

## Condensed matter physics II -- semiconductors

### 1. Introduction

1931, Wolfgang Pauli → Rudolf Peierls:

*"Ueber Halbleiter sollte man nicht arbeiten, das ist eine Schweinerei, wer weiss, ob es überhaupt Halbleiter gibt."*

*"One shouldn't work on semiconductors, that is a filthy mess; who knows whether any semiconductors exist."*

!!! 1947, Bardeen, Brattain, Shockley: transistor.

Usual definition of a semiconductor:

- specific resistivity  $\sim (10^{-3} - 10^8) \Omega\text{cm}$ , dropping with increasing temperature,
- "gap" in the electron bandstructure ( $E_g$ ), forbidden energies) of  $(0 - \sim 4) \text{ eV}$ .

Problems of the resistivity/conductivity:

- temperature dependence
- impurities („doping“),
- defects („bad metals“),
- ...

Problems of the gap value:

- ill-defined upper limit (e.g., semiconducting diamond with  $E_g \sim 6 \text{ eV}$ ),
- ill-defined  $E_g$ , the bandstructure can be merely a rough approximation of the electronic structure ("states within the forbidden gap").

## Elemental semiconductors

Column IV in the periodic table (4 valence electrons in isolated atom, diamond structure):

C

Si

Ge

$\alpha$ -Sn (gray tin) – semimetal,  $E_g = 0$

(„Chemical“) variant of the periodic table:

Interactive, e.g. (identification of erroneous statements should be rather easy), cf. with information from different sources/languages.

## Křemík

Zdroj: <http://www.tabulka.cz/prvky/ukaz.asp?id=14>

název	Křemík
latinsky	Silicium
anglicky	Silicon
francouzsky	Silicium
německy	Silicium
značka	Si
protonové číslo	14

relativní atomová hmotnost	28,0855
Paulingova elektronegativita	1,9
elektronová konfigurace	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup> 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>
teplota tání	1687 K, 1414°C
teplota varu	3173 K, 2900°C
skupina	14 (IV.A)
perioda	3
skupenství (při 20°C)	pevné
oxidační čísla ve sloučeninách	-4, +2, +4

## Objevitel

**Rok objevu**   **Objevitel**

1824      Jöns Jakob Berzelius (1779-1848)

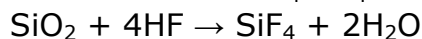
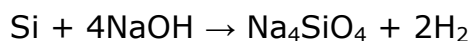
## Výskyt

Křemík je po [kyslíku](#) druhým nejrozšířenějším prvkem na Zemi, ale vyskytuje se pouze ve sloučeninách (např. křemičitany, hlinitokřemičitany). Vyskytuje se v živých organizmech, a proto je to také biogenní prvek. Např. přesličky obsahují **křemen** (SiO<sub>2</sub> - oxid křemičitý) a **křemičité kyseliny** ve svých buněčných stěnách.

## Vlastnosti

Je to modrošedý a krystalický polokov, který má částečně kovový lesk a jehož struktura je velmi podobná diamantu. Základem molekuly křemíku je čtyřstěn SiO<sub>4</sub>, který se může spojit do řetězců, cyklů, vrstev a do 3D struktury. Vazba křemík - [kyslík](#) je velmi pevná, a proto jsou jeho kyslíkaté sloučeniny hodně stálé a tudíž hodně rozšířené.

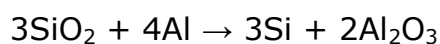
Tvrký a křehký křemík je za normálních podmínek velmi málo reaktivní a odolává působení vzdušného [kyslíku](#) i vody, protože se jeho povrch pokrývá velmi tenkou vrstvičkou **oxidu křemičitého** (SiO<sub>2</sub>). Velmi dobře také odolává roztokům kyselin (kromě **HNO<sub>3</sub>** a **HF**), ale snadno se rozpouští v horkých vodných roztocích alkalických hydroxidů:



Je to velice dobrý polovodič a s ostatními prvky se slučuje až za vysokých teplot.

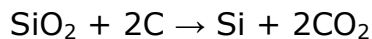
## Laboratorní příprava

Reakcí **křemene** a [hliníku](#) - tzv. **aluminotermií** (viz. informace o [hliníku](#)):



## ***Průmyslová výroba***

Křemík se průmyslově vyrábí v elektrické obloukové peci redukcí **křemene** velmi čistým koksem za přítomnosti [železa](#) jako katalyzátoru:



## ***Použití***

Samotný křemík se využívá k výrobě polovodičových součástek (diody, tranzistory). Dále se také přidává do různých slitin (např. **ferosilicium** - křemík a [železo](#)). Ve sloučeninách (**křemen**) se potom používá hlavně ve stavebnictví jako písek a při výrobě skla a porcelánu.

## ***Sloučeniny***

### 1. bezkyslíkaté sloučeniny

**SiC** - karbid křemíku

velmi tvrdá látka, která se používá jako brusný materiál

**SiCl<sub>4</sub>** - chlorid křemičitý

meziprodukt při výrobě polovodičového křemíku

**silicidy** - např. **Mg<sub>2</sub>Si**

**silany** - např. **monosilan** (SiH<sub>4</sub>), **disilan** (Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)

obecný vzorec Si<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>; bezbarvé plyny nebo kapaliny, jejichž stálost klesá s délkou řetězce

### 2. kyslíkaté sloučeniny

#### a) oxidy

**SiO<sub>2</sub>** - oxid křemičitý

velmi pevná látka, která má vysoký bod tání; v přírodě se vyskytuje jako **křemen** - barevné odrůdy: **ametyst** (fialový), **záhněda** (hnědá), **citrín** (žlutý), **růženín** (růžový), **křišťál** (bezbarvý), **opál** (amorfní - SiO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O)

#### b) kyseliny

**H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>** - kyselina dihydrogenkřemičitá

málo stálá

**H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>** - kyselina tetrahydrogenkřemičitá

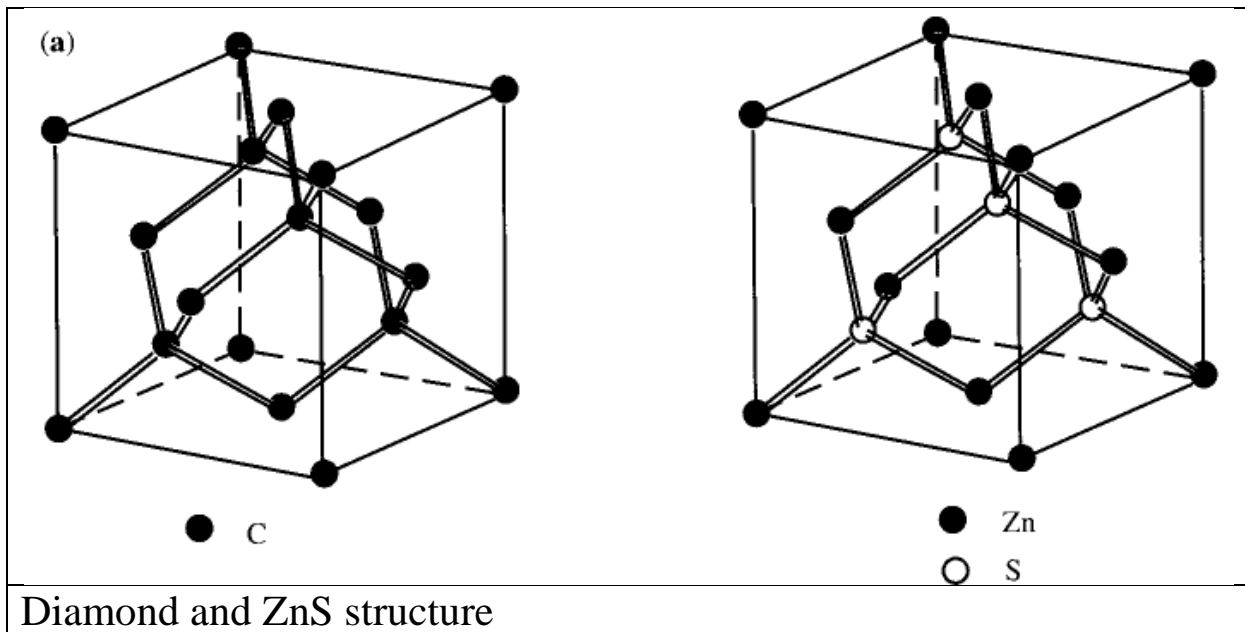
málo stálá

---

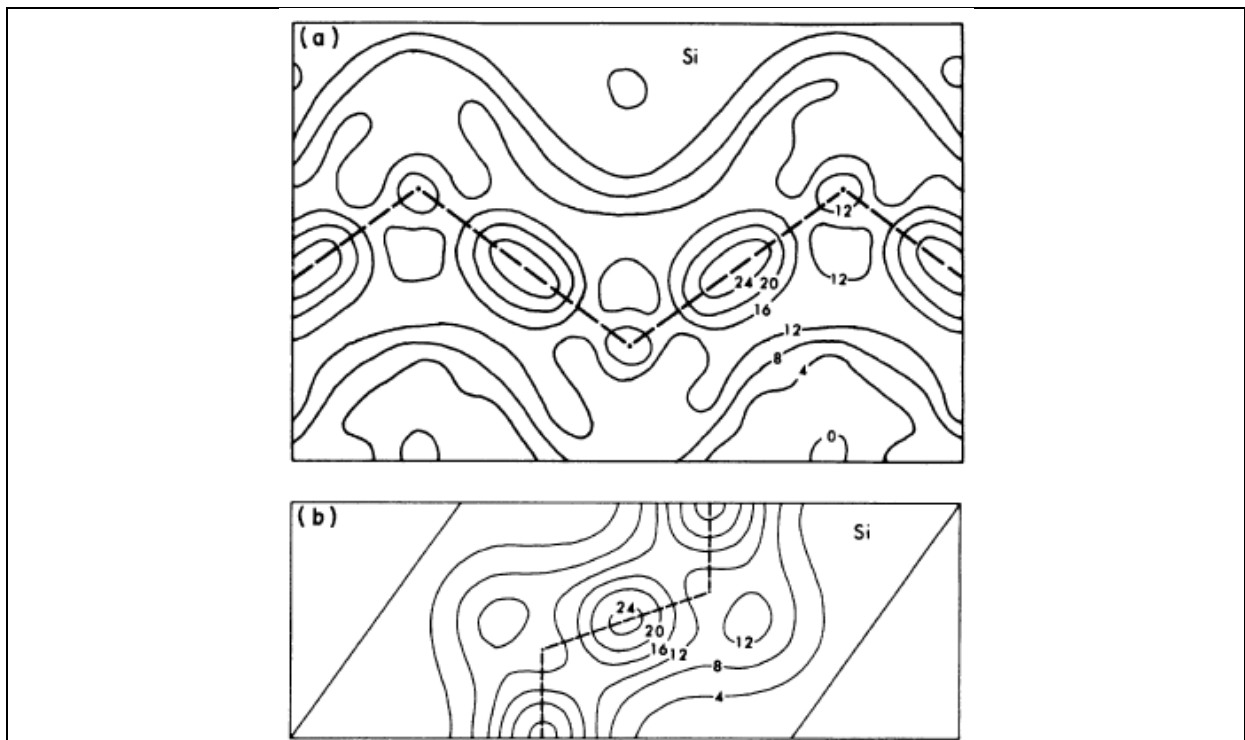
Copyright © 1998-2013 Jan Straka ([straka@tabulka.cz](mailto:straka@tabulka.cz))

Všechna práva vyhrazena.

Structures of high symmetry:



Electron density:



Density of valence electrons in Si. (a) Measured, Yang and Coppens, SSC (1974). (b) Calculated, nonlocal pseudopotential, Chelikowsky and Cohen, PRB (1976).

# Precise measurements of X-ray scattering:

Solid State Communications, Vol. 15, pp. 1555–1559, 1974.

Pergamon Press. Printed in Great Britain

## ON THE EXPERIMENTAL ELECTRON DISTRIBUTION IN SILICON

Y.W. Yang and P. Coppens\*

Chemistry Department, State University of New York at Buffalo, Buffalo, New York 14214, U.S.A.

(Received 8 August 1974 by A.G. Chynoweth)

Very accurate experimental measurements on silicon are used to calculate the valence density and the bonding deformation density in the silicon crystal. Comparison with a pseudo-potential calculation density shows good agreement for the height, but an appreciable discrepancy for the shape of the bond maximum. The discrepancy is far beyond the estimated standard deviations in the experimental density functions. Cross sections perpendicular to the Si–Si bond confirm its cylindrical symmetry.

### 2. COMPILATION OF THE STRUCTURE FACTOR LIST

The room temperature  $\text{MoK}\alpha$  values of Aldred and Hart<sup>5</sup> were complemented with four additional  $\text{MoK}\alpha$  measurements reported by Kato and coworkers.<sup>3</sup> The weak “forbidden” 442 reflection has only been measured with  $\text{CuK}\alpha$  radiation.<sup>8</sup> As the anomalous dispersion contribution is essentially zero for this reflection, no complications arise from the mixing of measurements at different wavelengths. The full set is listed in Table 1. Estimated standard deviations (column 2) are typically 0.1 per cent of the value of  $F$ , and represent an order of magnitude improvement in accuracy in comparison with conventional diffraction experiments. All measurements were made on an absolute scale.

$$\rho_{\text{valence}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} [F_{\text{obs}}(\mathbf{H}) - F_{\text{core}}(\mathbf{H})] \exp(-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}) \quad (1)$$

and

$$\rho_{\text{deformation}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} [F_{\text{obs}}(\mathbf{H}) - F_{\text{spherical atom}}(\mathbf{H})] \times \exp(-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r})$$

where  $\mathbf{H}$  and  $\mathbf{r}$  are the reciprocal lattice vector and a vector in crystal space respectively, and  $V$  is the volume of the unit cell.

Table 1. Experimental structure factors\*  
(room temperature, per primitive cell)

$h\ k\ l$	$F_{\text{exp}}(\sigma(F))$	$\sin \theta/\lambda$	
0 0 0	(28.00)		
1 1 1	-15.134 (1)	0.159	a
2 2 0	-16.960 (12)	0.260	a
3 1 1	-10.988 (10)	0.305	a
2 2 2	0.338 (10)	0.319	a
4 0 0	-14.154 (20)	0.368	a
3 3 1	9.634 (10)	0.401	a
4 2 2	12.416 (18)	0.451	a
3 3 3	8.296 (10)	0.478	a
5 1 1	8.307 (10)	0.478	a
4 4 0	10.824 (8)	0.521	a
5 3 1	7.352 (102)	0.545	b
4 4 2	0.0088 (5) <sup>†</sup>	0.552	c
6 2 0	9.420 (131)	0.582	b
5 3 3	-6.348 (88)	0.604	b
4 4 4	-8.402 (10)	0.638	a
5 5 1	-5.797 (81)	0.658	b
6 4 2	-7.464 (14)	0.689	a
6 6 0	-5.974 (14)	0.781	a
5 5 5	4.050 (10)	0.797	a
8 4 4	4.420 (12)	0.902	a
8 8 0	3.178 (16)	1.042	a

<sup>a</sup> Reference 5.

<sup>b</sup> Reference 3.

<sup>c</sup> Reference 8.

\* Signs as calculated, except for (222) and (442) which are as given in references 7 and 8.

<sup>†</sup> The amplitude of this reflection is so small, that a change in its sign does not affect the difference maps.

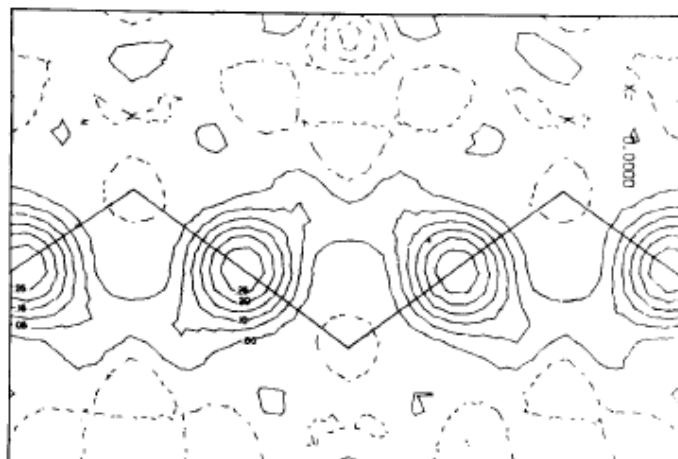


FIG. 3. The deformation density in the plane of the Si-Si bonds. Contours at  $0.05 e \text{ \AA}^{-3}$ . Negative contours broken.

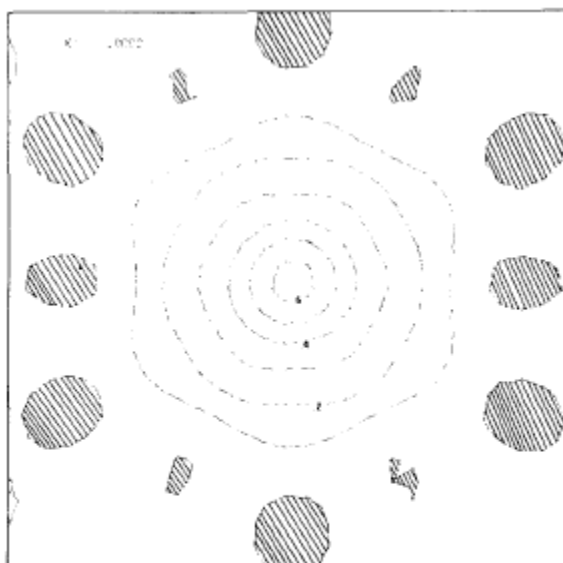


FIG. 4. The valence density in a section perpendicular to the Si-Si bond through its midpoint. Contours at  $0.1 e \text{ \AA}^{-3}$ . Negative areas cross-hatched.

(1) Both experimental and theoretical valence maps, show a maximum at the midpoint of the bond, while valence densities in first-row atom bonds tend to peak at the atomic positions.<sup>19</sup> The difference is compatible with the larger radius of the  $M$  shell radial maximum.

(2) The heights of the bond maxima in experimental and theoretical maps are almost exactly equal

( $0.69$  and  $0.65 e \text{ \AA}^{-3}$  respectively).

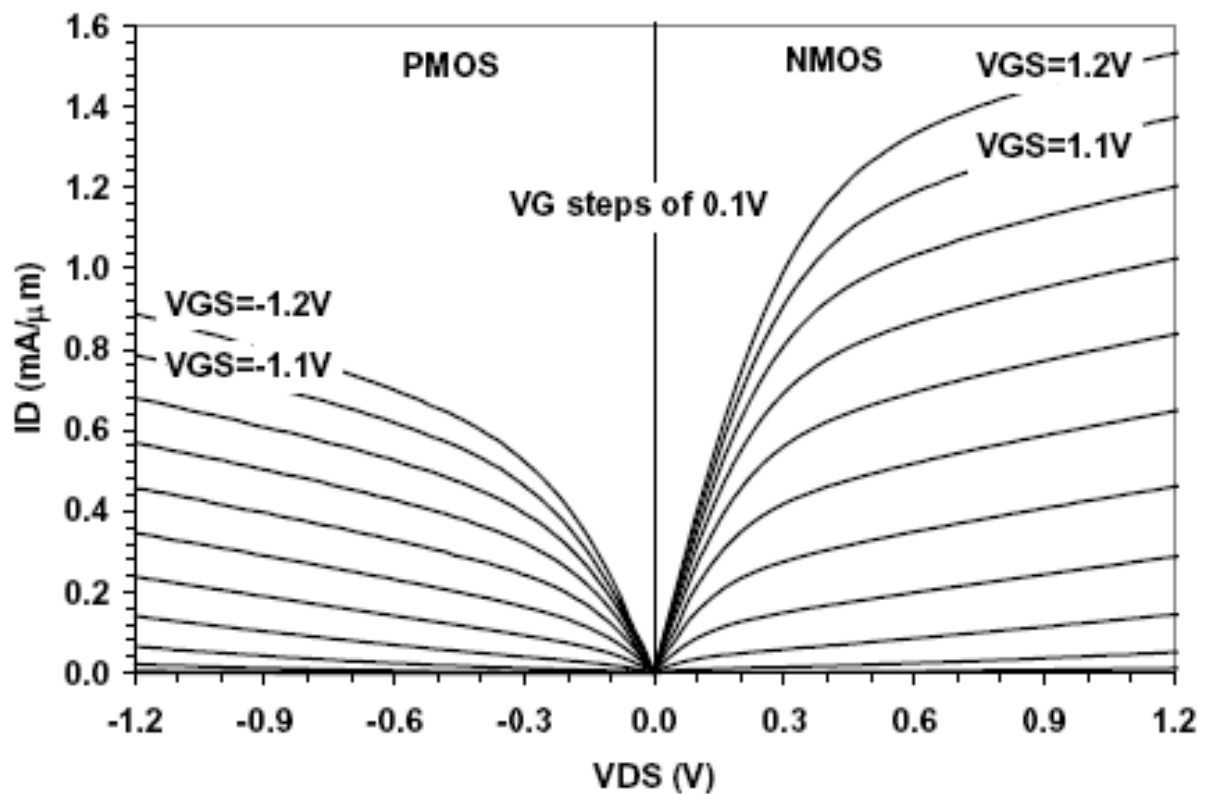
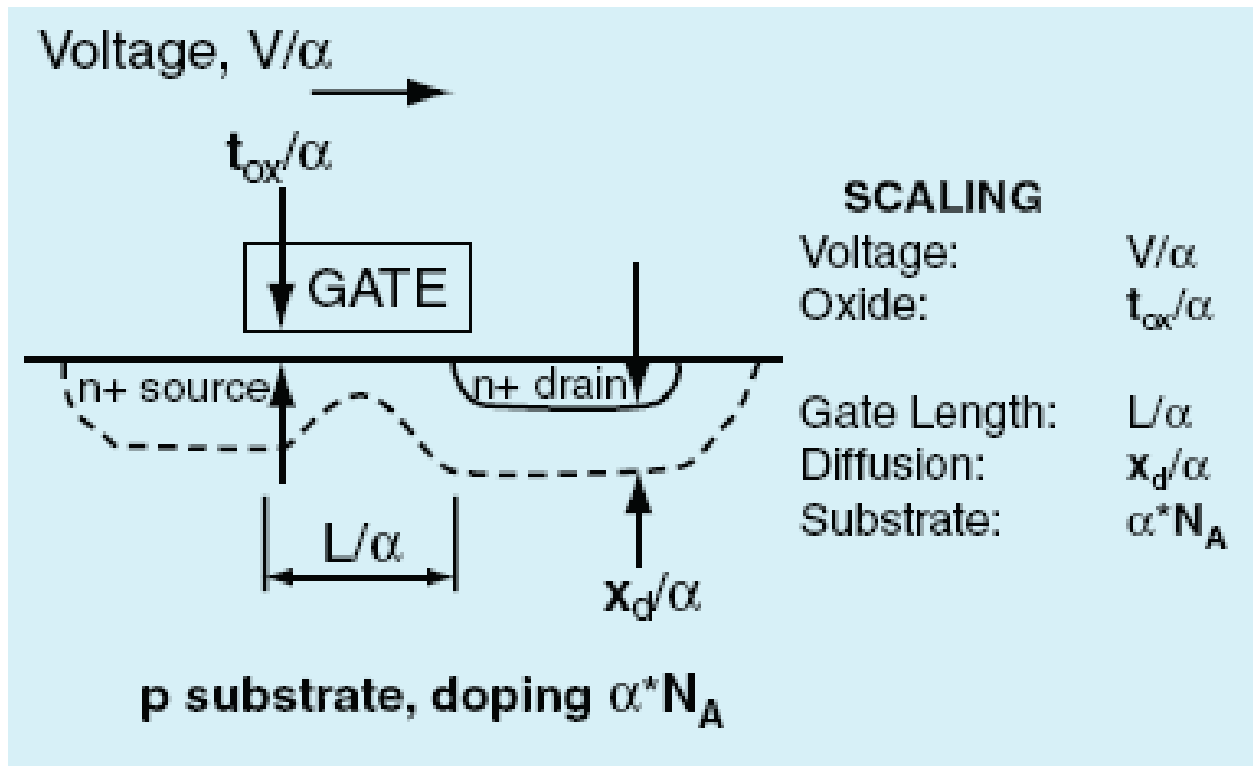
(3) The valence density is elongated along the bond rather than in the perpendicular direction as suggested by the pseudopotential calculation.

(4) Except for the first contour the perpendicular cross sections of the bond maxima are almost perfectly circular (Figs. 4 and 5). This confirms the cylindrical symmetry of the Si-Si bond and agrees well with

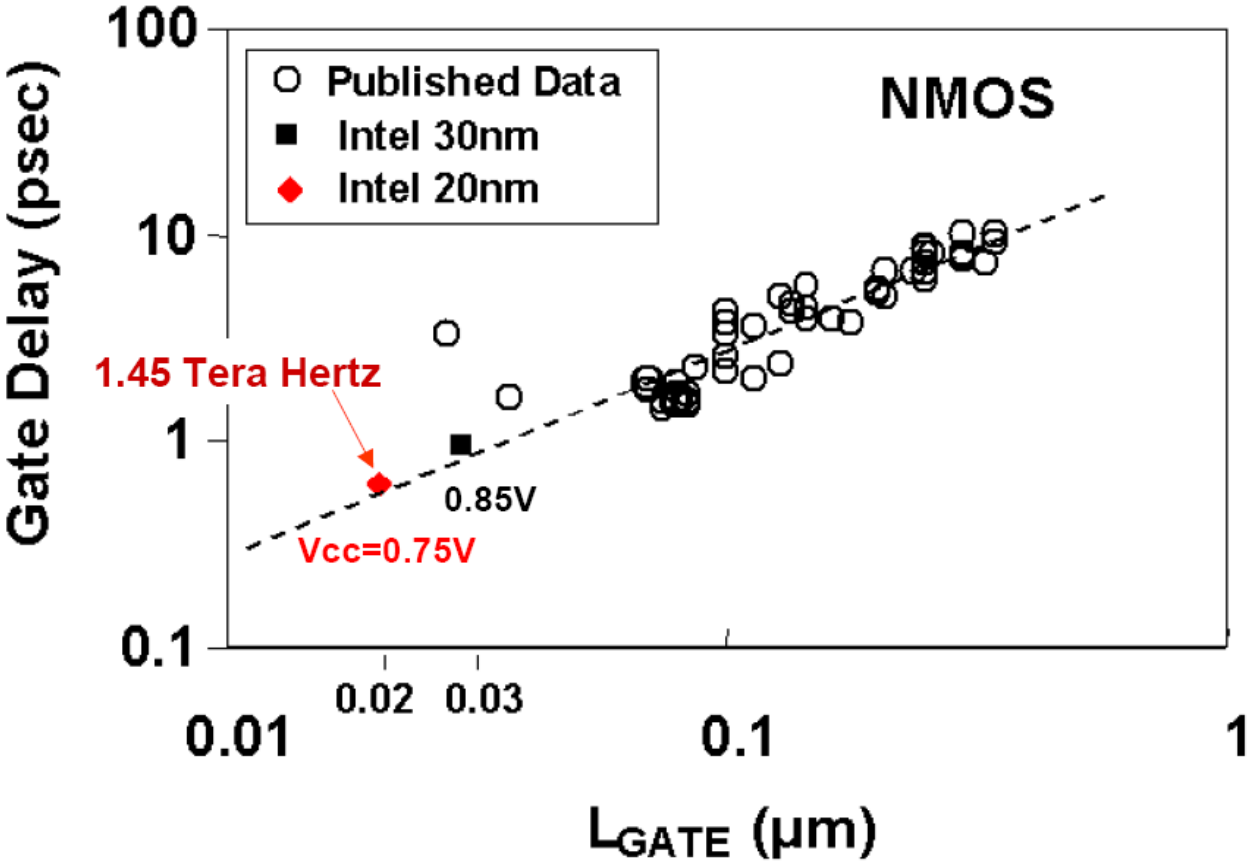
similar contour maps for the  $C \equiv N$  and  $C-C$  but not the  $C=C$  bonds in tetracyanoethylene.<sup>20</sup>



# MOS transistor - scaling, switching



fast switching in silicon NMOS



## Homework:

- find a good interactive periodic table and use it
- collect data on lattice constants and gap energies for diamond, silicon, and germanium; assess, in particular, possible differences obtained from various sources