СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
Лекция 3 Полупроводники.

Образовский Е. Г.

21 сентября 2022 г.

План лекции:

План лекции:

- **собственные полупроводники**

Полупроводники

План лекции:

- **собственные полупроводники**
- **примесный полупроводник: доноры**

Полупроводники

Разрешенные уровни энергий электронов в кристаллическом твердом теле образуют зонную структуру. Для полупроводников валентная зона заполнена, а зона проводимости – пустая. Ширина запрещенной зоны $\Delta \approx 1$эВ для типичных полупроводников $(\Delta_{Si} = 1,1\text{эВ},\ \Delta_{Ge} = 0,74\text{эВ})$.За счет теплового возбуждения электрон из валентной зоны может перепрыгнуть в зону проводимости, в результате чего в валентной зоне образуется “дырка". Электрон и дырка ведут себя как почти свободные частицы с эффективными массами m_e и m_h, соответственно. В общем случае $m_e \neq m_h$.

Полупроводники

Выберем за начало отсчета энергии верхний край валентной зоны, тогда энергии электрона в зоне проводимости ϵ_e и в валентной зоне ϵ_h при небольших значениях импульсов p равны, соответственно

$$\epsilon_e = \frac{p^2}{2m_e} + \Delta, \quad \epsilon_h = -\frac{p^2}{2m_h}. \tag{1}$$

Вероятность найти электрон на энергетическом уровне ϵ_e в зоне проводимости есть

$$f_e = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_e - \mu)} + 1} = \frac{1}{e^{(\beta p^2)/2m_e} e^{\beta(\Delta - \mu)} + 1} \tag{2}$$

Полупроводники

Вероятность, что электрона нет на энергетическом уровне ϵ_h в валентной зоне (т.е. имеется дырка) равна

$$f_h = 1 - \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_h - \mu)} + 1} = \frac{1}{e^{(\beta p^2)/2m_h} e^{\beta\mu} + 1}. \qquad (3)$$

Полученное выражение можно интерпретировать как функцию распределения ферми-частиц – дырок – с положительной энергией $\varepsilon_h = p^2/2m_h$ и отрицательным химпотенциалом $\mu_h = -\mu$ (при этом сумма химпотенциалов электрона и дырки равны нулю, что означает возможность рождения произвольного числа электрон-дырочных пар).

Полупроводники

При температуре $T \ll \Delta \approx 1$эВ $\approx 12000^o\ K$ вероятность создания электрон-дырочной пары мала, т.е. малы средние числа заполнения для электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне, для чего необходимо выполнение условий $e^{\beta\mu} \gg 1, \quad e^{\beta(\Delta-\mu)} \gg 1$. В этом случае получается больцмановское распределение, так что мы имеем следующие выражения для числа электронов в зоне проводимости N_e

$$N_e = Ve^{-\beta(\Delta-\mu)} \int 2\frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} e^{-p^2/2m_e T} =$$

$$= 2V \left(\frac{m_e T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} e^{-\beta(\Delta-\mu)} \equiv N_c e^{-\beta(\Delta-\mu)}, \quad (4)$$

и числа дырок в валентной зоне N_h

$$N_h = Ve^{-\beta\mu} \int 2 \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} e^{-p^2/2m_h T} =$$

$$= 2V \left(\frac{m_h T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\beta\mu} \equiv N_v e^{-\beta\mu} \quad (5)$$

Перемножая два последних равенства, получим

$$N_h N_e = N_v N_c e^{-\beta\Delta} \quad (6)$$

Полупроводники

Из условия электронейтральности (электрон и дырка появляются одновременно) имеем

$$N_h = N_e \quad \rightarrow \quad e^{-2\beta\mu} = \frac{N_c}{N_v} e^{-\beta\Delta} = \left(\frac{m_e}{m_h}\right)^{3/2} e^{-\beta\Delta} \tag{7}$$

Отсюда следует, что химпотенциал равен

$$\mu = \frac{\Delta}{2} - \frac{3}{4} T \ln\left(\frac{m_e}{m_h}\right), \tag{8}$$

а число электронов в зоне проводимости

$$N_e = 2V \left(\frac{T\sqrt{m_e m_h}}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} e^{-\beta\Delta/2} \tag{9}$$

Видно, что концентрация электронов в зоне проводимости сильно зависит от температуры. Это т.н. собственный полупроводник.

примесные полупроводники.

примесный полупроводник

Если в полупроводник IV группы (Ge, Si) ввести в небольшом количестве атомы V группы (P, As, Sb), то их четыре электрона образуют валентные связи с Ge, Si, а один электрон остается слабо связанным, энергия связи $\Delta - E_d \sim 0,01 - 0,03$эВ, и он легко может перепрыгнуть в зону проводимости уже при температуре $T \sim 300^o K$. Легированные таким образом полупроводники называют донорными или n-типа.

Найдем зависимость химического потенциала и числа носителей заряда в зоне проводимости в зависимости от температуры.

Прежде всего найдем среднее число заполнения донорных уровней. На одном донорном уровне электроны могут располагаться по одному (со спином либо вверх либо вниз), но не два одновременно т.к. из-за кулоновского отталкивания энергия такого состояния сильно возрастает. В этом случае большая статсумма для i-го донорного уровня есть

$$Q_i = \sum_{n_i} e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)n_i} = 1 + 2e^{\beta(\mu-E_d)}. \tag{10}$$

Среднее число заполнения донорного уровня находится из

$$n_d = -\frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Q_i}{\partial E_d} = \frac{2e^{\beta(\mu-E_d)}}{1+2e^{\beta(\mu-E_d)}}, \tag{11}$$

а число ионизованных(отдавших электроны) донорных атомов N_d^+ равно

$$N_d^+ = (1-n_d)N_d = \frac{N_d}{1+2e^{\beta(\mu-E_d)}}, \tag{12}$$

где N_d – полное число донорных атомов.

примесные полупроводники

Теперь число электронов в зоне проводимости складывается из числа электронов, перепрыгнувших из валентной зоны и электронов, поставляемых донорными атомами, именно

$$N_e = N_h + \frac{N_d}{1 + 2e^{\beta(\mu - E_d)}}. \qquad (13)$$

При температуре $T \ll \Delta \approx 1\text{эВ} \approx 12000^o\, K$ вероятность создания электрон-дырочной пары мала, т.е. малы средние числа заполнения для электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне, для чего необходимо выполнение условий $e^{\beta\mu} \gg 1, \quad e^{\beta(\Delta-\mu)} \gg 1.$

В этом случае получается больцмановское распределение, так что мы имеем следующие выражения для числа электронов в зоне проводимости N_e и числа дырок в валентной зоне N_h

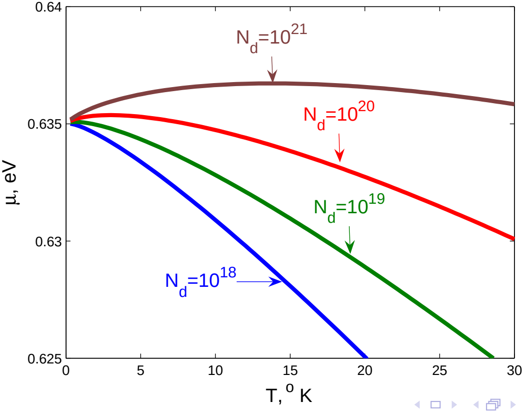
$$N_e = Ve^{-\beta(\Delta-\mu)}\int 2\frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} e^{-p^2/2m_e T} =$$

$$= 2V\left(\frac{m_e T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} e^{-\beta(\Delta-\mu)} \equiv N_c e^{-\beta(\Delta-\mu)}, \qquad (14)$$

$$N_h = Ve^{-\beta\mu}\int 2\frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} e^{-p^2/2m_h T} =$$

$$= 2V\left(\frac{m_h T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} e^{-\beta\mu} \equiv N_v e^{-\beta\mu} \qquad (15)$$

примесные полупроводники



примесные полупроводники

Тогда получаем уравнение на химический потенциал

$$N_c e^{-\beta(\Delta-\mu)} = N_v e^{-\beta\mu} + \frac{N_d}{1+2e^{\beta(\mu-E_d)}}. \qquad (16)$$

При достаточно низких температурах, таких что $e^{\beta(\mu-E_d)} \gg 1$, основным поставщиком электронов в зону проводимости будут донорные атомы, поэтому

$$N_c e^{-\beta(\Delta-\mu)} \approx \frac{N_d}{2e^{\beta(\mu-E_d)}}, \qquad (17)$$

откуда

$$e^{2\beta\mu} = \frac{N_d}{2N_c} e^{\beta(\Delta+E_d)}, \qquad (18)$$

что дает

$$\mu = \frac{\Delta+E_d}{2} + \frac{T}{2}\ln\left(\frac{N_d}{2N_c}\right), \qquad (19)$$

$$N_e = \frac{N_d}{2} e^{-\beta\mu} e^{\beta E_d} = \sqrt{\frac{N_d N_c}{2}}\, e^{-\beta\frac{\Delta-E_d}{2}}. \qquad (20)$$

Как и для собственных полупроводников, в этом температурном режиме число носителей заряда очень сильно зависит от температуры. При $T = 0$ химический потенциал $\mu = (\Delta + E_d)/2$.Интересно, что с повышением температуры химический потенциал сначала растет, рис. 1, достигая максимума, который находится из условия

$$\frac{d\mu}{dT} = \frac{1}{2}\ln\left(\frac{N_d}{2N_c}\right) + \frac{T}{2}\left(-\frac{3}{2}\frac{1}{T}\right) = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{N_d}{2N_c} = e^{3/2}. \qquad (21)$$

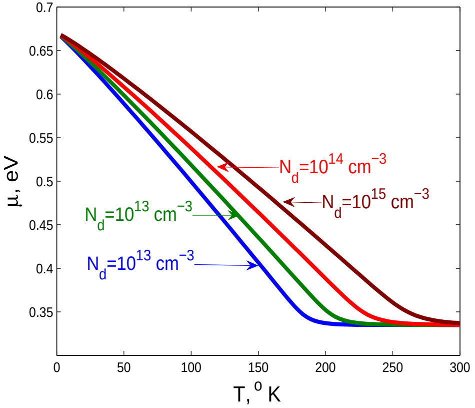
примесные полупроводники

Подставляя значение N_c,получим

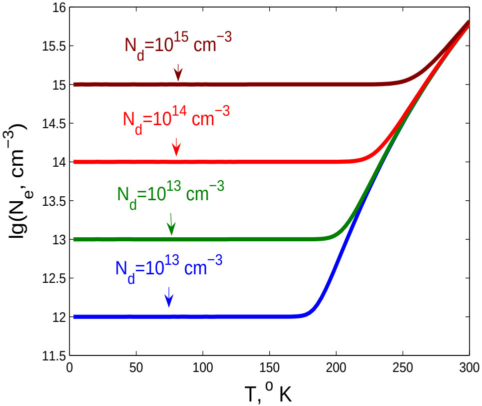
$$T_0 = \frac{2\pi\hbar^2}{m_e e}\left(\frac{N_d}{4V}\right)^{2/3}, \quad \mu_0 = \frac{\Delta + E_d}{2} + \frac{3\pi\hbar^2}{2m_e e}\left(\frac{N_d}{4V}\right)^{2/3}. \quad (22)$$

(Отметим, что в этих формулах e – основание натурального логарифма, а не заряд электрона!)
Из выражения для μ_0 следует, что с увеличением числа донорных атомов N_d может случиться, что μ_0 станет больше Δ, т.е. уровень Ферми “влезет"в зону проводимости и получится “металл точнее вырожденный полупроводник.

примесные полупроводники



примесные полупроводники.



В другом температурном режиме $e^{\beta(\mu - E_d)} \ll 1$ следует учесть вклад дырок из валентной зоны (при этом все донорные уровни пусты):

$$N_c e^{\beta(\mu - \Delta)} = N_v e^{-\beta\mu} + N_d, \tag{23}$$

откуда, решая квадратное уравнение, получим

$$e^{\beta\mu} = \frac{N_d + \sqrt{4 N_c N_v e^{-\beta\Delta} + N_d^2}}{2 N_c e^{-\beta\Delta}}. \tag{24}$$

Перед корнем выбран знак плюс, поскольку $e^{\beta\mu} > 0$.

Если температура не очень большая, $N_d^2 \gg 4N_c N_v e^{-\beta\Delta}$, то

$$\mu = \Delta + T \ln \frac{N_d}{N_c}, \quad N_e = N_c e^{\beta(\mu-\Delta)} = N_d = Const \qquad (25)$$

Это как раз тот температурный режим, в котором работает большинство полупроводниковых приборов.
При дальнейшем повышении температуры, когда $N_d^2 \ll 4N_c N_v e^{-\beta\Delta}$, восстанавливается режим собственной проводимости, рис. 3

$$e^{\beta\mu} = \sqrt{\frac{N_v}{N_c}} e^{\beta\Delta/2} \rightarrow \mu = \frac{\Delta}{2} + \frac{3}{4} T \ln \frac{m_h}{m_e} \qquad (26)$$