



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Nikol Bebić

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

POLUVODIČI

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović

Zagreb, 2018.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

23. srpnja 2018.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

21. rujna 2018.

Mentor rada: prof. dr. sc. Dubravka Matković-Čalogović

Potpis:

Sadržaj

| | |
|--|------------|
| § SAŽETAK..... | VII |
| § 1. UVOD..... | 1 |
| § 2. PRIKAZ ODABRANE TEME | 3 |
| 2.1. Teorija vrpce | 3 |
| 2.1.1. <i>Objašnjene teorije vrpce uz pomoć teorije molekularskih orbitala</i> | <i>3</i> |
| 2.1.2. <i>Objašnjene teorije vrpce uz pomoć modela slobodnog i gotovo slobodnog elektrona.....</i> | <i>5</i> |
| 2.2. Tipovi poluvodiča | 9 |
| 2.2.1. <i>Intrinzični poluvodiči</i> | <i>9</i> |
| 2.2.2. <i>Ekstrinzični poluvodiči.....</i> | <i>9</i> |
| 2.3. Procesi proizvodnje poluvodičkih materijala | 12 |
| 2.3.1. <i>Proizvodnja pločica poluvodiča.....</i> | <i>12</i> |
| 2.3.2. <i>Obrada pločica poluvodiča.....</i> | <i>15</i> |
| 2.4. Primjena poluvodiča | 16 |
| § 3. LITERATURNI IZVORI..... | XIX |

§ Sažetak

Svojstva poluvodiča najbolje objašnjava teorija vrpce koju je moguće tumačiti preko teorije molekulskih orbitala i modela gotovo slobodnog elektrona. Teorija molekulskih orbitala nastanak valentne i vodljive vrpce objašnjava kao nastanak veznih i protuveznih orbitala dok model gotovo slobodnog elektrona dopuštena energetska stanja računa uz pomoć kvantnog sustava čestice u kutiji s periodičnim potencijalom.

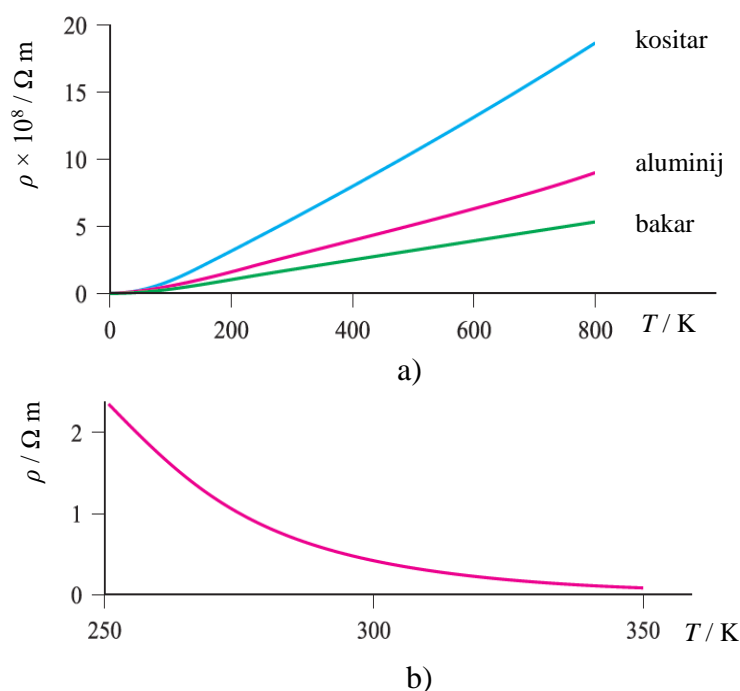
Pored elementarnog silicija koji je primjer intrinzičnih poluvodiča postoje i ekstrinzični poluvodiči. Dva su tipa ekstrinzičnih poluvodiča, n-tip i p-tip. Kod n-tipa poluvodiča za vođenje su odgovorni elektroni, a kod p-tipa to su šupljine.

Silicij se dobiva redukcijom silicijevog dioksida nakon čega ga je potrebno dodatno pročistiti što je moguće napraviti kemijskom depozicijom para. Tako nastali polikristalni silicij najčešće se Czochralskijevim procesom prevodi u monokristalni silicij. Monokristal silicija reže se na tanke pločice (vafere) iz kojih se daljnjim procesima fotolitografije, jetkanja i dopiranja dobivaju čipovi.

Najznačajni izumi današnje moderne tehnologije svoj temelj imaju u poluvodičima. Zbog energetske učinkovitosti LED žarulje iz upotrebe izbacuju halogenske, a fotodiode omogućuju proizvodnju električne energije uz minimalno zagađenje okoliša. Iako je upotreba raznolika, princip je isti i temelji se na p-n spoju poluvodiča. Pridruži li se p-n spoju još jedan sloj poluvodiča, nastat će p-n-p ili n-p-n spoj koji su osnove tranzistora.

§ 1. UVOD

Električna otpornost (ρ) mjera je sposobnosti materijala da se opire vođenju električne struje. Ovisnost električne otpornosti o temperaturi je značajka koja razlikuje vodiče od poluvodiča. Povećanje električne otpornosti povećanjem temperature karakteristika je vodiča, a pad električne otpornosti povećanjem temperature odlikuje poluvodiče (slika 1).



Slika 1. Usporedba ovisnosti električnih otpornosti o temperaturi a) vodiča i b) poluvodiča¹

Kako je tok električne struje posljedica usmjerenog gibanja elektrona u materijalu uzrok ovakvog ponašanja vodiča i poluvodiča valja potražiti u broju elektrona koji mogu pridonijeti vođenju električne struje. Zagrijavanjem vodiča i poluvodiča povećat će se amplituda vibracija atoma u rešetci što će povećati vjerojatnost sudara atoma i elektrona. Vjerojatnost sudara za vodiče će biti veća nego za poluvodiče zbog toga što je broj elektrona koji mogu doprinijeti vođenju električne struje za vodiče veći. Rezultat je smanjenje prosječne brzine kretanja elektrona kroz vodič, tj. povećanje otpornosti. Povećanjem temperature poluvodiča dolazi do povećanja broja elektrona koji mogu sudjelovati u vođenju električne struje ali taj broj je i dalje

dosta manji od onoga za vodiče zbog čega će vjerojatnost sudara s ionima ostati mala, a otpornost će se smanjiti.

Upotreba poluvodiča naglo je porasla nakon što su John Bardeen, Walter Brattain i William Shockley 1947. godine napravili prvi praktičan tranzistor iako ga je prvi osmislio Julius Edgar Lilienfeld 1925. godine.² Danas je život bez poluvodiča teško zamisliv s obzirom da pored čipova za računala i mobitele te njihove zaslone primjenu nalaze i za ekološki povoljno dobivanje električne energije pomoću solarnih ćelija gdje izazov predstavlja sinteza novih materijala u svrhu povećanja efikasnosti proizvodnje električne energije.

O teoriji vrpce kao najopćenitijoj teoriji za opis metalne veze, tipovima poluvodiča, uobičajenim načinima pripreme poluvodičkih materijala i njihovoj upotrebi bit će riječi u sljedećim poglavljima ovog rada.

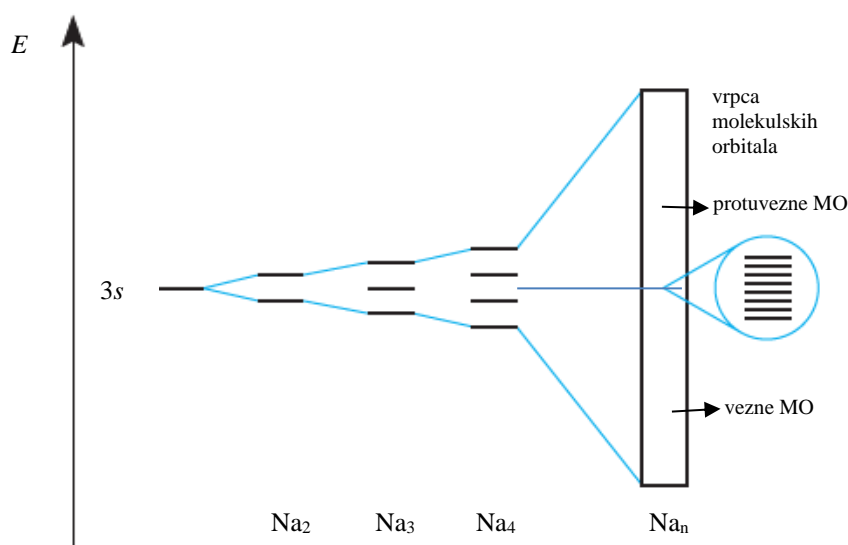
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Teorija vrpce

Teorija koja najbolje opisuje metalnu vezu je teorija vrpce. Dva su načina tumačenja teorije vrpce, jedan je preko molekulskih orbitala, a drugi preko modela gotovo slobodnog elektrona koji je nastao kao unaprjeđenje modela slobodnog elektrona.

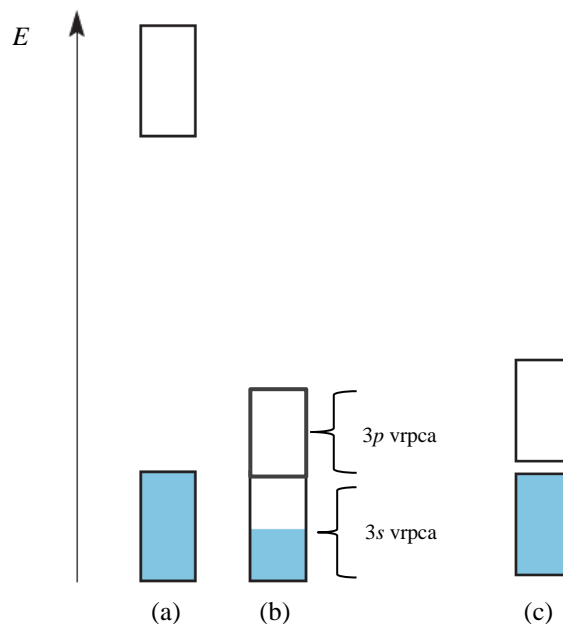
2.1.1. Objašnjene teorije vrpce uz pomoć teorije molekulskih orbitala

Elektronska konfiguracija atoma natrija je $[\text{Ne}] 3s^1$ i iz nje je vidljivo kako natrij ima jedan valentni elektron koji zauzima $3s$ atomsku orbitalu. Linearnom kombinacijom dviju atomskih orbitala nastaju dvije molekulske orbitale, jedva vezna i jedna protuvezna. Isti princip može se upotrijebiti i za n atoma natrija te će se iznositi energija nastalih n molekulskih orbitala vrlo malo razlikovati zbog čega se može reći da je nastala vrpca molekulskih orbitala. Nastale molekulske orbitale delokalizirane su preko cijelog kristala natrija te ih je stoga prikladnije nazvati energetske stanjima (slika 2).



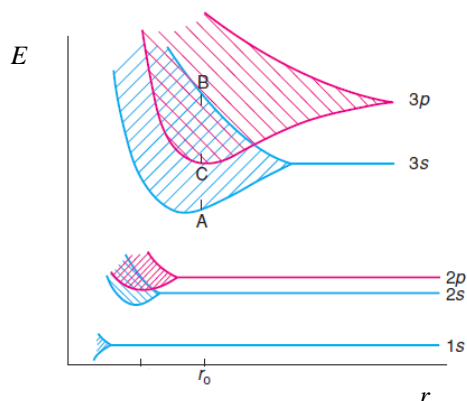
Slika 2. Prikaz nastanka vrpce delokaliziranih molekulskih orbitala natrija. Preuzeto iz ref. 1 i dorađeno.

Popunjena ili polupopunjena vrpca najviše energije zove se valentna vrpca, a vrpca čija je energija nešto veća od valentne vrpce zove se vodljiva vrpca. Struktura i popunjenost valentnih vrpca te iznos energetskog rascjepa između valentne i vodljive vrpce pokazuju razliku između vodiča, poluvodiča i izolatora (slika 3).



Slika 3. Struktura vrpca a) izolatora, b) vodiča i c) poluvodiča. Plavom bojom prikazana su popunjena energetska stanja, a bijelom prazna. Preuzeto iz ref. 1 i doručeno.

Struktura vrpca natrija (slika 4) prikazuje ovisnost širine vrpce o udaljenosti r između susjednih atoma. Pri opaženoj udaljenosti između susjednih atoma natrija (r_0) dolazi do preklapanja polupopunjenih $3s$ i praznih $3p$ atomskih orbitala (područje preklapanja C-B označeno je na slici 4) zbog čega nema energetskog rascjepa između valentne i vodljive vrpce (slika 3. b).



Slika 4. Efekt udaljenosti između susjednih atoma natrija na energetska stanja i vrpce natrija. Područje C – B prikazuje preklapanje 3s i 3p atomskih orbitala.³

Objašnjenje nastanka vrpce kod poluvodiča nešto je drugačije. Silicij ima tetraedarsku strukturu koja se objašnjava nastankom četiri sp^3 hibridne orbitale. Svaka hibridna orbitala preklapa se s hibridnom orbitalom na susjednom atomu silicija i daje dvije molekulske orbitale, veznu i protuveznu, σ i σ^* . Preklapanjem nastalih σ orbitala nastaje σ vrpca (valentna), a preklapanjem σ^* orbitala nastaje σ^* vrpca (vodljiva). Energetski rascjep javlja se kod značajne razlike u energijama valentne i vodljive vrpce. Iznos energetskog rascjepa za poluvodiče najčešće je u rasponu 0,5 – 3,0 eV što ovisi o vrsti poluvodiča dok je za izolatore taj iznos oko 5 eV.

2.1.2. Objasnjene teorije vrpce uz pomoć modela slobodnog i gotovo slobodnog elektrona

Model slobodnog elektrona pretpostavlja potpunu slobodu kretanja valentnih elektrona metala, zanemaruje međusobne interakcije elektrona te interakcije iona i elektrona.

Promatra li se kvantni sustav elektrona mase m_e koji se može gibati u jednoj dimenziji i na koji ne djeluju nikakve sile, tj. vrijednost potencijalne energije je nula, kao rješenje Schrödingerove jednadžbe dobije se valna funkcija:

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (1)$$

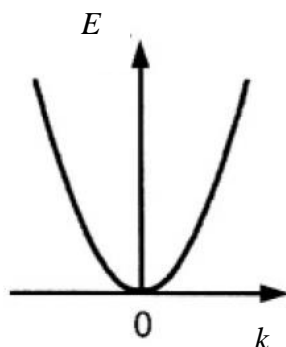
gdje A i B predstavljaju konstante, a valni vektor elektrona, k , opisuje smjer širenja elektrona i definira se kao:

$$k = \frac{p}{\hbar} \quad (2)$$

iz čega se može doći do ovisnosti $E(k)$:

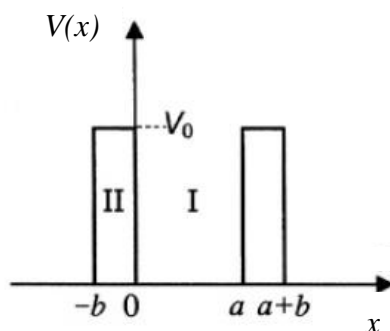
$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (3)$$

Iz ovisnosti energije o valnom vektoru vidljivo je kako odsutnost graničnih uvjeta slobodnim elektronima dopušta poprimanje svih vrijednosti energije koje su veće od nula (slika 5).



Slika 5. Ovisnost dozvoljenih energija slobodnih elektrona o valnom broju pri čemu je potencijalna energija preko cijelog jednodimenzijskog prostora jednaka nuli⁴

Za valentni elektron koji se kreće kroz kristalnu ćeliju potrebno je u obzir uzeti i periodični potencijal iona koji valentni elektron "osjeća". Prema Kronig-Penneyevom modelu razmatra se kretanje elektrona u jednodimenzijskom nizu pravokutnih potencijalnih barijera iznosa V_0 i širine b koje su međusobno odvojene područjima širine a i potencijala nula.



Slika 6. Kronig-Penneyev model elektrona koji se giba u jednoj dimenziji s pravokutnim periodičnim potencijalom. U području I potencijal iznosi 0, dok u području II poprima vrijednost V_0 .⁴

Može se napisati Schrödingerova jednadžba za elektron u području $0 < x < a$ gdje potencijal iznosi nula:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\psi = 0 \quad (4)$$

te za elektron u području $-b < x < 0$ gdje je iznos potencijala V_0 :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0)\psi = 0 \quad (5)$$

Rješenje koje zadovoljava obje Schrödingerove jednačbe je Blochova funkcija:

$$\psi(x) = u(x)e^{-ikx} \quad (6)$$

$u(x)$ ovisi o valnom vektoru k i mijenja se periodično s periodičnošću kristalne ćelije:

$$u(x) = u(x + a) \quad (7)$$

Uvrštavanjem Blochove funkcije u Schrödingerove jednačbe te primjenom graničnih uvjeta kako bi se odredile konstante može se doći do ovisnosti energije valentnih elektrona materijala u periodičnom potencijalu o valnom broju. Ovisnost je izražena preko parametra α :

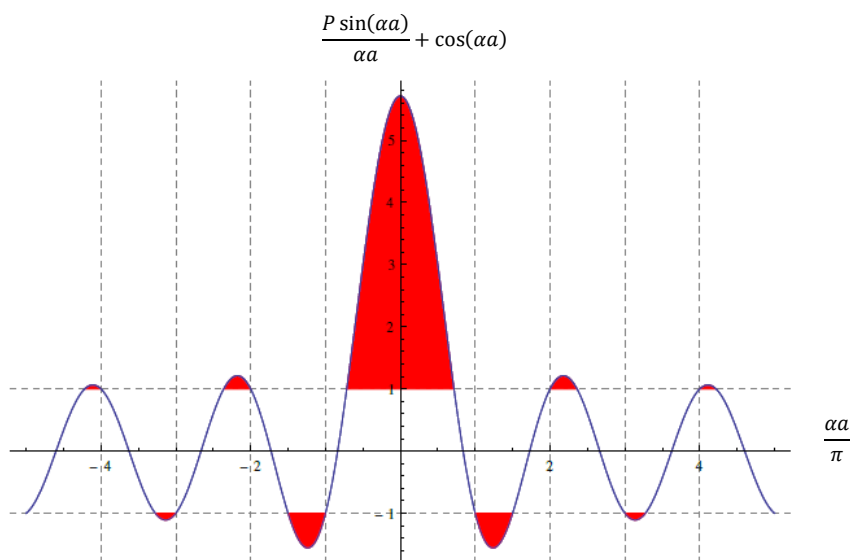
$$\frac{P \sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos(\alpha a) = \cos(ka) \quad (8)$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{2m_e E}}{\hbar} \quad (9)$$

P je mjera jakosti potencijalne barijere i izražava se kao:

$$P = \frac{m_e V_0 b a}{\hbar^2} \quad (10)$$

Rješenja za dopuštene energije moraju zadovoljavati uvjet definiranosti $\cos(ka)$ u intervalu $[-1, 1]$ zbog čega će elektroni koji se kreću u potencijalu koji se periodično mijenja poprimiti samo one energije koje se nalaze u područjima u kojima funkcija poprima vrijednosti od -1 do 1 . Za vrijednosti energije u crveno obojenom području Schrödingerova jednačba ne može se riješiti te se javljaju energetske rascjepi (slika 7).



Slika 7. Ovisnost $E(k)$ prikazana preko ovisnosti

$\frac{P \sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos(\alpha a)$ o αa za $P = \frac{3\pi}{2}$. Crveno obojena područja prikazuju energetske rascjepi.⁵

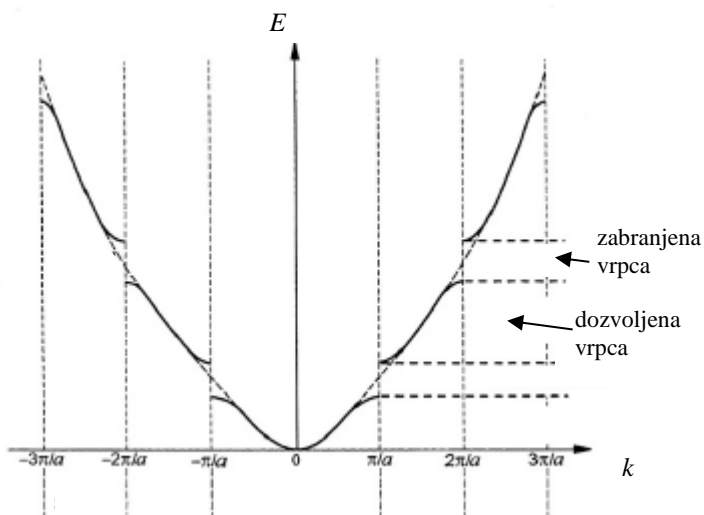
Na granici dozvoljenih i zabranjenih energetskeg vrpca, kada je $\cos(ka) = \pm 1$, a $k = n\pi/a$, dolazi do diskontinuiranosti energije. U slučaju kada $P \rightarrow 0$ (slobodni elektroni), ovisnost $E(k)$ može se izraziti prema izrazu (3). Kako je kosinus perodična funkcija mora vrijediti:

$$\cos(\alpha a) = \cos(ka) \equiv \cos(ka + n2\pi) \quad (n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots) \quad (11)$$

$$\alpha a = ka + n2\pi \quad (12)$$

$$\frac{\sqrt{2m_e E}}{\hbar} = k + \frac{n2\pi}{a} \quad (13)$$

Izraz 13 ukazuje na to da $E(k)$ predstavlja parabolu koja se ponavlja s $n2\pi/a$. Elektroni se u periodičnoj ćeliji ponašaju slično slobodnim česticama osim kada je $k = n\pi/a$ te se javljaju diskontinuiteti (slika 8).



Slika 8. Prikaz modela gotovo slobodnog elektrona. Iscrtkani dijelovi parabole odgovaraju rješenjima modela slobodnog elektrona⁴

2.2. Tipovi poluvodiča

Ovisno o tome jesu li u poluvodičkom materijalu prisutne nečistoće mogu se razlikovati intrinzični i ekstrinzični poluvodiči.

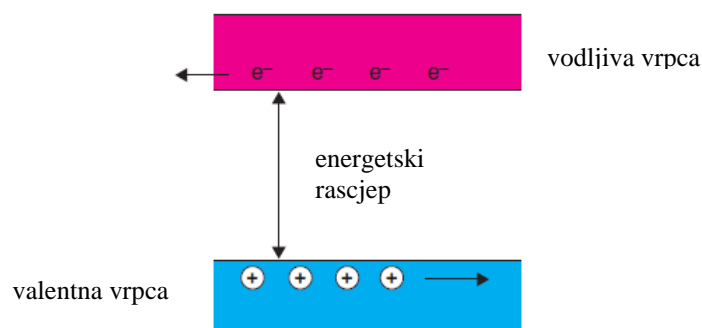
2.2.1. Intrinzični poluvodiči

U intrinzičnim poluvodičima nisu prisutne nečistoće zbog čega će za broj mobilnih elektrona biti odgovorni temperatura i energija rascjepa prema izrazu:

$$n = n_0 \exp(-E / kT) \quad (14)$$

gdje n predstavlja broj mobilnih elektrona, a n_0 ukupan broj elektrona. Energija rascjepa između valentne i vodljive vrpce dana je s E , Boltzmannova konstanta s k , a temperatura je T .

Kod poluvodiča su prisutne dvije vrste nositelja naboja, to su elektroni koji su prešli iz valentne u vodljivu vrpce i šupljine preostale u valentnoj vrpce nakon prelaska elektrona u vodljivu vrpce. Šupljine se kreću u smjeru suprotnom od elektrona. Elektroni preostali u valentnoj vrpce "uskakat" će u šupljine i za sobom ostavljati nove šupljine.



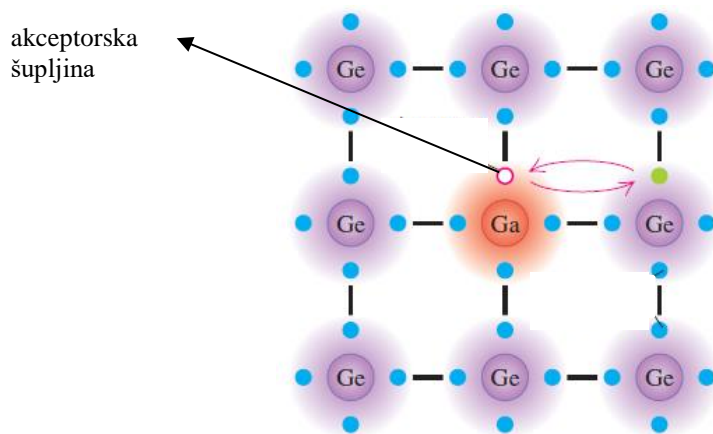
Slika 9. Struktura vrpce intrinzičnih poluvodiča uz označen smjer kretanja šupljina i elektrona³

2.2.2. Ekstrinzični poluvodiči

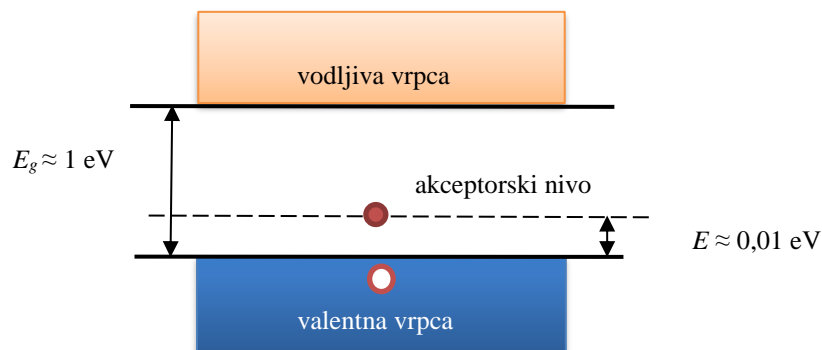
Dopiranje je postupak kontroliranog uvođenja malih količina nečistoća poluvodiču kako bi se povećao broj nositelja naboja. U tom je slučaju broj nositelja naboja neovisan o temperaturi i ovisi samo o vrsti dopanda.

Kod poluvodiča p-tipa, primjerice germanija dopiranog galijem, dolazi do smještanja galija u kristalnu strukturu germanija. Kako galij ima tri valentna elektrona jedna od četiri Ga-Ge veze bit će elektron deficitarna (slika 10) te će zauzimati diskretno energetska stanje u području

energetskog rascjepa. Takvo energetske stanje naziva se akceptorski nivo i nalazi se nešto iznad valentne vrpce (slika 11). Glavni nositelji naboja u ovom tipu poluvodiča su šupljine jer potiču prelazak elektrona iz valentne vrpce u akceptorski nivo.

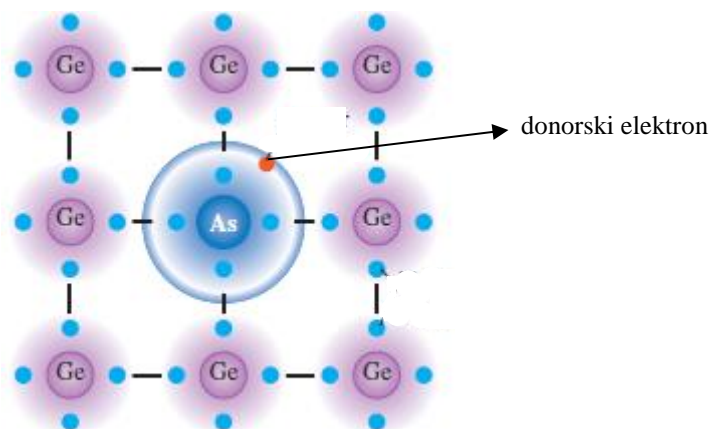


Slika 10. p-tip poluvodiča nastao dopiranjem elementa koji ima četiri valentna elektrona s malom količinom elementa koji ima tri valentna elektrona⁶

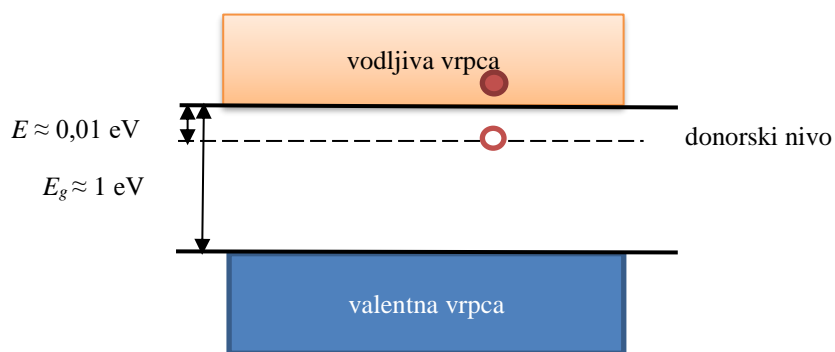


Slika 11. Struktura vrpce p-tipa poluvodiča

Dopira se li se germanij atomima arsena ili nekog drugog elementa 15. skupine elemenata koji imaju pet valentnih elektrona nastat će n-tip poluvodiča (slika 12). Svaki atom arsena uveden u sustav dat će jedan elektron više nego što je potrebno za formiranje četiri Ge-As veze. Dodatni elektroni zauzimat će diskretno energetske stanje u području energetskog rascjepa oko 0,1 eV ispod vodljive vrpce. Takvo diskretno energetske stanje naziva se donorski nivo jer uslijed pobude elektroni iz donorskog nivoa prelaze u vodljivu vrpcu i omogućuju vođenje (slika 13).



Slika 12. n-tip poluvodiča nastao dopiranjem germanija malim količinama arsena⁶



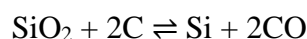
Slika 13. Struktura vrpca poluvodiča n-tipa

2.3. Procesi proizvodnje poluvodičkih materijala

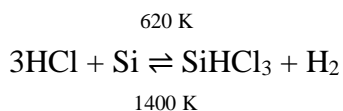
Stupanj kemijske čistoće poluvodiča mora biti visok kako bi njegova očekivana svojstva mogla biti opažena. Proizvodnja poluvodiča stoga je zahtjevan proces te se odvija u više koraka koji se mogu svrstati u proizvodnju pločica (vafera) i njihovu obradu. Proizvodnja pločica poluvodiča sastoji se od dobivanja silicija, rasta monokristala silicija i njegovog rezanja, a obrada se sastoji od fotolitografije, jetkanja i dopiranja.

2.3.1. Proizvodnja pločica poluvodiča

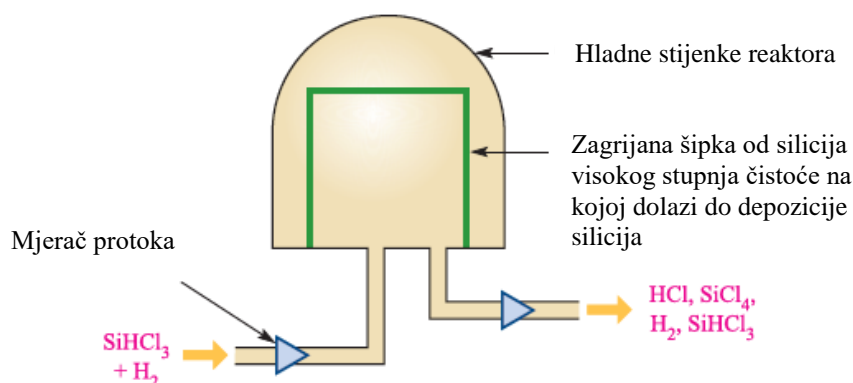
Proces proizvodnje započinje dobivanjem silicija redukcijom silicijevog dioksida ugljikom pri povišenoj temperaturi prema reakciji:



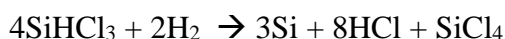
Tako dobiveni silicij suviše je onečišćen te ga je potrebno tretirati kako bi se dobio polikristal silicija visokog stupnja čistoće. Jedna od metoda je kemijska depozicija para (engl. *chemical vapour deposition*, CVD) koja predstavlja proces uniformnog prijenosa hlapljivih prekursora na zagrijanu površinu na kojoj se događa reakcija pri čemu dolazi do depozicije tankog filma produkta. Površina mora biti zagrijana na temperaturu optimalnu za odvijanje reakcije i depoziciju produkta. Hlapljivi prekursor, triklorsilan, dobiva se reakcijom silicija i klorovodične kiseline:



Triklorsilan i vodik uvode se u reaktor gdje dolaze u kontakt sa zagrijanom površinom šipke koja je u ovom slučaju napravljena od silicija visokog stupnja čistoće te dolazi do depozicije pri 1400 K (slika 14).

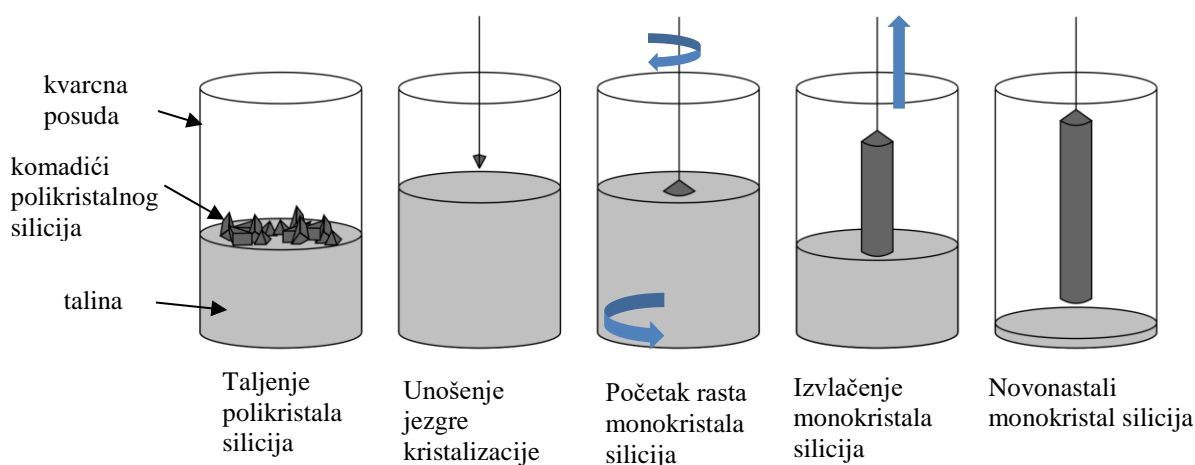
Slika 14. Shematski prikaz reaktora za kemijsku depoziciju para¹

Stijenke reakcijske komore se hlade kako na njima ne bi došlo do depozicije. Kao nusprodukt reakcije nastaje tetraklorsilan koji se djelomično utroši u reakciji s vodikom pri čemu nastaje triklorsilan, a ostatak se s drugim plinovima (HCl , H_2 , SiHCl_3) odvodi iz komore:



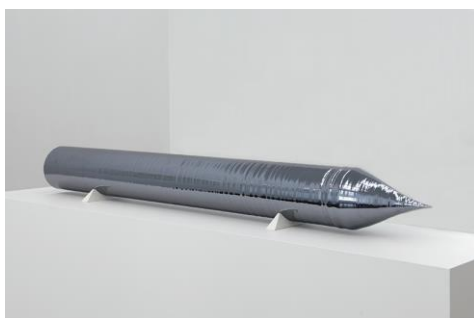
Konstrukcija reaktora i pronalazak pogodnih molekulskih prekursora ključni su parametri za uspješnu proizvodnju tankih filmova poluvodičkih materijala kemijskom depozicijom para.

Tako dobiveni polikristalni silicij se Czochralskijevim procesom prevodi u monokristal silicija. Komadići polikristalnog silicija stave se u kvarcnu posudu te se sve u vakuumu zagrijava pri temperaturi od 1687 K. Nakon što je sav silicij rastaljen kao jezgra kristalizacije doda se monokristal silicija (engl. *seed crystal*) koji se izvlači i rotira u suprotnom smjeru od posude s talinom kako bi se nečistoće u novonastalom monokristalu jednoliko raspodijelile (slika 15). Tako dobiven monokristal silicija cilindričnog je oblika, uobičajene duljine 1 - 2 m, a promjera 20 - 40 cm (slika 16).

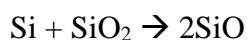


Slika 15. Shematski prikaz dobivanja monokristala silicija Czoehraliskijevim procesom.

Preuzeto iz ref. 7 i doradeno.

Slika 16. Monokristal silicija dobiven Czoehraliskijevim procesom⁸

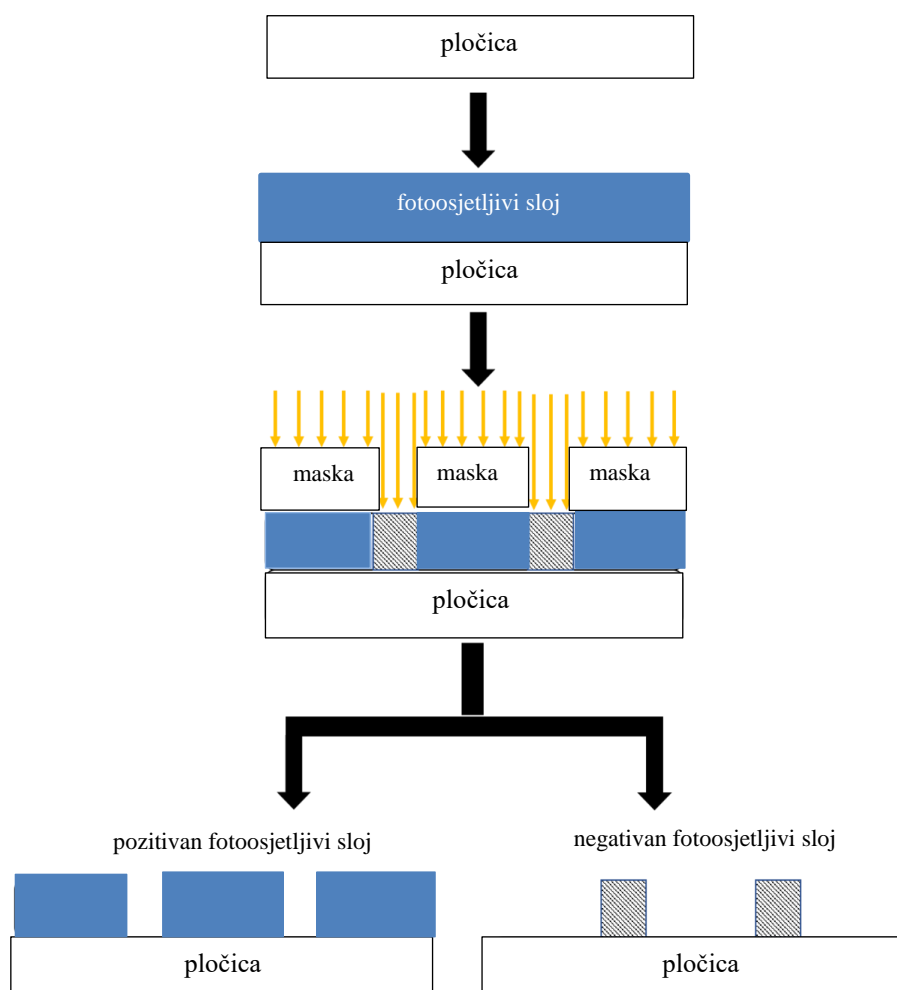
Monokristali proizvedeni Czoehraliskijevim procesom sadrže približno 10^{18} atoma kisika po kubičnom centimetru što je posljedica reakcije silicija i kvarcne posude:



Uklanjanje plinovitog silicijevog oksida kroz reaktor provodi se uz propuštanje argona. Prisutnost atoma kisika pridonosi čvrstoći monokristala silicija i ne predstavlja problem sve dok broj atoma kisika ne prelazi 10^{18} cm^{-3} . Nastali monokristal silicija reže se na tanke pločice koji se ovisno o namjeni dalje obrađuju.

2.3.2. Obrada pločica poluvodiča

Za prijenos dizajna strujnog kruga na pločice u procesu fotolitografije koristi se fotomaska (engl. *photomask*). Dizajn se otisne na nezaštićenom dijelu fotoosjetljivog sloja prethodno nanešenog na pločicu. Fotoosjetljivi sloj mijenja fizikalna svojstva pod utjecajem elektromagnetnog zračenja (najčešće se koristi UV zračenje) te ga je, ovisno o tome je li pozitivan ili negativan, lakše ili teže ukloniti.



Slika 17. Shematski prikaz fotolitografije. Pod izrazom „pločica“ podrazumijeva se pločica (vafer) poluvodiča. Preuzeto iz ref. 9 i doručeno.

Selektivno uklanjanje fotoosjetljivog sloja omogućuje kemijsko ili fizikalno jetkanje (engl. *etching*). Dopiranje se radi tehnikom implantacije iona ili difuzijom.¹⁰

2.4. Primjena poluvodiča

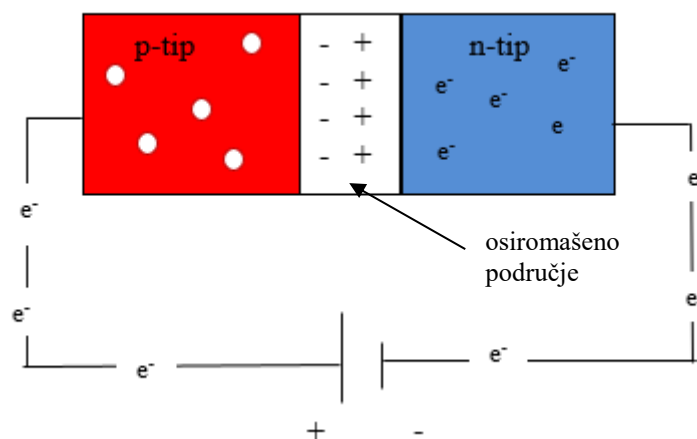
Fermi-Diracova raspodjela računa vjerojatnost da će fermion, u ovom slučaju elektron, zaposjesti stanje energije E pri danoj temperaturi i dana je izrazom:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} \quad (15)$$

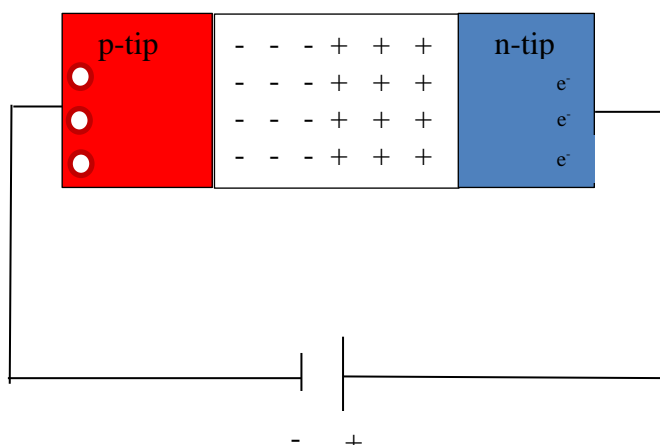
Energetski nivo čija je vjerojatnost popunjenosti pri određenoj apsolutnoj temperaturi T jednaka 50% zove se Fermijev nivo i dan je s E_F . k predstavlja Boltzmannovu konstantu. Fermijev nivo za vodiče jednak je pri svim temperaturama dok za poluvodiče ovisi o temperaturi.

Razlika u energiji Fermijevog nivoa p-tipa i n-tipa poluvodiča na mjestu gdje se različito dopirani poluvodiči spajaju osnova je elektroničke industrije. p-n spoj moguće je napraviti depozicijom materijala n-tipa na materijal p-tipa. Prije nego dođu u kontakt poluvodiči p-tipa i n-tipa su električki neutralni. Na mjestu gdje se p-tip i n-tip poluvodiča spajaju javlja se koncentracijski gradijent nositelja naboja zbog razlike u energiji Fermijevog nivoa n-tipa i p-tipa poluvodiča, tj. u neposrednoj blizini spoja dolazi do prelaska elektrona iz n-tipa poluvodiča u šupljine p-tipa poluvodiča čime mali dio poluvodiča p-tipa postaje negativno nabijen, a mali dio poluvodiča n-tipa pozitivno nabijen. Nastaje usko osiromašeno područje oko p-n spoja poluvodiča gdje nema nositelja naboja. Dolazi do generiranja električnog polja čiji smjer je od pozitivnog dijela n-tipa prema negativnom dijelu p-tipa poluvodiča. Spoji li se n-tip poluvodiča na negativan pol baterije, a p-tip poluvodiča na pozitivan pol baterije, elektroni n-tipa poluvodiča moći će prevladati energetska barijeru u osiromašenom području te će poteći struja (slika 18). Kada se p-tip poluvodiča spoji na negativan pol baterije, a n-tip poluvodiča na pozitivan pol baterije, nositelji naboja će zbog primjenjenog napona biti privučeni prema krajevima poluvodiča zbog čega će doći do širenja osiromašenog područja i strujnim krugom će teći zanemarivo mala struja (slika 19).

Mijenjanjem materijala poluvodiča i kontroliranim uvođenjem nečistoća moguće je dobiti p-n spojeve za svakojake primjene. p-n spojevi temelj su dioda. LED ili svjetleća dioda (engl. *light emitting diode*) koristi se za rasvjetu, televizijske i mobilne zaslone. Materijali koji se najčešće koriste su $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ i $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. U primjeni su sve češće i organske svjetleće diode čiji su poluvodiči organski materijali.



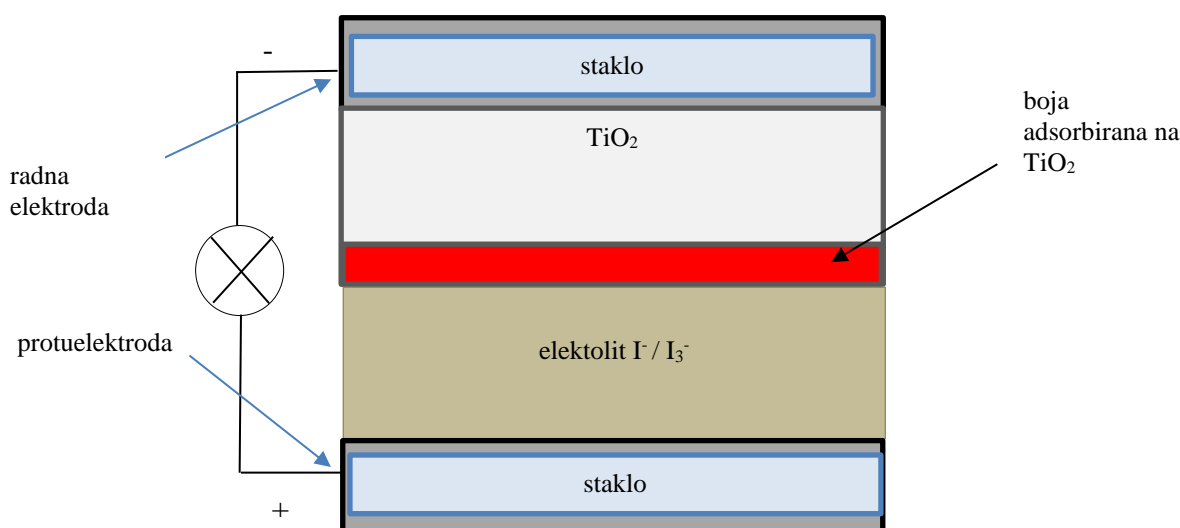
Slika 18. p-n spoj kojim teče električna struja. + označava pozitivne ione, a – negativne ione. Bijeli krug oznaka je šupljine, a e^- mobilnih elektrona.



Slika 19. p-n spoj kojim teče zanemarivo mala struja. Šupljine su privučene negativnom polu baterije, a elektroni pozitivnom polu baterije. Osiromašeno područje se proširilo.

Svoju primjenu, ponajprije kod solarnih ćelija, našle su i fotodiode. Solarne ćelije su električni uređaji koji fotonaponskim efektom energiju svjetlosti pretvaraju u električnu energiju. Nakon što foton odgovarajuće valne duljine pogodi par elektron-šupljina u osiromašenom području p-tipa poluvodiča dolazi do njihovog razdvajanja i elektron biva privučen od pozitivno nabijenog dijela n-tipa poluvodiča. Time u n-tipu poluvodiča dolazi do nakupljanja elektrona, a u p-tipu poluvodiča do nakupljanja šupljina te, ako je solarna ćelija spojena na trošilo, strujnim krugom teče struja. Pored silicija koji je u početku solarnih ćelija bio nezamjenjiv, sve češće u upotrebi su bojom senzibilizirane solarne ćelije (engl. *dye-sensitized solar cells*). Takve solarne ćelije

građene su od poluvodiča sa širokim energetske rascjepom, primjerice nanokristala TiO_2 na čiju je površinu preko karboksilnih skupina vezana anorganska boja bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilato)bis(izotiocijanato)rutenij(II) (komercijalni naziv *N3*) koja je odgovorna za apsorpciju fotona. Boja apsorpcijom fotona prelazi u pobuđeno stanje nakon čega se pobuđeni elektron "ubrizgava" u vodljivu vrpcu titanijeva dioksida što Ru(II) prevodi u Ru(III). U redoks reakciji jodidnih iona s Ru(III) nastaje Ru(II) i trijodidni ioni. Trijodidni ioni brzo difundiraju prema protuelektrodi, a elektroni ubrizgani u vodljivu vrpcu putuju prema radnoj elektrodi nakon koje vanjskim strujnim krugom dolaze do protuelektrode gdje redukcijom trijodidnih iona regeneriraju jodidne ione.¹



Slika 20. Shematski prikaz bojom senzibilizirane solarne ćelije. Sivi sloj oko stakla je transparentni vodljivi oksid (engl. *transparent conducting oxide*, TCO)

p-n-p ili n-p-n spojevi poluvodiča temeljne su komponente tranzistora koji su pak temelj razvoja moderne tehnologije. Veliki izazov kod proizvodnje čipova je na što manji prostor smjestiti što više tranzistora.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 4th edition, Pearson Education Limited, Edinburgh, 2012
2. <https://en.wikipedia.org/wiki/Transistor> (datum pristupa 8. lipnja 2018.)
3. A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Chichester, 2014
4. B. G. Yacobi, *Semiconductor Materials*, Kluwer Academic Publishers, New York, 2013
5. http://physweb.bgu.ac.il/COURSES/Physics3A/16A_EE/Solutions/ClassWeek13.pdf (datum pristupa 18. srpnja 2018.)
6. H. D. Young, R. A. Freedman, *Sears and Zemansky's University Physics*, 13th edition, Addison-Wesley, San Francisco, 2012
7. https://pt.wikipedia.org/wiki/Processo_de_Czochralski (datum pristupa 13. srpnja 2018.)
8. http://www.maartenvandeneynde.com/?rd_project=755&lang=en (datum pristupa 13. srpnja 2018.)
9. <https://en.wikipedia.org/wiki/Photoresist> (datum pristupa 14. srpnja 2018.)
10. www.iue.tuwien.ac.at/phd/hollauer/node6.html (datum pristupa 14. srpnja 2018.)