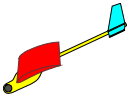
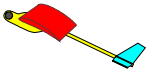
Materiały do wykładu



Fizyka w doświadczeniach



Krzysztof Korona

Uniwersytet Warszawski
Wydział Fizyki

2010-24

Materiały do celów dydaktycznych przeznaczone dla studentów Uniwersytetu Warszawskiego,
Wykorzystanie ich w innych celach jest możliwe pod warunkiem uzyskania zgody autora.

9. Elektrony wewnątrz materii

9.1 Wstęp

Archeolodzy mają zwyczaj dzielić epoki według materiałów, które były najważniejsze w danych czasach dla człowieka. I tak, były epoki kamienia, brązu i żelaza. Gdyby przyszło w ten sposób określić czasy obecne, pewnie stwierdzilibyśmy, że żyjemy w epoce krzemu.

Z krzemu nie wytwarzamy narzędzi mechanicznych, ale elementy półprzewodnikowe będące narzędziami do sterowania elektronami.

Rys. 9.1 Diody świecące

Plan

1. Wstęp
2. Przewodnictwo cieczy
3. Elektrony w kryształach
4. Metale i półprzewodniki
5. Elementy elektroniczne
6. Podsumowanie

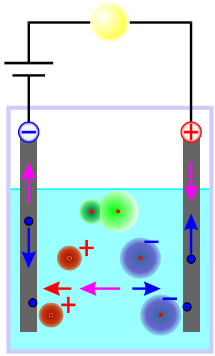
9.2 Przewodnictwo cieczy

Woda przewodzi prąd, ale niechętnie. Aby sprawdzić, jakie warunki muszą być spełnione do przewodzenia prądu wykonamy proste doświadczenie.

Przewodnictwo wody (!)

Przyrządy i materiały

- woda destylowana, cukier, sól,
- szklanka,
- blaszki lub 2 łyżeczki na elektrody,
- żarówka do latarki (3,5 V),
- bateria 4,5 V,
- 3 kabelki.



Rys. 9.2 Przepływ prądu w wodzie z solą.

Przebieg doświadczenia

Do naczynia z czystą (najlepiej destylowaną) wodą wkładamy dwie elektrody (dowolne dwa metalowe przedmioty) podłączone do obwodu, w którym jest żarówka i bateria. Sprawność żarówki sprawdzamy, zwierając na chwilę elektrody.

Żarówka nie świeci, co oznacza, że czysta woda słabo przewodzi prąd.

Następnie słodzimy wodę. Żarówka nadal nie świeci – cukier nie zwiększa przewodnictwa wody.

Na końcu do wody dosypujemy soli. Okazuje się, że posolona woda przewodzi i żarówka zaczyna świecić.

Przepływ prądu przez ciecz (!)

Słona woda przewodzi dzięki temu, że sól kuchenna, NaCl, ulega rozpadowi na dodatnie jony sodu Na^+ i ujemne jony chloru Cl^-. Proces ten nazywamy dysocjacją soli:

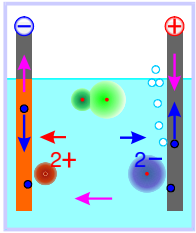
$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^- . \qquad (9.1)$$

W cieczy prąd przenoszony jest przez jony. Mogą one mieć ładunek dodatni (kationy) lub ujemny (aniony). Kierunek przepływu prądu wyznaczony jest przez kierunek ruchu jonów dodatnich.

Elektroliza siarczanu miedzi

Do kolejnego eksperymentu rozpuszczamy w wodzie siarczan miedzi. Dysocjacja siarczanu miedzi:

$$CuSO_4 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}, \qquad (9.2)$$



Rys. 9.3 Elektroliza siarczanu miedzi

Do naczynia wkładamy dwie czyste elektrody węglowe i podłączamy do nich napięcie. Początkowo obie są czarne. Elektroda podłączona do ujemnego napięcia będzie katodą. **Katoda** to elektroda dostarczająca elektrony. Druga elektroda będzie anodą. Dodatnia **anoda** ściąga elektrony.

Katoda będzie przyciągała dodatnio naładowane jony miedzi i obdarzała je elektronami.
Reakcja połówkowa na katodzie $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$.
W wyniku tego procesu na katodzie wydziela się metaliczna miedź i elektroda podłączona do minusa stanie się czerwona.
Elektroliza opisana jest przez prawo Faradaya:

Prawo Faradaya

Masa substancji wydzielonej na skutek przepływu prądu jest proporcjonalna do ładunku, który przepłynął przez układ.

Aby wydzielić 1 mol miedzi, potrzebujemy 2 moli elektronów, czyli ładunku 2 faradajów.
1 faradaj = 1 mol elektronów ($6{,}02 \cdot 10^{23}$ e) = 96 485,31 C.
Przepuszczając 1 faradaj, otrzymamy 32 g (pół mola) Cu na katodzie i 8 g (ćwierć mola) O_2 na anodzie.

Elektroliza wody

Elektrolizę wody przeprowadzamy w przyrządzie zwanym woltametrem. Przyrząd ten składa się z dwóch pionowych rurek zaopatrzonych w platynowe elektrody i połączonych poziomą rurką, którą mogą płynąć jony.
W wyniku dysocjacji woda rozpada się albo na jon wodorowy, H^+, (czyli proton) i jon wodorotlenowy, OH^-,

$$\underset{\text{woda}}{H_2O} \rightarrow \underset{\text{jon wodorowy}}{H^+} + \underset{\text{jon wodorotlenowy}}{OH^-} \qquad (9.3)$$

albo na jon hydronowy, H_3O^+ i jon wodorotlenowy OH^-.

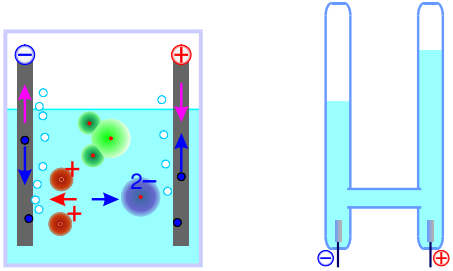
$$2H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-\ (+13{,}7\ \text{kcal/mol}) \qquad (9.4)$$

Ta druga reakcja jest częstsza ze względu na większy zysk energetyczny.
Po przyłożeniu napięcia na elektrodach będą zachodzić następujące reakcje połówkowe:

katoda: $4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$

anoda: $4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$

Zatem następować będzie elektroliza wody (rozkład) na wodór i tlen.



Rys. 9.4 Elektroliza wody: po lewej - reakcja, po prawej - woltametr.

Do rozkładu wody potrzebna jest spora energia. Energię tę daje się (częściowo) odzyskać.
Po pierwsze, energia chemiczna wydziela się w trakcie spalania:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + 5{,}9\ \text{eV} \qquad (9.5)$$

W wyniku spalania otrzymujemy energię cieplną.
Po drugie, można odzyskać energię w postaci energii elektrycznej. Jeśli po przerwaniu elektrolizy do elektrod układu przyłożymy woltomierz, to pokaże on napięcie. Oznacza to, że można uzyskać energię elektryczna z reakcji chemicznej. Przyrząd służący do zamiany energii chemicznej na elektryczną nazywamy ogniwem chemicznym.

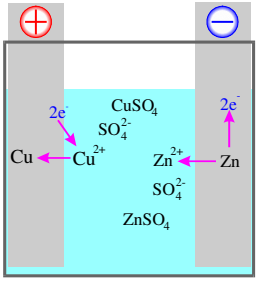
Ogniwa chemiczne (!)

Jeżeli do woltametru, w którym właśnie przeprowadziliśmy elektrolizę wody podłączymy woltomierz, to okaże się, że woltametr daje nam napięcie kilku woltów.

Na elektrodach zachodzą reakcje połówkowe:

anoda	katoda
$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$	$2H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

Jak widać, katoda to elektroda dostarczająca, a anoda odbierająca elektrony. Anoda ma niższy potencjał, a katoda jest źródłem dodatniego napięcia. W ten sposób otrzymujemy energię elektryczną, a więc jest to ogniwo elektrochemiczne.



Potencjał elektrochemiczny:

Li^+	-3,036 V
Al^{3+}	-1,698 V
Zn^{2+}	-0,763 V
H^+	0
Cu^{2+}	+0,337 V
Au^+	+1,68 V

Rys. 9.5 Ogniwo Volty U_{SEM} = 1,1 V

Jednym z najstarszych przykładów ogniwa elektrochemicznego jest ogniwo Volty. Składa się ono z miedzianej katody i cynkowej anody zanurzonych w roztworze siarczanu miedzi. Miedź wydziela się na katodzie, pobierając od niej elektrony, a cynk rozpuszcza się oddając elektrony do anody. O kierunku przebiegu reakcji decyduje fakt, że cynk ma niższy potencjał elektrochemiczny niż miedź. Różnica ta

wynosi: U_{Cu} - U_{Zn} = 0.337 – (-0.763) = 1.1 eV, co odpowiada mniej więcej sile elektromotorycznej ogniwa. W praktyce napięcie to jest nieco mniejsze.

Siła elektromotoryczna (czyli napięcie) ogniwa, U_{SEM}, jest w przybliżeniu różnicą potencjałów dwu półogniw (elektrod). Potencjał półogniwa zależy zasadniczo od potencjału elektro-chemicznego metalu, ale też od temperatury i od stężenia elektrolitu.

Najpopularniejsze do niedawna, klasyczne baterie kieszonkowe o napięciu U_{SEM} = 1,5 V były budowane w oparciu o ogniwo Leclanchégo złożone z cynkowej anody (Zn) i węglowej katody, wypełnionej elektrolitem zawierającym chlorek amonu, NH_4Cl, i tlenek manganu, MnO_2.

Obecnie bardzo popularne są tzw. baterie alkaliczne, w których reakcja przebiega między cynkiem, Zn, silnie alkalicznym wodorotlenkiem potasu, KOH, i tlenkiem manganu, MnO_2.

Akumulatory

Akumulator elektryczny to rodzaj ogniwa chemicznego, które po rozładowaniu, może być ładowane prądem elektrycznym. Akumulatory gromadzą, a później uwalniają energię elektryczną, dzięki odwracalnym reakcjom chemicznym zachodzącym między elektrolitem i elektrodami.

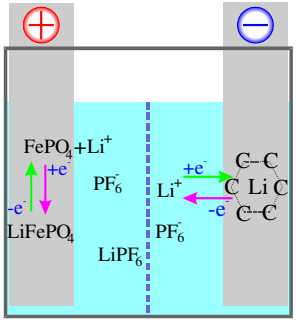
Przykłady:

1) Akumulatory ołowiowe (wykorzystywane w samochodach):
- katoda wykonana jest z ołowiu,
- anoda jest wykonana z tlenku ołowiu PbO_2,
- elektrolitem jest roztwór kwasu siarkowego,
- U_{SEM} = 2,2 V.

Zaletą akumulatora ołowiowego jest zdolność uzyskania dużego prądu oraz niska cena. Wadą jest znaczna masa przypadająca na jednostkę pojemności.

2) Akumulatory niklowo-kadmowe (Ni-Cd) – alkaliczne (popularne w drobnym sprzęcie)

- katoda z wodorotlenku niklu,
- anoda z wodorotlenku kadmu,
- elektrolitem są półpłynne, silnie zasadowe substancje (często roztwór KOH),
- U_{SEM} = 1,2 V.



Rys. 9.6 Akumulatory Li-jonowe popularne w laptopach i telefonach komórkowych U_{SEM} = 3,6 V

3) W akumulatorach litowo-jonowych (Li-ion), używanych w laptopach, telefonach komórkowych i samochodach elektrycznych,
- katodę stanowią sole litowe,
- anoda wykonana jest z porowatego węgla,
- funkcję elektrolitu pełnią rozpuszczalniki organiczne (głównie węglany) z dodatkiem heksafluorofosforanu litu, $LiPF_6$.

Mają dużą pojemność, ale są stosunkowo drogie.

9.3 Elektrony w kryształach

Większość metali ma srebrzysty kolor, co wiąże się z ich zdolnością do odbijania fal świetlnych. Fale świetlne również są rodzajem fal elektromagnetycznych i są odbijane przez metale dzięki dobremu przewodnictwu.

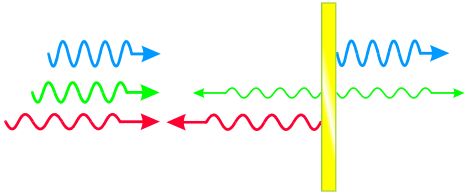
Niektóre jednak są barwne, np. złoto i miedź. Co ciekawe, okazuje się, że cienka warstwa złota (o grubości kilkunastu nm – milionowych części metra) jest zielona.

Zielone złoto (!)

Przyrządy i materiały
- szyba z naniesioną cienką warstwą złota (10-20 nm),
- rzutnik lub lampa.

Przebieg doświadczenia

Wkładamy pozłoconą szybkę w strumień światła z rzutnika i obserwujemy odbicie. Odbicie ma kolor złoty.



Rys. 9.7 Złoto odbija światło czerwone i żółte , a przepuszcza niebieskie i fioletowe.

Następnie kładziemy szybkę na rzutniku i obserwujemy obraz utworzony przez światło, które przeszło przez cienką warstwę złota.

Okazuje się, że w świetle przechodzącym pozłocona szybka ma barwę zielono-niebieską.

Metale odbijają światło dzięki przemieszczaniu się elektronów. Częstość drgań światła niebieskiego jest jednak na tyle duża, że elektrony nie nadążają z ekranowaniem jego pola. W efekcie niebieskie światło nie jest odbijane przez złoto. Graniczna częstość odbicia (tzw. częstość plazmowa) jest różna dla różnych metali: dla miedzi jest niższa, a dla innych metali jest wyższa niż dla złota. Światło o częstości większej od częstości plazmowej może przenikać przez metal. Światło o mniejszej częstości jest odbijane.

Jeśli wytworzymy kuliste cząsteczki złota o średnicy kilku nm, to na skutek efektów plazmowych będą miały barwę czerwoną. Takie złoto wykorzystywane było np. do barwienia witraży.

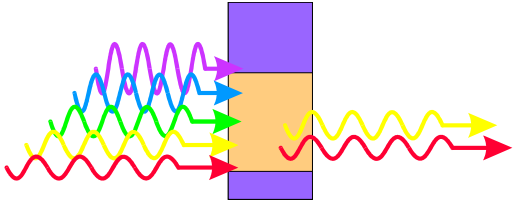
Światło w półprzewodnikach

Wszystkie ciała składają się z atomów. Na ogół atomy te ułożone są bardzo nieregularnie, tak że bez mikroskopu elektronowego nie udaje się zaobserwować ich struktury. Szczególnym przypadkiem wysoko-uporządkowanych ciał są kryształy. Składają się one z atomów poukładanych według określonych reguł. To uporządkowanie pozwala nam czasem obserwować związki między właściwościami atomów i ciał makroskopowych.

Podstawowa krawędź absorpcji GaP (!)

Ustawiamy układ złożony z lampy ksenonowej (będącej silnym źródłem światła białego), szczeliny, pryzmatu, obiektywu i ekranu, w taki sposób, aby światło na ekranie utworzyło tęczę o wyraźnych barwach. Szczelinę przesłaniamy płytką wykonaną z fosforku galu (GaP). Na ekranie widzimy, że przez GaP przenika tylko światło czerwone i żółte natomiast pozostałe barwy są pochłaniane. Istnieje zatem pewna granica, zwana krawędzią absorpcji, taka, że jedynie światło o falach dłuższych od tej krawędzi może przechodzić przez

kryształ.



Rys. 9.8 Przechodzenie światła przez GaP

Zgodnie z postulatami mechaniki kwantowej, energia, E, potrzebna do wyemitowania kwantu światła, czyli fotonu, jest odwrotnie proporcjonalna do długości fali, λ:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \qquad (9.6)$$

gdzie: h to stała Plancka = $6{,}626069 \cdot 10^{-34}$ J·s = $4{,}136 \cdot 10^{-15}$ eV·s, a c to prędkość światła

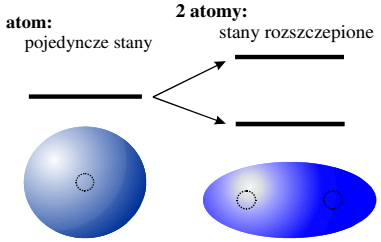
Fotony światła czerwonego mają najniższą energię, żółtego nieco wyższą, jednak energia ta jest na tyle niska, że nie wzbudza elektronów. Z powyższego doświadczenia wynika natomiast, że światło zielone, niebieskie i fioletowe, które ma dużą energię, wzbudza elektrony, przez co ulega pochłonięciu i nie przechodzi przez materiał. Wyciągamy zatem wniosek, że przez kryształ półprzewodnika przechodzą tylko fotony o energiach niższych (czyli światło o większych długościach fali) niż energia odpowiadająca krawędzi absorpcji, czyli energii potrzebnej do wzbudzenia elektronów.

Warto wiedzieć, że GaP to materiał wykorzystywany do produkcji zielonych i żółtych diod świecących.

Pasma energetyczne w krysztale

Jak to było powiedziane w poprzednim rozdziale, elektrony zamknięte w atomie mogą mieć tylko pewne stany kwantowe o określonych energiach.

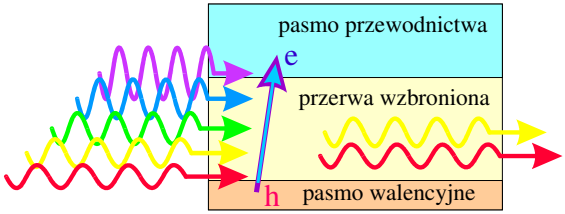
Połączenie dwóch atomów powoduje, że stany rozczepiają się, a więc ich liczba podwaja się. Kryształ powstaje przez połączenie bardzo wielu atomów w sposób niezwykle uporządkowany. Prowadzi to do rozszczepienia stanów, ale też do zebrania ich w pasma stanów dozwolonych, oddzielonych pasmami zabronionymi.



Rys. 9.9 Poziomy energetyczne w atomach i związkach chemicznych.

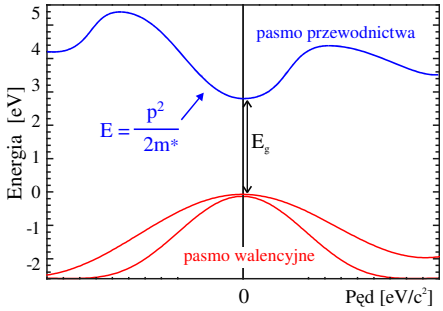
Absorpcja w półprzewodnikach (!)

Obserwowane właściwości optyczne możemy wyjaśnić, odwołując się do struktury pasmowej. W półprzewodnikach struktura ta jest złożona z pasma walencyjnego (wypełnionego elektronami pasma powstałego ze stanów wiążących) i z prawie pustego pasma przewodnictwa.



Rys. 9.10 Struktura pasmowa półprzewodników

Absorpcja światła następuje wtedy, gdy padający foton ma wystarczającą energię do wzbudzenia elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Z tej przyczyny fotony o dużej energii są zatrzymywane, a fotony o małej energii przechodzą przez półprzewodniki.



Rys. 9.11 Struktura pasmowa kryształu przedstawiona jako zależność energii od pędu.

Przykłady przerw energetycznych półprzewodników:
Materiał z wąską przerwą: InSb 0,18 eV.
Typowe materiały: Si 1,1 eV, GaAs 1,4 eV, CdS 2,5 eV.
Szeroko-przerwowe: GaN 3,4 eV, C (diament) 5,5 eV.

Kryształ powstaje przez połączenie w regularny sposób, bardzo wielu atomów, z których każdy wnosi po kilka elektronów. Elektrony z całego kryształu zlewają się ze sobą tworząc cząstki zwane kwazi-elektronami, choć często mówi się o nich po prostu jako o elektronach. Kwazi-elektrony to cząstki mające ładunek równy ładunkowi zwykłego elektronu, natomiast ich energia ma inną zależność od prędkości i od pędu (przykładowa zależność przedstawiona jest na rys. 9.11), niż to jest w przypadku elektronów na zewnątrz kryształu. W najprostszy sposób można tę nową zależność przedstawić, tak jakby elektrony w krysztale miały inną masę niż elektrony na zewnątrz. Mówimy, że elektrony te mają pewną masę efektywną m*.

Przykłady mas efektywnych:

Materiał	Cu	Si	InSb	C (grafen)
Masa efektywna	1,4 m_e	0,36 m_e	0,013 m_e	0

W przypadku grafenu, alotropowej odmiany węgla mającej formę pojedynczej warstwy atomów, kwazi-elektrony mają zerową masę. Zachowują się podobnie jak fotony. Poruszają się ze stała szybkością 10^6 m/s.

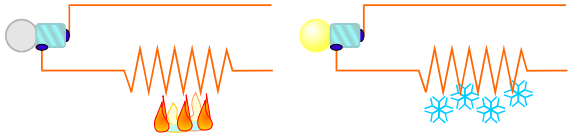
9.4 Metale i półprzewodniki

Przewodzenie prądu przez metal i półprzewodnik (!)

Przyrządy i materiały

- zasilacz, żarówka i przewody,
- zwój drutu miedzianego,
- termistor półprzewodnikowy.

Przebieg doświadczenia



Rys. 9.12 Zmiany oporu metalu przy grzaniu i chłodzeniu.

Łączymy szeregowo zasilacz, żarówkę i zwój drutu. Opór drutu dobieramy, tak aby żarówka świeciła, ale nie pełną mocą. Grzejemy zwój drutu i obserwujemy, że żarówka przygasa. Następnie chłodzimy zwój drutu w ciekłym azocie i żarówka zaczyna świecić jaśniej.

Analogicznie postępujemy z obwodem, w którym zamiast drutu jest termistor. Termistor wykonany jest z materiału półprzewodnikowego. Tym razem żarówka gaśnie po schłodzeniu termistora, a rozświetla się po ogrzaniu elementu półprzewodnikowego.

Wniosek: Na skutek ogrzewania opór metalu rośnie, a półprzewodnika maleje.

Okazuje się, że w pewnym zakresie temperatur opór metalu jest proporcjonalny do temperatury:

$$R = \alpha T \qquad (9.7)$$

Przyczyną tego są drgania cieplne, które hamują ruch elektronów. W wysokich temperaturach liczba fononów (fonony są cząstkami dźwięku, tak jak fotony są cząstkami światła) jest proporcjonalna do temperatury i dlatego opór metalu też jest proporcjonalny do temperatury.

Z kolei spadek temperatury prowadzi do wzrostu oporu półprzewodników. Przyczyną tego jest zmniejszająca się liczba nośników prądu. Co prawda ruchliwość zmienia się podobnie jak w metalu, ale zmiana liczby nośników (czyli ich koncentracji, n) jest znacznie szybsza, gdyż dana jest funkcją wykładniczą:

$$n = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{2k_B T}\right) \qquad (9.8)$$

Wzór ten jest analogiczny do wzoru na ciśnienie powietrza w funkcji wysokości (5.6) i pary nasyconej (5.12), co sugeruje, że mamy do czynienia z materią w postaci gazu, czyli z gazem elektronowym.

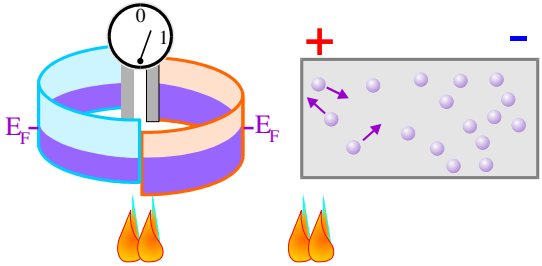
Termopara, efekt termoelektryczny

Termopara jest przyrządem zbudowanym z dwóch przewodów wykonanych z różnych metali, na przykład z konstantanu (stopu CuNi) i miedzi. Przewody połączone są oboma końcami. W jeden z przewodów wstawiamy miernik napięcia. Podgrzanie lub oziębienie powoduje powstanie napięcia elektrycznego.

Cząstkom znajdującym się wewnątrz substancji chemicznych możemy przypisać pewien potencjał chemiczny. Potencjał chemiczny jest to w uproszczeniu energia potencjalna elektronu (lub innej cząstki) wewnątrz jakiegoś materiału. Przyjmuje on różne wartości w różnych materiałach.

Jeżeli ogrzejemy jeden koniec jakiegoś ciała, to nośniki ładunku w tym miejscu będą się szybciej poruszać. Nośników zacznie ubywać na ciepłym końcu, a przybywać na zimnym. Oznacza to, że na zimnym końcu potencjał zmienia się zgodnie ze znakiem ładunków.

Gdy połączymy dwa materiały o różnych potencjałach, to nastąpi przepływ nośników (przeważnie elektronów) do materiału o niższym potencjale chemicznym elektronów. W ten sposób w jednym materiale będzie nadmiar, a w drugim niedobór nośników. Nadmiar nośników spowoduje zmianę potencjału elektrycznego i potencjały nośników wyrównają się.

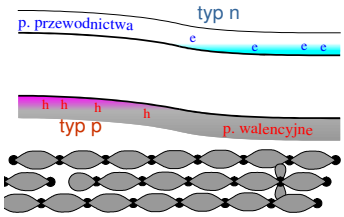


Rys. 9.13 Zmiany potencjału i koncentracji w ogrzewanym metalu.

Jeżeli podgrzejemy złącze wykonane z dwóch materiałów, to nadmiarowe nośniki będą wracały do metalu, z którego poprzednio uciekły. Spowoduje to zmianę potencjału i powstanie napięcia termoelektrycznego.

Pomiar efektu termoelektrycznego dla różnych materiałów pokazuje, że czasem nośniki mają znak ujemny (oczekiwany dla elektronów), a czasem dodatni. Nośniki o dodatnim ładunku nazywamy dziurami.

Elektrony i dziury (!)



Rys. 9.14 Zmiany potencjału w półprzewodniku domieszkowanym.

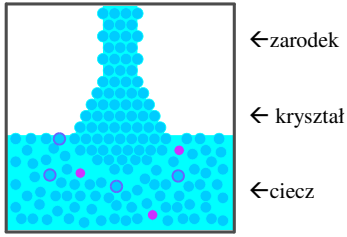
W idealnym krysztale półprzewodnika jest tyle samo elektronów, ile stanów w paśmie walencyjnym. Jeżeli jednak do materiału półprzewodnikowego dodamy atomy pierwiastka o liczbie elektronów mniejszej niż oczekiwana dla danego materiału, to wprowadzimy dziury, czyli cząstki znajdujące się w paśmie walencyjnym. Dziury są nośnikami mającymi ładunek dodatni. Mówimy, że tak domieszkowany materiał jest typu p. Natomiast, dodając pierwiastki o większej liczbie elektronów niż atomy kryształu, obsadzamy pasmo przewodnictwa. W ten sposób otrzymujemy materiał typu n.

Tak więc, w półprzewodnikach mogą przewodzić zarówno niosące ładunek ujemny elektrony jak i naładowane dodatnio dziury. Należy pamiętać, że zarówno „elektrony" jak i dziury są kwazicząstkami o własnościach nieco innych niż swobodne elektrony.

Metody otrzymywania półprzewodników

Materiały półprzewodnikowe stosowane w elektronice muszą mieć wysoką jakość, gdyż każdy defekt może być źródłem niepożądanych nośników. Podstawową metodą otrzymywania półprzewodników jest krystalizacja z cieczy. Uzyskujemy w ten sposób tak zwane kryształy objętościowe. Kryształy te są cięte później na bardzo cienkie plastry na przykład przy 300 mm średnicy plaster może mieć grubość 0,3 mm.

Uwaga: niektóre materiały, np. półprzewodniki polimerowe używane np. w organicznych diodach świecących (OLED), działają mimo niższej czystości, dzięki czemu są tańsze w wytwarzaniu.

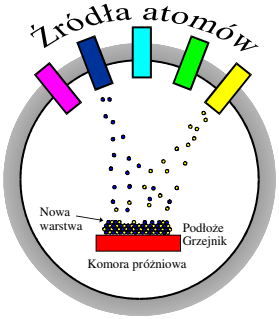


Rys. 9.15 Hodowla kryształów

Najwyższą jakość kryształów uzyskuje się przy pomocy epitaksji, czyli osadzania cienkich warstw, niemal atom po atomie. Metoda ta, mimo że jest kosztowna, coraz częściej jest wykorzystywana w produkcji przemysłowej.

W procesie epitaksji (patrz rys. 9.16), krystaliczne podłoże umieszcza się w komorze próżniowej, podgrzewa się, a następnie puszcza się w jego kierunku strumienie atomów. Atomy osiadają na podłożu w taki sposób, że dopasowują się do jego struktury krystalicznej, przy czym podłoże może być innym pierwiastkiem lub związkiem chemicznym niż krystalizowany materiał.

Epitaksja z wiązki molekularnej (MBE)



Rys. 9.16 Epitaksja z wiązki molekularnej (MBE).

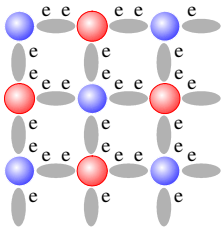
Istotne jest, aby podłoże miało podobna stałą sieci krystalicznej, czyli podobne odstępy między atomami jak hodowany materiał.

Materiały półprzewodnikowe z grupy IV i grupy III-V

Obecnie znamy wiele materiałów półprzewodnikowych. Potrafimy wytworzyć między innymi półprzewodzące związki organiczne.

Największe znaczenie jednak mają trzy podobne do siebie grupy materiałów:

1. Pierwiastki z IV grupy układu okresowego i ich stopy:
   C (diament), Si, Ge, Sn, SiC.
2. Związki pierwiastków grup III i V:
   AlN, GaN, GaP, GaAs, InP, InSb itd.
3. Związki pierwiastków grup II i VI:
   ZnO, ZnS, CdSe, MgTe itd.



Rys. 9.17 Zapełnienie wiązań w typowych półprzewodnikach.

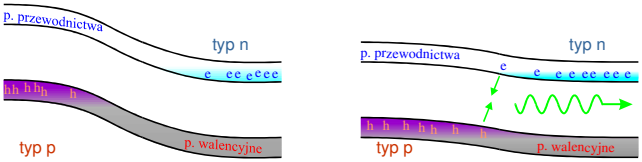
W wymienionych związkach na każdy atom przypadają 4 wiązania i każda para atomów ma w sumie 8 elektronów walencyjnych. Oznacza to, że w paśmie walencyjnym jest dokładnie tyle samo stanów, co elektronów walencyjnych. Otrzymujemy zatem materiały z wypełnionym całkowicie pasmem walencyjnym i pustym zupełnie pasmem przewodnictwa. Takie materiały są dobrymi kandydatami na półprzewodniki. Możemy spośród nich wybierać materiały o parametrach jakich potrzebujemy, np. o odpowiedniej przerwie energetycznej.

9.5 Elementy elektroniczne

Podstawową strukturą elektroniczną jest złącze p-n, czyli układ złożony z materiałów typu p (przewaga dziur) i n (przewaga elektronów). Pojedyncze złącze tworzy diodę, z dwóch takich złącz można zbudować tranzystor.

Diody prostują prąd i świecą

Najprostszą funkcją złącza p-n jest prostowanie prądu, czyli przepuszczanie prądu tylko w jednym kierunku. Element elektroniczny wykonujący tę funkcję nazywamy diodą prostowniczą. Składa się ona z dwóch rodzajów materiałów półprzewodnikowych jednego typu p, a drugiego typu n.



Rys. 9.18 Rozkład ładunków i potencjału w złączu p-n. Po lewej - spolaryzowane w kierunku zaporowym, po prawej – w kierunku przewodzenia.

Jeżeli do materiału typu n przyłożymy dodatnie napięcie (lewa strona rys. 9.18), to będzie ono przyciągało elektrony a odpychało dziury. W tej sytuacji w obszarze w pobliżu złącza zabraknie elektronów w paśmie przewodnictwa i dziur w paśmie walencyjnym. Prąd nie będzie mógł płynąć. Powiemy, że dioda ma polaryzację zaporową.

Jeżeli do materiału typu n przyłożymy ujemne napięcie (prawa strona

rys. 9.18), to będzie ono pchało elektrony w kierunku obszaru typu p. W obszarze typu p elektrony zrekombinują z dziurami. Dziury do obszaru złącza będą nadpływać z przeciwnego kierunku, przyciągane ujemnym napięciem obszaru n. Zatem, przez tak spolaryzowane złącze będzie płynął prąd.

Diody prostujące wstawione w obwód elektryczny wymuszają w nim określony kierunek prądu.

Rys. 9.19 Symbole diody i diody elektroluminescencyjnej (LED). Dioda przewodzi w kierunku wyznaczonym przez strzałkę zawartą w jej symbolu.

Jeżeli dioda jest spolaryzowana w kierunku przewodzenia, to do obszaru złącza napływają w paśmie przewodnictwa elektrony, a w paśmie walencyjnym dziury. Gdy elektrony rekombinują z dziurami, wydziela się energia równa przerwie energetycznej. W wielu materiałach energia ta jest bezpośrednio zamieniana na światło, a więc dioda świeci. Diody świecące - emitują światło o określonej barwie (długości fali) odpowiadającej szerokości przerwy energetycznej. Obecnie bardzo często używa się białych diod świecących. Tak naprawdę są to niebieskie diody świecące pomalowane żółtym luminoforem. Żółty luminofor pobudzany niebieskim światłem świeci na żółto, a oko odbiera sumę barw niebieskiej i żółtej jako białe światło.

Natężenie prądu płynącego przez diodę

Aby przepłynąć przez złącze w diodzie, elektrony muszą pokonać pewną barierę potencjału (rozkład potencjału przedstawiony na rys. 9.18). Przypomina to parowanie, czyli ucieczkę cząsteczek z cieczy i

opisane jest podobnym wzorem, w przybliżeniu mającym postać:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{Ue}{k_B T}\right) \qquad (9.9)$$

Tak wiec, natężenie prądu wykładniczo zmienia się z napięciem. Wzór ten jest bardzo podobny do wzoru (9.8) i analogiczny do wzoru na ciśnienie pary nasyconej (5.12), co sugeruje, ze elektrony przeskakujące z jednej części złącza do drugiej zachowują się jak parująca ciecz.

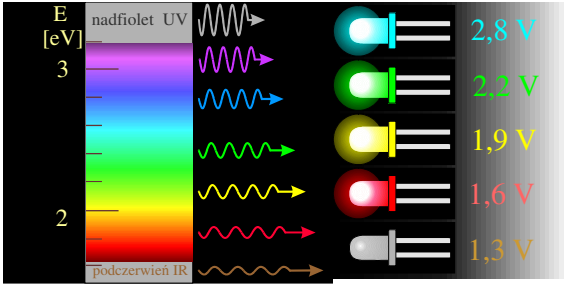
Zależność napięcia od barwy dla diod świecących (!)

Przyrządy i materiały

- diody świecące o różnych barwach,
- zasilacz i przewody,
- woltomierz.

Przebieg doświadczenia

Aby przez diodę mógł płynąć prąd, należy przyłożyć do niej odpowiednio wysokie napięcie.



Rys. 9.20 Energia fotonów i napięcie na diodach

Napięcie to potrzebne jest faktycznie do wprowadzenia elektronów z zewnętrznych elektrod (kontaktów) do pasma przewodnictwa i dziur do pasma walencyjnego.

Mierząc napięcie potrzebne do zapalenia diod o różnych barwach, stwierdzamy, że przy najniższym napięciu zaczynają świecić diody czerwone (1,6 - 1,8 V), potem żółte (2 V) i zielone (2,3 V). Najwyższe napięcie potrzebne jest do zapalenia diod niebieskich i fioletowych (3 - 3,5 V). Napięcie to, po pomnożeniu przez ładunek elementarny, e, daje energię, która jest mniej więcej równa szerokości przerwy energetycznej badanych diod, a więc także równa energii emitowanych fotonów.

Porównując napięcia potrzebne dla uzyskania krótkich fal (np. światła niebieskiego) i długich (np. światła czerwonego) zauważamy, że im krótsza jest emitowana fala, tym wyższa jest potrzebna energia. Porównując napięcia potrzebne dla uzyskania krótkich fal (np. światła niebieskiego) i długich (np. światła czerwonego) zauważamy, że im krótsza jest emitowana fala, tym wyższa jest potrzebna energia. Jest to potwierdzenie wzoru (9.6) podającego zależność między energią fotonów, a długością fali świetlnej.

Zależność przerwy energetycznej od temperatury

Przyrządy i materiały

- dwie diody świecące na żółto,
- zasilacz i przewody,
- azot, nagrzewnica.

Przebieg doświadczenia

Dwie identyczne diody należy połączyć szeregowo i podłączyć do zasilacza. Najlepiej jest używać diod żółtych, gdyż w tym obszarze widmowym ludzkie oczy są najbardziej czułe na zmianę długości fali. Dla bezpieczeństwa dobrze jest podłączyć szeregowo opornik o oporze około 1 kΩ.

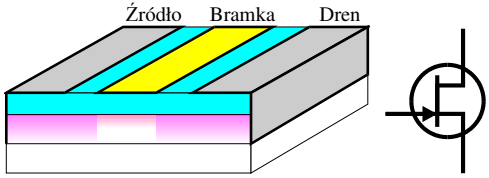
1) Schładzamy jedną z diod i obserwujemy, że zmienia ona barwę na cytrynowo-zieloną. Diody mogą przygasnąć, bo azocie opór diody

rośnie.
2) Ogrzewamy jedną z diod i obserwujemy, że zmienia ona barwę na pomarańczową.
Uwaga, przy podgrzewaniu istotne jest, aby diody były połączone szeregowo, bo inaczej podgrzanej diodzie grozi przepalenie.

Barwa diody świecącej zmienia się z żółtej na zieloną, a więc energia emitowanych fotonów rośnie. Dzieje się tak dlatego, że ochłodzony kryształ kurczy się, rośnie oddziaływanie między atomami i przerwa energetyczna poszerza się. Z kolei rozgrzany kryształ rozszerza się, zmniejsza się oddziaływanie między atomami i energia maleje. Węższa przerwa energetyczna powoduje, że emitowane fotony mają mniejszą energię, czyli - zgodnie ze wzorem (9.6) – fale świetlne są dłuższe.

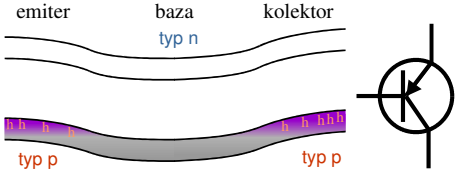
Tranzystor

Tranzystor jest "zaworem" elektronicznym, dzięki któremu mały sygnał może sterować przepływem silnego prądu (czyli otwierać go lub zamykać). Dzięki temu tranzystor jest też wzmacniaczem zwiększającym moc sygnału, bo silny sygnał wychodzący z tranzystora będzie odtwarzał przebieg słabego sygnał sterującego.



Rys. 9.21 Tranzystor polowy

W tranzystorze polowym pole elektryczne pochodzące od napięcia przyłożonego do bramki odpycha lub przyciąga elektrony do kanału łączącego źródło z drenem. Gdy kanał jest pusty, nie może przewodzić.



Rys. 9.22 Tranzystor bipolarny (schemat pasm i symbol)

Tranzystor bipolarny przypomina dwie diody połączone tymi samymi stronami. Możemy mieć tranzystory p-n-p lub n-p-n. Napięcie przyłożone do środkowej warstwy, czyli bazy decyduje o możliwości przepływu prądu z emitera do kolektora.
Obserwując działanie tranzystora zauważamy następujący **problem:** Dlaczego w rurze wypełnionej wodą, woda może płynąć, a w wypełnionym elektronami paśmie walencyjnym w krysztale, elektrony nie mogą płynąć?
Decydują o tym prawa mechaniki kwantowej. Funkcja falowa elektronów w przypadku wypełnienia wszystkich stanów jest falą stojącą. Aby powstała fala biegnąca, należałoby przejść do stanu wzbudzonego, a do tego potrzebna jest energia odpowiadająca przerwie energetycznej.

Zamiana światła na prąd (!)

Aby uzyskać fotoprąd wewnątrz półprzewodnika należy:
1. Zaabsorbować foton, tak aby wzbudził on elektron do wyższego stanu.
2. Wytworzyć pole elektryczne, tak aby elektron nie wrócił do poprzedniego stanu, ale popłynął w wybranym przez nas kierunku, albo przyłączyć drugi materiał, o niższym potencjale, gdzie elektron wpadnie i nie będzie mógł wrócić.

Jeśli wszystko działa sprawnie to:
Liczba wzbudzonych elektronów powinna być równa liczbie pochłoniętych fotonów.
Jest to treść prawa Stoletowa, czyli pierwszego prawa efektu fotoelekrycznego.
Efekt fotoelektryczny wewnętrzny nazywany jest też efektem fotowoltaicznym. Oprócz prądu powstaje w nim też napięcie i ogniwo fotowoltaiczne jest źródłem energii elektrycznej.

Fotoogniwa

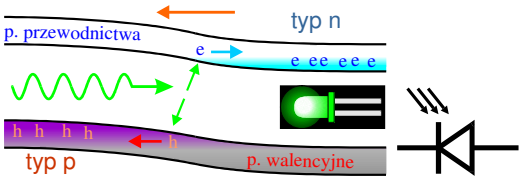
Fotoogniwa (ogniwa fotowoltaiczne) służą do zamiany energii świetlnej na elektryczną. Najprostsze fotoogniwa składają się z pojedynczego złącza, czyli są po prostu diodami. W złączu panuje silne pole elektryczne, a więc wzbudzone w nim nośniki są natychmiast unoszone. Elektrony wędrują w jedną stronę, a dziury w przeciwną, więc nie mogą zrekombinować ze sobą, a za to przyczyniają się do powstania prądu elektrycznego.

Obecnie fotoogniwa wykorzystuje się do produkcji energii elektrycznej na coraz większą skalę. Na przykład, fotowoltaiczna elektrownia słoneczna w Beneixama (Hiszpania) ma moc 20 MW. Składa się ze 100 000 paneli z ogniwami z polikrystalicznego krzemu o łącznej powierzchni 50 ha.

Widmo czułości zielonej diody świecącej

Fotodiody (fotoogniwa) - zamieniają energię świetlną na elektryczną. Energia fotonu potrzebna do wzbudzenia pary elektron-dziura musi być, co najmniej równa energii przerwy energetycznej w fotodiodzie. Jest to zatem energia podobna do tej, jaką dioda wyświeca, gdy płynie przez nią prąd.
Na wykładzie sprawdzamy, że zielona dioda świecąca jest jednocześnie

fotodiodą czułą na światło zielone.



Rys. 9.23 Fotodioda (schemat pasm i symbol)

Diodę podłączoną do miernika oświetlaliśmy światłem rozszczepionym przez pryzmat. Dioda wstawiona w strumień światła czerwonego lub żółtego reagowała słabo, natomiast w świetle zielonym (lub mającym większą energię – niebieskim i fioletowym) sygnał był silny.
Doświadczenie to jest kolejną ilustracją zasady zachowania energii. Dioda dająca zielone fotony, do wytwarza energii potrzebuje także zielonych fotonów.

9.6 Podsumowanie

Elektrolity przewodzą nie tylko dzięki elektronom, ale także dzięki **jonom**, które mogą mieć ładunek dodatni lub ujemny.
Ogniwa elektrochemiczne zamieniają energię chemiczną na energię elektryczną. Siła elektromotoryczna (czyli napięcie) ogniwa jest różnicą potencjałów dwóch półogniw (elektrod).

Elektron zamknięty w atomie może mieć tylko pewne mody drgań (stany kwantowe) i pewne częstości (poziomy energetyczne).
Kryształ powstaje przez połączenie bardzo wielu atomów w sposób niezwykle uporządkowany. Prowadzi to do powstania **pasm stanów dozwolonych, oddzielonych pasmami zabronionymi**.
Pasma wzbronione można zobaczyć dzięki absorpcji i emisji światła.
Elektrony (właściwie kwazi-elektrony) w kryształach mają masy inne, niż zwykłe elektrony.
W paśmie walencyjnym poruszają się dziury. **Dziury zachowują się jak cząstki mające ładunek dodatni.**
Elektrony (i dziury) w metalach i półprzewodnikach zachowują się jak gaz. Mają podobną zależność koncentracji, jak ciśnienie w przypadku gazu oraz wykazują "rozszerzalność termiczną" (efekt termoelektryczny). Dzięki wykładniczemu wzrostowi liczby nośników **przewodnictwo półprzewodników rośnie przy podgrzewaniu** (w przeciwieństwie do malejącego przewodnictwa metali).

Dioda to element elektroniczny, który przewodzi prąd tylko w jedną stronę. Elektrony i dziury płynące w diodzie p-n rekombinując mogą produkować fotony. Dzięki temu otrzymujemy **diody świecące**.
Tranzystor jest elementem wzmacniającym moc i sterującym prądem.
Fotoogniwo jest elementem działającym odwrotnie niż dioda świecąca. W fotoogniwie fotony generują pary elektron-dziura, wytwarzając prąd elektryczny.