

16. Polovodiče

Polovodiče sú izolanty s pomerne malým zakázaným pásom Δ , napríklad v kremíku $\Delta \approx 1.14$ eV. Najprv preskúmame, koľko tepelne excitovaných častíc existuje pri izbovej teplote v dokonale čistých polovodičoch. Následne ukážeme, že za normálnych okolností je vodivosť polovodičov určená nečistotami v kryštáli.

Pojem diery

Uvažujme takmer plne obsadený pás s malým počtom neobsadených stavov. Úplnú informáciu o rozdelení elektrónov možno v takomto prípade efektívne komunikovať vymenovaním neobsadených stavov. S každým neobsadeným stavom možno asociovať novú časticu, tzv. dieru. Uvažujme pre konkrétnosť neobsadený stav $\mathbf{k}_e$ a vymenujme vlastnosti zodpovedajúcej diery.

Hybnosť diery Keďže hybnosť plne obsadeného pásu je 0, hybnosť pásu s neobsadeným stavom $\mathbf{k}_e$ je $-\hbar\mathbf{k}_e$. Preto hybnosť diery definujeme vzťahom $\hbar\mathbf{k}_h = -\hbar\mathbf{k}_e$.

Energia diery Nech disperzia elektrónov je $\varepsilon_e(\mathbf{k}_e)$. Potom energia plného pásu po vybratí jedného elektrónu bude $-\varepsilon_e(\mathbf{k}_e)$. Energia diery preto je $\varepsilon_h(\mathbf{k}_h) = -\varepsilon_e(\mathbf{k}_e)$.

Rýchlosť diery Možno ju počítať štandardným spôsobom:

$$\mathbf{v}_h = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_h(\mathbf{k}_h)}{\partial \mathbf{k}_h} = -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_e(\mathbf{k}_e)}{\partial \mathbf{k}_h} = -\frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_e(\mathbf{k}_e)}{\partial \mathbf{k}_e} \frac{\partial \mathbf{k}_e}{\partial \mathbf{k}_h} = \mathbf{v}_e$$

Rýchlosť diery je teda totožná s rýchlosťou absentujúceho elektrónu. Tak to aj má byť, lebo v dierovom jazyku musí vlnový balík opísať tú istú trajektóriu.

Náboj diery Diera je absencia elektrónu, ktorého náboj je $-e$. Preto náboj diery je $+e$.

Prúd nesený dierou Prúd nesený plne obsadeným pásom je 0. Elektrón v stave $\mathbf{k}_e$ by niesol prúd $-e\mathbf{v}_e$. Preto diera nesie prúd $+e\mathbf{v}_h$.

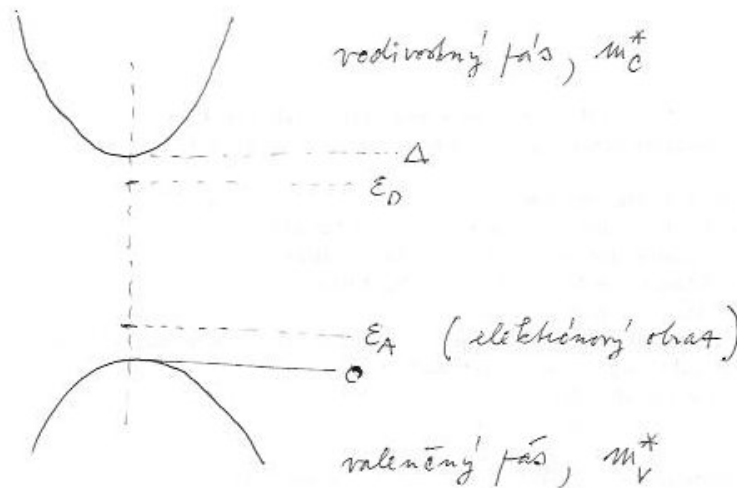
Pohybová rovnica pre elektrón je $\hbar\dot{\mathbf{k}}_e = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v}_e \times \mathbf{B})$. Preto pohybová rovnica diery je

$$\hbar\dot{\mathbf{k}}_h = +e(\mathbf{E} + \mathbf{v}_h \times \mathbf{B})$$

a teda je v zhode s predpokladom, že náboj nesený dierou je $+e$.

Koncentrácia vlastných nosičov

Skúmame modelový polovodič s vodivostným pásom s disperziou $\varepsilon_c(\mathbf{k}) = \Delta + \hbar^2\mathbf{k}^2/(2m_c^*)$ a s valenčným pásom s disperziou $\varepsilon_v(\mathbf{k}) = -\hbar^2\mathbf{k}^2/(2m_v^*)$. Hustotu stavov vo vodivostnom a valenčnom páse označme $N_c(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon - \Delta}$ a $N_v(\varepsilon) \propto \sqrt{-\varepsilon}$.



Pri teplote $T = 0$ v dokonalom polovodiči niet voľných nosičov náboja. Pri konečnej teplote bude časť elektrónov z valenčného pásu tepelne excitovaná do vodivostného pásu. Ak chemický potenciál označíme μ , potom koncentrácia vodivostných elektrónov bude

$$n = \int_{\Delta}^{\infty} d\varepsilon N_c(\varepsilon) f(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{\Delta}^{\infty} \frac{d\varepsilon \sqrt{\varepsilon - \Delta}}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} + 1} \approx \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{\Delta}^{\infty} d\varepsilon \sqrt{\varepsilon - \Delta} e^{(\mu - \varepsilon)/T}$$

kde v poslednej rovnici sme predpokladali $\Delta - \mu \gg T$. V tejto limite možno Fermiho-Diracovu štatistiku nahradiť Boltzmannovou. Ak využijeme, že $\int_0^\infty dx \sqrt{x} e^{-x} = \sqrt{\pi}/2$, pre koncentráciu vodivostných elektrónov dostaneme

$$n = n_0(T) e^{(\mu - \Delta)/T}; \quad n_0(T) = 2 \left(\frac{m_c^* T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$

Teraz počítajme koncentráciu p dier vo valenčnom páse:

$$p = \int_{-\infty}^0 d\varepsilon N_v(\varepsilon) [1 - f(\varepsilon)] \approx e^{-\mu/T} \int_0^\infty d\varepsilon N_v(-\varepsilon) e^{-\varepsilon/T} = p_0(T) e^{-\mu/T}; \quad p_0(T) = 2 \left(\frac{m_v^* T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$$

kde sme predpokladali, že $\mu \gg T$. Dostali sme teda vzorce pre n a p ako funkcie chemického potenciálu μ . Všimnime si, že súčin np nezávisí od chemického potenciálu:

$$np = n_i^2, \quad n_i = 2 \left(\frac{T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (m_c^* m_v^*)^{3/4} e^{-\frac{\Delta}{2T}}$$

Tento vzťah platí všeobecne, aj pre dopované kryštály, pokiaľ chemický potenciál leží dostatočne ďaleko od minima vodivostného pásu a od maxima valenčného pásu.

V špeciálnom prípade ideálneho kryštálu z elektrickej neutrality vyplýva $n = p = n_i$, teda n_i má význam koncentrácie vlastných nosičov náboja (tzv. intrinziekej koncentrácie). Napríklad pre Si pri izbovej teplote $n_i \sim 6 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$. Neskôr ukážeme, že ak nevyvinie špeciálne úsilie na vyčistenie kremíka, potom koncentrácia voľných nosičov náboja bude určená koncentráciou nečistôt.

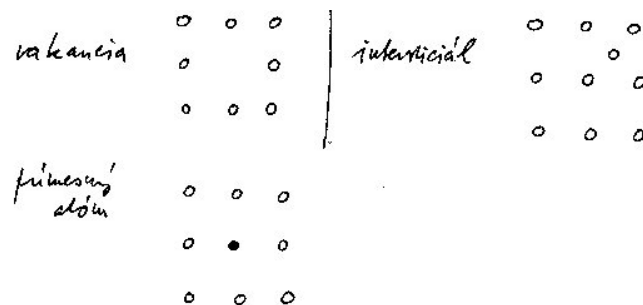
Nakoniec počítajme chemický potenciál nedopovaného polovodiča. Z podmienky $n = n_i$ dostaneme

$$\mu = \frac{\Delta}{2} + \frac{3T}{4} \ln \frac{m_v^*}{m_c^*}$$

Teda chemický potenciál dokonalejšej vzorky sa nachádza v blízkosti stredu zakázaného pásu. Podmienky aplikability našej teórie $\Delta - \mu \gg T$ a $\mu \gg T$ sa teda redukujú na $\Delta \gg 2T$.

Bodové defekty

Príkladmi “bodových”¹ defektov v kryštáloch sú vakancia (t.j. absencia atómu v mriežkovom bode), intersticiál (t.j. dodatočný atóm umiestnený v priestore medzi regulárnymi bodmi mriežky), a prímesový atóm (t.j. atóm iného prvku v regulárnej mriežkovej polohe).



Ukážeme, že pri konečnej teplote budú v rovnovážnom kryštáli nevyhnutne existovať bodové defekty. Uvažujme pre jednoduchosť iba jeden typ defektov a označme energiu jedného defektu ε . Skúmame konečný kryštál s N atómami a predpokladajme, že počet defektov N_d je malý, $N_d \ll N$. Potom prírastok voľnej energie kryštálu spôsobený defektami bude

$$F(N_d) = N_d \varepsilon - TS(N_d), \quad S(N_d) = \ln \left(\frac{N}{N_d} \right) = \ln \frac{N!}{(N - N_d)! N_d!} \approx N_d \ln \frac{N}{N_d}$$

kde entropia defektov $S(N_d)$ je odhadnutá ako logaritmus počtu rôznych konfigurácií kryštálu. V poslednej rovnici sme použili Stirlingovu formulu pre logaritmus veľkých čísel, $\ln N! \approx N \ln N - N$. Rovnovážnu koncentráciu dostaneme minimalizáciou voľnej energie F , $\partial F / \partial N_d = 0$. Po úprave dostávame

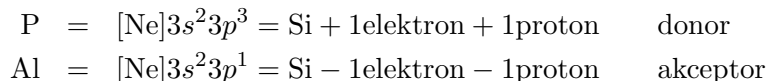
$$n_d = \frac{N_d}{N} = e^{-\varepsilon/T}$$

¹t.j. lokalizovaných v malej oblasti kryštálu

Všimnime si, že koncentrácia defektov rastie s teplotou. Kryštály obvykle rastú pri vysokých teplotách v prostredí s prímiesnymi atómami. V kryštalickom stave sú defekty málo pohyblivé, preto pri ochladení typicky v kryštáli ostáva vyšší než rovnovážny počet defektov. Neskôr uvidíme, že ak koncentrácia nabitých defektov je porovnateľná s intrinzickou koncentráciou nosičov náboja n_i , vodivosť vzorky bude silne závisieť od počtu defektov.

Prímiesné stavy

Elektrické vlastnosti polovodičov sú dominantne ovplyvnené prímiesami s počtom valenčných elektrónov rôznym od počtu valenčných elektrónov hostiteľských prvkov. Uvažujme pre konkrétnosť prímiesi v kremíku. Dá sa očakávať, že obzvlášť jednoducho sa do mriežky Si budú zabudovávať susedné prvky z Mendelejevovej periodickej tabuľky prvkov, fosfor a hliník:



Donorové stavy. Oproti kremíku má fosfor viac o jeden protón a jeden elektrón. Prebytočný protón vytvára v mieste fosforu dodatočný príťažlivý potenciál. Z výsledkov pre semiklasickú dynamiku Blochových elektrónov vieme, že ak dodatočný potenciál možno považovať za pomaly sa meniaci, potom dodatočný elektrón, ktorý obsadzuje stavy z vodivostného pásu, možno popísať hamiltoniánom

$$H_c = \varepsilon_c(\mathbf{p}/\hbar) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} = \Delta + \frac{\mathbf{p}^2}{2m_c^*} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}$$

kde ϵ_r je relatívna permitivita kremíka. Ide teda o problém podobný atómu vodíka. Spektrum hamiltoniánu H_c preto obsahuje rozptylové (neviazané) stavy s energiou $\varepsilon > \Delta$ a viazané stavy s energiou $\varepsilon < \Delta$. Energia základného donorového stavu je

$$\varepsilon_D = \Delta - \frac{m_c^*}{m\epsilon_r^2} \frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} = \Delta - \frac{m_c^*}{m\epsilon_r^2} \times 13.6\text{eV} \approx \Delta - 0.044\text{eV}$$

kde m je hmotnosť elektrónu vo vákuu. Vázobná energia donorového stavu je 0.044 eV, čo je omnoho menej ako 13.6 eV pre atóm vodíka. Je to spôsobené jednak malou efektívnou hmotnosťou $m_c^*/m \sim 0.2$, ako aj veľkou relatívnou permitivitou $\epsilon_r \approx 12$. Polomer R základného stavu je²

$$R = \frac{m\epsilon_r}{m_c^*} a_B \sim 10 \text{ nm}$$

teda R je omnoho väčší než Bohrov polomer a_B . Stavy s vyššou energiou sú ešte väčšmi delokalizované. Preto kváziklasické priblíženie pre H_c bolo prípustné.

Akceptorové stavy. Hliník má oproti kremíku o jeden protón a jeden elektrón menej. Elektrón chýba vo valenčnom páse. V kváziklasickom priblížení (v elektrónovom obraze) je preto hamiltonián pre akceptorové stavy

$$H_v^e = \epsilon_v(\mathbf{p}/\hbar) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} = -\frac{\mathbf{p}^2}{2m_v^*} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}$$

Potenciálna energia zodpovedá odpudzovaniu, pretože v mieste atómu hliníka existuje záporný efektívny jadrový náboj. V dierovom obraze preto máme

$$H_v^h = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_v^*} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}$$

teda kladne nabitá diera je priťahovaná k jadru hliníka. V dierovom obraze teda existujú dva typy riešení: rozptylové stavy pri $\varepsilon^h > 0$ a viazané stavy pri $\varepsilon^h < 0$, pričom energia základného stavu je

$$\varepsilon_A^h = -\frac{m_v^*}{m\epsilon_r^2} \frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} = -\frac{m_v^*}{m\epsilon_r^2} \times 13.6\text{eV} \approx -0.057\text{eV}$$

²Vzorcie pre energiu základného stavu a jeho polomer dostaneme zo vzorcov pre atóm vodíka nahradením m efektívnou hmotnosťou m_c^* a nahradením ϵ_0 permitivitou $\epsilon_0\epsilon_r$.

Pri teplote $T = 0$ teda diera sedí v základnom stave, ktorý je viazaný k jadrú hliníka. Nízkej väzobnej energii opäť zodpovedá veľký polomer základného stavu, čiže kváziklasické priblíženie je opäť zdôvodnené.

V elektrónovom jazyku viazané³ akceptorové stavy existujú pri energiách $\varepsilon^e > 0$ a rozptylové stavy pri $\varepsilon^e < 0$. Je dôležité si uvedomiť, že celkový počet viazaných a rozptylových akceptorových stavov je taký istý, ako počet stavov vo valenčnom páse ideálneho kryštálu (ktorý má plne obsadený valenčný pás). Keďže však počet elektrónov v kryštáli dopovanom jedným atómom hliníka je o 1 menší než v ideálnom kryštáli, znamená to, že najvyššia akceptorová hladina s energiou $\varepsilon_A^e = 0.057$ eV je obsadená iba jedným elektrónom.

Štatistika nosičov náboja v dopovaných polovodičoch

Skúmame polovodič s koncentráciou donorov N_D a koncentráciou akceptorov N_A . Naším cieľom je určiť koncentráciu voľných⁴ elektrónov n vo vodivostnom páse a koncentráciu p voľných dier vo valenčnom páse. Označme koncentráciu ionizovaných donorov N_D^+ (t.j. tých donorov, ktorých viazané stavy sú prázdne). Podobne nech koncentrácia ionizovaných akceptorov je N_A^- . Podmienka elektrickej neutrality kryštálu potom je $n - p = N_D^+ - N_A^-$.

Odtiaľ sa obmedzíme na skúmanie teplôt, pri ktorých chemický potenciál leží medzi energiami viazaných stavov ε_D a ε_A , ale dostatočne ďaleko od nich: $\varepsilon_A + T \ll \mu \ll \varepsilon_D - T$. V takom prípade očakávame, že všetky prímеси sú ionizované, $N_D^+ \approx N_D$ a $N_A^- \approx N_A$. V skúmanom intervale teplôt platí okrem podmienky elektrickej neutrality aj rovnica $np = n_i^2$. Ak riešenia pre n, p parametrizujeme v tvare

$$n = n_i e^{(\mu - \mu_i)/T}, \quad p = n_i e^{(\mu_i - \mu)/T}$$

kde μ_i je chemický potenciál intrinzičného polovodiča pri tej istej teplote, potom podmienku elektrickej neutrality možno písať v tvare

$$\sinh\left(\frac{\mu - \mu_i}{T}\right) = \frac{N_D - N_A}{2n_i} \quad (1)$$

Na druhej strane, rovnice $n - p = N_D^+ - N_A^-$ a $np = n_i^2$ pre neznáme n, p možno riešiť explicitne:

$$n = \frac{N_D - N_A}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_D - N_A}{2}\right)^2 + n_i^2}, \quad p = -\frac{N_D - N_A}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_D - N_A}{2}\right)^2 + n_i^2}$$

Pre veľmi vysoké teploty (a nie príliš veľké koncentrácie prímеси) $n_i(T) \gg |N_D - N_A|$ odtiaľto dostaneme $n = p = n_i$, teda koncentrácie voľných elektrónov a dier sú rovnaké ako v intrinzičnom prípade.

Saturačný režim

Vo zvyšku prednášky budeme analyzovať opačnú limitu $n_i(T) \ll |N_D - N_A|$. Tento režim sa nazýva saturačný, pretože koncentrácia majoritných nosičov náboja je daná koncentráciou prímesného náboja:

Dopovanie typu n.

V tomto prípade $N_D > N_A$, preto koncentrácia majoritných nosičov náboja, t.j. voľných elektrónov, je $n \approx N_D - N_A$. Koncentrácia minoritných nosičov náboja, voľných dier, je $p \approx n_i^2/(N_D - N_A)$. Teraz odhadneme oblasť platnosti saturačného režimu. Ak žiadame $\mu < \varepsilon_D - T$ v rovnici (1), po úprave dostaneme odhad dolnej hranice jeho platnosti:

$$T_{\min} \sim \frac{\Delta - \varepsilon_D}{\ln \left[\frac{n_0(T_{\min})}{e(N_D - N_A)} \right]}, \quad T_{\max} \sim \frac{\Delta}{2 \ln \left[\frac{n_0(T_{\max})}{N_D - N_A} \right] + \frac{3}{2} \ln \frac{m_c^*}{m_v^*}}$$

kde e je Eulerovo číslo. Horná hranica platnosti $T_{\max}$ je odhadnutá zo vzťahu $n_i(T_{\max}) = N_D - N_A$. Keďže $\Delta \gg \Delta - \varepsilon_D$ a keďže logaritmus je pomalá funkcia, očakávame, že saturačný režim sa realizuje v pomerne širokej oblasti teplôt.

Dopovanie typu p.

V tomto prípade $N_A > N_D$, preto koncentrácia majoritných nosičov náboja, voľných dier, je $p \approx N_A - N_D$. Koncentrácia minoritných nosičov náboja, voľných elektrónov, je $n \approx n_i^2/(N_A - N_D)$. Oblasť platnosti saturačného režimu možno odhadnúť analogicky ako pre polovodiče typu n.

³Niekedy sa tieto stavy nazývajú antiviazané, lebo ich energia je vyššia než maximálna dovolená energia stavov valenčného pásu v dokonalom kryštáli.

⁴T.j. nie viazaných.