

NAZIV KOLEGIJA: Fizika poluvodiča

NAZIV DIPLOMSKOG STUDIJA: Magistar fizike

GODINA STUDIJA: V. Godina

SEMESTAR STUDIJA: IX. semestar

CILJ KOLEGIJA:

Nakon uspješnog završetka kolegija Fizika poluvodiča, student će biti sposoban:

- obrazložiti teorijsku pozadinu fenomena poluvodljivosti;
- opisati ulogu i načine uvođenja defekata u poluvodičima;
- navesti i opisati transportna, električna i magnetska svojstva poluvodiča te povezane eksperimentalne tehnike;
- navesti i opisati vrste poluvodiča;

NASTAVNI SADRŽAJI

Elementarna definicija poluvodiča, važniji rani radovi i kemijski pristup poluvodljivosti, Struktura materijala, Zonska teorija poluvodiča, Vlastiti i nevlastiti poluvodiči, Porijeklo i klasifikacija defekata, Koncentracija nosilaca naboja u toplinskoj ravnoteži, Tipovi poluvodiča i kompenzacija, Raspršenje nosilaca naboja i transportna svojstva poluvodiča, Električna vodljivost, termoelektromotorna sila i Hallov efekt, Rekombinacija nosilaca naboja, Eksperimentalno određivanje osnovnih parametara poluvodljivosti. Električne i optičke metode, Vrste poluvodiča. Elementarni poluvodiči, poluvodički spojevi, Kristalni, amorfni i staklasti poluvodiči. Superrešetke.

U sklopu kolegija student posjećuje jednu istraživačku grupu i izrađuje seminar o aktualnim istraživanjima te ga prezentira pred svojim kolegama i nastavnikom. Student izvodi i dva od 5 predloženih eksperimenata:

Popis eksperimenata:

1. Vodljivost poluvodiča,
2. Hallov efekt,
3. Magnetootpor,
4. Peltierova toplinska pumpa,
5. Seebeckov efekt,

NAČIN POLAGANJA ISPITA

Prezentacija rezultata jednog eksperimenta i seminara u vremenu 15 minuta pred ostalim studentima. Diskusija prezentiranih rezultata mjerenja. Pismeni i usmeni ispit

OBAVEZNA LITERATURA

Nastavni tekst (Interna skripta) objavljena na web stranici Fizičkog odsjeka.

DOPUNSKA LITERATURA

B. Sapoval and C. Hermann, Physics of Semiconductors, Springer Verlag, New York, 1995.

V. Šips, Uvod u fiziku čvrstog stanja, Školska knjiga, Zagreb, 1991.

Poluvodiči

Znamo da se kristali različito ponašaju u vanjskom električnom polju. Dok su metali dobri vodiči električne struje, u izolatorima se svojstvo električne vodljivosti gotovo uopće ne primjećuje. Osim toga, promjene temperature različito utječu na električna svojstva metala, poluvodiča i izolatora. Dok se s porastom temperature u metalima električna vodljivost u većini slučajeva smanjuje u poluvodičima ona se povećava. Možemo reći da su poluvodiči materijali koji po svojim električnim svojstvima leže između vodiča i izolatora, ali to osnovno svojstvo, po kojem su dobili ime, ne određuje u cijelosti tu grupu materijala. Tako npr. unutar granica vodljivost poluvodiča postoje i ionski vodiči, razni elektroliti itd. S druge strane neki intermetalni spojevi koji bi po podrijetku i po iznosu električne vodljivosti na sobnoj temperaturi pripadali u vodiče, po karakteristikama pripadaju u poluvodiče; također i neki elementi (Silicij, Telur) koji po dijelu svojih svojstava pripadaju grupi metala, a to su vodiči, po karakteru vodljivosti pripadaju poluvodičima.

Klasična teorija nije uspjela objasniti razliku između metala, poluvodiča i izolatora brojem elektrona s energijom većom od potencijalne barijere koja razdvaja područja susjednih atoma jer elektroni mogu tunelirati između susjednih atoma pa su u kvantnoj teoriji električna svojstva kristala objašnjena postojanjem energetskih vrpca. Razlike su između električnog vodiča, poluvodiča i nevodiča (izolatora) u tome što je u poluvodiču ograničen broj mogućih stanja gibanja elektrona, kao što je to slučaj za elektrone u atomu. Elektroni atoma mogu imati slijed potpuno određenih vrijednosti energija prema kvantnim zakonima, i ne mogu poprimiti druge vrijednosti energija. Ujedinito li atome u kristal, po Paulijevom principu dva elektrona u jednom kristalu ne mogu imati isto stanje. Tako osnovno stanje energije E_0 izoliranog atoma degenerira u dvoatomskoj molekuli u dva podnivoa energije, a u kristalu u pojas energije s brojem podnivoa koji je jednak broju atoma u kristalu. Isto važi za pobuđene nivoe energija E_1 i E_2 u izoliranom atomu koji u kristalu prelazi u pobuđeni ili vodljivi pojas energije.

Na temperaturi apsolutne nule elektroni u kristalu zauzimaju redom najniža energetska kvantna stanja poštujući Paulijev princip. Određen broj najnižih energetskih vrpca potpuno je popunjen, dok najviša zauzeta vrpca može biti djelomično popunjena. U kristalima s djelomično popunjenom valetnom vrpcom male količine energije koju dobije elektron djelovanjem električnog polja uzrokuju protjecanje električne struje pa kažemo da su kristali s djelomično popunjenom valetnom vrpcom dobri vodiči struje.

Potpuno drugačije ponašanje imamo kod kristala s potpuno popunjenom valetnom vrpcom, u tom slučaju vanjsko električno polje ne izaziva promjene u gibanju elektrona jer vrpca nema slobodnih stanja. Pri tome važnu ulogu ima širina energetskog procjepa između valetne i vodljive vrpce. Za izolatore ona je veličine reda od 5 eV do 10 eV.

Zagrijavanjem kristala termička energija koju primaju elektroni na vrhu valetne vrpce može postati dovoljna da njih prebaci u vodljivu vrpcu. Prelazi elektrona događati će se ako širina energijskog procijepa nije prevelika. Koncentracija efektivnih elektrona koji pod djelovanjem električnog polja sudjeluju u prijenosu električnog naboja znatno je manja nego u metalima, pa se ti kristali nazivaju poluvodičima. Tipični poluvodiči su germanij i silicij, sa širinom energetskog procijepa 0,8 eV odnosno 1,2 eV. Čisti uzorci germanija i silicija na apsolutnoj nuli ponašaju se kao izolatori dok na višim temperaturama pokazuju sposobnost električne vodljivosti.

Dodavanjem čistom poluvodiču primjesa stvaraju se nepravilnosti u periodičnosti potencijalne energije pa i na niskim temperaturama poluvodiči mogu prenositi električni naboj. Na taj način stvaraju se lokalizirani energetski nivoi u području zabranjenog energijskog procjepa

između valentne i vodljive vrpce. Dok elektroni valentne vrpce ne mogu dosegnuti vodljivu vrpcu jer im je energija na sobnoj temperaturi preniska, to mogu postići elektroni lokaliziranog nivoa koji se nalazi pri vrhu zabranjenog energetskeg procjepa. Ovi lokalizirani nivoi nazivaju se donorski nivoi, jer daju suvišni elektron u vodljivu vrpcu koja je normalno prazna. Takvi poluvodiči mogu voditi struju pod utjecajem električnog polja zahvaljujući vodljivost donorskih elektrona pa kaženo da imamo vodljivost n-tipa. Ako se pak lokalizirani nivoi nalaze pri dnu zabranjenog procjepa, nazivaju se akceptorski nivoi, jer primaju jedan elektron iz valentne vrpce, u kojoj ostaje šupljina odnosno manjak elektrona. Budući da tako valentna vrpca postaje nepopunjena, takav poluvodič može voditi struju u vanjskom električnom polju. Može se reći da struja potječe od tih šupljina sa po jednim pozitivnim nabojem i da poluvodič ima vodljivost pomoću šupljina ili vodljivost p-tipa. Dakle kod poluvodiča postoje dvije vrste nosilaca naboja: negativni elektroni i pozitivne šupljine koje se u električnom polju gibaju u protivnim smjerovima. Kod n-tipa poluvodiča veća je vodljivost elektrona, a kod p-tipa veća je vodljivost šupljina.

Kristale dijelimo dakle na metale, poluvodiče i izolatore ovisno o električnim osobinama. Na sobnim temperaturama tipične vrijednosti koeficijenta električne vodljivosti u metalima su $10^7 (\Omega\text{m})^{-1}$, u poluvodičima $10^{-5} (\Omega\text{m})^{-1}$ do $10^2 (\Omega\text{m})^{-1}$, a u izolatorima su manje od $10^{-5} (\Omega\text{m})^{-1}$.

Električna vodljivost poluvodiča povećava se s povišenjem temperature i približno je eksponencijalna funkcija temperature:

$$\sigma \approx e^{-\frac{E_A}{k_B T}}$$

Veličina E_A određuje energiju koju treba dovesti nosiocu naboja da bismo ga doveli u pobuđeno stanje i naziva se energija aktivacije, k_B je Boltzmannova konstanta, a T označava temperaturu. Nasuprot metalima u kojima se povišenjem temperature vodljivost smanjuje u poluvodičima se električna vodljivost povećava.

Možemo reći da je osnovna karakteristika poluvodiča visok stupanj osjetljivosti na vanjske uvjete. Promjene temperature, tlaka, stavljanje uzorka poluvodiča u vanjsko električno polje, dodavanje primjesa itd. može bitno promijeniti vodljivost poluvodiča.

Posebne skupine poluvodiča čine materijali kojima otpor ima izrazitu temperaturnu zavisnost. Prvu skupinu čine različiti oksidi i sulfidi: uran-oksidi, bakar-oksidi, srebro sulfid i dr., a drugu skupinu čine karbidi s dodatcima gline i grafitu (silicijev karbid). Izrađuju se u obliku štapova, pločica, cijevi različite veličine i vodljivosti, te su naročito važni u pojedinim područjima elektrotehnike.

Bakar(I)-oksidi, selen, kadmij-sulfid, bizmut-sulfid i još neki materijali imaju osobito izraženu zavisnost vodljivosti od djelovanja svjetlosne energije, pa se primjenjuju za izvedbu fotočlanaka i fotootpornika. Ove naprave imaju široku primjenu u regulacijskoj tehnici i brojnim signalno-sigurnosnim uređajima.

Razvoj ispitivanja i primjene poluvodiča obično se dijeli na četiri razdoblja. U prvom do 1931. upotrebljavani su samo neki poluvodiči kao suhi ispravljači. Drugo razdoblje (1931.-1939.) karakterizirano je razvojem teorije čvrstog stanja i primjene kvantne mehanike za objašnjenje svojstava poluvodiča što je omogućilo utvrđivanje preciznih granica između vodiča, poluvodiča i izolatora, treće razdoblje vezano je uz napore u II. svjetskom ratu da se konstruira radar. Vakumske diode nisu prikladne za konstrukciju detektora centimetarskih radiovalova, pa se intenzivno istraživalo na novim suhim ispravljačima, tj. poluvodičkim diodama. Četvrto razdoblje koje počinje od 1948. pa do danas, kada je ispitivanje kristala germanija s pomoću dva metalna

šiljka dovelo do otkrića tranzistora. To otkriće konačno je nedvojbeno pokazalo velike mogućnosti primjene poluvodiča u znanosti i tehnici i uvjetovalo brzi razvoj njihova ispitivanja i primjene. Moderna velika elektronička računala ne bi na klasičan način bila ostvariva, ne samo zbog glomaznosti nego i zbog sporosti. Konstruiran je niz elemenata kao zamjena za cijevi (razni tranzistori) ili čitavi sklopovi (integrirani krugovi) kao i niz elemenata koji u klasičnoj elektroničkoj industriji nisu ni postojali (npr. fotodiode).

Kod nekih vrlo osjetljivih i preciznih mjernih instrumenata primjenjuju se poluvodički elementi sa izrazitim Hallovim efektom (E. H. Hall), posebno se to odnosi na razne tipove magnetometra.

1. Struktura materijala

Kada govorimo o čvrstim tijelima, razlikujemo kristalne i amorfne materijale. Na primjer, bakar, željezo, germanij, i natrij-klorid su kristali, a staklo, polimerizirane plastične mase, smola, guma i jantar amorfna tijela. Mikroskopski promatrano, kristali se od amornih tijela razlikuju visokim stupnjem regularnosti svoje strukture. Kada bismo zanemarili postojanje defekata, mogli bi reći da se u kristalima raspored strukturnih čestica prostorno pravilno ponavlja.

Prema tome, idealni kristal zamišljamo kao prostornu tvorevinu dobivenu beskonačnim ponavljanjem jednakih strukturnih jedinica. U svakoj elementarnoj strukturnoj jedinici kristala, nalazi se jedan atom ili više njih. Govoreći o idealnom kristalu pretpostavljamo da atomi miruju u svojim ravnotežnim položajima.

Osnovno svojstvo idealne kristalne rešetke je translacijska invarijantnost. Svaku idealnu kristalnu strukturu definiramo pomoću tri nekoplanarna vektora \vec{a}_1 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 , sa svojstvom da se raspored atoma u okolini ne mijenja ako se od proizvoljne točke pomaknemo za vektor :

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.1.1.)$$

gdje je \vec{R} translacijski vektor rešetke, a \vec{a}_i su pripadni osnovni vektori. Za proizvoljno odabrani \vec{r} , u kristalu točke s radijus-vektorom \vec{r} i $\vec{r} + \vec{R}$ su iste. Pritom translacijski vektor \vec{R} definiran relacijom (2.1.1.) povezuje sve ekvivalentne točke kristala, a konstruiramo ga s različitim izborom vektora, koje nazivamo jednostavnim ili primitivnim translacijskim vektorima rešetke. Jednostavni translacijski vektori \vec{a}_1 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 ne moraju biti ni jednakog iznosa niti moraju tvoriti ortogonalan sustav, već oni određuju smjerove kristalografskih osi.

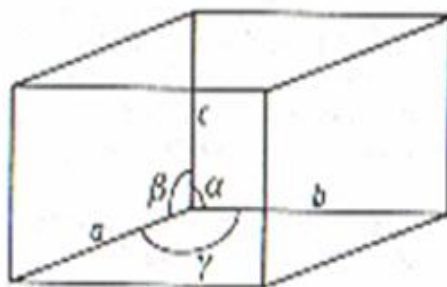
Beskonačan sustav točaka opisan relacijom (2.1.1.) definira Bravaisovu rešetku. Ona nastaje translacijom za vektor \vec{R} , pa je također nazivamo i translacijskom rešetkom. Strukturna jedinica s minimalnim volumenom od koje je izgrađena Bravaisova rešetka, naziva se primitivna (jednostavna) kristalna ćelija. Ona je određena jednostavnim translacijskim vektorima \vec{a}_1 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 , a volumen joj je:

$$\Omega = \vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad (2.1.2.)$$

Primitivnu kristalnu ćeliju definiraju jednaki atomi (ili atomske grupe) koji su smješteni samo u njezinim vrhovima. Te točke nazivamo čvorovima kristalne rešetke i svakoj ćeliji pripada jedan čvor. Izbor čvorova je prizvoljan, ali je bitno da se oni prostorno pravilno ponavljaju.

Često se jednostavna kristalna ćelija definira tako da čvor bude u njezinu središtu. Iz jednog čvora povlače se spojnice prema svim najbližim susjednim čvorovima, a one se raspolavljaju okomitim ravninama. Poliedar koji obuhvaća promatrani čvor nazivamo Wigner-Seitzovom ćelijom.

Nadalje, potrebno je definirati i najmanju strukturnu jedinicu kristala, to je elementarna ćelija. Ona može, ali i ne mora biti jednostavna (primitivna), tj. može sadržavati veći broj osnovnih čestica. Općenita elementarna ćelija prikazana je na slici (2.1.).



Slika 2.1. Elementarna ćelija

Ona će biti jednostavna ako su vektori \vec{a}_1 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 jednostavni. To je paralelepiped sa stranicama $a \equiv |\vec{a}_1|$, $b \equiv |\vec{a}_2|$ i $c \equiv |\vec{a}_3|$, te kutovima α , β , i γ . Tih šest veličina nazivamo parametrima rešetke.

Zahvaljujući pravilnom rasporedu čvorova, kristali se odlikuju određenim svojstvima simetrije. To su različite transformacije koje vraćaju kristal u početni položaj. Pa ih prema tome možemo podijeliti u operacije simetrije:

1. Translacija – rešetka je invarijantna s obzirom na \vec{R} .
2. Refleksija – kristal se zrcali na nekoj ravnini. Ravnina koja dijeli kristal na dva dijela, pri čemu je jedan dio zrcalna slika drugog dijela, naziva se ravninom simetrije kristala.
3. Rotacija – promatramo zakret kristala oko neke osi za određeni kut. Ako je kristal invarijantan prema zakretima za kut $360^\circ / p$ oko osi rotacije, tada tu os nazivamo os p -tog reda. U kristalu mogu postojati samo osi, prvog, drugog, trećeg, četvrtog i šestog reda; tj. kristal može biti invarijantan samo prema zakretima za 360° , 180° , 120° , 90° i 60° . Prema tome, ne možemo naći rešetku koja se poklapa sa samom sobom nakon rotiranja za neke druge vrijednosti kutova, kao što su $360^\circ / 5$ ili $360^\circ / 7$.
4. Inverzija – sastavljena je od rotacije za 180° i refleksije u ravnini koja je okomita na os rotacije. Potrebno je u konačnom rezultatu promijeniti predznak vektora \vec{r} u $-\vec{r}$.

Kombiniranjem pojedinih operacija simetrija mogu se konstruirati složene transformacije.

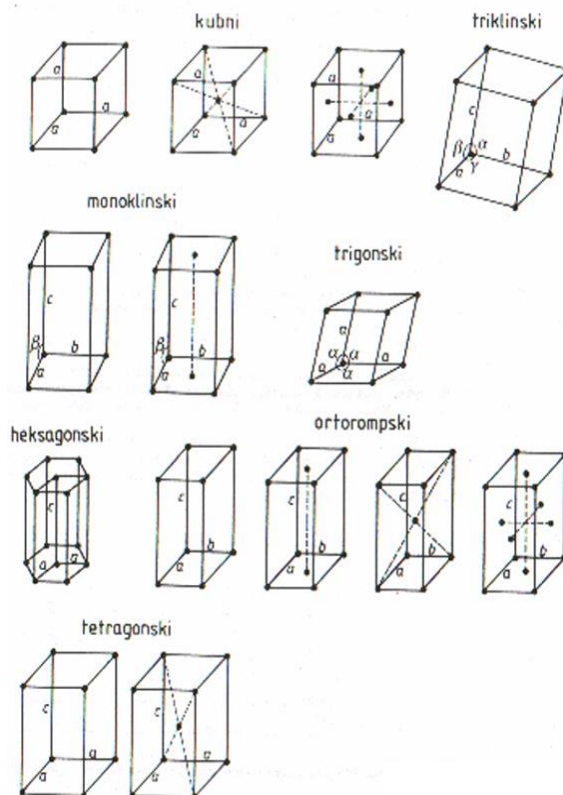
Svaka kristalna struktura pripada jednom od sedam kristalografskih sustava. Parametri koji obilježavaju pojedine sustave navedeni su u tablici (2.1.). Najopćenitiji sustav je triklinski, zbog toga što su svi parametri rešetke različiti.

KRISTALOGRAFSKI	OSI I KUTOVI	OZNAKE
-----------------	--------------	--------

SUSTAVI	ELEMENTARNE ĆELIJE	REŠETKI
Kubni	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F
Tetragonski	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Ortorompski	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, C, I, F
Trigonski	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	R
Heksagonski	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P
Monoklinski	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	P, C
Triklinski	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P

Tabela 2.1. Sedam kristalografskih sistema

Pojedini kristalografski sustav može se dalje granati na najviše četiri Bravaisove rešetke. One se razlikuju prema rasporedu čvorova u paralelepipedu. Jednostavna rešetka (P) sadrži čvorove samo u vrhovima paralelepipeda. U složenijim rešetkama čvorovi su smješteni također i u neke druge točke. Ovisno o tome da li su te točke središta svih ploha, središta gornje i donje baze ili središte paralelepipeda govorimo o plošno centriranoj (F), bazno centriranoj (C) ili prostorno centriranoj (I) rešetki. Prema tome, ukupno postoji četrnaest Bravaisovih rešetaka koje su prikazane na slici (2.2.).



Slika 2.2. Bravaisove rešetke

2.2. Recipročna rešetka

Osnovne translacijske vektore rešetke smo označili s \vec{a}_1 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 , koji ne moraju biti uzajamno okomiti. Ako sada definiramo tri vektora koji su okomiti na ravnine definirane parom vektora \vec{a}_1 i \vec{a}_2 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 , te \vec{a}_3 i \vec{a}_1 , dobiti ćemo vektore koje možemo prikazati sljedećim relacijama :

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 + \vec{a}_3}{\Omega} \quad (2.2.1.)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 + \vec{a}_1}{\Omega} \quad (2.2.2.)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 + \vec{a}_2}{\Omega} \quad (2.2.3.)$$

gdje je Ω volumen elementarne ćelije prikazan relacijom (2.1.2.).

Vektori \vec{b}_1 , \vec{b}_2 i \vec{b}_3 su osnovni translacijski vektori recipročnog prostora. Oni su ortogonalni samo ako su \vec{a}_1 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 ortogonalni. Iz definicija tih vektora, slijedi da su vektori \vec{a}_i i \vec{b}_j s različitim indeksima i i j okomiti. Skalarni produkt vektora \vec{a}_i s vektorom \vec{b}_j jednak je nuli za $i \neq j$, a za $i = j$ jednak je 2π . Prema tome možemo pisati :

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (2.2.4.)$$

gdje je δ_{ij} Kroneckerov simbol :

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad (2.2.5.)$$

Kao što smo pomoću vektora \vec{a}_1 , \vec{a}_2 i \vec{a}_3 konstruirali translacijski vektor rešetke \vec{R} , tako i u recipročnom prostoru tri vektora \vec{b}_1 , \vec{b}_2 i \vec{b}_3 određuju translacijski vektor recipročne rešetke:

$$\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad m_1, m_2, m_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.2.6.)$$

Jednako kao i idealna kristalna rešetka, recipročna rešetka je beskonačna i periodična. Dvije ekvivalentne točke recipročne rešetke su povezane translacijskim vektorom recipročnog prostora \vec{G} .

Koristeći relaciju (2.2.4.), dobivamo:

$$\vec{R} \cdot \vec{G} = 2\pi (n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3) \quad (2.2.7.)$$

Stoga možemo pisati :

$$e^{i\vec{r}\vec{G}} = 1 \quad (2.2.8.)$$

Volumen elementarne ćelije recipročnog prostora određen je relacijom :

$$\Omega_b = \vec{b}_1 (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) \quad (2.2.9.)$$

Uvrstimo li u relaciju (2.2.9.) definicijske relacije vektora \vec{b}_1 , \vec{b}_2 i \vec{b}_3 , dobivamo :

$$\Omega_b = (2\pi)^3 / \Omega \quad (2.2.10.)$$

gdje je Ω volumen rešetke dan relacijom (2.1.2.).

Jednostavnu kristalnu ćeliju recipročnog prostora možemo konstruirati istim postupkom kao i Wigner-Seitzovu ćeliju. Promatrani čvor recipročne rešetke spoji se sa susjednim čvorovima, a ravnine koje raspolavljaju spojnice i na njih su okomite tvore granične plohe jednostavne (primitivne) ćelije. Jednostavnu ćeliju recipročnog prostora nazivamo prvom Brillouinovom zonom.

Translacijski vektori recipročnog prostora za kubne kristale.
Jednostavna kubna rešetka :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \hat{x} \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \hat{y} \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \hat{z} .$$

Plošno centrirana kubna rešetka :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) .$$

Prostorno centrirana kubna rešetka :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (\hat{y} + \hat{z}) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (\hat{x} + \hat{z}) \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\hat{x} + \hat{y}) .$$

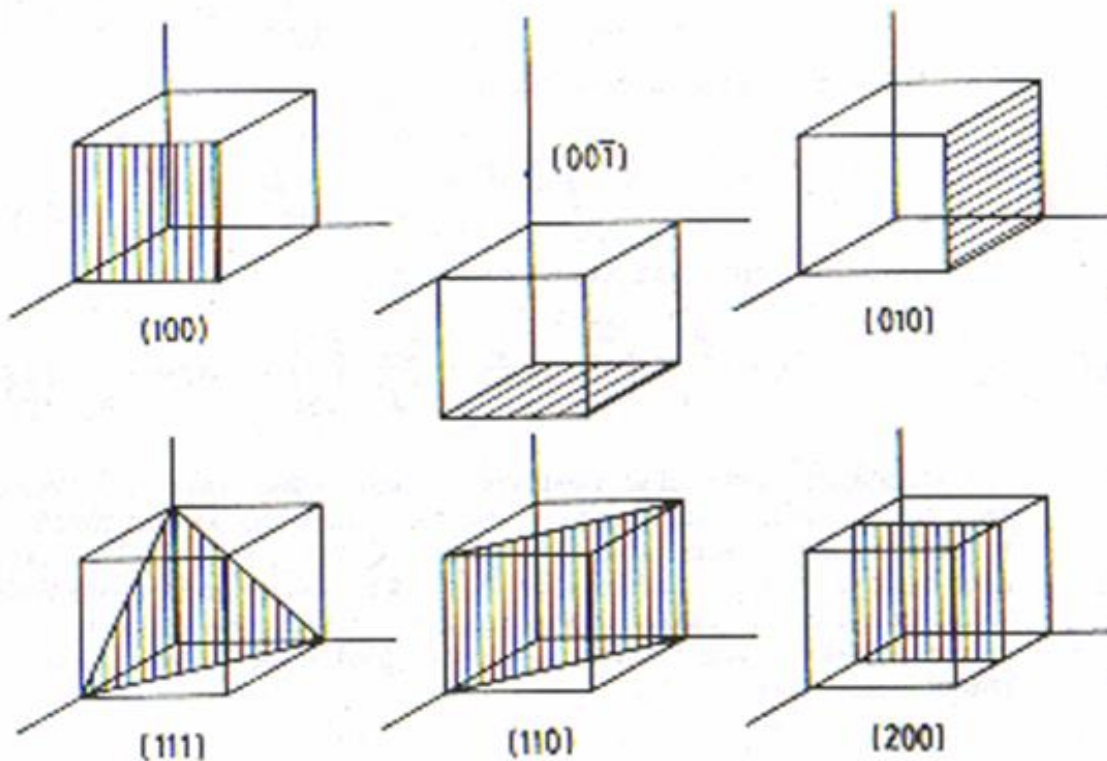
Recipročna rešetka jednostavnoj kubnoj rešetki je jednostavna kubna rešetka, a plošno centrirana i prostorno centrirana kubna rešetka recipročne su jedna drugoj. Drugim riječima, prva Brillouinova zona plošno centrirane kubne rešetke istog je oblika kao i Wigner-Seitzova ćelija u prostorno centriranoj kubnoj rešetki. I obrnuto, prva Brillouinova zona prostorno centrirane kubne rešetke i Wigner-Seitzova ćelija plošno centrirane kubne rešetke imaju jednaku strukturu.

2.3. Millerovi indeksi

Da bismo mogli proučavati kristalnu anizotropiju, moramo označiti pojedine ravnine i smjerove u kristalu. To činimo pomoću Millerovih indeksa. Ako imamo ravninu kojoj su odsječci na kristalografskim osima jednaki $s_1 a_1$, $s_2 a_2$ i $s_3 a_3$. Tada možemo definirati tri najmanja cijela broja h , k i l kojima je omjer jednak omjeru recipročnih vrijednosti brojeva s_1 , s_2 i s_3 :

$$\frac{1}{s_1} : \frac{1}{s_2} : \frac{1}{s_3} = h : k : l \quad (2.3.1.)$$

Brojeve h , k i l nazivamo Millerovim indeksima. Pišemo ih u obliku (hkl) i ta tri indeksa definiraju orijentaciju kristalnih ravnina. Ako je odsječak na nekoj osi negativan, tada to označimo povlakom iznad odgovarajućeg broja, npr. $(h\bar{k}l)$. Millerov indeks biti će nula u slučaju kada je odsječak na osi beskonačan. Na slici (2.3.) su prikazani Millerovi indeksi za kristal u kojem su odsječci na kristalografskim osima jednaki i okomiti.



Slika 2.3. Millerovi indeksi za neke ravnine u kubnim kristalima

Zbog kristalne simetrije veći broj kristalnih ravnina može biti ravnopravan, pa prema tome skup ekvivalentnih ravnina označavamo $\{hkl\}$. Tako u kristalima s kubnom simetrijom ravnine (100) , (010) , (001) , $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$ i $(00\bar{1})$ su ravnopravne, te ih označavamo $\{100\}$.

Istim postupkom možemo definirati i smjerove u kristalu. Smjer radijus-vektora $r_1 \bar{a}_1 + r_2 \bar{a}_2 + r_3 \bar{a}_3$ određen je s tri broja r_1 , r_2 i r_3 . Taj ćemo smjer označiti Millerovim indeksima $[uvw]$, gdje su u , v i w najmanji cijeli brojevi koji se međusobno odnose kao

$r_1, r_2, i r_3.$

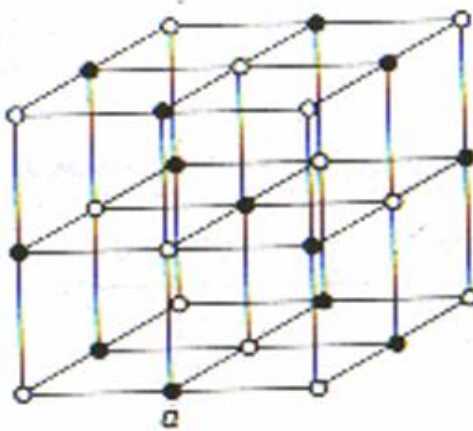
$$r_1 : r_2 : r_3 = u : v : w \quad (2.3.2.)$$

Skup ekvivalentnih smjerova označavamo $\langle uvw \rangle$.

2.4. Primjeri kristalnih struktura

2.4.1. Struktura tipa natrij-klorida, NaCl

Rešetka je sastavljena od dvije plošno centrirane kubne rešetke. Jednu rešetku definiraju ravnotežni položaji natrija, a drugu klora.



Slika 2.4. Struktura tipa strukture natrij-klorida

Koordinacijski broj (broj najbližih susjeda) je 6, a udaljenost prvih susjeda je $a/2$, gdje je a duljina brida elementarne ćelije. U kocki volumena a^3 postoji osam čvorova, od kojih polovica pripada pozitivnim ionima natrija, a polovica negativnim ionima klora. Kada ne bismo razlikovali ione natrija od iona klora, struktura tipa NaCl transformirala bi se u jednostavnu kubnu strukturu.

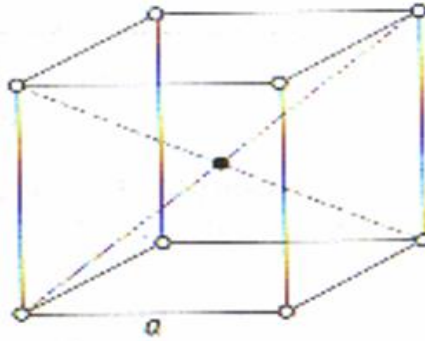
Kristali koji imaju raspored atoma kao i NaCl, navedeni su u sljedećoj tablici :

KRISTAL	$a/(10^{-10} \text{ m})$	KRISTAL	$a/(10^{-10} \text{ m})$
LiH	4.08	NaCl	5.63
MgO	4.20	AgBr	5.77
MnO	4.43	PbS	5.92
UO	4.92	KCl	6.29

Tabela 2.2. Duljina brida elementarne ćelije u rešetkama sa strukturom kristala NaCl

2.4.2. Struktura tipa cezij-klorida, CsCl

Rešetka je slična prostorno centriranoj kubnoj rešetki, a razlika je što čvor u središtu kocke popunjava ion suprotnog naboja. U strukturi tipa CsCl postoje dvije jednostavne kubne rešetke, od kojih jedna pripada ionima cezija, a druga ionima klora.



Slika 2.5. Struktura tipa CsCl

Kocki volumena a^3 pripadaju jedan pozitivan ion cezija i jedan negativan ion klora. Koordinacijski broj je 8, a udaljenost prvih susjeda $a\sqrt{\frac{3}{2}}$.

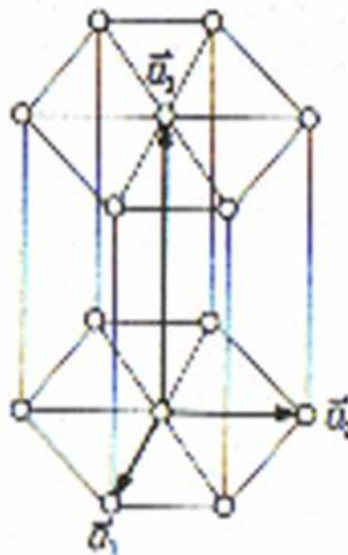
Predstavnici kristala koji imaju raspored atoma kao CsCl, navedeni su u tablici :

KRISTAL	$a/(10^{-10} \text{ m})$	KRISTAL	$a/(10^{-10} \text{ m})$
BeCu	2.70	TlBr	3.97
AlNi	2.88	CsCl	4.11
AgMg	3.28	TlI	4.20
LiHg	3.29		

Tabela 2.3. Duljina brida elementarne ćelije u strukturi CsCl

2.4.3. Heksagonska rešetka

Jednastavna heksagonska rešetka sastavljena je od pravilnih šesterostranih prizama. Čvorovi rešetke su u vrhovima i u središtima baza. Duljina stranice je a , a visina prizme c , te vrijedi da je $c > a$.



Slika 2.6. Jednostavna heksagonska rešetka

Iz slike vidimo da šesterostranu prizmu možemo rastaviti na tri jednake četverostrane prizme. Time smo dobili jednostavnu kristalnu ćeliju, koju možemo definirati s tri translacijska vektora :

$$\vec{a}_1 = a\hat{x} \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(-\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}) \quad \vec{a}_3 = c\hat{z} \quad (2.4.3.1.)$$

Svaki čvor ima 6 prvih susjeda na udaljenosti a .

Pretpostavimo da imamo dvije heksagonske podrešetke koje su međusobno pomaknute za vektor :

$$\vec{d} = \frac{2}{3}\vec{a}_1 + \frac{1}{3}\vec{a}_2 + \frac{1}{2}\vec{a}_3 \quad (2.4.3.2.)$$

Uvrstimo li relaciju (2.4.3.1.) u (2.4.3.2.) dobivamo :

$$d = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}} \quad (2.4.3.3.)$$

Ako je iznos vektora pomaka d jednak stranici baze prizme, $d = a$, dobivamo gusto slaganu heksagonsku strukturu u kojoj je omjer visine i stranice baze jednak :

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.6333.... \quad (2.4.3.4.)$$

Elementarna ćelija gusto slagane heksagonske rešetke jednaka je kao i u jednostavne heksagonske, no razlika je što su u njoj smještene dva čvora. Svaki čvor udaljen je od šest prvih susjeda vlastite podrešetke za a , i od šest prvih susjeda druge podrešetke za d , što zbog $d = a$ pokazuje da je koordinacijski broj rešetke 12.

U realnim kristalima s heksagonskom strukturom postoje odstupanja od idealnog odnosa (2.4.3.4.). Obično se smatra da je kristalna struktura oblika gusto slagane heksagonske strukture ako se kvocijent c/a ne razlikuje od teorijske vrijednosti 1.633 za više od 10%. Ako su odstupanja veća, smatra se da koordinacijski broj nije 12, nego 6.

U tablici (2.4.) navedeni su neki kristali sa gusto slaganom heksagonskom strukturom. Osim cinka i kadmija, odstupanja od idealnog odnosa su jako vrlo mala.

KRISTAL	$a/(10^{-10} \text{ m})$	$d/(10^{-10} \text{ m})$	c/a
Be	2.77	2.22	1.58
Mg	3.20	3.19	1.62
Ti	2.95	2.91	1.60
Zn	2.66	2.91	1.86
Ru	2.69	2.65	1.59
Cd	2.97	3.30	1.89

Er	3.74	3.73	1.63
Re	2.76	2.74	1.61
Os	2.72	2.68	1.58

Tabela 2.4. Kristali s heksagonskom gusto slaganom strukturom

Dinamički defekti/pogreške/nepravilnosti kristalne rešetke

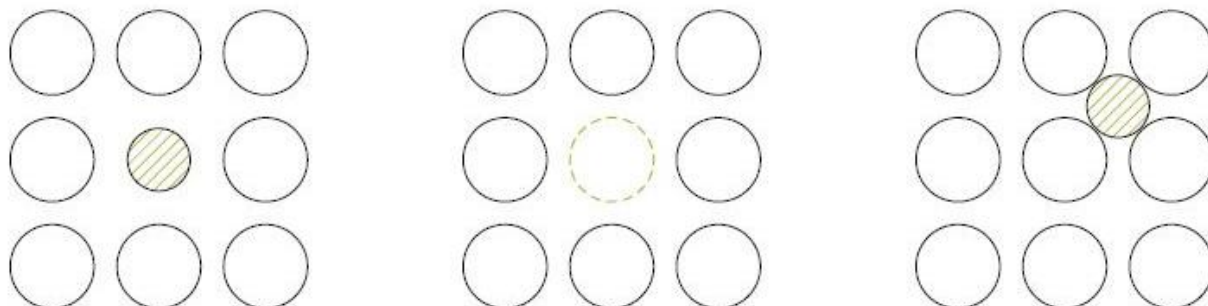
Dinamički defekti/pogreške/nepravilnosti kristalne rešetke nastaju pobuđivanjima kristalne rešetke:

- fononi-kvanti titranja kristalne rešetke
- magnoni-kvanti spinskih valova u feromagnetima i antiferomagnetima
- plazmoni-kvantizirani valovi plazme sastavljeni od elektrona ili šupljina
- polaritoni-složena osnovna (elementarna) pobuđenja
- polaroni- kvantizirani polarizacijski valovi
- eksitoni-vezana električno neutralna stanja elektrona i šupljina

Statički defekti

pogreške su nepravilnosti geometrijske strukture kristala nastale pri konstrukciji kristalne rešetke ili kasnijim postupcima (mehaničkim deformacijama, grijanjem, zračenjem, i drugo

Statički defekti se klasificiraju prema svojim dimenzijama na:

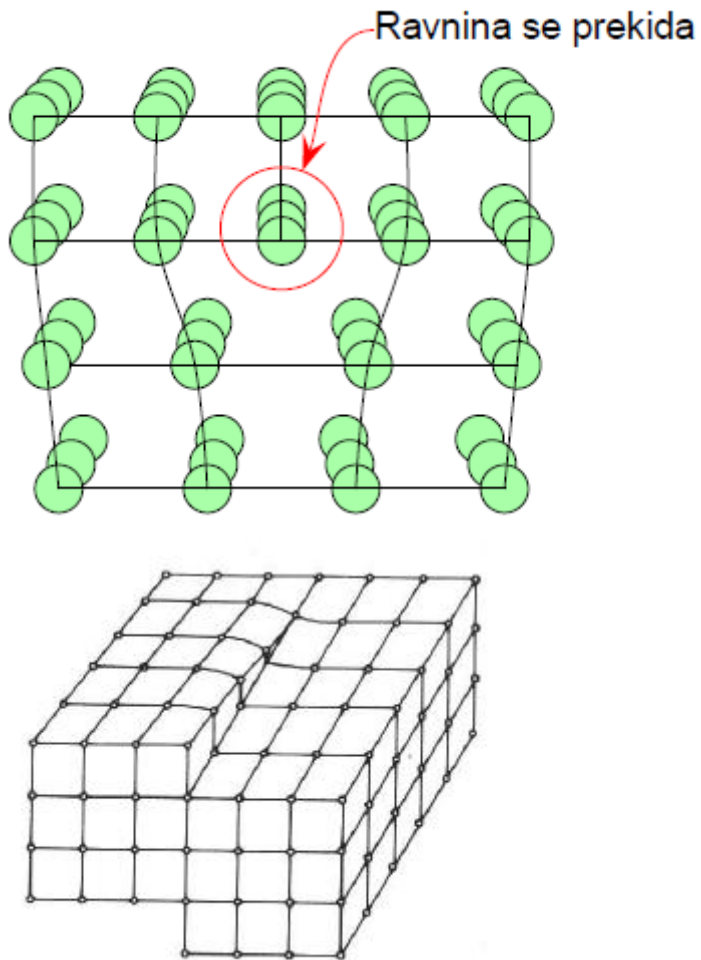


Supstitucijska primjesa

Vakancija

Intersticijska primjesa

"0"-dimenzijski ili točkasti defekti: praznine, interstijski atomi, supstitucijski atomi....,



"jednodimenzijski" ili linijski defekti: dislokacije, odgovorne za mehanička svojstva, slika iznad
bridne i vijčane dislokacije

"dvodimenzijski" defekti: granice zrna i površine kristala,

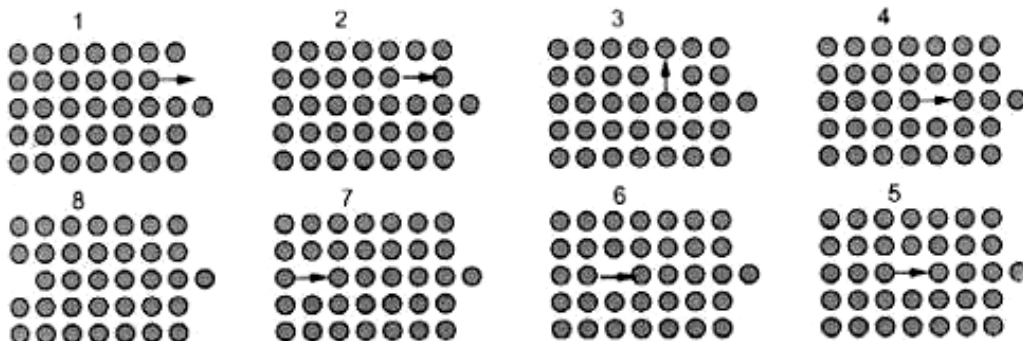
"trodimenzijski" ili volumni defekti: pukotine, rupe u kristalu, strana tijela –inkluzije.

Stvaranje praznine možemo zamisliti na dva načina:

a) atom odlazi iz regularnog mjesta rešetke na površinu i iza sebe ostavlja prazno mjesto.

Takav par (atom na površini+praznina) zove se **Schottkyev defekt (dominantni defekt)**.

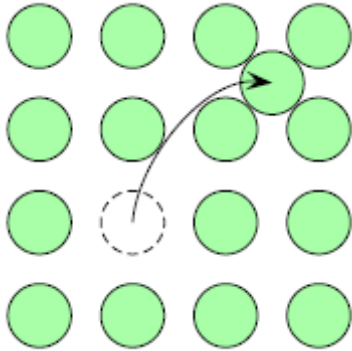
Na slici prikazano je stvaranje Schottkyevog defekta i dinamika gibanja praznine



b) ako intersticijski atom nastane pomakom vlastitog atoma iz regularnog položaja, gdje ostaje praznina dobivamo t.z. **Frenkelov defekt**

$$N_f = \sqrt{NN^*} N e^{-\frac{E_f}{2T k_B}}$$

$N_f \ll N, N^*$; N^* je broj intersticijskih položaja



Frenkelov defekt

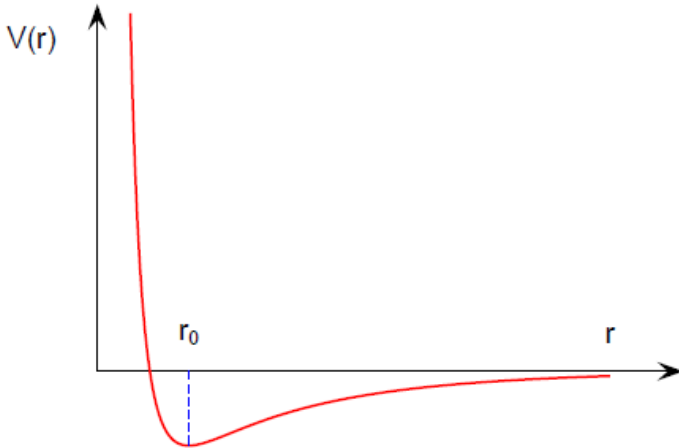
Međuatomske veze u kristalima

Kohezivna energija

Jakost veze koja drži atome u kristalu izražavamo pomoću kohezivne energije. Kohezivnu energiju definiramo kao prosječnu energiju, na jednu česticu, koja se na apsolutnoj nuli mora privesti kristalu da bismo ga disocirali na slobodne atome. Ako sa E označimo prosječnu energiju atoma u kristalu, a sa E_0 energiju izolirane čestice, tada je kohezivna energija jednaka

$$E_{\text{koh}} = E_0 - E \quad (1.1)$$

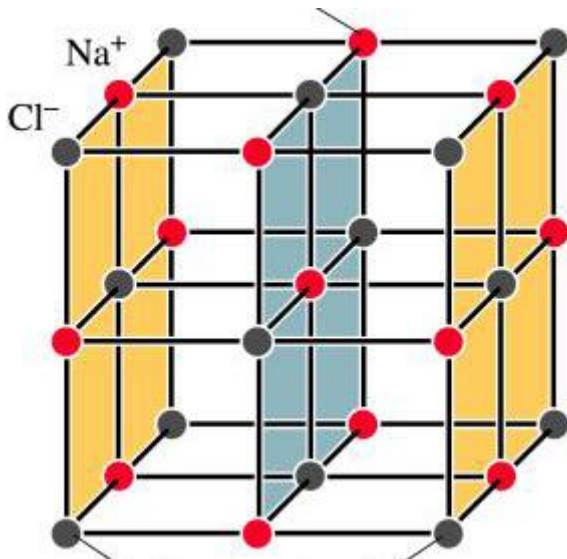
Vrijednost kohezivne energije izražavamo u elektronvoltima. Kristali s velikom kohezivnom energijom tale se na visokim temperaturama, a u kristalima s malom kohezivnom energijom temperatura tališta je niska. Dakle, jakost veze određuje niz fizikalnih svojstava kristala. Izgled potencijalne energije dvaju atoma kao funkcija udaljenosti prikazan je na slici 1.12. Na velikim udaljenostima između atoma sila iščezava i za potencijalnu energiju možemo reći da je jednaka nuli. Kad udaljenost među atomima postane dovoljno mala, međuatomsko privlačenje dolazi do izražaja te je potencijalna energija na tom dijelu negativna. Kako nastavljam s približavanjem atoma tako i utjecaj odbojne sile postaje sve veći. Na udaljenosti r_0 privlačna i odbojna sila se poništavaju te je potencijalna energija minimalna. Na još manjim udaljenostima prevladava odbojna sila koja se naglo povećava sa smanjenjem udaljenosti između atoma.



Slika 1.1: Ovisnost potencijalne energije o udaljenosti između atoma

Ionska veza

Ionska veza karakteristična je za kristale sastavljene od pozitivnih i negativnih iona koji nastaju tako da jedan ili više elektrona nekog atoma prelazi u drugi atom. Ionska veza prevladava u kristalima većinom pri spajanju elemenata sa većom razlikom elektronegativnosti, kao što je npr. spajanje alkalijskih elemenata sa halogenim, a zovamo ih alkalijski halogenidi. Kristalni sustav u kojem prevladava ionska veza sastoji se od alternirajućih iona različitog naboja (slika 1.2). Ioni se u takvom kristalu privlače jakim kulonskim silama. Zbog jakih elektrostatskih sila kohezivne energije su u ionskim kristalima vrlo velike. Tipične kohezivne energije ionskih kristala su između 5 i 10 eV (talica 1.1).



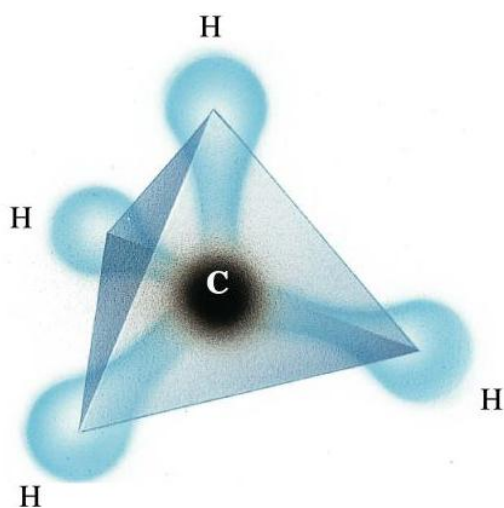
Slika 1.2: Struktura ionskih kristala

Kristal	LiCl	LiBr	NaCl	NaBr	NaI	KCl	KF	RbI	RbBr	AgF	AgCl
E_{koh}/eV	8.59	8.20	7.93	7.50	7.20	7.11	8.24	6.46	5.63	9.45	8.93

Tabela 1.1: Kohezivne energije nekih ionskih kristala

Kovalentna veza

Kovalentna veza se najčešće uspostavlja između istovrsnih nemetala. U toj vezi atomi međusobno dijele jedan ili više zajedničkih elektronskih parova. Zajednički elektronski par(ovi) povezuju atome i pripadaju i jednoj i drugoj jezgri. Prema teoriji G. N. Lewisa kovalentna veza nastaje iz tog razloga što atomi međusobno povezani nastoje ostvariti elektronsku konfiguraciju plemenitog plina. Kovalentna je veza jaka (kao i ionska) slika 3, a energija kohezije je nekoliko eV (Tabela 1.2).



Slika 1.3: Kovalentna veza

Kristal	Si	Ge	B	SiC	C
E_{koh}/eV	4.64	3.86	5.81	12.27	7.37

Tabela 1.5: Kohezivna energija kod nekih kovalentnih kristala

Kovalentni kristali imaju male električne i toplinske vodljivosti ili su izolatori, a zbog odsutnosti iona su u vodi slabo topivi, veliki modul elastičnosti, čvrstoću i visoko talište, npr. Dijamant je najtvrdi poznati materijal.

Van derWaalsova veza

Privlačne sile između molekula nazvane su van der Waalsovima silama, a slaba veza koja nastaje tim privlačenjem naziva se van der Waalsovom vezom. Kristali u kojima van der Waalsove sile drže na okupu molekule su molekularni kristali. Karakteristika je tih sila da rastu s porastom veličine molekule (i molekularne mase), odnosno s porastom broja elektrona u molekuli. Van der Waalsove sile su efektivne samo na vrlo malim udaljenostima pa su i energije veze veoma niske (Tabela 1.3). Kako je energija veze niska dovoljno je dovesti malu energiju kako bi se razorila

kristalna struktura, što je u skladu s činjenicom da se molekularni kristali tale na relativno niskim temperaturama. Van der Waalsovou vezu uspostavljaju molekule u kojima su veze između atoma kovalentnog tipa (H_2 , O_2 , N_2 , F_2 , Cl_2) te u kristalima sačinjenih od atoma plemenitih plinova.

Kristal	Ar	Ne	Kr	Xe	H_2	Cl_2	Ch_4
E_{koh}/eV	0.08	0.02	0.12	0.17	0.01	0.3	0.1

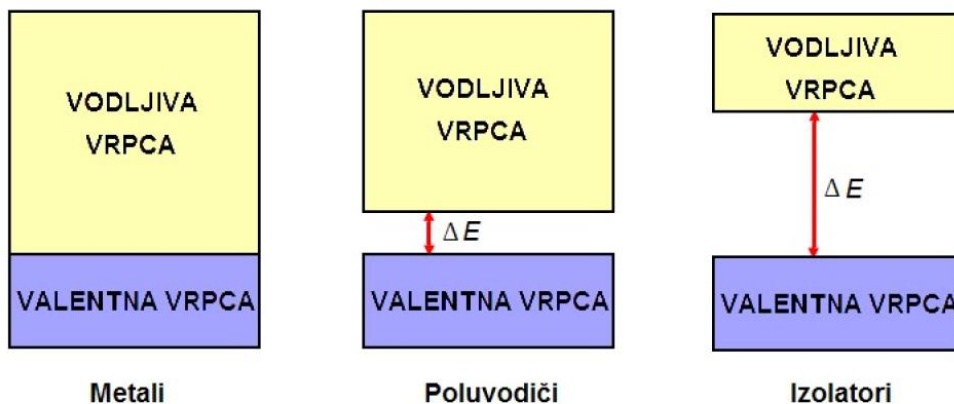
Tabela 1.3: Kohezivna energija kod nekih molekularnih kristala

Vodikova veza

U vodikovoj vezi atom vodika povezuje dva atoma, a najčešće se radi o atomima kisika, dušika, flora ili klora. Vodikova veza se uspostavlja tako da atomi preuzmu elektron od vodika pa nastaju proton i negativan ion. Radijus nastalog protona je približno 10^5 puta manji od radijusa iona. Kohezivne energije u kristalima s vodikovom vezom iznosi između 0.1 i 0.2 eV. Zbog toga su temperature tališta tih kristala prilično niska.

Metalna veza

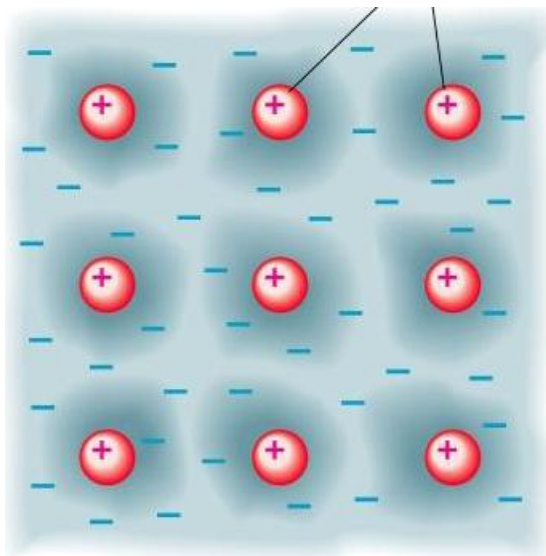
Metalna veza nastaje međudjelovanjem elektrona i pozitivnih iona. Slobodni elektroni nastaju tako da se vanjski elektroni atoma metala oslobađaju sila kojima su vezani za jezgru. Ta energija koja je potrebna da se elektroni oslobode tj. da pređu iz valentne u vodljivu vrpcu skoro zanemarivo mala kod metala, dok je kod materijala koje zovemo izolatori velika (slika 1.14). Nastali slobodni elektroni tvore plin kvazislobodnih elektrona koji svojim gibanjem povezuju pozitivne ione. Gibanjem kvazislobodnih elektrona objašnjavamo visok stupanj električne, a i toplinske vodljivosti. U tablici 1.4 navedene su kohezivne energije nekih metala. Kohezivne energije kod metala kreću se između 1 i 5 eV. U nekim metalima s velikom kohezivnom energijom osim metalne prisutna je i kovalentna veza.



Slika 1.4: Shematski prikaz energijskih vrpca u metalima, poluvodičima i izolatorima

Kristal	Li	Na	K	Rb	Cu	Ag	Au	Al	Fe	Co	Ni
E_{koh}/eV	1.56	1.13	1.00	0.82	3.51	2.95	3.77	3.34	4.29	4.38	4.42

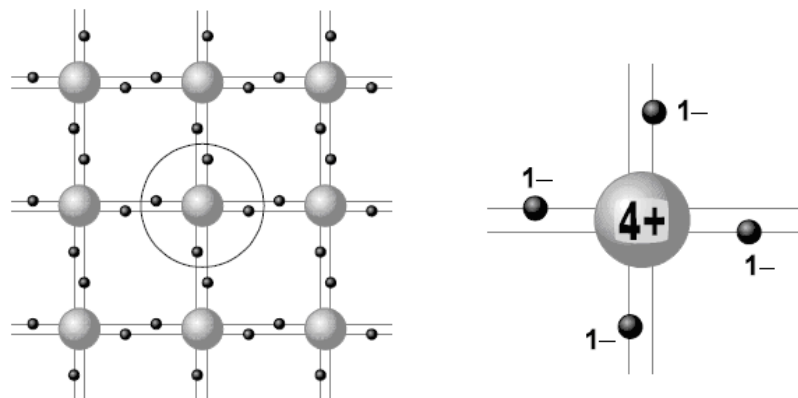
Tabela 1.4: Kohezivne energije nekih metala



Slika 1.5 Metalna veza u kristalu

U poluvodičima atomi formiraju kovalentne veze. Energetski procjep između valentnog i vodljivog pojasa je ispod približno 3eV. Na temperaturi apsolutne nule ($T=0$) svi elektroni u vanjskim ljuskama su vezani za svoje matične atome, pa nema slobodnih elektrona koji bi omogućili protok struje. Za razliku od širokog energetskog procjeka izolatora, uži energetski procjep poluvodiča omogućuje dijelu elektrona da pri povišenim temperaturama prijeđe u vodljivi pojas proizvodeći pritom električnu struju.

Svojstvo poluvodljivosti vezano je pretežno uz kovalentne kristale IVB grupe Periodnog sustava elemenata od kojih su najvažniji predstavnici silicij (Si) i germanij (Ge). Svaki atom ima četiri prva susjeda, pri čemu dva dva susjedna atoma povezuje elektronski par suprotnih spinova.



Slika :Prikaz dvodimenzionalne rešetke atoma silicija ili germanija

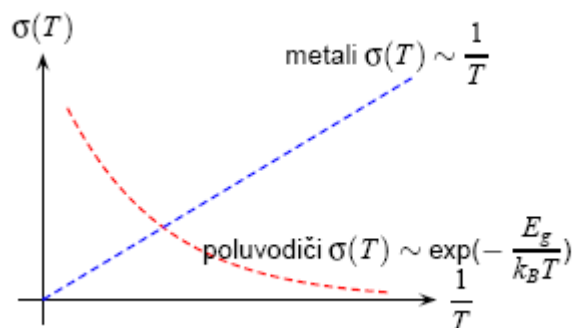
Električna vodljivost poluvodiča povećava se s povišenjem temperature. Vodljivost poluvodiča približno je eksponencijalna funkcija temperature:

$$\sigma \sim e^{-\frac{E_A}{k_B T}}$$

Veličina E_A određuje energiju koju moramo privesti nosiocu naboja da bismo ga doveli u pobuđeno stanje. Nazivamo je energijom aktivacije. Poznato je da je pri sobnim temperaturama vodljivost idealnog metala obrnuto proporcionalna s temperaturom:

$$\sigma \sim \frac{1}{T}$$

Nasuprot poluvodičima, u kojima povišenje temperature naglo povećava električnu vodljivost, zagrijavanjem metala električna se vodljivost smanjuje. Razlike između električne vodljivosti metala i poluvodiča su goleme. Pri sobnim temperaturama električna vodljivost tipičnog metala je $10^7 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, a u poluvodičima ona varira od 10^{-5} do $10^5 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$.



Slika2. Ovisnost vodljivosti o temperaturi za metale i poluvodiče

Širina zabranjenog pojasa

Energijski procijep poluvodiča mijenja se s promjenom temperature. U tablici 1. navedene su vrijednosti energijskog procijepa nekih poluvodiča pri sobnim temperaturama.

poluvodič	procijep (eV)	poluvodič	procijep (eV)	poluvodič	procijep (eV)
Si	1,12	CdS	2,4	GaN	3,40
Ge	0,66	ZnTe	2,1	GaAs	1,43
Se	2,10	CdTe	1,5	GaSb	0,67
Te	0,34	HgS	2,0	InP	1,35
CuBr	2,90	AlAs	2,4	InAs	0,35
AgI	2,80	AlSb	1,5	InSb	0,18

Tabela 1. Energijski procijep poluvodiča pri sobnim temperaturama

U većini poluvodiča energijskih procijep smanjuje se povišenjem temperature. Tabela 2. prikazuje vrijednost energijskog procijepa nekih poluvodiča pri apsolutnoj nuli temperature i pri 300 K. No valja napomenuti da postoje i poluvodiči u kojima energijski procijep raste zagrijavanjem uzorka.

poluvodič	$E_g(T=0)(\text{eV})$	$E_g(T=300\text{K})(\text{eV})$
Si	1,156	1,114
Ge	0,741	0,663
InP	1,421	1,351
GaAs	1,521	1,432
InAs	0,426	0,354

Tabela 2. Energijski procijep nekih poluvodiča pri 0 K i pri 300 K

U mnogim poluvodičima temperaturnu ovisnost energijskog procijepa možemo aproksimativno izraziti relacijom :

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha \frac{T^2}{T + T_0} \quad (1)$$

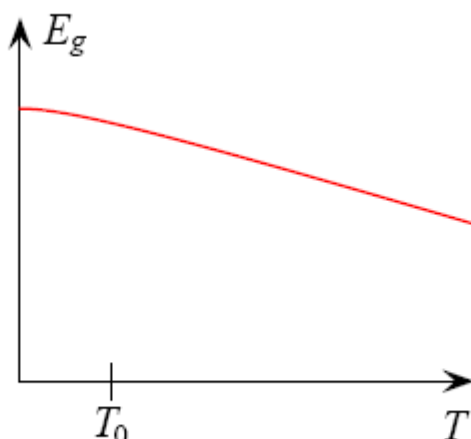
Pri niskim temperaturama približno će biti

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha \frac{T^2}{T_0}, \quad T \ll T_0 \quad (2)$$

a u suprotnom limesu visokih temperatura dobivamo

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T, \quad T \gg T_0 \quad (3)$$

Tipičnu krivulju temperaturne ovisnosti energijskog procijepa prikazali smo na slici 1. Kao što pokazuju relacije (2) i (3), energijski procijep tipičnog poluvodiča smanjuje se pri niskim temperaturama s kvadratom temperature, a pri visokim temperaturama kvadratna ovisnost transformira se u linearnu.



Slika 1. Temperaturna ovisnost energijskog procijepa u tipičnom poluvodiču

Vrste poluvodiča

Intrinsični poluvodič

Poluvodič čija se kristalna rešetka sastoji od atoma jednog elementa, koji dakle nema nikakvih primjesa ostalih elemenata, naziva se *intrinzičan* ili *čist poluvodič*. Pretpostavlja se takođe da je kristal strukturno idealan, tj da je nastao pravilnim ponavljanjem osnovne geometrijske forme. To znači da su svi atomi na svojim normalnim položajima te da nema atoma u nekim među položajima. Naravno, takav je kristal idealiziran, ali predstavlja vrlo pogodan i koristan model za proučavanje osnovnih pojava. Ako se kristalna rešetka atoma projicira u ravninu, ona poprima oblik kao na slici. Četiri valentna elektrona raspoređena su između četiri susjedna atoma i udružena u parove, tvoreći na taj način kovalentne veze. Kad su sve veze kompletne, svi su valentni elektroni vezani uz svoje atome, oni se ne mogu gibati kroz kristal, nema dakle nosilaca i kroz kristal ne može teći struja. Takva situacija postoji na temperaturi apsolutne nule.

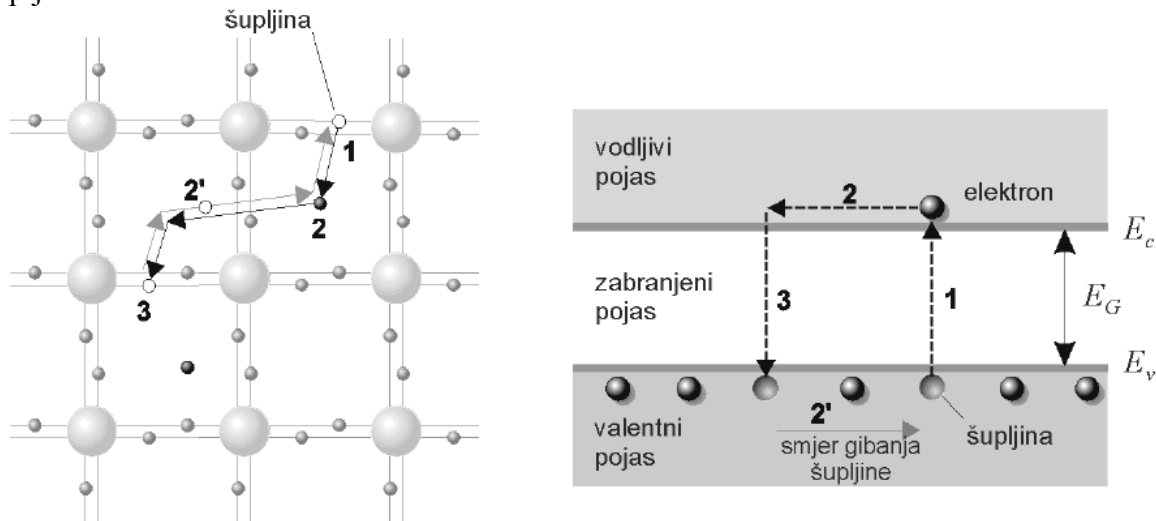
Toplinsko pobuđivanje slobodnih elektrona i šupljina

Porastom temperature pojačava se titranje atoma u kristalnoj rešetci. Zahvaljujući tome, poneki elektron iz kovalentnih parova dobiva dovoljnu količinu energije da se oslobodi iz svoje kovalentne veze. Taj oslobođeni elektron više nije vezan za određene atome pa se gotovo slobodno giba unutar kristala, te je on nosilac električne struje kroz kristal. Nastajanjem slobodnog elektrona u kristalu, njegovo prijašnje mjesto u kovalentnoj vezi ostaje prazno i nazivamo ga šupljinom. Šupljina zapravo znači manjak jednog elektrona potrebnog da se ostvari kovalentna veza između atoma. Ovaj proces oslobađanja jednog elektrona iz kovalentne veze, te nastajanje slobodnog elektrona i šupljine nazivamo toplinsko pobuđivanje slobodnog elektrona i šupljine. U čistom, tj. intrinzičnom poluvodiču slobodni elektroni i šupljine mogu nastati jedino toplinskim pobuđivanjem. Broj slobodnih elektrona jednak je broju šupljina. Kad na nekom

mjestu u kristalu nastane šupljina, na tom mjestu ostaje višak od jednog pozitivnog naboja. Zato se šupljina ponaša kao nositelj pozitivnog naboja.

Rekombinacija slobodnog elektrona i šupljine

Pri sobnoj temperaturi, u kristalu se nalazi jednak broj slobodnih elektrona i šupljina. Kada neki slobodni elektron naleti na neku šupljinu i zaposjedne ju, na tom se mjestu ponovo uspostavlja kovalentna veza, nestaje šupljina a slobodni elektron postaje vezan. Ovakav proces u kojem su nestali slobodan elektron i šupljina, a uspostavila se kovalentna veza nazivamo rekombinacija slobodnog elektrona i šupljine. Rekombinacija je suprotan proces toplinskom pobuđenju. Pri toplinskom pobuđenju stvara se par slobodnog elektrona i šupljine, a pri rekombinaciji se poništava par slobodnog elektrona i šupljine. U procesu rekombinacije nestaju slobodni elektron i šupljina, pa ukupni naboj ostaje jednak ničiti. Zato možemo reći da se u procesu rekombinacije neutraliziraju negativni naboj slobodnog elektrona i pozitivni naboj šupljine.



Slika : Prikaz toplinskog pobuđivanja i rekombinacije para elektron-šupljina u dvodimenzionalnoj rešetci i energetsom dijagramu

N- vodljivost i P- vodljivost

Ako se suprotni krajevi kristala priključe na električni izvor, kroz kristal poteče struja. Nositelji struje pritom su i slobodni elektroni i šupljine. Slobodni elektroni gibaju se tada prema pozitivnom polu izvora. To je gibanje slično gibanju slobodnih elektrona u metalu. Vodljivost zbog gibanja slobodnih elektrona u kristalu zove se **N- vodljivost**. Istodobno se šupljine gibaju u suprotnom smjeru od slobodnih elektrona, tj. prema negativnom polu izvora. Dakle, električno polje izvora uzrokuje uzastopne male skokove jednog po jednog elektrona do susjedne šupljine. Pri svakom takvom skoku elektrona u smjeru pozitivnog pola izvora, šupljina se pomakne u suprotnom smjeru, tj. u smjeru negativnog pola izvora. Vodljivost zbog gibanja šupljina naziva se **P- vodljivost**. Vođenje struje u poluvodiču opisujemo pomoću gibanja šupljine zato jer je jednostavnije pratiti gibanje jedne šupljine nego mnogih elektrona koji jedan za drugim skaču od

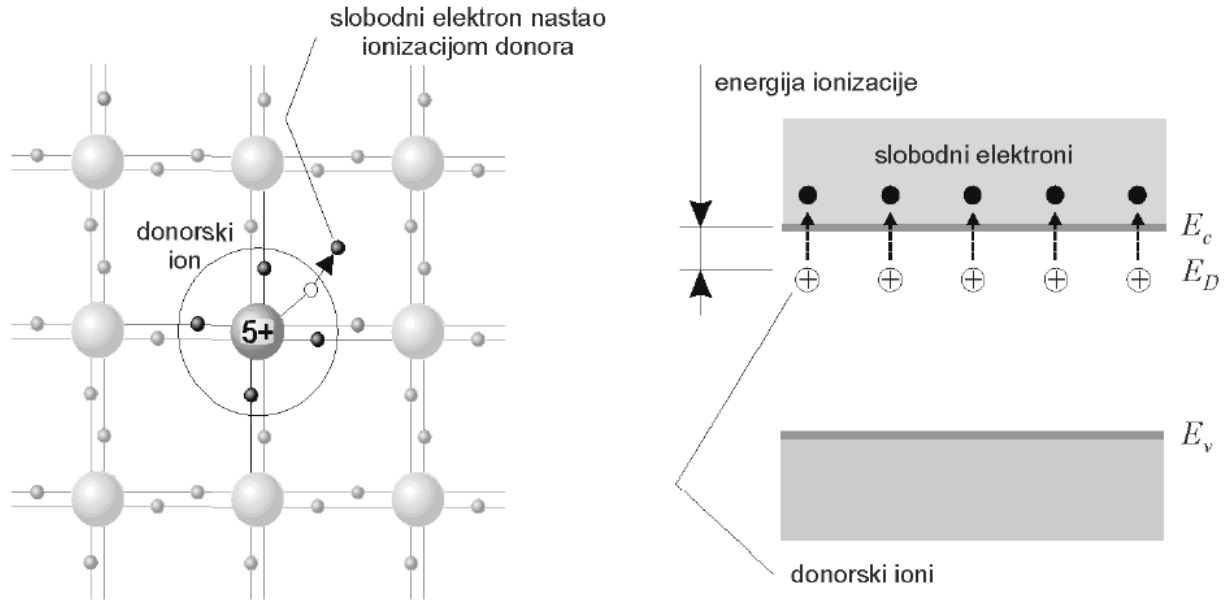
atoma s potpunim kovalentnim vezama do atoma s trenutačnim manjkom jednog elektrona u kovalentnoj vezi.

Ekstrinzični poluvodiči

Realni vodič nije čist, sadrži defekte u većoj ili manjoj mjeri. Ukoliko električna svojstva poluvodiča, a to je u prvom redu električna vodljivost, ovise o prisustvu nekog stranog elementa, onda se takav poluvodič naziva **ekstrinzični poluvodič** ili **primjesni poluvodič**. Atomi stranih elemenata, koji se obično nazivaju **primjese** ili **nečistoće**, ne daju se nikada u potpunosti odstraniti. Međutim, ukoliko je njihova koncentracija ekstremno niska, onda one ne utječu u većoj mjeri na električna svojstva poluvodiča. Naprotiv, ukoliko su nečistoće prisutne u većoj, nezanemarivoj koncentraciji njihov utjecaj na električna svojstva poluvodiča je dominantan unutar širokog intervala temperatura. Jedan od glavnih razloga zbog kojih su poluvodiči korisni u elektronici je taj da se njihova električna svojstva jako dobro mogu mijenjati u kontroliranom smjeru dodavanjem male količine nečistoća. Nečistoće mogu biti vrlo različite. U poluvodičkoj elektronici su od najvažnijeg značaja one nečistoće koje se namjerno i u točno određenoj koncentraciji, pomoću odgovarajućih tehnoloških postupaka, dodaju siliciju ili germaniju. To su redovito nečistoće čiji su atomi peterovalentni ili trovalentni. Atomi nečistoća zauzimaju u kristalnoj rešetki pojedina mjesta gdje bi se u čistom poluvodiču nalazili atomi matičnog elementa, oni se dakle uključuju u kristalnu rešetku supstitucijom.

Poluvodiči N- tipa

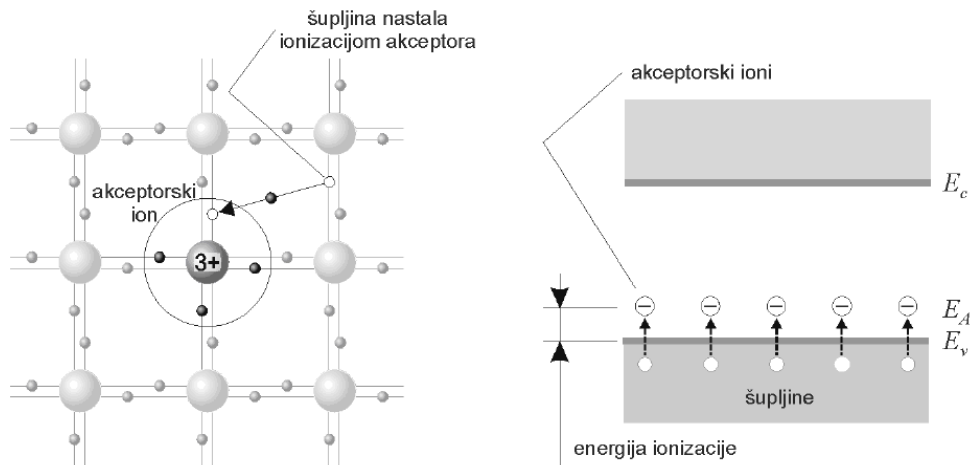
Ovaj tip poluvodiča nastaje kad se poluvodič onečisti ili dozira s peterovalentnim nečistoćama, među koje spadaju *dušik* (N), *fosfor* (P), *arsen* (As) i *antimon* (Sb). U kristalu germanija i silicija svaki atom okružuju četiri prva susjeda. Svakom atomu pripadaju četiri valentna elektrona. Pritom su dva susjedna atoma povezana s dva elektrona antiparalelnih spinova, što je osnovna karakteristika kovalentne veze. Što se događa kada regularni atom u kristalu zamijenimo sa atomom pete grupe elemenata? Četiri valentna elektrona primjesnog peterovalentnog atoma udružena su u valentne veze sa regularnim atomom. Preostali peti elektron je slobodan. U dijagramu energetske pojase prisustvo donorskih nečistoća ima za posljedicu nastajanje dodatnog energetskeg nivoa unutar zabranjenog pojasa, i to pri njegovom vrhu. Taj nivo se naziva **donorsko nivo** E_D . Pri temperaturi apsolutne nule oni su popunjeni elektronima. Zagrijavanjem poluvodiča ili dodatkom neke druge energije omogućava se elektronima koji potiču od atoma nečistoća da prijeđu u vodljivi pojas i slobodno se gibaju kroz kristal. Peterovalentne nečistoće dakle daju elektrone u vodljivi pojas, pa se zbog toga nazivaju **donorske nečistoće**. Ionizirani donor ima pozitivan naboj. Naravno, zbog razbijanja valentnih veza stvaraju se takođe nosioci u parovima, i zbog toga će u poluvodiču postojati određena koncentracija šupljina. Koncentracija šupljina će biti puno manja od koncentracije elektrona, pa će **većinski nosioci** naboji biti elektroni a šupljine će biti **manjinski nosioci**. Upravo zbog toga što su elektroni većinski nosioci naboja ovaj tip poluvodiča se naziva **poluvodič N-tipa**. Kod visokih koncentracija donora diskretni donorski nivo širi se u vrlo uzak pojas energija koji ulazi u vodljivi pojas. Takav poluvodič s ekstremno visokom koncentracijom nečistoća ponaša se slično metalu, pa se naziva **degenerirani poluvodič**.



Slika: Dvodimenzionalni prikaz rešetke N-tipa poluvodiča

Poluvodiči P –tipa

Taj tip poluvodiča nastaje kada se poluvodič onečisti ili dozira trovalentnim nečistoćama, među koje spadaju *bor* (B), *aluminij* (Al), *galij* (Ga) i *indij* (In). Trovalentnoj nečistoći nedostaje jedan elektron da kompletira valentnu vezu. Ona se kompletira na taj način da je popuni valentni elektron iz neke susjedne veze, čime se proces nastavlja. Umjesto valentnih elektrona pogodnije je promatrati šupljine, koje predstavljaju pozitivni naboj i gibaju se u smjeru suprotnom od gibanja valentnih elektrona. Budući da trovalentne nečistoće kompletiraju valentne veze primajući elektrone iz valentnog pojasa, nazivaju se **akceptorske nečistoće**. Pozitivne šupljine su *većinski nosioci* naboja, te je ovaj tip poluvodiča poznat pod nazivom **poluvodič P- tipa**. Akceptorske nečistoće uvode u dijagram energetske pojasa dodatni **akceptorski nivo** E_A , koji leži unutar zabranjenog pojasa. Budući da se akceptorske nečistoće lako ioniziraju primajući elektrone iz valentnog pojasa, mora akceptorski nivo ležati pri dnu zabranjenog pojasa.



Slika :Dvodimenzionalni prikaz rešetke P-tipa poluvodiča

Veliku grupu poluvodiča tvore binarni spojevi opće formule A_xB_y . Indeksima x i y smo označili redne brojeve grupa u periodičnom sustavu kojima pripadaju elementi atoma A i B . Najčešće je pritom $x + y = 8$.

Npr:

$A^I B^{VII}$ (AgCl, CuBr, NaCl, CsCl)

$A^{II} B^{VI}$ (CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnO, ZnSe, ZnTe, HgS, SrO)

$A^{III} B^V$ (InSb, InAs, InP, GaSb, GaAs, GaP, AlSb, AlAs, AlP)

$A^{IV} B^{IV}$ (SiC, SiGe)

No postoje takođe i binarni poluvodiči kod kojih relacija $x + y = 8$ nije ispunjena.

Određivanje Fermijeve energije intrinzičnog poluvodiča

Energiju najvišeg zauzetog stanja pri temperaturi apsolutne nule nazivamo Fermijevom energijom (Fermijevom nivoom). Radi jednostavnosti valentnu i vodljivu vrpcu (pojas) aproksimirat ćemo energijskim nivoima. Energiju valentnog nivoa označit ćemo sa E_v , a vodljivog nivoa sa E_c . Raspodjela elektrona u valentnom pojasu određena je Fermi-Diracovom

funkcijom:

$$\rho_e(E_v) = \frac{1}{e^{\frac{E_v - E_F}{k_B T}} + 1} \quad (1)$$

k_B je Boltzmannova konstanta. Raspodjelu šupljina određujemo iz Paulijeva principa. Svako kvantno stanje popunjeno je bilo elektronom, bilo šupljinom.

To znači da je:

$$\rho_e(E_v) + \rho_h(E_v) = 1 \quad (2)$$

Iz izraza (1) i (2) za raspodjelu šupljina na valentnom pojasu dobivamo:

$$\rho_h(E_v) = 1 - \frac{1}{e^{\frac{E_v - E_F}{k_B T}} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{E_F - E_v}{k_B T}} + 1} \quad (3)$$

Za šupljine vrijedi ista raspodjela kao i za elektrone, samo se energije računaju sa suprotnim predznacima. To je razumljivo jer dodavanje šupljine znači uklanjanje elektrona. Funkcija raspodjele elektrona na vodljivom nivou jest

$$\rho_e(E_c) = \frac{1}{e^{\frac{E_c - E_F}{k_B T}} + 1} \quad (4)$$

U intrinzičnom poluvodiču broj šupljina u valentnom pojasu N_h jednak je broju elektrona u vodljivom pojasu N_e :

$$N_h = N_e$$

Prethodni izraz zahtijeva da funkcija raspodjele šupljina na valentnom nivou bude jednaka funkciji raspodjele elektrona na vodljivom nivou. Uvrštavanjem dobivamo:

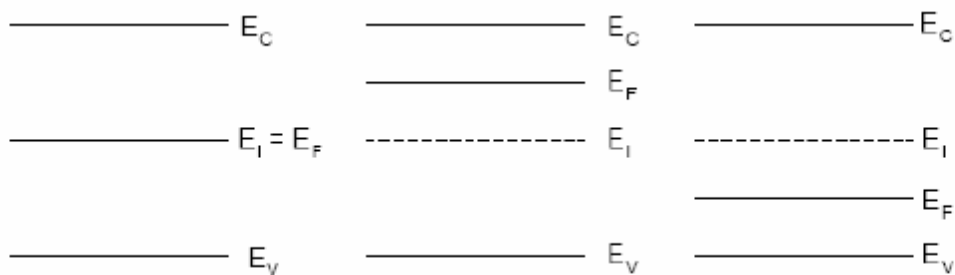
$$\rho_h(E_v) = \rho_e(E_c)$$

$$\frac{1}{e^{\frac{E_F - E_v}{k_B T}} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{E_c - E_F}{k_B T}} + 1}$$

$$E_F - E_v = E_c - E_F$$

$$E_F = \frac{E_v + E_c}{2}$$

Izveli smo rezultat da se u intrinzičnom poluvodiču Fermijeva energija nalazi u sredini energijskog procjepa. Kod N-tipa i P-tipa poluvodiča nivo Fermijeve energije se mijenja.



Slika :Prikaz Fermijeve energije u intrinzičnom N-tipu i P-tipu poluvodiča

ELEKTRIČNA VODLJIVOST POLUVODIČA

UVOD

Znamo da se kristali različito ponašaju u vanjskom električnom polju. Dok su metali dobri vodiči električne struje, u izolatorima se svojstvo električne vodljivosti gotovo uopće ne primjećuje. Osim toga, promjene temperature različito utječu na električna svojstva metala, poluvodiča i izolatora. Dok se s porastom temperature u metalima električna vodljivost u većini slučajeva smanjuje u poluvodičima i izolatorima ona se povećava. Možemo reći da su poluvodiči materijali koji po svojim električnim svojstvima leže između vodiča i izolatora, ali to osnovno svojstvo, po kojem su dobili ime, ne određuje u cijelosti tu grupu materijala. Tako npr. unutar granica vodljivost poluvodiča postoje i ionski vodiči, razni elektroliti itd. S druge strane neki intermetalni spojevi koji bi po podrijetku i po iznosu električne vodljivosti na sobnoj temperaturi pripadali u vodiče, po karakteristikama pripadaju u poluvodiče; također i neki elementi (Silicij, Telur) koji po dijelu svojih svojstava pripadaju grupi metala, a to su vodiči, po karakteru vodljivosti pripadaju poluvodičima.

Klasična teorija nije uspjela objasniti razliku između metala, poluvodiča i izolatora brojem elektrona s energijom većom od potencijalne barijere koja razdvaja područja susjednih atoma jer elektroni mogu tunelirati između susjednih atoma pa su u kvantnoj teoriji električna svojstva kristala objašnjena postojanjem energetskih vrpca. Razlike su između električnog vodiča, poluvodiča i nevodiča (izolatora) u tome što je u poluvodiču ograničen broj mogućih stanja gibanja elektrona, kao što je to slučaj za elektrone u atomu. Elektroni atoma mogu imati slijed potpuno određenih vrijednosti energija prema kvantnim zakonima, i ne mogu poprimiti druge vrijednosti energija. Ujedinimo li atome u kristal, po Paulijevom principu dva elektrona u jednom kristalu ne mogu imati isto stanje. Tako osnovno stanje energije E_0 izoliranog atoma degenerira u dvoatomskoj molekuli u dva podnivoa energije, a u kristalu u pojas energije s brojem podnivoa koji je jednak broju atoma u kristalu. Isto važi za pobuđene nivoe energija E_1 i E_2 u izoliranom atomu koji u kristalu prelazi u pobuđeni ili vodljivi pojas energije.

Na temperaturi apsolutne nule elektroni u kristalu zauzimaju redom najniža energetska kvantna stanja poštujući Paulijev princip. Određen broj najnižih energetskih vrpca potpuno je popunjen, dok najviša zauzeta vrpca može biti djelomično popunjena. U kristalima s djelomično popunjenom valetnom vrpcom male količine energije koju dobije elektron djelovanjem električnog polja uzrokuju protjecanje električne struje pa kažemo da su kristali s djelomično popunjenom valetnom vrpcom dobri vodiči struje.

Potpuno drugačije ponašanje imamo kod kristala s potpuno popunjenom valetnom vrpcom, u tom slučaju vanjsko električno polje ne izaziva promjene u gibanju elektrona jer vrpca nema slobodnih stanja. Pri tome važnu ulogu ima širina energetskog procjepa između valetne i vodljive vrpce. Za izolatore ona je veličine reda od 5 eV do 10 eV.

Zagrijavanjem kristala termička energija koju primaju elektroni na vrhu valetne vrpce može postati dovoljna da njih prebaci u vodljivu vrpcu. Prelazi elektrona događati će se ako

širina energijskog procijepa nije prevelika. Koncentracija efektivnih elektrona koji pod djelovanjem električnog polja sudjeluju u prijenosu električnog naboja znatno je manja nego u metalima, pa se ti kristali nazivaju poluvodičima. Tipični poluvodiči su germanij i silicij, sa širinom energetske procijepa 0,8 eV odnosno 1,2 eV. Čisti uzorci germanija i silicija na apsolutnoj nuli ponašaju se kao izolatori dok na višim temperaturama pokazuju sposobnost električne vodljivosti.

Dodavanjem čistom poluvodiču primjesa stvaraju se nepravilnosti u periodičnosti potencijalne energije pa i na niskim temperaturama poluvodiči mogu prenositi električni naboj. Na taj način stvaraju se lokalizirani energetske nivoi u području zabranjenog energijskog procijepa između valentne i vodljive vrpce. Dok elektroni valentne vrpce ne mogu dosegnuti vodljivu vrpcu jer im je energija na sobnoj temperaturi preniska, to mogu postići elektroni lokaliziranog nivoa koji se nalazi pri vrhu zabranjenog energetske procijepa. Ovi lokalizirani nivoi nazivaju se donorski nivoi, jer daju suvišni elektron u vodljivu vrpcu koja je normalno prazna. Takvi poluvodiči mogu voditi struju pod utjecajem električnog polja zahvaljujući vodljivost donorskih elektrona pa kaženo da imamo vodljivost n-tipa. Ako se pak lokalizirani nivoi nalaze pri dnu zabranjenog procijepa, nazivaju se akceptorski nivoi, jer primaju jedan elektron iz valentne vrpce, u kojoj ostaje šupljina odnosno manjak elektrona. Budući da tako valentna vrpca postaje nepopunjena, takav poluvodič može voditi struju u vanjskom električnom polju. Može se reći da struja potječe od tih šupljina sa po jednim pozitivnim nabojem i da poluvodič ima vodljivost pomoću šupljina ili vodljivost p-tipa. Dakle kod poluvodiča postoje dvije vrste nosilaca naboja: negativni elektroni i pozitivne šupljine koje se u električnom polju gibaju u protivnim smjerovima. Kod n-tipa poluvodiča veća je vodljivost elektrona, a kod p-tipa veća je vodljivost šupljina.

Kristale dijelimo dakle na metale, poluvodiče i izolatore ovisno o električnim osobinama. Na sobnim temperaturama tipične vrijednosti koeficijenta električne vodljivosti u metalima su $10^7 (\Omega\text{m})^{-1}$, u poluvodičima $10^{-5} (\Omega\text{m})^{-1}$ do $10^2 (\Omega\text{m})^{-1}$, a u izolatorima su manje od $10^{-5} (\Omega\text{m})^{-1}$.

Električna vodljivost poluvodiča povećava se s povišenjem temperature i približno je eksponencijalna funkcija temperature:

$$\sigma \approx e^{-\frac{E_A}{k_B T}}$$

Veličina E_A određuje energiju koju treba dovesti nosiocu naboja da bismo ga doveli u pobuđeno stanje i naziva se energija aktivacije, k_B je Boltzmannova konstanta, a T označava temperaturu. Nasuprot metalima u kojima se povišenjem temperature vodljivost smanjuje u poluvodičima se električna vodljivost povećava.

Možemo reći da je osnovna karakteristika poluvodiča visok stupanj osjetljivosti na vanjske uvjete. Promjene temperature, tlaka, stavljanje uzorka poluvodiča u vanjsko električno polje, dodavanje primjesa itd. može bitno promijeniti vodljivost poluvodiča.

Posebne skupine poluvodiča čine materijali kojima otpor ima izrazitu temperaturnu zavisnost. Prvu skupinu čine različiti oksidi i sulfidi: uran-oksidi, bakar-oksidi, srebro sulfid i dr., a drugu skupinu čine karbidi s dodatcima gline i grafita (silicijev karbid). Izrađuju se u obliku

štapova, pločica, cijevi različiti velečina i vodljivosti, te su naročito važni u pojedinim područjima elektrotehnike.

Bakar(I)-oksid, selen, kadmij-sulfid, bizmut-sulfid i još neki materijali imaju osobito izraženu zavisnost vodljivosti od djelovanja svjetlosne energije, pa se primjenjuju za izvedbu fotočlanaka i fotootpornika. Ove naprave imaju široku primjenu u regulacijskoj tehnici i brojnim signalno-sigurnosnim uređajima.

Razvoj ispitivanja i primjene poluvodiča obično se dijeli na četiri razdoblja. U prvom do 1931, upotrebljavani su samo neki poluvodiči kao suhi ispravljači. Drugo razdoblje (1931.-1939.) karakterizirano je razvojem teorije čvrstog stanja i primjene kvantne mehanike za objašnjenje svojstava poluvodiča što je omogućilo utvrđivanje preciznih granica između vodiča, poluvodiča i izolatora. treće razdoblje vezano je uz napore u II. svjetskom ratu da se konstruira radar. Vakumske diode nisu prikladne za konstrukciju detektora centimetarskih radiovalova, pa se intenzivno istraživalo na novim suhim ispravljačima, tj. poluvodičkim diodama. Četvrto razdoblje koje počinje od 1948. pa do danas, kada je ispitivanje kristala germanija s pomoću dva metalna šiljka dovelo do otkrića tranzistora. To otkriće konačno je nedvojbeno pokazalo velike mogućnosti primjene poluvodiča u znanosti i tehnici i uvjetovalo brzi razvoj njihova ispitivanja i primjene. Moderna velika elektronička računala ne bi na klasičan način bila ostvariva, ne samo zbog glomaznosti nego i zbog sporosti. Konstruiran je niz elemenata kao zamjena za cijevi (razni tranzistori) ili čitavi sklopovi (integrirani krugovi) kao i niz elemenata koji u klasičnoj elektroničkoj industriji nisu ni postojali (npr. fotodiode).

Kod nekih vrlo osjetljivih i preciznih mjernih instrumenata primjenjuju se poluvodički elementi sa izrazitim Hallovim efektom (E. H. Hall), posebno se to odnosi na razne tipove magnetometra.

Teorijski dio

Električna vodljivost jedna je od najznačajnijih osobina metala i poluvodiča i posve je razumljivo da su prva teorijska istraživanja nastojala objasniti tu pojavu. Drude je 1900. godine primjenom modela idelnog elektronskog plina izveo Ohmov zakon koji povezuje gustoću struje, \mathbf{j} , s električnim poljem \mathbf{E}

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad (1)$$

gdje je faktor proporcionalnosti σ , električna vodljivost, određen izrazom

$$\sigma = \frac{Zn\tau e^2}{m} = ne\mu \quad (2)$$

gdje je μ pokretljivost elektrona, Zn koncentracija elektrona, τ relaksacijsko vrijeme, e naboj, m masa elektrona. U poluvodičima fizikalni uvjeti određuju ne samo pokretljivost nego i koncentraciju elektrona, pri čemu se koncentracija nosilaca naboja najčešće mijenja mnogo brže nego i koncentracija. treba istaknuti da razlikujemo ionske i elektronske poluvodiče. U ionskim poluvodičima nosioci naboja su ioni, a u elektronskim poluvodičima naboj prenose elektroni i šupljine. U ovome radu ograničiti ćemo se na elektronske poluvodiče.

Električnu vodljivost elektronskog poluvodiča u općenitom slučaju izražavamo relacijom:

$$\sigma = ne\mu_e + pe\mu_h \quad (3)$$

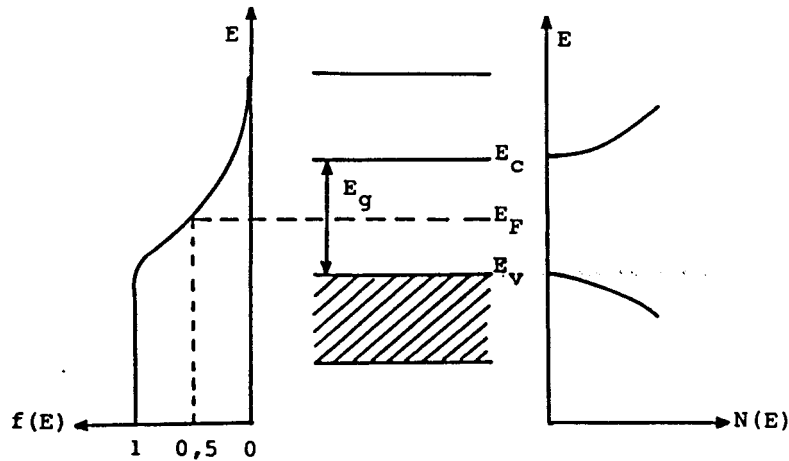
gdje su n i p koncentracije elektrona i šupljina, μ_e i μ_h njihove pokretljivosti, a e naboj elektrona. U pojedinim slučajevima relacija (3) dobiva jednostavniji oblik. Tako za intrinzični poluvodič, koji se definira jednakošću koncentracija $n = p = n_i$, ona prelazi u:

$$\sigma = n_i(e\mu_e + e\mu_h) \quad (4),$$

a za poluvodič n-tipa ($n \gg p$) ili za poluvodič p-tipa ($n \ll p$) u:

$$\sigma = ne\mu_e ; \quad \sigma = pe\mu_h \quad (5).$$

Možemo pogledati o čemu sve ovise gore spomenute veličine. Kao ishodište uzet ćemo zonski model poluvodiča prikazan na slici 1. Na apsolutnoj nuli vodljiva vrpca je odvojena od valetne vrpce procjepom širine E_g . Unutar toga procjepa nalazi se Fermijev nivo E_F za koji Fermijeva funkcija, (6), poprima vrijednost $\frac{1}{2}$.



Slika 1. Zonski model poluvodiča

$$f_e(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} \quad (6)$$

Od dna E_c vodljive vrpce elektronima stoji na raspolaganju niz kvantnih stanja čija gustoća raste kao korjenska funkcija energije:

$$N(E) = 2\pi(2m_e^*/h)^2 (E-E_c)^{1/2} \quad (7)$$

gdje je m_e^* efektivna masa elektrona. Slično je u valentnoj vrpce, počevši od vrha E_v te vrpce gustoća stanja raste također kao korjenska funkcija:

$$N(E) = 2\pi(2m_h^*/h)^2 (E_v-E)^{1/2} \quad (8)$$

gdje je m_h^* efektivna masa šupljina. Relacije (7) i (8) dovoljne su za izračunavanje koncentracija. Koncentraciju elektrona u vodljivoj vrpce dat će integral produkta $N(E)f_e(E)dE$ od dna do vrha vrpce. Kako je vjerojatnost zaposjednuća viših nivoa vrpce mala, gornja granica integracije se može protegnuti do beskonačnosti. To daje:

$$n = 2 \int_{E_c}^{\infty} N(E)f_e(E)dE \quad (9)$$

Faktor 2 dolazi zbog spina. Račun provodimo za dva slučaja. U prvom slučaju $(E_F-E_c)/k_B T < -1$, što znači da se Fermijev nivo nalazi barem za $k_B T$ ispod dna vodljive vrpce. Tada relacija (9) daje:

$$n = N_c e^{-\frac{E_c-E_F}{k_B T}} \quad (10)$$

Poluvodič se u tom slučaju pokorava Boltzmannovoj statistici pa ga nazivamo nedegeneriranim poluvodičem.

U drugom slučaju vrijedi $(E_F - E_c)/k_B T > 5$. Da bi vrijedila aproksimacija, Fermijev nivo mora biti iznad dna vodljive vrpce za barem $5 k_B T$. Opća relacija tada daje:

$$n = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m_e^*}{h^2} \right)^{3/2} (E_F - E_c)^{3/2} \quad (11)$$

Može se primjetiti da koncentracija elektrona u tom slučaju ne ovisi o temperaturi. Poluvodič nazivamo degeneriranim.

Potpuno anologi postupak primjenjuje se i kod izračunavanja koncentracija šupljina. Slično relaciji (9) integrira se produkt gustoće stanja (8) i fermijeve funkcije:

$$f_h = 1 - f_e \quad (12)$$

od dna do vrha valentne vrpce. I ovdje donju granicu možemo protegnuti u beskonačnost. U prvom slučaju $(E_v - E_F)/k_B T < -1$, što znači da se Fermijev nivo nalazi barem za $k_B T$ iznad vrha valentne vrpce. Tada je koncentracija šupljina dana:

$$p = N_v e^{-\frac{E_F - E_v}{k_B T}} \quad (13)$$

Poluvodič se u tom slučaju pokorava Boltzmannovoj statistici pa ga nazivamo nedegeneriranim poluvodičem.

U drugom slučaju vrijedi $(E_v - E_F)/k_B T > 5$. Da bi vrijedila aproksimacija, Fermijev nivo je duboko u valentnoj vrpci. Opća relacija tada daje:

$$p = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m_h^*}{h^2} \right)^{3/2} (E_v - E_F)^{3/2} \quad (14)$$

Može se primjetiti da koncentracija šupljina u tom slučaju ne ovisi o temperaturi. Poluvodič nazivamo degeneriranim.

Produkt koncentracije elektrona i koncentracije šupljina u nedegeneriranom poluvodiču ne ovisi od položaja Fermijevog nivoa:

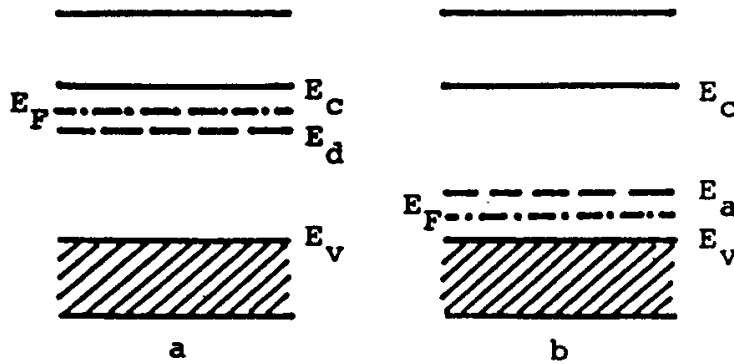
$$n \cdot p = N_c N_v e^{-\frac{E_c - E_v}{k_B T}} = N_c N_v e^{-\frac{E_g}{k_B T}} \quad (15)$$

U slučaju intrinzičnog poluvodiča imamo da je koncentracija elektrona jednaka koncentraciji šupljina $n = p$, dakle svakom elektronu u vodljivoj vrpci odgovara jedna šupljina u valentnoj vrpci. Intrinzični poluvodič karakterizira još i tzv. intrinzična koncentracija nosilaca naboja $n_i = n = p$, najlakše je dobiti pomoću relacije (15):

$$n_i = (n \cdot p)^{1/2} = (N_c N_v)^{1/2} e^{-\frac{E_c - E_v}{2k_B T}} = (N_c N_v)^{1/2} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (16).$$

Vidi se da koncentracija nosilaca naboja raste približno eksponencijalno s temperaturom.

Pogledajmo slučaj dopiranog poluvodiča. U najjednostavnijem slučaju poluvodič n-tipa sadrži donore s relativno malom koncentracijom N_d , što znači da se u energetskom procjepu javlja diskretni donoski nivo udaljen za E_d od dna vodljive vrpce slika 2. U području niskih temperatura utjecaj pobuđenja elektrona iz valentne



Slika 2. Vrpčasti model dopiranog vodiča: n-tip (a), p-tip (b)

vrpce može se zanemariti. U vodljivu zonu preskaču samo elektroni s donorskog nivoa. U tom slučaju Fermijev nivo se nalazi približno na polovici razmaka između E_c i E_d . Obično je taj razmak veći od nekoliko $k_B T$, pa se može koristiti Boltzmannova statistika: koncentracija elektrona u vodljivoj vrpći dana je relacijom:

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_c - E_F}{k_B T}} \quad (17)$$

Očito je da tu koncentraciju možemo izjednačiti u našem slučaju s koncentracijom N_d^+ ionizirajućih donorskih atoma:

$$N_d^+ = N_d (1 - f(E_d)) \approx N_d e^{-\frac{E_F - E_d}{k_B T}} \quad (18)$$

Posljednje dvije relacije jednoznačno određuju položaj Fermijevog nivoa:

$$E_F = \frac{E_d + E_c}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \left(\frac{N_d h^3}{2(2\pi m_e^* k_B T)^{3/2}} \right) \quad (19)$$

Fermijev nivo se na apsolutnoj nuli nalazi točno na polovici udaljenosti između donorskog nivoa i dna vodljive vrpce. S povišenjem temperature on se udaljuje od vodljive vrpce prelazi E_d i teži prema sredini energetskog procjepa. Osim toga, vidi se da položaj Fermijevog nivoa ovisi o koncentraciji donorskih atoma.

Slične relacije možemo izvesti i za poluvodič p-tipa. U tom slučaju pretpostavljamo da je poluvodič dopiran akceptorskim atomima s koncentracijom N_a , što će izazvati pojavu akceptorskog nivoa E_a unutar energijskog procjepa slika 2.

Pokretljivost elektrona i njena ovisnost o temperaturi direktno je određena relaksacijskim vremenom τ , a preko njega mehanizmom raspršenja elektrona. Razlikujemo: raspršenje na rešetkinim vibracijama, (fononsko raspršenje), te raspršenje na defektima rešetke, neutralnim i ioniziranim nečistoćama. Za fononsko raspršenje karakteristično je da je ono izotropno, da srednji slobodni put elektrona ne ovisi o njegovoj brzini pokretljivost elektrona dana je relacijom:

$$\mu_e = A T^{-3/2} \quad (20)$$

gdje je A konstanta ovisna o materijalu. Slično pokretljivost šupljina dana je relacijom:

$$\mu_h = B T^{-3/2} \quad (21)$$

gdje je B konstanta ovisna o materijalu. Obje relacije pokazuju da je pokretljivost nosilaca naboja u slučaju fononskog raspršenja slabo promjenljiva s temperaturom i padajuća. Ostale vrste raspršenja ispoljavaju se u normalnim okolnostima tek na vrlo niskim temperaturama kad prestaje dominacija fononskog raspršenja. Kao najznačajniji centri raspršenja javljaju se u tom slučaju ionizirani primjesni atomi, osobito ako je njihova koncentracija u uzorku poluvodiča visoka. Razmatranje relaksacijskog vremena τ dovelo je Conwella i Weisskopfa do ovih rezultata:

$$\mu_e = C T^{-3/2} \quad ; \quad \mu_h = D T^{-3/2} \quad (22)$$

gdje su C i D konstante ovisne o materijalu. Relacije pokazuju da je pokretljivost nosilaca naboja u slučaju ovoga raspršenja također slabo promjenljiva s temperaturom, ali rastuća.

Za otpor R nekog materijala otpornosti ρ , konstantnog presjeka A i duljine l vrijedi jednadžba:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (23)$$

Otpornost materijala dana je sa:

$$\rho = \frac{1}{\sum_i n_i q_i \mu_i} \quad (24)$$

Gdje je n_i gustoća nosilaca naboja, q_i količina naboja jednog nosioca i μ_i pokretljivost naboja i -te vrste. Termistor je poluvodič, stoga se u njemu naboj prenosi samo elektronima, koncentracije n , i šupljinama, koncentracije p . Uz to, termistor je intrinzični poluvodič, pa vrijedi $n = p$.

Stoga jednadžba (24) prelazi u:

$$\rho = \frac{1}{ne(\mu_e + \mu_h)} \quad (25)$$

Iz teorije vrpce i Fermi-Diracove statistike za koncentraciju elektrona u vodljivoj vrpce vrijedi jednažba:

$$n = 2 \left(\frac{2\pi k}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{4}} T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_G}{2kT}} \quad (26)$$

gdje je $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1}$ Boltzmanova konstanta, T temperatura sistema, $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{Js}$ Planckova konstanta, m_e^* efektivna masa elektrona, m_h^* efektivna masa šupljina, a E_G je energetska razmaka između dna vodljive i vrha valentne vrpce. Iz teoretskih razmatranja Maxwell-Boltzmanove raspodjele brzina elektrona u vodljivoj vrpce za pokretljivost elektrona dolazi se do jednažbe:

$$\mu_e = \frac{2h^4 c}{3E_{Del}^2 (2\pi)^{\frac{7}{2}} m_e^{*2} T^{\frac{3}{2}}} \quad (27)$$

gdje je $c = 9 \cdot 10^8 \text{ms}^{-1}$, a E_{Del} je pomak dna vodljive vrpce pri jediničnoj dilataciji. Ista jednažba vrijedi za pokretljivost šupljina uz zamjenu $m_e^* \rightarrow m_h^*$.

Čestim mjerenjima došlo se do zaključka da teorija jako dobro opisuje ponašanje gustoće nosilaca naboja n i p , dok ovisnost pokretljivosti elektrona μ_e i šupljina μ_h o temperaturi prati jednažbe:

$$\mu_e = CT^{-a} \qquad \mu_h = BT^{-a} \quad (28)$$

gdje su C i B koeficijenti neovisni o temperaturi, a a je konstanta za koju vrijedi $a \approx \frac{3}{2}$.

Uvrštavanjem jednažbi (28), (26) i (25) u jednažbu (23) dobiva se:

$$R = \frac{l}{2eA} \left(\frac{2\pi k}{h^2} \right)^{-\frac{3}{2}} (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{4}} (C + B) T^{a-\frac{3}{2}} e^{\frac{E_G}{2kT}} \quad (29)$$

Zbog $a \approx \frac{3}{2}$ član $T^{a-\frac{3}{2}}$ se može zanemariti. Stoga, promatrajući samo temperaturnu ovisnost otpora, dobiva se jednažba:

$$R = R_0 e^{\frac{E_G}{2kT}} \quad (30)$$

gdje je R_0 koeficijent neovisan o temperaturi.

Eksperimentalni postav

Mjerni instrument sastoji se od Wheatstonovog mosta i termostatske peći. Jedna grana Wheatstonovog mosta sastoji se od dva otpornika velikog otpora. Druga grana sastoji se od termistora i dekadskog otpornika koji može mijenjati otpor za 1Ω . Grane su povezane "Multiflex" galvanometrom koji očitava ravnotežu mosta. Most se napaja iz ispravljača velikog izlaznog otpora da struja kroz termistor bude što manja.

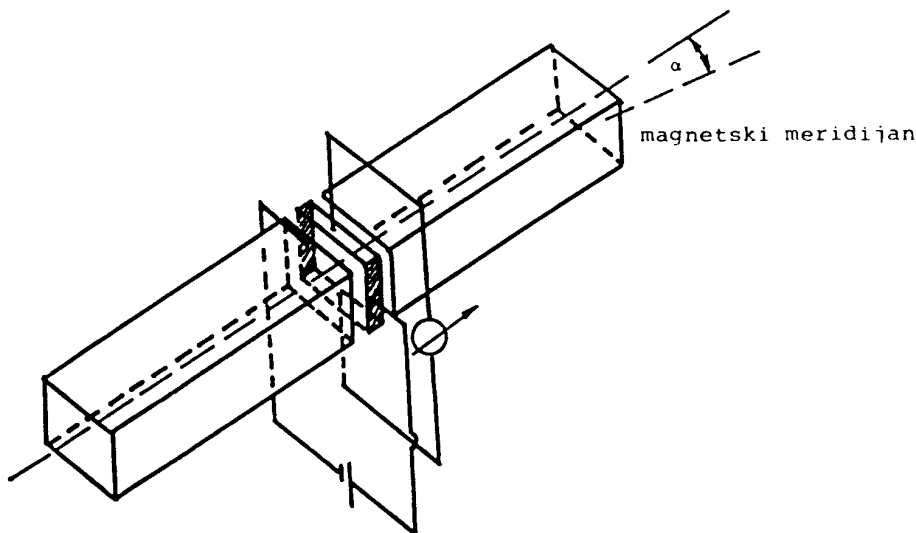
Termostatska peć kontrolira temperaturu sa kontaktnim termometrom. Taj je termometar napravljen tako da se u kapilari termometra nalazi platinasta žica. Duljina žica koja se nalazi u termometru regulira se vijkom. Kada platinasta žica nije uronjena u živu u kapilari termometra, grijači zagrijavaju peć. Zbog povećanja temperature podiže se živa u kapilari, te s vremenom dotakne platinastu žicu. Tada se zatvori se električni kontakt koji isključi grijače. Važno je napomenuti da se temperature na termometru za regulaciju temperature i termometru koji mjeri temperaturu uzorka razlikuju, pa je uvijek potrebno očitati temperaturu sa termometra koji mjeri temperaturu uzorka.

1. HALLOV EFEKT

2. UVOD

Hallov efekt je otkriven još 1879. godine, ali dugo vremena nije imao većeg značenja u fizici sve do naglog razvoja poluvodiča kada se prišlo detaljnom proučavanju toga efekta. Hallova konstanta je jednostavnim zakonima vezana uz pokretljivost nosilaca naboja i njihovu koncentraciju u poluvodičima i metalima. Hallov efekt otkriven je prvo na metalima koji se odlikuje velikim koncentracijama nosilaca naboja i malom njihovom pokretljivošću, dakle, u uvjetima pod kojima je Hallov efekt jako mali. Poluvodiči posjeduju upravo suprotne karakteristike, relativno vrlo velike pokretljivosti i niske koncentracije nosilaca naboja. Hallov efekt kod poluvodiča zato je relativno vrlo velik i vrlo pristupačan za mjerenje i primjenu.

Kod nekih vrlo osjetljivih i preciznih mjernih instrumenata primjenjuju se poluvodički elementi sa izrazitim Hallovim efektom (E. H. Hall), posebno se to odnosi na razne tipove magnetometra i Hallov kompas slika 1.



Slika 1 Kompas na principu Hallovog efekta

Hallov kompas je u principu vrlo jednostavan uređaj. Između dva štapa od visoko permeabilnog materijala nalazi se uzorak poluvodiča sa strujnim i naponskim kontaktima na istom mjestu kao na slici 1. Ako uzorkom teče struja pojaviti će se Hallov napon koji mjerimo galvanometrom. Visina tog napona ovisi o položaju uzorka prema magnetskom merdijanu. Napon je najviši kad je uzorak okomit na merdijan.

3. TEORIJSKI DIO

3.1 Hallov efekt u metalima

Proučavanje Hallovog efekta u metalima je znatno jednostavnije, a rezultate možemo kasnije primjeniti i na poluvodiče.

Promotrimo gibanje elektrona u homogenom konstantnom električnom i magnetskom polju. Možemo uzeti da osim sile električnog i magnetskog polja djeluje i sila trenja. Za nju ćemo pretpostaviti da je proporcionalna umnošku mase i brzine elektrona. Tada je prema Newtonovu zakonu gibanja:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) - \gamma m \vec{v} \quad (3.1.1)$$

Da bismo odredili fizikalno značenje konstante γ , možemo zamisliti da smo u vrijeme $t = 0$ isključili polje. Tada na elektron djeluje samo sila trenja i njegovo gibanje se prigušuje:

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = -\gamma \vec{v} \quad (3.1.2)$$

nalazimo da je nakon isključivanja polja brzina elektrona:

$$\vec{v}(t) = \vec{v}(0) e^{-\gamma t} \quad (3.1.3)$$

Konstanta γ određuje promjenu brzine. Što je γ manji, to će pad brzine prema nuli trajati dulje. Vrijeme nakon kojega se brzina smanji na e-ti dio početne vrijednosti brzine nazvati ćemo vremenom relaksacije i označiti ga sa τ . τ je dan relacijom:

$$\tau = \frac{1}{\gamma} \quad (3.1.4)$$

Zamislimo na trenutak da na elektron djeluje samo električno polje u smjeru x osi. Tada prema Newtonovu zakonu gibanja:

$$m \frac{v_x}{\tau} = e E_x \quad (3.1.5)$$

odnosno:

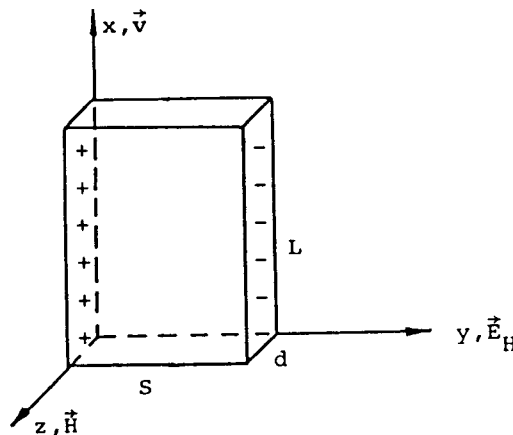
$$v_x = \frac{e\tau}{m} E_x \quad (3.1.6)$$

Brzina elektrona proporcionalna je intenzitetu električnog polja. Iznos faktora proporcionalnosti naziva se pokretljivost (mobilnost) elektrona:

$$\mu_e = \frac{e\tau}{m} \quad (3.1.7)$$

Pokretljivost smo definirali kao iznos brzine dobivene primjenom jediničnog električnog polja. Temperaturna ovisnost pokretljivosti razmatrana je u poglavlju električne vodljivosti.

Možemo sada promotriti uzorak u obliku pravokutnog paralelepipeda dužine L , širine s i debljine d , slika 3.1.1. Magnetsko polje neka djeluje u smjeru osi z , a električno polje E u smjeru x osi. Električno polje izaziva struju u uzorku u smjeru x osi pa su struja i i magnetsko polje međusobno okomiti.



Slika 3.1.1 Uzorak metala ili poluvodiča u magnetskom i električnom polju

Pod takvim će uvjetima na elektrone u metalu, ako se oni gibaju brzinom \vec{v} , djelovati sila:

$$\vec{F}_M = e \vec{v} \times \vec{B} \quad (3.1.8)$$

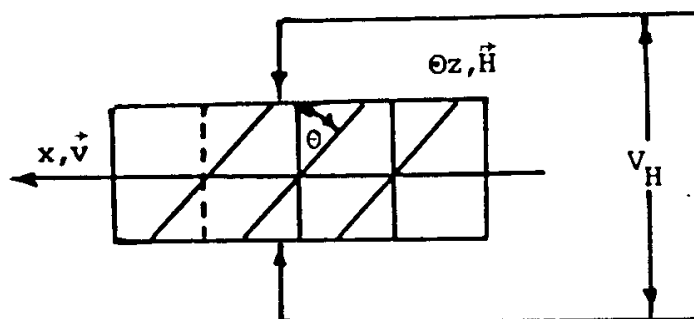
koja ima samo y-komponentu:

$$F_{My} = ev_x B \quad (3.1.9)$$

Zbog djelovanja te sile, elektroni će se otklanjati u smjeru ordinate, što će uzrokovati nagomilavanje negativnog naboja na desnoj površini uzorka. Tako stvoreni plošni naboj bit će nadalje uzrokom nastajanja električnog polja E_H , koje ima smjer ordinate, a zove se Hallovo polje, koje će na elektrone u gibanju djelovati silom :

$$F_E = eE_H \quad (3.1.10)$$

Proces nakupljanja naboja traje tako dugo, dok Hallovo polje ne počne djelovati na elektrone istom silom kao i magnetsko polje. Nakon postignute ravnoteže tih sila imamo i dalje tok elektrona u smjeru osi x, ali ekvipotencijalne plohe u uzorku nisu više okomite na smjer struje, već su prema starom položaju zakrenute za kut θ ili tzv. Hallov kut, slika 3.1.2.



Slika 3.1.2. Djelovanjem magnetkog polja, ekvipotencijalne plohe zakreću se za Hallov kut

Prislonimo li na lijevu i desnu plohu uzorka dva metalna šiljka i mjerimo razliku potencijala između njih, dobit ćemo napon V_H , koji zovemo Hallovim naponom.

Polje E_H možemo pisati kao vektorski produkt:

$$\vec{E}_H = R_H \vec{i} \times \vec{B} \quad (3.1.11)$$

s konstantom proporcionalnosti R_H , bitnom za sva naša izlaganja, a koja se zove Hallova konstanta. Upravo opisana pojava nastajanja transferzalnog električnog polja E_H , odnosno napona V_H na uzorku u magnetskom polju naziva se Hallovim efektom. Ravnoteža sila na elektrone dozvoljava izjednačavanje relacija (3.1.9) i (3.1.10):

$$eE_H = ev_x B \quad (3.1.12)$$

Za Hallovo polje prema tome dobivamo:

$$E_H = v_x B \quad (3.1.13)$$

Ako upotrijebimo izraz za gustoću struje:

$$i = nev_x \quad (3.1.14)$$

možemo brzinu elektrona iz te relacije uvrstiti u (3.1.13) i usporedbom s relacijom (3.1.11) dobiti da je Halova konstanta dana relacijom:

$$R_H = 1/ne \quad (3.1.15)$$

Poznavajući Hallovu konstantu možemo izračunati koncentraciju elektrona n . No to nije sve. Kombinacijom izraza (3.1.15) s poznatim izrazom za električnu vodljivost (2.2.5) dobivamo također važnu relaciju:

$$R_H \sigma = \mu_n \quad (3.1.16)$$

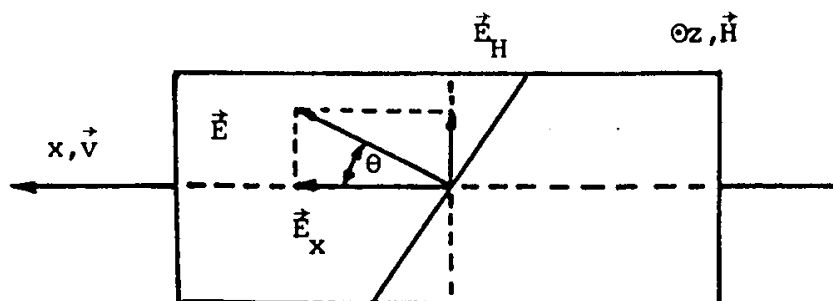
gdje je μ_n pokretljivost elektrona. Možemo zaključiti da mjereći Hallovu konstantu i električnu vodljivost vodiča pomoću relacije (3.1.16) možemo izračunati μ_n pokretljivost elektrona.

Pogledajmo još koliki je Hallov kut θ . Nakon uključivanja magnetskog polja stvara se polje E_H koje zajedno s poljem E_x daje resultantno polje E tj. stvarno električno polje koje djeluje na elektrone, slika 3.1.2. Kut između E polja i E_x polja je i kut starih i novih ekvipotencijalnih ploha, dakle Hallov kut. Pošto pretpostavljamo da je kut θ malen, možemo pisati:

$$\operatorname{tg}\theta \approx \theta = E_H/E_x \quad (3.1.17)$$

Uvrštavanjem poznatih izraza za E_x i E_H , za Hallov kut dobivamo:

$$\theta = R_H \sigma B \quad (3.1.18)$$

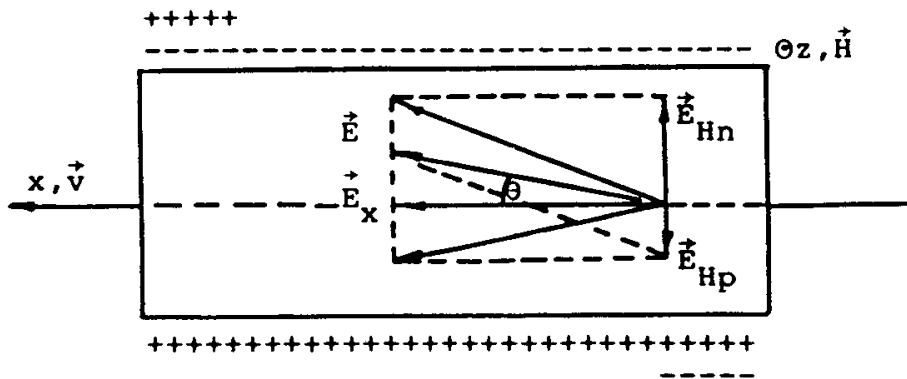


Slika 3.1.2. Vektorska slika električnih polja u uzorku metala pod djelovanjem magnetskog polja

Možemo primjetiti da je zakretanje ekvipotencijalnih ploha veće kod jačih magnetskih polja i u metalima s većom pokretljivošću elektrona. Budući je pokretljivost elektrona u metalima vrlo mala, Hallov kut je također malen čak i u slučaju jakih magnetskih polja. Hallov efekt u metalima se vrlo teško mjeri. Možemo zaključiti, da bi se na metalnom uzorku mogao mjeriti Hallov napon, moraju se upotrebiti vrlo jaka magnetska polja i jake struje kroz uzorak.

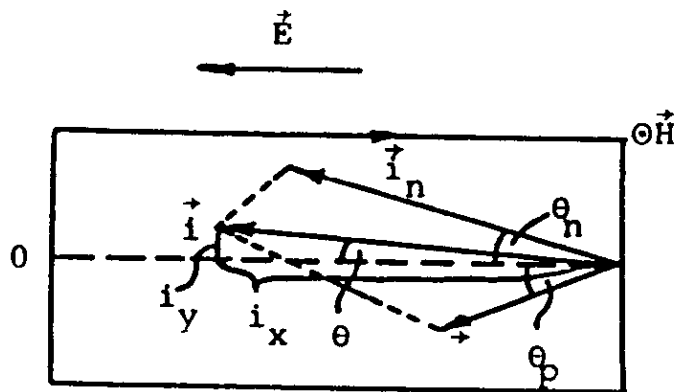
3.2 Hallov efekt u poluvodičima

Kao nosioci naboja u poluvodiču javljaju se elektroni i šupljine. U vanjskom električnom polju šupljine se gibaju u suprotnom smjeru od elektrona i nose pozitivni naboj, što znači da će magnetsko polje na njih djelovati silom u istom smjeru kao i silom na elektrone. Rezultat djelovanja polja na elektrone i šupljine bit će skupljanje negativnog naboja na desnoj površini uzorka, slika 3.1.1., ali i pozitivnog naboja na istoj površini. Za razliku od metala stvorit će se sada dva električna polja u smjeru osi y, ali suprotne orijentacije. Zbog nejednake koncentracije elektrona i šupljina u poluvodiču ta dva polja nisu jednaka i ne poništavaju se. Dobiva se kao i prije neko polje E_H . Imati ćemo i dva Hallova kuta. Jedan za elektrone drugi za šupljine. Pod tim uvjetima možemo izvesti opći izraz za Hallovu konstantu kod poluvodiča. Kad se uključi struja i magnetsko polje, u uzorku će nakon ravnoteže nastati situacija prikazana na slici 3.2.1. Kao i u poglavlju 3.1, u smjeru osi x imat ćemo električno polje E_x , koje potječe od napona uključenog na krajevima uzorka poluvodiča. U osi y nastaju dva Hallova polja: E_{Hn} od



Slika 3.2.1. Hallov efekt u n-tipu poluvodiča

površinske raspodjele elektrona i E_{Hp} od površinske raspodjele šupljina. Odabrat ćemo n-tip poluvodiča. Elektrona imamo znatno više nego šupljina pa je i električno polje E_{Hn} veće. Ukupno električno polje dobivamo vektorskim zbrojem sva tri polja. Kao što smo već rekli u poglavlju 3.1, smjer struje kroz kristal ne poklapa se sa smjerom ukupnog polja već je otklonjen za kut θ od njega. Znamo da smjer ukupne struje leži longitudinalno i nema transverzalne komponente. Općeniti izraz za Hallovu konstantu izvest ćemo na osnovu vektorske slike gustoće struja. Cilj nam je izračunati kut θ iz tog dijagrama i posredstvom relacije (3.1.17) dobiti Hallovu konstantu.



Slika 3.2.2. Vektorski prikaz gustoća struja.

Iz slike se može vidjeti da je:

$$\operatorname{tg}(-\theta) = i_y/i_x \quad (3.2.1)$$

Kut θ je jako malen, pa možemo pisati:

$$\operatorname{tg}(-\theta) = -\theta \quad (3.2.2)$$

odakle je:

$$\theta = -i_y/i_x \quad (3.2.3)$$

Transverzalna komponenta gustoće struje je iz slike jednaka:

$$i_y = -i_n \sin\theta_n + i_p \sin\theta_p \quad (3.2.4)$$

Kao i prije primjenjujemo aproksimaciju malih kuteva:

$$i_y = -(i_n \theta_n + i_p \theta_p) \quad (3.2.5)$$

Uvrštavanjem poznatih relacija za gustoću struje i kut θ dobivamo konačnu relaciju za tu komponentu struje:

$$i_y = -ne\mu_n^2 E_x B + pe\mu_p^2 E_x B \quad (3.2.6)$$

Longitudinalna komponenta i_x , u aproksimaciji malih kuteva, dana je relacijom:

$$i_x = i_n + i_p = (ne\mu_n + pe\mu_p)E_x \quad (3.2.7)$$

Podijelimo li relaciju (3.2.6) s relacijom (3.2.7), za Hallov kut dobivamo:

$$\theta = (-ne\mu_n^2 B + pe\mu_p^2 B)/(ne\mu_n + pe\mu_p) \quad (3.2.8)$$

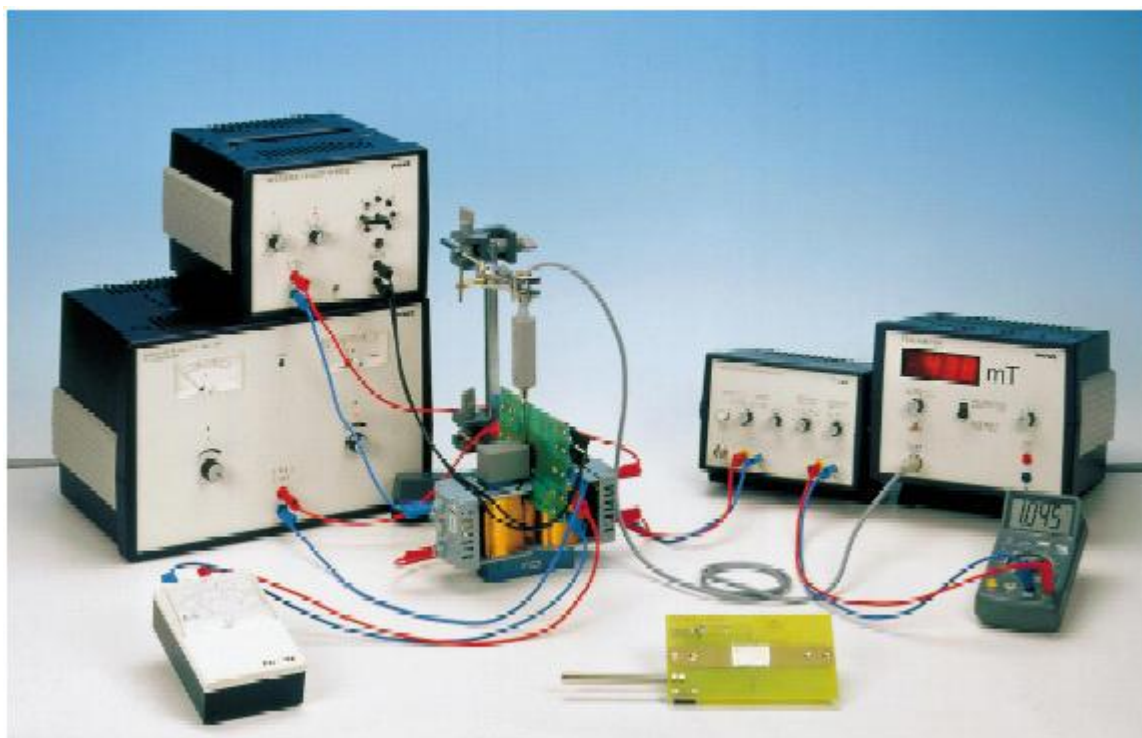
Podijelimo li kut θ s produktom $B\sigma$ dobivamo Hallovu konstantu:

$$R_H = -(n\mu_n^2 - p\mu_p^2)/e(n\mu_n + p\mu_p)^2 \quad (3.2.9)$$

Dobivena relacija (3.2.9) pokazuje da između Hallove konstante i koncentracije nosilaca naboja kod poluvodiča ne postoji tako jednostavna veza kao kod metala. Da bi izračunali koncentraciju jedne vrste nosilaca naboja treba poznavati osim Hallove konstante još tri veličine, koncentraciju druge vrste nosilaca naboja i obje pokretljivosti.

4. EKSPERIMENTALNI POSTAV

Ekperimentalni postav za mjerenje Hall-ovog napona u metalima je prikazan na sl. 4.1 i sastoji se od izvora istosmjerne struje, dviju zavojnica za uspostavljanje magnetskog polja i pripadajućeg izvora te uređaja (voltmetra) za mjerenje Hall-ovog napona. Kako je kod metala taj napon puno manji nego kod poluvodiča, za mjerenje na metalu se još koristi i pojačalo koje signal pojačava 10^5 puta. Umjesto da se magnetsko polje direktno mjeri digitalnim teslametrom njegove vrijednosti su baždarene na iznos struje koja prolazi zavojnicama.



Slika 4.1: Ekperimentalni postav za mjerenje Hall-ovog napona u metalima i poluvodičima.

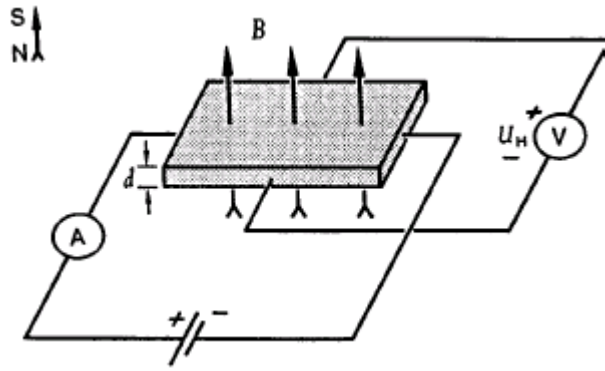
Na sl. 4.2 je shematski prikazan uzorak metala debljine d , širine s i dužine L s negativnim nosiocima naboja te su označeni smjerovi struje, magnetskog polja i Hall-ovog napona označenog s U_H . Na elektrone koji se gibaju brzinom \vec{v} u magnetskom polju \vec{B} djeluje Lorentzova sila:

$$\vec{F}_M = e\vec{v} \times \vec{B}, \quad (4.1)$$

pri čemu je e naboj elektrona. Neka gustoća struje i teče u smjeru osi x , a magnetsko polje neka je u smjeru osi z . Tada sila ima samo y -komponentu:

$$F_{My} = ev_x B. \quad (4.2)$$

Zbog toga se elektroni gomilaju na desnoj strani (obzirom na smjer protoka struje) uzorka i dolazi do stvaranja električnog polja \vec{E}_H u smjeru osi y .



Slika 4.2: Hall-ov učinak na pravokutnom uzorku materijala s negativnim nosiocima naboja.

To polje je jednako vektorskom produktu gustoće struje i magnetskog polja:

$$\vec{E}_H = R_H \vec{i} \times \vec{B} \quad (4.3)$$

i djeluje na elektrone u gibanju silom $F_{Ey} = eE_H$. R_H je Hall-ova konstanta. Uz izraz za gustoću struje $i = nev_x$, gdje je n gustoća nosilaca naboja, slijedi izraz za Hall-ovu konstantu:

$$R_H = \frac{1}{ne}. \quad (4.4)$$

Obzirom da je električna vodljivost σ dana sa $\sigma = ne\mu_n$, pri čemu je μ_n pokretljivost elektrona vrijedi i izraz koji povezuje vodljivost, pokretljivost nosilaca naboja i Hall-ovu konstantu:

$$R_H \sigma = \mu_n. \quad (4.5)$$

Kod poluvodiča situacija je kompliciranija jer postoje dvije vrste nosilaca naboja: negativni elektroni i pozitivne šupljine. Zbog njihovih različitih naboja, stvaraju se dva transverzalna električna polja suprotnog smjera duž osi y . Ako koncentracije elektrona i šupljina nisu jednake ta dva polja se neće poništiti i postojati će rezultantno polje. Općenito, vrijede izrazi za gustoće struja elektrona (n) i šupljina (p) te ukupnu vodljivost poluvodiča:

$$i_n = nev_x = ne\mu_n E_x, \quad i_p = pev_x = p\mu_p E_x, \quad \sigma = ne\mu_n + p\mu_p \quad (4.6)$$

Nakon izvjesnog računa¹, dobiva se izraz za Hall-ovu konstantu:

$$R_H = -\frac{1}{e} \cdot \frac{n\mu_n^2 - p\mu_p^2}{(n\mu_n + p\mu_p)^2}. \quad (4.7)$$

Svi dosadašnji izrazi su bili izvedeni uz dvije aproksimacije: svi nosioci naboja imaju iste brzine i nema raspršenja. U stvarnosti brzine nosilaca naboja su statistički raspodijeljene, i to prema Boltmannovoj raspodjeli ako im koncentracija nije prevelika i temperatura preniska. Također, gibajući se kroz kristal nosioci naboja se raspršuju na fononima, atomima nečistoća, dislokacijama i sami međusobno. Pri normalnim uvjetima, dominantno je raspršenje na fononima pa se izraz (7) korigira tako da se desna strana pomnoži faktorom $3\pi/8 = 1.17$. Kod n-tipa poluvodiča dodatno vrijedi $n \gg p$, pa izraz za Hall-ovu konstantu, koncentraciju elektrona i njihovu pokretljivost konačno postaje:

$$R_H = -\frac{3\pi}{8e} \frac{1}{n}, \quad n = -\frac{3\pi}{8e} \frac{1}{R_H}, \quad \mu_n = -\frac{8}{3\pi} R_H \sigma \quad (4.8)$$

Osima navedenog postoje i dodatne efekti koje će se zanemariti a ovdje tek ukratko napomenuti. Tu je prije svega utjecaj geometrijskog oblika uzorka na Hall-ovu konstantu uz napomenu da je ona veća za veći omjer $(L/s)^{1/2}$ uzorka, a da je Hall-ov napon proporcionalan

omjeru s/L . Ako kontakti za mjerenje Hall-ovog napona nisu točno jedan nasuprot drugome, javlja se i napon zbog omskog otpora uzorka. Zatim, osim Hall-ovog, interakcija nosilaca naboja s vanjskim magnetskim poljem daje u čvrstom tijelu još četiri učinka (parazitska napona): transverzalni magnetoelektrični otpor, Ettinghausen-ov učinak koji se manifestira pojavom transverzalnog temperaturnog gradijenta, Nerst-ov učinak koji odgovara pojavi transverzalnog električnog polja; dok se pojava transverzalnog temperaturnog gradijenta zove Righi-Leducovim učinkom. Za postojanje posljednja dva potreban je longitudinalni temperaturni gradijent.

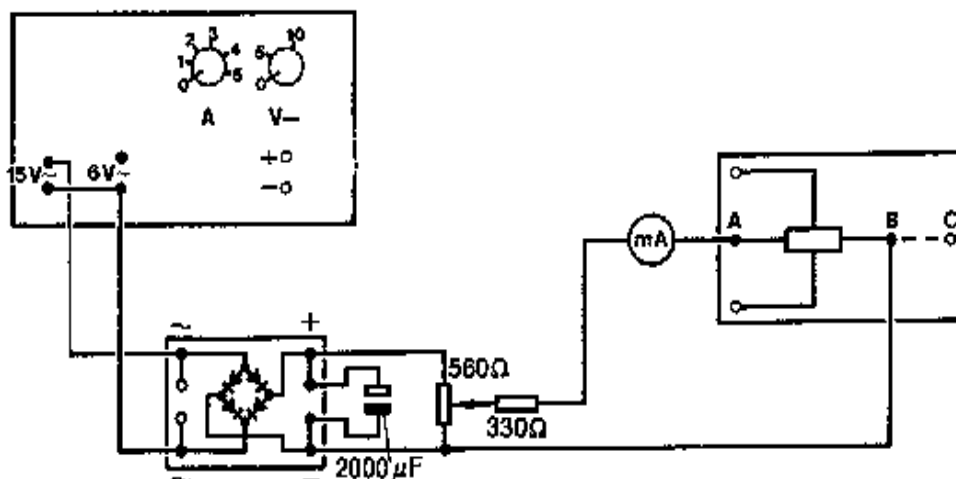
Veza Hall-ovog polja i Hall-ovog napona je jednostavna: $E_H = V_H / s$, kao i izraz za gustoću struje: $i = I / sd$, pri čemu je I iznos struje koja teče kroz uzorak. Kombinirajući ta dva izraza, dobiva se izraz za Hall-ovu konstantu ako je mjeren Hall-ov napon, debljina uzorka, vanjsko magnetsko polje i struja kroz uzorak:

$$R_H = \frac{V_H d}{BI} \quad (4.9)$$

U magnetskom polju mijenja se omski otpor uzorka poluvodiča. Do promjene otpora dolazi zato jer na elektrone koji imaju brzine manje ili veće od prosječne brzine kompenzacijsko djelovanje Hall-ovog polja nije potpuno te oni skreću sa lijevo ili desno u odnosu na smjer elektrona prosječne brzine i više se raspršuju što dovodi do promjene otpora. Relativna promjena otpornosti materijala proporcionalna je kvadratu iznosa magnetskog polja¹:

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \propto B^2 \quad (4.10)$$

Eksperiment je dizajniran tako da za dano magnetsko polje u najvećoj mjeri do izražaja dođe Hallov učinak. Magnetsko polje okomito je na tok struje tj. pravac gibanja nosilaca naboja. Postav eksperimenta je prikazan na slici 4.3.



Slika 4.3 Shematski prikaz aparature eksperimenta za mjerenje Hallovog napona

Za napajanje uzorka istosmjernom strujom, koristimo izmjenični izvod izvora napajanja. Izmjenični napon se ispravlja pomoću Graetzovog spoja, četiri diode koje služe za punovalno ispravljanje izmjenične struje. Na izlazu toga spoja imamo elektrolitski kondenzator koji služi za

uzemljivanje “preživjelih” izmjeničnih komponenti. Potenciometarski djelitelj napona i jedan dodatni otpornik omogućava nam odabir struje koju šaljemo u uzorak. Na taj način možemo podešavati struju kroz uzorak između 0 i 30 mA, što je gornja dozvoljena granica za naš uzorak. Istosmjerno magnetsko polje ostvaruje se pomoću elektromagneta koji se sastoji od dviju serijski spojenih zavojnica kroz koje se propušta istosmjerna struja. Magnetsko polje mjeri se teslametrom. Maksimalna dozvoljena struja kroz zavojnice omogućava postizanje maksimalne vrijednosti magnetskog polja od 450 mT. Smjer magnetskog polja se mijenja zamjenom polova na priključnicama magneta.

Vršena su mjerenja za obadva smjera magnetskog polja. Dimenzije uzorka su 20 mm x 10mm x 1mm. Mjerenje je izvedeno na slijedeći način: za određenu jakost struje kroz uzorak mjeri se Hallov napon u ovisnosti o magnetskom polju, slika 4.3.

Mjereni su padovi napona između kontakata A i B za različite jakosti struja kroz uzorak kako bi se mogao izračunati otpor uzorka, a onda i vodljivost uzorka, koja je upotrebljena za izračun pokretljivosti nosilaca naboja.

Literatura

¹Ogorelec, Z.; Praktikum iz fizike čvrstog stanja, I dio; Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovnomatemički fakultet; Zagreb; 1985.; str. 1 – 45

²PHYWE; Laboratory Experiments; Hall effect in n-germanium, LEP 5.3.02

³PHYWE; Laboratory Experiments; Hall effect in metals, LEP 5.3.03

MAGNETOOTPOR BIZMUTOVE SPIRALE

UVOD

Električni otpor uzoraka metala i poluvodiča promijeni se ako se uzorak smjesti u magnetsko polje, tako da je jedan od načina mjerenja magnetskog polja može se izvesti pomoću mjerenja otpora materijala imaju veliki magnetootpor. Jedan od takvih materijala je bizmut, koji, za razliku od karakterističnog malenog magnetootpora za metale, pokazuje veliki magnetootpor. Stoga se često za precizno mjerenje jakosti magnetskog polja preko izmjenjenog otpora koristi bizmutova petlja. Mjerenjem magnetootpora mogu se izmjeriti neka svojstva materijala. Jedno od takvih svojstava je i pokretljivost elektrona.

TEORIJSKI DIO

Pretpostavimo da je uzorak oblika kvadra visine h , širine w i duljine l . Neka električno polje \vec{E} djeluje u smjeru osi z , a magnetsko polje u smjeru osi y . Kada ne bi bilo magnetskog polja \vec{B} , elektroni bi putovali u smjeru z osi. Sa magnetskim poljem, elektroni koji putuju kroz uzorak osjećaju magnetski dio Lorentzove sile $e\vec{B} \times \vec{v}$ te se njihova putanja otklanja. Stoga se na plohi $x=l$ stvara višak negativnog naboja, dok se na plohi $x=0$ stvara višak pozitivnog naboja. Dolazi do pojave električnog polja, koje se naziva Hallovo polje, koje kompenzira magnetski dio Lorentzove sile. Stoga je iznos Hallovog polja dan jednadžbom $E_H = vB$. Nakon uspostavljanja ovog uvjeta, putanje elektrona više na otklanjaju, i sistem je u ravnoteži. Transport elektrona je, pa tako i otpor, jednak u prisutstvu magnetskog polja kao i bez njega.

Ovo bi razmatranje bilo točno da svi elektroni imaju istu brzinu. Brzine elektrona nisu iste, pa je ovo razmatranje točno samo za elektrone neke srednje brzine \bar{v} , pa se i iznos Hallovog polja mijenja u

$$E_H = \bar{v}B \quad (1)$$

Stoga, i u uvjetima ravnoteže, dolazi do otklanjanja putanje elektrona. Elektroni se zbog toga više raspršuju te dolazi do povećanja otpora.

Elektroni su fermioni pa za njih vrijedi Fermi-Diracova statistika. Za slučaj kada vrijedi

$$kT \gg E_F(T=0) \quad (2)$$

gdje je $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1}$ Boltzmanova konstanta, T temperatura sistema, a E_F Fermijeva energija koja ovisi o temperaturi, Fermi-Diracova raspodjela može se aproksimirati Boltzmanovom. Stoga se definira temperatura:

$$T_0 = \frac{E_F(T=0)}{k} \quad (3)$$

koja se naziva temperaturom degeneracije. Ako je $T < T_0$ za fermionski plin kaže se da je degeneriran. Fermijeva energija fermionskog plina na temperaturi $T=0$ dana je prvim članom u Somerfeldovom razvoju:

$$E_F(T=0) = \frac{h^2}{2m^*} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (4)$$

gdje je $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Js Planckova konstanta, n je koncentracija fermiona, a m^* je efektivna masa. U ovoj se vježbi mjerenja izvode na bizmutovoj petlji na temperaturi od $T_{Bi} = 295$ K. Uvrštavajući u jednadžbu (4) koncentraciju nosilaca naboja za bizmut $n_{Bi} = 10^{24} \text{ m}^{-3}$, te stavljajući $m^* = m_e = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, za temperaturu degeneracije dobiva se $T_0 = 42$ K. Fermionski plin u bizmutu stoga nije degeneriran. Ne može se primijeniti niti Boltzmanova statistika jer uvjet iz jednadžbe (2) nije ispunjen. Stoga je potrebno u obzir uzeti i drugi član u temperaturi u Somerfeldovom razvoju. Jednadžba za Fermijevu energiju tada glasi:

$$E_F = E_F(T=0) \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{E_F(T=0)} \right)^2 \right]^{\frac{2}{3}} \quad (5)$$

U odnosu na veličinu otklona definiraju se "jaka" i "slaba" magnetska polja. Kod prisustva magnetskog polja putanja elektrona otklanja se od putanje elektrona srednje brzine \bar{v} za kut \mathcal{G} . Ako vrijedi $\mathcal{G} \ll 1$ za većinu elektrona, tada oni ne skreću bitno sa svoje putanje, te se magnetsko polje naziva slabim.

Driftna brzina elektrona je reda veličine $v_{Drift} = 10^{-2} \text{ ms}^{-1}$. Neka se, za potrebe ocjene, za srednju brzinu elektrona uzme deseterostruka vrijednost $\bar{v} = 10^{-1} \text{ ms}^{-1}$. Tada se iz kuta otklona putanje elektrona brzine $v=0$ vidi može li se polje smatrati slabim. Na elektron brzine $v=0$ djeluju samo mjerno električno polje duž vodiča \vec{E} , te Hallovo polje $\vec{E}_H = \vec{v} \times \vec{B}$ okomito na polje \vec{E} . Stoga je kut otklona \mathcal{G} dan sa:

$$\mathcal{G} = \frac{\bar{v}B}{E} = \frac{\bar{v}BL}{V} \quad (6)$$

gdje je V mjerni napon, a L duljina vodiča. Da bi polje bilo slabo mora vrijediti:

$$B \ll \frac{V}{L\bar{v}} \quad (7)$$

Što za vrijednosti od $L=1\text{cm}$, $V=10\text{mV}$ i $\bar{v}=10^{-1}\text{ms}^{-1}$ za bizmut daje ocjenu $B \ll 10\text{T}$. Mjerenja u ovoj vježbi izvode se sa poljima maksimalne jakosti $B=0.5\text{T}$. Stoga se magnetska polja u ovoj vježbi za bizmut mogu smatrati slabima.

Jednadžba za ovisnost otpora o slabom magnetskom polju za degenerirane fermionske plinove glasi:

$$\frac{R-R_0}{R_0} = \frac{\pi^2}{12} \left(\mu(E_F(T=0)) \frac{kT}{E_F(T=0)} \right)^2 |\vec{B}|^2 \quad (8)$$

gdje je R otpor vodiča, R_0 je otpor vodiča u odsutnosti magnetskog polja, a $\mu(E_K)$ je mobilnost elektrona sa kinetičkom energijom E_K definiranom kao:

$$\vec{v}_{Drift}(E_K)\vec{E} = \mu(E_K)|\vec{E}|^2 \quad (9)$$

Bizmut na sobnoj temperaturi nije degeneriran, ali je temperatura degeneracije blizu sobne temperature. Stoga se koristi jednadžba:

$$\frac{R-R_0}{R_0} = \frac{\pi^2}{12} \left(\mu(E_F) \frac{kT}{E_F} \right)^2 |\vec{B}|^2 \quad (10)$$

Jednadžba (10) izvedena je za specifičan slučaj kada je magnetsko polje \vec{B} okomito, a električno polje \vec{E} paralelno sa vodičem. Uvrštavajući jednadžbu (5) i vrijednosti za bizmut u jednadžbu (10) dobiva se:

$$\frac{R - R_0}{R_0} = \mu(E_F)^2 \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{2m_e k T_{Bi}}{h^2} \left(\frac{8\pi}{3n_{Bi}} \right)^{\frac{2}{3}} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{2m_e k T_{Bi}}{h^2} \left(\frac{8\pi}{3n_{Bi}} \right)^{\frac{2}{3}} \right)^2 \right]^{\frac{2}{3}} \right)^2 |\vec{B}|^2 \quad (11)$$

Stoga se, mjereći otpor R u ovisnosti o jačini magnetskog polja $|\vec{B}|$, može se izmjeriti mobilnost elektrona kinetičke energije jednake Fermijevoj energiji $\mu(E_F)$.

Za dobivanje polja koriste se zavojnice kroz koje protječe istosmjerna struja jakosti I . Ovisnost jakosti magnetskog polja o jakosti struje I dana je jednadžbom:

$$B = \mu NI \quad (12)$$

gdje je μ permeabilnost jezgre zavojnice, a N je broj zavoja.

Eksperimentalni postav

Mjerni instrument sastoji se od preciznog Weatstonovog mosta, galvanometara "Multiflex" i zavojnica za generiranje magnetskog polja. Jedna grana Weatstonovog mosta sastoji se od dva otpornika od 4.7 k Ω . Druga grana sastoji se od bizmutove spirale i dekadskog otpornika koji može mijenjati otpor za 0.1 Ω . Grane su povezane "Multiflex" galvanometrom koji očitava ravnotežu mosta. Most se napaja iz ispravljača koji daje istosmjerni napon od 9V i ima izlazni otpor od 5 k Ω da struja kroz bizmutovu spiralu ne prelazi maksimalnu dozvoljenu struju od 8mA.

Zavojnica za generiranje magnetskog polja sastoji se od dvije zavojnice sa jezgrama od feromagnetskog materijala postavljene jedna do druge tako da u procjepu između zavojnica stvaraju maksimalno magnetsko polje. Zavojnice se napajaju istosmjernom strujom iz ispravljača "Heathkit". Na ispravljaču se može mijenjati izlazna struja, te se na njemu nalazi skala sa podjelom od 5mA koja pokazuje kolika je jakost izlazne struje. Maksimalna struja iznosi oko 150 mA.

Prvi dio mjerenja sastoji se od kalibriranja ovisnosti jakosti magnetskog polja o jakosti izlazne struje na ispravljaču "Heatkit". Kalibracija se izvodi mjereći jakost magnetskog polja teslametrom. Proba teslametra stavlja se na mjesto na kojem će biti postavljena bizmutova spirala te se na teslametru očita jakost magnetskog polja.

Uravnotežavanje Weatstonovog mosta pri mjerenju otpora bizmutove spirale vrši se tako da pri očitavanju otpora prekidač na galvanometru bude podešen na 1:1.

Popis literature

1. Z. Ogorelec, *Praktikum iz fizike čvrstog stanja*, I dio, Sveučilište u Zagrebu, 1985.
2. D. Sunko, *Statistička fizika*

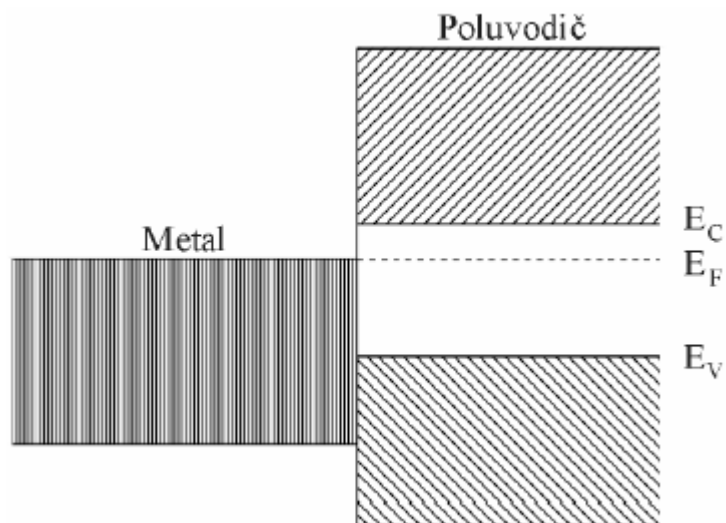
PELTIEROVA TOPLINSKA PUMPA

Peltierov efekt, Termoelektrična elektro motorna sila (EMF), Peltierov koeficijent, Koeficijent efikasnosti, Thomsonov koeficijent, Seebeckov koeficijent, Thomsonova jednadžba, Toplinska vodljivost, Joule efekt.

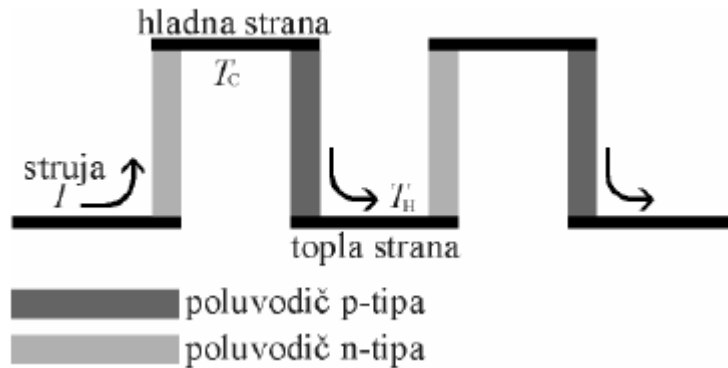
UVOD

Peltierov efekt spada u grupu termoelektričnih efekata, a očituje se u tome da će spojišta dvaju materijala spojenih u zatvorenu petlju poprimiti različite temperature ako kroz krug protiče električna struja. Jedno će se spojište ugrijati a drugo ohladiti. Koje od njih će imati višu, a koje nižu temperaturu, ovisi o smjeru struje, dok o jakosti struje ovisi ravnotežna razlika temperatura. Prva publikacija opažanja ovog efekta dogodila se 1834.

Uzmimo za primjer spoj metala i poluvodiča n-tipa. Pri ravnotežnom kontaktu, Fermievi nivoi u metalu i poluvodiču su na istoj energiji. U vođenju struje kroz metal sudjeluju elektroni energija bliskih Fermijevoj energiji, dok u poluvodiču u vođenju struje sudjeluju elektroni iz vodljive vrpce. Zbog toga je energija vodljivih elektrona u poluvodiču veća od one elektrona u vodiču. Prema slici 1, ta razlika iznosi $\Delta E = E_c - E_F$. Kada je elektron prisiljen na prijelaz iz metala u poluvodič, on mora nadoknaditi razliku u energiji, pa uzima toplinsku energiju od kristalne rešetke. Ako obrnemo smjer električne struje, elektroni će višak energije predavati rešetki. Stoga nastaje razlika u temperaturi na spojevima metala i n-tipa poluvodiča u zatvorenoj petlji. Poopćenje na termoelektrični element koji se sastoji od oba tipa poluvodiča i metala prikazan je u slici 2.

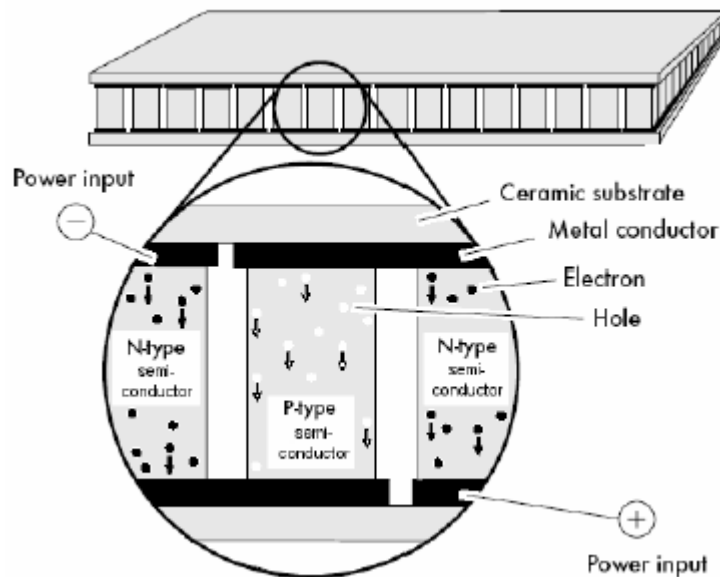


Slika 1: Shema energetske nivoa na spoju vodiča i poluvodiča n-tipa



Slika 2: Shema smjera struje i razlike u temperaturi dviju strana Peltierovog elementa.

Peltierova pumpa je uređaj koji se sastoji od velikog broja poluvodičkih kristala p- i n-tipa, a koji su u alternirajućoj naizmjeničnom rasporedu poslagani između dva sloja keramike, kao na slici 3.



Slika 3. Shema Peltierove pumpe.

Peltierova toplina je količina energije koju treba odvesti iz sistema ili dovesti u sistem da bi se opet izjednačile temperature na stranama elementa. Smjer pumpanja topline se okreće mijenjanjem smjera struje kroz Peltierovu pumpu. Također se promjenom iznosa električne struje mijenja količina izmjenjene topline. Količina topline oslobođene po jedinici vremena proporcionalna je struji I . Smjer toka topline ovisi o smjeru struje, smjeru temperaturnog gradijenta i o Thomsonovom koeficijentu.

Teorijski dio

Kada električna struja teče kroz krug sastavljen od dva različita vodiča, toplina će biti otpuštena na jednom spoju i apsorbirana na drugom. Mjesto na kojem će biti otpuštena i mjesto na kojem će biti apsorbirana ovise o smjeru u kojem struja teče (Peltierov efekt).

Toplina Q otpuštena u jedinici vremena t je proporcionalna struji I :

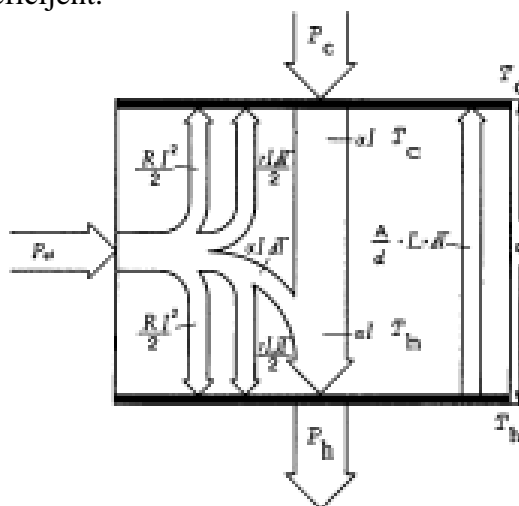
$$\frac{Q}{t} = P_p = \pi \cdot I = \alpha \cdot T \cdot I$$

gdje je π Peltierov koeficijent, α Seebeckov koeficijent a T apsolutna temperatura. Poluvodički Peltierov element dan je na Slici 2.

Ako električna struja I teče kroz homogeni vodič u smjeru temperaturnog gradijenta $\frac{dT}{dx}$, toplina će biti apsorbirana ili otpuštena, ovisno o materijalu (Thompsonov efekt) :

$$P_T = \tau \cdot I \cdot \frac{dT}{dx}$$

gdje je τ Thompsonov koeficijent.



Slika 4: Shema ravnotežnog toka snaga hlađenja i grijanja u Peltierovom elementu.

Smjer u kojem toplina teče ovisi o predznaku Thompsonovog koeficijenta, smjera u kojem struja teče i smjera gradijenta temperature.

Ako električna struja I teče kroz vodič otpora R , imamo Joulov efekt:

$$P_J = R \cdot I^2$$

Zbog efekta provođenja topline, toplina teče od strane s većom temperaturom T_H , prema strani s manjom temperaturom T_C :

$$P_L = L \frac{A}{d} (T_H - T_C)$$

gdje je L konstanta vodljivosti, A površina kroz koju toplina prolazi i d je debljina Peltierovog elementa.

Sada pišući $\Delta T = T_H - T_C$, dobivamo da je snaga hlađenja (promjena toplinske energije u jedinici vremena) Peltierove pumpe na hladnoj strani jednaka:

$$-P_C = \alpha \cdot T_C \cdot I \pm \frac{\tau \cdot I \cdot \Delta T}{2d} - \frac{1}{2} I^2 R - \frac{L \cdot A \cdot \Delta T}{d}$$

dok je snaga grijanja Peltierove pumpe na toploj strani jednaka:

$$+P_H = \alpha \cdot T_H \cdot I \pm \frac{\tau \cdot I \cdot \Delta T}{2d} + \frac{1}{2} I^2 R - \frac{L \cdot A \cdot \Delta T}{d}$$

Električna snaga napajanja Peltierove pumpe jednaka:

$$+P_{el} = \alpha \cdot I \cdot \Delta T + I^2 R + \frac{\tau \cdot I \cdot \Delta T}{d}$$

$$= U_P \cdot I_P$$

Možemo sada definirati i koeficijente efikasnosti hlađenja η_H i grijanja η_G :

$$\eta_H = \frac{P_C}{P_{el}} \qquad \eta_G = \frac{P_H}{P_{el}}$$

EXPERIMENTALNI POSTAV

Uređaj za mjerenje snaga hlađenja i grijanja Peltierove pumpe prikazan je na Slici 5.

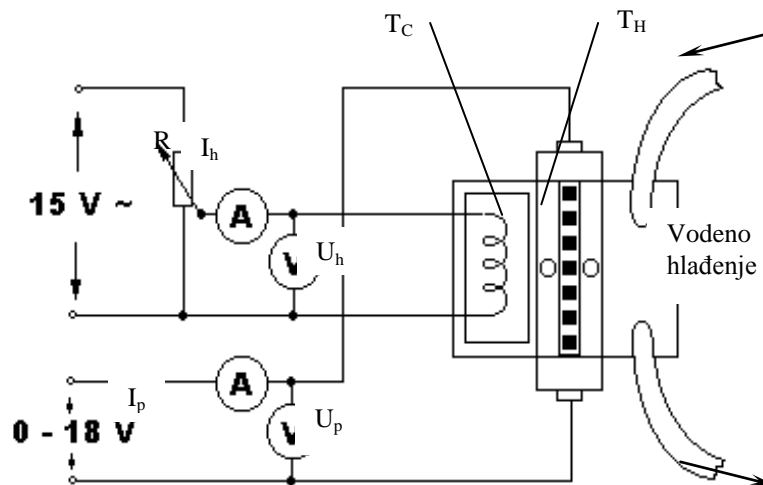


Slika 5: Eksperimentalni postav za mjerenje snaga hlađenja i grijanja Peltierove pumpe.

a) Određivanje snage hlađenja Peltierove pumpe P_C u ovisnosti o struji I i izračunavanje efikasnosti η_H pri maksimalnoj izlaznoj snazi $P_H = I_H \cdot U_H$.

Taj eksperiment izvodimo tako da pričvrstimo vodenu kupku na hladnu stranu, a vodeno hladilo na toplu stranu, kao na Slici 6. Uronimo električni grijač, otpora oko $R \approx 3\Omega$, u vodenu

kupku. Za svaku vrijednost struje I_p , podešavamo snaga grijanja $P_H = I_H \cdot U_H$ sa potenciometrom R tako da temperaturna razlika tople i hladne strane bude približno jednaka nuli $T_H - T_C \approx 0$. Tada vrijednost od P_H odgovara vrijednosti snage hlađenja Peltierove pumpe P_C .



Slika 6: Shematski eksperimentalni postav za mjerenje snage hlađenja Peltierove pumpe.

b) Određivanje snage grijanja Peltierove pumpe P_H i njezinog koeficijenta efikasnosti η_H pri konstantnoj struji I_p i konstantnoj temperaturi hladne strane te izračun toplinskih kapaciteta bakra, vode i mjedi. Maknemo grijač iz vodene kupke. Okrenemo tijek struje I_p tako da se sad voda u vodenoj kupci grije. Mjerimo porast temperature T_C pri konstantnoj struji I_p .

c) Određivanje P_C , η_H i P_H , η_G iz ovisnosti temperatura o vremenu na toploj i na hladnoj strani. Pričvrstimo vodene kupke na obje strane Peltierove pumpe i stavimo u njih vodu iste temperature. Pri propuštanju konstantne struje I_p mjerimo promjene u temperaturi obje vodene kupke zasebno kao funkciju vremena, tj. $T_C = f(t)$ i $T_H = f(t)$.

d) Određivanje temperaturnog ponašanja Peltierove pumpe kada je ona korištena za hlađenje.

Pričvrstimo vodenu kupku s hladne strane, a atmosferskim zrakom se hladi topla strana. Mjerimo temperaturu T_C kao funkciju vremena, dok je zračno hladilo hlađeno statičnim atmosferskim zrakom.

Literatura

¹Ogorelec, Z.; Praktikum iz fizike čvrstog stanja, I dio; Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovnomatemički fakultet; Zagreb, 1985.

²PHYWE; Laboratory experiments; Semiconductor thermogenerator, LEP 4.1.08.

SEEBECKOV EFEKT

Termoelektrični efekt, Seebeckov koeficijent, Peltierov koeficijent, Thomsonov koeficijent, Thomsonova jednadžba

UVOD

Ako su dva spoja dva različita materijala na različitim temperaturama, između njih se javlja razlika električnog potencijala, a sam efekt se zove termoelektrični efekt. Taj napon (često se zove i termonapon) je obično proporcionalan razlici temperatura dva spoja, a koeficijent proporcionalnosti se naziva Seebeckov koeficijent i karakteristika je danog para materijala. Učinkovitost takve pretvorbe toplinske energije u električnu je mala.

TEORIJSKI DIO

Termoelektrični efekt koji se manifestira kao električna struja u zatvorenoj petlji sastavljenoj od dva različita materijala čija se spojišta nalaze na različitim temperaturama (T_1 i T_2) naziva se Seebeckovim efektom. Na krajevima takve otvorene petlje javlja se razlika potencijala, koja se često naziva i termoelektromotornom silom (TEMF). Do nje dolazi uslijed termodifuzije nosioca naboja. Naime, uz postojanje temperaturnog gradijenta unutar petlje, nosioci naboja u toplijem dijelu imaju veće brzine od onih u hladnijem dijelu, te dolazi do difuzije: struja je jača u smjeru od toplijeg ka hladnijem spojištu. U kristalima srednja brzina elektrona iščezava, pa usmjerenog gibanja nema, ako nema neke vanjske razlike potencijala. Termodifuzija uzrokuje gomilanje naboja na krajevima svakog materijala, pa se u uzorku javlja električno polje koje je usmjereno tako da u ravnotežnom stanju zaustavlja daljnju difuziju nosioca naboja, a što rezultira TEMF. Seebeck je pokazao da je TEMF za male temperaturne razlike proporcionalan toj razlici:

$$\Delta U_0 = \alpha \Delta T = \alpha (T_{toplo} - T_{hladno}) \quad U_0 = \int \alpha dT, \quad (1)$$

gdje je α relativni diferencijalni Seebeckov koeficijent (RDSC). On ovisi o kombinaciji materijala u termočlanku, i o temperaturi.

Ako su oba spojišta na istoj temperaturi, skokovi potencijala na spojištima (Za pretpostaviti je da skokovi potencijala postoje jer su Fermijeve energije u različitim materijalima različite. Gustoća nosioca naboja u različitim materijalima je različita.) su jednakog iznosa a suprotnog smjera, pa je ukupna inducirana elektromotorna sila u takvoj petlji jednaka nuli. Uvođenjem temperaturne razlike među spojištima ruši se simetrija u skokovima potencijala na spojištima; skok potencijala je veći na toplijem spojištu, pa postoji konačna efektivna inducirana elektromotorna sila, tzv. termoelektromotorna sila.

U zatvorenoj petlji koja se sastoji od samo jedne vrste materijala Seebeckov efekt se ne može odrediti, budući da nema resultantne struje, i termoelektrični napon iščezava. To je posljedica konzervativnosti, tj. činjenice da se električno polje može izraziti gradijentom neke skalarne funkcije:

$$\vec{E} = -\nabla U. \quad (2)$$

Tražimo li gradijent od TEMF, rezultat je:

$$\nabla U = \alpha_1(T)\nabla T = -\vec{E}_T, \quad (3)$$

gdje je \vec{E}_T električno polje izazvano tim TEMF. Stoga, TEMF iščezava duž zatvorene petlje načinjene od samo jednog materijala:

$$U = -\oint \vec{E}_T \cdot d\vec{s} = 0. \quad (4)$$

U slučaju da je petlja sastavljena od dva materijala, TEMF se može pisati kao:

$$U = -\int_1 \vec{E}_T \cdot d\vec{s} - \int_2 \vec{E}_T \cdot d\vec{s}. \quad (5)$$

Uvrštavanjem (3) u (5) dobiva se:

$$U = \int_1 \alpha_1(T)\nabla T \cdot d\vec{s} + \int_2 \alpha_2(T)\nabla T \cdot d\vec{s} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha_1(T)dT + \int_{T_2}^{T_1} \alpha_2(T)dT = \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_1 - \alpha_2)dT = \int_{T_1}^{T_2} \alpha dT, \quad (6)$$

gdje je α iz posljednje jednakosti ista veličina kao u (1). Iz (6) se vidi da je TEMF konačna za $\alpha_1 \neq \alpha_2$. No, Seebeckovog efekta opet neće biti ako nema temperaturne razlike među spojištima. Iz (6) je također vidljivo da TEMF ovisi samo o razlici temperatura spojišta, ne i o temperaturnoj distribuciji duž petlje.

U zatvorenoj petlji od dva materijala Seebeckov koeficijent nema apsolutnu vrijednost za pojedini od dva materijala, nego je njegov iznos karakteriziran svakim parom materijala posebno; naravno, ako je termonapon V_0 proporcionalan razlici temperatura ΔT toplog i hladnog spojišta,

$$V_0 = \alpha \Delta T, \quad (1)$$

što općenito ne mora biti ispunjeno. U teorijskim razmatranjima¹ može se dobiti izraz za apsolutnu vrijednost Seebeckovog koeficijenta α nekog materijala u obliku Pisarenkove formule:

$$\alpha = -\frac{k}{e} \left[-\frac{\xi}{kT} + \frac{1}{kT} \frac{\int_0^\infty E^{5/2} f' dE}{\int_0^\infty E^{3/2} f' dE} \right], \quad (2)$$

pri čemu je k Boltzmannova, T temperatura, e naboj elektrona, ξ veličina kojom se određuje položaj Fermijeveg nivoa, τ vrijeme relaksacije, E energija i f' derivacija funkcije raspodjele po energiji. U slučaju nedegeneriranih poluvodiča, kod kojih se Fermijev nivo nalazi barem kT ispod dna vodljive vrpce, kao funkcija raspodjele se može uporabiti Boltzmannova raspodjela $f \sim \exp(-E/kT)$, eksponentna ovisnost vremena relaksacije $\tau \sim E^r$, $\xi = E_F - E_C$. E_F je položaj Fermijeveg nivoa, a E_C položaj dna vodljive vrpce. Te dvije energije u n-tipu poluvodiča su povezane izrazom (3):

$$E_F = E_C - kT \ln \frac{N_C}{n}, \quad (3)$$

pri čemu je n koncentracija elektrona, a N_C efektivna gustoća stanja u zoni vodljivosti. Kada se sve navedeno uvrsti u Pisarenkovu formulu (2) i provede integracija, dobiva se:

$$\alpha = -\frac{k}{e} \left(r + \frac{5}{2} + \ln \frac{N_C}{n} \right). \quad (4)$$

Za p-tip poluvodiča vrijedi analogan izraz:

$$\alpha = \frac{k}{e} \left(r + \frac{5}{2} + \ln \frac{N_V}{p} \right) \quad (5)$$

N_C i N_V su proporcionalni $T^{3/2}$, a n i p rastu eksponencijalno s temperaturom u temperaturnom području u kojem su se obavljala mjerenja (sobna temperatura), tako da se u tom području α smanjuje s temperaturom.

2. EKSPERIMENTALNI POSTAV

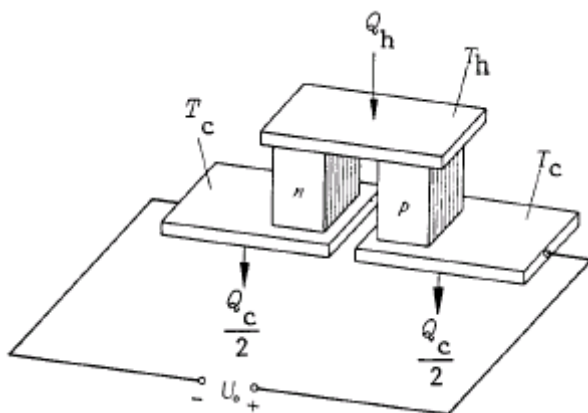
Eksperimentalni postav za mjerenje Seebeckovog koeficijenta prikazan je na slici 1.



Slika 1: Eksperimentalni postav za mjerenje termonapona i struje kratkog spoja u ovisnosti o temperaturi.

Na slici 2 je shematski prikaz spoja dva poluvodiča s označenim temperaturama toplog spoja (T_h) i hladnog spoja (T_c). Temperatura toplog spoja se kontrolira termostatom (slika 1), a hladnog protokom vode iz slavine. Da bi se odredio Seebeckov koeficijent, napon između dva poluvodiča (tj. između serijskog spoja od 142 para poluvodiča) se mjeri direktno voltmetrom kao i struja kratkog spoja ampermetrom (slika 2). Napon se mjeri za razliku temperatura od 10 do 40°C. Da bi se odredio unutrašnji otpor poluvodičke petlje (poluvodičkog termogeneratora) mjeri se struja i napon za različite vrijednosti serijski spojenog vanjskog omskog otpora (potenciometar desno na slici 1). Konačno određuje se i učinkovitost pretvorbe toplinske u električnu energiju tako što se mjeri smanjivanje razlike temperature nakon odvajanja termostata u ovisnosti o vremenu uz istodobno mjerenje struje i napona na vanjskom otporu vrijednosti približno jednake unutrašnjem otporu termogeneratora. Nagib krivulje temperatura – vrijeme pomnožen s

toplinskim kapacitetom vode daje uloženu snagu, a umnožak struje i napona dobivenu snagu. Njihov omjer daje učinkovitost.



Slika 2: Shematski prikaz poluvodičkog Seebeckovog elementa.

Literatura

¹PHYWE; Laboratory experiments; Semiconductor thermogenerator, LEP 4.1.07

ELEKTRONSKA DIFRAKCIJA

Braggova refleksija, Debay-Scherrer metoda, Struktura grafita, mrežne ravnine, valovi materije, de Broglieva jednačba.

UVOD

Difrakcija elektrona je često korištena metoda za određivanje strukture tvari u fizici čvrstog stanja, a koristi se u raznim sofisticiranijim oblicima. Pritom dolazi do izražaja valna priroda elektrona te se stoga snop elektrona difraktira na uzorku poput elektromagnetskih valova. Iz dobivene difrakcijske slike na fluorescentnom zaslonu i poznavanja brzine elektrona (tj. napona kojim su ubrzani), može se zaključiti o udaljenostima među atomima uzorka.

TEORIJSKI DIO

U skladu s valno-čestičnim svojstvom, elektronima je pridružena valna duljina λ ,

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (1)$$

gdje je $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Js Planckova konstanta, a p impuls elektrona. Ako se uzme da je brzina elektrona nakon termičkog izlaska iz katode jednaka nula (u stvarnosti je ta brzina puno manja od brzine koje dobivaju naponom pa je ta pretpostavka dobra), kinetička energija koju elektroni dobiju zbog ubrzavajućeg djelovanja električnog polja uspostavljenog anodnim naponom U jednaka je:

$$E_{KIN} = \frac{p^2}{2m} = eU. \quad (2)$$

$e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ C je naboj elektrona, a $m = 9.11 \cdot 10^{-31}$ kg masa elektrona. Riječ je o nerelativističkom izrazu, dok bi relativistički izraz za impuls elektrona glasio:

$$p = mcx\sqrt{1 - \frac{1}{x^2}}, \quad x = \frac{eU}{mc^2} + 1, \quad (3)$$

pri čemu je $c = 3 \cdot 10^8$ ms⁻¹. Za maksimalni korišteni napon (7 kV) izraz (2) daje relativnu pogrešku od 0.3 % u odnosu na izraz (3), a za manje napone ta pogreška je još manja. Kako su ostale pogreške u eksperimentu (nestalnost anodnog napona, difuznost prstenova) veće od navedene vrijednosti za računanje valne duljine elektrona opravdano je koristiti izraz (2), što uz (1) daje:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}}. \quad (4)$$

Kada elektroni navedene valne duljine padnu na kristal dolazi do difrakcije u skladu s Bragg-ovim zakonom:

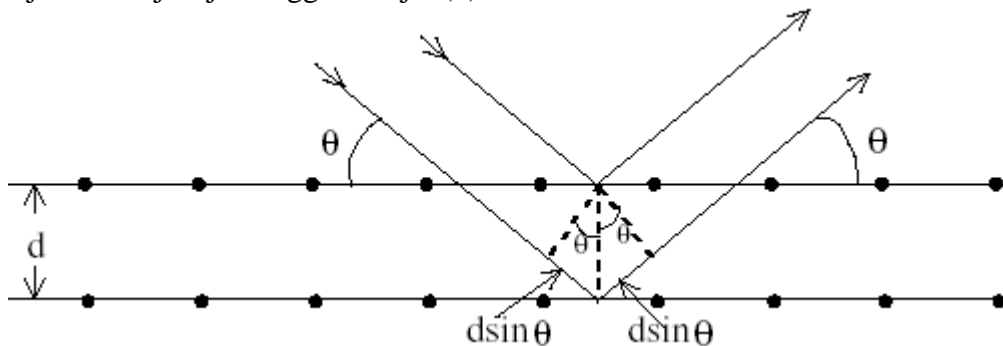
$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (5)$$

tj. kada razlika u putovima između dviju zraka valova koje se difraktiraju pod kutom θ u odnosu na dvije paralelne ravnine atoma udaljene za d (slika 1) iznosi višekratnik valne duljine λ , dolazi do konstruktivne interferencije. Sa slici 6 se vidi kako je $\alpha = 2\theta$, a $\sin(2\alpha) = r/R$. Za male kutove θ vrijedi $\cos \theta \approx 1$, $\cos \alpha \approx 1$ te vrijedi $\sin(2\alpha) \approx 4 \sin \alpha$; pa izraz (5) prelazi u:

$$r = \frac{2R}{d} n\lambda. \quad (6)$$

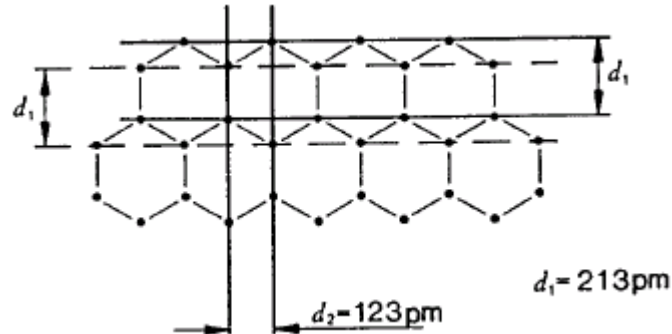
Iz izmjerenih vrijednosti r te izračunatih vrijednosti λ , može se odrediti d .

U polikristaliničnom uzorku grafita slabe sile veze između pojedinih slojeva su razbijene pa je njihova orijentacija nasumična. Nasumična orijentacija ravnina osigurava da su pokriveni svi kutovi θ koji zadovoljavaju Bragg-ov uvjet (5).



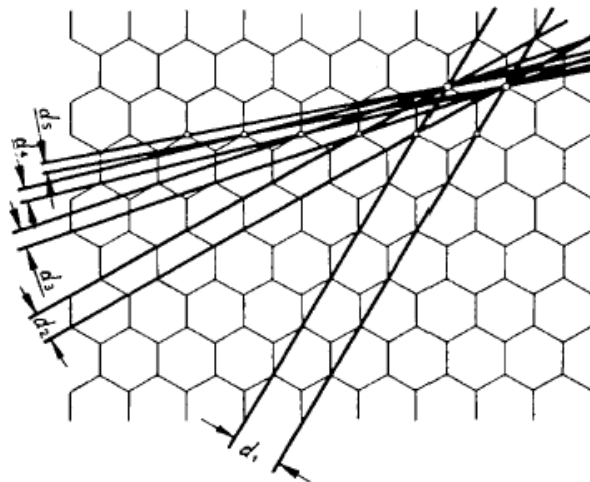
Slika 1: Bragg-ova difrakcija na kristalu.

Difrakcijska slika se sastoji od centralne svijetle točke koja potječe od nedifraktiranih elektrona i nekoliko koncentrična prstenova oko centralne točke.



Slika 2: Ravnine difrakcije za prva dva prstena.

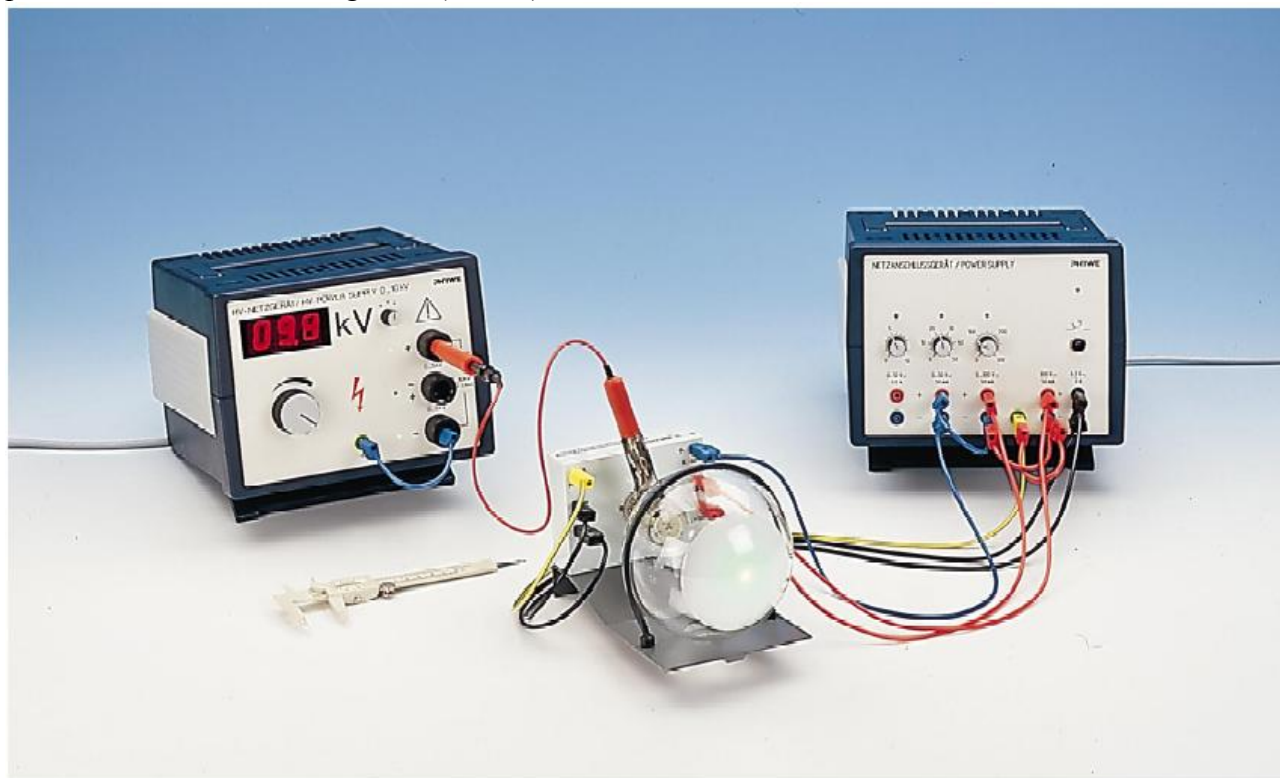
Dobro su izražena prva dva prstena koji potječu od difrakcije na ravninama udaljenim za d_1 i d_2 (slika 2), dok se treći i četvrti svijetli difrakcijski prsteni vide pri većim anodnim naponima i potječu od difrakcije na ravninama udaljenim za d_3 i d_4 (slika 3).



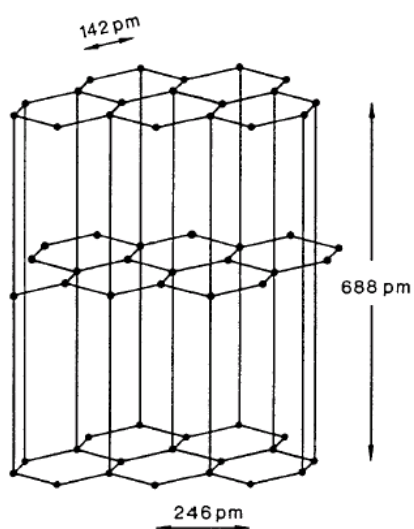
Slika 3: Međuravninski razmaci u grafitu.

EKSPERIMENTALNI POSTAV

Na slici 4 je prikazan eksperimentalni postav za elektronsku difrakciju na polikristaliničnom uzorku grafita (slika 5).

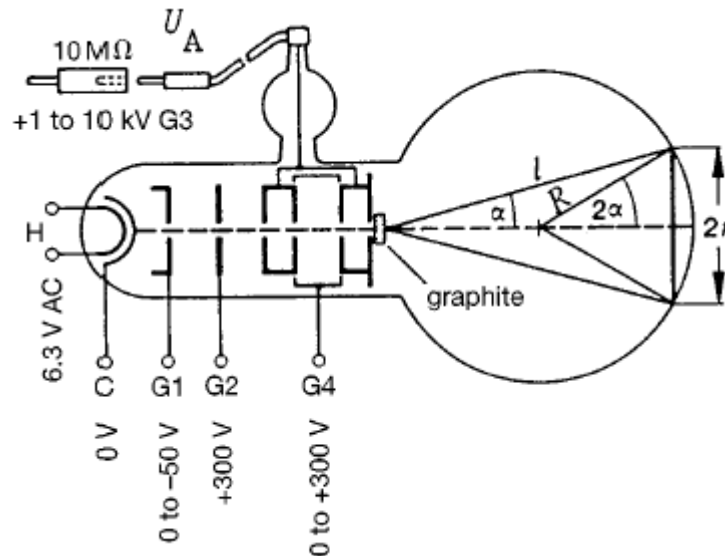


Slika 4: Eksperimentalni postav za elektronsku difrakciju.



Slika 5: Kristalna rešetka grafita.

Elektronska difrakcijska cijev se spoji na naponski izvor kako je prikazano na slici 6. Visoki napon se spaja na anodu cijevi prijeko zaštitnog $10\text{ M}\Omega$ otpornika. Ostale priključnice rešetki cijevi spajaju se na priključnice izvora napona na napone kako je prikazano na slici 6. Naponi na rešetkama G_1 i G_4 se podese na vrijednosti koje daju oštre i dobro definirane svjetleće difrakcijske prstenove. Anodni napon se mjeri spajanjem vrha visoko naponske probe na anodni priključak i



Slika 6: Shematski prikaz uređaja za elektronsku difrakciju.

digitalni voltmetar. Visoko naponska proba sadrži naponski djelitelj koji smanjuje napon koji se mjeri u omjeru 100:1 uz pogrešku 5%.

Elektroni izlijeću iz grijane katode i ubrzavaju se u Wehneltovom cilindru (slika 2) anodnim naponom čija se vrijednost može mijenjati od 0 do 7 kV.

Tako ubrzani elektroni nalijeću na polikristalinični uzorak grafita gdje dolazi do difrakcije. Difraktirani elektroni padaju na fluorescentni sloj nanesen s unutarnje strane staklene kugle i stvaraju difrakcijsku sliku u vidu koncentričnih prstenova različite širine. Zaslom zasvijetli na mjestu gdje elektron udari u njega. Polumjer staklene kugle je 65 mm, a cijeli uređaj je evakuiran kako ne bi dolazilo do interakcije elektrona s atomima zraka. Anodni napon ne očitava se s njegovog izvora (kao na slici 4) nego se mjeri digitalnim voltmetrom. Određivanje promjera difrakcijskog prstena se vrši na način da se pomičnom mjerkom izmjeri unutarnji i vanjski promjer difrakcijskog prstena a nakon toga se izračuna promjer prstena kao srednja vrijednost izmjerenih difrakcijskih prstena.

Magnetizam

U vanjskom magnetskom polju tvari se magnetiziraju. Tu pojavu opisujemo vektorskom veličinom magnetizacijom, koju definiramo kao srednju gustoću magnetskih dipola. Magnetizacija je proporcionalna magnetskom polju, a u najjednostavnijem slučaju (izotropni sustav), veza između magnetizacije i magnetskog polja je linearna:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (1.1)$$

Faktor proporcionalnosti χ je bezdimenzionalna veličina koju nazivamo magnetskom susceptibilnošću sustava. Ovisno o njihovim magnetskim svojstvima, tvari možemo podijeliti na jake i na slabe magnete. U jake magnete spadaju feromagnetni, antiferomagnetni i ferimagnetni, a u slabe dijamagnetni i paramagnetni. Magnetska susceptibilnost za dijamagnete je negativna, a za paramagnete pozitivna veličina. Kod slabih magneta postoje dvije grupe doprinosa magnetizaciji – atomski doprinos koji dolazi od djelovanja vanjskog polja na elektrone vezane u atomima, te doprinos vodljivih elektrona u metalima.

Elektroni kao magnetski dipoli

Gibanjem oko jezgre elektron proizvodi električnu struju, a ona proizvodi magnetsko polje. Prema tome, elektroni u atomima djeluju kao permanentni magnetski dipoli. Elektron koji se giba oko jezgre ima orbitalni moment impulsa

$$\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (1.2)$$

Njemu je pridružen magnetski dipolni moment

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e\vec{l}}{2m} \quad (1.3)$$

Magnetskom momentu pridonosi i elektronski spin, \vec{s} . Spinski magnetski dipolni moment elektrona je

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e\vec{s}}{m} \quad (1.4)$$

U atomima se doprinosi pojedinih elektrona zbrajaju u resultantni magnetski dipolni moment. U vanjskom magnetskom polju potencijalna energija magnetskog dipola $\vec{\mu}$ je

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (1.5)$$

Atomski magnetizam

Atomski dijamagnetizam

Ako je vanjska ljuska atoma sasvim popunjena elektronima, magnetsko djelovanje se poništava, tj. ukupni magnetski dipolni moment atoma bit će jednak nuli. No, ako se atom nađe u vanjskom magnetskom polju, dolazi do promjene gibanja elektrona oko jezgre. Uključenjem magnetskog polja mijenja se magnetski tok kroz površinu što ju zatvara elektronska staza, inducira se dodatna struja koja pak inducira magnetske momente čija je orijentacija određena Lenzovim pravilom (suprotna orijentaciji vanjskog polja koje ih je stvorilo). Orbitalni moment impulsa \vec{l} počinje precesirati oko smjera vanjskog magnetskog polja frekvencijom

$$\vec{\omega}_L = -\frac{(-e)}{2m} \vec{B} \quad (1.6)$$

koju nazivamo Larmorovom frekvencijom. Tom frekvencijom oko smjera polja precesira i inducirani magnetski moment. Dodatna struja nastala uključanjem magnetskog polja jednaka je

$$I = \frac{-e}{T_L} = \frac{-e\omega_L}{2\pi} = -\frac{e^2 B}{4\pi m} \quad (1.7)$$

T_L je period Larmorovog periodičnog gibanja. Navedena struja proizvodi magnetski dipolni moment

$$\vec{\mu} = \vec{I} \times \vec{P} = -\frac{e^2 \rho^2 \vec{B}}{4m} \quad (1.8)$$

P je površina projekcije elektronske staze na ravninu okomitu na polje, ρ je radijus precesije. Postavimo li jezgru u središte koordinatnog sustava, općenito će vrijediti za kvadrat udaljenosti elektrona od jezgre:

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \quad (1.9)$$

Os z biramo u smjeru vektora magnetske indukcije. Kako je ρ radijus kružnice u ravnini okomitoj na \vec{B} , vrijedi $\rho^2 = x^2 + y^2$. Iz ravnopravnosti koordinatnih osi i gornjeg izraza slijedi

$$\overline{\rho^2} = \frac{2}{3} \overline{r^2} \quad (1.10)$$

Magnetizacija sustava jednaka je produktu koncentracije atoma i zbroju prosječnih vrijednosti magnetskih dipolnih momenata elektrona u atomu:

$$M = N \sum_i \overline{\mu}_i = -\frac{e^2 NB}{6m} \sum_i \overline{r_i^2} \quad (1.11)$$

Iz izraza $M = \chi H$ i $B = \mu_0 H$ dobivamo izraz za magnetsku susceptibilnost:

$$\chi_d = \frac{M}{H} = -\frac{e^2 N \mu_0}{6m} \sum_i \overline{r_i^2} \quad (1.12)$$

Magnetska susceptibilnost je negativna, dakle, efekt koji proizvode inducirani dipoli u atomima s popunjenom vanjskom ljuskom je *dijamagnetski*.

Atomski paramagnetizam

Ako je vanjska ljuska djelomično popunjena elektronima, atom će djelovati kao permanentni magnetski dipol. Zbrajanjem doprinosa pojedinih elektrona, dobivamo ukupan orbitalni angularni moment \vec{L} i ukupni spin podljuske \vec{S} . Njihov vektorski zbroj daje ukupni angularni moment podljuske

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (1.13)$$

Magnetsko polje postavljamo u smjeru z -osi. Energija magnetskog dipola u vanjskom polju je

$$E = -\vec{\mu}_z \vec{B} \quad (1.14)$$

μ_z je projekcija magnetskog dipola na smjer magnetskog polja i jednaka je

$$\mu_z = -g\mu_B J'_z \quad (1.15)$$

gdje je $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ ($= 0.9274 \cdot 10^{-23} \text{ JT}^{-1}$) Bohrov magneton ($\hbar/2$ je iznos spina elektrona), a g spektroskopski faktor

$$g = 1 + \frac{J'(J'+1) + S'(S'+1) - L'(L'+1)}{2J'(J'+1)} \quad (1.16)$$

Kvantni broj J'_z može poprimiti vrijednosti od $-J'$ do J' , pa se u stanju kvantnog broja J' energijski spektar magnetskog dipola sastoji od $2J' + 1$ ekvidistantnih nivoa razmaknutih za $g\mu_B B$.

Zbog jednostavnosti, uzimamo $L' = 0$, $S' = \frac{1}{2}$, iz čega proizlazi $J' = S'$; $g=2$; $J'_z = \pm \frac{1}{2}$

Uvrštavanjem u izraz za magnetski dipolni moment, dobivamo

$$\mu_{zi} = \pm \mu_B \quad (1.17)$$

Prosječna vrijednost komponente magnetskog dipola u smjeru polja jednaka je

$$\overline{\mu_z} = \frac{\sum_i \mu_{zi} e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}; \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \quad E_i = -\mu_{zi} B \quad (1.18)$$

Množeći gornji izraz s koncentracijom atoma, dobivamo magnetizaciju sustava:

$$M = N\mu_B \frac{e^{\frac{\mu_B B}{k_B T}} - e^{-\frac{\mu_B B}{k_B T}}}{e^{\frac{\mu_B B}{k_B T}} + e^{-\frac{\mu_B B}{k_B T}}} = N\mu_B \tanh \frac{\mu_B B}{k_B T} \quad (1.19)$$

U slučaju niskih temperatura, odnosno termičke energije $k_B T$ mnogo manje od magnetske $\mu_B B$

$$\tanh \frac{\mu_B B}{k_B T} \approx 1 \quad (1.20)$$

Dobivamo magnetizaciju zasićenja $M = N\mu_B$, dok će u slučaju visokih temperatura (termičke energije mnogo veće od magnetske) približno vrijediti razvoj

$$e^{\pm \frac{\mu_B B}{k_B T}} = 1 \pm \frac{\mu_B B}{k_B T} \quad (1.21)$$

pa se izraz za magnetizaciju transformira u

$$M = \frac{N\mu_B^2}{k_B T} B \quad (1.22)$$

Magnetska susceptibilnost

$$\chi_p = \frac{M}{H} = \frac{N\mu_0 \mu_B^2}{k_B T} \quad (1.23)$$

je pozitivna, zaključujemo da djelomično popunjena ljuska daje paramagnetski efekt.

Atomska paramagnetska susceptibilnost obrnuto proporcionalna s temperaturom poznata je kao Curieov zakon.

Doprinos magnetizmu vodljivih elektrona

U prethodnim razmatranjima uzimali smo u obzir samo lokalizirane elektrone, odnosno one vezane u atomu, no mjerenja su pokazala da dobiveni izrazi ne vrijede za niz metala, te da valja uzeti u obzir i doprinos vodljivih elektrona. Vodljivi elektroni daju i dijamagnetski i paramagnetski doprinos. Dijamagnetski doprinos dolazi od promjene orbite vodljivih elektrona u magnetskom polju, dok je paramagnetski doprinos rezultat djelovanja magnetskog polja na spin elektrona.

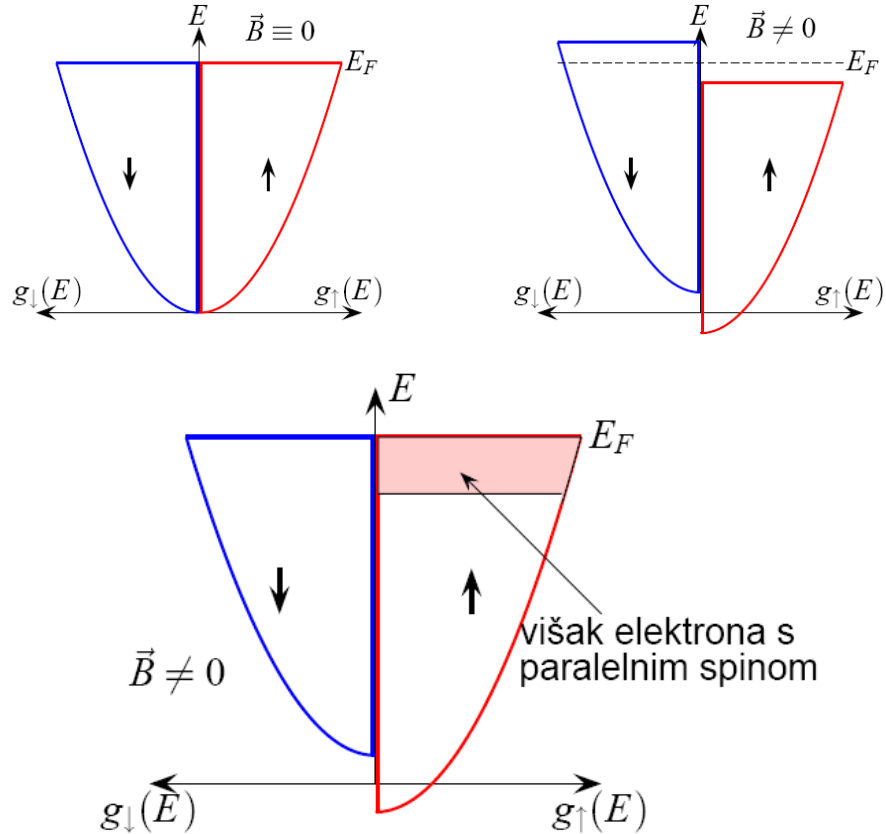
Iznos elektronskog spina je $\hbar/2$, pa iz relacije $\vec{\mu}_s = -\frac{e\vec{s}}{m}$ slijedi da svaki elektron djeluje kao magnetski dipol iznosa jednakog Bohrovu magnetonu $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$.

Razmatramo elektronski plin u općenitom periodičnom potencijalu. Pri temperaturi $T=0K$ u svakom orbitalnom stanju određenog valnog vektora \vec{k} ispod Fermijevog nivoa nalaze se dva elektrona suprotnih spinova. Elektroni su ravnopravno raspoređeni u oba spinska stanja, te je resultantni magnetski moment elektronskog plina jednak nuli. Takav raspored ostaje praktički očuvan do temperature tališta metala, jer se povišenjem temperature funkcija raspodjele vodljivih elektrona mijenja tek neznatno.

Energija elektrona mijenja se u vanjskom magnetskom polju. Potencijalna energija magnetskog dipola je $E = -\vec{\mu}_B \vec{B}$ pa ovisno o spinskoj orijentaciji, odnosno o tome je li magnetski dipol paralelan ili antiparalelan s vanjskim poljem, za energiju elektrona valnog vektora \vec{k} u vanjskom polju dobivamo

$$E_{\uparrow\downarrow}(\vec{k}) = E(\vec{k}) \mp \mu_B B \quad (1.24)$$

Iz gornjeg izraza može se vidjeti da je energija elektrona paralelne spinske orijentacije (odnosno orijentacije magnetskog momenta) niža od energije elektrona antiparalelne orijentacije. Dio elektrona antiparalelne orijentacije preokrenut će svoje magnetske momente u energijski stabilnije stanje, odnosno u stanje niže energije. Zbog viška elektrona paralelne orijentacije magnetskog momenta javlja se resultantna magnetizacija elektronskog plina. Kako je magnetizacija istog smjera kao i magnetsko polje, spinska susceptibilnost elektronskog plina je pozitivna. Iznos potencijalne energije $\mu_B B$ vrlo je malen pa se energija vodljivih elektrona čak i u ekstremno jakim magnetskim poljima mijenja vrlo malo te magnetsko polje preokreće spinove samo malom postotku elektrona. Za izračun magnetizacije treba nam broj elektrona kojima je magnetsko polje preokrenulo magnetske momente. Pretpostavljamo da se gustoća stanja u okolini Fermijeve energije mijenja vrlo sporo. Gustoću elektronske populacije dobivamo množenjem gustoće stanja $g(E)$ s funkcijom raspodjele $\rho(E)$. Obzirom da se funkcija raspodjele mijenja neznatno za sve energije manje od temperature tališta, možemo aproksimirati s Fermi-Diracovom funkcijom raspodjele pri apsolutnoj nuli (obzirom da su elektroni fermioni). Ona je za sve energije manje od Fermijeve jednaka 1, a za sve veće jednaka 0. Promjena gustoće elektronske populacije ograničena je na vrlo usko



Slika Paulijev Paramagnetizam

područje, približne širine $\mu_B B$ oko Fermijeve energije. Efektivna koncentracija vodljivih elektrona zbog kojih se sustav magnetizira jednaka je umnošku širine energijskog intervala s gustoćom stanja na Fermijevoj energiji.

$$N_{ef} = \mu_B B g(E_F) \quad (1.25)$$

Magnetizacija elektronskog plina jednaka je umnošku efektivne koncentracije i Bohrovog magnetona

$$M = N_{ef} \mu_B = \mu_B^2 g(E_F) B \quad (1.26)$$

Iz relacija $M = \chi H$ i $B = \mu_0 H$ dobivamo izraz za paramagnetsku susceptibilnost:

$$\chi_P = \mu_0 \mu_B^2 g(E_F) \quad (1.27)$$

Upotrijebimo li izraz za gustoću stanja na Fermijevom nivou iz Sommerfeldovog modela $g(E_F) = \frac{3ZN}{2E_F}$, gdje je ZN koncentracija vodljivih elektrona, za paramagnetsku susceptibilnost slijedi:

$$\chi_P = \frac{3ZN\mu_0\mu_B^2}{2E_F} \quad (1.28)$$

Navedeni je rezultat za paramagnetsku susceptibilnost vodljivih elektrona izveo Pauli. Iskoristimo li relaciju $E_F = k_B T_F$, gdje je T_F Fermijeva temperatura, gornji izraz možemo pisati u obliku

$$\chi_P = \frac{3ZN\mu_0\mu_B^2}{2k_B T} \cdot \frac{T}{T_F} \quad (1.29)$$

Prvi faktor približno je jednak izrazu za atomsku paramagnetsku susceptibilnost, dok faktor T/T_F reducira susceptibilnost. Fermijeva temperatura za metale je vrlo velika pa je pri sobnim temperaturama dani omjer vrlo mali, a paramagnetska susceptibilnost vodljivih elektrona reda veličine dijamagnetske susceptibilnosti elektrona iz unutrašnjih ljusaka. Redukcija susceptibilnosti je posljedica Paulijeva principa – svako kvantno stanje može prihvatiti samo jedan elektron, pa se u magnetskom polju preokreću magnetski dipolni momenti samo elektronima s vrha energijske raspodjele.

Vanjsko polje djeluje i na orbitalnu valnu funkciju elektrona. Dok je izvan magnetskog polja staza slobodnog elektrona pravac, u magnetskom polju poprima oblik spirale oko smjera magnetskog polja. Zbog promjene elektronske staze inducira se struja, i magnetski dipolni moment orijentacije suprotne vanjskom polju (prema Lenzovu pravilu). Dijamagnetski doprinos susceptibilnosti vodljivih elektrona u metalima izveo je Landau:

$$\chi_d = -\frac{ZN\mu_0\mu_B^2}{2E_F} \quad (1.30)$$

Rezultantna susceptibilnost dobiva se zbrojem paramagnetskog i dijamagnetskog doprinosa:

$$\chi = \chi_P + \chi_d = \frac{ZN\mu_0\mu_B^2}{E_F} \quad (1.31)$$

Ukupno djelovanje magnetskog polja na elektronski plin je paramagnetsko.

Gornji rezultat dobiven je izvodom u Sommerfeldovu modelu, no on pretpostavlja gibanje elektrona u potencijalnoj jami ravnog dna koju čini površina kristala, dok je realna situacija takva da na elektrone djeluje periodični potencijal rešetke. Kako bismo dobili što vjerniji rezultat, u razmatranje uključujemo aproksimaciju efektivne mase.

Efektivna masa u Paulijevu susceptibilnost ulazi preko gustoće stanja, dok se Bohrov magneton ne mijenja u odnosu na Sommerfeldov model, obzirom da okolina ne djeluje na elektronski spin.

$$g(E_F^*) = \frac{3ZN}{2E_F^*} \quad (1.32)$$

Fermijeva energija bit će

$$E_F^* = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*} \quad (1.33)$$

Iz toga slijedi za gustoću stanja

$$g(E_F^*) = \frac{m^*}{m} \cdot \frac{3ZN}{2E_F} \quad (1.34)$$

Paramagnetska susceptibilnost uz aproksimaciju efektivne mase

$$\chi_P^* = \mu_0\mu_B^2 g(E_F^*) = \frac{m^*}{m} \chi_P \quad (1.35)$$

Gdje je χ_p izraz za paramagnetsku susceptibilnost izveden u Sommerfeldovu modelu.

U izraz za dijamagnetsku susceptibilnost efektivna masa ulazi preko gustoće stanja i preko Bohrovog magnetona.

Dijamagnetska susceptibilnost uz aproksimaciju efektivne mase

$$\chi_d^* = -\frac{ZN\mu_0\mu_B^{*2}}{2E_F^*} = \frac{m}{m^*}\chi_d \quad (1.36)$$

Gdje je χ_d Landauov izraz za dijamagnetsku susceptibilnost vodljivih elektrona.

Obzirom da je brzina elektrona obrnuto proporcionalna efektivnoj masi (jednaka je omjeru impulsa i efektivne mase), iz proporcionalnosti brzine i Lorentzove sile slijedi da je i sila obrnuto proporcionalna efektivnoj masi, te će za manju efektivnu masu sila, odnosno deformacija elektronske staze, biti veća, a time veći i dijamagnetski efekt.

Rezultantna susceptibilnost vodljivih elektrona je

$$\chi^* = \chi_p^* + \chi_d^* = \chi_p^* \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \right] \quad (1.37)$$

Ovdje smo iskoristili omjer $\frac{\chi_d^*}{\chi_p^*} = \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \frac{\chi_d}{\chi_p}$ te iz Sommerfeldova modela $\frac{\chi_d}{\chi_p} = -\frac{1}{3}$

Za dovoljno malu efektivnu masu dijamagnetski efekt bit će dominantan, no ako je efektivna masa približno jednaka ili veća od mase slobodnog elektrona, resultantni efekt bit će paramagnetski.

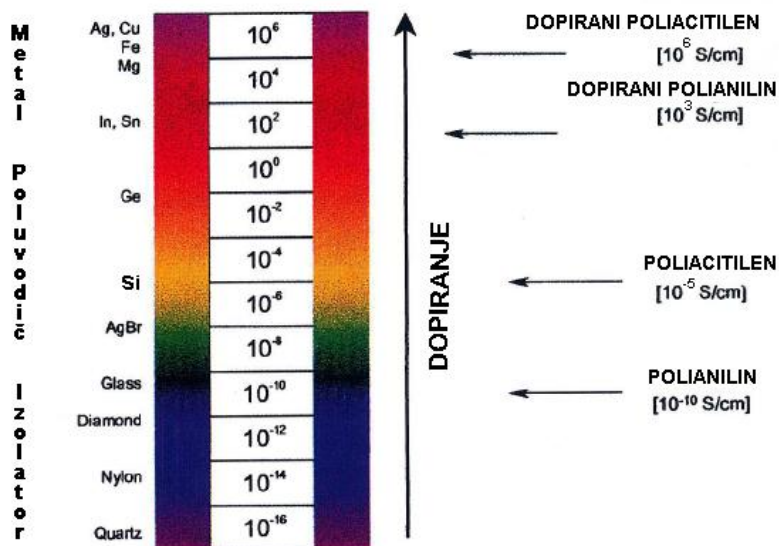
U nekim sustavima postoji i Van Vleckov paramagnetizam. On nastaje u atomima u kojima je elektronski oblak nesimetrično raspoređen oko smjera magnetskog polja. On je to veći što su pobuđeni energijski nivoi bliži osnovnom energijskom nivou. Van Vleckova susceptibilnost usporediva je s atomskom dijamagnetskom susceptibilnošću.

Ukupna susceptibilnost metala jednaka je zbroju susceptibilnosti vodljivih elektrona i elektrona iz unutrašnjih podljusaka. U metalima s popunjenim podljuskama Van Vleckov paramagnetizam je zanemariv, a djelovanje vezanih elektrona je dijamagnetsko.

Većina izolatora i poluvodiča su dijamagneti, obzirom da je doprinos vodljivih elektrona zbog male koncentracije efektivnih nosilaca naboja zanemariv. Ako je koncentracija efektivnih nosilaca naboja velika, valja ubrojiti njihov doprinos. Rezultantni efekt ovisi o odnosu Paulijeve paramagnetske i Landauove dijamagnetske susceptibilnosti, ako je Paulijeva susceptibilnost veća, efekt je paramagnetski, u suprotnom je dijamagnetski.

Polimeri

Nobelova nagrada 2000. godine dodjeljena je A. MacDermidu, A. Heegeru i H. Shirakawi za otkriće električne vodljivosti u konjugiranim polimerima [1]. Otkriće je publicirano 1976 godine, a postignuto je dopiranjem konjugiranog polimera poliacetilena. Poliacitilen je u osnovnom, nedopiranom stanju, imao vodljivost reda veličine 10^{-5} (S/cm), dok mu je nakon dopiranja vodljivost porasla na 10^5 (S/cm), odnosno za deset redova veličine (slika 1.1) [2]. Otkriće je vrlo značajno jer je rasplinulo dotadašnje uvjerenja da su polimeri (plastike) tvrdi izolatori i time se otvorilo novo istraživačko područje na granici kemije i fizike čvrstog stanja [3].

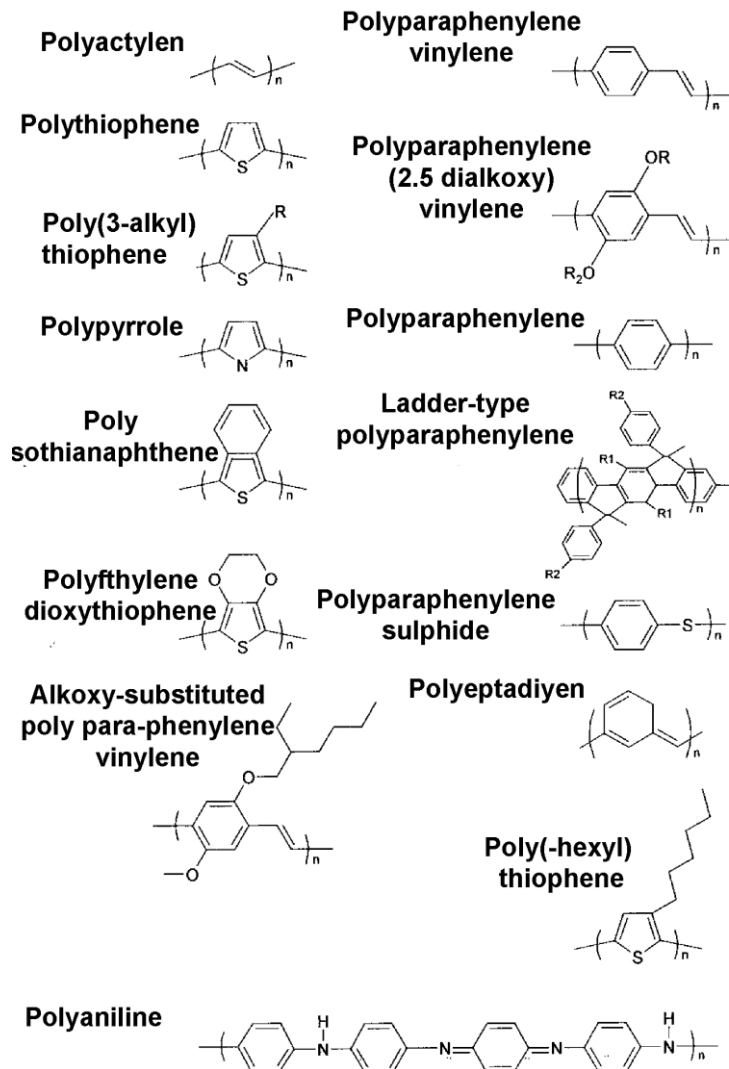


Slika 1.1: Prikaz električne vodljivosti poliacetilena i polianilina prije i nakon dopiranja. Na grafu se vidi ogroman skok u vodljivosti nakon dopiranja.

Sa stajališta fizike čvrstog stanja vodljivi polimeri zanimljivi su jer omogućuju istraživanje niza fenomena koji su povezani sa neuredenošću sustava, kao naprimjer: jednodimenzionalna vodljivost (duž lanca molekule), Andersonova lokalizacija, Peierlesova nestabilnost, metalizolator prijelaz itd. Mnogi vodljivi polimeri posjeduju dobra poluvodička svojstva jer im energetski procjepi leže u optičkom području ($E_G = 1.5 - 3$ eV), te ih to čini idealnim za optoelektroničke uređaje koji rade u optičkom području elektromagnetskog zračenja [4]. Do danas je otkriven relativno velik broj polimera koji se mogu prevesti u vodljivo (metalno) stanje (slika 1.2).

Njihova je zajednička karakteristika da u nedopiranom stanju spadaju u grupu takozvanih π -konjugiranih polimera. To su polimeri koji se sastoje od alternirajućih jednostrukih (dužih) i dvostrukih (kraćih) ugljik-ugljik (C-C) odnosno ugljik-dušik (C-N) kovalentnih veza. Jednostruke kovalentne veze su σ veze, odnosno sp^2 hibridizacija. Dvostruke kovalentne veze se sastoje od σ i π veza, pri čemu π veze nastaju prekrivanjem susjednih p_z orbitala. P_z orbitale nastaju od valentnih elektrona koji nisu sparni u π vezu. Tako stvorene π veze bi se protezale duž cijele molekule i omogućile bi delokalizaciju π -elektrona 1 duž cijele "kralježnice" polimera, odnosno došlo bi do stvaranja polupopunjene valentne vrpce [3-5]. No, polimeru je "isplativije" otvoriti energetski procjep oko Fermijevog nivoa svojom strukturalnom distorzijom (Peierlsove nestabilnosti), i tako smanjiti energiju. Distorzija se očituje u različitim duljinama alternirajućih jednostrukih i dvostrukih

kovalentnih veza, što uzrokuje cijepanje vrpce [11]. Cijepanjem se stvaraju, π -vrpca niže energije koja je popunjena i π^* -vrpca više energije koja je prazna, odnosno $\pi - \pi^*$ energetski procjep, čija širina u slučaju poliacetilena iznosi oko 1.5 eV.



Slika 1.2: Strukturne formule nekoliko konjugiranih polimera koji se mogu dopiranjem prevesti u vodljivo stanje. Na meru poliacetilena se vrlo jasno vide alternirajuće jednostruke i dvostruke kovalentne veze.

Na taj način u nedopiranom stanju dobiva se izolatorsko odnosno poluvodičko ponašanje polimera. Iz ovog primjera vidi se važnost π -veza u vodljivim polimerima. Dodatan razlog zašto konjugirani polimeri nisu vodljivi u nedopiranom stanju leži u tome što nosioci naboja ne mogu "preskočiti" sa jednog na drugi lanac molekule. U samom početku istraživanja dopiranih konjugiranih vodljivih polimera glavni cilj istraživanja bio je razumjevanje fundamentalnih procesa u njima, dok je danas glavni cilj istraživanja njihova tehnološka primjena. To je posebice došlo do izražaja nakon otkrića polimerne LED (light emitting diode) 1990 godine, od strane Richarda Friend-a [3]. Ovisno o dopiranju konjugirani polimeri mogu se nalaziti u izolatorskom, poluvodičkom ili u metalnom području vodljivosti, pa im je moguća tehnološka primjena vrlo široka. Odnosno razvija se cijelo novo područje elektronike i mikroelektronike u kojem se poluvodiči i metali nastoje zamjeniti polimerima (plastikama). Tako se od poliparafenil-vinil (PPV) ili polipirol (PPy), koji imaju poluvodičko ponašanje u nedopiranom stanju, izrađuju polimerne LED (PolyLED). Zaslone izradeni od takvih dioda imaju četiri do pet puta veći

luminizitet nego današnji LCD zasloni i samim time manju potrošnju energije, a pošto su izradeni od plastike vrlo su savitljivi i naravno jeftini. Jedan od najviše obećavajućih vodljivih polimera je polianilin [8], koji je tema ovog predavanja. Polianilin ima relativno dobru vodljivost (u dopiranom stanju), jednostavno i jeftino se sintetizira, termalno i kemijski je stabilan, a može se dobiti i u topivom obliku čime je jako procesibilan. Moguće su mu upotrebe u antikorozijskoj zaštiti, elektrostatičkoj zaštiti uređaja, u izradi tranzistora sa efektom polja itd. S druge strane poliacetilen iako ima najveću vodljivost od svih vodljivih polimera, (samo red veličine manju vodljivost od bakra) nema nikakvu predviđenu tehnološku primjenu zbog svoje vrlo složene sinteze i brze degradacije na zraku. Konjugiranim vodljivim polimerima obuhvaćeno je područje od tvrdih izolatora pa do dobrih vodiča električne struje. Jedino područje u koje se još nije "zakoračilo" je supravodljivost. Mnogi istraživači pa i sam nobelovac Alan J. Heeger, nadaju se da će i do tog otkrića doći. Razlog optimizmu leži u tome što u dopiranim konjugiranim polimerima postoje iste elektron fonon interakcije koje su odgovorne za supravodljivost u metalima. Jedan od glavnih razloga zbog kojeg još nema napretka na tom području leži u kvaliteti materijala. Moralo bi se postići takvo uređenje materijala u kojem će srednji slobodni put nosilaca naboja bio mnogo veći od duljine monomera polimera što je jedan od većih izazova na ovom području [3].

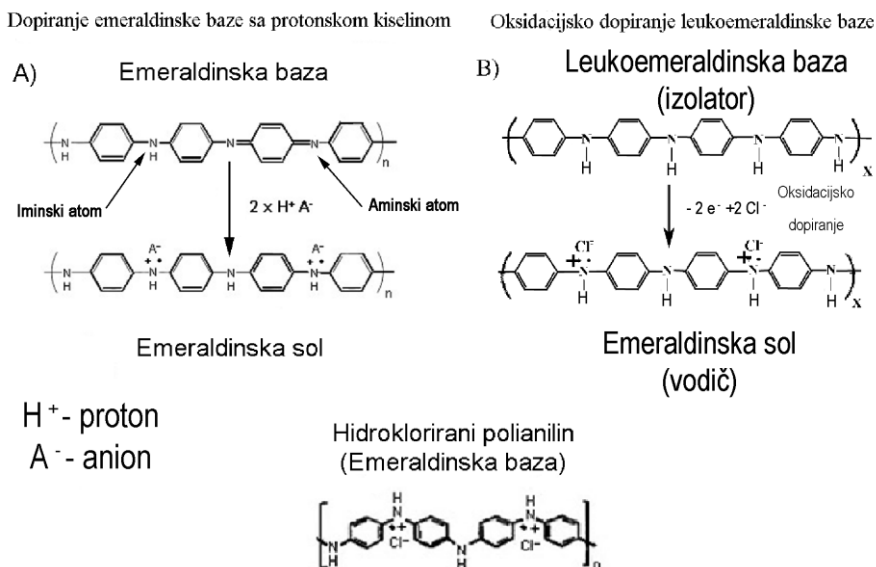
Struktura polianilina

Polianilin je poznat već od 1862 godine, ali zanimanje za njegovu masovnu primjenu započinje nakon 1987. godine kada ga je A.G. MacDiarmid sa suradnicima uspio dopiranjem prevesti u vodljivo stanje [9] [10]. Tehnološki je zanimljiv jer je vrlo stabilan, lako se sintetizira, ima nisku cijenu proizvodnje i može se otapati u organskim otapalima [8]. Polianilin se uglavnom proizvodi direktnom oksidacijskom polimerizacijom anilina ($C_6H_5NH_2$), pri čemu se koriste kemijska ili elektrokemijska oksidacija [12]. Osnovna strukturna (gradevna) jedinica polianilina je mer, dat na slici 2.1a. Molekulu polianilina dobija se spajanjem vrlo velikog broja indentičnih merova $n \gg 1$. Parametar y (sa slike 2.1a) nosi informaciju o prosječnoj oksidaciji molekule, može se kontinuirano mijenjati od vrijednosti $y = 1$ pa do $y = 0$ ovisno o uvjetima oksidacije [10] [13]. Svako oksidacijsko stanje dobiva se miješanjem triju osnovnih oksidacijskih stanja [13]:

- u slučaju $y = 0$ molekula polianilina se sastoji od potpuno oksidiranih merova, slika 2.1c, takvo stanje se naziva pernigranilinska baza (PB) 1;
- u slučaju $y = 0.5$ molekula polianilina se sastoji od jednakog broja oksidiranih i reduciranih merova (polu-oksidirana faza); takvo stanje se naziva emeraldinska baza (PANI-EB) slika 2.1d;
- u slučaju $y = 1$ molekula polianilina se sastoji od potpuno reduciranih merova; takvo stanje naziva se leukoemeraldinska (LE) baza slika 2.1b.

Sva oksidacijska stanja mogu postojati u dva oblika; oblik baze ili soli. Tretiranjem polianilinske baze sa protonskom kiselinom, naprimjer sa 1M HCl, ona prelazi u emeraldinsku sol [9]. Boja dobivenog polianilina ovisi o stupnju oksidacije; leukoemeraldinska baza je svjetlo-smede boje, pernigranilinska baza je plavo-ljubičaste boje, dok je emeraldinska baza plave boje koja hidrokloriranjem prelazi u smaragdno zelenu boju. Polianilin je u volumnom (bulk) stanju vrlo krto, odnosno nema elastično područje deformacije, čemu je uzrok mala molekularna masa molekulskih lanaca [14]. Da mu se svojstva približe svojstvima standardnih plastika dopirani polianilin se može ukorporirati u matricu nekog drugog polimera (plastike), te se na taj način dobiva vodljivi polimer mnogo boljih mehaničkih karakteristika [13].

broj π elektrona u kralježnici polimera ne mjenja. Takva metoda dopiranja omogućava vrlo lako dopiranje jer je potrebno polimer samo uroniti u otopinu protonske kiseline i pustiti da molekule protonske kiseline difundiraju u polimer, stupanj oksidacije se određuje kiselošću otopine.



Slika 2.2: A) Prikaz prevođenja emeraldinske baze u emeraldinsku sol dopiranjem protonskom kiselinom.

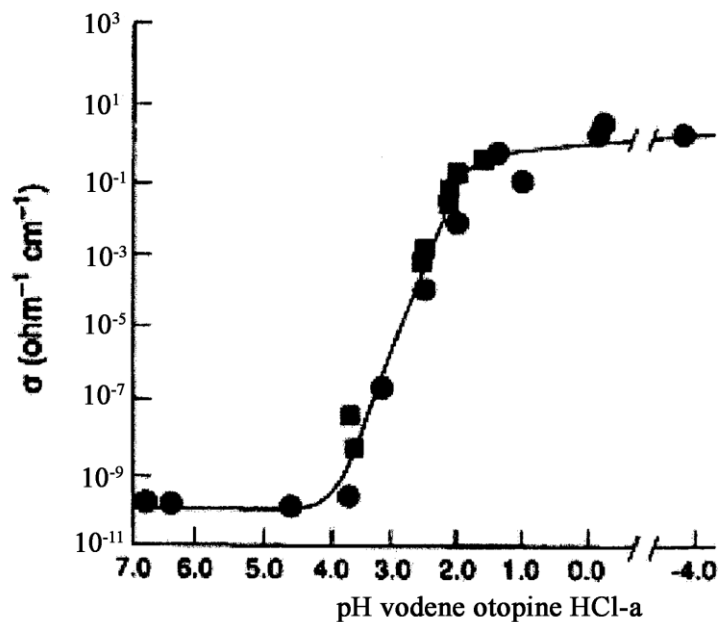
B) Oksidacijsko dopiranje leukoemeraldinske baze koja nakon dopiranja prelazi u emeraldinsku sol.

Polianilin se u vodljivo stanje može prevesti na dva načina;

- Oksidacijom (kemijski ili elektrokemijski) leukoemeraldinske baze 2 slika 2.2b;
- Protonacijom emeraldinske baze (najčešće korištena metoda dopiranja polianilina) slika 2.2a.

Protonacija emeraldinske baze omogućava vrlo lagano dopiranje koje je moguće izvesti već prilikom procesa polimerizacije, tako da se polimerizacija odvija u kiseljoj otopini protonske kiseline. U slučaju naknadnog dopiranja emeraldinske baze jednostavno se uroni u otopinu protonske kiseline. Za dopiranje odnosno protonaciju najčešće se koriste vodene otopine klorovodične kiseline (HCl), sulfatne kiseline (H₂SO₄), DBSA itd. [3]. Otopina protonske kiseline vrši protonizaciju iminskih dušikovih (N) atoma, jer se ti atomi mnogo lakše protoniraju nego aminski atomi [15]. Protonirana mjesta postaju pozitivno nabijena što dovodi do privlačenja negativnih disociranih iona iz otopine protonske kiseline (Cl⁻, HSO₄⁻, DBSA⁻). Na taj način dobiva se polikation sa jednim anionom po meru (cijeli sistem je neutralan) odnosno emeraldinska sol polianilina (PANI-ES) [3]. Na slici 2.3 prikazana je ovisnost vodljivosti polianilina o stupnju dopiranja tj. pH-vrijednosti vodene otopine HCl-a. Sa slike je vidljiv veliki skok u vodljivosti, oko deset redova veličine koji je posljedica dopiranja. Sam prijelaz je ograničen na malo područje vrijednosti pH (između pH=4 i pH=2).

Ostalo područje je saturirano odnosno vodljivost gotovo ne ovisi o pH otopine HCl-a. Osim promjene u vodljivosti dopiranjem se mjenja i boja polianilina, emeraldinska baza je plave boje, dok je emeraldinska sol smaragdno zelene boje. Vodljivost dopiranog polianilina ovisi o tri parametra; stupanju oksidacije (o kojem ovisi broj iminskih i aminskih dušikovih atoma), vrsti protonske kiseline i pH otopine te kiseline.



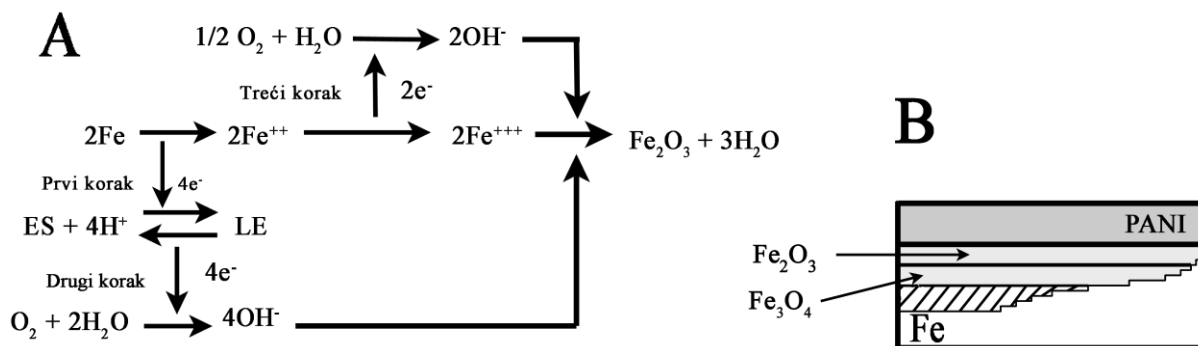
Slika 2.3: Prikaz ovisnosti vodljivosti hidrokloriranog polianilina o pH-vrijednosti otopine HCl-a koja je služila za dopiranje [9].

Primjena polianilina

Antikorozivna zaštita metala

Polianilin (PANI-ES) se pokazao dobar u antikorozivnoj zaštiti čelika (željeza), razlog tome je što se ponaša kao plemeniti metal. U elektrokemijskom nizu blizu je srebra, odnosno plemenitiji je od čelika, bakra i aluminija. Polianilin nanesen na površinu čelika uzrokuje dva pozitivna efekta u zaštiti od korozije;

- elektrokemijski potencijal površine nakon nanošenja polianilina poraste do 800 mV, što je gotovo jednako elektrokemijskom potencijalu srebra;
- na dodirnoj površini polianilina i čelika dolazi do stvaranja gustog oksidnog sloja Fe_2O_3 (slika 2.5), koji ima jednaku ulogu kao oksidni slojevi na aluminiju Al_2O_3 ili bakru CuO .



Slika 2.5: A) Shematski prikaz reakcije na dodirnoj površini polianilina i željeza. Prvi korak; polianilin (PANI-EB) oksidira željezo $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ i prelazi u LB. Drugi korak; kisik re-oksidira LB i

stvara PANI-EB. Treći korak; daljnja oksidacija Fe^{++} Fe^{+++} čime se stvara željezni oksid Fe_2O_3 .
B) Prikaz sloja Fe_2O_3 na granici polianilina i čelika.

Tim procesima brzina korozije u čeliku usporena je od 10 do 1000 puta [20]. Kao antikorozivna zaštita polianilin se na čelik može nanositi elektrokemijski ili otopljen u otapalu kao premaz. Kod korištenja premaza otopljeni polianilin se nanese na površinu i pusti da otapalo isparava. Tako se dobije čvrsti film polianilina debljine od 1 do 200 μm [21] [22]. Polianilin se može koristiti za antikorozivnu zaštitu bakra (Cu) ili srebra (Ag), koji se koriste u mikroelektronici kao vodiči struje ili za zaštitu od elektromagnetskih interferencija. U prisutstvu vlažnog zraka, visokih temperatura i vanjskog napona dolazi do korozije i otapanja bakrenih i srebrnih vodiča npr. na "tiskanim pločicama" (printed circuit board). Prekrivanjem tih vodiča tankim filmom polianilina vrlo dobro se neutralizira njihova degradacija [23].

Antistatička zaštita

Elektrostatički naboj (ESN) i elektrostatičko pražnjenje (ESP) stvaraju ozbiljne probleme u mikroelektroničkoj industriji. Samo u S.A.D-u šteta zbog ESP iznosi preko petnaest milijardi dolara godišnje. Iznos elektrostatičkog napona može iznositi čak do stotinu volti. To je mnogo više od napona na kojima rade čipovi i tranzistori. Elektrostatički naboj privlači čestice prašine iz zraka što uzrokuje kontaminaciju površina elektroničkih elemenata čije površine moraju ostati besprijekorno čiste prilikom proizvodnje. Trend povećanja gustoće integriranih krugova dovodi do smanjivanja površine i debljine aktivnih elemenata što uzrokuje povećanu osjetljivost na negativne ESP efekte [23].

Najtipičniji primjer zaštite od ESP je plastična ambalaža koja služi za transport elektroničkih komponenti, kao naprimjer: čipova, dijelova elektroničkih uređaja itd. U današnje vrijeme površine takvih ambalaža prekrivaju se ionskim vodičima, sistemima punjenim ugljikom ili se površina metalizira. Presvlake od ionskih vodiča imaju malu površinsku vodljivost i osjetljive su na vlažnost zraka. Kod sistema punjenih ugljikom potrebna je velika količina ugljika da se postigne zadovoljavajuća vodljivost čime je otežan proces recikliranja takve ambalaže. Metalne presvlake su najbolje rješenje ali su skupe. Vodljivi polimeri, posebice polianilin, predstavljaju alternativno rješenje zaštite protiv ESP. Njihova je prednost u tome što im se vodljivost može mijenjati, stabilni su za razliku od ionskih vodiča i imaju nisku cijenu proizvodnje. Polianilin se može pomiješati sa termoplastikama i termosmolama što daje smjesu sa izrazito dobrim ESP svojstvima [24] [23].

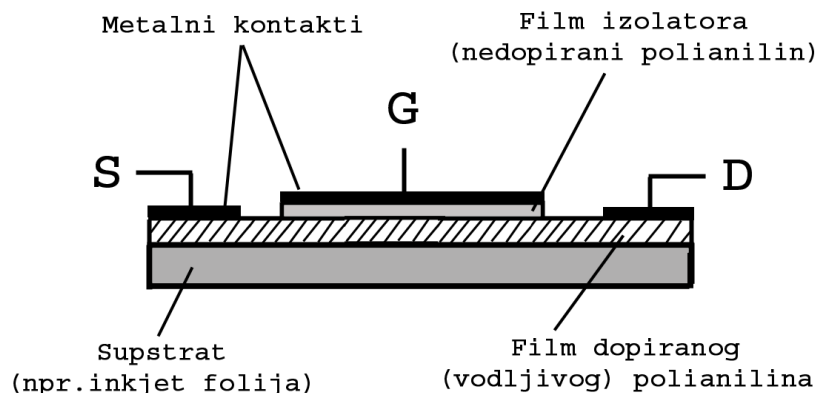
Litografija elektronskim snopom

Litografija je osnovna metoda u proizvodnji čipova jer omogućava gusto "pakiranje" integriranih krugova na silicijski supstrat (wafer). Danas se najčešće koristi fotolitografija, dok se elektronska litografija koristi u izradi maski za fotolitografiju i čipova nove generacije gdje je potrebna još veća gustoća pakiranja integriranih krugova [25]. Kod elektronske litografije dobro fokusirana elektronska zraka direktno "piše" po tzv. resistu, pa nije potrebna maska jer je put elektronske zrake kompjutorski voden. Ovakva metoda omogućuje rezoluciju do desetinke nanometra [26]. Prilikom procesa elektronske litografije dolazi do statičkog nabijanja "resista" što može dovesti do distorzije elektronske zrake a samim time i do pojave grešaka. Za rješavanje tog problema koriste se vodljivi slojevi materijala koji se nalaze iznad ili ispod tzv. resista. Vodljivi polimeri pokazali su se kao dobar materijal za izradu vodljivih slojeva. Polianilin

je bio prvi polimer korišten u tu svrhu [27]. Tanki vodljivi slojevi polianilina nanose se "spin coating-om" otopine emeraldinske baze ili emeraldinske soli. Film emeraldinske baze mora se nakon nanošenja dopirati. Dopiranje se vrši na dva načina, uranjanjem u vodenu otopinu protonske kiseline nekoliko sati (čime se dobija homogeno dopiranje po cijeloj dubini filma), ili se koriste soli ukorporirane u polianilin koje pod utjecajem ultraljubičastog ili elektronskog zračenja djeluju kao dopandi [28]. Kod skenirajućeg elektronskog mikroskopa polianilin se koristi za izradu maski koje omogućuju visoku rezoluciju mikroskopa jer odvede inducirani naboj sa uzorka [23].

Polimerni tranzistori i čipovi

Polimerni čipovi u svojim performansama mnogo su slabiji od čipova načinjenih od Si, Ge ili GaAs. Razlog leži u maloj mobilnosti nosilaca naboja. No, polimerni čipovi zbog niske cijene, fleksibilnosti i jednostavne proizvodnje idealni su za masovnu primjenu u slučajevima gdje nisu potrebne performanse klasičnih čipova. Jedna od zanimljivijih primjena plastičnih čipova leži u "elektroničkim barkodovima", odnosno uporabi u supermarketima gdje bi se ugradnjom čipova u ambalažu proizvoda u jednom mahu putem kompjutera na blagajni mogla očitati ukupna cijena svih proizvoda, što je trenutno riješeno skupljim optičkim čitačima. Za ovu namjenu ne mogu se koristiti klasični čipovi zbog visoke cijene proizvodnje. Od dopiranog polianilina mogu se izraditi i tranzistori sa efektom polja (FET Field-Effect Transistor), točnije rečeno MIP-FET (Metal-Insulator-Polymer FET). Skica takvog tranzistora data je na slici 2.6. Mijenjanjem napona na G (gate) mijenja se iznos struje koja prolazi između S (source) i D (drain).



Slika 2.6: Skica MIP-FET-a, gdje su S-source, D-drain, G-gate

- [1] T. A. Huber, A Literature Survey of Polyaniline, Part 1, Polyaniline as a Radar Absorbing Material, izvor: <http://pubs.drdc-rddc.gc.ca/pubcgi/>
- [2] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Luis, S. C. Gau i A. J. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett., 39 (1977) 1098.
- [3] A. J. Heeger, Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials, Nobel Lecture, 2000.
- [4] G. G. Wallace, P. C. Dastoor, D. L. Officer i C. O. Too, Chem. Innovation, Vol.30, No. 1, (2000) 14-22.
- [5] A. J. Epstein, Electrical conductivity in conjugated polymers, izvor: <http://www-physics.mps.ohio-state.edu/>.
- [6] P. Bastiaansen, Polymer electronics - plastic chips and luminous plastic, izvor: <http://www.research.philips.com>.
- [7] R. Nietski, Ber.11 (1878) 1093.

- [8] Y. Cao, P. Smit i A. J. Heeger, *Synth. Met.* 48 (1992) 91-97.
- [9] A. G. MacDermid, J. C. Chiang i A. F. Richter, *Synth. Met.* 18 (1987) 285-290.
- [10] A. Pud, N. Ogurtsov, A. Korzhenko i G. Sapoval, *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1701-1753.
- [11] Nobel Prize in Chemistry Salutes the Discovery of Conducting Polymers, izvor: <http://www.physicstoday.org/pt/vol-53/iss-12/p19.html>
- [12] E.M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, *Synth. Met.* 13 (1986) 193.
- [13] Alan G. MacDermid, "Synthetic metals": A novel role for organic polymers, Nobel Lecture, 2000.
- [14] Gang Liu, Michael S. Freund, *Macromolecules*, 30 (1997) 5660-5665.
- [15] Conducting polymers as radar absorbing materials, izvor <http://www.nserc.ca/>
- [16] K. T. Tzou, R. V. Gregory, *Synth. Met.* 69 (1995) 109-112
- [17] A. Andreatta, Y. Cao, J. C. Chiang, A. J. Heeger i P. Smith, *Synth. Met.* 26 (1988) 383
- [18] Shi-Jian Su, N. Kuramoto, *Synth. Met.* 108 (2000) 121-126.
- [19] Y. Long, Z. Chen, N. Wang, Z. Zhang i M. Wan, *Physica B*, 325 (2003) 208-213.
- [20] B. Wessling, Organic metals - a new family of materials with a broad scope of application potential, izvor: <http://www2.ormcon.de>
- [21] L. B. Johnson, Polyaniline compounds for protection against corrosion, izvor <http://www.nasatech.com/Briefs/Nov00/MS22647.html>
- [22] D. V. Berry, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 1022
- [23] M. Angelopoulos, Conducting polymers in microelectronics, izvor: <http://www.research.ibm.com>
- [24] V. G. Kulkarni, J. C. Campbell i W. R. Mathew, *Synth. Met.* 57 (1993) 3780.
- [25] L. F. Thompson, C. G. Wilson i M. J. Bowden, *Introduction to Microlithography*, ACS Professional Reference Book, American Chemical Society, Washington DC, 1994.
- [26] J. M. Ryan, A. F. Hoole, i A. N. Broers, *J. Vac. Sci. Technol.* B13, No. 6, (1995) 3035.
- [27] M. Angelopoulos, J. M. Shaw, R. D. Kaplan, i S. Perreault, *J. Vac. Sci. Technol.* B7, No. 6, (1989) 1519.
- [28] M. Angelopoulos, J. M. Shaw, K. L. Lee, W. S. Huang, M. A. Lecorre i M. Tissier, *J. Vac. Sci. Technol.* B7, No. 6, (1991) 3428.