

В роботі розглядається класичне рівняння нейтральності легованих напівпровідникових кристалів. Приводиться його функціональний аналіз і показується вплив електронних процесів в кристалі на хімічний потенціал носіїв зарядів. Для різних умов спостереження приводяться його алгоритмічні і аналітичні форми розв'язку

Ключові слова: хімічний потенціал, енергія активації, домішкові атоми

В работе рассматривается классическое уравнение нейтральности легированных полупроводниковых кристаллов. Приводится его функциональный анализ и показывается влияние электронных процессов в кристалле на химический потенциал носителей зарядов. Для разных условий наблюдения приводятся его алгоритмические и аналитические формы решения

Ключевые слова: химический потенциал, энергия активации, примесные атомы

The paper describe classical equation of neutrality semiconductor crystals. Happens to its functional analysis and showing the impact of electronic processes in a crystal at its root chemical potential carriers. The different conditions resulted its algorithmic and analytical solution to form

Key words: chemical potential, activation energy, impurity atoms

ДО ПИТАННЯ ПРО РОЗРАХУНКОВІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЧНОГО ПОТЕНЦІАЛУ В ЛЕГОВАНИХ НАПІВ-ПРОВІДНИКОВИХ КРИСТАЛАХ

Я. С. Буджак

Доктор фізико-математичних наук, професор*

О. В. Зуб

Аспірантка*

E-mail: oliazub@gmail.com, oliazub@mail.ru

*Кафедра напівпровідникової електроніки
Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С.Бандери, 12, м. Львів, 79013

1. Вступ

Рівняння нейтральності легованих напівпровідникових кристалів має важливе значення для аналізів масиву дискретних експериментальних значень різних властивостей кристалів зумовлених транспортом тепла та електрики. Це пов'язано з тим, що ціла низка кінетичних властивостей напівпровідникових кристалів мають аналітичну залежність від приведенного хімічного потенціалу носіїв зарядів. А цей хімічний потенціал можна визначити з рівняння нейтральності, для якого він є алгебричним коренем. Тому проблеми розрахунків хімічного потенціалу мають практичне і наукове значення для фізики напівпровідників.

2. Елементи теорії

Якщо домішкові напівпровідникові кристали леговані однотипними донорною та акцепторною домішками, то загальне рівняння нейтральності для такого кристала має такий вигляд [1]:

$$f(N_D, N_A, E_D, E_A, \mu^*, T) = n(\mu^*, T) - p(\mu_p^*, T) + \sum \frac{N_D}{1 + 2 \exp(\frac{E_D}{kT} + \mu^*)} - \sum \frac{N_A}{1 + 0.5 \exp(\frac{E_A}{kT} + \mu_p^*)} = 0 \quad (1)$$

В цьому рівнянні N_D, N_A – концентрації однотипних домішкових донорних та акцепторних атомів, - їх енергії іонізації (домішкові донорні та акцепторні атоми називаються однотипними, якщо вони відповідно характеризуються однією енергією іонізації E_D або E_A), $\mu^* = \frac{\mu}{kT}$ - приведенний хімічний потенціал електронів, $\mu_p^* = -\frac{E_G}{kT} - \mu^*$ - приведенний хімічний потенціал дірок, E_G - ширина забороненої зони, k - постійна Больцмана, T - температура кристала, $n(\mu^*, T), p(\mu_p^*, T)$ - відповідно концентрація електронів і дірок в кристалі.

В кристалах з ізотропним законом дисперсії носіїв зарядів концентрації електронів і дірок описуються такими загальними формулами [1]:

$$n(\mu^*, T) = I00(\mu^*, T) \tag{2}$$

$$p(\mu_p^*, T) = I00(\mu_p^*, T), \tag{3}$$

де для зручності записів введені такі позначення:

$$I00(\mu^*, T) = \int_0^{\infty} G_c(\epsilon) \cdot \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right) d\epsilon,$$

$$I00(\mu_p^*, T) = \int_0^{\infty} G_v(\epsilon) \cdot \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right) d\epsilon$$

В цих позначеннях $G_c(\epsilon) = \int_0^{\epsilon} g_c(\epsilon) d\epsilon$, $G_v(\epsilon) = \int_0^{\epsilon} g_v(\epsilon) d\epsilon$, де $g_c(\epsilon)$, $g_v(\epsilon)$ – густини енергетичних рівнів в дозволених зонах енергії, $f_0(\epsilon, \mu^*)$, $f_0(\epsilon, \mu_p^*)$ - функція Фермі-Дірака для електронного або діркового газу носіїв струму.

Комп'ютерний аналіз рівняння (1) показує, що визначений із нього приведений хімічний потенціал μ^* в своїй температурній залежності має максимум μ_e^* . Максимальне значення μ_e^* та температура T_e при якій хімічний потенціал дорівнює μ_e^* , можна визначити із такої системи рівнянь:

$$\begin{cases} f(N_D, N_A, E_D, E_A, \mu^*, T) = 0 \\ \frac{df(N_D, N_A, E_D, E_A, \mu^*, T)}{dT} = 0 \end{cases} \tag{4}$$

Легко можна показати, що ця система нелінійних рівнянь має розв'язок, а існування коренів цього рівняння свідчить про те, що в кристалі існують інтенсивні домішкові електронні переходи.

За відсутності власних переходів в кристалі, або якщо ними можна знехтувати, рівняння (1) набуває такої форми:

$$f(N_D, N_A, E_D, E_A, \mu^*, T) = p(\mu_p^*, T) \cdot \Phi(N_A - N_D) - n(\mu^*, T) \cdot \Phi(N_D - N_A) + N_D \cdot D(\mu^*, T) - N_A \cdot A(\mu_p^*, T) \tag{5}$$

В цьому рівнянні введені позначення:

$$D(\mu^*, T) = \frac{1}{1 + 2 \exp\left(\frac{E_D}{kT} + \mu^*\right)},$$

$$A(\mu_p^*, T) = \frac{1}{1 + 0.5 \exp\left(\frac{E_A}{kT} + \mu_p^*\right)},$$

а $\Phi(x)$ – це функція Хевісайда, яка має такі властивості: $\Phi(x) = 1$, якщо $x \geq 0$, $\Phi(x) = 0$, якщо $x < 0$.

Рівняння (5), яке має своїм коренем приведений хімічний потенціал μ^* , в загальному випадку є трансцендентним, тому його загальний розв'язок неможливо описати замкнутою аналітичною формулою.

Дослідження розв'язку цього рівняння в комп'ютерному пакеті MathCAD показали, що воно має загальний алгоритмічний розв'язок, який описується вписаною в пакет root - функцією чотирьох аргументів:

$$f(N_D, N_A, E_D, E_A, \mu^*, T) = \text{root}(f(N_D, N_A, E_D, E_A, \mu^*, T), \mu^*, \mu_a^*, \mu_b^*) \tag{6}$$

В цій алгоритмічній формулі третій і четвертий аргументи μ_a^* , μ_b^* означають границі інтервалу значень хімічного потенціалу $\mu_a^* + \mu_b^*$, в якому знаходиться корінь рівняння (5). Статистичний аналіз алгоритму (6), як розв'язку рівняння (5), засвідчує його високу точність.

Із рівняння (5) випливає, що при умові $N_D > N_A$ кристал має домішкову провідність n-типу, а його рівняння нейтральності набуває такого вигляду:

$$f(N_D, N_A, E_D, E_A, \mu^*, T) = N_D \cdot D(\mu^*, T) - n(\mu^*, T) - N_A = 0 \tag{7}$$

За умови $N_A > N_D$ кристал має домішкову провідність p-типу, а його рівняння нейтральності має такий вид:

$$f(N_D, N_A, E_D, E_A, \mu^*, T) = p(\mu_p^*, T) + N_D - N_A \cdot A(\mu_p^*, T) = 0 \tag{8}$$

Рівняння нейтральності (7) і (8) для кристалів з не виродженими або слабо виродженими носіями зарядів, хімічний потенціал яких відповідає умові $-\infty \leq \mu^* \leq 1.2$, мають наближені аналітичні розв'язки. При цій умові легко можна показати, що з точністю до 3% мають місце такі апроксимаційні формули:

$$n(\mu^*, T) = Nc(T) \cdot \frac{\exp(\mu^*)}{1 + C_c(T) \cdot \exp(\mu^*)} \tag{9}$$

$$p(\mu_p^*, T) = Nv(T) \cdot \frac{\exp(\mu_p^*)}{1 + C_v(T) \cdot \exp(\mu_p^*)} \tag{10}$$

де:

$$Nc(T) = \int_0^{\infty} G_c(\epsilon) \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) d\epsilon,$$

$$Nv(T) = \int_0^{\infty} G_v(\epsilon) \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) d\epsilon,$$

$$C_{c,v}(T) = \left[\frac{Nc, v(T)}{\int_0^{\infty} \frac{Gc, v(\epsilon) \cdot d\epsilon}{(2 \cosh\left(\frac{\epsilon}{2kT} - \frac{\mu^*}{2}\right))^2}} - \exp(-1.2) \right].$$

Використовуючи ідею роботи [1] та апроксимації (9) і (10) легко покажемо, що рівняння (7) та (8) – це квадратні рівняння, відносно $\exp(\mu^*)$ або $\exp(\mu_p^*)$. Позитивні корені цих рівнянь описуються такими формулами:

$$\mu^*(N_D, N_A, E_D, T) = \ln\left(\frac{Y(N_D, N_A, E_D, T)}{Nc(T)}\right) \tag{11}$$

$$\begin{aligned}
 Y(N_D, N_A, E_D, T) &= \frac{|p(N_D, N_A, E_D, T)|}{2} \times \\
 &\times \left(\sqrt{1 + \frac{4 \cdot q(N_D, N_A, E_D, T)}{p(N_D, N_A, E_D, T)^2}} - \frac{p(N_D, N_A, E_D, T)}{|p(N_D, N_A, E_D, T)|} \right) \\
 p(N_D, N_A, E_D, T) &= \frac{n_D(E_D, T)}{2 \cdot \left(1 + \frac{N_A}{Nc(T)} \cdot C_c(T) \right)} \times \\
 &\times \left(1 + \frac{2 \cdot N_A}{n_D(E_D, T)} - \frac{N_D - N_A}{Nc(T)} \cdot C_c(T) \right) \\
 q(N_D, N_A, E_D, T) &= \frac{n_D(E_D, T) \cdot (N_D - N_A)}{2 \cdot \left(1 + \frac{N_A}{Nc(T)} \cdot C_c(T) \right)} \\
 n_D(E_D, T) &= Nc(T) \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{kV \cdot T}\right) \\
 Nc(T) &= \int_0^{\infty} G_c(\epsilon) \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) d\epsilon \\
 \mu_p^*(N_D, N_A, E_A, T) &= \ln\left(\frac{Y(N_D, N_A, E_A, T)}{Nv(T)}\right) \quad (12)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Y(N_D, N_A, E_A, T) &= \frac{|p(N_D, N_A, E_A, T)|}{2} \times \\
 &\times \left(\sqrt{1 + \frac{4 \cdot q(N_D, N_A, E_A, T)}{p(N_D, N_A, E_A, T)^2}} - \frac{p(N_D, N_A, E_A, T)}{|p(N_D, N_A, E_A, T)|} \right) \\
 p(N_D, N_A, E_A, T) &= \frac{n_A(E_A, T)}{0.5 \cdot \left(1 + \frac{N_D}{Nv(T)} \cdot C_v(T) \right)} \times \\
 &\times \left(1 + \frac{0.5 \cdot N_D}{n_A(E_A, T)} - \frac{N_A - N_D}{Nv(T)} \cdot C_v(T) \right) \\
 q(N_D, N_A, E_A, T) &= \frac{n_A(E_A, T) \cdot (N_A - N_D)}{0.5 \cdot \left(1 + \frac{N_D}{Nv(T)} \cdot C_v(T) \right)} \\
 n_A(E_A, T) &= Nv(T) \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{kV \cdot T}\right) \\
 Nv(T) &= \int_0^{\infty} G_v(\epsilon) \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) d\epsilon.
 \end{aligned}$$

Формули (11) і (12) мають практичне значення для аналізів різних масивів експериментальних даних кінетичних властивостей кристалів для діагностики та для прогнозування синтезу кристалів із заданими властивостями.

Для не вироджених носіїв зарядів, згідно з формулами (9) та (10), доданками формул (11) і (12), які містять в своєму складі функції $C_c(T)$ та $C_v(T)$, можна знехтувати і тоді вони співпадають з відомими

класичними формулами [1], які адекватно описують не вироджені носії зарядів в напівпровідникових кристалах n- або p- типу провідності.

Алгоритм (6) кореня класичного рівняння нейтральності (5), а отже і рівняння (7) та (8), адекватно описує хімічні потенціали газу носіїв струму в напівпровідникових кристалах при умові, що їх хімічні потенціали відповідають умові $\mu^*, \mu_p^* \leq +4$. Якщо ця умова не виконується, то розрахунки виконані за алгоритмом (6) починають втрачати фізичний зміст і стають неадекватними.

Як показано в роботах [3-6] в кристалах з виродженими носіями зарядів хімічні потенціали в яких відповідають умові $\mu^*, \mu_p^* > +4$, кулонівські потенціали домішкових атомів стають екранованими, і внаслідок такого екранування мілкі локальні енергетичні рівні зливаються відповідно із своїми енергетичними дозволенними зонами енергії. Тому рівняння нейтральності (7) для кристалів n- типу провідності набуває такого виду:

$$n(\mu^*, T) = (N_D - N_A) = n_n \quad (13)$$

а рівняння (8) для кристалів p- типу провідності має такий вигляд:

$$p(\mu_p^*, T) = (N_A - N_D) = n_p, \quad (14)$$

де n_n, n_p - це відповідно концентрації некомпенсованих донорів та акцепторів, які для даного процесу легування від температури не залежать.

Рівняння (13) і (14) мають алгоритмічні розв'язки типу (6). Вони описуються такими алгоритмами:

$$\mu^*(n_n, T) = \text{root}((I00(\mu^*, T) - n_n), \mu^*, \mu_a^*, \mu_b^*) \quad (15)$$

$$\mu_p^*(n_p, T) = \text{root}((I00(\mu_p^*, T) - n_p), \mu_p^*, \mu_a^*, \mu_b^*) \quad (16)$$

Носії зарядів в кристалі, які характеризуються хімічним потенціалом більшим від +4, вважаються сильно виродженими. Для таких кристалів рівняння (13) і (14) мають також і аналітичні розв'язки.

Розглянемо тепер для прикладу сильно вироджений електронний газ, концентрація якого описується формулою (2). В цій формулі скористаємося для інтеграла $I00(\mu^*, T)$ наближенням Земмерфельда. Тоді одержимо:

$$\begin{aligned}
 n(\mu^*, T) &= I00(\mu^*, T) = G_c(\mu_0) + \\
 &+ (\mu - \mu_0) \cdot \left(\frac{dG_c}{d\mu_0} \right) + \frac{\pi^2}{6} \cdot (kT)^2 \cdot \frac{d^2G_c(\mu_0)}{d\mu_0} \quad (17)
 \end{aligned}$$

де μ_0 - це максимальне значення енергії електрона в кристалі при нулі градусів Кельвіна. Це значення енергії називається рівнем Фермі.

Враховуючи рівняння (13) легко одержимо його аналітичний розв'язок:

$$G_c(\mu_0) = n_0 \quad (18)$$

$$\mu^*(T) = \left(\frac{\mu_0}{kT} \right) \cdot \left[1 - \frac{\pi^2}{6} \cdot \frac{(kT)^2}{\mu_0} \cdot \left(\frac{d}{d\mu_0} \ln \left(\frac{dG_c(\mu_0)}{d\mu_0} \right) \right) \right] \quad (19)$$

Щоб за формулами (18) і (19) розрахувати приведені хімічні потенціали дірок, то треба в ці формули замість $G_c(\mu_0)$ підставити $G_v(\mu_0)$, а замість n_n підставити p_p .

3. Висновки

В роботі проаналізовані функціональні властивості надзвичайно важливого для фізики напівпровідників, рівняння нейтральності, яке використовується для визначення хімічних потенціалів носіїв зарядів в напівпровідникових кристалах. Розрахункова задача тісно пов'язана з діагностикою напівпровідникових кристалів та з проблемою прогнозування таких кристалів із заданими властивостями. Показано, що класичне рівняння нейтральності має місце лише при відсутності екранування домішкових атомів носіями зарядів кристала. Для цих умов в роботі обґрунтовані комп'ютерні та аналітичні розв'язки

(формули (6), (11), (12)). Показано, що електронні переходи в кристалі впливають на характер температурних залежностей приведеного хімічного потенціалу. Екстремальні значення хімічного потенціалу засвідчують наявність електронних переходів в кристалі.

Якщо газ носіїв зарядів вироджений, то згідно з формулами (18), (19) їх хімічний потенціал монотонно зменшується з підвищенням температури, а напівпровідниковий кристал набуває металічних властивостей.

Приведений хімічний потенціал можна визначити експериментально, наприклад, за дискретним масивом експериментальних значень коефіцієнта Зеебека. Підставляючи тепер ці значення хімічного потенціалу в рівняння нейтральності (5), можна визначити такі важливі параметри кристала, як N_D, N_A, E_D, E_A . І навпаки, легуючи кристал заданими концентраціями донорної та акцепторної домішки з відповідними енергіями активації E_D, E_A , можна синтезувати кристали із заданим значенням хімічного потенціалу, а отже із заданими кінетичними властивостями, бо вони аналітично залежать від хімічного потенціалу.

Література

- [1]. Я.С.Буджак, І.Е. Лопатинський. MathCAD в теорії термодинамічних та кінетичних властивостей кристалів Львів . Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», - 2002.-184 с.
- [2]. Дж. Блекмар. Статистика електронів в напівпровідниках. Издательство «Мир», - Москва 1964. – 392 с.
- [3]. Я.С.Буджак. Екранування домішкових атомів носіями струму та його вплив на властивості кристалів // Фізика і хімія твердого тіла.Т.5. №1 (2004). С.77-81.
- [4]. Я.С.Буджак. Ефекти екранування в легованих кристалах // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» - «Електроніка». - 2004. - №513, С.112-117.
- [5]. Я.С.Буджак. Коефіцієнт ефекту Зеебека та хімічний потенціал в PbSe в умовах екранування домішків // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» - «Елементи теорії та прилади твердотілої електроніки». - 2005. - №542, С.35-39.
- [6]. Я.С.Буджак, О.В.Зуб. Статистика електронів і дірок в селенистому свинці з домішковими атомами // Східно-Європейський журнал передових технологій . - 4/5 (46). 2010.- С.35-37.