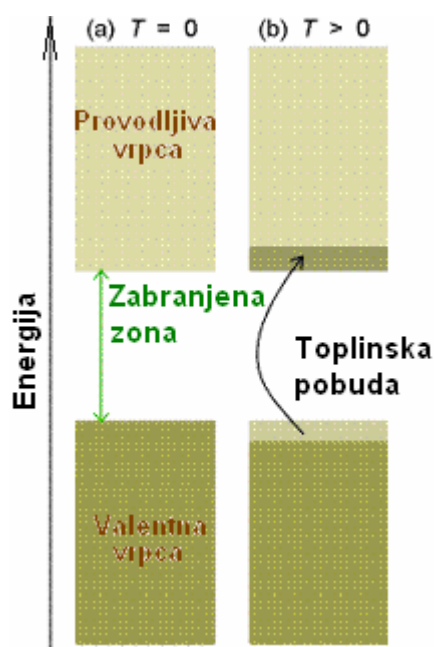


Kemijska veza u poluvodičima

Neke tvari se pri određenim uvjetima ponašaju kao izolatori no promjenimo li uvjete pod kojima se nalaze, počinju se ponašati kao vodiči električne struje, tj. slično kao kovine. Takve tvari zovemo **poluvodiči**:

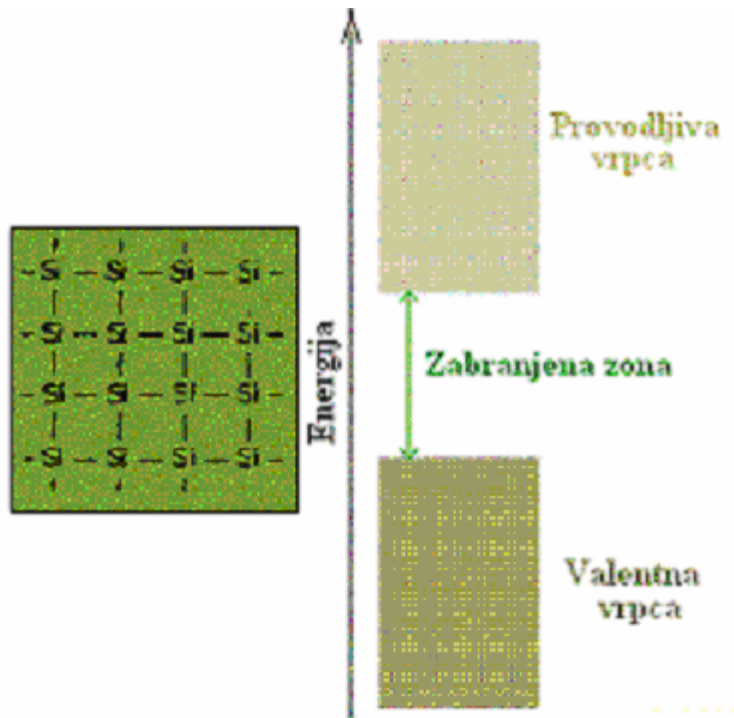
Krutine u kojima valentni elektroni potpuno popunjavaju dostupne molekularne orbitale ne provode električnu struju → takve tvari zovemo **izolatori**. Vrpca popunjena valentnim elektronima je **valentna vrpca**. Podjela na izolatore i poluvodiče ovisi o **veličini razmaka između energijskih razina valentne (popunjene) i provodljive (prazne ili djelomično popunjene) orbitalne vrpce**, kao što je to pokazano na sljedećoj slici.



Kada je prisutno $2N$ elektrona, sve orbitale su **popunjene**. (a) Na 0 K tvar je **izolator**, a (b) na višim temperaturama tvar može postati **poluvodič**.

Porastom temperature raste energija elektrona u valentnoj vrpci pa raste provodljivost uzrokovana toplinski pobuđenim elektronima. Takve tvari zovemo **unutrašnji poluvodiči**. I **fotoni** mogu pobuditi elektrone na prijelaz u vodljivu vrpcu pa govorimo o **fotovodljivost** poluvodiča.

Silicij i germanij **slabo** provode električnu struju jer im je **zabranjena zona široka**.



Shematski prikaz elektronske vrpce čistog silicija. Elektronska konfiguracija Si je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, sva 4 valentna elektrona su uključena u veze i valentna vrpca je popunjena.

Provodljivost poluvodiča može se povećati dodavanjem stranih tvari («nečistoće») koje smanjuju zabranjenu zonu doniranjem elektrona u u provodljivu vrpcu ili uklanjanjem elektrona iz valentne vrpce → vanjski poluvodiči.

Svrha dodavanja (*doping*) nečistoće u poluvodič je povećanje broja slobodnih naboja koji se mogu gibati pod djelovanjem primjenjenog vanjskog električnog potencijala.

Koncentracije onečišćenja su oko 1 ppm.

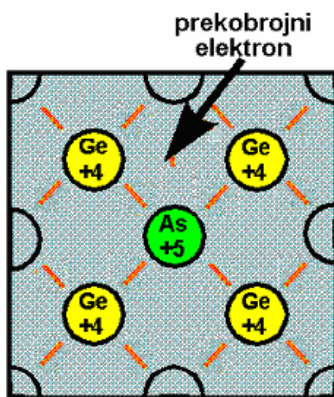
Kad nečistoća povećava broj slobodnih elektrona poluvodič je negativan ili n-vrste.

Kad nečistoća smanjuje broj slobodnih elektrona a uzrokuje stvaranje šupljina, poluvodič je p-vrste.

n-poluvodiči

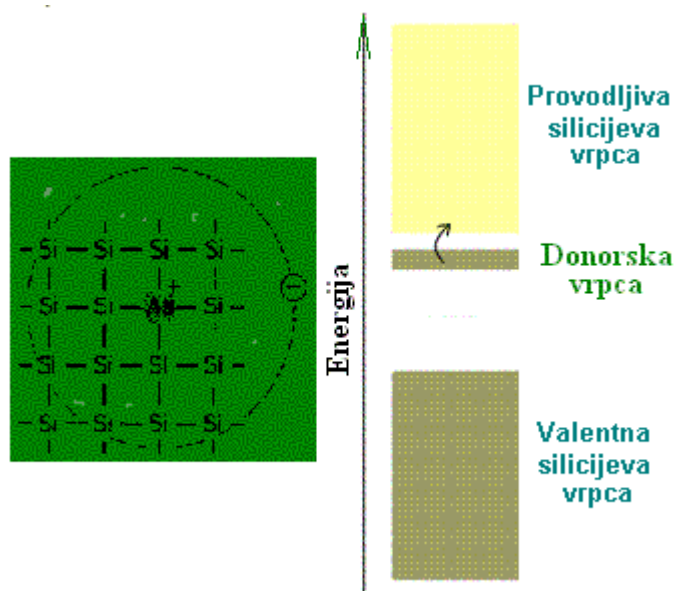
n-vrsta nečistoće ima **5** valentnih elektrona (**pentavalentne nečistoće**: arsen, antimon, bizmut i fosfor), pa peti elektron lako daje (**donira**) u poluvodičku tvar.

Na sljedećoj slici pokazan je učinak dodavanja (dopinga) arsena kao onečišćenja u čisti germanij.



Povećanjem broja slobodnih elektrona povećava se električna provodljivost.

Promotrimo dodavanje arsena u silicij. Elektronska konfiguracija As je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$. **4** valentna elektrona uključena su u veze a **peti** elektron se slobodno giba u kristalnoj rešetci silicija. On lako prelazi u vodljivu vrpca silicija.



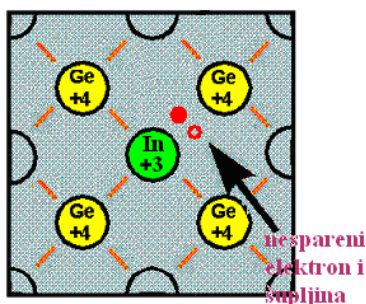
Primjer vanjskog poluvodiča s **donorskom nečistoćom** (As u Si).

Nečistoća s «viškom» elektrona u odnosu na «domaćina» stvara usku (*donorsku*) vrpce koja donira elektrone u provodljivu vrpce i povećava sposobnost poluvodiča da provodi električnu struju

Silicij postaje poluvodič **n**-vrste (n = negativan naboj provoditelja struje).

p-poluvodiči

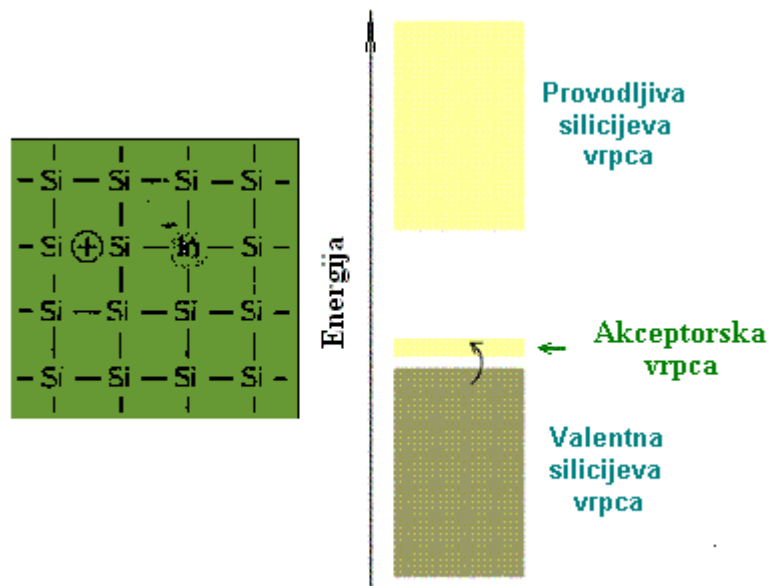
p-vrsta nečistoće ima 3 valentna elektrona (*trovalentne nečistoće*: aluminij, indij i bor), pa joj za stvaranje 4 kovalentne veze s silicijevim atomima nedostaje 1 elektron (u četvrtoj vezi samo je 1 nesparen elektron). Time u kovalentnoj vezi nastaje *šupljina*. Nedostatak jednog valentnog elektrona nastoji nadomjestiti oduzimanjem (primanjem, *akceptiranjem*) elektrona susjednim atomima (Ge) pa je šupljina *pokretljiva*. U takvim poluvodičima većinski provoditelji električne struje su šupljine.



Šupljine su glavni provoditelji električne struje u p-poluvodičima.

Primjer p-poluvodiča je i čisti *silicij* s dodatkom (dopingom) *indija* kao onečišćenja.

Elektronska konfiguracija In je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$. 3 valentna elektrona uključena su u veze sa Si a četvrtu vezu čini samo 1 elektron Si. Nečistoća s «manjkom» elektrona u odnosu na «domaćina» stvori usku (*akceptorsku*) vrpce koja *prima* elektrone iz valentne vrpce.



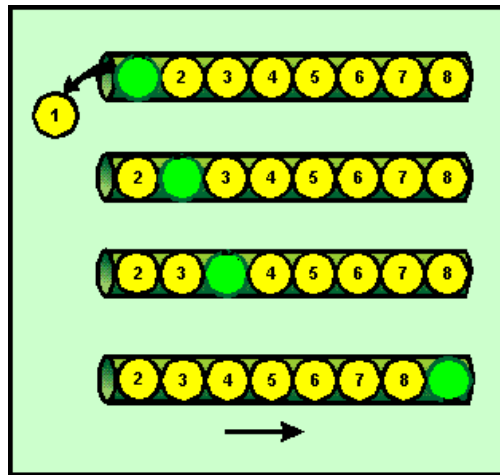
Primjer vanjskog poluvodiča s **akceptorskom nečistoćom** (In u Si).

Indijev atom je negativno nabijen, a u valentnoj vrpci Si nastaju **pozitivno nabijene šupljine**. Nastale šupljine u vrpci su mobilne jer u njih ulaze preostali elektroni, a silicij postaje poluvodič **p**-vrste (p = pozitivan naboj provoditelja električne struje).

Protok električne struje kroz poluvodiče

Ako je poluvodič spojen na izvor električnog napona, elektroni prijelazom iz valencijske vrpce (kovalentna veza) u **vodljivu vrpcu** mogu podržavati protok električne struje. Kada u kovalentnoj vezi nedostaje jedan valentni elektron (**pozitivno** nabijena šupljina) dolazi do lančane reakcije pucanja kovalentne veze na susjednom atomu i popunjavanja šupljine. To u poluvodiču stvara **novu** šupljinu **pomaknutu** u odnosu na prvu šupljinu. Proces provođenja struje predstavlja gibanje šupljine \rightarrow a elektroni koji se gibaju su u **valentnoj vrpci**. **šupljinski protok struje**.,

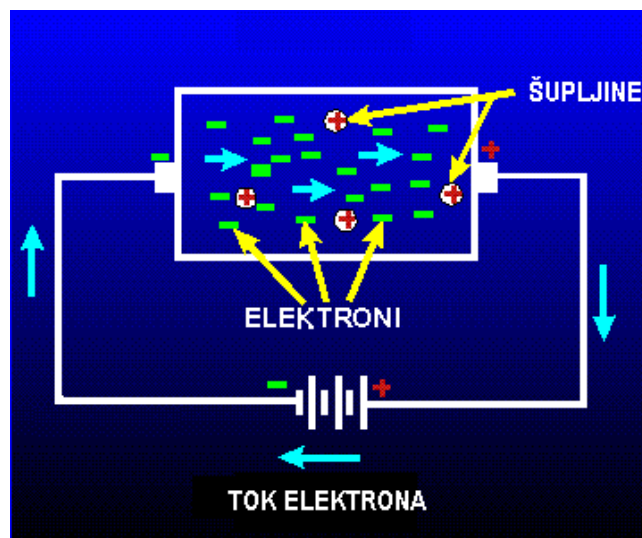
Prihvatljiva analogija za **šupljinski protok** struje je cijev ispunjena lopticama.



Uklanjanjem loptice 1 u cijevi je ostala šupljina . Šupljina je popunjena sljedećom lopticom 2, a šupljina se je pomakla desno. Proces se ponavlja do pomaka potpuno na desni kraj cijevi (→ pokazuje smjer gibanja šupljine) a da su se pri tom loptice pomakle za samo jedno mjesto u lijevo.

*Provođenje električne struje u **n**-poluvodičima*

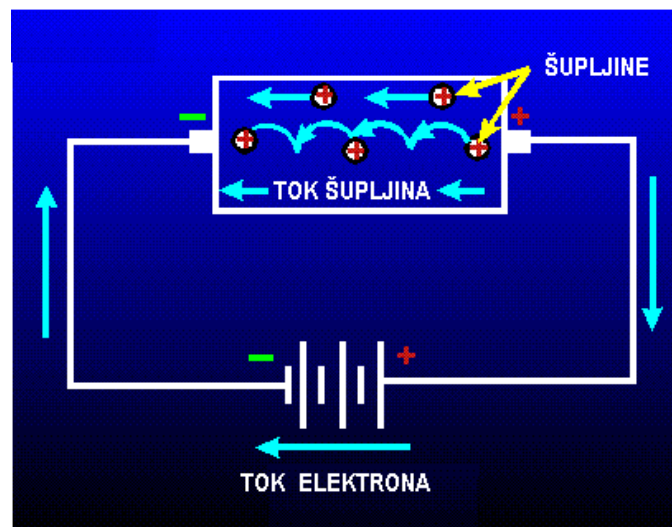
Provođenje električne struje je slično kao u metalnim žicama. *Pozitivni pol baterije će privlačiti slobodne elektrone u provodljivoj vrpici poluvodiča.* Prelaskom jednog elektrona u vanjski strujni krug, elektron s negativnog pola baterije ulazi u poluvodič. Negativno nabijeni slobodni elektroni su *odbijeni negativnim polom* baterije gibaju se prema pozitivnome polu baterije.



Shematski prikaz protoka električne struje u **n**-poluvodiču.

Provođenje električne struje u *p*-poluvodičima

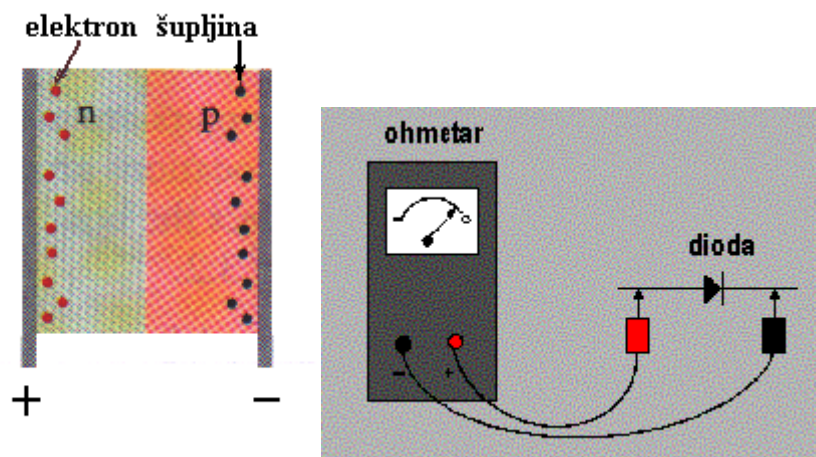
Električnu struju provode **pozitivno nabijene šupljine**. Šupljine se pomiču od pozitivnog prema negativnom polu baterije. Elektroni iz vanjskog strujnog kruga **ulaze** u poluvodič kroz **negativni** pol baterije i popunjavaju najbliže šupljine. Na **pozitivnom** polu elektroni su uklonjeni iz kovalentnih veza stvarajući **nove šupljine**.



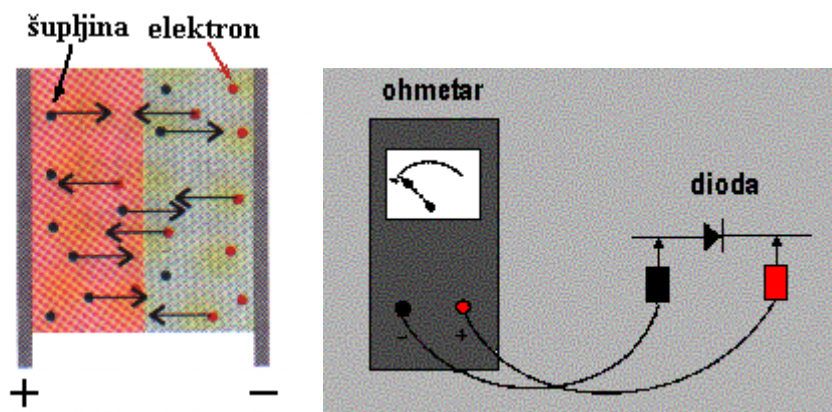
Shematski prikaz protoka električne struje u *p*-poluvodiču.

Povezivanjem p i n poluvodiča dobivaju se elektronske sprave kao što su **diode i tranzistori**.

Primjer:



Negativno nabijena elektroda je spojena na *p*-poluvodič i privlači njegove **pozitivno** nabijene šupljine. Istovremeno elektrone u *n*-poluvodiču privlači pozitivno nabijena elektroda pa električna **struja ne može teći**.



Negativno nabijena elektroda je spojena na **n**-poluvodič i elektroni «bježe» od nje, teku kroz **p**-poluvodič prema pozitivnoj elektrodi. Pozitivno nabijena elektroda je spojena na **p**-poluvodič i odbija pozitivno nabijene šupljine koje se gibaju kroz **n**-poluvodič prema negativno nabijenoj elektrodi. Električna **struja teče** kroz vanjski krug,

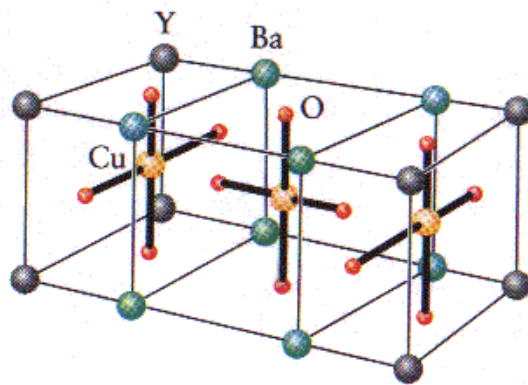
Supravodljivost i supravodiči

Supravodljivost je **nestajanje električnog otpora** u vodičima kada je tvar ohlađena ispod njoj svojstvene **prijelazne temperature** (engl. transition temperature, T_s).

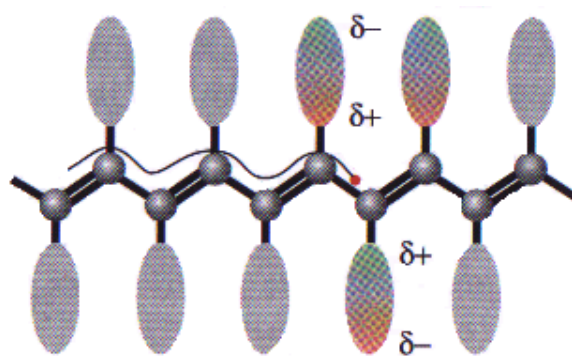
Prvo je opažena (1911. god.) za živu (Hg) na **4 K** \Rightarrow hlađenje tekućim **He** (**10** \$/L). Do 1986. nije pronađena tvar s **$T_s > 23$ K**. 1986. god. proizvedena je keramika s **$T_s = 35$ K**. God 1987/8. proizvedeni su **visokotemperaturni supravodiči** s **$T_s = 125$ K** \Rightarrow hlađenje tekućim **N₂** (**0.2** \$/L). Svjetski rekord u T_c drži keramika sastavljena od žive, talija, barija, kalcija, bakra i kisika, **$T_c = 138$ K**.

Osnovna fizika supravodljivosti razvijena je 1957 (Bardeen, Cooper i Schrieffer – BCS-teorija, Nobelovci). **Elektroni se gibaju u parovima i zbog toga nema električnog otpora.**

Većina visokotemperaturnih supravodiča su čvrsti **oksidi s ploham bakrenih i kisikovih atoma u sendviču između slojeva kationa ili kationskih i oksidnih iona.**

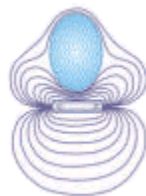


Istraživani su i molekulni supravodiči:



Provodljivi **polimeri** su molekule s **polarizabilnim postranim skupinama**. Elektroni putuju delokaliziranim orbitalama **konjugiranih** sustava.

U **vodiču** pokretni magnet **inducira** električnu struju – tako radi *električni generator*. U supravodiču struja inducirana pokretnim magnetom zrcali njegovo magnetno polje i **odbija magnet** – **Meissnerov učinak**. Takvo ponašanje zovemo **dijamagnetizam** \Rightarrow posljedica je **lebdjenje** magneta iznad supravodiča!





Mali magnet lebdi iznad “visokotemperaturnog” supravodiča hlađenog tekućim dušikom. Kad se magnet približi supravodiču, inducira električnu struju koja stvara suprotstavljeno magnetno polje. Supravodič nema električnog otpora pa inducirana struja neprekidno teče održavajući levitaciju magneta “beskonačno” dugo.

Supravodiči se koriste za izradu *supravodljivih magneta*, a oni se upotrebljavaju u medicinskoj dijagnostici (NMRI), istraživanjima materijala i gradnji snažnih čestičnih akceleratora.