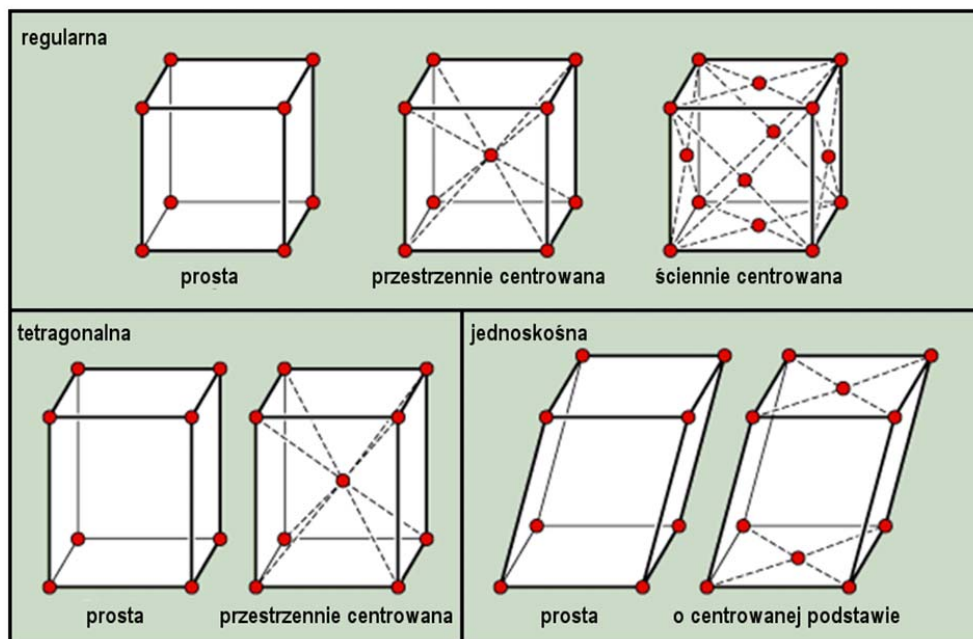
Ciała stałe dzielimy na bezpostaciowe i krystaliczne. Ciałami bezpostaciowymi są np. szkło, stwardniała smoła czy żywica. Do ciał krystalicznych zalicza się ogromną większość nieorganicznych ciał stałych. Atomy ciał bezpostaciowych są rozmieszczone w przestrzeni chaotycznie. Natomiast atomy kryształu ustawione są w regularny, powtarzający się w przestrzeni, symetryczny sposób. Mówimy, że tworzą one tzw. sieć krystaliczną – sieć w której węzłach znajdują się atomy. Symetria rozmieszczenia atomów prowadzi często do symetrii powierzchni ograniczającej makroskopowe ciała krystaliczne. Symetria ta przejawia się tylko wtedy, gdy przejście ze stanu ciekłego do stanu stałego zachodzi w szczególnie dobrych warunkach. W innych przypadkach obserwuje się struk-

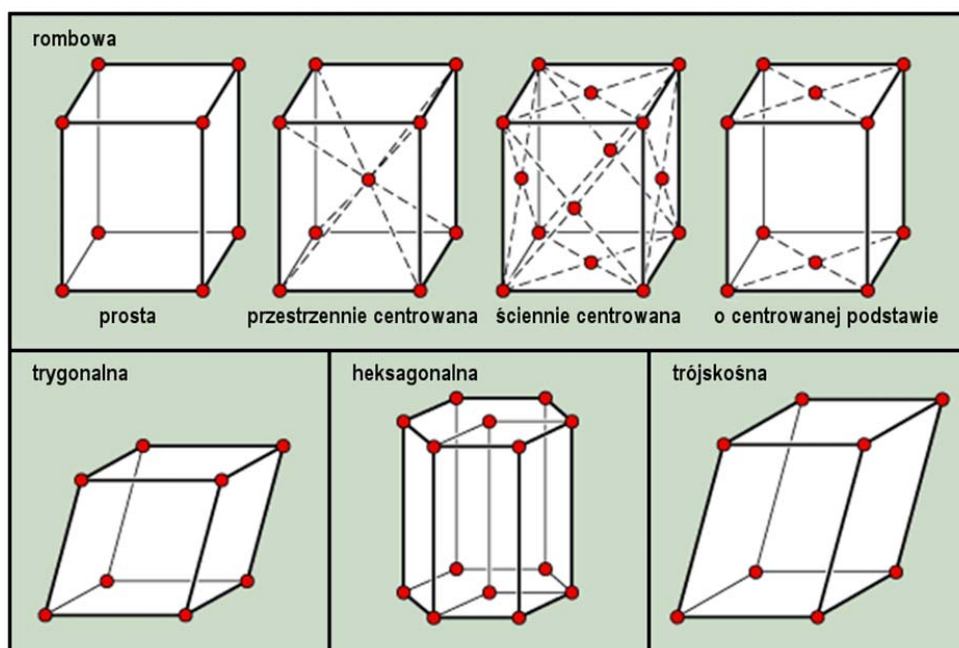


tury polikrystaliczne.

Skupimy się obecnie na ciałach krystalicznych. Ze względu na uporządkowany układ atomów w ciele krystalicznym, wprowadzono pojęcie komórki elementarnej, czyli najmniejszego trójwymiarowego obiektu, który poprzez przesunięcie w przestrzeni trójwymiarowej może odtworzyć całą sieć krystaliczną. Różne typy komórek elementarnych charakteryzują różne układy krystalograficzne. W tabeli I przedstawiono podstawowe typy układów krystalograficznych obserwowanych w ciele stałym. Klasyfikacja ta została wprowadzona przez Bravais. W sumie występuje 14 różnych typów sieci Bravais.

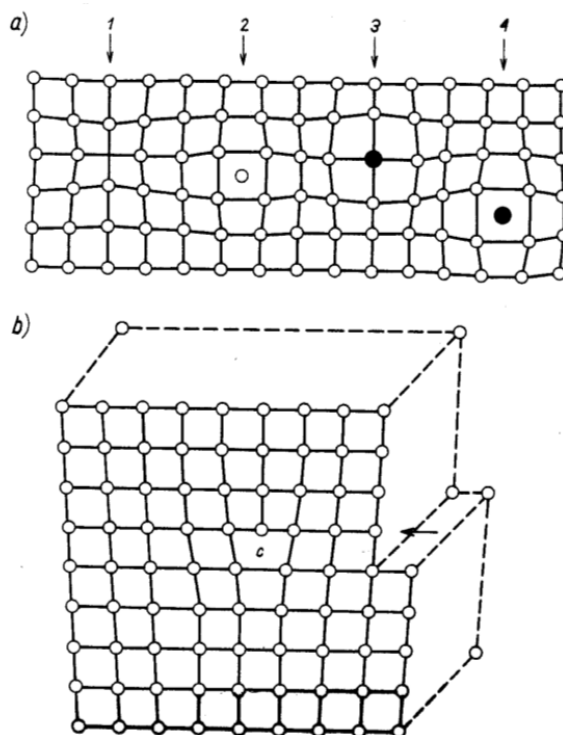
Tabela I. 14 typów sieci Bravais.





W układzie regularnym krystalizuje ok. 90% zbadanych substancji, w tym znaczna część metali, tlenków, siarczków i halogenków. Z regularną komórką elementarną jest związana izotropia niektórych własności fizycznych kryształów.

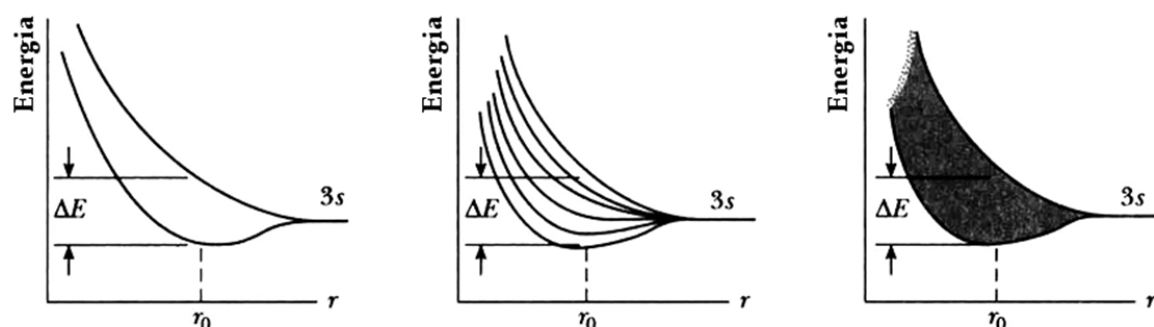
W rzeczywistych kryształach istnieje szereg defektów, takich jak luki węzłowe, atomy międzywęzłowe, obce atomy czy dyslokacje (patrz rys.3.) które zaburzają idealny porządek w kryształach. Ponadto atomy nie pozostają nieruchome w swoich położeniach węzłowych. Jak wiadomo drgają one wokół tych położań. Te drgania, zwane fononami, są odpowiedzialne m.in. za rozpraszanie elektronów w ciele stałym w wyższych temperaturach.



Rys.3. Defekty sieci krystalicznej a) punktowe: 1-luka, 2- atom międzywęzłowy, 3- atom obcy w położeniu węzłowym, 4- atom obcy międzywęzłowy; b) dyslokacja krawędziowa

3. Wiązania w ciele stałym

W przypadku izolowanego atomu wieloelektronowego dozwolone poziomy energetyczne są zapełniane elektronami zgodnie z zakazem Pauliego. Zgodnie z tym zakazem, jeden stan kwantowy opisany czwórką liczb kwantowych n (główną), l (orbitalną), m_l (magnetyczną) i m_s (spinową) może być obsadzony tylko przez jeden elektron. Ciało stałe składa się z ogromnej liczby atomów znajdujących się w bliskim sąsiedztwie, rzędu 10^{23} atomów na jeden centymetr sześcienny. W związku z tym poziomy energetyczne elektronów walencyjnych wyglądają inaczej niż w izolowanym atomie. Rozszczepiają się one w pasma dozwolonych energii, tak jak to pokazano na rys.4 dla stanu 3s dla dwóch atomów sodu, 6 atomów i w kryształ sodu.

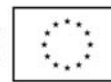


Rys.4 Struktura energetyczna dla 2 i 6 atomów sodu oraz w kryształ sodu. Po zbliżeniu poziomy energetyczne rozszczepiają się.

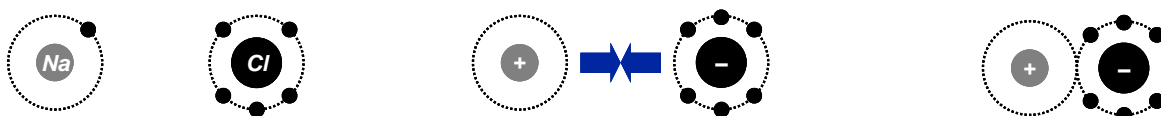
Jak wynika z rys.4. struktura energetyczna elektronów walencyjnych w kryształ jest inna niż w izolowanym atomie. Tymczasem to właśnie oddziaływanie elektrostatyczne elektronów walencyjnych z rdzeniami atomowymi jest odpowiedzialne za własności ciała stałego. W zależności od rozkładu elektronów walencyjnych wyróżnia się następujące rodzaje wiązań w ciele stałym:

- a) jonowe, występujące między atomami różniącymi się znacznie elektroujemnością. Elektroujemność jest to zdolność atomu do przyciągania elektronów. W układzie okresowym pierwiastków przyjmuje się, że elektroujemność rośnie w miarę przesuwania się od I do VII grupy tego układu. Największą elektroujemność wykazują fluor i tlen a najmniejszą – metale alkaliczne. Wiązanie jonowe nazywane jest wiązaniem heteropolarnym
- b) kowalencyjne, występuje między atomami tego samego pierwiastka; zwane jest również wiązaniem homopolarnym;
- c) metaliczne, występuje w metalach i ich stopach;
- d) van der Waalsa, występuje w ciałach stałych które można traktować jak zbudowane z cząsteczek a nie pojedynczych atomów, jak np. stały H_2 . Występuje również w graficie (odmiana alotropowa węgla) pomiędzy monowarstwami (grafenami).

Ad.a) Zanim omówione zostaną wiązania jonowe w ciele stałym omówione zostanie

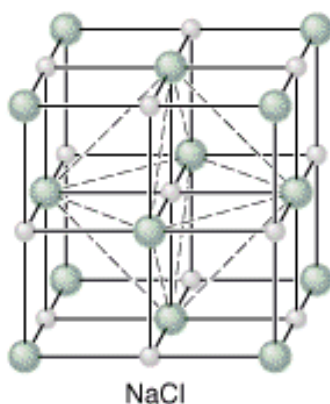


wiązanie jonowe w cząsteczce na przykładzie cząsteczki soli kuchennej NaCl. Atom sodu ma 11 elektronów. Konfiguracja elektronowa Na jest następująca: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Ostatni elektron w stanie $3s^1$ jest słabo związany z rdzeniem atomowym. Atom chloru z 17 elektronami ma konfigurację elektronową $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Ma więc 7 elektronów walencyjnych i do zapełnienia podpowłoki $3p$ brakuje mu 1 elektronu. Cząsteczka NaCl powstaje wskutek przeniesienia elektronu walencyjnego z Na do Cl. W ten sposób powstaje jon dodatni Na^+ oraz jon ujemny Cl^- . Formowanie się wiązania jonowego w NaCl ilustruje rys. 5



Rys.5. Powstawanie wiązania jonowego w cząsteczce soli kuchennej

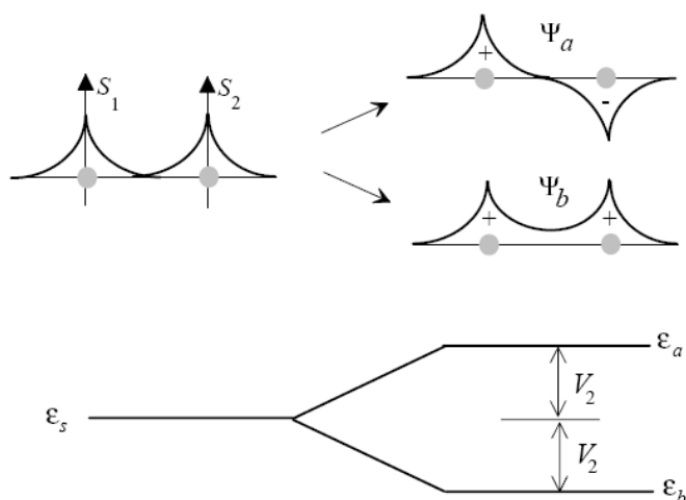
Między dwoma jonami różnoimiennymi występuje silne oddziaływanie elektrostatyczne przyciągające. W kryształach jonowych występują tak jak w cząsteczce NaCl jony dodatnie i ujemne. Są one tak ułożone, że siły przyciągania między jonami różnoimiennymi równoważą siły odpychania występujące między jonami jednoimiennymi. Na rys. 6 przedstawiono komórkę elementarną kryształu NaCl. Jest to komórka regularna powierzchniowo centrowana w której każdy jon Na^+ jest otoczony przez 6 jonów Cl^- i każdy jon Cl^- jest otoczony przez 6 jonów Na^+ .



Rys.6. Komórka elementarna kryształu NaCl. Jon sodu – mniejsza kulka, jon chloru – większa.

W kryształach jonowych elektrony są mocno związane z macierzystymi jonami, dlatego nie mogą przemieszczać się pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego. Dlatego kryształy jonowe są izolatorami.

Ad b) Zanim omówimy kryształy kowalencyjne najpierw opiszemy wiązanie kowalencyjne w cząsteczce H_2 . Z rozwiązania równania Schrodingera dla atomu wodoru otrzymuje się radialną i kątową zależność funkcji falowej dla elektronu (tzw. orbitale). Dla podpowłoki walencyjnej ($n=1$) orbital $1s$ jest sferycznie symetryczny i jest dodatni. Orbital ten może zgodnie z zasadą Pauliego pomieścić 2 elektrony o przeciwnych spinach. Bliskość dwóch atomów wodoru w cząsteczce H_2 powoduje, że stan $1s$ izolowanego atomu wodoru rozszczepia się na dwa poziomy: tzw. orbital wiążący (ϵ_b) i antywiązący (ϵ_a), tak jak to przedstawiono na rys.7. Stan wiążący jest stanem w którym największe prawdopodobieństwo znalezienia elektronu jest w obszarze między atomami (Ψ_b). Można więc powiedzieć, że elektrony pochodzące od obydwu wyjściowych atomów w cząsteczce H_2 są „uwspólnione” i należą jednocześnie do obydwu atomów.

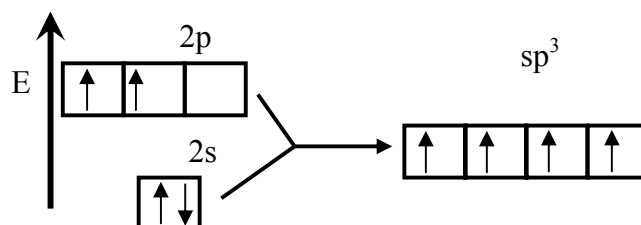


Rys.7. Orbital wiążący (Ψ_b) i antywiązący (Ψ_a) w cząsteczce wodoru

Typowymi kryształami o wiązaniu kowalencyjnym są węgiel, krzem i german. Są to trzy pierwsze pierwiastki z IV grupy układu okresowego pierwiastków. Wszystkie te pierwiastki krystalizują w strukturze diamentu. Aby zapoznać się z tą strukturą rozważmy najpierw izolowany atom węgla. Konfiguracja elektronowa atomu węgla jest postaci $1s^2 2s^2 2p^2$. Wydaje się więc, że węgiel powinien zachowywać się jak pierwiastek o wartościowości 2. Jednakże okazuje się, że jeśli atomy węgla zbliżają się do siebie w kryształach, stan $2p$ zapęlnia się mimo że stan $2s$ nie jest jeszcze całkowicie zapęlniony. W związku z tym atom węgla ma 4 elektrony walencyjne, w stanach $2s^1$ i $2p^3$, zamiast 2 elektronów w stanie $2p^2$. Dlatego też węgiel zwykle zachowuje się jak pierwiastek 4-wartościowy. Z rozwiązania równania Schrodingera dla atomu C (Si, Ge) otrzymuje się orbitale, które przedstawiono na rys. 8 dla izolowanego atomu węgla (Si, Ge) oraz dla atomu węgla w kryształach diamentu (krzemu, germanu).

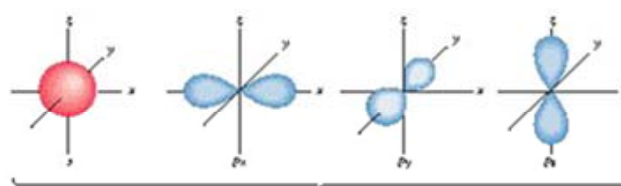


Konfiguracja elektronowa



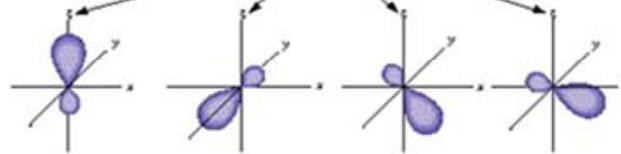
Orbitale dla izolowanego
atomu węgla:

- 1 orbital s
- 3 orbitale p



łącznie tworzą
cztery orbitale sp^3

Hybrydyzacja orbitali w
kryształach: orbital sp^3



reprezentowane w postaci
tetraedru



Rys.8. Konfiguracja elektronowa i orbitale w izolowanym atomie C (Si, Ge) oraz w kryształach diamentu, krzemu i germanu.

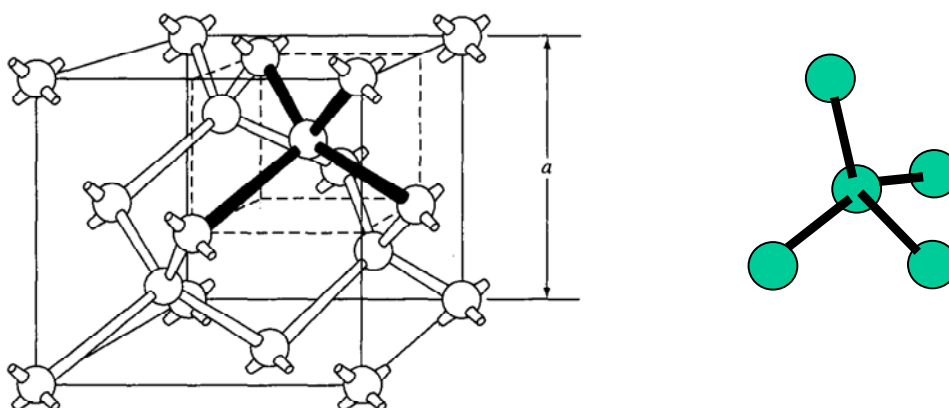
Na rys. 8 przedstawiono dla izolowanego węgla, dla podpowłoki walencyjnej ($n=2$) z dwoma elektronami w stanie 2s i dwoma w stanie 2p:

- orbital 2s, który jest sferycznie symetryczny i jest dodatni. Orbital ten może zgodnie z zasadą Pauliego pomieścić 2 elektrony o przeciwnych spinach
- 3 orbitale 2 p (p_x , p_y , p_z) wzajemnie prostopadłe o kształcie klepsydry z dodatnią i ujemną częścią. Podpowłoka 2p może pomieścić 6 elektronów, ale w C są tylko 4 elektrony.



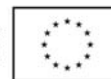
Kiedy atomy C (Si, Ge) zbliżają się do siebie, orbitale s i p przekrywają się tracąc swój izolowany charakter prowadząc do 4 mieszanych orbitali sp^3 . Tworzy się tetragonalna komórka prymitywna typu struktury diamentu i blendy cynkowej, typowa dla większości półprzewodników.

Diament¹ – kryształ złożony z atomów węgla jest więc zbudowany w ten sposób, że każdy atom węgla ma cztery elektrony walencyjne wspólne ze swoim sąsiadem. Zatem podobnie jak w cząsteczce wodoru – tworzy wiązanie kowalencyjne. Na rys. 9 przedstawiono komórkę elementarną diamentu. Struktura diamentu wykazuje symetrię tetraedryczną. Kąty między wiązaniami wynoszą 109.5° . Strukturę tę można traktować jako składającą się z 2 sieci regularnych powierzchniowo centrowanych przesuniętych względem siebie wzdłuż głównej przekątnej sześcianu o $\frac{1}{4}$ jej długości.



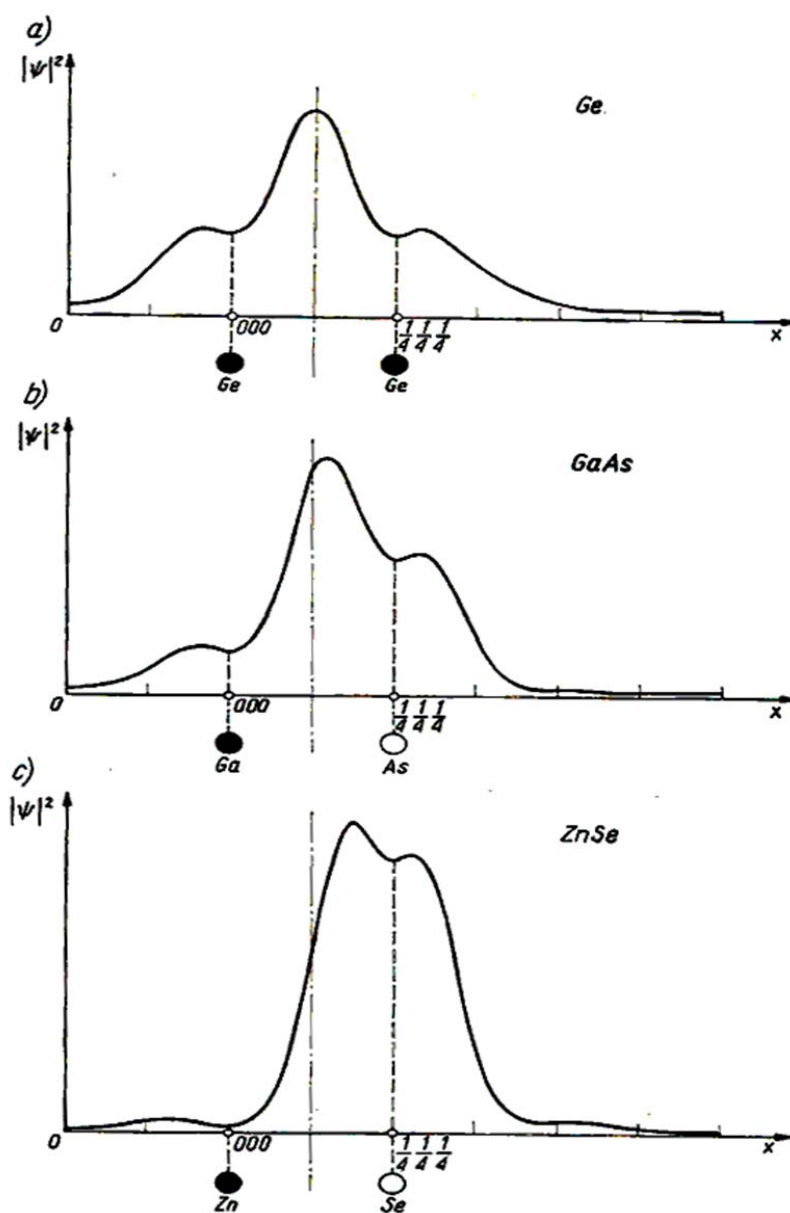
Rys.9. Komórka elementarna sieci typu diamentu. Jeden atom C (Si, Ge) ma 4 najbliższych sąsiadów, z którymi jest połączony wiązaniami kowalencyjnymi za pomocą wspólnej pary elektronów walencyjnych. Zatem kryształ ten posiada symetrię tetraedryczną. Położenia atomów: $(0,0,0)$ $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$.

¹ *Oprócz diamentu istnieje jeszcze jak wiadomo odmiana alotropowa węgla – grafit. Struktura grafitu różni się od struktury diamentu sposobem ułożenia atomów. Kryształy grafitu zbudowane są z płaskich warstw, w których wiązania mają charakter częściowo kowalencyjny a częściowo metaliczny.



W związku z tym, że największe prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w kryształach kowalencyjnych jest w obszarze między atomami, wiązania te mają charakter kierunkowy. Ponadto ze względu na brak swobodnych elektronów kryształy te w niskich temperaturach są izolatorami. Wzrost ich przewodnictwa można wywołać podnosząc ich temperaturę lub oświetlając je światłem o odpowiedniej energii fotonów.

W kryształach związków półprzewodnikowych mamy do czynienia z wiązaniami mieszanymi: jednocześnie jonowymi i kowalencyjnymi. Wiązanie takie nazywa się spolaryzowanym. Dla porównania na rys. 10 przedstawiono prawdopodobieństwo znalezienia elektronów wzdłuż przekątnej sześcianu komórki elementarnej w Ge, GaAs i ZnSe.

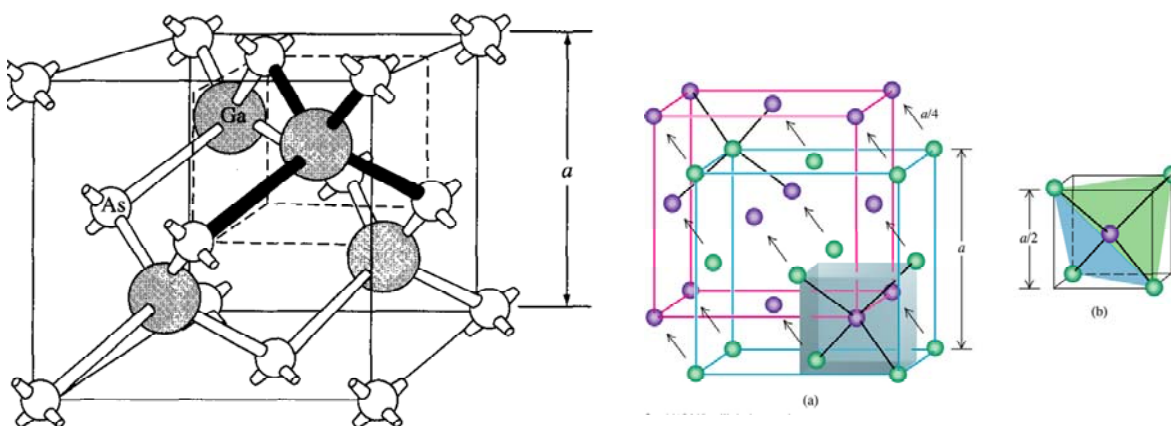


Rys. 10. Prawdopodobieństwo znalezienia elektronu wzdłuż przekątnej sześcianu komórki elementarnej w Ge, GaAs oraz ZnSe [1].



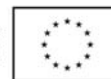
Ge charakteryzuje się wiązaniem czysto kowalencyjnym zaś GaAs i ZnSe – charakteryzują się wiązaniem spolaryzowanym. Arsen ma 5 elektronów walencyjnych zaś gal tylko trzy. Dlatego prawdopodobieństwo znalezienia elektronu jest większe w pobliżu atomów As. W przypadku ZnSe prawdopodobieństwo znalezienia elektronu jest jeszcze bardziej przesunięte bliżej jednego z atomów: jest większe w pobliżu Se ponieważ Zn ma tylko dwa elektrony walencyjne zaś Se – aż sześć.

Arsenek galu krystalizuje w strukturze blendy cynkowej. Jest to struktura typu diamentu ale w tej strukturze jedna podsieć składa się z atomów Ga a druga – przesunięta o $\frac{1}{4}$ wzdłuż głównej przekątnej – z atomów As. Na rys. 11 przedstawiono m.in. komórkę elementarną GaAs.



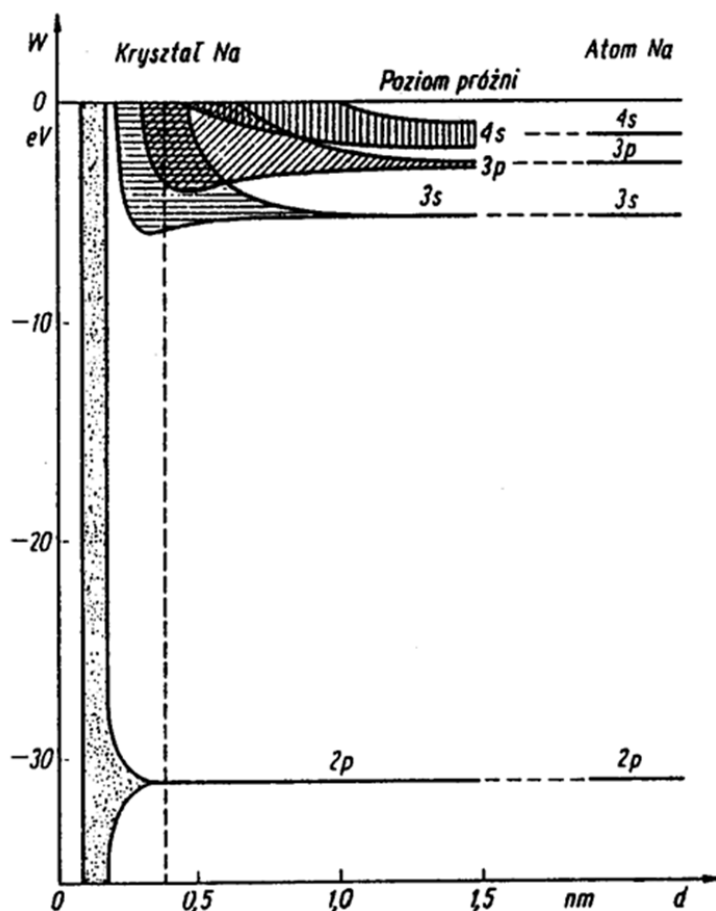
Rys. 11. Komórka elementarna struktury blendy cynkowej, w której krystalizują m.in. GaAs, GaSb, InAs, GaP, InP, ZnTe, CdTe, InSb. Sieć ta składa się z dwóch podsieci regularnych, powierzchniowo centrowanych, przesuniętych względem siebie o $\frac{1}{4}$ głównej przekątnej. Położenia atomów: $(0,0,0)$ $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$

Arsenek galu jest przykładem kryształu dwuskładnikowego. Stopień polaryzacji wiązania określa się tzw. współczynnikiem jonowości. Dla kryształów dwuskładnikowych stwierdzono, że związki o współczynniku jonowości większym niż 0.785 krystalizują w strukturze soli kuchennej i są dielektrykami. Związki o współczynniku jonowości



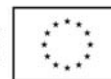
mniej od tej wartości krystalizują w strukturze blendy cynkowej lub wurcytu. I tak w strukturze blendy cynkowej krystalizują m.in. GaAs, GaSb, InAs, Gap, InP, ZnTe, CdTe, InSb. W strukturze wurcytu, która jest strukturą heksagonalną, krystalizują m.in. ZnS, CdS oraz związek półprzewodnikowy, który w ostatnich latach zrobił karierę w optoelektronice – azotek galu GaN.

Ad c) Rozpatrzmy kryształ sodu jako przykład kryształu w którym występują wiązania metaliczne. Na rys. 12 przedstawiono rozszczepianie się atomowych poziomów energetycznych przy tworzeniu się kryształu sodu. W izolowanym atomie Na w którym jest 11 elektronów, tylko jeden z nich jest elektronem walencyjnym. Ten elektron jest słabo związany z rdzeniem atomowym ponieważ obecność pozostałych 10 elektronów położonych bliżej rdzenia ekranuje przyciągające oddziaływanie jądra. W ciele stałym bliskość innych atomów powoduje rozszczepianie się poziomów na szereg podpoziomów. I tak np. jeśli w ciele stałym istnieje N atomów, to stany s rozszczepiają się na N podpoziomów, stany p – na 3N podpoziomów, itd. Dla poziomów 1s 2s i 2p to rozszczepienie jest niewielkie, ale dla poziomu 3s tworzy się całe pasmo dozwolonych energii o szerokości ok. 5.5 eV (rys. 12).



Rys.12 Rozszczepianie się poziomów atomowych podczas tworzenia się kryształu Na [8].

Zajmijmy się teraz pasmem 3s w kryształach sodu. Każdy atom sodu ma jeden elektron walencyjny. Zatem pasmo 3s jest obsadzone przez N elektronów. Jednakże w paśmie tym jest $2N$ miejsc dla elektronów, ze względu na to, że zgodnie z zakazem Pauliego w każdym stanie mogą znajdować się dwa elektrony różniące się spinem. Oznacza to, że tylko połowa ze stanów 3s jest obsadzona elektronami. W temperaturze zera bezwzględnego połowa pasma 3s, zwanego pasmem walencyjnym, jest obsadzona elektronami, aż do tzw. poziomu Fermiego.



4. Przybliżenie elektronów swobodnych. Metale

To przybliżenie dobrze opisuje zachowanie elektronów w metalach alkalicznych, takich jak np. wspomniany wcześniej sód. Siły jakimi rdzenie atomowe w kryształach sodu przyciągają elektrony walencyjne można uśrednić i w pierwszym przybliżeniu opisać za pomocą energii potencjalnej U_0 , tak jak to pokazano na rys. 13. Na rysunku tym przedstawiono energię potencjalną w funkcji odległości od rdzenia atomowego (jonu) dla jednego jonu, trzech jonów i wielu jonów ustawionych wzdłuż jednej linii. Jak wynika z tego rysunku, w pierwszym przybliżeniu można założyć, że elektron w jednowymiarowym metalu zachowuje się jak cząstka uwięziona w jednowymiarowej studni potencjału o szerokości równej wymiarowi metalu. Zbiór dozwolonych stanów elektronowych wynika z rozwiązania stacjonarnego równania Schrödingera. W przypadku elektronu uwięzionego w trójwymiarowej studni potencjału równanie to ma postać:

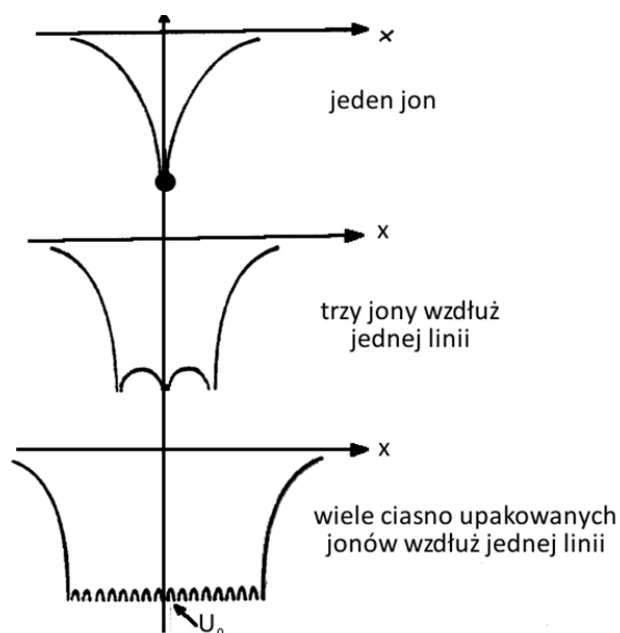
$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\vec{r}) = (E - V(\vec{r})) \psi(\vec{r}). \quad (1)$$

Dla elektronów swobodnych w metalu $V(\vec{r}) = 0$. Rozwiązanie stacjonarnego równania

Schrödingera jest postaci:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}), \quad (2)$$

gdzie \vec{k} - wektor falowy elektronu.



Rys.13 Jednowymiarowa prostokątna studnia potencjału i przybliżony potencjał wielu jonów ułożonych w łańcuch jednowymiarowy w metalu.

Rozważmy kryształ w postaci sześcianu o boku L . Takie założenie prowadzi do rozwiązania w postaci fali stojącej. Jest ono równoważne periodycznemu warunkowi brzegowemu:

$$\psi_k(x+L, y, z) = \psi_k(x, y, z), \psi_k(x, y+L, z) = \psi_k(x, y, z), \psi_k(x, y, z+L) = \psi_k(x, y, z), \quad (3)$$

oraz:

$$e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = e^{i(k_x(x+L) + k_y(y+L) + k_z(z+L))} \quad (4)$$

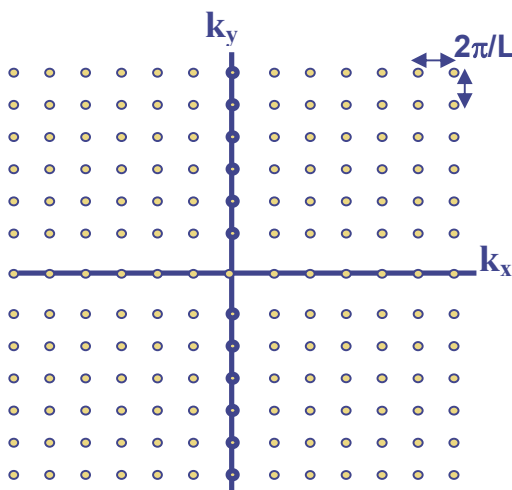


Stąd otrzymujemy:

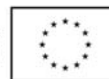
$$k_x = \frac{2\pi}{L}n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L}n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L}n_z, \quad (5)$$

gdzie n_x , n_y , i n_z - liczby całkowite. Zatem jednej trójce liczb n_x , n_y , i n_z (wektorowi \mathbf{n}) odpowiada jeden wektor \mathbf{k} .

Aby zrozumieć sens fizyczny otrzymanego warunku (5) rozważmy kryształ dwuwymiarowy. W dwóch wymiarach (2D – skrót od ang. wymiar - dimension) każda kropka reprezentuje jeden stan w przestrzeni \mathbf{k} . Dozwolone stany elektronowe w 2D dla elektronu w metalu ilustruje rysunek 14.



Rys.14. Dozwolone stany elektronowe w 2D dla elektronu w metalu.



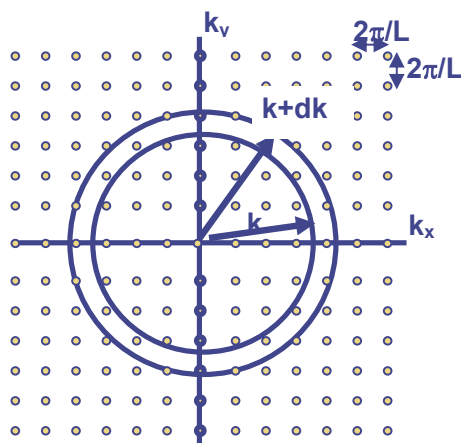
Wszystkie stany są równomiernie rozłożone w przestrzeni \mathbf{k} . Tak więc jeden stan zajmuje objętość $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$. Odpowiednio w kryształ trójwymiarowym (3D) każdy stan zajmuje objętość:

$$\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{8\pi^3}{V}, \quad (6)$$

gdzie $V=L^3$ – objętość kryształu. Zatem liczba stanów na jednostkę objętości wynosi $\frac{V}{8\pi^3}$.

Niech $N(k)\Delta\mathbf{k}$ będzie liczbą dozwolonych stanów zawartych pomiędzy sferą o promieniu k a sferą o promieniu $k+dk$. Dla 2D jest to liczba punktów zawartych w pierścieniu o wymiarach k i $k+dk$, tak jak ilustruje to rys.15. W trzech wymiarach $N(k)\Delta\mathbf{k}$ jest równa objętości zawartej między sferą o promieniu k i sferą o promieniu $k+dk$ pomnożonej przez liczbę stanów na jednostkę objętości w przestrzeni \mathbf{k} (rys.15):

$$N(k)\Delta\mathbf{k} = \frac{V}{8\pi^3} 4\pi k^2 dk = \frac{Vk^2}{2\pi^2} dk \quad . \quad (7)$$



Rys.15. Liczba dozwolonych stanów w przestrzeni 2D zawarta w pierścieniu o wymiarach k , $k+dk$

Po uwzględnieniu spinu, liczba stanów na jednostkę objętości:

$$\frac{N(k) \Delta \mathbf{k}}{V} = \frac{2k^2}{2\pi^2} dk = \frac{k^2}{\pi^2} dk \quad [m^{-3}]. \quad (8)$$

Równanie to jest słuszne dla wszystkich kryształów. Jeśli ograniczymy się do elektronów swobodnych, jak to ma miejsce w przypadku elektronów w metalu, to możemy założyć, że

$dk = \frac{dk}{dE} dE$. Każdemu stanowi \mathbf{k} odpowiada stan o energii E . Stąd liczba dozwolonych stanów $N(E)$ energetycznych zawartych w jednostce objętości w przedziale od E do $E+dE$:

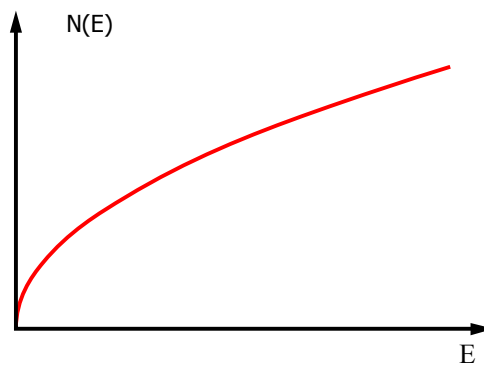
$$N(E) dE = \frac{k^2}{\pi^2} \frac{dk}{dE} dE \quad [m^{-3}] \quad (9)$$



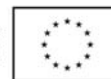
Dla elektronów swobodnych $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ i $dE = \frac{\hbar^2 k}{m}$. Wówczas równanie (9) ma postać:

$$N(E)dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE \quad (10)$$

Stąd gęstość stanów $N(E)$ jest proporcjonalna do pierwiastka z energii elektronów, tak jak to ilustruje rys. 16.



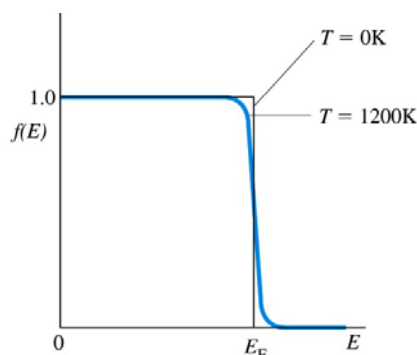
Rys. 16. Zależność gęstości stanów na jednostkę objętości $N(E)$ od energii elektronów.



Elektrony są fermionami. Prawdopodobieństwo obsadzenia stanu fermionem opisuje funkcja rozkładu Fermiego-Diraca:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}, \quad (11)$$

gdzie E_F - energia poziomu Fermiego. Jest to najwyższy poziom, który w $T=0K$ może być obsadzony elektronami. Zgodnie bowiem z rozkładem Fermiego-Diraca w metalach w $T=0$ wypełnione są wszystkie stany o energiach poniżej E_F zaś te, które mają energię wyższą są puste. Dla dowolnej temperatury prawdopodobieństwo wypełnienia stanu o energii E_F wynosi $1/2$. Na rys. 17 przedstawiono rozkład Fermiego-Diraca w temperaturze zera bezwzględnego i w temperaturze 1200K.



Rys. 17. Funkcja rozkładu Fermiego-Diraca w temperaturze zera bezwzględnego i w temperaturze 1200K.



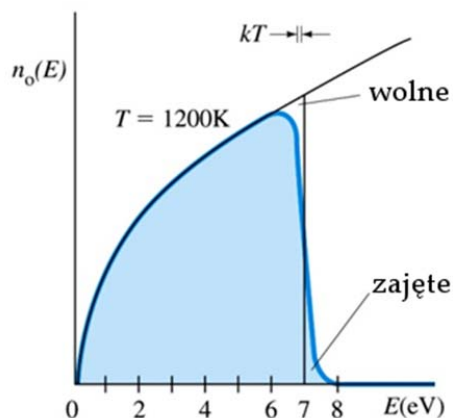
Aby obliczyć ilość elektronów $n_0 dE$ w jednostce objętości o energiach od E do $E+dE$ w stanie równowagi w temperaturze T należy gęstość stanów $N(E)$ pomnożyć przez funkcję Fermiego-Diraca $f(E)$:

$$n_0(E)dE = N(E)f(E)dE = \frac{8\sqrt{2}\pi m^{3/2}}{h^3} \frac{E^{1/2}}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} dE . \quad (12)$$

Korzystając ze wzoru (12) można policzyć koncentrację elektronów w metalu w funkcji energii:

$$n = \int_0^{E_F} N(E)f(E)dE = \frac{16\sqrt{2}\pi m^{3/2}}{3h^3} E_F^{3/2} . \quad (13)$$

Koncentracja elektronów w metalu jest polem pod wykresem funkcji $n_0(E)$, tak jak to przedstawia rys. 18.



Rys. 18. Rozkład energii elektronów przewodnictwa w ciele stałym wg. modelu elektronów swobodnych w $T=0K$ i w $T=1200K$.



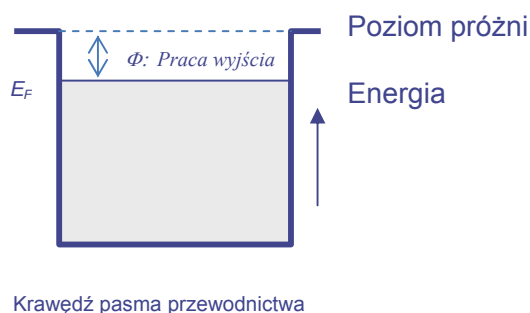
Przekształcając wzór (13) otrzymujemy:

$$E_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3}{\pi} n \right)^{2/3} \quad (14)$$

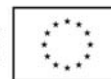
Jak wynika ze wzoru (14) energia poziomu Fermiego zależy tylko od koncentracji elektronów w metalu. Dla miedzi koncentracja elektronów jest równa $8.4 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$, a energia Fermiego wynosi $E_F = 7.0 \text{ eV}$.

Reasumując, według modelu elektronów swobodnych elektron w metalu znajduje się w studni potencjału o rozmiarach kryształu zajmując stany aż do energii Fermiego. Dla $T = 0$, wszystkie stany o energii poniżej energii Fermiego E_F są zajęte elektronami, a wszystkie o energiach powyżej E_F są puste (rys.19). W temperaturze $T > 0$, elektrony są termicznie

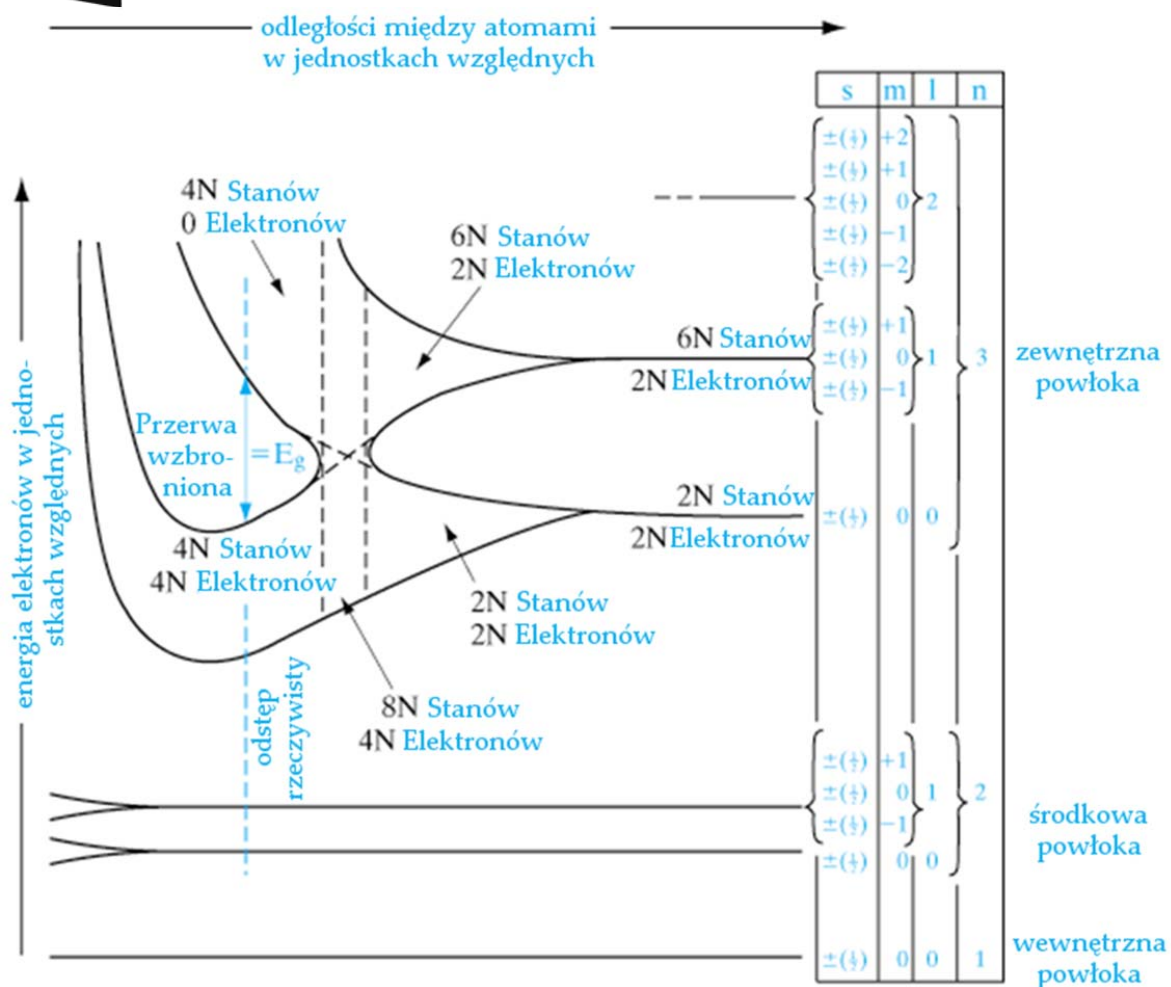
wzbudzone do stanów o energiach powyżej energii Fermiego. Ponieważ dozwolone stany puste są w bezpośrednim sąsiedztwie stanów obsadzonych elektronami, dowolnie małe pole elektryczne może wprowadzić w ruch elektrony z poziomu E_F prowadząc do bardzo dużego przewodnictwa elektrycznego.



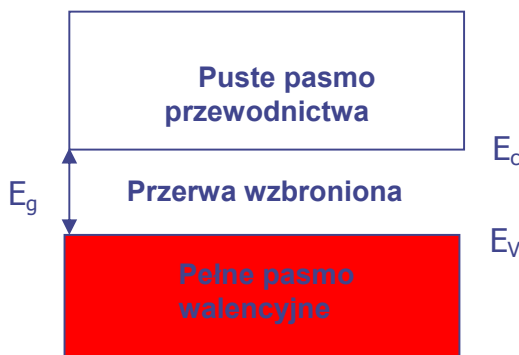
Rys. 19. Elektron w metalu według modelu elektronów swobodnych w $T=0\text{K}$ znajduje się w studni potencjału o rozmiarach kryształu, zajmując stany aż do energii Fermiego. Różnica między energią Fermiego a poziomem próżni to praca wyjścia Φ .



Model elektronów swobodnych dostatecznie dobrze opisuje również powstawanie pasm energetycznych w półprzewodnikach i izolatorach. Na rys. 20 pokazano rozszczepianie się poziomów energetycznych w miarę zbliżania do siebie atomów węgla podczas tworzenia się kryształu diamentu. Stany $2s$ i $2p$ rozszczepiają się początkowo na $2N$ i odpowiednio $6N$ stanów. Ale w miarę dalszego zbliżania się atomów węgla następuje grupowanie się rozszczepionych poziomów w dwa pasma: jedno zdolne pomieścić $4N$ elektronów i drugie również dla $4N$ elektronów. Ponieważ w kryształach diamentu mamy tylko $4N$ elektronów walencyjnych, to tylko dolne pasmo zostanie całkowicie wypełnione elektronami. Górne pasmo pozostanie puste. Tak jest w temperaturze $0K$. W wyższej temperaturze zawsze pewna część elektronów będzie w stanie pokonać barierę energetyczną występującą między dolnym wypełnionym pasmem, zwanym pasmem walencyjnym i przedostać się do górnego pustego pasma, zwanego pasmem przewodnictwa. Na rys.21 przedstawiono schemat pasm energetycznych diamentu w $T= 0K$. E_c i E_v na tym rysunku oznaczają odpowiednio energie dna i wierzchołka pasma przewodnictwa i walencyjnego.



Rys.20 Rozszczepianie się poziomów energetycznych atomu węgla podczas tworzenia się kryształu diamentu [2].



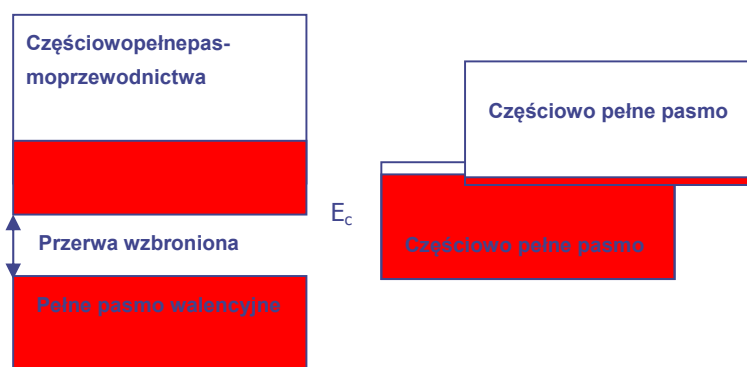
Rys.21. Schemat pasm energetycznych diamentu w $T=0K$

W $T = 0K$ ani całkowicie wypełnione pasmo walencyjne ani puste pasmo przewodnictwa nie dają wkładu do przewodnictwa, więc diament jest wówczas izolatorem. W $T > 0K$ lub po oświetleniu fotonami o energii $E_f \geq E_g$ część elektronów przechodzi do pasma przewodnictwa i przewodnictwo diamentu rośnie. Podobny schemat energetyczny słuszny jest również dla wielu półprzewodników i izolatorów. Różnica polega jedynie na wielkości przerwy wzbronionej E_g .

Na podstawie przedstawionej teorii pasmowej ciała stałego można wyjaśnić własności elektryczne metali oraz izolatorów i półprzewodników przedstawione wcześniej. W półprzewodnikach i izolatorach pasmo walencyjne i przewodnictwa są oddzielone przerwą wzbronioną E_g zaś w metalach nie ma przerwy wzbronionej między nimi, bądź też pasmo przewodnictwa jest częściowo wypełnione elektronami, tak jak to przedstawiono na rys. 22. Z punktu widzenia teorii pasmowej, o własnościach elektrycznych ciała stałego decyduje stan wypełnienia elektronami pasma przewodnictwa. Puste, nieobsadzone poziomy energetyczne w obrębie jednego pasma oznaczają, że elektron może zmieniać swój stan energetyczny, czyli może się poruszać. Może zatem brać udział w transporcie prądu. Model pasmowy przedstawiony na rys.22 dotyczy sytuacji kiedy temperatura ciała stałego jest równa $0K$. Jak widzimy w tej temperaturze w metalu elektrony mają do dyspozycji stany puste w obrębie pasma przewodnictwa. Dlatego metale nawet w najniż-



szych temperaturach mają niską oporność właściwą. Półprzewodniki i izolatory w niskich temperaturach mają puste pasmo przewodnictwa i dlatego mają wysoką oporność właściwą. Wartość oporności właściwej jest wyższa dla izolatorów niż dla półprzewodników. Wiąże się to z większą wartością energii wzbronionej E_g w izolatorach. Przyjęło się uważać, że jeśli wartość E_g jest większa od ok. 2eV, to mamy do czynienia z izolatorem.



Rys. 22 Schemat pasm energetycznych w metalach

Inaczej jest w metalach. Elektrony mają do dyspozycji puste pasmo w każdej temperaturze, czyli zawsze mogą zmieniać swój stan energetyczny. Jednakże wzrostowi temperatury w tych ciałach stałych towarzyszy wzmożony ruch jonów ograniczający ich swobodne przemieszczanie się. W wyniku tego zjawiska oporność metali rośnie ze wzrostem temperatury, tak jak to przedstawiono na rys.1 dla miedzi.

Teoria pasmowa również bardzo dobrze tłumaczy właściwości optyczne ciał stałych. Jak wynika z rys.21, w wypadku półprzewodników i izolatorów absorpcja jest możliwa tylko gdy energia fotonów jest większa od energii wzbronionej E_g , stąd istnienie progu absorpcji w tych ciałach stałych. Natomiast dla metali, jak wynika z rys.22, fotony o dowolnie małej energii mogą zostać zaabsorbowane. Dlatego nie obserwuje się progu absorpcji dla metali.



5. Model elektronów prawie swobodnych. Półprzewodniki

Jak wynika z rys.13 w rzeczywistości dno studni potencjału w której uwięzione są elektrony w ciele stałym nie jest gładkie tak jak to przedstawiono na rys.19. Periodyczne ułożenie jonów w sieci krystalicznej powoduje, że i potencjał na dnie studni periodycznie zmienia swój kształt. W modelu elektronów swobodnych zaniedbuje się tę periodyczność potencjału zakładając, że studnia potencjału jest gładka na dnie. W konsekwencji otrzymuje się zbiór dozwolonych wartości energii dla elektronu w takiej studni w postaci zależności w kwadratowej

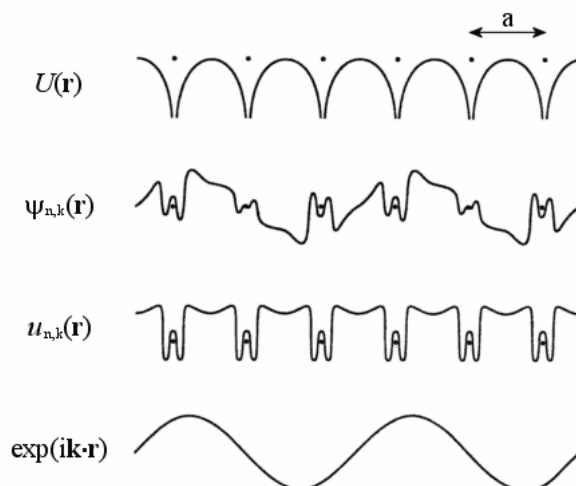
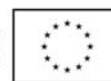
$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}.$$

W celu znalezienia rozwiązania równania Schrodingera uwzględniającego periodyczny potencjał kryształu, dozwolone stany elektronowe są tworzone albo jako kombinacja stanów elektronów swobodnych (model elektronów prawie swobodnych) albo jako liniowa kombinacja stanów izolowanych atomów (model LCAO).

Zgodnie z twierdzeniem Blocha, w kryształach funkcje falowe $\Psi_{nk}(\mathbf{r})$ będące rozwiązaniem równania Schrödingera z potencjałem periodycznym $U(\mathbf{r})$ są iloczynem zespolonej fali płaskiej $\exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ i funkcji periodycznej $u_{nk}(\mathbf{r})$ (n – liczba całkowita, numerująca pasmo):

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}) \quad (16)$$

Na rys. 23 przedstawiono jednowymiarowy potencjał periodyczny dna studni, jaką jest kryształ dla elektronów oraz falę płaską, funkcję periodyczną i funkcję Blocha.



Rys.23. Potencjał periodyczny kryształu (w 1D) $U(\mathbf{r})$, funkcja Blocha $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, fala płaska $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$ i funkcja periodyczna $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ [3].

Jak się okazuje, funkcje Blocha posiadają dziwną własność: zarówno same funkcje jak i odpowiadające im wartości własne energii E obliczone dla \mathbf{k} oraz $\mathbf{k}+\mathbf{G}$ są identyczne:

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) \quad (17)$$

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}+\mathbf{G}), \quad (18)$$

gdzie \mathbf{G} jest wektorem sieci odwrotnej:

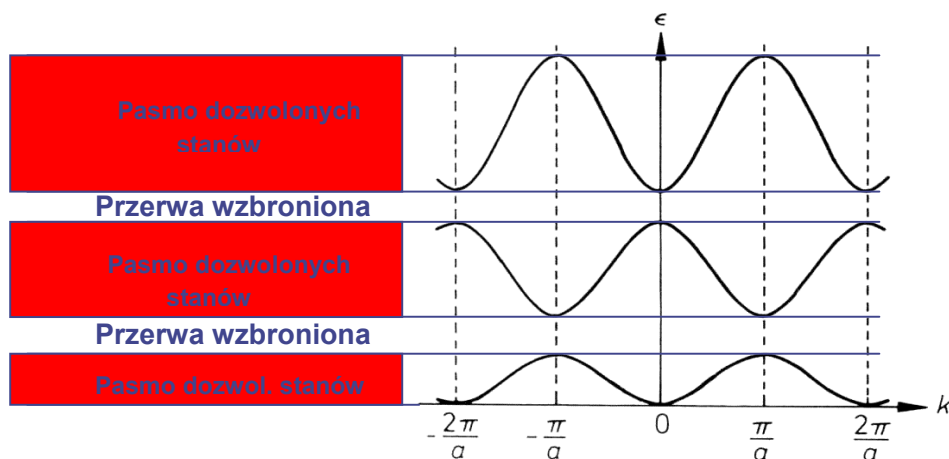
$$\mathbf{G} = n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3, \quad (19)$$

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}. \quad (20)$$



We wzorach (19) i (20) n_1, n_2 i n_3 – liczby całkowite, \mathbf{a}_i są wektorami podstawowymi sieci krystalicznej a \mathbf{b}_i są wektorami podstawowymi sieci odwrotnej.

Dla łańcucha monoatomowego zależność $E(k)$ przedstawiona jest na rys. 24.

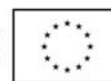


Rys. 24. Periodyczna zależność $E(k)$ dla łańcucha monoatomowego (a - odległość między atomami) i odpowiednie pasma energii dozwolonych i zabronionych.

Jak wynika z rys. 24, zależność $E(k)$ staje się nieciągła dla wartości $k = \pm m \frac{\pi}{a}$. Pojawiają się zatem pasma energii dozwolonych i zabronionych. Ponadto ze względu na periodyczność $E(k)$, wystarczy ograniczyć się do wartości k od $-\frac{\pi}{a}$ do $+\frac{\pi}{a}$. Taki obszar sieci odwrotnej dla kryształu 1D nazywa się I-szą strefą Brillouina. Dla kryształu trójwymiarowego I strefa Brillouina jest wielościanem. Dla metali jest to w przybliżeniu kula.

Periodyczna zależność $E(k)$ prowadzi do pojawiania się dozwolonych i zabronionych pasm energii. Tymczasem periodyczna zależność funkcji falowej prowadzi do skończonej liczby dozwolonych wektorów falowych w I strefie Brillouina.

Policzmy liczbę dozwolonych wektorów falowych w I strefie Brillouina dla łańcucha



monoatomowego. W tym celu wytnijmy z nieskończonego kryształu pewną część o skończonej objętości, co umożliwi policzenie przypadających na tę objętość stanów. Niech będzie to część zawierająca N atomów rozmieszczonych w odległości a , tak aby ostatni atom sąsiedował z pierwszym. Zaletą tak wyimaginowanego skończonego kryształu jest, że nie ma on atomów powierzchniowych. Funkcja Blocha dla 1D:

$$\Psi(x) = u(x)e^{ikx}. \quad (21)$$

Periodyczny warunek brzegowy oznacza równość funkcji Blocha w punktach krańcowych $x = 0$ oraz $x = Na$:

$$u(0) \exp(ik0) = u(Na) \exp(ikNa). \quad (22)$$

Z okresowości wynika, że:

$$u(0) = u(Na), \quad (23)$$

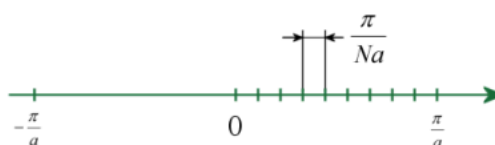
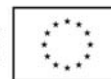
więc

$$\exp(ikNa) = 1 \quad i \quad kNa = 2\pi m. \quad (24)$$

Ostatecznie

$$k = \frac{2\pi}{Na} m. \quad (25)$$

Jak wynika ze wzoru (25) dozwolone wartości k leżą w odległości $\frac{2\pi}{Na}$, tak jak to przedstawiono na rys. 25, na którym pokazana jest pierwsza strefa Brillouina dla łańcucha monoatomowego.



Rys. 25. I-sza strefa Brillouina dla łańcucha monoatomowego.

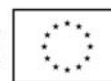
Aby obliczyć liczbę dozwolonych wektorów falowych w I strefie Brillouina należy szerokość tej strefy podzielić przez obszar zajmowany przez jeden stan:

$$\frac{\frac{2\pi}{a}}{\frac{2\pi}{Na}} = N. \quad (26)$$

Zatem liczba dozwolonych wektorów falowych w I strefie Brillouina jest równa liczbie atomów w łańcuchu monoatomowym. Uogólniając ten rezultat dla 3D można stwierdzić, że **liczba dozwolonych wektorów falowych w I strefie Brillouina jest równa liczbie komórek prymitywnych w objętości kryształu.**

Z przeprowadzonych rozważań wynikają następujące wnioski:

- strefa Brillouina nie jest przestrzenią ciągłą,
- ilość dozwolonych wartości wektora falowego jest ograniczona ze względu na skończoną liczbę N
- ilość możliwych punktów, w których kończy się wektor \mathbf{k} , czyli ilość możliwych stanów wynosi N , tzn. tyle, ile jest komórek elementarnych.
- zatem każda komórka elementarna daje jeden stan k w każdym paśmie.
- po uwzględnieniu spinu mamy $2N$ niezależnych stanów w każdym paśmie.



Jak wiadomo, częściowo zapełnione pasmo może przewodzić prąd; pełne – nie. Zatem jeśli w komórce elementarnej znajduje się jeden elektron walencyjny, to pasmo do połowy wypełnione jest elektronami i otrzymujemy metal (litowce i metale szlachetne) (rys. 22). W pełnym paśmie zawierającym $2N$ elektronów wszystkie stany w I strefie Brillouina są zajęte. Suma wszystkich wektorów \mathbf{k} w paśmie = 0. Jeśli teraz liczba elektronów walencyjnych w komórce elementarnej jest całkowita i parzysta i pasma nie przekrywają się, to pasmo walencyjne jest całkowicie zapełnione i mamy półprzewodnik lub izolator (rys.21). Jeśli natomiast pasma przekrywają się, to mamy do czynienia z metalem (rys.22).

6. Dynamika elektronów w ciele stałym

Zastanowimy się obecnie jak elektron w ciele stałym zachowuje się pod wpływem pola zewnętrznego. Weźmy pod uwagę elektron znajdujący się w paśmie energetycznym. Jeśli porusza się pod wpływem siły F , to szybkość zmian energii dW/dt wyraża się wzorem:

$$\frac{dE}{dt} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{v} \quad . \quad (27)$$

Jeśli założyć, że

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \Rightarrow \frac{dE}{dk} = 2 \frac{\hbar^2 k}{2m_e} = \frac{\hbar p}{m_e} = \hbar v \quad , \quad (28)$$

\Rightarrow

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dE}{dk} \frac{dk}{dt} = \hbar v \frac{dk}{dt} \quad . \quad (29)$$



Porównując wzór (29) ze wzorem (27) otrzymujemy $F = \hbar \frac{dk}{dt} = \frac{dp}{dt}$. Jest to II zasada dynamiki.

Jak wynika ze wzoru (28) $v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$ więc przyspieszenie:

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{dk} \frac{dk}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dt dk^2} dk = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2} \frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \left(\hbar \frac{dk}{dt} \right),$$

(30)

$$a = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} F \quad . \quad (31)$$

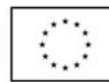
Wprowadzając pojęcie tzw. masy efektywnej, tzn. wielkości wyrażonej wzorem

$$\left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1} = m_e^*, \quad (32)$$

otrzymujemy ze wzoru (31) równość:

$$a = \frac{F}{m_e^*} = \frac{q\varepsilon}{m_e^*} \quad . \quad (33)$$

Jest to równanie ruchu cząstki naładowanej o masie m_e^* w zewnętrznym polu elektrycznym ε . Tak więc fakt, że mamy do czynienia z elektronem w periodycznej sieci krystalicznej a nie elektronem swobodnym manifestuje się poprzez wielkość m_e^* . Właściwości sieci krystalicznej decydują o zależności $E(k)$ a tym samym o $\frac{d^2 E}{dk^2}$, a zatem i o masie



efektywnej. Dla sieci jednowymiarowej m_e^* jest skalarem, dla trójwymiarowej – tensorem.

Jak wspomniano wcześniej, o transporcie prądu decydują nośniki, które znajdują się w paśmie przewodnictwa, najwyższym pustym dozwolonym pasmie. Zależność $E(k)$ w obrębie I strefy Brillouina w pobliżu ekstremów, dla większości półprzewodników jest zależnością, którą przedstawia najwyższa parabola na rys. 24. Jak wynika z rys. 24, w pobliżu środka I strefy gdzie $E(k) \cong \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, masa efektywna jest równa masie swobodnego elektronu, $m_e^* \cong m_e$. A więc w tym obszarze wpływ sieci na ruch elektronu jest bardzo słaby i elektron zachowuje się tak jakby był elektronem swobodnym. $E(k)$ odbiega znacznie od zależności parabolicznej przy końcu I strefy Brillouina, co daje dramatyczną zmianę w odwrotności masy efektywnej, a zatem i w reakcji elektronu na przyłożone pole zewnętrzne. W pobliżu granicy strefy, w punkcie przegięcia funkcji $E(k)$ odwrotność masy efektywnej jest bliska zeru, (masa efektywna rośnie do nieskończoności) czyli elektron nie reaguje na przyłożone pole. Przy krańcu I strefy Brillouina masa efektywna przyjmuje wartości ujemne. Oznacza to, że elektron jest przyspieszany w kierunku odwrotnym niż pierwotny, czyli zachowuje się jak cząstka naładowana dodatnio.

7. Koncepcja dziury

Elektron opisany funkcją Blocha jest naładowaną cząstką biegnącą przez kryształ. W obrazie klasycznym reprezentuje prąd elektryczny. W paśmie całkowicie zapelnionym każdemu elektronowi o wektorze falowym \mathbf{k} towarzyszy elektron z $-\mathbf{k}$ odpowiednie przyczynki do prądu znoszą się, tak że całkowity prąd jest równy zeru:

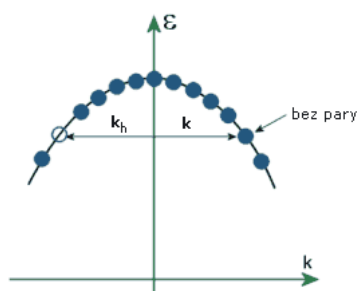
$$J = (-q) \sum_i^N \mathbf{v}_i = 0, \quad (34)$$

gdzie J – gęstość prądu, \mathbf{v}_i - wektor prędkości i -tego elektronu. Jeśli zabierzemy jeden



elektron, to wytworzymy pusty stan – dziurę (rys. 26) i prąd będzie wówczas różny od zera:

$$J = (-q) \sum_i^N \mathbf{V}_i - (-q) \mathbf{V}_j = q \mathbf{V}_j . \quad (35)$$

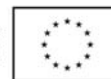


Rys. 26. Pusty stan (dziura) w całkowicie wypełnionym paśmie walencyjnym

Zatem o transporcie prądu w półprzewodnikach decydują elektrony w paśmie przewodnictwa i dziury w paśmie walencyjnym.

Rozważmy ponownie sytuację, gdy tylko jeden elektron zostanie wzbudzony do pasma przewodnictwa. Elektron w paśmie przewodnictwa na skutek zderzeń straci swój pęd i wkrótce znajdzie się na dnie pasma w $k = 0$. Tymczasem po przejściu elektronu do pasma przewodnictwa pozostanie pusty stan w paśmie walencyjnym. Układ $N-1$ elektronów jest równoważny istnieniu jednej cząstki o masie efektywnej $m_p^* = -m_e^*$ a więc równej co do wartości masie efektywnej elektronu ale przeciwnego znaku – czyli tzw. dziury. Zgodnie z rys. 26, wektor pędu dziury jest równy co do wartości wektorowi pędu brakującego elektronu, ale ma przeciwny zwrot:

$$\mathbf{k}_p = -\mathbf{k}_e . \quad (36)$$



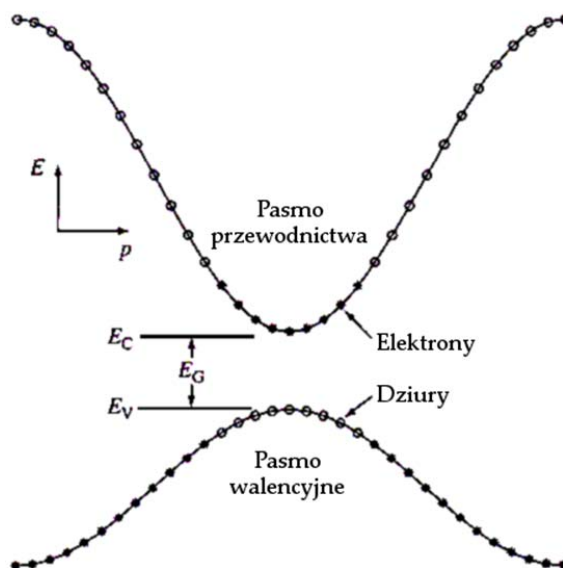
W takim obrazie, pasmo walencyjne całkowicie wypełnione elektronami w $T = 0K$, jest pasmem pustym jeśli chodzi o dziury. Dopiero po emisji elektronu do pasma przewodnictwa w paśmie walencyjnym kreowana jest dziura.

Na rys. 27 przedstawiono fragment rys. 25, w pobliżu wartości $k = 0$. Załóżmy, że pasmo wyższe jest pasmem przewodnictwa. Wówczas pasmo znajdujące się pod nim musi być pasmem walencyjnym, zajęтым w $T = 0K$ całkowicie przez elektrony. Na rys. 27 stany obsadzone przez elektrony zaznaczono czarnymi kropkami a stany puste – kółkami pustymi. Rozważmy energię całkowitą elektronu w paśmie przewodnictwa:

$$E(k) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}. \quad (37)$$

Energię dziury, czyli brakującego elektronu w paśmie walencyjnym opisuje analogiczny wzór:

$$E(k) = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}. \quad (38)$$

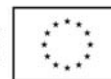


Rys. 27 Zależność $E(k)$ w $T > 0$ dla półprzewodnika z prostą przerwą wzbronioną. Elektrony zostały wzbudzone termicznie do pustych stanów w paśmie przewodnictwa, pozostawiając w paśmie walencyjnym stany puste – dziury. Elektrony i dziury decydują o transporcie prądu w półprzewodniku.

Zatem energię dziury o masie efektywnej $m_p^* = -m_e^*$ opisze wzór:

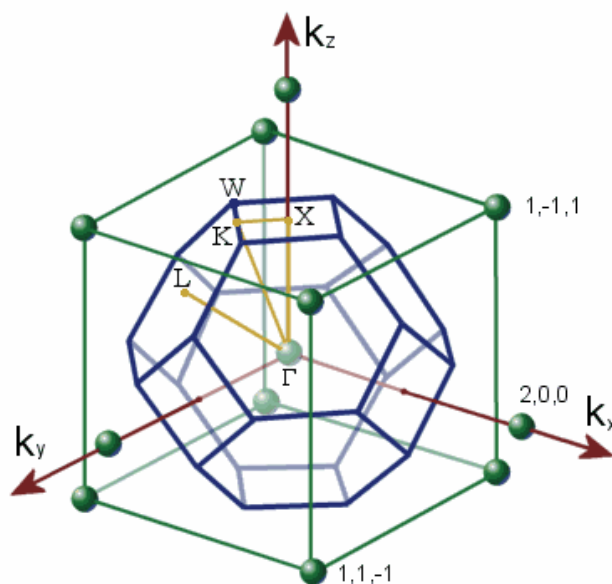
$$E(k) = E_v + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^*} \quad (39)$$

Jeśli porównać wzory (38) i (39) to widać, że są one symetryczne, jeśli rosnącą energię elektronu liczyć w górę powyżej dna pasma przewodnictwa a rosnącą energię dziury w układzie współrzędnych z osią energii skierowaną w dół poniżej wierzchołka pasma walencyjnego (por. rys.27). Ze względu na symetrię (pasmo walencyjne jest zwierciadlanym odbiciem pasma przewodnictwa względem osi k) widać, że dziura ma tym wyższą energię im głębiej jest w paśmie walencyjnym.

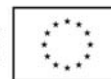


8. I strefa Brillouina i relacja dyspersji

Jak już wcześniej zostało wspomniane, większość półprzewodników krystalizuje w strukturze diamentu lub blendy cynkowej. Komórka elementarna dla tej struktury jest siecią regularną płasko centrowaną, zaś I strefa Brillouina dla takiej sieci jest czternastościanem w którym 6 ścian stanowią kwadraty a 8 ścian – sześciokąty. Na rys. 28 przedstawiono I strefę Brillouina dla sieci regularnej płasko centrowanej.



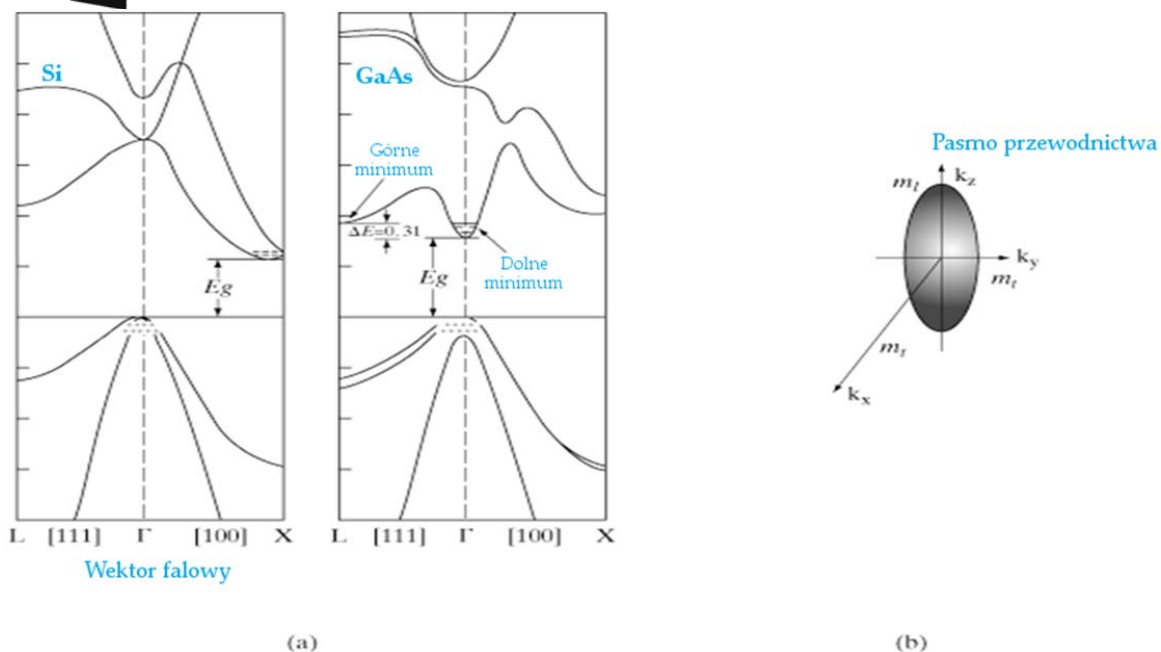
Rys. 28. I strefa Brillouina dla sieci regularnej powierzchniowo centrowanej (fcc). Ograniczające strefę ściany kwadratowe i sześciokątne pochodzą, odpowiednio, od punktów sieci odwrotnej typu $(2,0,0)$ i $(1,1,1)$ [10].



W I strefie Brillouina przedstawionej na rys. 28 szczególne znaczenie mają pewne punkty o wysokiej symetrii i związane z nimi kierunki:

- punkt Γ , leżący w środku strefy Brillouina, czyli w punkcie $\mathbf{k} = 0$;
- punkt X, leżący w środku ściany kwadratowej. Istnieje sześć równoważnych punktów X, odległych o $\frac{2\pi}{a}$ od punktu Γ . Punkty te wyznaczają 6 równoważnych kierunków [100].
- punkt L, leżący w środku ściany sześciokątnej. Istnieje osiem równoważnych punktów L, odległych o $\frac{\pi\sqrt{3}}{a}$ od punktu Γ . Punkty te wyznaczają 8 równoważnych kierunków [111].

W celu zobrazowania struktury energetycznej półprzewodnika, przedstawia się ją w postaci zależności $E(\mathbf{k})$ dla wybranych kierunków wektora falowego. I tak na rys. 29 przedstawiono strukturę energetyczną dla Si oraz dla GaAs dla dwóch przekrojów I strefy Brillouina w dwóch kierunkach: [100] oraz [111]. Ponieważ funkcja $E(\mathbf{k})$ jest parzysta to wystarczy podanie połówek wykresów $E(\mathbf{k})$. Zwykle dla danego półprzewodnika podaje się lewą połówkę i prawą (rys. 29).



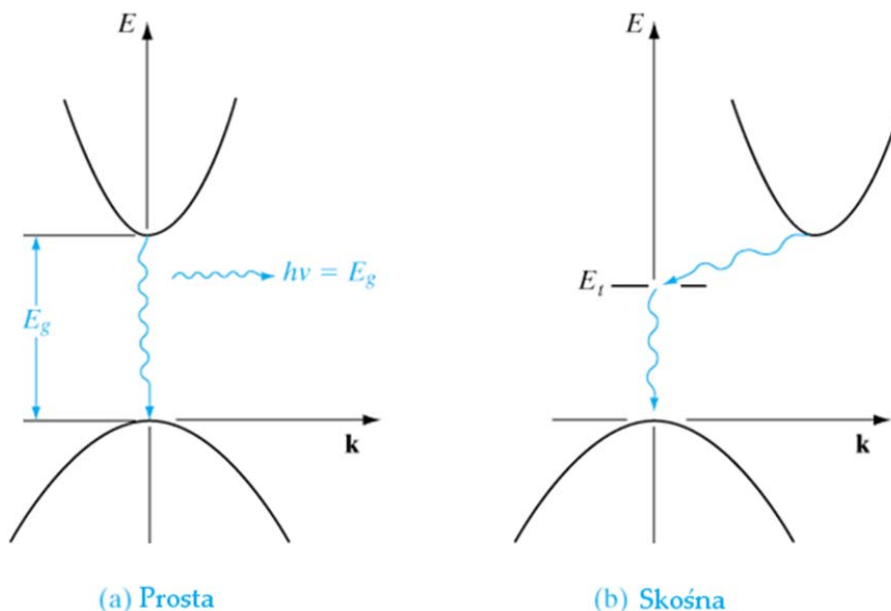
Rys. 29 a) Relacja dyspersji $E(k)$ dla Si i GaAs b) Powierzchnia stałej energii dla Si, w pobliżu 6 minimum pasma przewodnictwa w kierunku punktu X [2].

Zależność $E(k)$ nazywa się relacją dyspersji. Jak już wiadomo, relacja ta decyduje o dynamice elektronów (i dziur) w półprzewodniku. Dla każdego półprzewodnika relacja ta wygląda inaczej w I strefie Brillouina (por. rys.29).

W związku z relacją dyspersji wprowadzono podział półprzewodników na półprzewodniki z prostą i skośną przerwą wzbronioną. Na rys. 30 przedstawiono zależność $E(k)$ dla tych półprzewodników. W przypadku półprzewodników z prostą przerwą wzbronioną maksimum pasma walencyjnego i minimum pasma przewodnictwa występują w tym samym punkcie strefy Brillouina – w punkcie Γ (rys.30a i relacja dyspersji dla GaAs na rys. 29). W półprzewodnikach ze skośną przerwą – w różnych punktach strefy Brillouina (rys. 30b i relacja dyspersji dla Si na rys. 29). Na rys. 30 przedstawiono przejścia optyczne elektronu, który początkowo znajduje się w paśmie przewodnictwa. Ponieważ foton ma pęd (wektor falowy) bardzo mały w stosunku do pędu elektronu w sieci krystalicznej, to przejście proste (ang. direct) bezpośrednio z pasma przewodnictwa do pasma walencyjnego jest możliwe tylko dla półprzewodników z prostą przerwą wzbronioną. Dla półprzewodników ze skośną przerwą wzbronioną w procesie przejścia musi wziąć udział



jeszcze jedna cząstka, aby zasada zachowania wektora falowego (pędu) została spełniona.



Rys. 30. Zależność $E(k)$ dla półprzewodnika a) z prostą i b) skośną przerwą wzbronioną.

9. Rodzaje półprzewodników

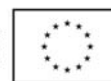
Ze względu na skład chemiczny, półprzewodniki dzieli się na:

- pierwiastkowe

Są to kryształy zbudowane z atomów jednego pierwiastka, takie jak np. Ge, Si, B, Se, Te;

- związki chemiczne

Najczęściej są złożone z atomów dwóch pierwiastków, w ten sposób, że tworzą skład stechiometryczny. Oznacza to, że ich skład ilościowy zgodny jest z wymaganiami wartościowości. Np. GaAs składa się z takiej samej ilości atomów Ga i As. Ponieważ sieć krystaliczna GaAs składa się z dwóch identycznych podsieci przesuniętych względem siebie, to również rozkład atomów jest regularny i kryształ jest jednorodny.



W zależności od przynależności pierwiastków do określonej grupy układu okresowego pierwiastków, rozróżnia się następujące związki chemiczne:

IV – IV – np. SiC;

III – V – np. GaAs, InSb, GaP, InP, AlAs, GaN;

II – VI – np. ZnS, CdTe, CdSe, HgTe;

IV – VI – np. PbS, PbSe, PbTe.

Kryształy mieszane zbudowane są z atomów dwóch pierwiastków lub dwóch albo więcej związków chemicznych. Ich skład ilościowy może zmieniać się w szerokich granicach. Np. $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ – tu x oznacza stosunek liczby atomów Ge do liczby wszystkich atomów w kryształach;

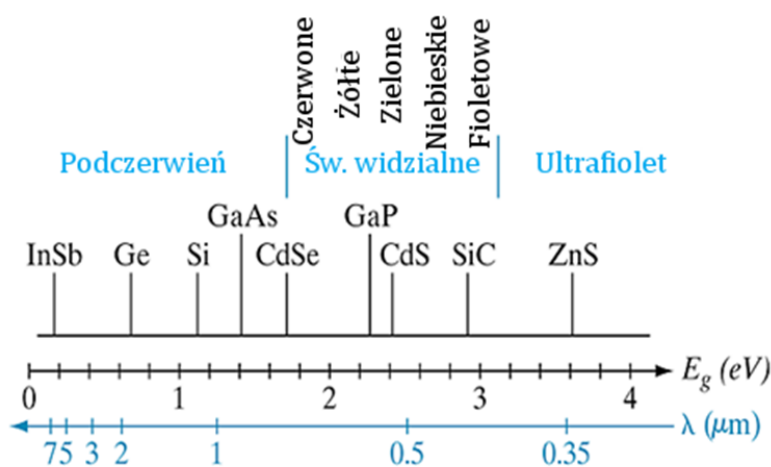
$\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ – kryształ ten jest mieszaniną związków $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{GaP})_x$ (stosowany do produkcji diod LED);

GaInAsP – mieszanina 4 związków: GaAs, InAs, InP i GaP.

Ze względu na własności fizyczne półprzewodniki dzieli się na samoistne i domieszkowe. W półprzewodnikach samoistnych koncentracje równowagowe elektronów i dziur są sobie równe. Półprzewodniki domieszkowe są typu p, jeśli mają więcej dziur niż elektronów lub typu n – w przeciwnym wypadku.

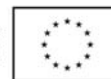
Ze względu na zależność dyspersyjną dzielą się na półprzewodniki z prostą i skośną przerwą wzbronioną. Przykładem tego pierwszego jest GaAs a drugiego – german i krzem.

Na rys. 31 przedstawiono wartości przerw wzbronionych wybranych półprzewodników i długości fal, które im odpowiadają.



Rys. 31. Przerwy wzbronione wybranych półprzewodników i długości fal, które im odpowiadają.

Bardzo interesującą grupę półprzewodników stanowią kryształy mieszane. Ze względu na to, że składają się one np. z dwóch związków półprzewodnikowych, to tworząc kryształ mieszany o dowolnej zawartości jednego składnika względem drugiego, można otrzymać kryształ o wybranej przerwie wzbronionej. Tak jest np. w przypadku $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ czy też $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$. Na rys. 35 przedstawiono zależność przerwy wzbronionej od składu molowego GaP w $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$. Realizując kryształ o konkretnym składzie molowym, uzyskuje się określoną wartość przerwy wzbronionej. Wykorzystuje się to w celu wykonania detektorów promieniowania na określony zakres widmowy – tak jest w przypadku $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ lub diod elektroluminescencyjnych emitujących promieniowanie w zadanym obszarze energii fotonów. Diody LED wykonane z $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ dla $x = 0.4$ świecą na czerwono, dla $x = 0.65$ – na pomarańczowo, dla $x = 0.85$ – na żółto i $x = 1$ – na zielono. $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ dla składów molowych $x < 0.42$ jest półprzewodnikiem z prostą przerwą wzbronioną. Dlatego prawdopodobieństwo rekombinacji promienistej jest duże. Natomiast dla większych składów – półprzewodnikiem o skośnej przerwie wzbronionej. Stąd czysty GaP nie nadaje się na diody LED. Aby umożliwić rekombinację promienistą w tym kryształach, wprowadza się do niego tzw. domieszkę zlokalizowaną.



10. Koncentracja elektronów i dziur w półprzewodniku niezdegenerowanym w stanie równowagi termodynamicznej

Aby obliczyć koncentrację równowagową swobodnych elektronów (dziur), czyli liczbę elektronów przewodnictwa, przypadającą na jednostkę objętości ciała, należy postępować podobnie jak w przypadku obliczania koncentracji elektronów swobodnych w metalu. Oznaczmy podobnie jak poprzednio gęstość stanów $N(E)$ zaś prawdopodobieństwo, że zostaną zajęte elektronami $f(E)$, wówczas koncentracja elektronów:

$$n_0 = \int_{E_c}^{\infty} f(E)N(E)dE \quad (40)$$

Dla danej struktury pasmowej $E_n(k)$ funkcję gęstości stanów oblicza się numerycznie. Krzywa gęstości stanów elektronowych posiada jednak pewne cechy ogólne:

- w przerwie energetycznej $N(E) = 0$;
- z faktu, że przy dnie i wierzchołku pasma zależność $E_n(k)$ ma charakter paraboliczny wynika, że funkcyjna postać $N(E)$ jest taka sama jak dla elektronów swobodnych. Dla 3D,

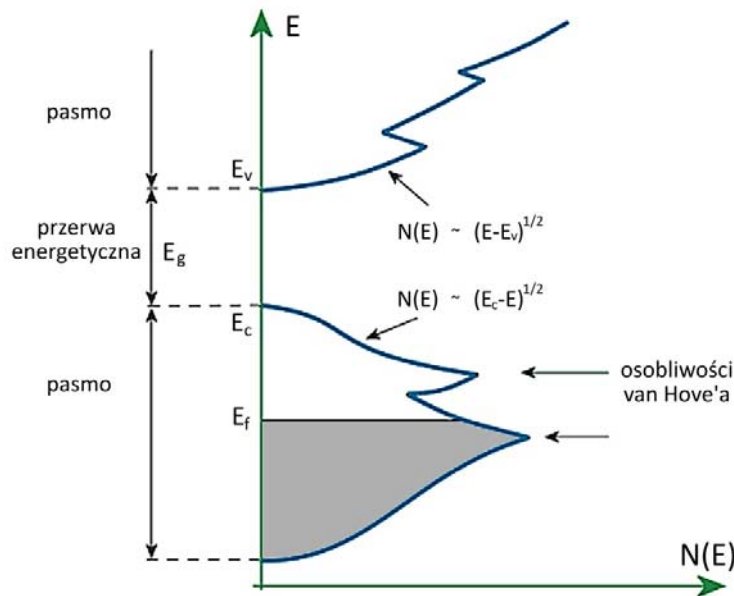
$$N(E) = C \cdot \sqrt{E - E_c} \quad (41)$$

współczynnik proporcjonalności C zależy od masy efektywnej.

- wewnątrz pasma krzywa $N(E)$ jest nieanalityczna - mogą pojawić się *osobliwości van Hove a.*



Na rys. 32 przedstawiono przykładową zależność $N(E)$.



Rys. 32. Gęstość stanów w funkcji energii elektronów dla półprzewodnika

Ponieważ zwykle w półprzewodnikach stosowanych w różnego rodzaju urządzeniach półprzewodnikowych mało elektronów zajmuje stany powyżej dna pasma przewodnictwa to iloczyn $f(E)N(E)$ maleje istotnie dla $E > E_c$ ($E < E_v$). W związku z tym wprowadza się tzw. efektywną gęstość stanów $N_{C(v)}$: wszystkie stany zostają zastąpione stanami na dnie pasma przewodnictwa (przy wierzchołku pasma walencyjnego). Wówczas koncentracja elektronów w paśmie przewodnictwa (dziur w paśmie walencyjnym) jest równa iloczynowi efektywnej gęstości stanów $N_{C(v)}$ pomnożonej przez funkcję rozkładu Fermiego-Diraca. W temperaturze pokojowej funkcja rozkładu Fermiego-Diraca dla elektronów na dnie pasma przewodnictwa można przybliżyć wzorem:

$$\frac{1}{1 + e^{(E_c - E_f)/kT}} \approx e^{-(E_c - E_f)/kT}, \quad (42)$$



i koncentracja elektronów w paśmie przewodnictwa jest równa:

$$n_0 = N_C f(E_C) = N_C e^{-(E_C - E_F)/kT}, \quad (43)$$

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

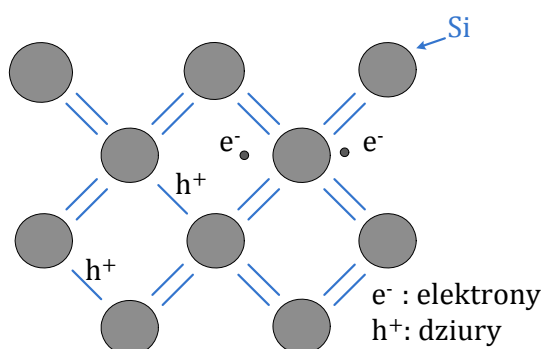
Analogicznie, koncentracja dziur w paśmie walencyjnym:

$$p_0 = N_V [1 - f(E_V)] = N_V e^{-(E_F - E_V)/kT}, \quad (44)$$

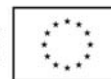
gdzie
$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{3/2}.$$

11. Półprzewodniki samoistne

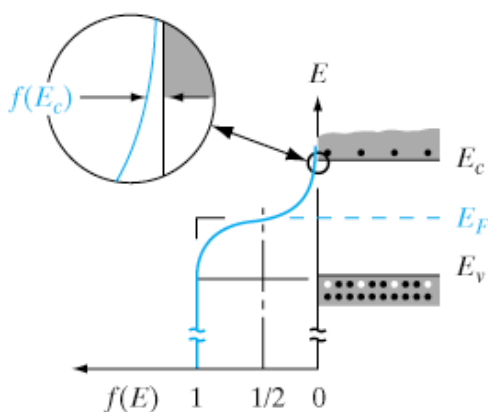
Mikroskopowy model półprzewodnika samoistnego (np. samoistnego krzemu) przedstawiono na rys. 33. Czarne punkty – elektrony swobodne.



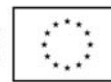
Rys.33. Półprzewodnik samoistny w $T > 0K$. Zaznaczono dwa elektrony swobodne (e^-) i odpowiadające im dwie dziury (h^+).



Model pasmowy półprzewodnika samoistnego, czyli półprzewodnika o niezakłóconej domieszkami sieci krystalicznej, jest taki sam jak dielektryka z tym, że szerokość pasma wzbronionego, równa różnicy energii pomiędzy dnem pasma przewodnictwa i wierzchołkiem pasma walencyjnego, jest mała (porównaj rys. 21). W większości półprzewodników przerwy energetyczne mieszczą się w granicach (0.1–2) eV. Dzięki małej przerwie energetycznej energia drgań cieplnych atomów sieci krystalicznej, proporcjonalna do temperatury ciała, może już w relatywnie niskich temperaturach być wystarczająca do przeniesienia części elektronów walencyjnych do pasma przewodnictwa. W przypadku półprzewodnika samoistnego, ilość elektronów w paśmie przewodnictwa jest równa ilości dziur w paśmie walencyjnym, ponieważ przejście elektronu walencyjnego do pasma przewodnictwa oznacza pojawienie się w paśmie walencyjnym wolnego, nieobsadzonego stanu – dziury. Ilustruje to rys. 34, na którym przedstawiono diagram pasmowy dla półprzewodnika samoistnego w temperaturze $T > 0K$. Obok diagramu narysowano funkcję rozkładu Fermiego-Diraca. W skończonej temperaturze prawdopodobieństwo obsadzenia elektronami stanów w paśmie przewodnictwa jest równe prawdopodobieństwu obsadzenia dziurami stanów w paśmie walencyjnym. Zatem poziom Fermiego w przypadku półprzewodnika samoistnego w $T=0K$ znajduje się w środku przerwy wzbronionej. Dalej zostanie to formalnie dowiedzione.



Rys.34. Diagram pasmowy półprzewodnika samoistnego oraz funkcja rozkładu Fermiego-Diraca w $T > 0K$. W lupie pokazano tę funkcję również w powiększeniu, aby podkreślić, że w paśmie przewodnictwa prawdopodobieństwo obsadzenia stanów jest różne od zera. Takie samo jest prawdopodobieństwo, że w paśmie walencyjnym istnieją stany, które nie są obsadzone przez elektrony, czyli dziury [2].



Oznaczmy położenie poziomu Fermiego w półprzewodniku samoistnym $E_F = E_i$. Wówczas koncentracje równowagowe elektronów n_i i dziur p_i zgodnie ze wzorami (43) i (44) są równe:

$$n_i = N_C e^{-(E_C - E_i)/kT}, \quad (45)$$

i

$$p_i = N_V e^{-(E_i - E_V)/kT}, \quad (46)$$

zaś ich iloczyn:

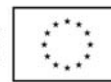
$$n_i p_i = (N_C e^{-(E_C - E_i)/kT}) (N_V e^{-(E_i - E_V)/kT}) = N_C N_V e^{-(E_C - E_V)/kT} = N_C N_V e^{-E_g/kT}. \quad (47)$$

Ponieważ w półprzewodniku samoistnym koncentracje równowagowe elektronów i dziur są takie same, to

$$n_0 p_0 = n_i p_i = n_i^2, \quad (48)$$

oraz

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} e^{-E_g/2kT}. \quad (49)$$

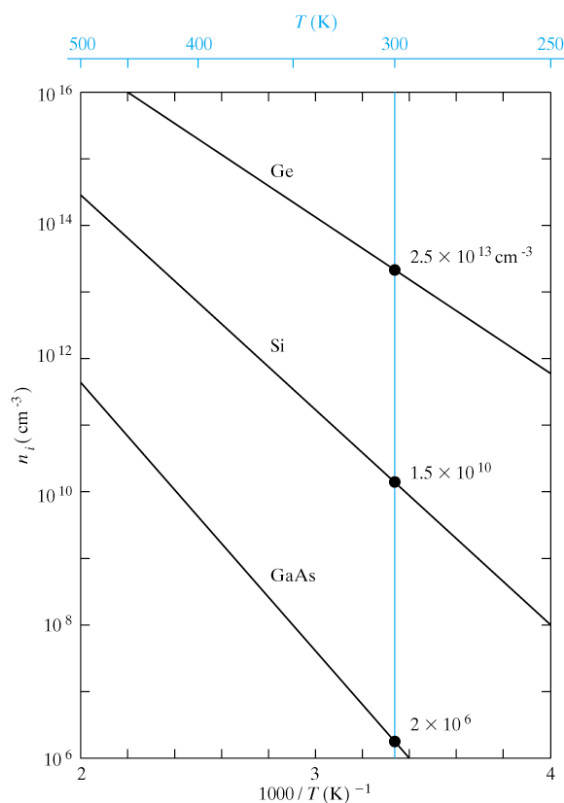


Biorąc pod uwagę fakt, że efektywna gęstość stanów $N_{C(V)} \sim T^{3/2}$ zauważamy, że koncentracja samoistna jest wykładniczą funkcją temperatury:

$$n_i = CT^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right), \quad (50)$$

gdzie C – stała zależna od rodzaju półprzewodnika. Zależność koncentracji nośników od temperatury jest specyficzną właściwością półprzewodników, odróżniającą je od metali, w których koncentracja nośników (swobodnych elektronów) jest praktycznie niezależna od temperatury.

Na rys. 35 przedstawiono zależność koncentracji samoistnej od odwrotności temperatury w skali półlogarytmicznej dla Ge, Si i GaAs obliczone na podstawie wzoru (50).



Rys. 35. Zależność temperaturowa koncentracji samoistnej dla germanu, krzemu i arsenku galu obliczona na podstawie wzoru (50). Punkty odpowiadają wartościom koncentracji w temperaturze pokojowej [2].



Z porównania wzorów (45) i (46) otrzymujemy, że jeśli $N_C = N_V$ to $E_C - E_i = E_g / 2$ czyli poziom Fermiego w półprzewodniku samoistnym znajduje się w połowie przerwy wzbronionej. W rzeczywistości ze względu na różnice mas efektywnych elektronów i dziur $N_C \neq N_V$, poziom Fermiego w samoistnych półprzewodnikach znajduje się bliżej pasma przewodnictwa, przy czym to przesunięcie jest większe dla GaAs niż dla Si czy Ge.

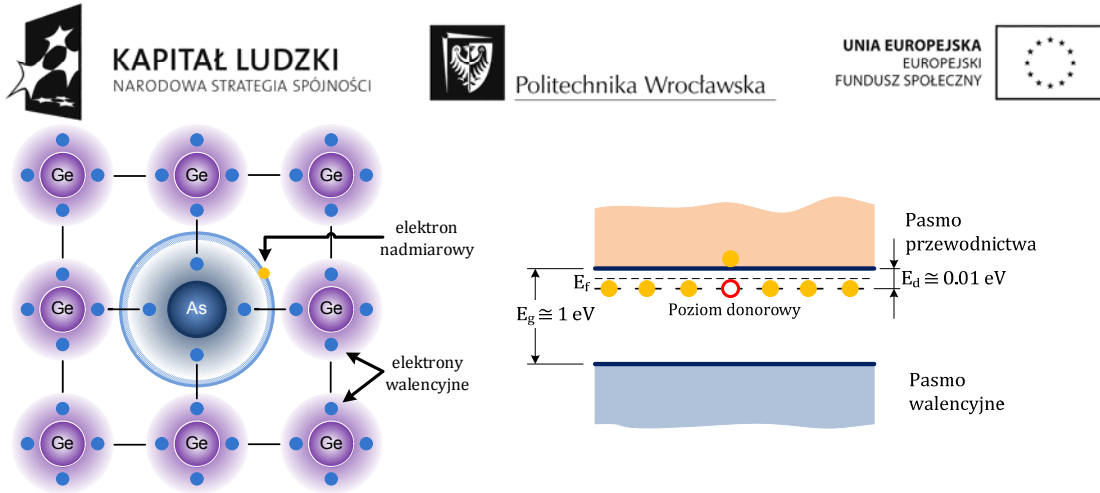
12. Półprzewodniki domieszkowe

Półprzewodniki o dokładnie periodycznej strukturze krystalicznej, są przypadkiem wyidealizowanym. W praktyce sieć krystaliczna półprzewodnika jest zawsze zdefektowana, na przykład domieszkami obcego pierwiastka, bardzo często celowo wprowadzanymi w trakcie produkcji elementów półprzewodnikowych.

W przypadku domieszek V grupy układu okresowego (np. As, N, P) w kryształach krzemu czy germanu należących do IV grupy (cztery elektrony walencyjne) piąty, nadmiarowy, elektron domieszki jest słabo związany z atomem domieszki, zaś na diagramie pasmowym zajmuje zlokalizowany poziom energetyczny. Poziom ten, zwany poziomem donorowym znajduje się w przerwie energetycznej, tuż pod dnem pasma przewodnictwa. Model mikroskopowy i diagram pasmowy dla półprzewodnika donorowego przedstawia rys.36. Poziom donorowy E_d został oznaczony linią przerywaną. W większości półprzewodników energia E_d jest rzędu 0,01–0,001eV. Zatem do wzbudzenia elektronu z poziomu donorowego do pasma przewodnictwa i wygenerowania swobodnego nośnika ładunku wystarczy już niezbyt wysokie temperatury.

Z poziomu donorowego elektrony dostarczane są do pasma przewodnictwa. Atomy domieszki ulegają wówczas jonizacji (stają się jonami dodatnimi). Koncentracja elektronów przeniesionych z poziomu donorowego do pasma przewodnictwa zależy od temperatury zgodnie z równaniem analogicznym do równania (50):

$$n = CT^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_d}{2kT}\right) \quad (51)$$

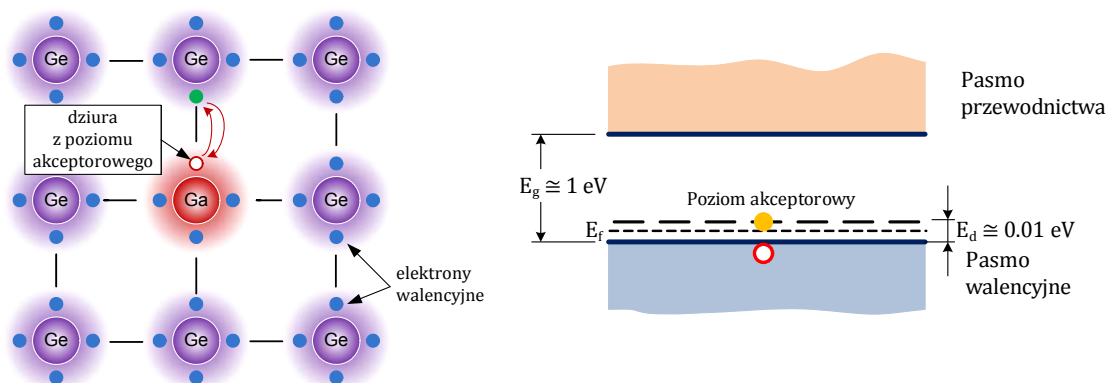


Rys 36. Model mikroskopowy i diagram pasmowy dla półprzewodnika donorowego .

Opisany typ półprzewodnika niesamoistnego nazywamy półprzewodnikiem typu n, bo przewodnictwo zachodzi przede wszystkim za pośrednictwem ujemnych (negatywnych) elektronów. Ładunek dodatni, powstający w wyniku jonizacji atomu domieszki, jest z nim związany i nie może brać udziału w przewodnictwie.

W półprzewodniku typu n jest możliwe też pewne przewodnictwo dziurowe w paśmie podstawowym, w wyniku przejść pewnej liczby elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, jak to jest w półprzewodniku samoistnym. Ponieważ jednak energia aktywacji elektronów domieszek jest dużo mniejsza od szerokości pasma wzbronionej, więc koncentracja dziur, jak wynika ze wzorów (50) i (51), będzie w niezbyt wysokich temperaturach dużo mniejsza od koncentracji elektronów. Z tego powodu w półprzewodniku typu n dziury nazywamy nośnikami mniejszościowymi, a elektrony – nośnikami większościowymi.

Domieszki atomów III grupy (np. Al, Ga, In) w sieci atomów czterowartościowego krzemu czy germanu nazywamy akceptorami. Ponieważ atomy domieszek akceptorowych mają jedno wiązanie niewysyczone, mogą przyjąć jeden elektron. W związku z tym w pobliżu domieszek pojawiają się zlokalizowane stany nie obsadzone przez elektrony (w $T=0$ K). Energia stanów akceptorowych E_a znajduje się w obrębie przerwy wzbronionej, tuż nad wierzchołkiem pasma walencyjnego. Model pasmowy półprzewodnika z domieszkami akceptorowymi przedstawia rys. 37, na którym linią przerywaną zaznaczono poziom akceptorowy.



Rys.37. Model mikroskopowy i diagram pasmowy dla półprzewodnika akceptorowego.

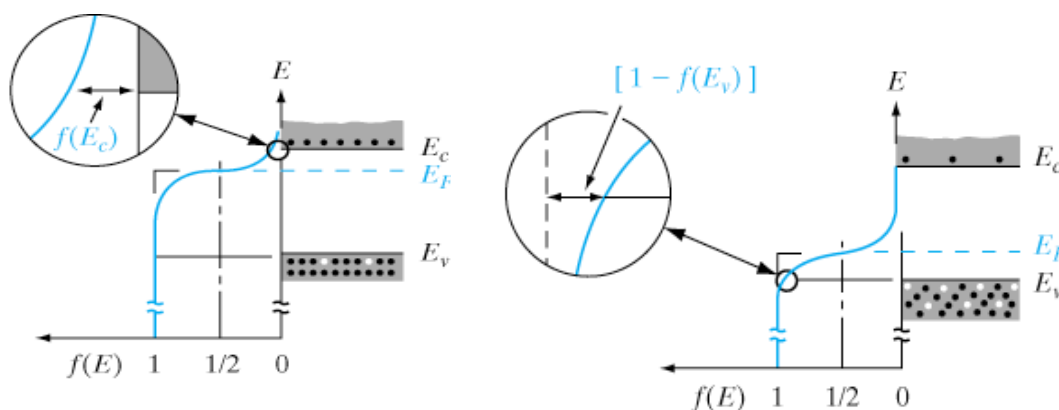
Atom domieszki może przejąć (wychwycić) jeden elektron walencyjny atomu krzemu czy germanu. Na schemacie energetycznym (rys. 37) oznacza to, że wystarczy nieduża energia $E_a \ll E_g$ (rzędu 0,01–0,001 eV), aby przenieść elektron walencyjny atomu Si czy Ge z pasma walencyjnego na poziom akceptorowy. W wyniku takiego przejścia w paśmie podstawowym powstaje nieobsadzony poziom energetyczny, dzięki któremu w obecności zewnętrznego pola elektrycznego możliwy będzie prąd w formie przesuwania się nie skompensowanych ładunków dodatnich ładunków sieci macierzystej, czyli dziur. Jednocześnie atomy domieszek przekształcają się w zlokalizowane jony ujemne, które nie mogą brać udziału w przewodnictwie. W opisanym półprzewodniku z domieszkami akceptorowymi prąd elektryczny polega więc na uporządkowanym ruchu dodatnich dziur w paśmie walencyjnym i dlatego półprzewodnik taki nazywa się półprzewodnikiem typu p. Koncentracja dziur w półprzewodniku typu p zmienia się z temperaturą zgodnie ze wzorem:

$$p = CT^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_a}{2kT}\right). \quad (52)$$

W półprzewodniku typu p istnieje również przewodnictwo elektronowe w paśmie przewodnictwa, ale ze względu na to, że elektrony są w tym przypadku nośnikami mniejszościowymi, jest ono niewielkie.



Na rysunku 38 przedstawiono diagramy pasmowe i funkcje rozkładu Fermiego - Diraca dla półprzewodników typu n i typu p. Jak wynika z rys. 38, w półprzewodniku typu n jest nadmiar elektronów (nośników większościowych) w paśmie przewodnictwa w stosunku do dziur (nośników mniejszościowych) w paśmie walencyjnym. Analogicznie w półprzewodniku typu p – nadmiar dziur (nośników większościowych) w paśmie walencyjnym w stosunku do ilości elektronów (nośników mniejszościowych) w paśmie przewodnictwa.



Rys.38. Diagram pasmowy półprzewodnika typu n i typu p oraz funkcje rozkładu Fermiego-Diraca w $T > 0K$. Pokazano te funkcje również w powiększeniu, aby podkreślić, że w półprzewodniku typu n (p) w paśmie przewodnictwa (walencyjnym) prawdopodobieństwo obsadzenia stanów elektronami (dziurami) jest większe niż prawdopodobieństwo obsadzenia dziur (elektronów) w paśmie walencyjnym (przewodnictwa) [9].

W związku z położeniem poziomu Fermiego w półprzewodnikach domieszkowych w stosunku do położenia poziomu Fermiego w półprzewodniku samoistnym, wygodnie jest wyrażać koncentrację równowagową nośników w półprzewodnikach za pomocą następujących wzorów:

$$n_0 = n_i e^{(E_F - E_i)/kT} \quad (53a)$$

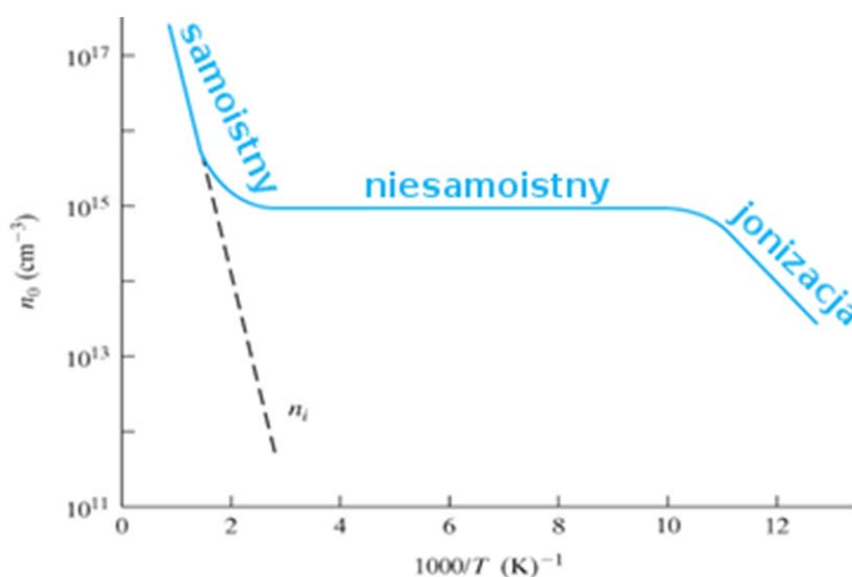
oraz

$$p_0 = n_i e^{(E_i - E_F)/kT} \quad (53b)$$

Na rys. 39 przedstawiono zależność koncentracji nośników w funkcji temperatury dla Si typu n, o koncentracji donorów ok. 10^{15}cm^{-3} . W niskich temperaturach elektrony donorów są związa-



ne z atomami donorów. Wraz ze wzrostem temperatury ilość zjonizowanych donorów rośnie i koncentracja elektronów w paśmie przewodnictwa rośnie zgodnie ze wzorem (51). W zakresie plateau koncentracja elektronów nie zmienia się, bo już wszystkie donory zostały zjonizowane. Jest to obszar temperatur odpowiedni do potencjalnego zastosowania półprzewodnika w urządzeniach półprzewodnikowych. W najwyższych temperaturach możliwe jest wzbudzenie elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa – koncentracja zmienia się zgodnie ze wzorem (50).



Rys. 39. Zależność temperaturowa koncentracji elektronów w Si typu n [2].



13. Zjawiska nierównowagowe w półprzewodnikach

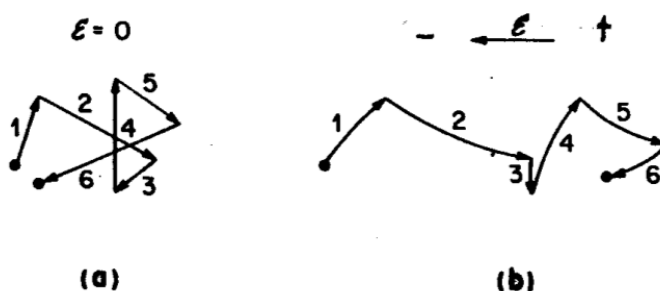
Do tej pory zajmowaliśmy się opisem półprzewodnika w stanie równowagi. Jednakże działanie wszystkich elementów półprzewodnikowych opiera się na zjawiskach nierównowagowych, dlatego teraz się nimi zajmiemy.

13.1. Ruchliwość nośników

W temperaturze $T > 0\text{K}$ zawsze istnieje ruch termiczny nośników. W przypadku niezdegenerowanego gazu elektronowego lub dziurowego w półprzewodnikach średnia termiczna prędkość nośników $\langle v_{th} \rangle$ oraz temperatura są związane zależnością:

$$\frac{m_e^* \langle v_{th} \rangle^2}{2} = \frac{3kT}{2} \quad (54)$$

Ruch termiczny nośników odbywa się chaotycznie, we wszystkich kierunkach ponieważ nośniki są rozpraszane przez atomy sieci, domieszki i inne centra rozpraszające. Przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego porządkuje ruch nośników, jak to zostało pokazane na rys. 40.



Rys.40. Ruch termiczny elektronów a) bez i b) po przyłożeniu pola elektrycznego o natężeniu \mathcal{E} .



Załóżmy, że do półprzewodnika, w którym koncentracja elektronów wynosi n zostało przyłożone pole elektryczne wzdłuż osi x , ε_x . Wskutek tego elektrony zostaną przyspieszone:

$$-nq\varepsilon_x = \left. \frac{dp_x}{dt} \right|_{pole}, \quad (55)$$

gdzie p_x – pęd elektronów.

Ze względu na rozproszenie elektronów, nastąpi zmiana pędu $\left. \frac{dp_x}{dt} \right|_{zderzenia}$. Jeśli założyc, że średni czas między zderzeniami wynosi $\bar{\tau}_e$, to prawdopodobieństwo, że elektron ulegnie zderzeniu w przedziale czasowym dt jest równe $\frac{dt}{\bar{\tau}_e}$. Wówczas zmiana pędu wywołana zde-

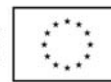
rzeniami $dp_x = -p_x \frac{dt}{\bar{\tau}_e}$ i

$$\left. \frac{dp_x}{dt} \right|_{zderzenia} = -\frac{p_x}{\bar{\tau}_e}. \quad (56)$$

W stanie stacjonarnym całkowita zmiana pędu musi być równa zero:

$$\left. \frac{dp_x}{dt} \right|_{zderzenia} + \left. \frac{dp_x}{dt} \right|_{pole} = 0, \quad (57)$$

a stąd



$$-nq\varepsilon_x - \frac{p_x}{\bar{\tau}_e} = 0 \quad . \quad (58)$$

Średni pęd przypadający na jeden elektron :

$$\langle p_x \rangle = \frac{p_x}{n} = -q\bar{\tau}_e \varepsilon_x, \quad (59)$$

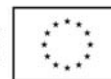
zaś średnia prędkość unoszenia:

$$\langle v_x \rangle = \frac{\langle p_x \rangle}{m_e^*} = -\frac{q\bar{\tau}_e}{m_e^*} \varepsilon_x. \quad (60)$$

Gęstość prądu J_x wynikająca z unoszenia elektronów jest równa liczbie elektronów, które przepływają przez jednostkę powierzchni w jednostce czasu, pomnożonej przez ładunek elektronu ($-q$):

$$J_x = -qn \langle v_x \rangle = \frac{nq^2 \bar{\tau}_e}{m_e^*} \varepsilon_x = \sigma \varepsilon_x \quad , \quad (61)$$

gdzie $\sigma = \frac{nq^2 \bar{\tau}_e}{m_e^*}$ jest przewodnością właściwą.



Aby opisać jak elektrony w kryształach reagują na przyłożenie pola elektrycznego, wprowadza się pojęcie ruchliwości. Jest to stosunek prędkości unoszenia do wartości natężenia pola elektrycznego $\mu_e = \frac{\langle v_e \rangle}{\mathcal{E}_x}$. Zatem dla elektronów ruchliwość zgodnie ze wzorem (61) jest równa:

$$\mu_e = q\bar{\tau}_e / m_e^*, \quad (62)$$

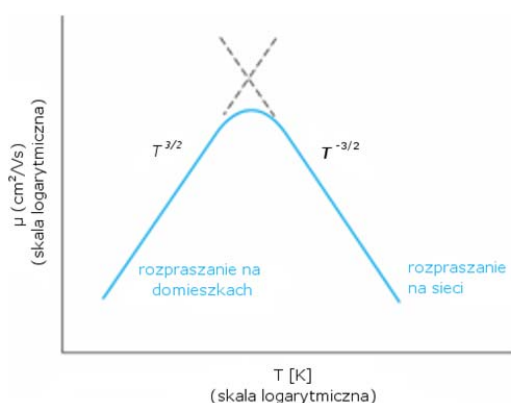
zaś gęstość elektronowego prądu unoszenia wyraża się wzorem:

$$J_x = qn\mu_e \mathcal{E}_x. \quad (63)$$

Jeśli w transporcie prądu biorą również dziury, to gęstość prądu unoszenia jest równa:

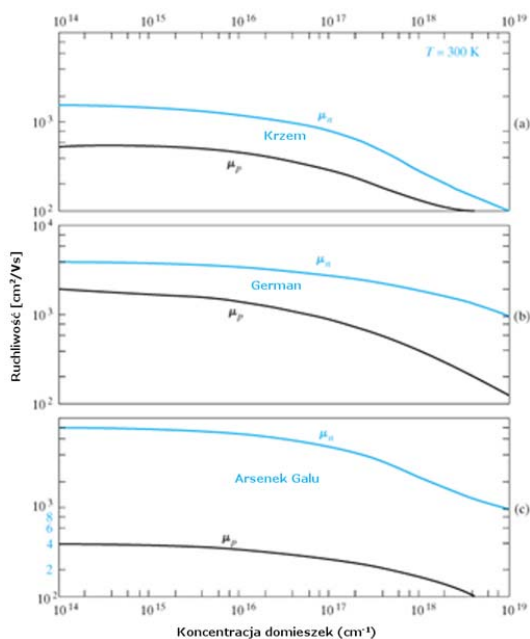
$$J_x = qn\mu_e \mathcal{E}_x + qp\mu_p \mathcal{E}_x = q(n\mu_e + p\mu_p) \mathcal{E}_x. \quad (64)$$

Ruchliwość w półprzewodnikach w niższych temperaturach jest ograniczona rozpraszaniem nośników na zjonizowanych domieszkach zaś w wyższych – na drganiach sieci krystalicznej – fononach, tak jak to pokazano na rys. 41.



Rys. 41 Temperaturowa zależność ruchliwości nośników w półprzewodnikach domieszkowych. rozpraszanie na zjonizowanych domieszkach, rozpraszanie na drganiach sieci krystalicznej [9].

Na rys. 42 przedstawiono zależność ruchliwości od koncentracji domieszek dla Si, Ge i GaAs. W każdym przypadku ruchliwość elektronów jest większa niż ruchliwość dziur i maleje ze wzrostem koncentracji domieszek. Jednostką ruchliwości jest cm^2/Vs .



Rys. 42. Zależność ruchliwości od koncentracji domieszek dla Si, Ge i GaAs [2].



13.2 Wpływ pola elektrycznego na diagram pasmowy półprzewodnika

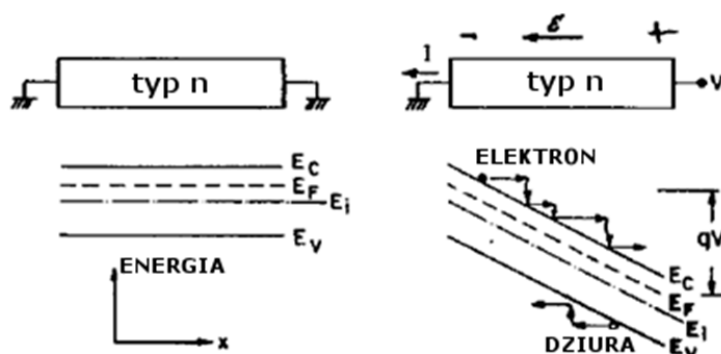
Załóżmy, że mamy półprzewodnik jednorodny typu n w stanie równowagi (rys. 43a) do którego przykładamy niewielkie pole elektryczne o stałym natężeniu \mathcal{E} , skierowane wzdłuż osi -x. W polu elektrycznym na elektron działa siła F równa:

$$F = -q\mathcal{E} = -\text{grad}E_p. \quad (65)$$

gdzie E_p jest energią potencjalną w tym polu. Dla sytuacji przedstawionej na rys. 43b, pole elektryczne działa w kierunku osi -x, zatem istnieje tylko jedna składowa gradientu E_p , równa dE_p/dx i jak wynika z równania (65):

$$\mathcal{E} = \frac{1}{q} \frac{dE_p}{dx} \equiv -\frac{d\Psi}{dx}, \quad (66)$$

gdzie Ψ jest potencjałem pola elektrycznego. Jak wynika z powyższej równości gradient potencjału ma przeciwny zwrot do gradientu energii potencjalnej. Zatem energia potencjalna rośnie liniowo wzdłuż osi -x a potencjał rośnie liniowo wzdłuż osi +x. Energiami potencjalną na rys. 43 reprezentują wszystkie poziomy energetyczne. Tak więc po przyłożeniu pola jak na rys. 43b, następuje odpowiednie pochylenie pasm na diagramie pasmowym.



Rys. 43 Diagram pasmowy półprzewodnika typu n a) w stanie równowagi; b) po przyłożeniu napięcia

W spolaryzowanym półprzewodniku elektrony poruszają się do elektrody dodatniej – spadają w dół „równi pochyłej” jaką stanowi energia potencjalna krawędzi pasma przewodnictwa. Dziury poruszają się w kierunku przeciwnym – wspinają się pod górę „równi pochyłej” krawędzi pasma walencyjnego. Strzałki na rys.43b przedstawiają ruch elektronów w dół równi: elektrony stopniowo tracą energię w wyniku zderzeń z centrami rozpraszającymi.

13.3 Dyfuzja nośników

Dyfuzja nośników wynika z istnienia gradientu ich koncentracji. W półprzewodniku typu n prąd dyfuzyjny związany z dyfuzją elektronów wyraża się wzorem:

$$J_n(\text{dyf}) = -(-q)D_e \frac{dn(x)}{dx} = +qD_e \frac{dn(x)}{dx} \quad (67)$$



zaś w półprzewodniku typu p prąd dyfuzyjny związany z dyfuzją dziur:

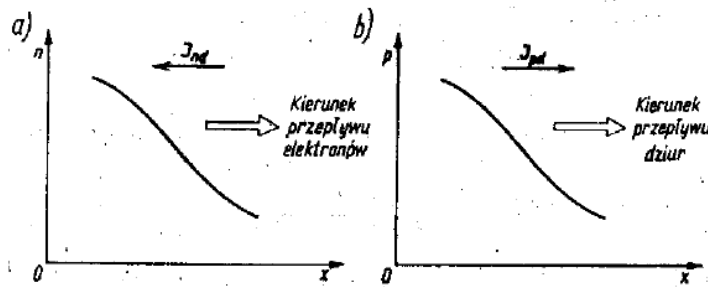
$$J_p(\text{dyf}) = -(+q)D_p \frac{dp(x)}{dx} = -qD_p \frac{dp(x)}{dx} \quad (68)$$

We wzorach (67) i (68) $D_{n(p)}$ oznacza współczynnik dyfuzji i zgodnie z równaniem Einsteina jest równy, jak zostanie dalej dowiedzione, $D_{n(p)} = \mu_{n(p)} kT/q$.

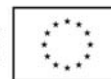
Całkowity prąd dyfuzyjny:

$$J_n(\text{dyf}) + J_p(\text{dyf}) = qD_e \frac{dn(x)}{dx} - qD_p \frac{dp(x)}{dx} \quad (69)$$

Na rys. 44 przedstawiono kierunek prądu wywołanego dyfuzją elektronów i dziur. Zarówno elektrony jak i dziury poruszają się w kierunku przeciwnym do gradientu koncentracji. Prąd elektronowy ma jednak zwrot przeciwny do kierunku przepływu elektronów podczas gdy prąd dziurowy ma ten sam zwrot.



Rys.44 Prąd dyfuzyjny a) elektronowy J_{nd} i b) dziurowy J_{pd} .

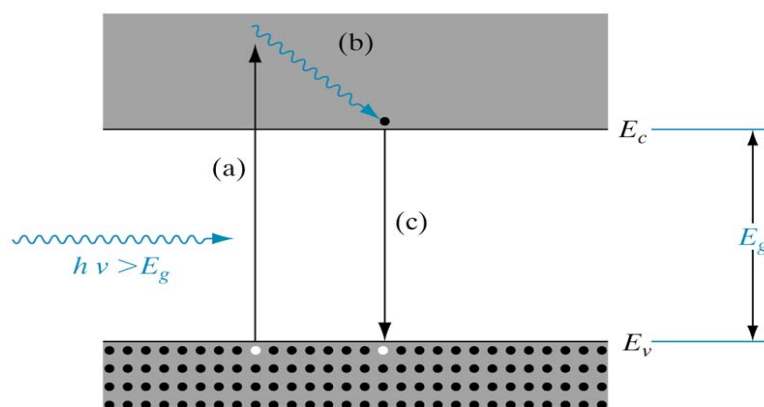


14. Wstrzykiwanie nośników. Procesy generacji i rekombinacji nośników.

Proces wstrzykiwania nośników polega na wytwarzaniu nadmiarowych nośników, tak, że iloczyn $np > n_i^2$. Z taką sytuacją mamy do czynienia np. po spolaryzowaniu złącza p-n w kierunku przewodzenia lub po oświetleniu półprzewodnika promieniowaniem o energii fotonów większej od przerwy wzbronionej E_g . Będziemy analizować tylko zjawiska fizyczne w których poziom wstrzykiwania jest niski, tzn. spełniona jest nierówność:

$$\Delta n \ll n_o \quad (70a) \quad \text{lub} \quad \Delta p \ll p_o \quad (70b)$$

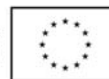
Jeśli tylko pojawia się odstępstwo od równowagi, tzn. $np > n_i^2$, to na skutek wstrzykiwania nośników pojawia się proces odwrotny, przywracający stan równowagi. Jest to proces rekombinacji. Na rys. 45 przedstawiono procesy: absorpcji oraz rekombinacji bezpośredniej - promienistej, polegającej na emisji fotonu oraz bezpromienistej, jeśli elektrony oddają nadmiar energii sieci krystalicznej.



Rys. 45. Procesy: a) absorpcja fotonu o energii $h\nu > E_g$ i generacja pary elektron-dziura, b) wzbudzony elektron oddaje nadmiar energii sieci krystalicznej, c) elektron rekombinuje z dziurą znajdującą się w paśmie walencyjnym [2]

14.1. Rekombinacja prosta

W półprzewodniku samoistnym w stanie równowagi termodynamicznej w danej temperaturze T , w jednostce czasu ilość przejść elektronów do poziomów wzbudzonych, czyli szybkość generacji termicznej g , musi być równa ilości przejść w kierunku odwrotnym, czyli szyb-



kości rekombinacji termicznej, r_i . Rekombinacja prosta zachodzi spontanicznie, prawdopodobieństwo, że elektron zrekombinuje z dziurą nie zależy od czasu. Szybkość zaniku nadmiarowych nośników w wyniku rekombinacji w dowolnej chwili jest proporcjonalna do liczby elektronów i dziur:

$$r_i = \alpha_r n_0 p_0 = \alpha_r n_i^2 = g_i, \quad (71)$$

Współczynnik proporcjonalności α_r nazywa się współczynnikiem rekombinacji.

Załóżmy, że półprzewodnik typu p zostanie oświetlony przez impuls światła o energii fotonów większej od E_g w chwili $t=0$ w wyniku czego kreowane są nadmiarowe pary elektron-dziura o takiej samej koncentracji $\Delta n = \Delta p$. Wówczas chwilowe koncentracje nadmiarowe są też równe: $\delta n(t) = \delta p(t)$. Całkowita zmiana koncentracji elektronów w paśmie przewodnictwa jest równa szybkość generacji termicznej (g_i) minus szybkość rekombinacji (r):

$$\frac{d\delta n(t)}{dt} = \alpha_r n_i^2 - \alpha_r [n_0 + \delta n(t)][p_0 + \delta p(t)] = -\alpha_r [(n_0 + p_0)\delta n(t) + \delta n^2(t)]. \quad (72)$$

Jeśli nadmiarowe koncentracje są małe, to człon δn^2 można zaniedbać. Dla półprzewodnika typu p, równowagową koncentrację nośników mniejszościowych (n_0) też można zaniedbać. Wtedy:

$$\frac{d\delta n(t)}{dt} = -\alpha_r [(n_0 + p_0)\delta n(t)] = -\alpha_r p_0 \delta n(t). \quad (73)$$

Rozwiązanie tego równania jest postaci funkcji wykładniczej:



$$\delta n(t) = \Delta n e^{-\alpha_r p_0 t} = \Delta n e^{-t/\tau_n}, \quad (74)$$

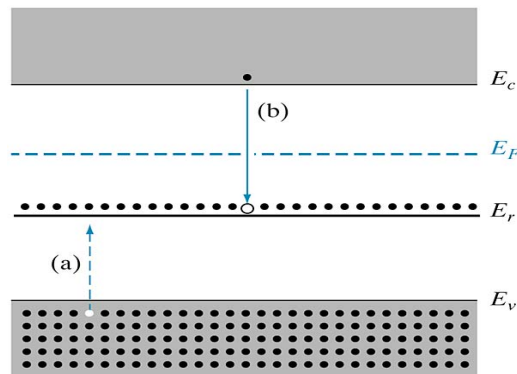
gdzie $\tau_n = (\alpha_r p_0)^{-1}$ jest czasem życia nośników mniejszościowych i jest to jednocześnie tzw. czas życia na rekombinację. Czas życia na rekombinację bezpośrednią dziur w półprzewodniku typu n jest dana wzorem $\tau_p = (\alpha_r n_0)^{-1}$. Oczywiście w przypadku rekombinacji bezpośredniej nośniki większościowe rekombinują w takim samym czasie co nośniki mniejszościowe.

14.2. Rekombinacja pośrednia

W półprzewodnikach ze skośną przerwą wzbronioną (m.in. Si i Ge) rekombinacja bezpośrednia podobnie jak absorpcja jest bardzo mało prawdopodobna. Najczęściej zachodzi rekombinacja poprzez centra rekombinacyjne. Odbywa się to najczęściej z udziałem fononów. Domieszka lub defekt zachowują się jak centrum rekombinacji, jeśli po przejściu nośnika jednego typu pułapkuje nośnik przeciwnego typu, co w efekcie prowadzi do anihilacji pary elektron – dziura [EHP]. Na rys. 46 przedstawiono procesy pułapkowania przez centrum rekombinacji. Ponieważ E_r znajduje się poniżej E_F , w stanie równowagi centra rekombinacji są zajęte przez elektrony. Zatem w pierwszym etapie, dziura jest pułapkowana (co jest równoważne przejściu elektronu z E_r do pasma walencyjnego i pozostawieniu stanu pustego w centrum rekombinacyjnym). Nadmiar energii jest oddawany w postaci ciepła. W następnym kroku elektron z pasma przewodnictwa przechodzi na pusty stan E_r i znowu nadmiar energii jest oddawany sieci krystalicznej. Po obydwu etapach, centrum E_r jest na powrót w stanie wyjściowym (zajęte przez elektron), ale brakuje jednej pary EHP. Tak więc zaszedł jeden proces rekombinacji EHP i centrum jest gotowe do kolejnego takiego procesu poprzez spułapkowanie dziury. Czas życia dla takiego procesu jest bardziej skomplikowany, bo czas życia na pułapkowanie każdego rodzaju nośnika jest inny. Często rekombinacja opóźnia się, bo spułapkowany nośnik jest termicznie wzbudzany do swojego pasma zanim nastąpi spułapkowanie nośnika drugiego typu. Kiedy nośnik zostanie spułapkowany a następnie wzbudzony ponownie termicznie zanim zostanie spułapkowany następny nośnik, to taki proces nazywa się chwilowym pułapkowaniem. Takie centrum (defekt, domieszka) nazywane jest centrum pułapkowym. Je-



śli bardziej prawdopodobne jest pułapkowanie nośnika przeciwnego typu to jest ono nazywane centrum rekombinacyjnym.



Rys. 46. Procesy pułapkowania przez centrum rekombinacji. a) pułapkowanie dziury przez centrum zajęte przez elektron i b) pułapkowanie elektronu przez puste centrum.

Należy zauważyć, że poziomy pułapki zlokalizowane głęboko w przerwie wzbronionej są wolniejsze jeśli chodzi o proces wzbudzenia termicznego nośników, ze względu na większą ilość energii niezbędnej do wzbudzenia niż w przypadku płytkich poziomów. Dlatego najbardziej efektywnymi centrami rekombinacji są takie, dla których poziomy energetyczne leżą w połowie przerwy wzbronionej półprzewodnika. Centra pułapkowe są związane z obecnością defektów struktury krystalicznej.

Jak zostanie pokazane w kolejnym paragrafie, podczas rekombinacji bezpośredniej szybkość rekombinacji jest proporcjonalna do nadmiarowej koncentracji nośników mniejszościowych. Również przy rekombinacji pośredniej poprzez tzw. centra pułapkowe szybkość rekombinacji jest proporcjonalna do nadmiarowej koncentracji nośników mniejszościowych. W różnych urządzeniach półprzewodnikowych wymagane są różne czasy życia nośników nadmiarowych. I tak np. w fotodetektorach wymagane są długie czasy życia, dlatego przy produkcji tych elementów dba się o zachowanie doskonałej, bezdefektowej struktury krystalicznej. Np. w krzemie udaje się uzyskać czasy życia nawet rzędu ms. W diodach i tranzystorach typowe czasy życia powinny być rzędu μs zaś w diodach przełączających – jak najkrótsze.



Analogicznie do procesów generacji – rekombinacji w objętości półprzewodnika, na jego powierzchni również mogą zachodzić takie procesy. Zwykle rekombinacja powierzchniowa jest niepożądana, bo ogranicza czas życia nośników mniejszościowych.

14.3. Quazi-poziomy Fermiego

W stanie równowagi szybkość generacji termicznej dziur i elektronów $g(T) = g_i$, jest równoważona przez szybkość rekombinacji, tak, że równowagowe koncentracje elektronów n_0 i dziur p_0 nie zmieniają się :

$$g(T) = \alpha_r n_i^2 = \alpha_r n_0 p_0, \quad (75)$$

przy czym generacja może być z poziomów defektowych i międzypasmowa. Po oświetleniu próbki stałym strumieniem światła oprócz generacji termicznej pojawi się generacja optyczna (g_{op}). Koncentracje nośników n i p wzrosną. Nowa równowaga między procesami rekombinacji i generacji może być zapisana przy pomocy koncentracji równowagowych (n_0 i p_0) i odchyłek od równowagowych wartości (δn i δp):

$$g(T) + g_{op} = \alpha_r np = \alpha_r (n_0 + \delta n)(p_0 + \delta p). \quad (76)$$

W stanie stacjonarnym, bez pułapkowania: $\delta n = \delta p$ i równanie (76) można zapisać:

$$g(T) + g_{op} = \alpha_r n_0 p_0 + \alpha_r [(n_0 + p_0)\delta n + \delta n^2] \quad (77)$$

Ponieważ szybkość generacji termicznej jest dana równaniem (75), to:

$$g_{op} = \alpha_r [(n_0 + p_0)\delta n + \delta n^2]. \quad (78)$$

Dla niskiego poziomu pobudzenia optycznego δn^2 można zaniedbać i otrzymujemy:



$$g_{op} = \alpha_r (n_0 + p_0) \delta n = \frac{\delta n}{\tau_n}. \quad (79)$$

Ponieważ nadmiarowe koncentracje nośników mniejszościowych i większościowych są takie same, to:

$$\delta n = \delta p = g_{op} \tau_n. \quad (80)$$

O ile jednak koncentracje nadmiarowe nośników większościowych przy niskim poziomie wstrzykiwania są zwykle kilka rzędów niższe od koncentracji równowagowej, to koncentracje nadmiarowe nośników mniejszościowych są istotnie większe. Z równania (79) wynika, że szybkość rekombinacji jest proporcjonalna do nadmiarowej koncentracji nośników mniejszościowych.

Wiadomo, że poziom Fermiego (E_F) ma znaczenie tylko gdy nie ma nośników nadmiarowych (tj. w stanie równowagi). W przypadku gdy mamy do czynienia z nośnikami nadmiarowymi można napisać wyrażenia na stacjonarne koncentracje dla elektronów i dziur, podobnie jak wyrażenia na koncentracje równowagowe, definiując oddzielne quazi-poziomy Fermiego F_n i F_p odpowiednio dla elektronów i dziur:

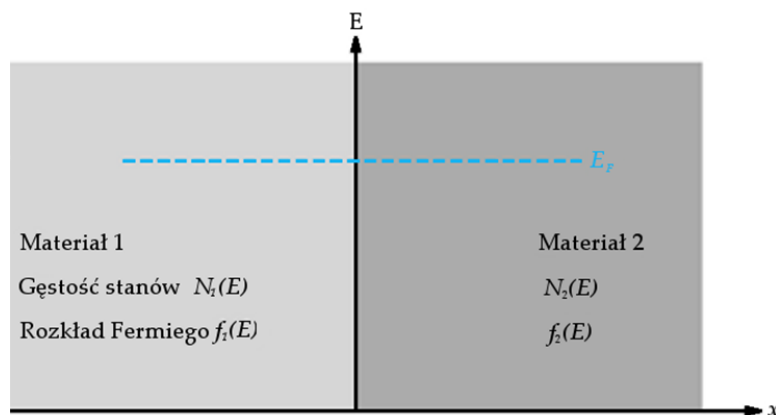
$$n = n_i e^{(F_n - E_i)/kT} \quad (81a) \quad \text{ i } \quad p = n_i e^{(E_i - F_p)/kT} \quad (81b)$$

Quazi-poziomy Fermiego (F_n i F_p) są odpowiednikami równowagowego poziomu Fermiego E_F . Kiedy obecne są nośniki nadmiarowe, przesunięcie F_n i F_p względem E_F jest miarą tego, na ile koncentracje elektronów i dziur (n i p) różnią się od równowagowych koncentracji (n_0 i p_0). Odległość między quazi-poziomami Fermiego ($F_n - F_p$) jest miarą odchyłki od równowagi (w równowadze $F_n = F_p = E_F$). Zatem w przypadku mniejszościowych nośników nadmiarowych odchyłka quazi-poziomu Fermiego od równowagowego jest istotna podczas gdy dla nośników większościowych położenie poziomu Fermiego nie zmienia się.



15. Złącze półprzewodnikowe

Wyobraźmy sobie złącze dwóch półprzewodników, tak jak to ilustruje rys. 48.



Rys. 48. Złącze 2 półprzewodników o różnej gęstości stanów $N(E)$ i różnych rozkładach Fermiego Diraca $f(E)$ [2].

Pokażemy, że w stanie równowagi gradient poziomu Fermiego jest równy zero, tj.

w odniesieniu do rys. 48, $\frac{dE_F}{dx} = 0$. Dla stanu o energii E , szybkość przejścia elektronów ze stanu 1 do stanu 2 jest proporcjonalna do liczby stanów zajętych o energii E w materiale 1 razy liczba stanów pustych o energii E w materiale 2. Szybkość przejścia ze stanu 1 do stanu 2, $s_{1 \rightarrow 2}$:

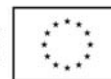
$$s_{1 \rightarrow 2} \propto \{N_1(E)f_1(E)\} \times \{N_2(E)[1 - f_2(E)]\}. \quad (82)$$

Analogicznie, szybkość przejścia ze stanu 2 do stanu 1:

$$s_{2 \rightarrow 1} \propto \{N_2(E)f_2(E)\} \times \{N_1(E)[1 - f_1(E)]\}. \quad (83)$$

W stanie równowagi $s_{1 \rightarrow 2} = s_{2 \rightarrow 1}$:

$$\{N_1(E)f_1(E)\} \times \{N_2(E)[1 - f_2(E)]\} = \{N_2(E)f_2(E)\} \times \{N_1(E)[1 - f_1(E)]\}. \quad (84)$$



Stąd:

$$N_1(E)f_1(E)N_2(E) = N_2(E)f_2(E)N_1(E) \quad (85)$$

i dalej

$$f_1(E) = f_2(E) \quad \text{oraz} \quad \frac{1}{e^{\frac{E-E_{F_1}}{kT}} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{E-E_{F_2}}{kT}} + 1} \quad \rightarrow \quad E_{F_1} = E_{F_2}. \quad (86)$$

Zatem $\frac{dE_F}{dx} = 0$.

W stanie równowagi, przez półprzewodnik nie płynie prąd. Zatem jeśli na skutek fluktuacji nastąpi przepływ prądu dyfuzyjnego to natychmiast pojawia się pole elektryczne, które niweluje ten prąd. Rozważmy prąd dziurowy. W stanie równowagi, całkowity prąd składający się z prądu dyfuzyjnego i unoszenia, jest równy zeru:

$$J_p(x) = q\mu_p p(x)\varepsilon(x) - qD_p \frac{dp(x)}{dx} = 0. \quad (87)$$

Obliczmy z tego równania natężenie pola elektrycznego $\varepsilon(x)$:

$$\varepsilon(x) = \frac{D_p}{\mu_p} \frac{1}{p(x)} \frac{dp(x)}{dx} = \frac{D_p}{\mu_p} \frac{1}{p_0(x)} \frac{dp_0(x)}{dx} = \frac{D_p}{\mu_p} \frac{1}{kT} \left(\frac{dE_i}{dx} - \frac{dE_F}{dx} \right). \quad (88)$$

Ostatnia równość w równaniu (88) wynika z faktu, że $p_0 = n_i e^{(E_i - E_F)/kT}$.



W stanie równowagi $\frac{dE_F}{dx} = 0$ i $\frac{dE_i}{dx} = q\varepsilon(x)$ i po podstawieniu tych zależności do wzoru (88) otrzymuje się relację Einsteina :

$$\frac{D_p}{\mu_p} = \frac{kT}{q} \quad (89)$$

Taka sama relacja jest słuszna dla elektronów. W Tabeli 3 podano współczynniki dyfuzji i ruchliwości nośników w półprzewodnikach samoistnych w $T= 300\text{K}$. Jak wynika z tej tabeli, równość Einsteina dla tych półprzewodników jest spełniona.

Tabela 3. Współczynnik dyfuzji i ruchliwość nośników w półprzewodnikach samoistnych w $T= 300\text{K}$.

| | $D_n(\text{cm}^2 / \text{s})$ | $D_p(\text{cm}^2 / \text{s})$ | $\mu_n(\text{cm}^2 / \text{Vs})$ | $\mu_p(\text{cm}^2 / \text{Vs})$ |
|-------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Ge | 100 | 50 | 3900 | 1900 |
| Si | 35 | 12.5 | 1350 | 480 |
| GaAs | 220 | 10 | 8500 | 400 |

Ze współczynnikiem dyfuzji wiąże się tzw. droga dyfuzji. Dla elektronów $L_n = \sqrt{D_n \tau_n}$ a dla dziur $L_p = \sqrt{D_p \tau_p}$. Jest to wielkość, którą wprowadza się aby uwzględnić procesy rekombinacji nośników. Na skutek rekombinacji, wstrzyknięta nadmiarowa koncentracja nośników maleje wykładniczo ze wzrostem głębokości od powierzchni x . Można pokazać, że w stanie stacjonar-

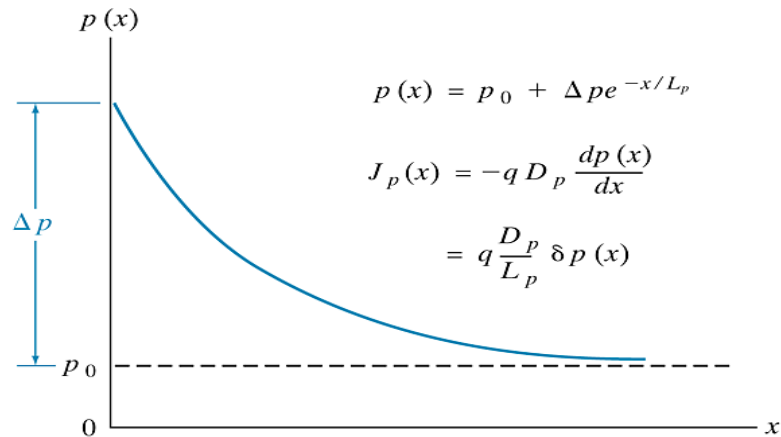


nym nadmiarowa koncentracja nośników mniejszościowych, maleje w głąb półprzewodnika według wzoru [2]:

$$\delta p(x_n) = \Delta p_n e^{-x_n/L_p} \quad (90)$$

Zatem długość dyfuzji odpowiada odległości przy której nadmiarowa koncentracja nośników spada do wartości $1/e$ w stosunku do wartości początkowej.

Na rys. 49 pokazano rozkład koncentracji nadmiarowych dziur w głąb półprzewodnika, na powierzchni którego pojawiła się nadmiarowa koncentracja dziur Δp .



Rys. 49. Wstrzykiwanie dziur w $x = 0$, prowadzi do rozkładu stacjonarnego $p(x)$ i prądu dyfuzyjnego $J_p(x)$.

16. Gradienty quasi-poziomów Fermiego w złączu

Wcześniej zostało pokazane, że w stanie równowagi $grad E_F = 0$. Teraz pokażemy, że pojawienie się prądu unoszenia i dyfuzji prowadzi do gradientów quasi-poziomów Fermiego. Rozważmy prąd elektronowy wynikający z obecności pola elektrycznego oraz gradientu koncentracji nośników, dane wzorami (64) i (67): $J_n(x) = q \mu_n n(x) \varepsilon(x) + q D_n \frac{dn(x)}{dx}$. Wyrażając nadmiarową koncentrację poprzez quasi-poziomy Fermiego (wzór (81)), zmianę tej koncentracji



można opisać następującą zależnością:

$$\frac{dn(x)}{dx} = \frac{d}{dx} [n_i e^{(F_n - E_i)/kT}] = \frac{n(x)}{kT} \left[\frac{dF_n}{dx} - \frac{dE_i}{dx} \right]. \quad (91)$$

Podstawiając ten wzór do wyrażenia na prąd, otrzymujemy:

$$\begin{aligned} J_n(x) &= q\mu_n n(x)\varepsilon(x) + \mu_n n(x) \left[\frac{dF_n}{dx} - \frac{dE_i}{dx} \right] = q\mu_n n(x)\varepsilon(x) + \mu_n n(x) \left[\frac{dF_n}{dx} - q\varepsilon(x) \right] \\ &= \mu_n n(x) \frac{dF_n}{dx} = q\mu_n n(x) \frac{d(F_n/q)}{dx} = \sigma_n(x) \frac{d(F_n/q)}{dx} \end{aligned}$$

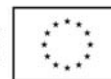
a stąd

$$J_n(x) = \sigma_n(x) \frac{d(F_n/q)}{dx} \quad (92)$$

Jak wynika ze wzoru (92), nazywanego zmodyfikowanym prawem Ohma, procesy unoszenia i dyfuzji nośników są równoważne przestrzennej zmianie quasi-poziomów Fermiego.

Analogicznie dla prądu dziurowego otrzymujemy:

$$J_p(x) = q\mu_p p(x) \frac{d(F_p/q)}{dx} = \sigma_p(x) \frac{d(F_p/q)}{dx}. \quad (93)$$



17. Złącze p-n

Rozważmy półprzewodniki typu p i typu n. Załóżmy dalej, że w wyniku przeprowadzenia procesu epitaksji, dyfuzji lub implantacji jonów uformowane zostało złącze p-n, czyli połączono te półprzewodniki ze sobą. W wyniku połączenia półprzewodników na styku powstanie różnica potencjałów, zwana potencjałem wbudowanym.

Wprowadzimy teraz wzór na potencjał wbudowany w złączu p-n. W stanie równowagi

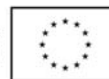
$$\begin{aligned} J_p(\text{unosz}) + J_p(\text{dyf}) &= 0 \\ J_n(\text{unosz}) + J_n(\text{dyf}) &= 0 \end{aligned} \quad (94)$$

W obszarze złącza W powstaje pole elektryczne $\varepsilon(x) = -dV(x)/dx$. Jeśli założymy, że obszary daleko od złącza są neutralne, czyli tam pole elektryczne jest równe zero, to w obszarze neutralnym po stronie n będzie stały potencjał V_n zaś po stronie p – stały potencjał V_p zaś pomiędzy tymi obszarami wystąpi różnica potencjałów:

$$V_0 = V_n - V_p. \quad (95)$$

Ta różnica potencjałów nazywa się potencjałem wbudowanym. Taka różnica potencjałów jest konieczna do zapewnienia warunku aby $\text{grad}E_F=0$ w całym złączu w stanie równowagi. Na rys. (50) przedstawiono ideę powstawania różnicy potencjałów oraz potencjału wbudowanego w złączu p-n. W stanie równowagi, równanie (94) ma postać:

$$\begin{aligned} J_n(x) &= q\mu_n n(x)\varepsilon(x) + qD_n \frac{dn(x)}{dx} = 0 \\ J_p(x) &= q\mu_p p(x)\varepsilon(x) - qD_p \frac{dp(x)}{dx} = 0 \end{aligned} \quad (96)$$

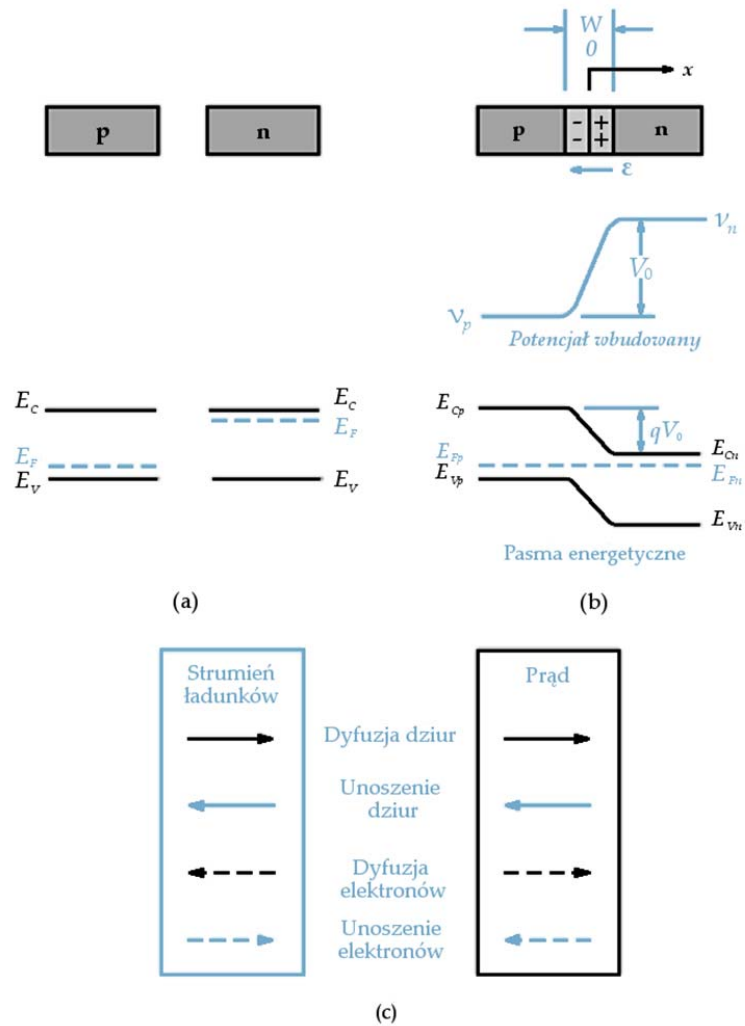


Z drugiego z tych równań:

$$\frac{\mu_p}{D_p} \varepsilon(x) = \frac{1}{p(x)} \frac{dp(x)}{dx} \quad (97)$$

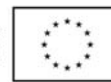
Podstawiając do równania (95) $\varepsilon(x) = -dV(x)/dx$ i $\frac{D_p}{\mu_p} = \frac{kT}{q}$ otrzymujemy:

$$-\frac{q}{kT} \frac{dV(x)}{dx} = \frac{1}{p(x)} \frac{dp(x)}{dx} \quad (98)$$



Rys. 50. a) Półprzewodniki typu p i typu n przed połączeniem, poniżej – diagramy pasmowe, b) złącze p-n, poniżej potencjał wbudowany i diagram pasmowy c) po lewej stronie – kierunek strumienia elektronów stanowiących prąd unoszenia i dyfuzyjny a po prawej stronie - odpowiednie prądy [2].

Aby obliczyć potencjał wbudowany rozwiązujemy równanie (98) z następującymi warunkami brzegowymi: w obszarze neutralnym po stronie p jest stały potencjał V_p oraz koncentracja dziur p_p , zaś po stronie n - potencjał V_n i koncentracja dziur p_n :



$$-\frac{q}{kT} \int_{V_p}^{V_n} dV = \int_{p_p}^{p_n} \frac{1}{p} dp . \quad (99)$$

Po obliczeniu całek otrzymujemy:

$$-\frac{q}{kT} (V_n - V_p) = \ln p_n - \ln p_p = \ln \frac{p_n}{p_p} , \quad (100)$$

a stąd potencjał wbudowany:

$$V_0 = V_n - V_p = \frac{kT}{q} \ln \frac{p_p}{p_n} . \quad (101)$$

Stąd otrzymujemy:

$$\frac{p_p}{p_n} = e^{qV_0/kT} . \quad (102)$$

W równowadze $p_p n_p = p_n n_n = n_i^2$ więc

$$\frac{p_p}{p_n} = \frac{n_n}{n_p} = e^{qV_0/kT} . \quad (103)$$

Ponieważ p_n i p_p są równowagowymi koncentracjami dziur w obszarach n i p, poza obszarem zubożonym W , to korzystając z zależności (81) można zapisać:

$$\frac{p_p}{p_n} = e^{qV_0/kT} = \frac{N_v e^{-(E_{Fp} - E_{vp})}}{N_v e^{-(E_{Fn} - E_{vn})}} . \quad (104)$$



W równowadze, $E_{Fn} = E_{Fp}$, więc

$$qV_0 = E_{vp} - E_{vn}, \quad (105)$$

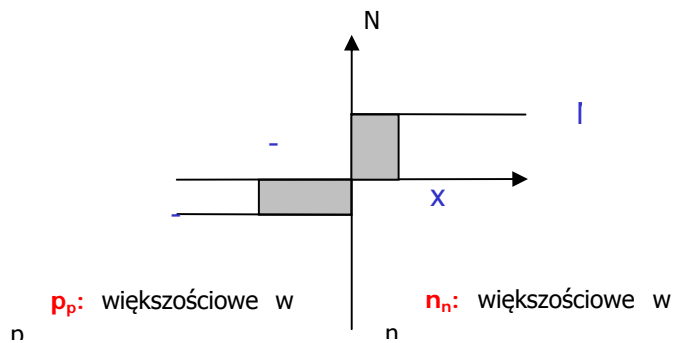
tak jak to przedstawiono na rys 50.

Dla złącza skokowego, jak to które zostało przedstawione na rys. 51,

$$V_0 = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_a}{n_i^2 / N_d} = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_a N_d}{n_i^2}, \quad (106)$$

przy założeniu, że koncentracja donorów po stronie n jest równa N_d zaś koncentracja akceptorów po stronie p jest równa N_a . Na rys. 51 szerokość obszaru zubożonego:

$$W = x_{n0} + x_{p0}. \quad (107)$$

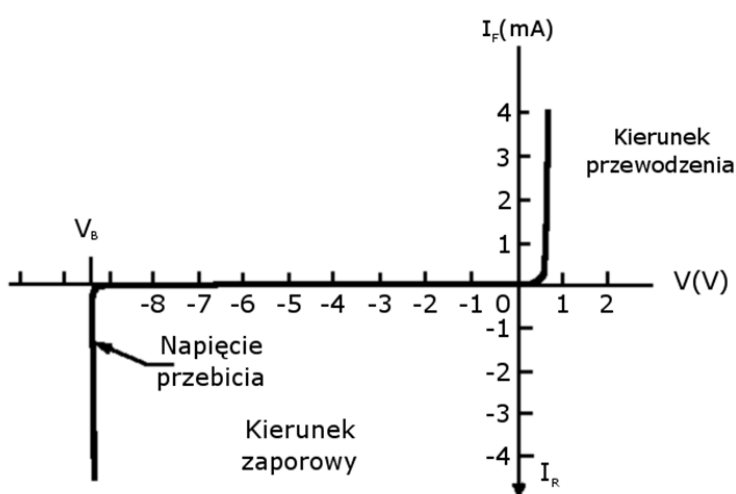


Rys. 51. Złącze skokowe p-n. Ładunek przestrzenny w złączu w funkcji odległości od interfejsu. Rysunek przedstawia uproszczoną sytuację, gdy ładunek przestrzenny złącza stanowią zjonizowane donory o koncentracji N_D po stronie n oraz zjonizowane akceptory o koncentracji N_A po stronie p. Obszar zubożony jest równy $W = x_{p0} + x_{n0}$



18. Charakterystyka I-V

Najważniejszą cechą złącza półprzewodnikowego p-n jest prostująca charakterystyka prądowo-napięciowa. Przykładową charakterystykę I-V dla złącza wykonanego na bazie Si, przedstawiono na rys.52. Kiedy złącze jest spolaryzowane w kierunku przewodzenia, prąd I_F rośnie ze wzrostem przykładanego napięcia. Kiedy jest spolaryzowane w kierunku zaporowym, płynie tylko niewielki prąd I_R . Dopiero jeśli napięcie wzrośnie powyżej napięcia przebicia V_B prąd gwałtownie rośnie.

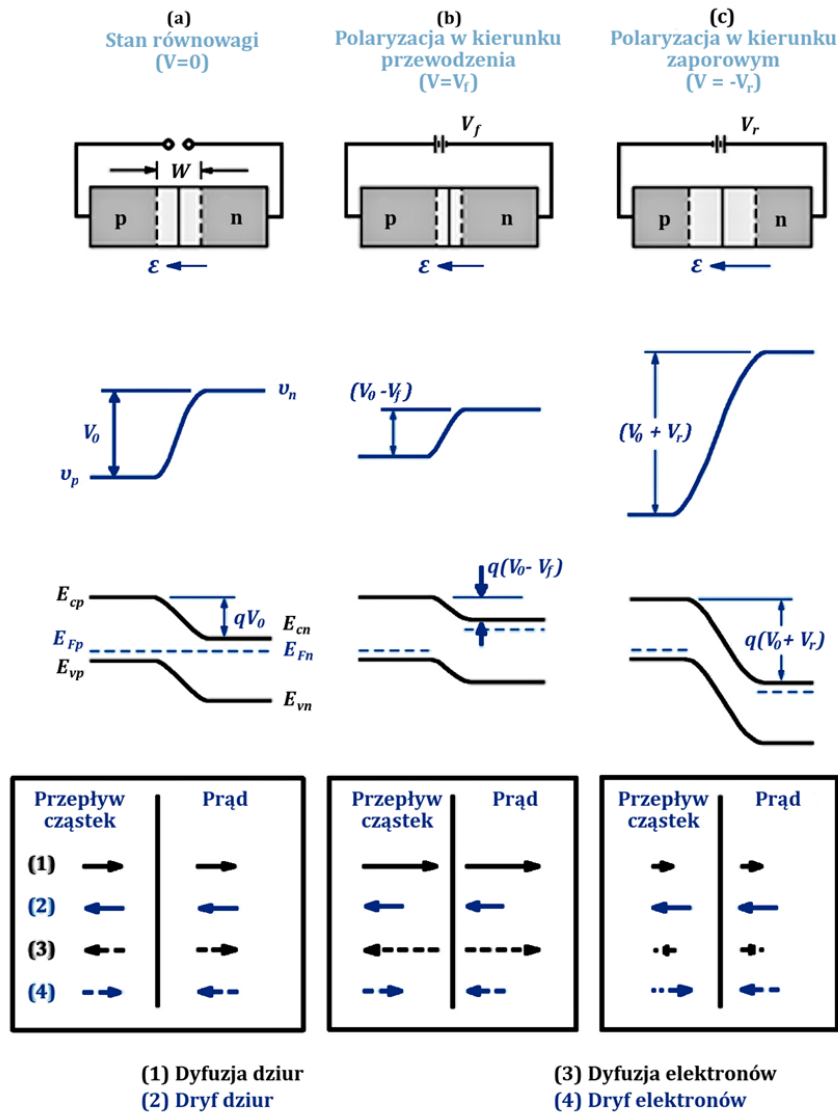


Rys.52 Charakterystyka prądowo - napięciowa złącza p-n.

Rozważmy półprzewodniki typu p i typu n. Zauważmy, że w półprzewodniku typu p istnieje dużo więcej dziur niż w półprzewodniku typu n, zaś w półprzewodniku typu n jest dużo więcej elektronów niż w półprzewodniku typu p. Ten gradient koncentracji nośników jest źródłem prądu dyfuzyjnego, czyli prądu elektronów poruszających się z obszaru typu n w stronę obszaru typu p i dziur - poruszających się z obszaru typu p w stronę obszaru typu n. Elektrony opuszczając półprzewodnik typu n, pozostawiają dodatnio naładowane jony donorów, zaś dziury w półprzewodniku typu p pozostawiają ujemnie naładowane jony akceptorów. Ładunek przestrzenny tych jonów jest źródłem pola elektrycznego, które jest skierowane od obszaru typu n do obszaru typu p. W efekcie między obydwojema półprzewodnikami pojawia się bariera energetyczna o wysokości qV_0 . Schematycznie sytuację tę ilustrują rys. 53a na których przedstawiono złącze p-n, różnicę



potencjałów i różnicę energii potencjalnej między obszarami p i n złącza, gdzie E_C – poziom pasma przewodnictwa, E_V – poziom pasma walencyjnego, E_F – poziom Fermiego, W – szerokość obszaru zubożonego. Na samym dole pokazano w tabelkach kierunki strumieni elektronów i dziur oraz kierunki odpowiednich prądów.



Rys.53. Złącze p-n a) w stanie równowagi, b) spolaryzowane w kierunku przewodzenia napięciem V_f i c) w kierunku zaporowym napięciem V_r [2].



Ta różnica potencjałów jest źródłem prądu unoszenia. Jest to prąd elektronów poruszających się z obszaru typu p do n i prąd dziur poruszających się z obszaru typu n do p. W stanie równowagi termodynamicznej prąd dyfuzyjny jest równoważony przez prąd unoszenia i przez złącze p-n nie płynie prąd. Jeśli teraz złącze p-n spolaryzujemy w kierunku przewodzenia napięciem V_f , czyli tak jak to przedstawiono na rys. 53b, wówczas zewnętrzne pole będzie skierowane przeciwnie niż pole w złączu p-n tak, że wypadkowe pole elektryczne zmniejszy się. Różnica potencjałów na złączu p-n zmniejszy się również, o wartość przyłożonego napięcia co spowoduje wzrost prądu dyfuzyjnego.

Jeśli złącze p-n spolaryzujemy w kierunku zaporowym (rys.53c), wówczas zewnętrzne pole elektryczne doda się do pola w złączu, różnica potencjałów między obszarami p i n wzrośnie do wartości $q(V_r + V_0)$ i prąd dyfuzyjny znacznie zmniejszy się. Prąd unoszenia pozostanie ten sam, tak że dla dużych napięć w kierunku zaporowym stanowi on jedyny prąd płynący przez złącze.

Charakterystykę prądowo - napięciową dla idealnego złącza p-n opisuje wzór Shockley'a:

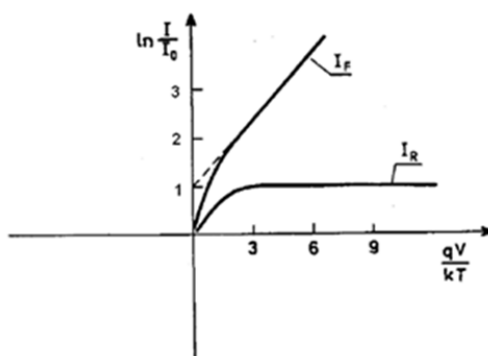
$$I = I_0(e^{qV/kT} - 1), \quad (108)$$

gdzie

$$I_0 = qA\left(\frac{D_p}{L_p} p_n + \frac{D_n}{L_n} n_p\right), \quad (109)$$

nazywa się prądem nasycenia, p_n jest koncentracją dziur po stronie n złącza p-n i n_p - koncentracją elektronów po stronie p złącza p-n, A jest powierzchnią złącza. Równanie to zostanie dalej wyprowadzone.

Równanie (108) opisuje charakterystykę prądowo – napięciową idealnego złącza p-n. Charakterystykę $\ln(I/I_0)=f(qV/kT)$ dla idealnego złącza p-n przedstawia w skali półlogarytmicznej rys.54.



Rys.54. Charakterystyka I-V dla idealnego złącza p-n w skali półlogarytmicznej

W rzeczywistym złączu p-n oprócz prądu dyfuzyjnego mogą płynąć jeszcze inne prądy, takie jak prąd generacji – rekombinacji w obszarze zubożonym złącza, prąd tunelowy i powierzchniowe prądy upływności. Przepływ tych prądów powoduje, że charakterystyka prądowo – napięciowa odbiega od idealnej i jest opisywana wzorem:

$$I = I_0 (e^{qV/nkT} - 1). \quad (110)$$

gdzie n jest tzw. współczynnikiem idealności diody.

Równanie (108) wyprowadzone przez Shockley'a jest słuszne dla złączy o niewielkiej przerwie wzbronionej (np. german). Dla złącza krzemowego, prąd nasycenia jest zdominowany przez prąd generacji nośników w obszarze zubożonym złącza.

19. Ładunek przestrzenny w złączu p-n

W stanie równowagi, w złączu p-n musi być spełniony warunek neutralności, tzn. całkowity ładunek zjonizowanych donorów musi być równy całkowitemu ładunkowi zjonizowanych akceptorów (rys. 51):

$$qAx_{p_0} N_A = qAx_{n_0} N_D. \quad (111)$$

Korzystając z tego równania oraz z równania Poissona, obliczymy pole elektryczne w obsza-



rze zubożonym złącza W.

$$\frac{d\varepsilon(x)}{dx} = \frac{q}{\varepsilon_s} (p - n + N_d^+ - N_a^-) , \quad (112)$$

gdzie p, n – swobodne dziury i elektrony w obszarze złącza. W przypadku jednorodnego rozkładu domieszek, jeśli założymy, że wszystkie domieszki są zjonizowane i zaniedbamy nośniki swobodne w obszarze złącza p-n:

$$\frac{d\varepsilon(x)}{dx} = \frac{q}{\varepsilon_s} N_d^+ = \frac{q}{\varepsilon_s} N_d \quad \text{dla } 0 < x < x_{n0} \quad (113a)$$

$$\frac{d\varepsilon(x)}{dx} = -\frac{q}{\varepsilon_s} N_a^- = -\frac{q}{\varepsilon_s} N_a \quad \text{dla } -x_{p0} < x < 0 \quad (113b)$$

Maksymalne pole elektryczne, ε_0 , w złączu:

$$\int_{\varepsilon_0}^0 d\varepsilon = \frac{q}{\varepsilon_s} N_d \int_0^{x_{n0}} dx \quad 0 < x < x_{n0} \quad (114a)$$

$$\int_0^{\varepsilon_0} d\varepsilon = -\frac{q}{\varepsilon_s} N_a \int_{-x_{p0}}^0 dx \quad -x_{p0} < x < 0 \quad (114b)$$

$$\varepsilon_0 = -\frac{q}{\varepsilon_s} N_d x_{n0} = -\frac{q}{\varepsilon_s} N_a x_{p0} . \quad (115)$$

Ponieważ $\varepsilon(x) = -\frac{dV(x)}{dx}$, co jest równoznaczne z $-V_0 = \int_{-x_{p0}}^{x_{n0}} \varepsilon(x) dx$, to



$$V_0 = -\frac{1}{2} \varepsilon_0 W = \frac{1}{2} \frac{q}{\varepsilon_s} N_d x_{n0} W. \quad (116)$$

Ponieważ $x_{p0} N_a = x_{n0} N_d$ i $W = x_{p0} + x_{n0}$ to $x_{n0} = W \frac{N_a}{N_a + N_d}$ i

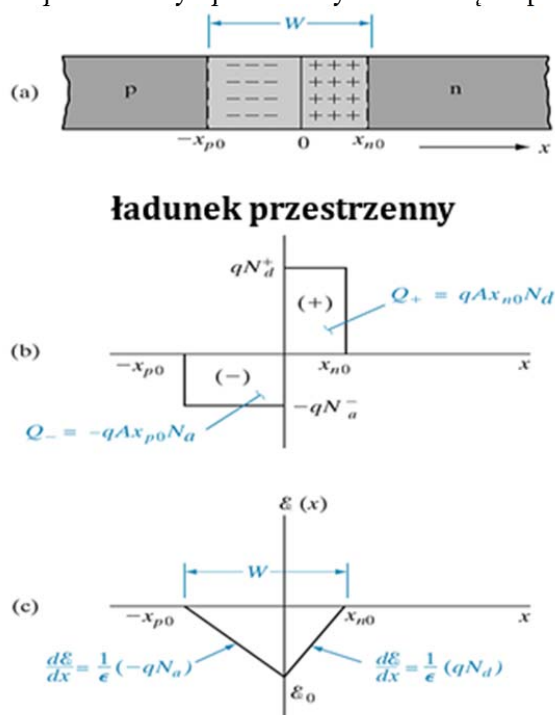
$$V_0 = \frac{1}{2} \frac{q}{\varepsilon_s} N_d x_{n0} W = \frac{1}{2} \frac{q}{\varepsilon_s} \frac{N_a N_d}{N_a + N_d} W^2. \quad (117)$$

Obliczymy stąd W :

$$W = \left[\frac{2\varepsilon_s V_0}{q} \left(\frac{N_a + N_d}{N_a N_d} \right) \right]^{1/2} = \left[\frac{2\varepsilon_s V_0}{q} \left(\frac{1}{N_a} + \frac{1}{N_d} \right) \right]^{1/2} \quad (118)$$



Na rys. 55 pokazano ładunek przestrzenny i pole elektryczne dla złącza p-n w którym $N_d > N_a$.



Rys.55. (a) Złącze skokowe p-n, b) ładunek przestrzenny w złączu przy założeniu, że nośniki swobodne są zaniedbane; (c) rozkład pola elektrycznego [2].

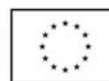
Ponieważ $V_0 = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_a}{n_i^2 / N_d} = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_a N_d}{n_i^2}$, to równanie (116) można przedstawić w postaci:

$$W = \left[\frac{2\epsilon_s}{q} \left(\frac{kT}{q} \ln \frac{N_a N_d}{n_i^2} \right) \left(\frac{1}{N_a} + \frac{1}{N_d} \right) \right]^{1/2}, \quad (119)$$

zaś

$$x_{n0} = W \frac{N_a}{N_a + N_d} = \left\{ \frac{2\epsilon_s V_0}{q} \left[\frac{N_a}{N_d (N_a + N_d)} \right] \right\}^{1/2}, \quad (120a)$$

i



$$x_{p0} = W \frac{N_d}{N_a + N_d} = \left\{ \frac{2\epsilon_s V_0}{q} \left[\frac{N_d}{N_a(N_a + N_d)} \right] \right\}^{1/2} \quad (120b)$$

20. Wyprowadzenie równania Schockley'a.

Wyprowadzimy równanie Schockley'a, które opisuje charakterystykę prądowo-napięciową złącza p-n. W stanie równowagi $\frac{p_p}{p_n} = e^{qV_0/kT}$. Po spolaryzowaniu złącza w kierunku przewodzenia:

$$\frac{p(-x_{p0})}{p(x_{n0})} = e^{q(V_0 - V)/kT} = e^{qV_0/kT} e^{-qV/kT} = \frac{p_p}{p_n} e^{-qV/kT} \quad (121)$$

Ponieważ koncentracja nadmiarowych nośników większościowych nie różni się znacznie od koncentracji równowagowej, to $p(-x_{p0}) = p_p$ i z równania (121) otrzymujemy:

$$p(x_{n0}) = p_n e^{qV/kT} \quad (122)$$

Zatem koncentracja nośników mniejszościowych na krawędzi obszaru zubożonego rośnie wykładniczo ze wzrostem napięcia polaryzującego złącze w kierunku przewodzenia. Nadmiarowa koncentracja nośników mniejszościowych na krawędziach odpowiednich obszarów:

$$\Delta p_n = p(x_{n0}) - p_n = p_n (e^{qV/kT} - 1) \quad (123a)$$

$$\Delta n_p = n(-x_{p0}) - n_p = n_p (e^{qV/kT} - 1) \quad (123b)$$

Nadmiarowa koncentracja nośników mniejszościowych, zgodnie ze wzorem (90), maleje w głąb półprzewodnika od miejsca w którym zostały wykreowane, tj. w przypadku



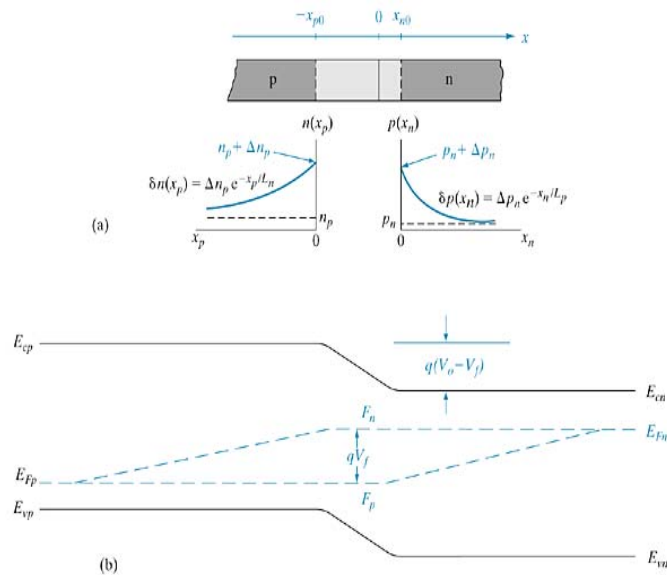
złącza p-n od krawędzi obszaru zubożonego:

$$\delta p(x_n) = \Delta p_n e^{-x_n/L_p}, \quad (124a)$$

i

$$\delta n(x_p) = \Delta n_p e^{-x_p/L_n}. \quad (124b)$$

Ilustruje to rys. 56 , na którym przedstawiono rozkład nośników mniejszościowych po obydwu stronach złącza spolaryzowanego w kierunku przewodzenia.



Rys. 56. Złącze p-n spolaryzowane w kierunku przewodzenia. a) Rozkład nośników mniejszościowych po obydwu stronach złącza. Odległości x_n i x_p mierzone są od krawędzi obszaru zubożonego , b) położenie kwazi –poziomów Fermiego [2]

Z równań (124a) i (124b) otrzymujemy:

$$\delta p(x_n) = \Delta p_n e^{-x_n/L_p} = p_n (e^{qV/kT} - 1) e^{-x_n/L_p} \quad (125a)$$



$$\delta n(x_p) = \Delta n_p e^{-x_p/L_n} = n_p (e^{qV/kT} - 1) e^{-x_p/L_n} \quad (125b)$$

Całkowity prąd dziurowy wstrzyknięty do obszaru typu n na krawędzi obszaru zubożonego:

$$I_p(x_n = 0) = qA \frac{D_p}{L_p} \Delta p_n = qA \frac{D_p}{L_p} [\delta p(x_n = 0)] = qA \frac{D_p}{L_p} p_n (e^{qV/kT} - 1), \quad (126)$$

Analogicznie całkowity prąd elektronowy wstrzyknięty do obszaru typu p na krawędzi obszaru zubożonego:

$$I_n(x_p = 0) = -qA \frac{D_n}{L_n} \Delta n_p = -qA \frac{D_n}{L_n} [\delta p(x_p = 0)] = -qA \frac{D_n}{L_n} n_p (e^{qV/kT} - 1). \quad (127).$$



Całkowity prąd:

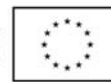
$$\begin{aligned}
 I &= I_p(x_n = 0) - I_n(x_p = 0) = qA \frac{D_p}{L_p} \Delta p_n + qA \frac{D_n}{L_n} \Delta n_p = qA \frac{D_p}{L_p} p_n (e^{qV/kT} - 1) + qA \frac{D_n}{L_n} n_p (e^{qV/kT} - 1) = \\
 &= qA \left(\frac{D_p}{L_p} p_n + \frac{D_n}{L_n} n_p \right) (e^{qV/kT} - 1)
 \end{aligned}$$

$$I = I_0 (e^{qV/kT} - 1) \quad (128)$$

Dla polaryzacji zaporowej $V = -V_r$ (dla $V_r \gg kT/q$):

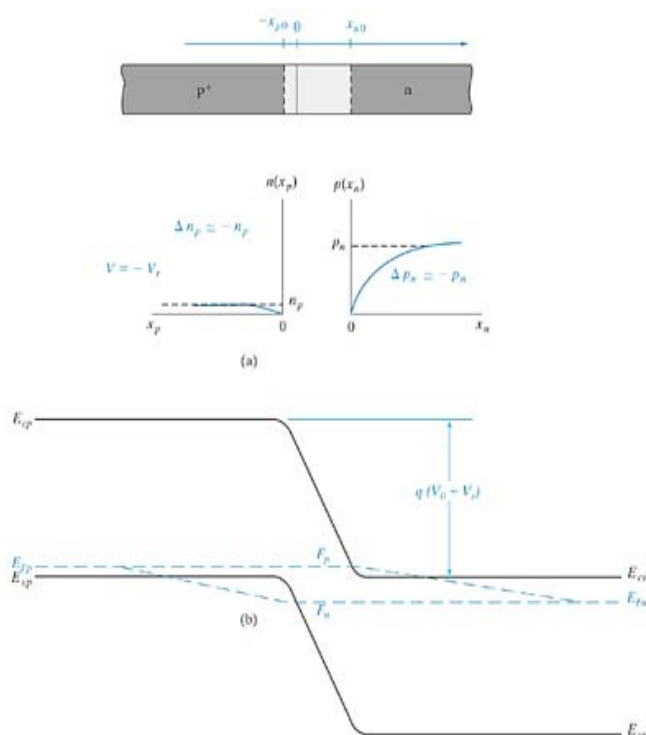
$$I = -qA \left(\frac{D_p}{L_p} p_n + \frac{D_n}{L_n} n_p \right) = -I_0 \quad (129)$$

gdzie I_0 nazywa się prądem nasycenia.



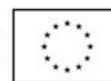
Równanie (128) nazywa się równaniem Shockley'a. Zatem po spolaryzowaniu złącza w kierunku zaporowym prąd płynący przez złącze ma stałą wartość.

Na rys. 57. pokazano rozkład nośników mniejszościowych po obydwu stronach złącza spolaryzowanego w kierunku zaporowym i odpowiednie położenie kwazi-poziomów Fermiego.



Rys.57. Złącze p-n spolaryzowane w kierunku zaporowym. a) Rozkład nośników mniejszościowych po obydwu stronach złącza, b) położenie kwazi-poziomów Fermiego [2]

Bateria słoneczna jest złączem p-n, które zawiera dwa kwazi-neutralne obszary po każdej stronie złącza wraz z odpowiednimi kontaktami elektrycznymi. Zwykle jeden z tych obszarów, zwany emiterem, jest silniej domieszkowany i jest cieńszy. Drugi, grubszy, słabiej domieszkowany, zwany bazą jest obszarem w którym głównie zachodzi absorpcja światła. Taka struktura posłuży nam do wyprowadzenia i zdefiniowania charakte-



rystyk pracy baterii słonecznej.

21. Bateria słoneczna

Bateria słoneczna jest to dioda półprzewodnikowa, która została odpowiednio zaprojektowana tak, aby efektywnie zaabsorbować światło pochodzące ze Słońca a następnie przetworzyć zaabsorbowaną energię świetlną w energię elektryczną. Promieniowanie elektromagnetyczne pochodzące ze Słońca jest następstwem reakcji jądrowej. W każdej sekundzie, ok. $6 \cdot 10^{11}$ kg wodoru jest zamieniane na hel. Towarzyszący tej przemianie defekt masy $\Delta m = 4 \cdot 10^3$ kg jest źródłem energii $E = \Delta mc^2 = 4 \cdot 10^{20}$ J. Całkowita masa Słońca jest równa ok. $2 \cdot 10^{30}$ kg, mamy więc w perspektywie czas życia Słońca ok. 10^{10} lat. Powierzchnia Słońca ma temperaturę 5762K i spektrum promieniowania jest zbliżone do charakterystyki widmowej ciała doskonale czarnego (CDC). Duża odległość Ziemi od Słońca, $1j.a. = 1.5 \cdot 10^{11} m$, powoduje, że tylko te fotony, które są emitowane prosto w kierunku Ziemi stanowią promieniowanie, które do niej dociera. Z tego samego powodu można założyć, że wiązka tego promieniowania jest równoległa. Natężenie oświetlenia Słońca tuż nad atmosferą ziemską jest zwane stałą słoneczną i wynosi 1353 W/m^2 . Stopień wpływu atmosfery na widmo i natężenie oświetlenia promieniowania słonecznego wyrażamy za pomocą tzw. masy powietrza, AM (ang. air mass), która jest dana wzorem:

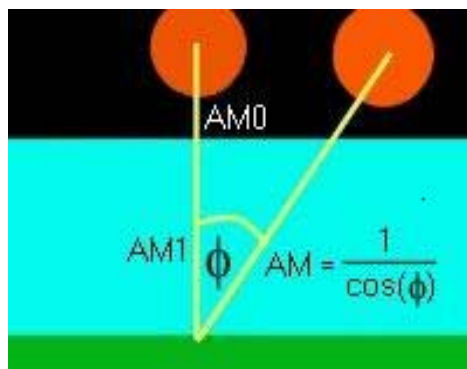
$$AM = \frac{1}{\cos \Phi} \quad , \quad (130)$$



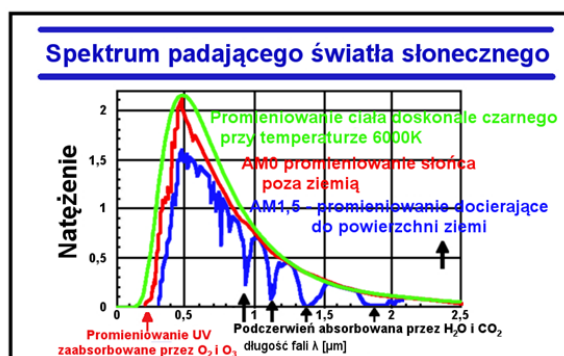
gdzie Φ jest kątem padania światła (por. rys. 58). Stałej słonecznej odpowiada grubość masy powietrza AMO – 1353 W/m^2 . Na powierzchni Ziemi zawsze $AM \geq 1$. Np. jeśli Słońce jest w zenicie to mamy AM1– 925 W/m^2 . Na rysunku (58) pokazano kąt padania światła słonecznego, widmo promieniowania CDC o temperaturze 6000K oraz widmo promieniowania słonecznego obserwowane w warunkach AMO i AM1.5. To ostatnie, jest standardowym spektrum znormalizowanym do całkowitego natężenia oświetlenia równego 1 KW/m^2 . Światło docierające do Ziemi składa się również ze światła rozproszonego przez atmosferę. Całkowite spektrum AM1.5g (ang. global) zawiera również tę składową.

21.1. Zasada działania baterii słonecznej

Baterie słoneczne są alternatywnymi źródłami energii, w których zachodzi proces zamiany energii świetlnej fotonów padających na baterię w energię elektryczną. Baterie słoneczne mogą być realizowane na różnych strukturach półprzewodnikowych. Podstawą działania baterii słonecznej jest efekt fotowoltaiczny. Poniżej przedstawiono na czym polega ten efekt w półprzewodnikowym złączu p-n.



AM0: energia dostępna dla satelitarnych paneli słonecznych
AM1,5: energia zredukowana przez gazy w ziemskiej atmosferze

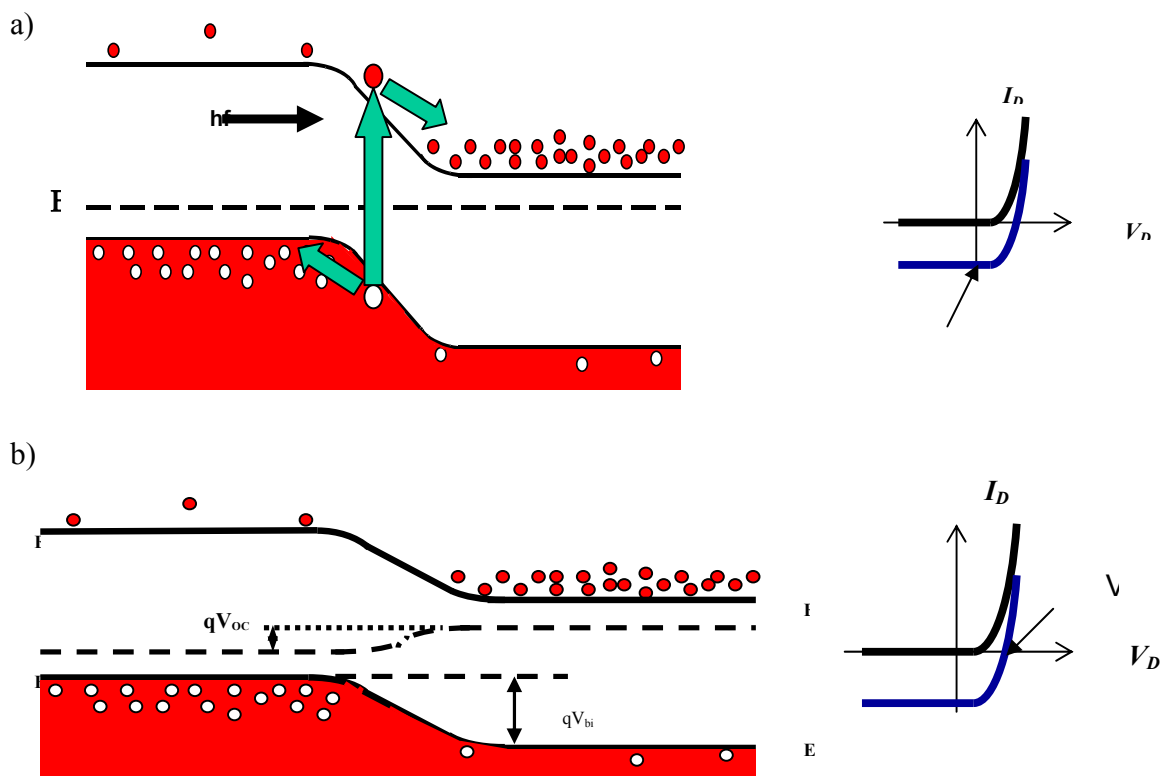


Rys. 58. a) Idea obliczania wskaźnika AM b) Widmo promieniowania CDC o temperaturze 6000K, promieniowania słonecznego poza atmosferą ziemską (AM0), na powierzchni Ziemi (AM1.5)

Założmy, że dioda półprzewodnikowa jest oświetlana przez promieniowanie elektromagnetyczne o energii większej od przerwy wzbronionej E_g . Gdy promieniowanie to jest absorbowane w obszarze ładunku przestrzennego złącza i (lub) w materiale przylegającym do tego obszaru po obu stronach złącza, powstające pary elektron - dziura są separowane przez pole elektryczne złącza. Szczególne znaczenie mają nośniki mniejszościowe. Nośniki te poruszają się w kierunku złącza powodując wzrost prądu wstecznego, jeśli obwód zewnętrzny złącza jest zwarty. Diagram pasmowy oświetlonego zwanego złącza p-n przedstawia rys. 59a. Jeśli złącza jest rozwarte, to na jego krańcach pojawia



się różnica potencjałów, tak jak to pokazano na rys.59b. I to jest właśnie efekt fotowoltaiczny: po oświetleniu złącza można uzyskać źródło prądu lub napięcia, czyli źródło energii elektrycznej. Natomiast koncentracja nośników większościowych praktycznie nie ulega zmianie wskutek absorpcji światła, gdyż ilość nośników generowanych światłem jest o kilka rzędów mniejsza od koncentracji równowagowej tych nośników.



Rys.59. Efekt fotowoltaiczny w złączu p-n. a) powstawanie prądu zwarcia I_{sc} , b) powstawanie napięcia rozwarcia V_{oc} . Obok diagramów pasmowych przedstawiono charakterystyki I-V przed (czarne krzywe) i po oświetleniu złącza.

Opiszemy teraz jakie warunki muszą być spełnione aby powstało zjawisko fotowoltaiczne.

- Pod wpływem promieniowania muszą być generowane w półprzewodniku nadmiarowe nośniki ładunku dodatniego i ujemnego;
- Nośniki nadmiarowe o różnych znakach muszą być rozdzielone przez pewną elektrostatyczną niejednorodność;



- c) Generowany swobodny nośnik musi zachować swoją ruchliwość dostatecznie długo, tak aby zdążył dotrzeć do niejednorodności powodującej rozdzielenie ładunku.

Ad. a)

Generacja par elektron – dziura w półprzewodniku odbywa się jeśli promieniowanie elektromagnetyczne zostanie zaabsorbowane. Jak już wcześniej było wspomniane, jeśli tylko energia fotonów przekroczy wartość E_g , w półprzewodnikach z prostą przerwą wzbronioną absorpcja światła jest bardzo duża natomiast w półprzewodnikach ze skośną przerwą współczynnik absorpcji rośnie ze wzrostem energii fotonów znacznie wolniej. W związku z tym, np. warstwa GaAs o grubości $1\mu\text{m}$ wystarcza aby zaabsorbować 80% maksymalnej liczby fotonów AMO, podczas gdy w krzemie do uzyskania takiej samej absorpcji potrzebna byłaby warstwa o grubości $10\mu\text{m}$. Dlatego półprzewodniki z prostą przerwą wzbronioną są chętniej stosowane na baterie słoneczne niż półprzewodniki ze skośną przerwą wzbronioną

Ad.b)

Rozdzielanie ładunku w ogniwie fotoelektrycznym może nastąpić, gdy wytworzy się elektrostatyczną różnicę potencjałów np. taką jaka istnieje w złączu p-n, na kontakcie metal – półprzewodnik czy na heterozłączu półprzewodnikowym. Szczególnie chętnie kontakty metal – półprzewodnik są stosowane ze względu na łatwą technologię.

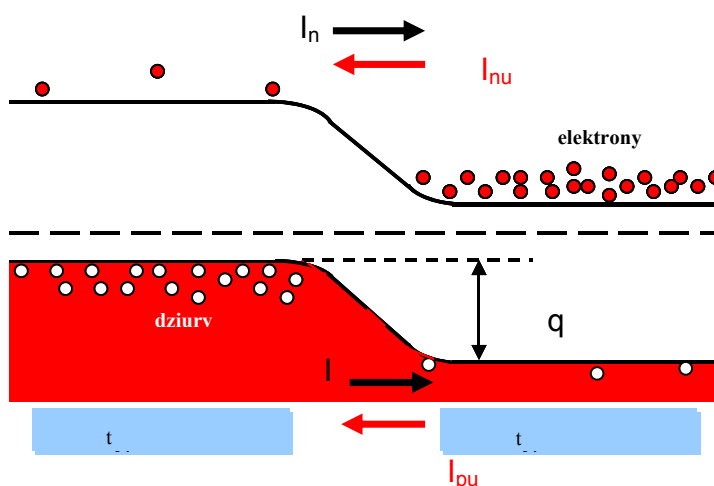
Ad c)

Nośniki przed rozdzieleniem przez pole nie powinny ulec rekombinacji. Jak wiadomo, w półprzewodnikach mamy do czynienia z rekombinacją samoistną i domieszkową, zarówno w objętości półprzewodnika jak i na powierzchni. W półprzewodnikach z prostą przerwą wzbronioną rekombinacja samoistna jest o wiele większa niż w półprzewodnikach ze skośną przerwą. Rekombinacja powierzchniowa ma fundamentalne znaczenie w bateriach słonecznych. Szybkość tej rekombinacji powinna być jak najmniejsza. Foto-



ny o mniejszych długościach fali (o większej energii) są bardzo silnie absorbowane tuż przy powierzchni półprzewodnika, ponieważ dla nich współczynnik absorpcji jest bardzo duży. Tak więc pary elektron – dziura generowane przez te fotony, powstają głównie w obszarze przypowierzchniowym. W związku z tym liczba nośników które osiągną złącze i dają swój wkład do prądu jest limitowana rekombinacją powierzchniową. Można uniknąć tego niepożądanego efektu, stosując materiał półprzewodnikowy o większej przerwie wzbronionej E_g na „wejściu” złącza p-n. Dla fotonów o energii większej od E_g materiału stosowanego na baterię, ale o energii mniejszej niż przerwa wzbroniona materiału „wejściowego”, tenże materiał wejściowy jest przezroczysty i fotony bez przeszkód docierają do aktywnego obszaru złącza p-n.

Rozważmy teraz złącze p-n w stanie równowagi termodynamicznej. Przez złącze zawsze płynie pewien prąd nośników większościowych, zwanych prądami wstrzykiwania elektronów I_{ni} i dziur I_{pi} które są w stanie pokonać barierę potencjału na złączu. W stronę przeciwną płynie prąd generacji termicznej nośników mniejszościowych: elektronów I_{ng} i dziur I_{pg} . Na rys.60. przedstawiono model pasmowy złącza p-n i pokazano kierunek tych prądów. W stanie równowagi obydwie prądy równoważą się i wypadkowy prąd jest równy zero.



Rys.60. Złącze p-n i prądy nośników większościowych i mniejszościowych.

Gdy foton o energii większej od energii przerwy wzbronionej pada na złącze to jak



już było wspomniane koncentracja nośników mniejszościowych silnie rośnie. Pojawia się tzw. prąd fotogeneracji. W zależności od tego jak złącze jest obciążone, różne zjawiska występują w oświetlonej baterii słonecznej. Rozważymy dwa skrajne przypadki.

1) Jeśli złącze jest zwarte, co jest równoznaczne z tym, że napięcie w obwodzie zewnętrznym jest równe zero ($U_{zewn} = 0$) wówczas bariera potencjału na złączu nie zmienia się. W takiej sytuacji gęstości prądów wstrzykiwania są takie same jak w złączu nieoświetlonym. Prądy te równoważą prądy generacji termicznej ale pozostają niezrównoważone prądy fotogeneracji. Stanowią je: strumień elektronów z obszaru p do n i dziur z n do p. Ponieważ ogniwo jest zwarte, mówimy, że płynie fotoprąd zwarcia I_{sc} . Gęstość fotoprądu zwarcia wyraża się wzorem:

$$I_{sc} = q N_{ph}(E_g) , \quad (131)$$

gdzie N_{ph} jest liczbą fotonów o energii równej E_g . Liczba fotonów o określonej energii jest równa stosunkowi widmowego strumienia promieniowania P_λ do energii fotonu hc/λ . Ponieważ liczba fotonów jest proporcjonalna do strumienia promieniowania to prąd zwarcia jest również proporcjonalny do strumienia promieniowania padającego.

2) Jeśli ogniwo jest rozwarte, wówczas wypadkowy prąd stanowią prądy fotogeneracji: płyną elektrony z obszaru p do n i dziury z obszaru n do p. W wyniku tego obszar typu n ładuje się ujemnie a typu p – dodatnio. Taka polaryzacja obszarów złącza jest polaryzacją przepustową. Wartość tego napięcia polaryzacji nazywa się fotonapięciem zwarcia, V_{oc} . Obniżenie bariery potencjału w złączu p-n powoduje, że rośnie prąd wstrzykiwania. W stanie równowagi, ten prąd wstrzykiwania jest równoważony prądami fotogeneracji. Prąd ciemny płynący przez złącze p-n spolaryzowane napięciem V_{oc} , zgodnie ze wzorem (107) wyraża się równaniem:

$$I_d = I_o [\exp(eV_{oc}/kT) - 1] , \quad (132)$$



Ten prąd równoważy w rozwartym oświetlonym złączu p-n maksymalny prąd fotogeneracji, czyli I_{sc}

$$I_{sc} - I_d = 0, \quad (133)$$

Podstawiając za I_d wartość I_{sc} , otrzymuje się następującą zależność:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_o} + 1\right) \approx \frac{kT}{q} \ln \frac{I_{sc}}{I_o} . \quad (134)$$

Ponieważ $I_{sc} \sim P_\lambda$, to napięcie rozwarcia zależy logarytmicznie od strumienia promieniowania padającego na baterię.

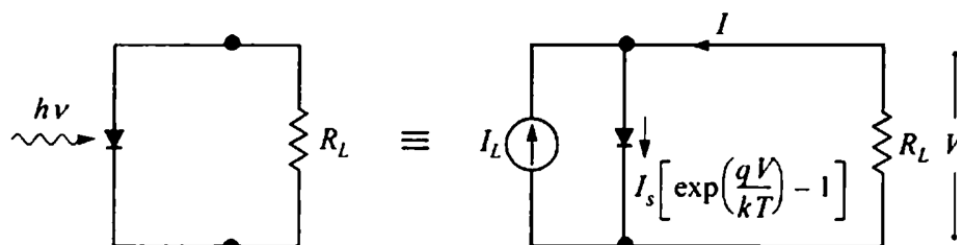
3) Jeśli bateria słoneczna jest obciążona opornością R_L , wówczas prąd płynący przez baterię jest mniejszy od prądu zwarcia a napięcie – mniejsze od napięcia rozwarcia. Obciążoną baterię można traktować jak źródło prądowe. Elektryczny schemat zastępczy baterii przedstawiono na rys.61. Zgodnie z tym schematem i I prawem Kirchoffa dla węzła A:

$$I_L + I = I_d . \quad (135)$$

Stąd prąd płynący przez obciążenie:

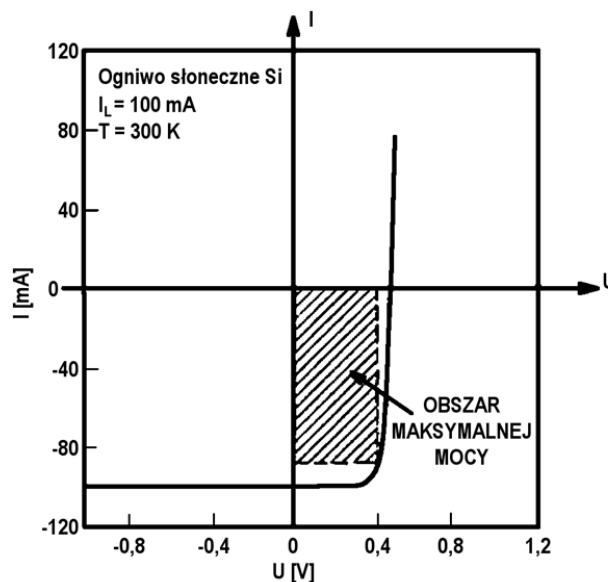
$$I = I_d - I_L = - (I_L - I_d) . \quad (136)$$

Przy stałej wartości I_L wzrost oporności obciążenia R_L od 0 do ∞ , powoduje, że rośnie V_{oc} a zatem maleje wysokość bariery w złączu. W wyniku tego prąd ciemny I_d maleje i jednocześnie zmniejsza się prąd płynący przez obciążenie.



Rys.61. Schemat elektryczny baterii słonecznej.

Gdy bateria jest zwarta lub rozwarta, to moc wydzielana w obwodzie zewnętrznym jest równa zero, bo w pierwszym przypadku $U = 0$ a w drugim $I = 0$. Maksymalną moc ogniwa otrzymuje się przy odpowiednio dobranej oporności obciążenia R_L . Tej maksymalnej mocy odpowiada punkt o współrzędnych I_m i U_m . Na rys. 62 przedstawiono charakterystykę prądowo – napięciową oświetlonej baterii i zaznaczono prostokąt maksymalnej mocy. Moc rzeczywista baterii jest zawsze mniejsza od tzw. mocy idealnej, czyli iloczynu $I_{sc}V_{oc}$, gdyż rzeczywista charakterystyka $I - V$ nigdy nie jest prostokątna.



Rys.62. Charakterystyka prądowo – napięciowa baterii słonecznej z zaznaczonym obszarem mocy maksymalnej



21.2 Parametry charakteryzujące baterię

1. Współczynnik wypełnienia (ang. fill factor):

$$FF = \frac{I_m U_m}{I_{sc} U_{sc}}, \quad (137)$$

I_m i U_m – prąd i napięcie odpowiadające punktowi mocy maksymalnej, I_{sc} i U_{sc} – prąd zwarcia i napięcie rozwarcia.

2. Sprawność (wydajność) energetyczna baterii

$$\eta = \frac{J_m U_m A_{cb}}{A_{pb} E} 100[\%], \quad (138)$$

gdzie A_{cb} –powierzchnia czynna baterii, A_{pb} - powierzchnia przednia baterii; E – natężenie oświetlenia baterii [W/m^2], J_m – gęstość prądu (odpowiadającemu punktowi mocy maksymalnej na charakterystyce I-U) płynącego przez baterię [A/m^2].

Teoretyczna wydajność baterii jest iloczynem trzech czynników:

$$\eta = \eta_1 \eta_2 \eta_3 . \quad (139)$$

Pierwszy (η_1) nazywa się czynnikiem spektralnym. Jest to część energii słonecznej padającej na fotoogniwo która rzeczywiście jest wykorzystywana do generacji par elektron – dziura. Fotony o energii mniejszej niż szerokość przerwy wzbronionej E_g nie są absorbowane, zaś te o energii $> E_g$, zamieniają tylko część energii $E = E_g$ na energię elektryczną zaś pozostała część $h\nu - E_g$ jest zamieniana na ciepło, stąd :

$$\eta_1 = \frac{A_{cb}}{A_{pb}} \frac{N_{ph}(E_g)}{E} E_g 100\% , \quad (140)$$

gdzie N_{ph} jest liczbą fotonów o energii równej E_g .

Drugi czynnik zwany jest czynnikiem napięciowym. Energia fotonu potrzebna do

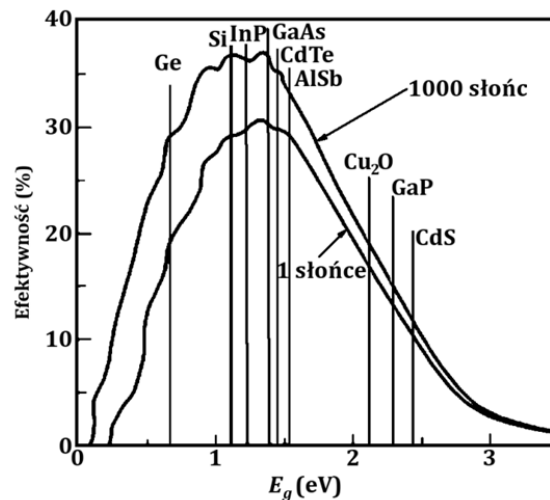


wytworzenia pary elektron – dziura jest równa E_g , zaś największe napięcie jakie może powstać w baterii jest równe V_{oc} i odpowiadająca mu energia – $eV_{oc} < E_g$. Stąd:

$$\eta_2 = \frac{eV_{oc}}{E_g}$$

□□(141)□

Wreszcie trzeci czynnik jest zdefiniowanym wcześniej współczynnikiem FF. Na rys.62. przedstawiono zależność η od przerwy energetycznej. Maksymalną wydajność uzyskać można dla baterii wykonanej na bazie półprzewodnika o przerwie energetycznej między 1.4eV i 1.5eV. Najlepszymi kandydatami są w związku z tym GaAs oraz CdTe. Jednakże ze względu na niską cenę krzem zdecydowanie wygrywa.

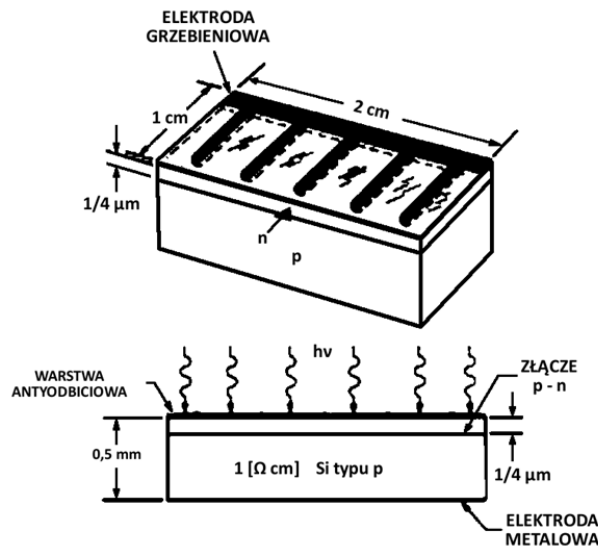


Rys. 63. Teoretyczna wydajność baterii słonecznej w funkcji przerwy wzbronionej w warunkach oświetlenia AM 1.5 (844kW/m^2) (krzywa 1sun – 1 słońce) oraz 1000 razy większym (krzywa 1000 suns – 1000 słońce), które uzyskano za pomocą soczewek [4].

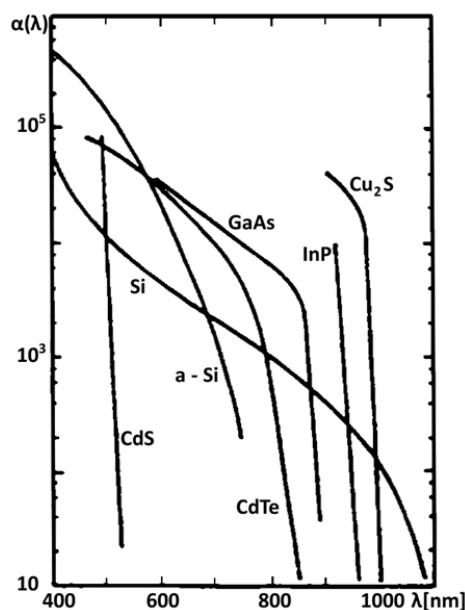
21.3 Rodzaje baterii słonecznych.



Na rys.63 przedstawiono schematycznie krzemową baterię słoneczną na złączu p-n. Górny rysunek przedstawia baterię w widoku z góry zaś dolny – przekrój poprzeczny przez złącze. Bateria jest oświetlana od strony obszaru typu n, dlatego elektroda metalowa jest wykonana w postaci grzebienia aby jak najwięcej fotonów mogło dotrzeć do półprzewodnika. Obszar typu p jest cały pokryty elektrodą metalową. Obok krzemu krystalicznego stosuje się na baterie krzem amorficzny (α - Si). Chociaż wydajność ogniw w tym przypadku jest niższa, to krzem amorficzny stosuje się chętnie ze względu na bardzo tanią technologię wytwarzania. Ponadto krzem amorficzny ma lepsze własności absorpcyjne w porównaniu do krzemu krystalicznego.



Rys.63. Ogniwo krzemowe na złączu p-n. Górny rysunek – widok z góry; dolny – przekrój poprzeczny przez złącze [5].



Rys. 64. Współczynnik absorpcji w funkcji długości fali dla krzemu krystalicznego i amorficznego i innych materiałów stosowanych na baterie słoneczne [6].

W celu uzyskania jak najwyższej wydajności baterii stosuje się struktury inne aniżeli proste złącze p-n. Na rys.65 przedstawiono przykładowo heterozłącze p- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ – p-GaAs – n GaAs i odpowiedź spektralną dla takiego fotoogniwa. Obszarem aktywnym fotoogniwa jest złącze p-n w GaAs. Fotony o energii większej od przerwy wzbronionej GaAs ale mniejsze od energii wzbronionej dla $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ są absorbowane dopiero w głębi struktury, dzięki czemu rekombinacja powierzchniowa jest nieistotna. Często fotoogniwa są realizowane na strukturach metal – półprzewodnik. Model pasmowy takiej struktury przedstawia rys. 66. Ze względu na bliskość obszaru zubożonego złącza tuż pod powierzchnią metalu, zjawiska rekombinacji są nieistotne i nie ma problemu z fotonami o wyższej energii.

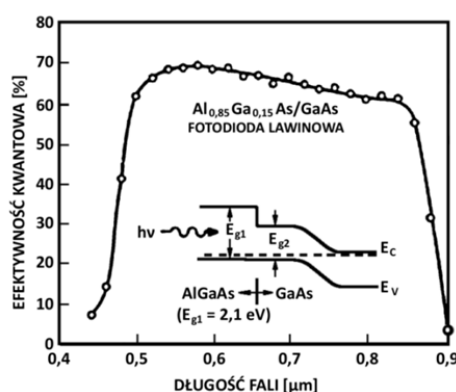
Materiały stosowane na baterie słoneczne to m.in.:

- krystaliczny krzem,
- amorficzny krzem,
- cienkie warstwy : CdS, CuS, CdTe, CuInSe_2 ;

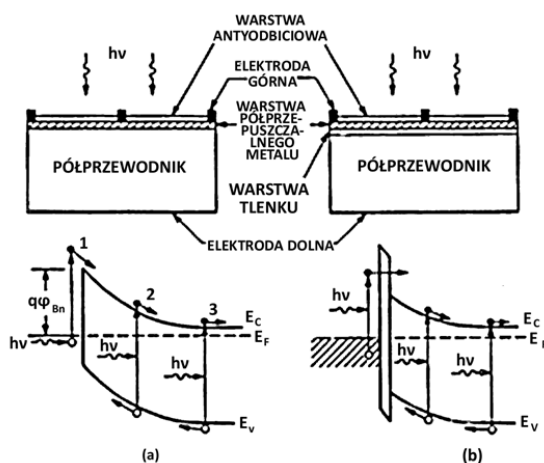


-heterostrukury : $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$, $\text{Cu}_x\text{S}/\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$, CdTe/CdS , CdTe/CdZnS , GaAs i $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$;

W niniejszym opracowaniu skupiono się na wyjaśnieniu zasady działania ogniw na bazie złącza p-n. Należy podkreślić, że oprócz wymienionych wyżej istnieje szeroka gama ogniw, m.in. ogniwa polimerowe i ogniwa organiczne, które nie zostały tutaj omówione.



Rys.65. Heterozłącze p- $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ – p-GaAs – n GaAs i odpowiedź spektralną dla takiego fotoogniwa [7].

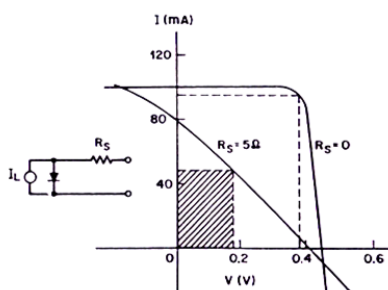


Rys.66. a) Struktura metal – półprzewodnik (tzw. bariera Schottky'ego) oraz b) metal-izolator-półprzewodnik po oświetleniu [7].



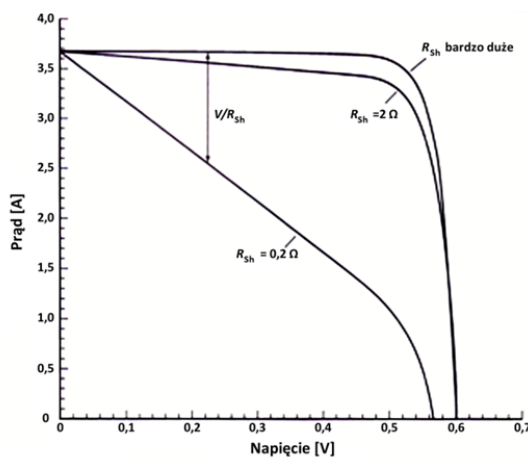
21.4 Rzeczywista charakterystyka I – V baterii słonecznej.

W rzeczywistości każda bateria słoneczna ma oporność upływu oraz oporność szeregową, które pogarszają jej charakterystykę I – V a co za tym idzie – jej wydajność. Oporność upływu wynika z dodatkowych mechanizmów transportu nośników przez złącze p-n, zaś oporność szeregową – ze skończonej oporności samego półprzewodnika oraz oporności kontaktów doprowadzających (szczególnie trudno jest wykonać omowe kontakty do półprzewodnika typu p). Na rys.67 przedstawiono dwie charakterystyki dla różnych R_S . Na rysunku zaznaczono również prostokąt mocy maksymalnej. Jak widać jest on znacznie mniejszy niż dla baterii idealnej.



Rys.67. Rzeczywista charakterystyka I – V baterii słonecznej. R_S – oporność szeregową.

Rys. 68 ilustruje wpływ oporności upływu R_{sh} na charakterystykę I-V (dla $R_S=0$).



Rys. 68 Wpływ oporności upływu R_{sh} na charakterystykę I-V baterii słonecznej [5].



21.5 Model dwudiodowy baterii słonecznej

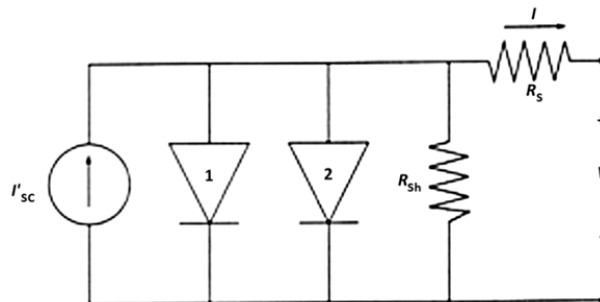
Uwzględnienie rekombinacji powierzchniowej oraz rekombinacji w obszarze zubożonym złącza i w obszarach neutralnych prowadzi do modelu dwu-diodowego, w którym całkowity prąd płynący przez oświetlone złącze wyraża się następującym wzorem:

$$I = I_{sc} - I_{s1} \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) - I_{s2} \left(e^{\frac{qV}{2kT}} - 1 \right) , \quad (142)$$

gdzie w skład prądu zwarcia I_{sc} wchodzi prądy zwarcia z obydwu obszarów neutralnych złącza oraz z obszaru zubożonego, drugi człon stanowi prąd dyfuzyjny zaś trzeci – prąd rekombinacji na centrach pułpkowych w obszarze zubożonym złącza. Jeśli dodatkowo uwzględni się oporność szeregową oraz prądy upływu poprzez wprowadzenie oporności upływu, to równanie dla modelu dwudiodowego ma postać:

$$I = I_{sc} - I_{s1} \left(e^{\frac{qV + IR_s}{kT}} - 1 \right) - I_{s2} \left(e^{\frac{qV + IR_s}{2kT}} - 1 \right) - \frac{V + IR_s}{R_{sh}} . \quad (143)$$

Na rys. 69 przedstawiono schemat zastępczy baterii odpowiadający modelowi dwudiodowemu.



Rys. 69. Schemat elektryczny baterii słonecznej według modelu dwudiodowego



21.6 Wpływ temperatury na pracę baterii

Można pokazać, że prądy nasycenia I_{s1} i I_{s2} są głównie określone przez koncentracje samoistną:

$$I_{s1} \propto n_i^2 \quad I_{s2} \propto n_i \quad (144)$$

Ponieważ koncentracja samoistna zależy wykładniczo od temperatury (por. wzór (50)) to wraz ze wzrostem temperatury prądy ciemne rosną i napięcie rozwarcia maleje. Ponadto przerwa wzbroniona również maleje ze wzrostem temperatury co powoduje również wzrost prądu ciemnego. Można pokazać, że zależność napięcia rozwarcia od temperatury wyraża się wzorem:

$$V_{oc}(T) = \frac{E_g(0)}{q} - \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{BT^\zeta}{I_{sc}}\right) \quad (145)$$

Jak wynika z powyższego wzoru, V_{oc} maleje liniowo wraz ze wzrostem temperatury.

21.7 Koncentracja światła

Praca baterii w świetle skupionym jest pożądana ze względów ekonomicznych. W świetle skupionym ilość baterii może być mniejsza, za to można zastosować droższe baterie ale o większej wydajności. Ponadto wydajność baterii pracującej w świetle skupionym rośnie. Jeśli założyć, że światło zostanie skupione x razy, to tyle samo razy wzrośnie prąd zwarcia. Podstawiając większy prąd zwarcia do wzoru na wydajność baterii (138) otrzymujemy:

$$\eta = \frac{FF^{xsuns} V_{oc}^{xsuns} I_{sc}^{xsuns}}{P_{in}^{xsuns}} = \frac{FF^{xsuns} V_{oc}^{xsuns} x I_{sc}^{1sun}}{x P_{in}^{1sun}} = \frac{FF^{xsuns} V_{oc}^{xsuns} I_{sc}^{1sun}}{P_{in}^{1sun}} \quad (146)$$

Z równania (134) mamy:

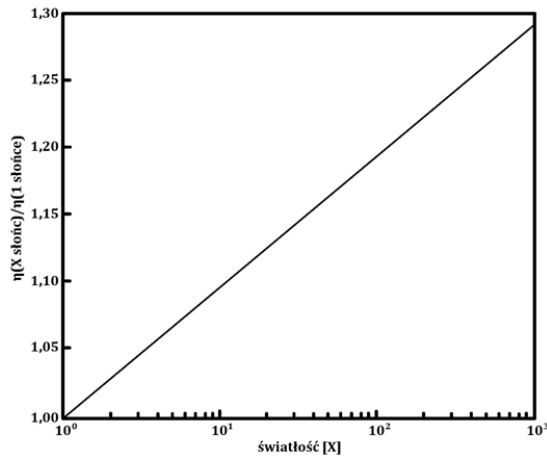


$$V_{oc}^{xsuns} = V_{oc}^{1sun} + \frac{kT}{q} \ln X, \quad (147)$$

które podstawione do równania (146) skutkuje w:

$$\eta^{xsuns} = \eta^{1sun} \left(\frac{FF^{xsuns}}{FF^{1sun}} \right) \left(1 + \frac{\frac{kT}{q}}{V_{oc}^{1sun}} \ln x \right). \quad (148)$$

Na rys. 70 przedstawiono zależność względnej wydajności baterii oświetlonej światłem skoncentrowanym od współczynnika x . Oczywiście należy pamiętać, że baterie oświetlane światłem skoncentrowanym muszą być chłodzone, bo duża intensywność światła powoduje wzrost temperatury i spadek wydajności baterii.



Rys.70. Względna wydajność baterii oświetlonej światłem skoncentrowanym od współczynnika x [5]



21.8 Warstwy antyrefleksyjne

Krzem odbija ok. 30% padającego promieniowania w najbardziej użytecznym zakresie tzn. 350nm-1100nm. Jeśli natomiast warstwa krzemu jest pokryta cienką warstwą tlenku krzemu (SiO i SiO_2) to dla niektórych długości fal odbicie spada do ok. 10%. Pokrycie warstwą TiO_2 , Al_2O_3 lub Ta_2O_5 skutkuje w zmniejszeniu współczynnika odbicia do ok. 3%. Pokrycie warstwami tlenków krzemu uzyskuje się m.in. metodą wygrzewania zaś innymi tlenkami przy pomocy takich metod jak parowanie, rozpylanie katodowe i techniki zol-żelowe. Można pokazać, że najmniejszy współczynnik odbicia uzyska się, jeśli zostanie spełniony warunek [5]:

$$n_{ARC}^2 = \sqrt{n_0 n} \quad , \quad (149)$$

gdzie n_{ARC} jest współczynnikiem załamania warstwy antyrefleksyjnej, n_0 - współczynnikiem załamania ośrodka zaś n - współczynnikiem załamania podłoża. Ponieważ współczynnik załamania dla krzemu zależy od długości fali, to warstwy antyrefleksyjne są projektowane tak, aby warunek (148) był spełniony dla długości fali odpowiadającej maksimum zdolności emisyjnej Słońca, tj. 600nm. Warstwy antyrefleksyjne z tlenku krzemu odbijają więcej światła ultrafioletowego i niebieskiego niż czerwonego, dlatego mają niebieskie zabarwienie.



Literatura

1. J.Hennel *Podstawy elektroniki półprzewodnikowej* wyd. WNT Warszawa 1995
2. Ben G.Streetman, Sanjay Banerjee *Solid states electronics* wyd. Prentice Hall 2000
3. P.Y. Yu, Manuel Cardona wyd. *Springer Verlag Berlin 2010*
4. *Handbook of photovoltaic science and engineering*, wyd. J.Wiley @Sons 2003
5. Greg P.Smestad *Optoelectronics of solar cells* wyd. SPIE Press 2002
6. Z. M. Jarzębski, *Energia słoneczna: konwersja fotowoltaiczna*, wyd. PWN, 1990
- 7.M.Sze, Kwok K. Ng *Physics of semiconductor devices*, J.Wiley @Sons 2006.