

Materijali koje nazivamo poluvodičima

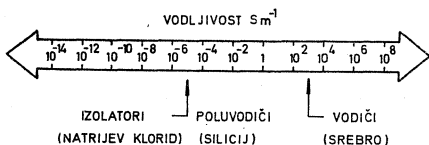
dr ZVONIMIR OGORELEC, Zagreb

Ovaj tekst je prvi iz serije od tri članka o poluvodičima i njihovoj tehnologiji. Serija će obuhvatiti osnove fizike poluvodiča zatim tehnologiju i princip rada »diskretnih« poluvodičkih elektroničkih komponenti te, na kraju, pripremanje i rad poluvodičkih integriranih sklopova. Započnimo ovaj prvi članak najprirodnijim pitanjem

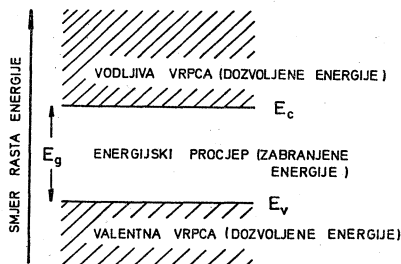
1. Što su poluvodiči?

Vjerojatno najstariji i najkraći odgovor na to pitanje glasi: poluvodiči su takvi materijali čija je sposobnost vođenja električne struje negdje između dobrih vodiča - metala i loših vodiča - izolatora. Budući da se sposobnost vođenja struje ili, kako još kažemo, sposobnost prijenosa naboja može izraziti električnom vodljivošću (mjeri se u simensima po metru, Sm^{-1}), imamo i jednostavnu kvantitativnu mjeru za izražavanje pojma poluvodljivosti. Uobičajilo se tako da sve tvari s vodljivošću manjom od 10^{-5}Sm^{-1} nazivamo izolatorima, a sve tvari s vodljivošću većom od 10^3Sm^{-1} vodičima (sl. 1). U široko područje između tih graničnih vrijednosti smjestilo se ogromno mnoštvo materijala sa zajedničkim imenom poluvodiči. Oni, dakle, struju ne vode ni dobro ni loše, vode je »poludobro« ili »poluloše«, pa su zato i dobili takav naziv. Neki istraživači sugerirali su da bi još bolji naziv bio - poluizolatori. Opravdanje za tu sugestiju navest ćemo kasnije.

Klasifikacijom materijala prema veličini vodljivosti dobili smo, na žalost, samo naizgled točnu i pouzdanu mjeru. Ona, u stvari, nije ni sasvim točna ni dovoljna. Iako se metali, na primjer, suštinski razlikuju od poluvodiča, vodljivosti im se mogu i preklopiti. Fiksna granica između poluvodiča i izolatora nema također dubljeg opravdanja. Ona je, zapravo, još proizvoljnija, jer se te dvije vrste materijala bitno ni ne razlikuju. Da bismo dali jasniji odgovor na pitanje što su to poluvodiči potrebni su nam mnogo točniji i stroži kriteriji. Oni moraju uzeti u obzir ne toliko samu veličinu vodljivosti koliko njenu ovisnost o raznim vanjskim parametrima, o temperaturi, primjerice, ili o čistoći samog materijala.



Sl. 1. Klasifikacija materijala prema veličini vodljivosti



Sl. 2. Zonski model poluvodiča

Prije svega treba ustvrditi da je električna vodljivost sastavljena veličina i da se u najjednostavnijem slučaju daje izraziti formulom $\sigma = ne\mu_e$. Pretpostavljeno je, dakle, da se naboj kroz kristal prenosi samo jednom vrstom čestica (nosilaca naboja). Ako su to elektroni, onda n označava njihovu koncentraciju (broj elektrona u kubnom metru, m^{-3}), μ_e njihovu pokretljivost (brzinu u električnom polju jedinične jakosti, $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), a e naboj elektrona (kuloni). Želimo li sada saznati kako o vanjskim parametrima ovisi vodljivost nekog materijala, moramo najprije saznati kako o njima ovise sastavne veličine: koncentracija nosilaca naboja i njihova pokretljivost.

Do odgovora na prvi dio pitanja doći ćemo ako pažljivo razmotrimo kakve energije imaju elektroni u kristalima i kao na njih utječe električno polje priključeno na kristal. Razmatranje će nas, kažimo to unaprijed, dovesti do veoma važnog i općenitog zaključka da u vodljivosti mogu sudjelovati samo oni elektroni kojima vanjsko električno polje (preko električnih sila) može dati dodatni, »po volji malen« prirast energije. Ako to iz bilo kojeg razloga nije moguće, nema usmjerenog gibanja elektrona kroz kristal, pa nema ni električne vodljivosti. Da li elektroni mogu od polja primiti takvu sitnu porciju energije i kada je mogu primiti, suštinska su pitanja pri definiciji metala, poluvodiča i izolatora. Što je to poluvodič saznat ćemo tok onda kad kad saznamo kako su elektroni u tom materijalu raspodijeljeni po energijama.

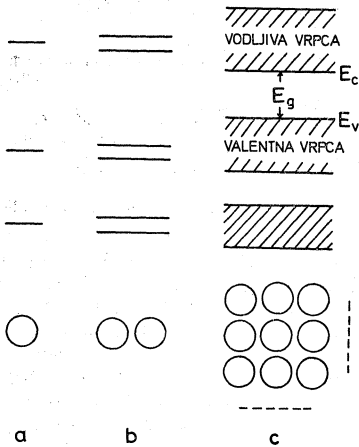
2. Zonski model poluvodiča

Kvantna teorija čvrstih tijela uči nas da energija elektrona u svim kristalima, pa i u kristalima poluvodiča ne mogu biti bilo koje. Postoje za elektron dozvoljene i zabranjene energije. Uobičajilo se da skupove dozvoljenih energija nazivamo energijskim vrpčama ili zonama. Područje najviših dozvoljenih energija (prije ionizacije ili prije nego što elektron napusti kristal) naziva se vodljivom

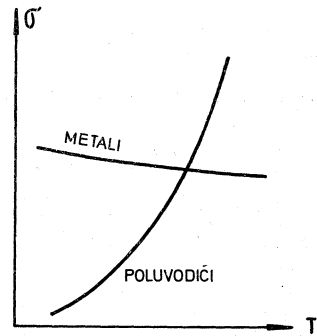
vrpcom, a područje neposredno ispod vodljive vrpce - valentnom vrpcom. Između obje zone nalazi se kod kristala poluvodiča i izolatora relativno širok procjep energija zabranjenih za elektrone. Širina E_g tog procjepa ($E_g = E_c - E_v$ na sl. 2) različita je za različite materijale i predstavlja njihovu bitnu karakteristiku. U svom osnovnom stanju, bez vanjske pobude, svi se elektroni nalaze u valentnoj zoni. Vodljiva zona potpuno je prazna. Ako je vanjska pobuda takva da može elektronima dati porciju energije od minimalno E_g , elektroni će preskakati procjep energija i zauzimati stanja u vodljivoj vrpci. Prestane li vanjska pobuda, elektroni će se vratiti u valentnu vrpce. Prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu zonu naziva se ekscitacija, a obrnuti prijelaz - rekombinacija. Upravo na tim prijelazima, kao i na ponašanju elektrona u obje vrpce osnivaju se bitna svojstva poluvodiča.

3. Formiranje energijskih vrpca

U prethodnom smo poglavlju iznijeli samo tvrdnje i činjenice. Sada ćemo pogledati kako se došlo do zaključaka o postojanju energijskih vrpca. Najjednostavniji put do njih vodi preko jednog zamišljenog eksperimenta. U njemu se promatra što se zbiva s energijskim nivoima velikog mnoštva atoma kad se oni približuju s beskonačnih međusobnih udaljenosti na takve razmake kakve imaju u kristalu poluvodiča. Svaki pojedini atom, uči nas atomska fizika, ima strogo određene nivoe dozvoljenih energija odijeljene širokim procjepima zabranjenih energija (sl. 3a). To vrijedi, naravno, samo ako je svaki atom uistinu odijeljen i ako se ne nalazi ni u kakvom međudjelovanju s nekim drugim atomima. Kad se, međutim, atomi približe na tako male udaljenosti da međudjelovanje postoji, energijski nivoui doživjet će promjene. Ako se, na primjer, približe dva atoma, svaki njihov energijski nivo rascijepit će se na dva nivoa i oba će se nalaziti vrlo blizu prvotnog jednostrukog nivoa (sl. 3b). Ako se približuje veliko mnoštvo atoma da bi u tom približavanju formirali kristal poluvodiča, prvotno jednostruki nivo cijepa se u čitavu vrpce energija (sl. 3c). Što je više atoma, to je i broj nivoa u stvorenoj vrpci veći. Budući da se jedan mol kristala sastoji od približno 10^{23} atoma, vrpca realnog kristala ima isto toliko nivoa. Kako se pokazalo, nadalje, da širina formiranih vrpca iznosi u grubom 1 eV, razmak pojedinih nivoa iznosi oko 10^{-23} eV. To je nezamislivo mala vrijednost, pa se vrpce dozvoljenih energija mogu smatrati kontinuiranim. Za fiziku poluvodiča nisu zanimljivije sve energijske vrpce. Nju zanima samo najviša vrpca, koju smo nazvali vodljivom, i vrpca ispod nje, koju smo nazvali valentnom.



Sl. 3. Formiranje energijskih vrpca



Sl. 4. Temperaturna ovisnost električne vodljivosti metala i poluvodiča

4. Termička ekscitacija elektrona

Razmotrimo sada malo detaljnije pobuđenja elektrona iz valentne u vodljivu zonu. Premda to pobuđivanje može nastati na različite načine, mi ćemo se osvrnuti samo na najvažniji proces - na ekscitaciju termičkim tiranjem kristalne rešetke. Podimo od poluvodiča ohlađenog do apsolutne nule. Na toj temperaturi kristalna rešetka poluvodiča miruje, kemijske veze između atoma u kristalu su neprekinute, a elektronski sistem nalazi se u svom osnovnom stanju. U energijskom smislu to znači da valentni elektroni, koji grade kemijsku vezu, zauzimaju stanja u valentnoj vrpci. Njihovu raspodjelu po energijama regulira Paulijev princip, što znači da se na svaki energijski nivo u vrpci može smjestiti $2g$ elektrona (g je broj koji ovisi o tome iz kojeg se atomskog nivoa formirala vrpca.

Za s-nivoje $g = 1$, za p-nivoje $g = 3$ itd). Ako se radi o kristalu poluvodiča s N atoma i N energijskih nivoa u vrpici, onda u njemu ima pravo $2gN$ valentnih elektrona, pa je valentna vrpca na apsolutnoj nuli potpuno ispunjena. U vodljivoj vrpici nema ni jednog elektrona.

Postoji li električna vodljivost u tim uvjetima? Ako se prisjetimo zaključka da vodljivost postoji samo onda kad električno polje može dati elektronima »po volji malu« porciju energije, ustvrdit ćemo odmah da vodljivosti u tim uvjetima nema. Minimalna energija pobuđenja iznosi, naime, E_g , a ona je kod poluvodiča reda veličine 1 eV. Tako veliku porciju energije elektron ne može primiti od polja: svaki poluvodič ponaša se na apsolutnoj nuli kao - izolator.

Sasvim je druga situacija na temperaturama iznad -273°C . Kristalna rešetka na tim temperaturama titra, nalazi se u međudjelovanju s elektronskim sistemom i može pobuditi elektron s energijama čak i višim od E_g . Elektroni zato preskaču u vodljivu zonu i mijenjaju svoje ponašanje. U vodljivoj zoni stoji im na raspolaganju velik broj vrlo gustih energijskih nivoa (vrpce su, sjetimo se, gotovo kontinuirane), pa im električno polje može posve sigurno dati »po volji malen« prirast energije. Svi elektroni prebačeni u vodljivu zonu sposobni su stoga prenositi naboj i tako sudjelovati u električnoj vodljivosti. Njih obično nazivamo »slobodnim« elektronima. Koliko će ih biti, tj. kolika će biti njihova koncentracija n (u ravnoteži između ekscitacije i rekombinacije), ovisi o širini procjepa E_g i o temperaturi. Koncentracija »slobodnih« elektrona viša je na višim temperaturama i viša je kod poluvodiča s užim procjepom E_g . Taj zakon porasta koncentracije s temperaturom je eksponencijalan. Budući da su n i σ proporcionalne veličine, slična zakonitost vrijedi i za električnu vodljivost poluvodiča. Upravo ta zakonitost oštro dijeli poluvodiče od metala, jer vodljivost ovih posljednjih pada s porastom temperature (sl. 4). Razlika poluvodiča i izolatora, međutim, nije tako oštra i svodi se samo na pitanje širine energijskog procjepa E_g . Ako je on toliko širok (širi, recimo, 2—3 eV) da na sobnoj temperaturi ima u vodljivoj zoni premalo elektrona da bi se detektirala iole mjerljiva vodljivost, materijal smatramo izolatorom. Ako je, pak, procjep toliko uzak da već na sobnoj temperaturi ima dovoljno »slobodnih« elektrona za mjerljivu vodljivost, materijal smatramo - poluvodičem. Otud i dolazi ona sugestija da bi poluvodiče bilo bolje nazivati poluizolatorima.

5. Šupljine

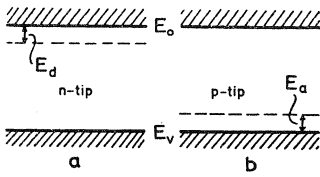
Našu pažnju do sada usmjerili smo samo na zbivanja u vodljivoj vrpici. No, za električnu vodljivost poluvodiča jednako je važno i ono što se zbiva u valentnoj zoni. Svaki elektron, naime, koji u procesu ekscitacije preskoči u vodljivu zonu, ostavlja iza sebe prazno mjesto na nekom energijskom nivou valentne zone. To prazno mjesto nazivamo šupljinom. Dakako, u tu šupljinu može uskočiti neki drugi elektron valentne zone, što će izazvati pomicanje šupljine. Smjer toga pomaka suprotan je smjeru pomaka elektrona. Odmah se vidi da je usmjereno gibanje elektrona valentne zone potpuno ekeivalentno usmjerenom gibanju šupljina u toj zoni. Šupljine se ponašaju kao nosioci naboja pozitivnog predznaka. Vodljivost poluvodiča ima zato dva dijela. Jedan se odnosi na gibanje elektrona u vodljivoj zoni i izražava se već poznatim članom $ne\mu_e$. Drugi dio odnosi se na gibanje elektrona u valentnoj zoni. Njega opisujemo gibanjem šupljina i izražavamo članom $p e\mu_h$ u kojem p označava koncentraciju šupljina, a μ_h njihovu pokretljivost. Ukupna vodljivost dana je sumom tih članova: $\sigma = ne\mu_e + pe\mu_h$. U poluvodičima koje smo do sada opisivali, svakom elektronu vodljive vrpce odgovarala je jedna šupljina u valentnoj vrpici. Koncentracije obje vrste nosilaca naboja bile su jednake: $n = p$. Takvi poluvodiči nazivaju se vlastiti ili intrinzični poluvodiči.

6. Utjecaj primjesa

Jednakost koncentracija elektrona i šupljina vrijedila bi samo onda kad bi kristal poluvodiča bio savršene građe i kad u njemu ne bi bilo nikakvih primjesnih atoma. Takav poluvodič, zapravo, ne postoji, a kad bi i postojao, ne bi nam bio od velike koristi. Vrijednost poluvodiča u primjeni upravo je u tome što se njihova svojstva mogu uvelike mijenjati pažljivo kontroliranim primjesama. Obično se koriste dvije vrste primjesa: donori i akseptori. Donor je takav primjesni atom koji u svojoj elektronskoj strukturi ima jedan valentni elektron više od atoma u kristalnoj rešetki poluvodiča (na primjer, fosforni atom u siliciju). Elektron u višku ne može sudjelovati u kemijskoj vezi sa susjednim atomima i vrlo je slabo vezan za svoj originalni atom (energija vezanja E_d je reda veličine 0,01 eV). On se zato lakše ekscitira i već je na relativno niskim temperaturama prebačen u vodljivu vrpicu. Taj elektron nema odgovarajuće šupljine u valentnoj zoni, pa je koncentracija elektrona veća od koncentracije šupljina: $n > p$. Poluvodič je n -tipa.

Posve suprotni efekt izaziva akseptorska primjesa (na primjer, bor u siliciju). Atom takve primjese ima u svojoj elektronskoj strukturi jedan elektron manje od atoma poluvodiča i ne može s njima izgraditi kompletnu kemijsku vezu. Takvu nekompletnu vezu ili, još točnije, manjkajući elektron, već smo nazvali - šupljinom. Ona je vrlo slabo vezana za određeno mjesto u kristalu

(red veličine energije vezanja E_a je 0,01 eV), lako se pobuđuje i giba su valentnoj zoni. Očito je da takva šupljina nema odgovarajući elektron u vodljivoj vrpici, pa je koncentracija šupljina veća od koncentracije elektrona: $p > n$. Poluvodič je p -tipa.



Sl. 5. Zonski model poluvodiča n -tipa i p -tipa

Dodavanje primjesa poluvodičima ili, kako se to kaže, dopiranje poluvodiča mijenja i njihovu zonsku sliku. Unutar procjepa energija, koji je kod intrinzičnog poluvodiča bio prazan, javljaju se dozvoljena stanja. Ona se pri malim koncentracijama donora i akceptora prikazuju energijskim nivoima. Tako kod n -tipa poluvodiča imamo donorski nivo odmaknut za $E_d \approx 0,01$ eV od dna vodljive vrpce (sl. 5a). Slično se kod p -tipa poluvodiča javlja akceptorski energijski nivo udaljen za $E_a \approx 0,01$ eV od vrha valentne zone (sl. 5b). U drugom članku ove serije vidjet ćemo kakva je uloga dopiranja poluvodiča u procesu proizvodnje poluvodičkih elektroničkih elemenata.

7. Pokretljivost nosilaca naboja

Da bismo opisali i drugu veličinu u električnoj vodljivosti - pokretljivost nosilaca naboja - moramo se pozabaviti pitanjem što se zbiva s nosiocima koji su već pobuđeni u odgovarajuću energijsku vrpicu. Oni su se otkinuli iz atomnih veza, lutaju kroz kristal i u stalnom su međudjelovanju s titrajućom kristalnom rešetkom, s ioniziranim atomima primjesa i s ostalim defektima u kristalima. Posljedica tog međudjelovanja jest - kaotično gibanje elektrona i šupljina. Kad bismo mogli pratiti njihov put, vidjeli bismo vrlo kompliciranu, izlomljenu krivulju. Obično kažemo da se nosioci naboja na svom putu kroz kristal raspršuju. U vanjskom električnom polju tom se kaotičnom gibanju pridružuje dodatno gibanje u smjeru polja. Srednja brzina tog usmjerenog gibanja podijeljena s jakošću električnog polja definira se kao pokretljivost nosilaca naboja. Ona, naravno, ovisi intenzitetu raspršenja i to je manja što je ono intenzivnije. Očekujemo zato da će se pokretljivost smanjivati i s porastom temperature (jer je tada titranje rešetke jače) i s porastom koncentracije defekata (jer je tada rešetka neuređenija). Proračuni i mjerenja pokazali su da se pokretljivosti smanjuju s porastom apsolutne temperature T po jednostavnom eksponentnom zakonu: $\mu_e \sim T^{-a}$ i $\mu_h \sim T^{-b}$. Vrijednosti eksponenata a i b blizu su vrijednosti 1,5. Budući da je temperaturni porast koncentracije nosilaca naboja mnogo, mnogo jači od pada njihove pokretljivosti, vodljivost poluvodiča ipak raste s temperaturom.

8. Kristalokemijski pristup poluvodičima

Načinom koji smo opisali kvantna je teorija dala jasan odgovor na pitanje što su to poluvodiči. Ipak, još uvijek ne bismo znali odgovoriti na pitanje koji su to, zapravo, kristali. Priroda, naime, nudi ogroman izbor različitih vrsta materijala te se već odavna pokazala potreba za nekim dodatnim kriterijem poluvodljivosti. U grubom, svi se kristali mogu podijeliti u četiri grupe: metali, ionski kristali, kovalentni kristali i molekularni kristali. Te »čiste« i relativno rijetke tipove kristala nadopunjuje mnoštvo onih u kojima kemijska veza ima »miješani« karakter. Kristalokemijski kriteriji poluvodljivosti baziraju se upravo na karakteru kemijske veze u kristalima. Ti kriteriji najprije odbacuju - metale. Oni su kao potencijalni kandidati odbačeni već i samom klasifikacijom prema veličini vodljivosti. Ipak, odbacuje ih u prvom redu posve drugačija zonska slika. Njihova vodljiva vrpca, naime, u svim je uvjetima samo djelomično popunjena elektronima. Procjep energija ne postoji, pa su elektroni u svim uvjetima sposobni prenositi naboj. Osim te iznimke, poluvodiči se mogu sreći u svim ostalim vrstama kristala. Detaljnija su ispitivanja pokazala da je svojstvo poluvodljivosti vezano u prvom redu uz kovalentne i pretežno kovalentne kristale. Osvrnemo li se najprije na elementarne poluvodiče, naći ćemo ih u IVB grupi periodnog sustava elemenata i na desno od nje: C (dijamant), Si, Ge, Sn, P, As, Sb, S, Se, Te, I. Dakako, neki od njih, ovisno o primjesama i kritikalnom stanju, graniče ili s metalima ili s izolatorima. Osim toga, nemaju svi podjednako značenje u primjeni. Kasnije ćemo vidjeti da se najviše koristi silicij.

Dok elementarnih poluvodiča ima relativno malo, grupa poluvodičkih spojeva neusporedivo je brojnija. Točnije rečeno, njih još nitko nije pobrojao. Kao što smo već ustvrdili, valja ih tražiti među spojevima s pretežno kovalentnom kemijskom vezom. Čisto ionski i čisto molekularni kristali pretežno su izolatori. Najistraženiji poluvodički spojevi svakako su oni između IIIB i VB grupe periodnog sustava elemenata: InSb, GaAs, GaP itd. Neki od njih danas su gotovo nezamjenjivi u primjeni. Poluvodička svojstva karakteristična su i za grupu spojeva između IIB i VIB elemenata: CdS, ZnSe, HgTe, CdTe itd. Za razliku od IIIB—VB spojeva, to su poluvodiči šireg energijskog procjepa i većeg učešća ionske kemijske veze. Ipak, njihova fotoelektrična i termoelektrična svojstva pružaju mogućnost za brojne praktične primjene. Na kraju, u grupi IB—VIIB spojeva, poluvodiči su već iznimka. Njene članove smatramo ionskim kristalima. Mogući su, dakako, i spojevi između

elementa nesimetrično raspoređenih oko IVB grupe, a i takvi koji sadrže više od dvije komponente. Općenito se može reći da su takvi spojevi mnogo slabije istraženi.

Ovaj kratki pregled poluvodičkih materijala ne bi bio potpun kad bismo propustili spomenuti elemente i spojeve koji se ne javljaju kao kristali. Ti neuređeni, amorfni ili staklasti poluvodiči pokazuju katkad znatne prednosti pred kristaliničnim materijalima. Dobar primjer jest amorfni silicij iz kojeg se mogu pripremiti do sada najjeftinije strukture za fotonaponsku konverziju Sunčeve energije (solarne ćelije). Najnovijim poluvodičkim materijalima treba ipak smatrati tzv. poliacetilene, $(CH)_x$. Njihova se vodljivost može dopiranjem mijenjati u tako širokom intervalu da prekrivaju gotovo čitavo područje izolatora, poluvodiča i metala. Početni eksperimenti ulijevaju nadu da bi ti materijali mogli biti od velike praktične koristi. Budućnost će pokazati koliko su te nade opravdane.

Literatura

1. P. S. Kireev: Fizika poluprovodnikov, Izdateljstvo »Visšaja škola«, Moskva 1969.
2. Z. Ogorelec: Električna vodljivost kristala, Matematičko-fizički list **16** (1965—66) 103.
3. Z. Ogorelec: Switching efekt, Matematičko-fizički list **25** (1974—75) 63.
4. Z. Ogorelec: Amorfni poluvodiči, Elektrotehnika **19** (1976) 247.
5. M. Ozaki et al: Junction Formation With Pure and Doped Polyacetylene, Appl. Phys. Lett. **35** (1979) 83.