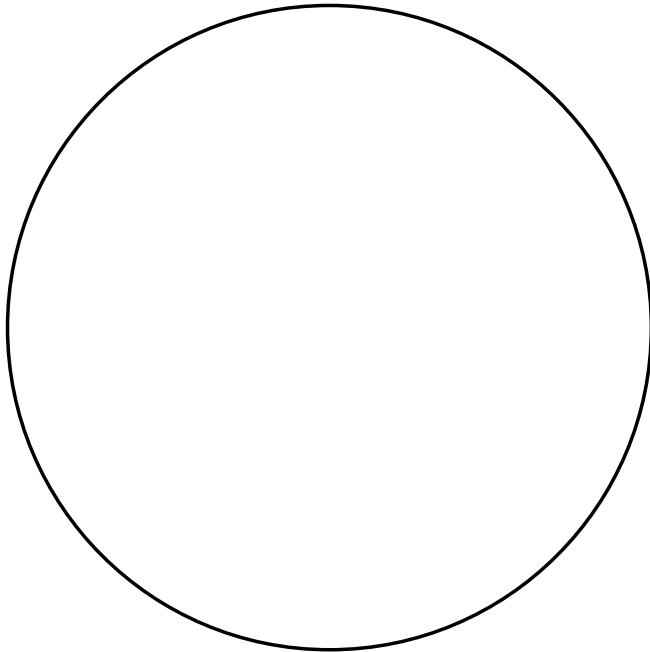


1. Puolijohdekiteiden kasvatus

Aineiden ominaisuuksien perusta on niiden atomaarisessa rakenteessa, siinä kuinka elektronit sitovat atomeja toisiinsa sekä siinä kuinka atomit ja elektronit voivat liikkua aineessa.

Metallit, puolijohdeet ja useat eristeet ovat kiteisiä kiinteitä aineita, jolloin niillä on säännönmukainen jaksollinen atomijärjestys. Aineen kiderakenteella on hyvin merkittävä vaikutus sen ominaisuuksiin.



1.1. PUOLIJOHDEMATERIAALIT

Puolijohdeiden johtavuus vaihtelee riippuen lämpötilasta, seostuksesta ja joistakin ulkoisista tekijöistä (esim. valaistus).

Yleisesti aineiden johtavuus (tai resistiivisyys) riippuu varauksenkuljettajien määrästä (tai tiheydestä) ja niiden liikkuvuudesta.

Varauksenkuljettajien tiheys

Resistiivisyys

metallit puolimetallit puolijohdeet eristeet

Alkuainepuolijohdeita ovat pääasiassa ryhmän IV aineet Si, Ge (ja C), ja *binäärisiä yhdistepuolijohdeita* III–V-, II–VI- ja IV–IV-yhdisteet. *Ternäärisillä* ja *kvaternäärisillä* yhdisteillä voidaan saada puolijohdeille haluttuja ominaisuuksia.

II III IV V VI

Alkuaine-pj. IV–IV III–V II–VI

Puolijosteissa kuten eristeissäkin on miehittyjen ja miehittämättömien sallittujen elektronitilojen välillä kielletty *energiarako* E_g (myös energia-aukko, engl. bandgap). Energiaraon yli tapahtuvan transition energia emittoituu tai absorboituu fotonina, jonka aallonpituus on λ .
Siten

$$E_g = hc / \lambda.$$

Huom! $(E / \text{eV}) (\lambda / \mu\text{m}) = 1.24$.

Yhdistepuolijosteiden seossuhteiden valinnan lisäksi puolijosteiden ominaisuuksia voidaan säätää myös *seostamalla* (engl. doping) hyvin pieniä määriä valittuja alkuaineita. Tällöin näitä aineita sanotaan *epäpuhtauksiksi* (engl. impurity).

1.2. KIDEHILAT (engl. crystal lattice)

1.2.1. Periodiset rakenteet

Kiteen atomit ovat asettuneet paikoilleen *jaksollisesti* riveihin, jonoihin ja kerroksiin. Kiteessä aineen *atomit ovat järjestyneet jaksollisesti kaikissa suunnissa*. Sen sijaan *amorfisen* aineen (engl. amorphous) atomeilla ei ole pitkän kantaman järjestystä. Tällaisia aineita ovat mm. lasit, tyypillisesti esim. SiO_2 . Monikiteinen aine (engl. polycrystalline) taas koostuu *rakeista* (engl. grain), joissa on kiderakenne, mutta rakeilla ei ole säännönmukaista järjestystä. *Erilliskiteeksi* (engl. single crystal) sanotaan makroskooppisen kokoista kidettä. Si- ja GaAs-kiekot ovat suuria erilliskiteitä.

Käytännössä kiteissä on aina *kidevikoja* (eli kidevirheitä, engl. defect). Niitä voidaan käyttää myös säätämään materiaalin ominaisuudet halutuiksi.

Kiteen atomien järjestys, *hila* (engl. crystal lattice), saadaan toistamalla jaksollisesti ns. *yksikkökoppia* (engl. unit cell). Yksikkökoppi määrittelee *kanta-vektorit* \mathbf{a} , \mathbf{b} ja \mathbf{c} ja niiden kokonaislukuiset yhdistelmät ovat *translaatiovektoreita*

$$\mathbf{r} = p \mathbf{a} + q \mathbf{b} + s \mathbf{c}, \quad (1-1)$$

jotka määrittelevät *hilapistee*t (engl. lattice point).

Yksikkökoppi ei ole yksikäsitteinen, vaan se voidaan valita usealla eri tavalla. Pienin yksikkökoppi on *alkeiskoppi* (engl. primitive cell).

1.2.2. Kuutiolliset hilat

Tavallisimmat ja tärkeimmät rakenteet ovat kuutiolliset hilat:

- *yksinkertainen kuutiollinen* (sc)
- *tilakeskeinen kuutiollinen* (bcc)
- *pintakeskeinen kuutiollinen* (fcc)

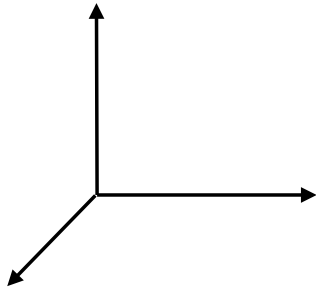
Yksikkökopin särmän pituutta sanotaan *hilavakioksi* a (engl. lattice constant).

Fcc-rakene on ns. *tiivispakkausrakene* (engl. close packed), jonka täyttösuhde on suurin mahdollinen, 74 % ($= \pi\sqrt{2} / 6$). Se on tavallinen metalleilla. Myös heksagoninen tiivispakkausrakene (engl. hexagonal close packed (hcp)) on tavallinen metalleilla.

1.2.3. Kidetasot ja -suunnat

Kiteen atomien muodostama tietty taso voidaan ilmaista ns. Millerin indekseillä.

Esim. 1-2



Tavallisimmat tasot ovat

$\{100\}$ =

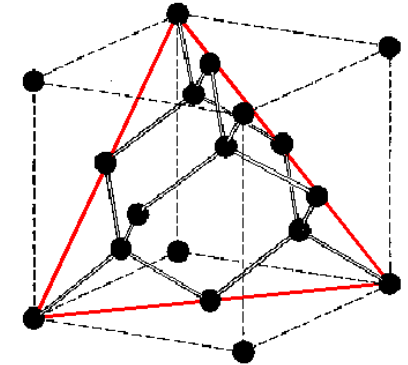
Vektorin $\mathbf{r} = p\mathbf{a} + q\mathbf{b} + s\mathbf{c}$ suunta on $[pqs]$.

$\langle 111 \rangle$ =

Kuutiollisessa hilassa $(hkl) \perp [hkl]$.

1.2.4. Timanttihila

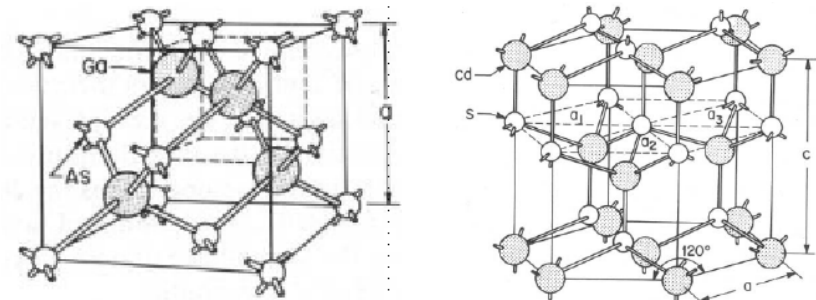
Puolijohdemateriaalien tavallisin kiderakenne on *timanttihila* (engl. diamond lattice) ja sen johdannainen sinkkivälkerakenne (engl. zincblende structure). Timanttihila saadaan asettamalla päällekkäin kaksi fcc-hilaa siten, että toinen on siirretty vektorin $(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}) / 4$ verran ensimmäisen suhteen. *Sinkkivälke-* eli *sfaleriit-* *tirakenne* saadaan, kun em. fcc-hilat ovat eri alkuaineita.



Alkuainepuolijohdeilla on timanttirakenne ja binäärisillä yhdistepuolijohdeilla taas tavallisimmin sinkkivälkerakenne. Joillakin II–VI-yhdistepuolijohdeilla on kuitenkin tavallisimmin *wurtsiittirakenne*. Useat yhdisteet voivat esiintyä molempina rakenteina.

III–V- ja II–VI-yhdisteissä voi olla kahdenlaisia anioneita tai kationeita portaattomasti säädettävissä seossuhteissa.

Esim. $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{N}_{1-y}$, missä $0 \leq x \leq 1$ ja $0 \leq y \leq 1$.



1.3. KITEEN KASVATUS

Puolijohdeteknologiassa tarvitaan suuria ja puhtaita erilliskiteitä. Epäpuhtauksien osuus voidaan saada jopa luokkaan $1:10^{10}$.

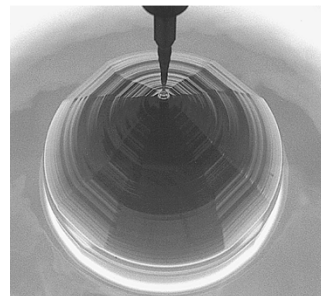
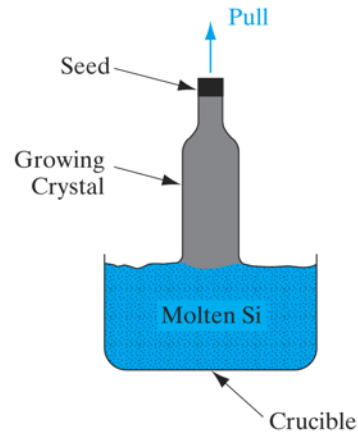
1.3.1. Materiaalit

Tarvittavat alkuaineet saadaan kemiallisesti erottamalla sopivista yhdisteistä. Piikiekkojen valmistamiseen tarvittava Si saadaan piidioksidista, SiO_2 (hiekkä).

1.3.2. Erilliskidetangon kasvatus

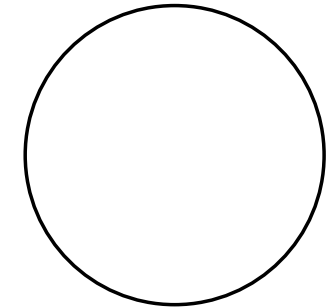
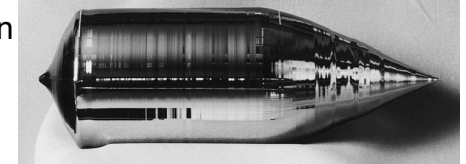
Erilliskiteisten puolijohdekiekkojen valmistamiseksi kasvatetaan sulasta materiaalista ns. *Czochralski-menetelmällä* tankoja (engl. ingot), jotka sitten leikataan kiekkoiksi (engl. wafer).

Yhdistepuolijohdeiden kasvatuksessa tarvitaan menetelmää oikean seossuhteen säilyttämiseksi, esim. "liquid-encapsulated Czochralski method".



1.3.3. Kiekot (engl. wafer)

Kasvatettu tanko prosessoidaan mekaanisesti haluttuihin määrämittoihin ja sahataan alle mm paksuisiksi (esim. $775 \mu\text{m}$) kiekkoiksi. Tankojen kidesuunnat määritetään röntgenkristallografian avulla ja merkitään kiekkoihin viistämällä yksi reuna esim. [110]-tasoa pitkin.



Kiekkojen pinta, tavallisesti (100), käsitellään ja kiillotetaan mekaanisesti ja kemiallisesti.

1.3.4. Seostus (engl. doping)

Kiekkojen seostusta voidaan tehdä jo kasvatusvaiheessa. Tällöin halutun seostuksen saamiseksi on tunnettava ns. *jakautumakerroin*

$$k_d = C_S / C_L, \quad (1-6)$$

missä C_L ja C_S ovat sulan ja kiteytyneen materiaalin epäpuhtauskonsentraatiot.

Jakautumakerroin riippuu materiaaleista ja kasvatusolosuhteista. Esim. fosforille piissä se voi olla tietyissä olosuhteissa 0.35, ks. kirjan esimerkki 1–4.

1.4. EPITAKSIAALINEN KASVATUS

Komponenttien valmistuksen kannalta tärkeimpiä kasvatusmenetelmiä on valmiille kiekolle tapahtuva kasvatus siten, että kiekko toimii "siemenenä" eli mallina kasvavalle kiderakenteelle. Tätä sanotaan *epitaksiaaliseksi kasvatukseksi* (engl. epitaxial growth, epitaxy, suom. epitaksia).

Tällaisia menetelmiä ovat

CVD / VPE

LPE

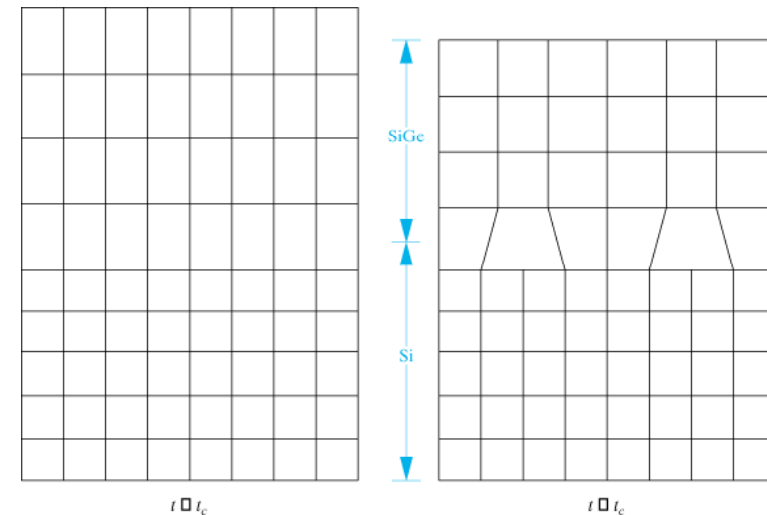
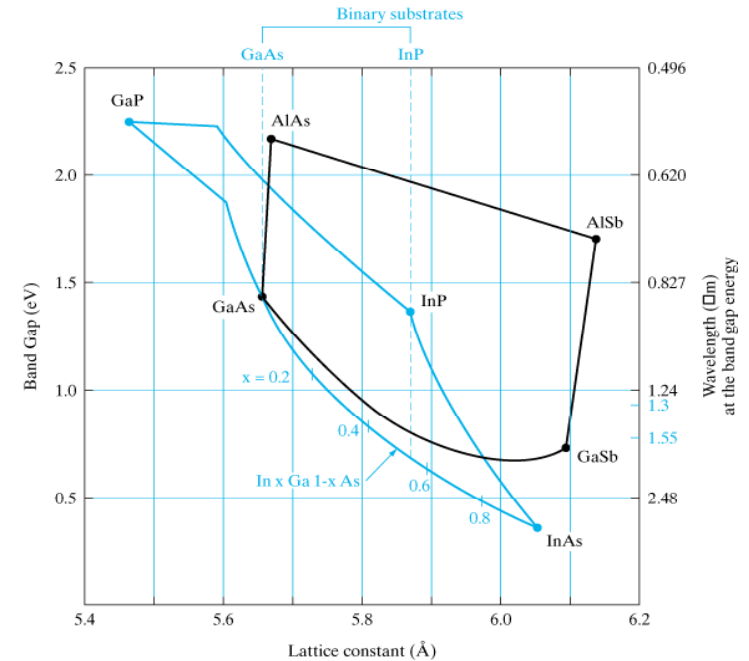
MBE

1.4.1. Hilasovitus

Kun kasvatettava materiaali ja substraatti ovat eri yhdisteitä, on kyseessä *heteroepitaksia* (engl. heteroepitaxy). Tällöin tulee ottaa huomioon näiden materiaalien *hilasovitus* (engl. lattice matching, lattice fit). Valitsemalla yhdisteiden seossuhteet sopivasti saadaan rakenteiden jännitykset ja hilavirheet minimoiduksi, esim. $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ / InP. Ks. kuva 1–13.

Hyvin ohuita kerroksia ($\leq 100 \text{ \AA}$) voidaan kasvattaa myös "epäsovitetuina" (engl. lattice-mismatched), jolloin hallituilla jännityksillä voidaan virittää materiaalien ominaisuuksia. Tällaisia kerroksia sanotaan *pseudomorffiksi* (engl. pseudomorphic). Kun misfit-kerroksen paksuus ylittää kriittisen paksuuden t_c , on seurauksena kidevirheitä (misfit dislocations), joiden "kautta" hilaparametri muuttuu toiseksi.

"Strained-layer superlattice"-rakenteessa (SLS) on vuoroin puristus- ja vetojännityksessä olevia kerroksia.



1.4.2. Kaasufaasiepitaksia (VPE)

Kiteytyminen voidaan saada aikaan myös höyryfaasista sopivista kemiallisista yhdisteistä. Sellainen on mm. paras menetelmä hyvin puhtaan GaAs-yhdisteen kasvattamiseksi.

Lämmitetty Si-substraatti kasvaa tai etsautuu reaktion



seurauksena. Piitä voidaan kasvattaa myös pyrolyttisesti si- laanista reaktioon



perustuen.

"Metal-organic vapor-phase epitaxy" MOVPE- tai OMVPE- menetelmässä käytetään organometallisia kasvatuskaasuja, esim.

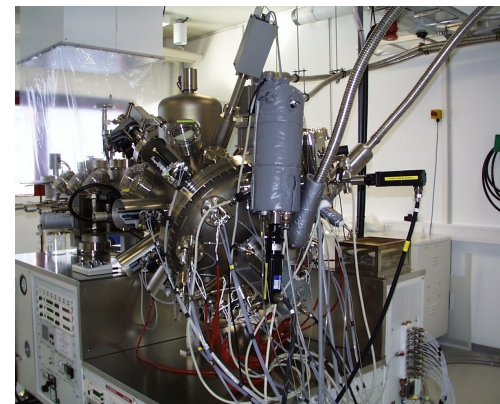
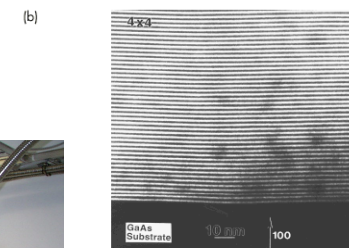
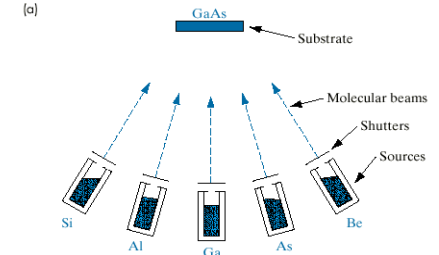
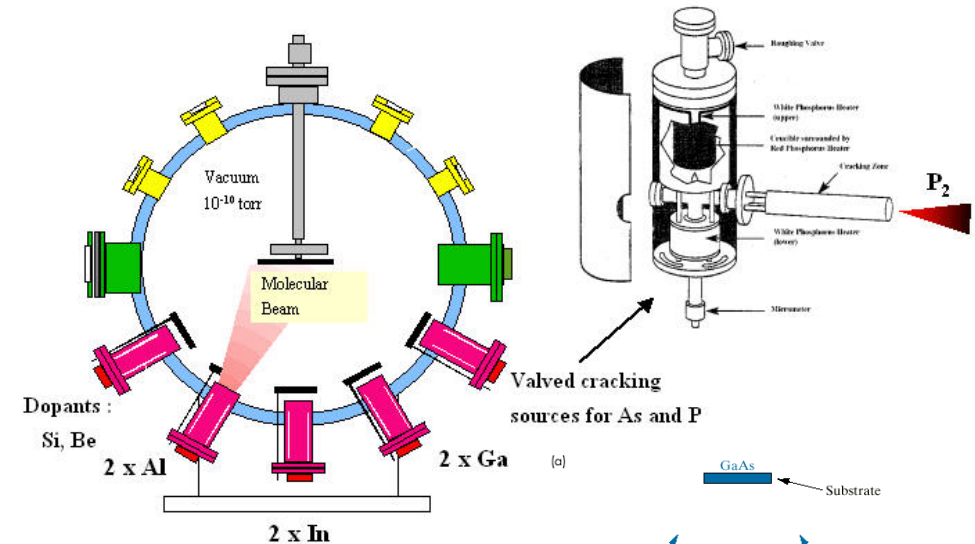


noin 700 °C lämpötilassa.

1.4.3. Molekyylisuihku-epitaksia (MBE)

Molekyylisuihku-epitaksia on kehittyneimpiä "epi-kasvatus- menetelmiä". Siinä kasvatettavan yhdisteen komponentit tuodaan kontrolloidusti atomi- tai molekyylisuihkuina hyvässä tyhjiössä substraatille, johon kasvu tapahtuu.

Tarkasti kontrolloituja seosuhteita saadaan aikaan pienillä kasvunopeuksilla ($\leq 1 \mu\text{m/h}$).



2. Atomit ja elektronit

Kuten jo edellisessä luvussa todettiin **aineiden ominaisuuksien perusta on niiden atomaarisessa rakenteessa** eli siinä **kuinka elektronit sitovat atomeja toisiinsa** sekä siinä **kuinka atomit ja elektronit voivat liikkua aineessa**. Sen vuoksi tarkastellaan seuraavaksi elektronien kvanttiteoriaa, joka on aineen "elektronirakenteen" määrittämisen perusta.

Aloitetaan yksinkertaisimmasta tapauksesta, joka on vety-atomit. Samalla voidaan tutustua myös aineen ja valon vuorovaikutukseen, myös yksinkertaisimmillaan. Eräs tärkeä ilmiö tässä on *energian kvantittuminen*.

2.1. JOHDANTO

Fysiikan tarkoituksena on luonnon kuvaaminen ja luonnon ilmiöiden selittäminen. Se tehdään mallien avulla, joissa pyritään ilmaisemaan **suureiden riippuvuudet matemaattisin relaatioin**. Tällöin päästään **kvantitatiiviseen kuvaukseen**. Malli on hyvä, jos se selittää ja jopa ennustaa tehdyt havainnot.

Viime vuosisadan alussa tehtiin eräitä havaintoja, joita klassisen fysiikan teoriat eivät kyenneet selittämään. Sen seurauksena päädyttiin klassisen mekaniikan laajennukseen, *kvanttimekaniikkaan*, joka ei ole ristiriidassa klassisen fysiikan kanssa. Sen ei ole todettu olevan myöskään ristiriidassa minkään kokeellisen havainnon kanssa.

Tarkastellaan lyhyesti muutamaa näistä kokeellisista havainnoista.

2.2. KOKEELLISIA HAVAINTOJA

Atomitaso ilmiöistä tehdyt havainnot ovat aina "epäsuoria", koska ihmisen aistien avulla tehtyjen suorien havaintojen saaminen ei ole mahdollista.

2.2.1. Valosähköinen ilmiö

Planck selitti mustan kappaleen säteilyn energia-taajuus-jakautuman aineessa olevien atomitaso säteilijöiden energioiden kvantittumisen avulla. Näiden oskillaattoreiden energiat ovat *energiakvantin* (engl. energy quantum)

$$h\nu$$

monikertoja, missä $h = 6.626 \times 10^{-34}$ Js on ns. Planckin vakio ja ν on säteilevän oskillaattorin taajuus.

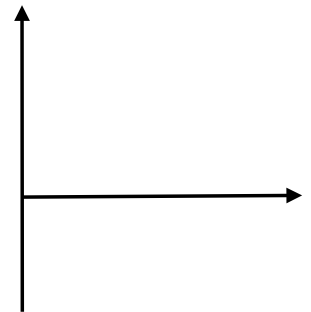
Einstein pystyi selittämään valosähköisen ilmiön olettamalla, että myös valon itsensä energia liikkuu ja absorboituu kvantittuneena eli kvantteina, *fotoneina* (engl. photon)

$$hc/\lambda,$$

missä c ja λ ovat valon nopeus ja aallonpituus. Siten valosähköisessä ilmiössä metallista emittoituvien fotoelektronien energia on

$$E_{\text{kin}} = h\nu - q\Phi, \quad (2-1)$$

missä q on elektronin varaus ja $q\Phi$ on kyseisen metallin ns. *työfunktio*.



2.2.2. Atomien viivaspektrit

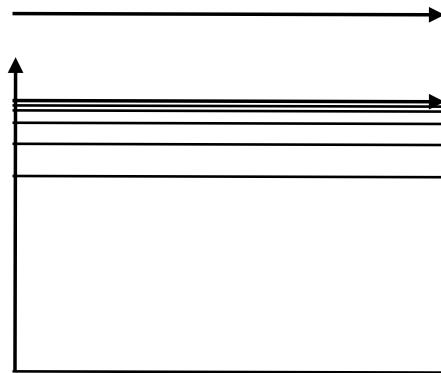
Vapaat atomit absorboivat ja emittoivat vain tiettyjä aallonpituuksia, minkä vuoksi niitä vastaavat spektrit muodostuvat kaapeista viivoista. Aallonpituutta λ vastaavan emission tai absorptioenergia on

$$E = h\nu = hc/\lambda. \quad (2-2)$$

Tarkastellaan vetyatomia esimerkkinä. Sen viivaspektrit voidaan selittää oheisen energiatasokaa-vion avulla tiettyjen "sallitujen" tilojen energioiden erotuksina. Energiat ovat muotoa

$$E = hcR/n^2, \quad (2-3)$$

missä $R = 109\,678\text{ cm}^{-1}$ on Rydbergin vakio ja $n = 1, 2, 3, \dots$.



2.3. BOHRIN ATOMIMALLI

Jo ennen kvanttimekaniikkaa Niels Bohr esitti mallin, joka selittää em. vetyatomien energiatilat. Se saadaan lisäämällä klassiseen mekaniikkaan vetyatomille kolme ehtoa:

1. Elektronin voi olla vetyatomissa stabiileilla ympyräradoilla.
2. Elektronin siirtyessä radalta toiselle se emittoi tai absorboi tilojen energioiden erotuksen

$$\Delta E = h\nu. \quad (2-4)$$

3. Elektronin kiertoliikkeen liikemäärämomentti voi saada vain arvoja

$$l = p_{\theta} = nh, \quad (2-5)$$

missä $h = h / 2\pi$.

Nyt voidaan tarkastella elektronin klassillista kiertoliikettä:

2.4. KVANTTIMEKANIikka

Bohrin atomimalli selittää vain vetyatomien energiatilat ja oikeastaan niistäkin vain osan. Se ei sovellu muiden atomien tarkasteluun.

Kvanttimekaniikka "syntyi" 1920-luvulla. Erwin Schrödinger esitti vetyatomille *aaltoyhtälön* ja Werner Heisenberg muotoili *kvanttimekaniikan matriisiformalismiin*. Nämä kaksi formalismia sisältävät saman mallin erilaisten matemaattisten esitysten avulla.

2.4.1. Todennäköisyys ja epätarkkuusperiaate

Kvanttimekaniikan avulla voidaan määrittää havaittavien fyysikaalisten suureiden mittauksista saatavia jakautumia P . Siten mittaustuloksia vastaavat kvanttimekaniikassa fyysikaalisten suureiden *odotusarvot*, tai täsmällisemmin, suureita vastaavien operaattoreiden odotusarvot.

Suureiden s jakautumien hajontoja Δs voidaan pitää suureiden epätarkkuutena. Samaan kvanttitilaan liittyvien *komplementääristen suureiden* epäterkkuuksia rajoittaa ns. *Heisenbergin epätarkkuusperiaate*, esim. paikalle x ja liikemäärälle p_x

$$(\Delta x) (\Delta p_x) \geq h. \quad (2-18)$$

Samoin voidaan kirjoittaa

$$(\Delta E) (\Delta t) \geq h. \quad (2-19)$$

Hiukkasten todennäköisyysjakautumat on tietysti normitettu siten, että

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx = 1. \quad (2-20)$$

Funktion $f(x)$ odotusarvo on tällöin

$$\langle f \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) P(x) dx. \quad (2-21)$$

2.4.2. Schrödingerin aaltoyhtälö

Kvanttimekaniikkaa tai Schrödingerin aaltoyhtälöä ei voi johtaa klassillisesta fysiikasta. Eräs tapa on asettaa lähtökohdaksi seuraavat *peruspostulaatit*:

1. Fysikaalisen systeemin jokaista hiukkasta kuvaa aaltofunktio $\Psi(x,y,z,t)$, joka samoin kuin sen derivaatta on kaikkialla jatkuva, yksikäsitteinen ja äärellinen.
2. Klassillisen fysiikan suureista jokaista vastaa operaattori:

paikka	x	x
funktio	$f(x)$	$f(x)$
liikemäärä	$p(x)$	$-i\hbar \partial/\partial x$
energia	E	$i\hbar \partial/\partial t$

3. Hiukkasen todennäköisyystiheys on $P(x) = \Psi^* \Psi$ siten normitettuna, että

$$\int_V \Psi^* \Psi dx dy dz = \int_V P(x,y,z) dx dy dz = 1$$

ja operaattorin Q odotusarvo on

$$\langle Q \rangle = \int_V \Psi^* Q \Psi dx dy dz.$$

Siten suureiden odotusarvojen laskeminen on suoraviivaista, jos vain tarkasteltavan systeemin aaltofunktio tunnetaan. Suurin työ tehdäänkin tavallisesti aaltofunktion määrittämisessä.

Edellä määriteltyjen operaattoreiden avulla Schrödingerin aaltoyhtälö voidaan kirjoittaa kokonaisenergian lausekkeesta

$$p^2 / 2m + V = E \quad (2-22)$$

korvaamalla suureet operaattoreilla ja operoimalla niillä aaltofunktioon. Siten saadaan

$$\{ (-i\hbar \partial/\partial x)^2 / 2m + V(x) \} \Psi(x,t) = \{ i\hbar \partial/\partial t \} \Psi(x,t),$$

josta edelleen

$$-\hbar^2/2m \times \partial^2 \Psi(x,t)/\partial x^2 + V(x) \Psi(x,t) = i\hbar \partial \Psi(x,t)/\partial t. \quad (2-23)$$

Tämä on yksiulotteinen yhtälö. Vastaava kolmiulotteinen Schrödingerin aaltoyhtälö on

$$-\hbar^2/2m \times \nabla^2 \Psi(\mathbf{r},t) + V(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r},t) = i\hbar \partial \Psi(\mathbf{r},t)/\partial t. \quad (2-24)$$

Usein aaltofunktion paikka- ja aikariippuvuudet voidaan separoida yritteellä

$$\Psi(x,t) = \psi(x) \phi(t).$$

Sijoittamalla tämä yhtälöön (2-23) saadaan

$$-\hbar^2/2m \partial^2 \psi(x)/\partial x^2 \phi(t) + V(x) \psi(x) \phi(t) = i\hbar \psi(x) \partial \phi(t)/\partial t, \quad (2-25)$$

josta edelleen

Edellisistä saadaan siis aikariippuvuus

$$d\phi(t)/dt = -iE/\hbar \phi(t) \quad (2-26)$$

ja ns. stationäärinen S-yhtälö

$$-\hbar^2/2m \partial^2 \psi(x)/\partial x^2 + V(x) \psi(x) = E \psi(x). \quad (2-27)$$

Tavallisimmin ratkaistavana on stationäärisen tilan S-yhtälö, jossa vakio E on tilan energia. Tämä on tavallisesti myös omivastavuusprobleema, jonka ratkaisuja on useita $\{E_n, \psi_n\}$.

2.4.3. Potentiaali- ja aikariippuvuus

Potentiaali- ja aikariippuvuus on hyvä ja yksinkertainen malli mm. eräille puolijohderakenteille.

Tilojen energiat ovat siis

$$E_n = \pi^2 \hbar^2 / 2mL^2 n^2 \quad (2-33)$$

ja vastaavat aaltofunktiot

$$\psi_n(x) = \sqrt{2/L} \sin(n\pi x/L). \quad (2-35)$$

2.4.4. Tunneloituminen

Edellä esitettyjä äärettömän suuria potentiaaleja ei todellisuudessa esiinny. Äärellisten potentiaalivallien alueella Shrödingerin yhtälöllä onkin ratkaisu, joka on kaikkialla jatkuva ja derivoituva kahdesti. Toisaalta tämä merkitsee sitä, että **hiukkanen voi tunkeutua myös alueelle, jossa se ei klassillisen mekaniikan mukaan voisi esiintyä.** Tätä sanotaan *tunneloitumiseksi*.

Tarkastelemalla aaltufunktion 2. derivaattaa, joka saadaan yhtälöstä (2-27),

$$d^2 \psi(x)/dx^2 = 2m/\hbar^2 [V(x) - E] \psi(x),$$

nähdään, että aaltofunktio vaimenee potentiaalivallin "sisällä".

2.5. ATOMIN RAKENNE

Tarkastellaan seuraavassa vetyatomin rakennetta kvanttimekaniikan mukaan sekä sen avulla alkuaineiden jaksollisen järjestelmän muodostumista.

2.5.1. Vetyatomi

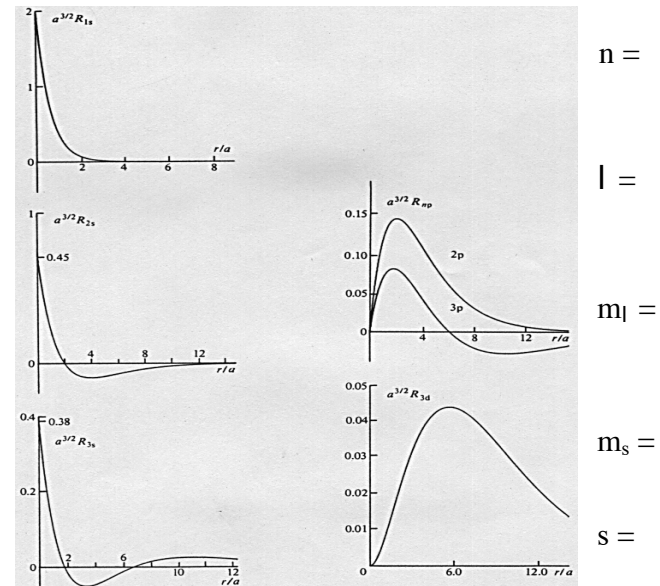
Elektronin kokema sähköstaattinen Coulombin potentiaali vetyatomissa on keskeispotentiaali. Vetyatomien S-yhtälöksi tulee

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \psi = E \psi.$$

Stationäärin tilan aaltofunktio voidaan separoida yritteellä

$$\psi_{n,l,m_l,m_s}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta,\phi) = R_{n,l}(r) \Theta_l(\theta) \Phi_{m_l}(\phi),$$

johon ratkaisun kvanttiluvut on jo merkitty. Elektronin neljä kvanttilukua voivat saada vain tiettyjä arvoja.



2.5.2. Alkuaineiden jaksollinen järjestelmä

Edellä esitetyt elektronin neljä kvanttilukua ovat "tarkasti" hyvinmäärittelyjä vain vetyatomille, mutta hyvin käyttökelpoisia myös muiden atomien elektronien kvanttitilojen nimeämiseen.

Paulin kieltoääntöön (engl. Pauli exclusion principle) perustuen kaikkien elektronien kvanttilukuyhdistelmien tulee olla erilaisia eli samaan kvanttitilaan ei voi sijoittaa kahta elektronia.

Perustilassaan olevan atomin orbitaaleille sijoittuneet elektronit ovat täyttäneet nämä tilat alimmasta alkaen. Tätä sanotaan **Bohrin rakentumisperiaatteksi** ("engl." Bohr aufbau principle).

Kvanttilukujen määräämää rakennetta sanotaan myös atomien kuorirakenteeksi (engl. shell structure).

Näihin seikkoihin perustuen voidaan atomit järjestää jaksolliseksi järjestelmäksi:

Periodic Table of "Semiconductor-Forming" Elements

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	0	
H ¹ _{1s}								He ² _{1s²}	
Li ³ _{2s}	Be ⁴ _{2s²}	B ⁵ _{2s² 2p¹}	C ⁶ _{2s² 2p²}	N ⁷ _{2s² 2p³}	O ⁸ _{2s² 2p⁴}	F ⁹ _{2s² 2p⁵}		Ne ¹⁰ _{2s² 2p⁶}	
Na ¹¹ _{3s}	Mg ¹² _{3s²}	Al ¹³ _{3s² 3p¹}	Si ¹⁴ _{3s² 3p²}	P ¹⁵ _{3s² 3p³}	S ¹⁶ _{3s² 3p⁴}	Cl ¹⁷ _{3s² 3p⁵}		Ar ¹⁸ _{3s² 3p⁶}	
K ¹⁹ _{4s}	Ca ²⁰ _{4s²}	Sc ²¹ _{4s² 3d}	Ti ²² _{4s² 3d²}	V ²³ _{4s² 3d³}	Cr ²⁴ _{4s¹ 3d⁵}	Mn ²⁵ _{4s² 3d⁵}	Fe ²⁶ _{4s² 3d⁶}	Cobalt ²⁷ _{4s² 3d⁷}	Ni ²⁸ _{4s² 3d⁸}
Cu ²⁹ _{4s¹ 3d¹⁰}	Zn ³⁰ _{4s² 3d¹⁰}	Ga ³¹ _{4s² 3d¹⁰ 4p¹}	Ge ³² _{4s² 3d¹⁰ 4p²}	As ³³ _{4s² 3d¹⁰ 4p³}	Se ³⁴ _{4s² 3d¹⁰ 4p⁴}	Br ³⁵ _{4s² 3d¹⁰ 4p⁵}		Kr ³⁶ _{4s² 3d¹⁰ 4p⁶}	
Rb ³⁷ _{5s}	Sr ³⁸ _{5s²}	Y ³⁹ _{5s² 4d}	Zr ⁴⁰ _{5s² 4d²}	Nb ⁴¹ _{5s¹ 4d⁴}	Mo ⁴² _{5s¹ 4d⁵}	Tc ⁴³ _{5s² 4d⁵}	Ru ⁴⁴ _{5s¹ 4d⁶}	Rh ⁴⁵ _{5s¹ 4d⁷}	Pd ⁴⁶ _{5s⁰ 4d¹⁰}
Ag ⁴⁷ _{5s¹ 4d¹⁰}	Cd ⁴⁸ _{5s²}	In ⁴⁹ _{5s² 4d¹⁰ 5p¹}	Sn ⁵⁰ _{5s² 4d¹⁰ 5p²}	Sb ⁵¹ _{5s² 4d¹⁰ 5p³}	Te ⁵² _{5s² 4d¹⁰ 5p⁴}	I ⁵³ _{5s² 4d¹⁰ 5p⁵}		Xe ⁵⁴ _{5s² 4d¹⁰ 5p⁶}	
Cs ⁵⁵ _{6s}	Ba ⁵⁶ _{6s²}	La ⁵⁷⁻⁷¹ _{Series}	Hf ⁷² _{6s² 5d² 4f¹⁴}	Ta ⁷³ _{6s² 5d³}	W ⁷⁴ _{6s² 5d⁴}	Re ⁷⁵ _{6s² 5d⁵}	Os ⁷⁶ _{6s² 5d⁶}	Ir ⁷⁷ _{6s¹ 5d⁷}	Pt ⁷⁸ _{6s¹ 5d⁹}
Au ⁷⁹ _{6s¹ 5d¹⁰}	Hg ⁸⁰ _{6s² 5d¹⁰}	Tl ⁸¹ _{6s² 5d¹⁰ 6p¹}	Pb ⁸² _{6s² 5d¹⁰ 6p²}	Bi ⁸³ _{6s² 5d¹⁰ 6p³}	Po ⁸⁴ _{6s² 5d¹⁰ 6p⁴}	At ⁸⁵ _{6s² 5d¹⁰ 6p⁵}		Rn ⁸⁶ _{6s² 5d¹⁰ 6p⁶}	

- Elements which crystallize as Semiconductors
- ▤ Elements forming Binary III-V Semiconductors
- ▥ Elements forming Binary III-VI Semiconductors
- ▧ Elements forming Binary II-VI Semiconductors
- ▨ Elements forming Binary I-VII Semiconductors
- ▩ Elements forming Binary IV-VI Semiconductors
- Elements forming I-III-V₂ Chalcopyrite Semiconductors
- ▬ Elements forming II-VI-V₂ Chalcopyrite Semiconductors

Jaksollisessa järjestelmässä samassa ryhmässä olevien atomien kemialliset ominaisuudet ovat samankaltaiset, koska niiden valenssielektronirakenne on hyvin samanlainen.

Molekyylien ja kiteiden **kovalenttisten sidosten** muodostumista ja suuntautumista (orientaatiota) voidaan selittää atomiorbitaalien ns. **hybridisaation** (sekoittuminen) avulla. Mikäli vain **s ja yksi p-orbitaali ovat sekoittuneet** on kyseessä **sp-hybridisaatio**.

Mikäli kolme orbitaalia **2s, 2p_x ja 2p_y sekoittuvat** yhtä suurilla painokertoimilla, on kyseessä **sp²-hybridisaatio**, jota vastaa sidosten välinen kulma 120°.

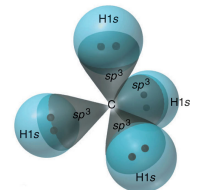
Ryhmän IV atomit muodostavat mielellään neljä sidosta, jotka ovat orientoituneet ideaalisen tetraedrin kärkien suuntiin. Sidosten väliset kulmat ovat tällöin 109.47° = arccos(-1/3). Uloimpien s-, p_x-, p_y- ja p_z-orbitaaleista muodostuneet hybridiorbitaalit ovat tällöin

$$h_1 = s + p_x + p_y + p_z,$$

$$h_2 = s - p_x + p_y - p_z,$$

$$h_3 = s + p_x - p_y - p_z \text{ ja}$$

$$h_4 = s - p_x - p_y + p_z.$$



Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Tällä tavoin atomin elektronikonfiguraatio muuttuu vapaan atomin miehitystä vataavasta 1s² 2s² 2p² miehitykseksi 1s² 2s 2p³, sillä **kunkin hybridiorbitaalin voidaan ajatella olevan 1/4 verran s-luonteinen ja 3/4 verran p-luonteinen**. Tätä sanotaan **sp³-hybridisaatioksi**.

Timantti- ja sen johdannaisrakenteiden muodostuminen perustuu sp³-hybridisaatioon.

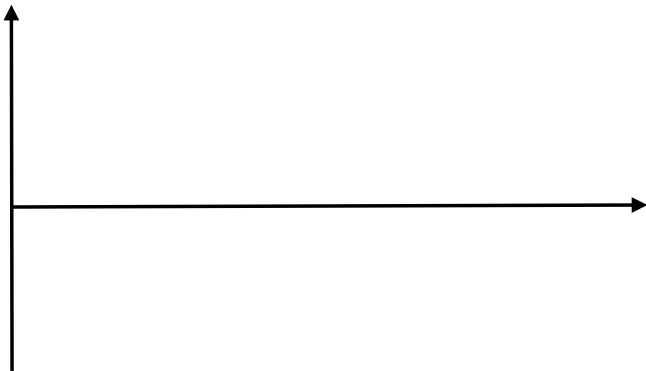
3. Elektronien kaistarakenne ja puolijohteen varauksenkuljettajat

Tarkastellaan seuraavassa kiinteiden aineiden koheesiota, joka perustuu niiden elektronirakenteeseen ja voi siksi olla varsin monentyyppinen. Erilaisista elektronirakenteista seuraa aineille vastaavasti varsin erilaiset sähköiset ominaisuudet.

3.1. KOHEESIO JA ENERGIAKAISTAT

3.1.1. Kiinteiden aineiden koheesio

Yleisellä tasolla atomien välinen koheesio voidaan kuvata attraktiivisten ja repulsiivisten voimien tasapainon avulla.



Tavallisesti tällaiset potentiaalit tai voimat voidaan ajatella yksittäisten lähinaapuriatomiparien välille kuvaamaan sidosta. Metalleissa ei kuitenkaan näin voida tehdä, paripotentiaalimalli ei sovellu metallisidoksen kuvaamiseen.

Ionikiteissä sidoksen muodostavat elektronit ovat siirtyneet miltei kokonaan atomilta toiselle ja sitoutuminen on sitten seurausta syntyvien ionien sähköstaattisesta Coulombin attraktios- ta. Esim. alkalimetallien suolat NaCl, KCl, NaBr.

Ionikiteen **koheesioenergia on yleensä suuri** ja ne ovat tavallimmin **eristeitä**. Korkeissa lämpötiloissa esiintyy kuitenkin ionien diffuusion seurauksena ionijohtavuutta. Eristeinä ionikiteet ovat tyypillisesti läpinäkyviä.

Molekyylkiteen molekyylit tai atomit ovat sitoutuneet toisiinsa **heikkojen van der Waals-voimien** avulla. Ne ovat hyviä eristeitä. Tällaisia kiteitä muodostavat mm. jalokaasut alhaisissa lämpötiloissa.

Metallisidoksen **elektronit ovat delokalisoituneet koko kiteeseen johde-elektroneiksi**. Ne muodostavat negatiivisen "taustatarauksen", johon positiiviset ionit asettuvat kiteeksi. Näin muodostuu **johde-elektronikaasu**, joka sitoo metalli-ionit yhteen kollektiivisesti. Toisaalta johde-elektronit ovat vapaita liikkumaan ja absorboimaan energiaa, mistä seuraa **hyvät sähkön ja lämmönjohtokyky**.

Kovalenttisen sidoksen elektronit ovat naapuriatomien yhteisiä, esim. Si, Ge ja C (timantti) sekä tavalliset molekyylit. Timanttililan atomit ovat tällöin **tyypillisesti sp³-hybridisoituneita** ja sidokset ovat suuntautuneet tetraedrin kärkiä kohti. Kovalenttiset kiteet ovat tyypillisesti **eristeitä tai puolijohteita**.

Yhdistepuolijohdeiden atomien sidos on pääasiassa luonteeltaan kovalenttinen, mutta tavallisesti siinä on myös ionisidoksen luonnetta.

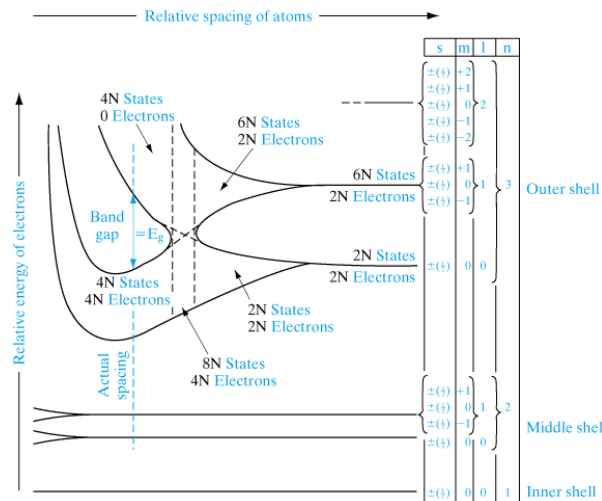
3.1.2. Elektronien energiakaistat

Puolijohteen ja metallin elektronirakenteiden syntymekanismit ovat samanlaiset, esim. Si ja Al. Tarkastellaan esimerkkinä piin elektronien energiakaistojen muodostumista atomien lähestyessä toisiaan.

Perusmekanismi on samanlainen atomien orbitaalien vuorovai-
kutuksen kuin esim. H₂-molekyylin muodostuessa.

Siten molekyyliorbitaalien tai kiteen atomien välisten sidosten voidaan ajatella muodostuvan ensimmäisessä vaiheessa **atomiorbitaalien lineaarisena kombinaationa** (engl. Linear Combination of Atomic Orbitals, *LCAO*).

Atomien diskreeteistä energiatasoista muodostuu kiinteän aineen kvasijatkuvat elektronien energiaspektrit eli **energiakaistat** (myös *energiavyöt*, engl. energy band). Energiakaistojen välissä on kiellettyjä energiaraikoja (myös energia-aukko, engl. band gap).



3.1.3. Metallit, puolijohteet ja eristeet

Jokaisella alkuaineella, yhdisteellä ja niiden muodostamilla kiteillä on oma tyypillinen *kaistarakenteensa*. Metallien, puolijohteiden ja eristeiden ratkaisevimmat erot voidaan esittää kaavamaisesti oheisella tavalla.

Ratkaisevat tekijät ovat kaistojen miehityksessä ja mahdollisesti ylimmän miehitetyn ja alimman miehittämättömän kaistan välinen *energiarako*. Miehityksessä oleellista on ylimpien miehittyjen ja alimpien tyhjien tilojen energiaero.

Jotta elektronit voisivat helposti muuttaa liiketilaansa ulkoisen sähkökentän vuoksi, täytyy niiden oman tilan (energian) läheisyydessä olla miehittämättömiä tiloja. Metalleissa näin on, koska johtavuuskaista on vajaasti täytetty.

Puolijohteiden sähkönjohtavuus syntyy termisten viritysten seurauksena. *Itseispuolijohteissa* pieni määrä elektroneja virittyy valenssikaistan yläreunasta johtavuuskaista alareunaan. Piin kaistarako on luokkaa 1.1 eV, minkä seurauksena tapahtuu jo huoneenlämmössä johtavuuden kannalta merkittävä määrä termisiä virityksiä.

Eristeissä kaistarako niin suuri, että termiset viritykset ovat vähäisiä.

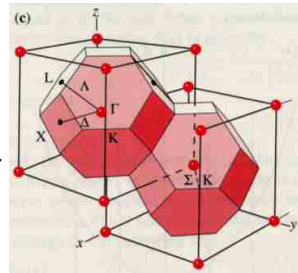
3.1.4. Suora- ja epäsuorarakoiset puolijohteet

Kiteessä oleva elektroni kokee jaksollisen potentiaalin. Sen vuoksi elektronin aaltofunktio on muotoa

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = U(\mathbf{k}, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (3-1)$$

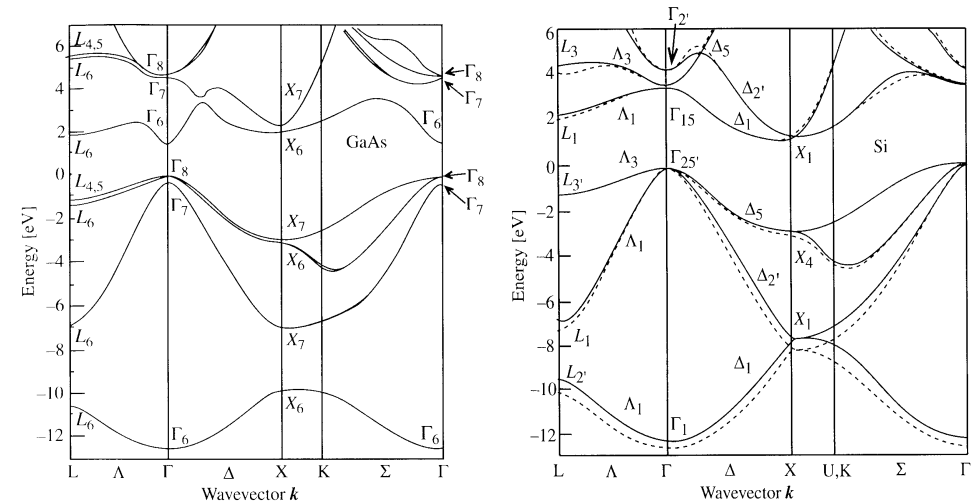
yksiulotteisessa tapauksessa ($k = k_x$). Aaltovektori \mathbf{k} (engl. wave vector) osoittaa tasoallon suunnan. Funktio $U(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ on kiteen jaksollisuuden mukaan jaksollinen suuntaan \mathbf{k} . Yhtälö (3-1) on ns. *Bloch'n teoreema*, jonka mukaan **elektronin aaltofunktio on siis kiteen jaksollisuuden moduloima tasoalto**.

Elektronin aaltofunktion esittämän tilan energia riippuu 3-ulotteisesta aaltovektorista \mathbf{k} . Elektronien energiakaistat voidaan esittää aaltovektorin (eli sen kolmen komponentin k_x , k_y ja k_z) funktiona *käänteisavaruudessa* (engl. reciprocal space). Tällaisia esityksiä voidaan sanoa *kaistarakennekaavioiksi* (engl. band structure), ks. seuraava sivu.

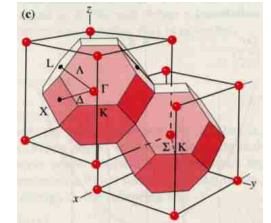


Elektronin **aaltovektori määrää** sen **liikemäärän** odotusarvon.

Esim. 3-1. Vapaan elektronin liikemäärä on $\langle p_x \rangle = \hbar k_x$.



Mikäli puolijohteen elektronien kaistarakennekaaviossa valenssikaistan maksimi ja johtavuuskaistan minimi sattuvat samalle aaltovektorin arvolle, sanotaan puolijohdetta *suorarakoiseksi* (engl. direct band gap) ja muussa tapauksessa *epäsuorarakoiseksi* (engl. indirect band gap).

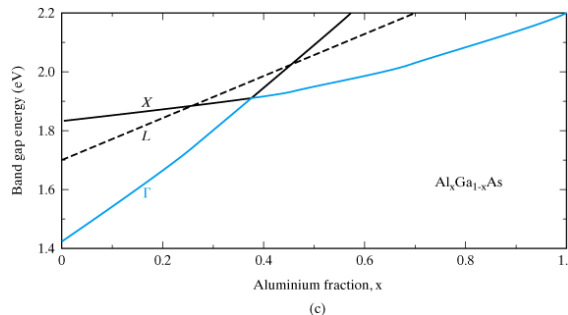
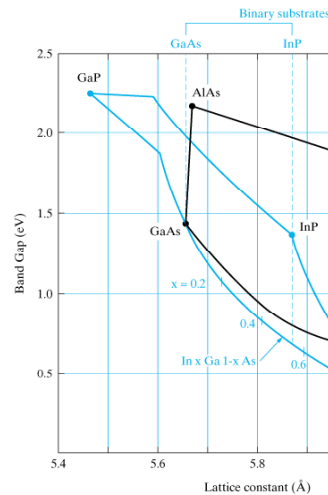


Elektronin transiitioon kaistaraon yli liittyy tavallisesti fotonin $h\nu$ emissio tai absorptio. Minimien energia-transiitioon kaistaraon yli ($h\nu = E_g$) epäsuorarakoisessa puolijohdeessa liittyy myös aaltovektorin muutosta vastaava liikemäärän muutos, $\Delta p = \hbar \Delta k$. Liikemäärän säilymisen vuoksi tällaiseen transiitioon tarvitaan tavallisesti myös fononin absorptio tai emissio, tai se voi olla esim. jonkun epäpuhtuustilan E_t välittämä.

Mikäli fononi osallistuu viritystilan purkautumiseen, ottaa se osan tai mahdollisesti kaiken vapautuvan energian. Sen vuoksi **valoa emittoivat puolijohderakenteet**, LEDit ja LASERit tehdään pääsääntöisesti suorarakoista puolijohteista.

3.1.5. Seossuhteen vaikutus kaistarakenteeseen

Ternääristen puolijohteiden kaistarakenne riippuu seossuhteesta. Tarkastellaan esimerkkinä yhdisteen $Al_x Ga_{1-x} As$ kaistojen pääpiirteitä.



$GaAs_xP_{1-x}$ on eräs paljon käytetty materiaali näkyvän valon LEDeissä. Sen kaistarako on suora, kun $0 < x < 0.45$, ks. sivu 115.

3.2. PUOLIJOHTEEN VARAUSENKULJETTAJAT

3.2.1. Elektronit ja aukot

Alhaisissa lämpötiloissa puolijoh-teissa ei ole termisen virituksen seurauksena varauksenkuljettajia. Lämpötilan kohotessa esim. puhtaaseen piihin syntyy varauksenkuljettajia luokkaa 10^{10} EHP/cm⁻¹, missä (EHP on Electron-Hole Pair). Valenssi-kaistaan syntyneet aukot (engl. hole) toimivat myös varauksen-kuljettajina.

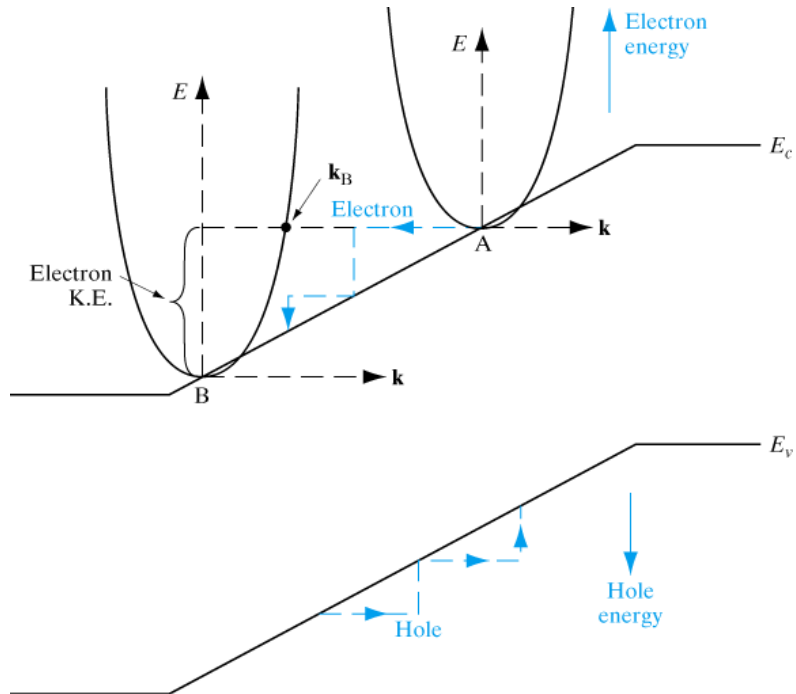
Melkein tyhjässä johtavuuskaistassa elektroneilla on "tilaa" liik-kua ja aukoilla samoin melkein täydessä valenssi-kaistassa. Tätä voidaan havainnollistaa "kahden pullon analogialla". Täydessä kaistassa virrantiheys

$$J = (-q) \sum_i^N v_i = 0 \tag{3-2a}$$

"kompensaatioeffektin" vuoksi. Sen sijaan, jos j:s elektroni puuttuu (aukko), niin vastakkaisen aaltovektorin omaavan elektronin liike ei kompensoi, vaan aiheuttaa virrantiheyden

$$J = (-q) \sum_i^N v_i - (-q) v_j = qv_j. \tag{3-2b}$$

Esim. puolijohdeliitoksessa voidaan elektronien ja aukkojen liikettä kuvata seuraavalla kaaviolla.



3.2.2. Effektiivinen massa

Elektronien liike voi olla suhteellisen vapaata, esim. metalleissa. Tätä voidaan kuva *vapaaelektronimallilla*, joka selittää monet metallien ominaisuudet ja soveltuu rajoitetusti myös puolijohdeiden elektronien kuvaamiseen.

Jaksollisen kiderakenteen vaikutus on kuitenkin merkittävää, erityisesti silloin, kun elektronien aallonpituus on kokonainen monikerta kiteen periodisuuden jaksosta. **Kiteen vaikutusta elektronien dynamiikkaan voidaan kuvata ottamalla käyttöön käsite *effektiivinen massa*** (engl. effective mass).

Esim. 3–2. Vapaan elektronin massa ja efektiivinen massa.

Klassista analogiaa käyttäen elektronien efektiivinen massa saadaan lausekkeesta $F = m^* a$, missä kiihtyvyyden on

$a =$

Koska

$F =$

Siten

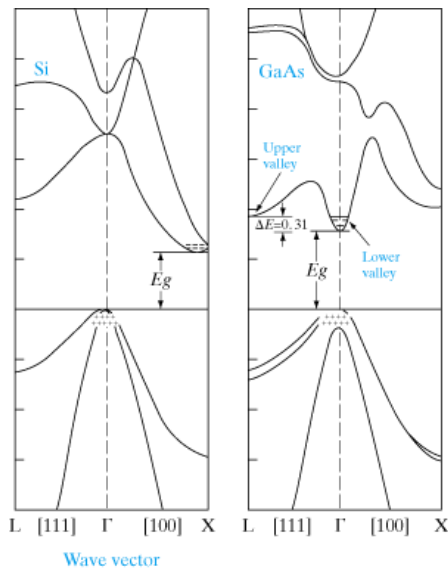
$$m^* = F/a = \hbar^2 (d^2E/dk^2)^{-1}. \quad (3-3)$$

Lähellä Γ -pistettä eli hyvin pitkillä elektronien aallonpituuksilla vapaaelektronimallin mukainen käyttäytyminen on tavallista. Hyvä kuvaus saadaan, kun vielä käytetään efektiivistä massaa ja johtavuuskaistan minimin energiaa E_c . Tällöin

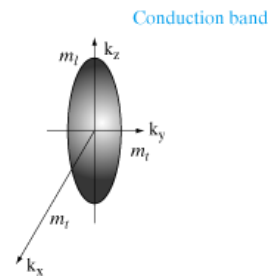
$$E = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m^* + E_c. \quad (3-4)$$

Piissä $m^* \approx m_e$, mutta GaAs:ssa $m^* \approx 0.067 m_e$.

Piin johtavuuskaistan minimi ei ole Γ -pisteessä, vaan lähellä pistettä X, mistä seuraa, että minimipisteitä on itseasiassa kuusi kappaletta. Lisäksi kaistan kaarevuus, joka efektiivisen massan yhtälön (3-3) mukaan määrää, on erilainen eri suuntiin. Siitä seuraa, että elektronien dynamiikka on anisotrooppista, mutta voidaan määrittellä "keskimääräinen" efektiivinen massa (kappale 3.4.1).



(a)



(b)

Kuva 3-10.

Valenssikaistan maksimi on lähes kaikilla puolijohteilla Γ -pisteessä. Siinä on erotettavissa kolme haaraa: raskasaukko- (engl. heavy hole), kevytauukko- (engl. light hole) ja "split-off"- (engl. split-off) kaistat.

3.2.3. Itseispuolijohteet

Itseispuolijohteet (engl. intrinsic semiconductor) ovat "puhtaita" stökiometrisiä kiteitä. Niiden varauksenkuljettajat syntyvät termisen energian irrottaessa elektroneja atomien välisistä kovalenttisistä sidoksista. Tämä vastaa elektronien virittämistä energiaraon yli.

Edellisen seurauksena varauksenkuljettajina on sama määrä elektroneja ja aukkoja, joiden tiheys n_i riippuu voimakkaasti lämpötilasta ja

$$n = p = n_i. \quad (3-6)$$

Varauksenkuljettajien vakiotiheys on seurausta dynamisesta tasapainosta eli stationäärisestä tilasta, jossa elektroni–aukko-parien *rekombinaationopeus* (engl. recombination rate) r_i on yhtäsuuri kuin niiden syntymis- eli *generaationopeus* (engl. generation rate) g_i

$$r_i = g_i. \quad (3-7a)$$

Generaationopeus $g_i(T)$ kasvaa voimakkaasti lämpötilan kasvaessa, kun taas rekombinaationopeus riippuu ensisijaisesti varauksenkuljettajien tiheyksistä, mutta siksi kasvaa myös lämpötilan kasvaessa.

Siten

$$r_i = \alpha_r n_0 p_0 = \alpha_r n_i^2 = g_i(T), \quad (3-7b)$$

missä α_r on rekombinaatiomekanismista riippuva verrannollisuuskerroin.

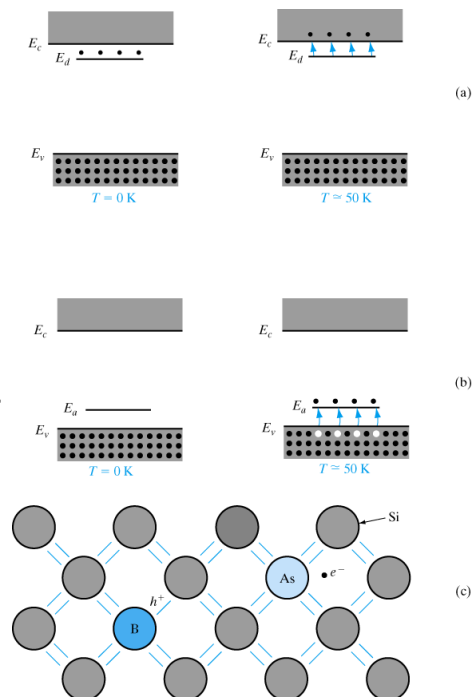
3.2.4. Seostepuolijohteet

Kun piitä, joka on IV ryhmän alkuaine seostetaan (engl. doping) V ryhmän alkuaineella, esim. As, siten, että As korvaa joitakin Si atomeja, jää As atomien viidennet valenssielektronit löyhästi sidotuiksi (0.054 eV) ja siten helposti vapautuviksi varauksenkuljettajiksi. Tällöin sanotaan As-atomeja elektronien luovuttajiksi eli *donoreiksi* (engl. donor).

Vastaavalla tavalla seostamalla piitä III ryhmän alkuaineella, esim. boorilla B, jää sidoksista puuttumaan yksi elektroni jokaista seoste- eli *epäpuhtausatomia* kohti.

Tällainen seosteatomi, ns. *akseptori* (engl. acceptor) voi nyt ottaa naapurinsa elektronin luovuttaen siten *aukon* naapurilleen ja varauksenkuljettajaksi.

Seostamalla aikaansaadut varauksenkuljettajat vapautuvat jo alhaisissa lämpötiloissa, jonka lämpötilariippuvuutta ei juurikaan esiinny.



Donorin viidennen elektronin "orbitaali" on vetyatomien s-orbitaalin kaltainen, jota voidaan karkeasti tarkastella ilman kvanttimekaniikkaa Bohrin atomimallin avulla. Tällöin elektronin massa korvataan efektiivisellä massalla m^* ja Coulombin vuorovaikutuksessa otetaan huomioon väliaineen permittiivisyys ϵ_r . Silloin yhtälön (2-15) mukaan

$$E = - [m^*q^4 / 2K^2h^2], \quad (3-8)$$

missä

$$K = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r. \quad (3-9)$$

Esim. 3-3. Arvioi donoritilan energiaa GaAs:ssa Bohrin mallin avulla.

Tyypillisesti epäpuhtausilojen energiat ovat 0.01 – 0.05 eV johdavuuskaistan alareunasta tai valenssikaistan yläreunasta.

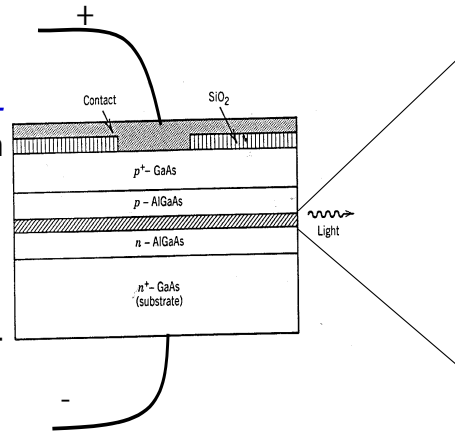
Si ja Ge voivat toimia sekä n- että p-tyyppin epäpuhtauksina III–V-yhdisteissä, riippuen siitä korvaavatko ne kationin vai anionin. Niitä sanotaan sen vuoksi *amfoteerisiksi* (engl. amphoteric).

Puolijohteessa on varauksenkuljettajina aina sekä elektroneja että aukkoja, joita kutsutaan enemmistö- ja vähemmistövarauksenkuljettajiksi sen mukaan kummanko konsentraatio on suurempi.

3.2.5. Kvanttikaivorakenne

MBE-tekniikalla voidaan kasvat-
taa kerroksellisia heterorakentei-
ta, joita käytetään mm. puolijoh-
delasereissa. Ns. *kvanttikaivora-
kenteella* (engl. quantum well) on
helppo vangita (engl. confine)
elektronit ja aukot laserin aktiivi-
seen alueeseen. Varauksen-
kuljettajien liike kvanttikaivossa
on vapaata kahdessa muussa di-
mensiossa.

Eräs tavallinen kvanttikaivora-
kenne on $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As} / \text{GaAs} / \text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$.



3.3. VARAUKSENKULJETTAJIEN JAKAUTUMAFUNKTIOITA

Tarkastellaan seuraavassa varauksenkuljettajien jakautumista eri energiatasoille. Tästä saadaan mm. varauksenkuljettajien konsentraatiot.

3.3.1. Fermi-taso

Elektronit ovat *fermioneja*, ne noudattavat *Fermi-Dirac-statis-
tiikkaa*, joten niiden miehitystä kuvaa *Fermi-Dirac-jakautuma-
funktio*

$$f(E) = 1 / [1 + e^{(E-E_F)/kT}], \quad (3-10)$$

missä $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ on Boltzmannin vakio ja E_F on Fermi-
taso eli Fermi-energia. Fermi-tason miehitystodennäköisyys
on

$$f(E_F) = 1/2. \quad (3-11)$$

3.3.2. Elektronien ja aukkojen tasapainojakautumat

Elektronikonsentraatio tietyssä lämpötilassa T saadaan F–D-jakautumasta

$$n_0 = \int_{E_c}^{\infty} f(E,T) N(E) dE, \quad (3-12)$$

jos *tilatiheys* (engl. density-of-states) $N(E)$ tunnetaan. Vapaaelektronimallin mukaan

$$N(E) = \text{vakio} \times E^{1/2}.$$

Puolijohteiden tapauksessa Fermi-taso on yleensä kaistaraossa, jossa tilatiheys häviää, $N(E) = 0$, kun $E_v < E < E_c$. Johtavuuskaistan alueella voidaan silloin approksimoida

$$f(E,T) = 1 / [1 + e^{(E-E_F)/kT}] \approx e^{-(E-E_F)/kT}, \text{ kun } E \gg E_F.$$

Tällöin integraali (3–12) antaa tuloksen (varmista integroimalla)

$$n_0(T) = N_c f(E_c, T), \quad (3-13)$$

missä siis

$$f(E_c, T) \approx e^{-(E_c-E_F)/kT}, \quad (3-14)$$

joten

$$n_0(T) = N_c e^{-(E_c-E_F)/kT}. \quad (3-15)$$

Etutekijä on ns. *effektiivinen tilatiheys*

$$N_c = 2(2\pi m_n^* kT / h^2)^{3/2}. \quad (3-16)$$

Esim. 3–4. Laske piin johtavuuskaistan minimissä suunnassa X olevien elektronien efektiivinen massa, kun $m_l = 0.98 m_0$ ja $m_t = 0.19 m_0$.

Vastaavasti voidaan kirjoittaa aukoille

$$p_0(T) = N_v [1 - f(E_v, T)], \quad (3-17)$$

missä

$$1 - f(E_v, T) = 1 - 1/[1 + e^{(E_v - E_F)/kT}] \approx e^{-(E_F - E_v)/kT}, \quad (3-18)$$

ja

$$p_0(T) = N_v e^{-(E_F - E_v)/kT}. \quad (3-19)$$

Valenssikaistan efektiivinen tilatiheys on

$$N_v = 2(2\pi m_p^* kT / h^2)^{3/2}. \quad (3-20)$$

Elektroni- ja aukkokonsentraatiot ovat stationäärisessä tasapainossa yhtälöiden (3-15) ja (3-19) mukaiset siitä riippumatta onko kyseessä itseispuolijohde vai seostettu puolijohde.

Itseispuolijohhteessa

$$E_F = E_i \approx (E_c + E_v) / 2 \quad (3-21a)$$

ja

$$n_i = N_c e^{-(E_c - E_i)/kT} \quad \text{ja} \quad p_i = N_v e^{-(E_i - E_v)/kT}. \quad (3-21b)$$

Edellä olevista relaatioista seuraa, että

$$n_0 p_0 = N_c N_v e^{-E_g/kT} \quad (3-22a)$$

ja

$$n_i p_i = N_c N_v e^{-E_g/kT}, \quad (3-22b)$$

joista edellinen ovat voimassa, vaikka seostus vaihtelisikin.

Itseispuolijohhteille edelleen

$$n_i = (N_c N_v)^{1/2} e^{-E_g/2kT} \quad (3-23)$$

ja

$$n_0 p_0 = n_i^2. \quad (3-24)$$

Germaniumille, piille ja GaAs:lle huoneenlämpötilassa n_i on $2.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ja $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$, tässä järj.

Koska

$$E_i = (E_c + E_v) / 2,$$

jos $N_c = N_v$, voidaan siinä tapauksessa kirjoittaa yhtälöiden (3-15), (3-19) ja (3-21) perusteella

$$n_0 = n_i e^{(E_F - E_i)/kT} \quad (3-25a)$$

ja

$$p_0 = n_i e^{(E_i - E_F)/kT} \quad (3-25b)$$

Esim. 3-5. Piitä on seostettu As:lla 10^{17} atomia/ cm^{-3} . Mitkä ovat elektroni- ja aukkokonsentraatiot huoneenlämmössä ja missä on E_F ?

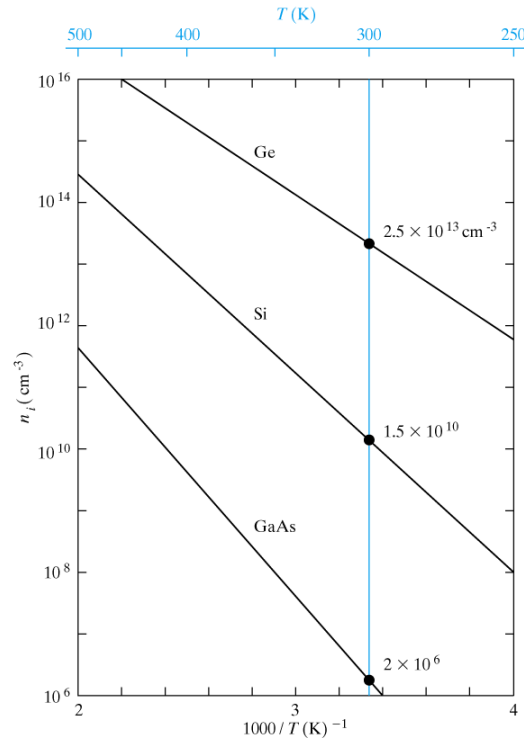
3.3.3. Varauksenkuljettajakonsentraatioiden lämpötilariippuvuus

Varauksenkuljettajakonsentraatioiden lämpötilariippuvuuteen vaikuttavat useat tekijät: eksponenttitekijä $e^{-\Delta E/kT}$, efektiivisen tilatiheyden lämpötilariippuvuus ja vielä Fermi-energian mahdollinen lämpötilariippuvuus. Lausekkeesta (3-23) sekä tilatiheyksien lausekkeista (3-16) ja (3-20) saadaan

$$n_i(T) = 2(2\pi kT / h^2)^{3/2} (m_n^* m_p^*)^{3/4} e^{-E_g/2kT}. \quad (3-26)$$

Lämpötilariippuvuudessa eksponenttitermi dominoi ja varauksenkuljettajitiheydet voidaan esittää oheisen kuvan tavalla likipitään suorina logaritmisella asteikolla $1/T$:n finktiona.

Seostepuolijohdeiden varauksenkuljettajitiheyksiä hyvin laajalla lämpötilaskaalalla tarkasteltaessa on otettava huomioon ensin donorien ionisoituminen alhaisissa lämpötiloissa ja itseisjohdavuus hyvin korkeissa lämpötiloissa.



3.3.4. Kompensaatio ja varaustasapaino

Jos puolijohde on seostettu vain donoreilla tai akseptoreilla määräävät ne enemmistövarauksenkuljettajakonsentraatiot,

$$n_0 \approx N_d \quad \text{tai} \quad p_0 \approx N_a.$$

Jos seostuksessa on käytetty molempia, tapahtuu ns. kompensaatio (engl. compensation) ja enemmistövarauksenkuljettajakonsentraation määrää erotus $N_a - N_d$ ja puolijohde tyypin se, kumpi näistä on suurempi.

Tämä voidaan kirjoittaa ns.

neutraalisuus- eli varaustasapainohtona

$$p_0 + N_d^+ = n_0 + N_a^- \quad (3-27)$$

Siten esim. tilanteessa, jossa $N_d > N_a$, n-tyyppin puolijohdeessa

$$n_0 = p_0 + (N_d^+ - N_a^-), \quad (3-28)$$

ja jos $n_0 \gg p_0$, niin $n_0 \approx N_d^+ - N_a^-$.

3.4. VARAUSENKULJETTAJIEN LIIKE SÄHKÖ- JA MAGNEETTIKENTISSÄ

Tarkastellaan seuraavaksi varauksenkuljettajien liikettä ulkoisissa kentissä, jonka seurauksena syntyy mm. sähkövirta. Määritellään sitä varten ensin *varauksenkuljettajien liikkuvuus*, joka ottaa huomioon varauksenkuljettajien sironnasta aiheutuvan vaikutuksen esim. virrankulkuun.

3.4.1. Johtavuus ja liikkuvuus

Puolihohteen varauksenkuljettajien kuten elektronien voidaan ajatella olevan satunnaisessa liikkeessä noin Fermi-nopeudella (samoin kuin ilman molekyylien törmäillessä toisiinsa).

Sähkövirta taas syntyy varauksenkuljettajien yhteen suuntaan tapahtuvasta kollektiivisesta liikkeestä, joka on hyvin hidasta em. satunnaisliikkeeseen verrattuna (vrt. tuulen mukana liikkuva ilma).

Jos varauksenkuljettajiin vaikuttaa x-akselin suuntaan sähkökenttä $\mathcal{E} = \mathcal{E}_x \hat{i}$, niin se saa aikaan kiihtyvyyden $q\mathcal{E}_x$ ja siten

$$F_x^{\text{kenttä}} = dp_x/dt = -nq\mathcal{E}_x, \quad (3-29)$$

missä n on elektronitiheys. Kiihtyvyyttä rajoittavat elektronien törmäykset lähinnä kiteen atomeihin (fononeihin) aikavakiolla τ , joka on elektronien *keskimääräinen vapaa aika* (eli relaksatioaika) törmäysten välillä. Sen määrittelevät relaatio

$$-dN(t)/dt = N(t)/\tau, \quad (3-30)$$

missä $N(t)$ on ajan t siroamatta (eli törmäämättä) liikkuneiden elektronien lukumäärä, ja sen ratkaisu

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau}. \quad (3-31)$$

Kun liike on sironnan jälkeen satunnaista, niin liikemäärän muutos ajassa τ on

$$dp_x = -p_x dt/\tau \quad (3-32)$$

ja siten

$$F_x^{\text{törm}} = dp_x/dt = -p_x/\tau, \quad (3-33)$$

josta saadaan tasapainossa $\langle F_x^{\text{kenttä}} \rangle + \langle F_x^{\text{törm}} \rangle = 0$ eli

$$-p_x/\tau - nq\mathcal{E}_x = 0. \quad (3-34)$$

Siten elektronien keskimääräinen liikemäärä on

$$\langle p_x \rangle = p_x/n = -q\tau\mathcal{E}_x \quad (3-35)$$

ja kollektiivinen nopeus, ns. *drift-nopeus*, v_d , on

$$\langle v_x \rangle = \langle p_x \rangle / m_n^* = -q\tau / m_n^* \mathcal{E}_x. \quad (3-36)$$

Virrantiheys (engl. current density) on

$$J_x = -qn \langle v_x \rangle, \quad (3-37)$$

jolle saadaan nyt

$$J_x = nq^2\tau / m_n^* \mathcal{E}_x. \quad (3-38)$$

Tämä on mikroskooppinen *Ohmin laki*

$$J_x = \sigma \mathcal{E}_x, \quad (3-39a)$$

missä *johtavuus* (engl. conductivity)

$$\sigma = nq^2\tau / m_n^*. \quad (3-39b)$$

Liikkuvuus (engl. mobility) μ määritellään johtavuuden avulla

$$\sigma = qn\mu_n, \text{ missä } \mu_n = q\tau / m_n^*. \quad (3-40a)$$

Tässä m_n^* on elektronin *johtavuuteen liittyvä efektiivinen massa*, joka keskimääräistetään relatioon (3-40a) perustuen

$$m_n^{*-1} = (m_l^{-1} + 2m_t^{-1}) / 3. \quad (3-40b)$$

Esim. 3-6. Määritä piin johtavuuteen liittyvä efektiivinen massa X-suunnan minimin massojen $m_l = 0.98 m_0$ ja $m_t = 0.19 m_0$ avulla.

Edellä olevan tarkastelun perusteella voidaan kirjoittaa myös

$$\langle v_x \rangle = -\mu_n \mathcal{E}_x \quad (3-41)$$

ja

$$J_x = qn\mu_n \mathcal{E}_x. \quad (3-42)$$

Aukkojen kuljettamalle virralle voidaan kirjoittaa samanlaiset relaatiot kuin edellä elektronivirralle. Jos varauksenkuljettajia on molempia tyyppisiä, niin

$$J_x = q(n\mu_n + p\mu_p) \mathcal{E}_x = \sigma \mathcal{E}_x, \quad (3-43)$$

missä p on aukkojen tiheys ja μ_p niiden liikkuvuus.

3.4.2. Resistanssi

Johtimen *resistanssi* on

$$R = L / wt\sigma = \rho L / wt, \quad (3-44)$$

missä w, t ja L ovat johtimen mitat ja $\rho = 1/\sigma$ on *resistivisyys*.

Esim. 3-7. Laske seostamattoman piin resistiivisyys 300 K lämpötilassa.

3.4.3. Lämpötilan ja seostuksen vaikutus liikkuvuuteen

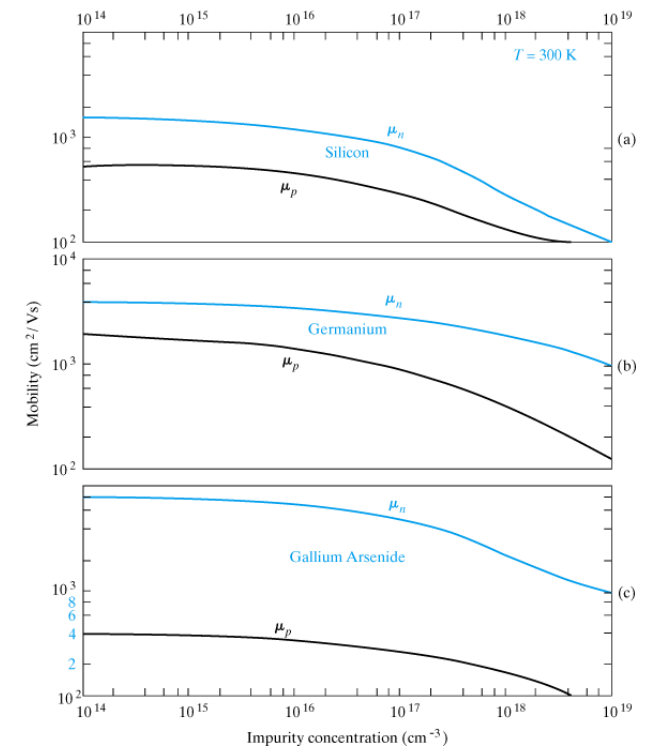
Varauksenkuljettajat siroavat puolijohdteissa pääasiassa fononeista (*hilasiron*ta, engl. lattice scattering) ja epäpuhtauksista (engl. impurity scattering). Hilasironta lisääntyy lämpötilan kohotessa ($\mu \propto T^{-3/2}$) ja *epäpuhtaus*sironta taas lämpötilan laskiessa ($\mu \propto T^{3/2}$).

Kokonaissironta on kaikkien sirontamekanismien aiheuttamien sirontojen summa

$$\mu^{-1} = \mu_1^{-1} + \mu_2^{-1} + \dots, \quad (3-45)$$

mistä syystä voimakkain sirontamekanismi eli alhaisin liikkuvuus dominoi.

Myös seostuksen kasvaessa epäpuhtaussironta voimistuu ja liikkuvuus vähenee.



3.4.4. Voimakkaan kentän vaikutus

Ohmin lain (3–42) tai (3–41) mukaan drift-nopeus on verrannollinen sähkökenttään ($v_d = -\mu_n E_x$). Tämä pätee kuitenkin vain niin kauan kuin drift-nopeus on elektronien termistä nopeutta pienempi. Piillä tämä raja on n. 10^7 cm/s.

GaAs:lla elektronien drift-nopeus voi jopa pienentyä hyvin suurilla kentillä. Se johtuu elektronien viritymisestä L-miniimiin, jossa efektiivinen massa on suurempi.

3.4.5. Hall-ilmiö

Hall-jännitteen syntyminen perustuu varauksenkuljettajiin kohdistuvaan Lorentz-voimaan

$$\mathbf{F} = q (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}). \quad (3-46)$$

Tarkastellaan seuraavassa virrankulkua x -suunnassa tilanteessa, jossa magneettikenttä on $\mathbf{B} = B_z \hat{\mathbf{k}}$. Tällöin

$$F_y = q(E_y - v_x B_z). \quad (3-47)$$

Hall-jännite V_H muodostuu virtaa vastaan kohtisuoraan suuntaan, koska varauksenkuljettajat pakkautuvat "toiseen reunaan" kulkuväylällään kunnes muodostuva poikittainen sähkökenttä saa aikaan tasapainon $F_y = 0$. Tällöin yhtälön (3–47) mukaan

$$E_y = v_x B_z \quad (3-48)$$

ja $V_H = E_y w$. Oletetaan, että varauksenkuljettajat ovat aukkoja, jolloin $J_x = qp_0 v_x$ ja

$$E_y = J_x / qp_0 B_z = R_H J_x B_z, \text{ kun } R_H = 1 / qp_0. \quad (3-49)$$

R_H on *Hall-vakio* (engl. Hall coefficient). Hall-vakion mittauksella voidaan määrittää varauksenkuljettajakonsentraatio

$$p_0 = 1 / qR_H = J_x B_z / qE_y. \quad (3-50)$$

Kun mitataan vielä resistiivisyydenkin

$$\rho = Rwt/L = 1/\sigma, \quad (3-51)$$

saadaan liikkuvuus

$$\mu_p = \sigma / qp_0 \quad (3-52)$$

Liikkuvuus voidaan määrittää, jos varauksenkuljettajia on vain yhtä lajia. Huomaa, että Hall-jännitteen merkki vaihtuu varauksenkuljettajien merkin vaihtuessa.

3.5. Tasapainotilan Fermi-taso

Tasapainotilassa homogeenisen materiaalin Fermi-taso, tai täsmällisemmin sähkökemiallinen potentiaali, on vakio kaikkialla. Mikäli paikallisia vaihteluita tai gradientteja esiintyisi, ne aiheuttaisivat varauksenkuljettajien liikettä, joka tasoittaisi erot.

Siis tasapainossa

$$\nabla E_F = 0 \quad (3-58)$$

ja varauksenkuljettajien kollektiivista (netto)liikettä ei esiinny.

4. Varauksenkuljettajien epätasapainoilmiöitä

Kun varauksenkuljettajakautumaa poikkeutetaan tasapainostaan, pyrkii se tasoittumaan ja seurauksena on sähkövirta tai virrantiheys sekä muutoksia generaatio–rekombinaatiotasapainoon. Tyypillisesti tämä saadaan aikaan puolijohdeliitoksen yli kytketyllä jännitteellä, ks. kappale 5. Tarkastellaan seuraavaksi kuitenkin ensin optisen absorptio aiheuttamaa epätasapainoa, joka aiheuttaa tyypillisesti fotoluminesenssia ja fotojohtavuutta sekä diffuusiovirtaa.

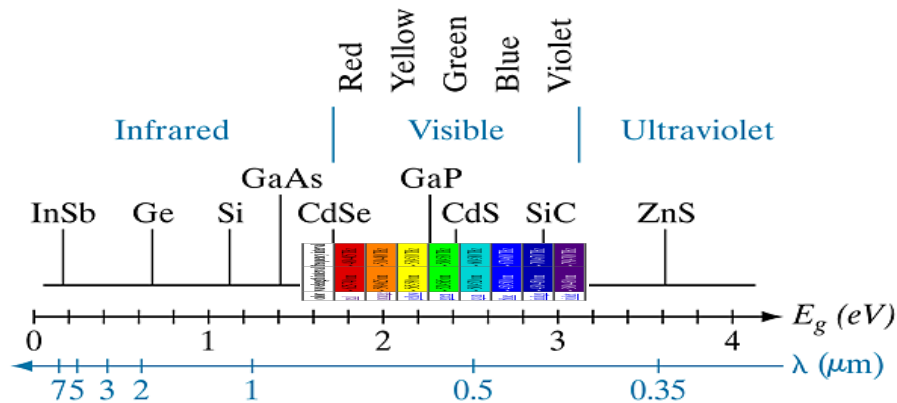
4.1. OPTINEN ABSORPTIO

Puolijohde absorboi valoa, jonka fotonien energia riittää synnyttämään elektroni–aukkopareja: $h\nu > E_g$. Siten absorptiovakio α riippuu voimakkaasti valon aallonpituudesta

$$-dI(x)/dx = \alpha I(x) \quad (4-1)$$

ja

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x}. \quad (4-2)$$



Band gaps of some common semiconductors ~ wavelengths.

4.2. LUMINESSENSI

Luminesenssi (engl. luminescence) on prosessi, jossa aine säteilee valoa liittyen viritystilan purkautumiseen. Jos viritystila on syntynyt valon absorptioon seurauksena, on kyseessä *fotoluminesenssi* (engl. photoluminescence), jos elektronipommituksen seurauksena, *katodiluminesenssi* (engl. cathodoluminescence), ja jos sähkövirran seurauksena, niin *elektroluminesenssi* (engl. electroluminescence).

4.2.1. Fotoluminesenssi

Elektronien ja aukkojen rekombinaatio suorassa transitiossa on nopea prosessi, luokkaa 10^{-8} s. Tällaista fotoluminesenssia sanotaan *fluoresenssiksi* (engl. fluorescence). Hyvin hidasta fotoluminesenssia sanotaan taas *fosforenssiksi* (engl. phosphorescence) ja sellaisia materiaaleja *fosforoiviksi*.

Fotoluminesenssimittauksia tehdään "rutiinomaisesti" samoin kuin Hall-mittauksiakin puolijohdemateriaalien ominaisuuksien (tai laadun) määrittämiseksi.

Esim. 4–1. GaAs-kalvoon, jonka paksuus on $0.46 \mu\text{m}$, kohdistetaan monokromaattinen valo, jonka kvantin energia $h\nu = 2 \text{ eV}$ ja valoteho $P = 10 \text{ mW}$. Tarkastele fotoluminesenssia, kun GaAs:n absorptiovakio on $\alpha = 5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

4.2.2. Elektroluminesenssi

Valodiode eli valoa emittoiva diode, *LED* (engl. Light Emitting Diode), on puolijohdeliitos, johon sähkövirralla tuodaan elektroneja ja aukkoja. Rekombinaatiossa vapautuva energia säteilee valona (injection electroluminescence).

4.3. VARAUKSENKULJETTAJIEN ELINAIKA JA FOTOJOHTAVUUS

Jos varauksenkuljettajaylimäärä aiheutetaan valolla, sanotaan johtavuuden kasvua fotojohtavuudeksi.

4.3.1. Suora rekombinaatio

Yhtälön (3–7) mukaan varauksenkuljettajien rekombinaationopeus on $r = \alpha_r n p$ ja tasapainossa $r_i = \alpha_r n_i^2$. Siksi epätasapainossa oleva (homogeeninen) elektronikonsentraatio pyrkii palautumaan tasapainoon yhtälön

$$dn(t)/dt = \alpha_r n_i^2 - \alpha_r n(t) p(t) \quad (4-4)$$

mukaisesti. Aukkokonsentraatio käyttäytyy samoin.

Tarkastellaan tilannetta, jossa salamavalolla aiheutetaan pieni epätasapaino $\Delta n = \delta n(0) = \Delta p = \delta p(0)$ hetkellä $t = 0$. Tällöin $\delta n(t) = \delta p(t)$ ja

$$d(\delta n(t))/dt = \alpha_r n_i^2 - \alpha_r [n_0 + \delta n(t)][p_0 + \delta p(t)]$$

Oletetaan, että $\delta n(0) = \delta p(0)$ on pieni ja kyseessä p-tyyppin puolijohde ($p_0 \gg n_0$):

Siten p-tyyppin puolijohteen "epätasapaino" häviää aikavakiolla

$$\tau_n = (\alpha_r p_0)^{-1},$$

jota kutsutaan *vähemmistövarauksenkuljettajien* (elektronien) *elinajaksi*.

Samoin n-tyyppin puolijohhteessa vähemmistövarauksenkuljettajien (aukkojen) elin aika on

$$\tau_p = (\alpha_r n_0)^{-1}.$$

Huomaa, että p-tyyppin puolijohhteessa $n(t) \approx \delta n(t)$ ja $p(t) \approx p_0$, ja samoin n-tyyppin puolijohhteessa $p(t) \approx \delta p(t)$ ja $n(t) \approx n_0$.

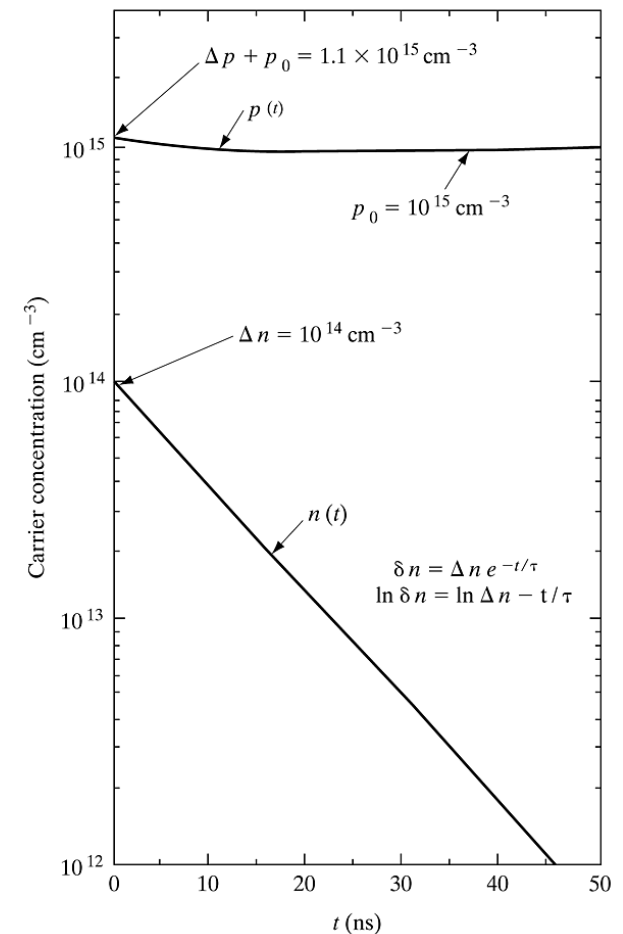
Yleinen lauseke on

$$\tau = [\alpha_r (n_0 + p_0)]^{-1}, \quad (4-8)$$

joka myös on voimassa, kun "häiriöt" ovat pieniä.

Esim. 4-2.

Tarkastele viereistä kuvaa ja erityisesti edellä tehtyjen approksimaatioiden pätevyyttä.



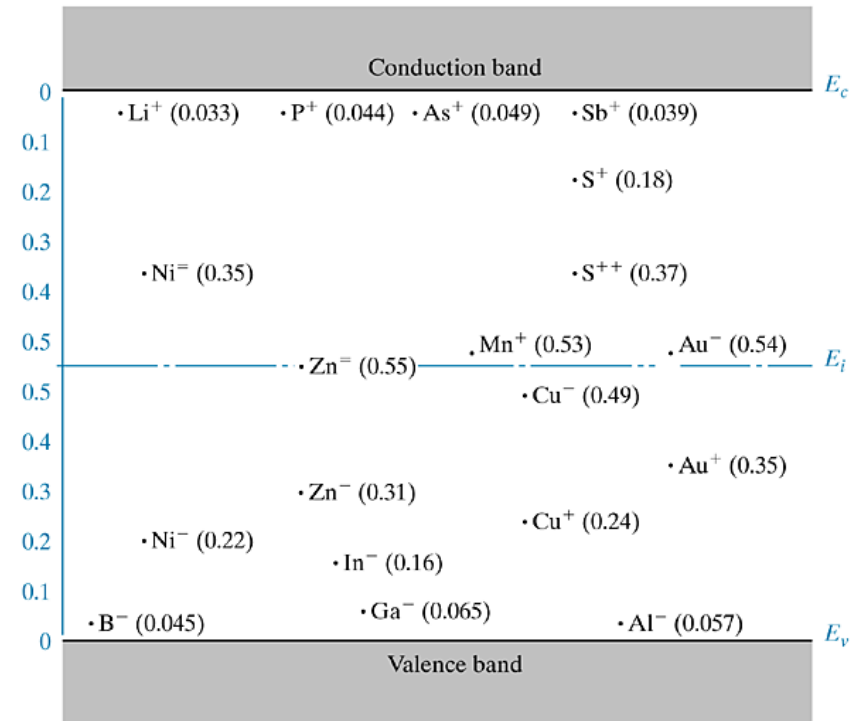
4.3.2. Epäsuora rekombinaatio ja luokkuuntuminen

Epäsuorarakoisissa puolijohteissa elektronien ja aukkojen rekombinaatio tapahtuu pääasiassa epäpuhtauksien tms. muodostamien *rekombinaatiotilojen* tai *-tasojen* välittämänä. Tällöin fotonien emissio on hyvin vähäistä ja transition energia vapautuu hilaan lämmöksi. Rekombinaatio tällaisessa *rekombinaatiokeskuksessa* (engl. recombination center) on kaksivaiheinen: Jos rekombinaatiotila on Fermi-tason alapuolella (yläpuolella), on se aluksi miehitetty (miehittämätön) ja se (a) kaappaa aukon (elektronin). Sen jälkeen se (b) kappaa elektronin (aukon), jonka jälkeen ollaan lähtötilanteessa.

Tällaisessa tapauksessa varauksenkuljettajien elinaikojen tarkastelu on monimutkaisempi kuin suorassa rekombinaatiossa.

Jos epäpuhtauden kaappaman varauksen "emissio" takaisin kaistaan on todennäköisempää kuin rekombinaatio sanotaan epäpuhtautta *loukuksi* tai *loukkuuntumiskeskukseksi* (engl. trap, trapping center) ja kaappausta loukkuuntumiseksi. Syvällä loukussa olevan elektronin emissio kaistaan on hitaampaa kuin lähellä johtavuuskaistan alareunaa olevasta loukusta, vrt. donoritilat.

Seuraavassa kuvassa on esitetty useiden eri epäpuhtauksien muodostamia elektroni- ja aukkotiloja piin kaistarakoon. Energiat on annettu yksiköissä eV ja mitattu lähimmästä kaistan reunasta.



Rekombinaation ja loukkuuntumisen vaikutus varauksenkuljettajakonsentraatioihin voidaan määrittää fotojohtavuusmittauksella (engl. photoconductive decay), sillä

$$\sigma(t) = q [n(t) \mu_n + p(t) \mu_p]. \quad (4-9)$$

4.3.3. "Steady state" häiriö ja kvasi-Fermi-taso

Tasapainossa, yhtälön (3–7) mukaan,

$$g(T) = \alpha_r n_i^2 = \alpha_r n_0 p_0, \quad (4-10)$$

mikä sisältää kaikki rekombinaatio- ja generaatioprosessit sekä loukkuuntumiset ja takaisinemiisiot.

Jos varauksenkuljettajakonsentraation "häiriön" tuottava valo on jatkuva ja sen aiheuttama generaatio on g_{op} , niin saavutetaan "steady state" tilanne, jossa

$$g(T) + g_{op} = \alpha_r n p = \alpha_r (n_0 + \delta n) (p_0 + \delta p). \quad (4-11)$$

Jos loukkuuntumista ei esiinny, $\delta n = \delta p$ ja

$$g(T) + g_{op} = \alpha_r n_0 p_0 + \alpha_r [(n_0 + p_0)\delta n + \delta n^2]. \quad (4-12)$$

Tästä saadaan edelleen

$$g_{op} = \alpha_r (n_0 + p_0)\delta n = \delta n / \tau_n. \quad (4-13)$$

Siten

$$\delta n = \delta p = g_{op} \tau_n. \quad (4-14)$$

Esim. 4–3. Oletetaan, että seostettuun piihin ($n_0 = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) generoidaan valolla varauksenkuljettajia $g_{op} = 10^{13} \text{ cm}^{-3}/\mu\text{s}$ ja $\tau_n = \tau_p = 2 \mu\text{s}$. Mitkä ovat varauksenkuljettajakonsentraatiot huoneenlämmössä (300K)?

Em. valon tms. häiriön aiheuttamaa steady state-tilanneta voidaan kuvata tasapainona, jossa Fermi-taso on siirtynyt. Voidaan siis etsiä sellainen Fermi-tason paikka, joka aiheuttaisi samat varauksenkuljettajakonsentraatiot kuin em. häiriö. Tällöin aukoille ja elektroneille tarvitaan kummallekin omat Fermi-tasot, ns. *kvasi-Fermi-tasot* F_n ja F_p (engl. quasi-Fermi level) siten, että

$$n = n_i e^{(F_n - E_i)/kT} \quad (4-15)$$

ja

$$p = p_i e^{(E_i - F_p)/kT}.$$

Vähemmistövarauksenkuljettajien kvasi-Fermi-taso kuvaa hyvin poikkeamaa tasapainotilasta.

Esim. 4–4. Etsi edellisen esimerkin, 4–3, tapauksessa tasapainotilanteen Fermi-taso ja kvasi-Fermi-tasot.

4.3.4. Fotojohtavuuteen perustuvat laitteet

Fotojohtavuuteen perustuvia laitteita voidaan käyttää detektoreina valon havaitsemiseen ja mittaamiseen sekä esim. hälyyttimissä ja laskureissa. Puolijohteet ovat herkimpinä kaikkein sopivimpia tällaisiin sovellutuksiin. **Puolijohde on herkin sellaisella aallonpituudella, joka vastaa sen kaistarakoa.**

Fotojohteen herkkyyttä voidaan kuvata sen optisella generaatiotekijällä g_{op} , mutta siihen vaikuttavat myös varauksenkuljettajien elinikä sekä liikkuvuus, sillä

$$\delta n = \tau_n g_{op} \quad \text{ja} \quad \delta p = \tau_p g_{op} \quad (4-16)$$

ja fotojohtavuuden muutos on

$$\Delta \sigma = q g_{op} (\tau_n \mu_n + \tau_p \mu_p). \quad (4-17)$$

Jos loukkuuntumista esiintyy voivat τ_n ja τ_p olla erisuuret.

Suurta fotojohtavuuta varten tarvitaan siis puolijohteita, joiden varauksenkuljettajien liikkuvuudet ja eliniät ovat suuria. Siksi esim. InSb-materiaalia käytetään IR-detektoreissa, koska sen elektroniliikkuvuus on luokkaa $10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Nopeutta ja herkkyyttä optimoitaessa joudutaan tavallisesti tekemään kompromisseja.

4.4. VARAUKSENKULJETTAJIEN DIFFUUSIO

Mikäli varauksenkuljettajakonsentraatioissa on paikallisia vaihteluita, gradientteja, pyrkivät ne tasoittumaan diffuusion avulla. Tällainen varauksenkuljettajien diffuusio synnyttää tietysti myös sähkövirran.

4.4.1. Diffuusio

Diffuusio on satunnaisten lämpöliikkeen seurausta:

Elektronien ja aukkojen diffuusion aiheuttamat vuot ovat siten (yksidimensioisina)

$$\phi_n(x) = -D_n dn(x)/dx \quad (4-21a)$$

ja

$$\phi_p(x) = -D_p dp(x)/dx, \quad (4-21b)$$

missä D_n ja D_p ovat diffuusiovakioita. Vastaavat diffuusiovirta-
tiheydet ovat

$$J_n^{\text{diff}} = -(-q) D_n dn(x)/dx = +q D_n dn(x)/dx \quad (4-22a)$$

ja

$$J_p^{\text{diff}} = -(+q) D_p dp(x)/dx = -q D_p dp(x)/dx. \quad (4-22b)$$

4.4.2. Varauksenkuljettajien diffuusio ja drift sekä sisäiset kentät

Sähkökentän $\mathcal{E}(x)$ vaikuttaessa myös, tulevat virrantiheydet muotoon

$$J_n = q \mu_n n(x) \mathcal{E}(x) + q D_n dn(x)/dx \quad (4-23a)$$

ja

$$J_p = q \mu_p p(x) \mathcal{E}(x) - q D_p dp(x)/dx \quad (4-23b)$$

sekä kokonaisvirrantiheys

$$J(x) = J_n(x) + J_p(x). \quad (4-24)$$

Drift-virta on siis verrannollinen konsentraatioon, kun taas diffuusiovirta sen gradienttiin. Siksi vähemmistövarauksenkuljettajien diffuusiovirta voi olla merkittävä pienilläkin konsentraatioilla.

Sähkökenttä on yleisesti

$$\mathcal{E}(x) = -dV(x)/dx, \quad (4-25)$$

missä $V(x)$ on sähköinen potentiaali (jännite jonkin nollasson suhteen) ja koska elektronien potentiaalin nollasso voidaan valita vapaasti, $E_i = -q(V(x) + V_0)$, voidaan elektroneille kirjoittaa

$$\mathcal{E}(x) = -dV(x)/dx = q^{-1} dE_i/dx. \quad (4-26)$$

Sen vuoksi voidaan kaistaa piirtää sähkökentässä siten, että niiden kaltevuus vastaa sähkökentän voimakkuutta.

Tasapainossa varauksenkuljettajien nettoliikettä ei ole, koska se aiheuttaisi muutoksia sisäisiin kenttiin, jotka taas pyrkisivät aiheuttamaan vastakkaisen liikkeen, ts. *sähkökemiallinen potentiaali* on vakio koko tasapainosysteemissä. Siten, merkitsemällä $J_p(x) = 0$ yhtälössä (4-23b) saadaan

$$\mu_p p(x) \mathcal{E}(x) = D_p dp(x)/dx. \quad (4-27)$$

Toisaalta yhtälöstä (3-25b) $p = n_i e^{-(E_i - E_F)/kT}$ saadaan

Siten saadaan ns. Einsteinin relaatio aukoilille

$$D/\mu = kT/q. \quad (4-29)$$

Se pätee tietysti myös elektroneille. Huom! $q \leftarrow |q|$.

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

Tasapainossa siis **konsentraation gradientit ja sisäiset sähkökentät ovat tasapainossa** (kumoavat toisensa) eli **sähkökemiallinen potentiaali on vakio**.

Esim. 4-?. Itseispuolijohtava piipinta on seostettu siten, että donorikonsentraatio on $N_d = N_0 e^{-ax}$ syvyydellä x . (a) Määritä sähkökenttä, kun $N_d \gg n_i$. (b) Määritä sähkökenttä, kun $a = 1 \mu\text{m}^{-1}$.

4.4.3. Diffuusio, rekombinaatio ja jatkuvuusyhtälö

Diffuusion tarkastelussa tulee tietysti ottaa huomioon myös rekombinaatio (ja joskus generaatiokin), koska se riippuu varauksenkuljettajakonsentraatioista. Tarkastellaan aukkojen virrantiheyttä ja konsentraation muutosta tilavuudessa $A \Delta x$. Tällöin

$$\partial p/\partial t = [J_p(x) - J_p(x+\Delta x)] / q\Delta x - \delta p/\tau_p, \quad (4-30)$$

missä nyt myös aukkojen rekombinaatio on otettu huomioon. Tästä saadaan, kun $\Delta x \rightarrow \partial x$,

$$\partial p/\partial t = \partial \delta p/\partial t = -q^{-1} \partial J_p/\partial x - \delta p/\tau_p. \quad (4-31a)$$

Tämä on aukkojen ns. **jatkuvuusyhtälö** (engl. continuity equation). Vastaava elektronien jatkuvuusyhtälö on

$$\partial \delta n/\partial t = q^{-1} \partial J_n/\partial x - \delta n/\tau_n. \quad (4-31b)$$

Jos voidaan olettaa, että drift-virta on pieni ja diffuusiovirta

$$J_n^{\text{diff}} = qD_n \partial \delta n/\partial x \quad (4-32)$$

dominoi, niin yhtälöstä (4-31b) saadaan elektronien **diffuusioyhtälö** (engl. diffusion equation)

$$\partial \delta n/\partial t = D_n \partial^2 \delta n/\partial x^2 - \delta n/\tau_n. \quad (4-33a)$$

Samoin aukoilille

$$\partial \delta p/\partial t = D_p \partial^2 \delta p/\partial x^2 - \delta p/\tau_p. \quad (4-33b)$$

Näillä yhtälöillä ovat varauksenkuljettajaylimäärän paikka- ja aikariippuvuudet hallittavissa.

4.4.4. "Steady state"-injektio ja diffuusiopituus

Steady state-tilanteessa diffuusioyhtälöiden aikaderivaatat ovat nolliä, jolloin

$$d^2\delta n/dx^2 = \delta n / D_n\tau_n = \delta n / L_n^2 \quad (4-34a)$$

ja

$$d^2\delta p/dx^2 = \delta p / D_p\tau_p = \delta p / L_p^2, \quad (4-34b)$$

missä $L_n = (D_n\tau_n)^{1/2}$ ja $L_p = (D_p\tau_p)^{1/2}$ ovat elektronien ja aukkojen *diffuusiopituudet* (engl. diffusion length).

Tarkastellaan nyt puolijohdetankoa, jonka toiseen päähän injektoidaan aukkoja siten, että aukko ylimäärä on $\delta p(0) = \Delta p$. Yhtälön (4-34b) yleinen ratkaisu on

$$\delta p(x) = C_1 e^{x/L_p} + C_2 e^{-x/L_p}, \quad (4-35)$$

josta reunaehtoihin sovittamalla saadaan

$$\delta p(x) = \Delta p e^{-x/L_p}. \quad (4-36)$$

Lasketaan jakautumasta aukkojen keskimääräinen rekombinaatioetäisyys pinnasta.

Edellä esitetty aukkojen diffuusio aiheuttaa virrantiheyden (4-22b), josta yhtälön (4-36) $\delta p(x) = \Delta p e^{-x/L_p}$ avulla saadaan

$$J_p(x) = -q D_p dp/dx = q D_p/L_p \Delta p e^{-x/L_p} = q D_p/L_p \delta p(x), \quad (4-40)$$

koska $dp/dx = d\delta p/dx$, sillä $p(x) = p_0 + \delta p(x)$.

Diffuusiovirta on siis verrannollinen varauksenkuljettajaylimääräkonsentraatioon ja molemmat ovat muotoa vakio $\times e^{-x/L_p}$. Tämä on tulos, jota tarvitaan puolijohdeliitosilmiöiden selittämiseen.

4.4.5. Haynes–Shockley-koe

Ns. Haynes–Shockley-kokeella (Haynes ja Shockley, 1951 Bell Labs.) voidaan mitata puolijohde- vähemmistövarauksen kuljettajien liikkuvuus ja diffuusiovakio. Valopulssilla tuotetaan puolijohdesauvan päähän vähemmistövarauksen kuljettajaylimäärä. Kun sauvan päiden välille on kytketty jännite, etenee aluksi kapea epätasapaino samalla leveten.

(4-41)

(4-42)

Tarkastellaan aukkojen etenemistä Haynes–Shockley-kokeessa. Jos rekombinaatio on pulssin kulkuaikana vähäistä, niin diffuusioyhtälön (4–33b)

$$\partial \delta p / \partial t = D_p \partial^2 \delta p / \partial x^2 \quad (4-43)$$

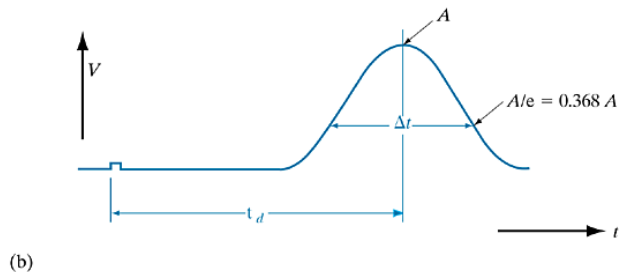
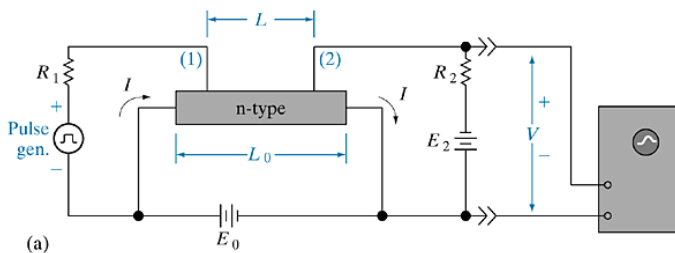
ratkaisu on gaussin jakautuma

$$\delta p(x,t) = [\Delta P / (\pi 4 D_p t)^{1/2}] \exp(-x^2 / 4 D_p t), \quad (4-44)$$

missä ΔP on aukkojen lukumäärä/pinta-alayksikkö.

Jakautuman leveydestä saadaan diffuusiovakio ja kulkuajasta drift-nopeus.

Esim. 4–6. Germaniumin aukkojen liikkuvuus ja diffuusiovakio määritetään oheisen koejärjestelyn avulla, kun $L = 0.95 \text{ cm}$, $E_0 = 2 \text{ V}$, $t_d = 0.25 \text{ ms}$ ja $\Delta t = 117 \text{ } \mu\text{s}$. Laske!



4.4.6. Kvasi-Fermi-tason gradientti

"Steady state"-tasapainossa Fermi-energia ja kvasi-Fermi-energia ovat vakioita koko systeemissä. Poikkeamat niistä liittyvät virtoihin.

Tarkastellaan elektronien virrantiheyttä (4–23a) (yksiuott.)

$$J_n(x) = q \mu_n n(x) \mathcal{E}(x) + q D_n dn(x)/dx. \quad (4-48)$$

Koska (4–15) $n = n_i e^{(F_n - E_i)/kT}$, niin

Siten siis

$$J_n(x) = \mu_n n(x) dF_n/dx \quad (4-51)$$

ja Ohmin lain muotoon kirjoitettuna

$$J_n(x) = q \mu_n n(x) d(F_n/q)/dx = \sigma_n(x) d(F_n/q)/dx. \quad (4-52a)$$

Samoin aukoilte

$$J_p(x) = q \mu_p p(x) d(F_p/q)/dx = \sigma_p(x) d(F_p/q)/dx. \quad (4-52b)$$