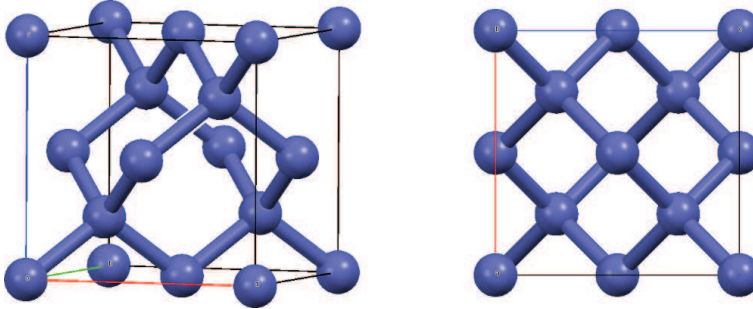


4 Półprzewodniki

4.1 Struktura pasmowa półprzewodnika



Rysunek 43: Struktura krystaliczna krzemu. Umowna komórka elementarna jest kubiczna, centrowana powierzchniowo, z dwuatomową bazą $(0,0,0)$, $(0.25,0.25,0.25)$. Stała sieci $a = 0.542$ nm. Po prawej: widok wzdłuż kierunku $\langle 100 \rangle$. Na komórkę a^3 jest $2 \cdot 4 = 8$ atomów. Koncentracja atomów $n_{at} = 8/a^3 = 5.0 \times 10^{22}$ cm $^{-3}$.

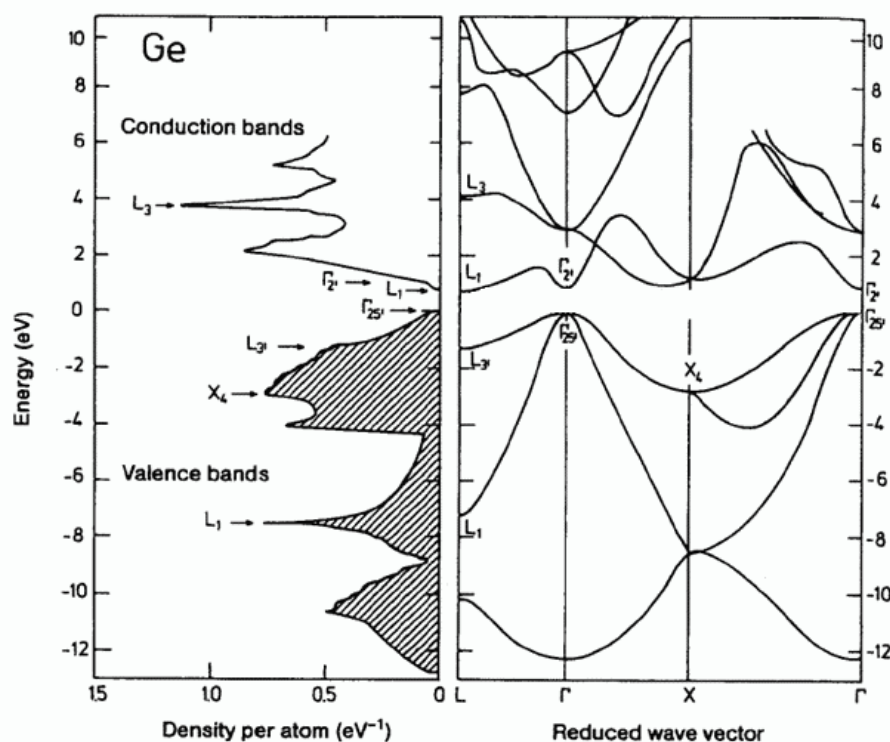
Najważniejszym półprzewodnikiem jest krzem. Dla krzemu konfiguracja elektronowa $3s^2p^2$ na skutek wiązania kowalencyjnego z czterema sąsiadami w kryształce przybiera postać hybrydyzacji $3sp^3$ mającej symetrię tetraedryczną. Struktura krystaliczna pokazana jest na rys. 43. Taka sama jest struktura krystaliczna diamentu (konfiguracja elektronów $2sp^3$), germanu ($4sp^3$) oraz cyny ($5sp^3$), które to pierwiastki są w układzie okresowym w tej samej kolumnie. Różna jest jedynie stała sieci i liczba elektronów.

Z tego powodu struktury elektronowe Ge, Si oraz C(diamentu) są podobne, ale różne są w nich skale energii. Przykładowa struktura pasmowa wyliczona dla germanu jest pokazana na rysunku 44. Najwyższe całkowicie zajęte (przy $T = 0$) pasmo nazywane jest walencyjnym, a kolejne (całkowicie puste w $T = 0$) nazywane jest pasmem przewodnictwa. Z tej całej skomplikowanej struktury stanów najważniejszy jest zakres energii wokół przerwy pomiędzy tymi dwoma pasmami elektronowymi.

Dla Si oraz dla Ge przerwa energetyczna jest skośna, to znaczy maksimum pasma walencyjnego i minimum pasma przewodnictwa są w różnych punktach przestrzeni odwrotnej. Pasma walencyjne ma maksimum w punkcie Γ (patrz rys. 46). Dla Si pasmo przewodnictwa ma minimum na linii ΓX , czyli wzdłuż kierunku $\langle 100 \rangle$.

Inny ważny półprzewodnik, GaAs, ma podobną strukturę krystaliczną, kubiczną fcc, z bazą Ga w $(0,0,0)$ oraz As w $(0.25,0.25,0.25)$. Arsenek galu ma prostą przerwę energetyczną.

Potwierdzeniem istnienia przerwy energetycznej w półprzewodnikach jest np. zależność absorpcji światła od energii fotonów. Takiej absorpcji towarzyszy przeniesienie elektronu z pasma walencyjnego do wolnych stanów w paśmie przewodnictwa.

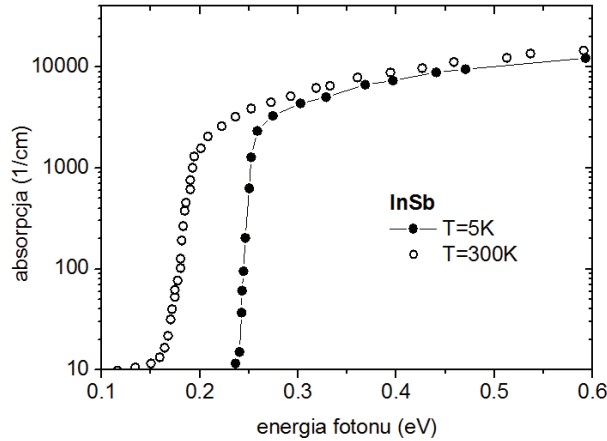


Rysunek 44: Struktura elektronowa germanu: gęstość stanów (po lewej) oraz relacje dyspersji dla wybranych kierunków w sieci odwrotnej (po prawej). (rys. z książki Ibach & Lüth). Za zero skali energii \mathcal{E} na tych rysunkach przyjęty jest wierzchołek pasma walencyjnego. Oznaczenia punktów Γ , X oraz L są zgodnie z rys. 18.

	a (nm)	\mathcal{E}_g (eV) dla $T = 0$	\mathcal{E}_g (eV) dla $T = 300$ K	
C (diament)	0.356	5.4		izolator
Si	0.542	1.17	1.12	półprzewodniki
Ge	0.566	0.74	0.66	
GaAs	0.565	1.52	1.42	
InSb	0.648	0.23	0.18	
α -Sn	0.649		0.08	półmetal

Tabela 6: Kryształy o podobnej strukturze (diamentu lub blendy cynkowej). Porównanie stałej sieci a , przerwy energetycznej \mathcal{E}_g nad pasmem walencyjnym i skutek tego na przewodnictwo kryształu.

Fotony o energiach mniejszych niż \mathcal{E}_g prawie nie są absorbowane, bo nie ma co odebrać ich energii.



Rysunek 45: Absorpcja optyczna w antymonku indu InSb. Pomiar w niskich temperaturach pozwala bezpośrednio wyznaczyć przerwę energetyczną 0.23 eV. W temperaturze pokojowej wzbudzenia termiczne poszerzają trochę krawędź absorpcji a rozszerzalność temperaturowa sieci powoduje obniżenie przerwy energetycznej. Dane według: G.W. Gobeli, H.Y. Fan, Phys. Rev. 119 (1960) 613.

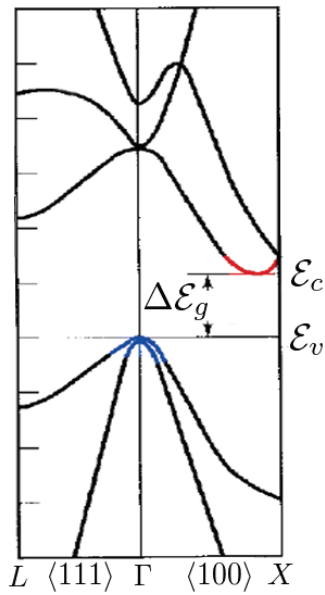
Struktura elektronowa Si wokół przerwy Dla elektronów przewodnictwa energia w okolicy minimum może być przybliżona jako

$$\mathcal{E}(\vec{k}) = \hbar^2 \left(\frac{k_x^2 + k_y^2}{2m_{te}^*} + \frac{k_z^2}{2m_{le}^*} \right).$$

Masy efektywne elektronów: $m_{te}^* = 0.19m_e$ – masa poprzeczna (*transversal*), $m_{le}^* = 0.98m_e$ – masa podłużna (*longitudinal*), kierunki k_x , k_y , k_z są w lokalnym, obróconym układzie.

Struktura wokół maksimum pasma walencyjnego jest złożona z kilku gałęzi dyspersji i są tam dziury lekkie (*light holes*) $m_{lh}^* = 0.16m_e$, dziury ciężkie (*heavy holes*) $m_{hh}^* = 0.54m_e$, oraz dodatkowo dziury *split-off band valence* $m_{soh}^* = 0.23m_e$, które mają energię około 40 meV poniżej \mathcal{E}_v . Można pokazać ściśle, że do wyrażenia na gęstość stanów w Si wchodzi masa efektywna $m_e^* = 6^{2/3}(m_{te}^*m_{le}^*)^{1/3}$ – ew. zadanie na ćwiczenia. We wszystkich dalszych rachunkach te subtelnosci są zaniebane i używane są jedynie średnie $m_e^* = 1.18m_e$ oraz $m_h^* = 0.81$ (w 300 K).²⁴

²⁴R.F. Pierret, *Advanced semiconductor fundamentals*, p. 96.



Rysunek 46: Gałęzie relacji dyspersji w okolicy przerwy energetycznej dla Si. Różne krzywizny koło ekstremów wyznaczają różne masy efektywne. (Rys wg: R.F.Pierret, *Advanced semiconductor fundamentals*)

Gęstość stanów w okolicy \mathcal{E}_c oraz \mathcal{E}_v wyprowadza się analogicznie jak dla gazu elektronów swobodnych, ale z przesuniętą skalą energii oraz z efektywną masą. Tak jest zwykle przy ekstremach pasm, gdy można przybliżyć zależność $\mathcal{E}(k)$ przez funkcje kwadratowe. Dla pasma przewodnictwa w okolicy minimum

$$\mathcal{E} \simeq \mathcal{E}_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}, \quad (83)$$

co prowadzi do gęstości stanów (na jednostkę objętości)

$$D_c(\mathcal{E}) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\mathcal{E} - \mathcal{E}_c)^{1/2}. \quad (84)$$

Podobnie dla pasma walencyjnego w okolicy maksimum \mathcal{E} w punkcie Γ

$$\mathcal{E} \simeq \mathcal{E}_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*}, \quad (85)$$

co daje gęstość stanów pasma walencyjnego

$$D_v(\mathcal{E}) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\mathcal{E}_v - \mathcal{E})^{1/2}. \quad (86)$$

W przerwie energetycznej pomiędzy \mathcal{E}_v i \mathcal{E}_c gęstość stanów jest równa zero.

4.2 Koncentracja nośników ładunku

Przewodnictwo elektryczne σ spowodowane przez elektrony i dziury dodaje się

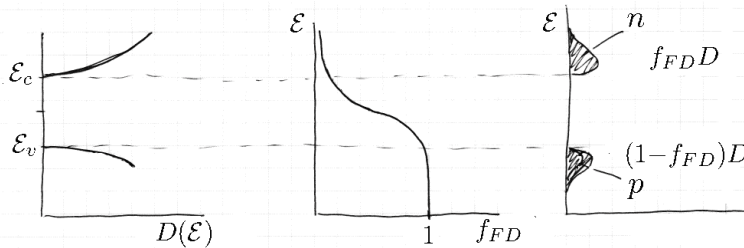
$$\sigma = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad (87)$$

gdzie

- n – *negative* – koncentracja elektronów w paśmie przewodnictwa,
- p – *positive* – koncentracja dziur w paśmie walencyjnym,
- μ_e, μ_h – ruchliwość nośników ujemnych i dodatnich, w modelu Drudego byłoby $\mu_e = e\tau/m$, żeby dostać $\sigma = e^2n\tau/m$, jak w pierwszym rozdziale.

Inne używane indeksy w zmiennych:

- c – *conduction* – związane z pasmem przewodnictwa,
- v – *valence* – z pasmem walencyjnym,
- e – elektrony, h – *holes* – dziury.



Rysunek 47: Gęstość stanów $D(\mathcal{E})$ w okolicy przerwy energetycznej, nałożony na to rozkład Fermiego-Diraca $f_{FD}(\mathcal{E})$, oraz koncentracja elektronów n i dziur p .

Do policzenia przewodności σ kluczowe jest wyznaczenie n i p . Koncentracja n oraz p zależy, oprócz gęstości stanów, od obsadzenia tych stanów opisywanego przez rozkład Fermiego-Diraca

$$n = \int_{\mathcal{E}_c}^{\infty} D_c(\mathcal{E}) f_{FD}(\mathcal{E}, \mu) d\mathcal{E}, \quad (88)$$

Zakres całkowania powinien obejmować zakres energii danego pasma. Zakres ten jest rozciągnięty do ∞ , żeby było łatwiej liczyć. I tak $f_{FD}(\mathcal{E})$ jest tam praktycznie równe zero. Podobnie

$$p = \int_{-\infty}^{\mathcal{E}_v} D_v(\mathcal{E}) [1 - f_{FD}(\mathcal{E}, \mu)] d\mathcal{E} \quad (89)$$

Nawias $[1 - f_{FD}]$ podaje ułamek stanów nieobsadzonych, czyli dziur.

Potencjał chemiczny μ jest gdzieś pomiędzy \mathcal{E}_c i \mathcal{E}_v (będzie to pokazane potem). Dla $\mathcal{E} > \mathcal{E}_c$ jest $(\mathcal{E} - \mu)/k_B T \gg 1$

$$f_{FD}(\mathcal{E}, \mu) = \left[1 + \exp\left(\frac{\mathcal{E} - \mu}{k_B T}\right) \right]^{-1} \simeq \exp\left(\frac{\mu - \mathcal{E}}{k_B T}\right)$$

$$\begin{aligned}
n &= \int_{\mathcal{E}_c}^{\infty} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\mathcal{E} - \mathcal{E}_c)^{1/2} \exp\left(\frac{\mu - \mathcal{E}}{k_B T}\right) d\mathcal{E} \\
&= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu - \mathcal{E}_c}{k_B T}\right) \int_{\mathcal{E}_c}^{\infty} (\mathcal{E} - \mathcal{E}_c)^{1/2} \exp\left(-\frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_c}{k_B T}\right) d\mathcal{E}
\end{aligned}$$

Podstawiając

$$x = \left(\frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_c}{k_B T} \right)^{1/2}, \quad k_B T x^2 = \mathcal{E} - \mathcal{E}_c, \quad k_B T 2x dx = d\mathcal{E},$$

otrzymuje się

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu - \mathcal{E}_c}{k_B T}\right) \int_0^{\infty} x \exp(-x^2) 2x (k_B T)^{3/2} dx.$$

Korzystając z

$$\int_0^{\infty} x^2 \exp(-x^2) dx = \sqrt{\pi}/4$$

mamy ostatecznie

$$n = N_c \exp\left(\frac{\mu - \mathcal{E}_c}{k_B T}\right), \quad \text{gdzie} \quad N_c(T) = 2 \left(\frac{k_B T m_e^*}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (90)$$

Efektywna wielkość N_c ma wymiarze koncentracji zależnej od temperatury.

Podobnie można policzyć p (zadanie na ćwiczenia)

$$p = N_v \exp\left(\frac{\mathcal{E}_v - \mu}{k_B T}\right), \quad \text{gdzie} \quad N_v(T) = 2 \left(\frac{k_B T m_h^*}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (91)$$

przybliżając $-(\mathcal{E} - \mu)/k_B T \gg 1$ dla $\mathcal{E} < \mathcal{E}_v$, co prowadzi w równaniu (89) do

$$[1 - f_{FD}(\mathcal{E})] \simeq \exp((\mathcal{E} - \mu)/k_B T)$$

Nadal nie znamy dokładnie μ . Można się go pozbyć mnożąc (90) i (91)

$$np = N_c N_v \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v}{k_B T}\right) = N_c N_v \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_g}{k_B T}\right), \quad (92)$$

gdzie $\mathcal{E}_g = \mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v$ jest szerokością przerwy energetycznej (g jak *gap*). Jest to tzw. **prawo działania mas**, prawdziwe zarówno dla półprzewodników samoistnych jak i domieszkowanych. ²⁵

²⁵dla reakcji chemicznej $A + B \leftrightarrow AB$ zachodzi prawo działania mas wiążące równowagowe koncentracje składników przy stałej temperaturze $[A][B]/[AB] = \text{const.}$ Tutaj $[A] = n$, $[B] = p$. Zagadka: co to jest $[AB]$?

4.3 Półprzewodniki samoistne

Założmy, że są tylko pasma walencyjne i przewodnictwa, a elektronów jest akurat tyle, że dla $T = 0$ pasmo walencyjne jest całkowicie obsadzone, a pasmo przewodnictwa całkowicie puste. Dobrze te założenia spełnia np. czysty krzem. Takie półprzewodniki nazywamy samoistnymi (*intrinsic*).

Każdy elektron wzbudzony w $T > 0$ z pasma walencyjnego i zostawiający tam dziurę musi się znaleźć w paśmie przewodnictwa. Czyli **dla półprzewodników samoistnych** $n_i = p_i$.

$$n_i = p_i = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_g}{2k_B T}\right) \quad (93)$$

Podstawiając do (93) wielkości dostaje się dla krzemu

$$\begin{aligned} n_i = p_i &\simeq 1.1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3} && \text{przy } T = 300 \text{ K,} \\ n_i = p_i &\simeq 3.9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3} && \text{przy } T = 400 \text{ K.} \end{aligned}$$

Koncentracja nośników, a więc również przewodność elektryczna dla samoistnych półprzewodników bardzo mocno zależy od temperatury. Zależność przewodności $\sigma = en_i(\mu_e + \mu_h)$ od temperatury, jest zdominowana przez człon \exp w równaniu (93), ponieważ w okolicach temperatury pokojowej $\mu \sim T^{-3/2}$, a $\sqrt{N_c N_v} \sim T^{3/2}$ i zależność temperaturowa zostaje tylko w \exp . Dlatego dla czystego krzemu przewodność **szybko rośnie ze wzrostem temperatury**.

W temperaturze pokojowej opór właściwy krzemu $\rho = 1/\sigma \simeq 2.6 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ jest 13 rzędów wielkości mniejszy niż w metalach. Gęstości nośników są zbyt małe, żeby mogły przenieść prądy potrzebne w elektronice i elektroenergetyce. Żądamy więcej nośników! Rozwiązaniem jest **domieszkowanie półprzewodników**.

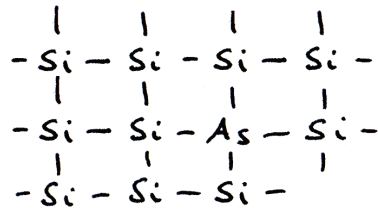
Wyliczenie μ dla samoistnych półprzewodników (jako zadanie na ćwiczenia).
Startując $n_i = p_i$ mamy:

$$\begin{aligned} 2 \left(\frac{k_B T m_e^*}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu - \mathcal{E}_c}{k_B T}\right) &= 2 \left(\frac{k_B T m_h^*}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mathcal{E}_v - \mu}{k_B T}\right) \\ \exp\left(\frac{2\mu}{k_B T}\right) &= \left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mathcal{E}_v + \mathcal{E}_c}{k_B T}\right) \\ \mu &= \frac{3}{4} k_B T \ln\left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right) + \frac{1}{2}(\mathcal{E}_c + \mathcal{E}_v) \end{aligned} \quad (94)$$

Dla $m_h^* = m_e^*$ lub $T = 0$ jest $\mu = (\mathcal{E}_c + \mathcal{E}_v)/2$, czyli μ leży dokładnie w połowie przerwy energetycznej.²⁶ Pierwszy składnik w (94) jest niewielką poprawką i zmiana μ z temperaturą jest nieznaczna w przypadku półprzewodników samoistnych. Jest to oczekiwany wynik, bo wzbudzenia muszą być symetryczne względem μ , bo 1 wzbudzenie daje 1 elektron i 1 dziurę, a rozkład F-D jest symetryczny względem μ .

4.4 Półprzewodniki domieszkowane

Si lub Ge mają po 4 elektrony na atom tworzące wiązanie kowalencyjne z 4 sąsiadami. Analogicznie może to być sformułowane, że pasmo walencyjne jest całkowicie wypełnione.



Domieszka 5-wartościowego pierwiastka (As, P lub Sb) wprowadza nadmiarowy elektron oraz dodatni jon w postaci rdzenia atomowego tej domieszki. Prosty model zachowania się elektronu domieszki bazuje na modelu atomu wodoru, ale w ośrodku o stałej dielektrycznej ϵ i dla elektronu o masie efektywnej m^* . Dla wodoru energia wiązania elektronu²⁷

$$\Delta\mathcal{E}_H = \frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} = 13.6 \text{ eV}$$

Energia wiązania elektronu domieszki będzie więc równa

$$\Delta\mathcal{E}_d = \Delta\mathcal{E}_H \cdot \frac{1}{\epsilon^2} \cdot \frac{m^*}{m_e} \tag{95}$$

Podobnie, promień podstawowej orbity elektronu domieszki

$$r_d = a_0 \cdot \epsilon \cdot \frac{m_e}{m^*}, \tag{96}$$

gdzie $a_0 = 0.0529 \text{ nm}$ jest promieniem Bohra. Dla Si jest $\epsilon = 11.7$, $m^* \simeq 0.3m_e$ co daje

$$\Delta\mathcal{E}_d = \frac{13.6}{11.7^2} 0.3 \simeq 30 \text{ meV}, \quad r_d = \frac{0.053 \cdot 11.7}{0.3} \simeq 2 \text{ nm}$$

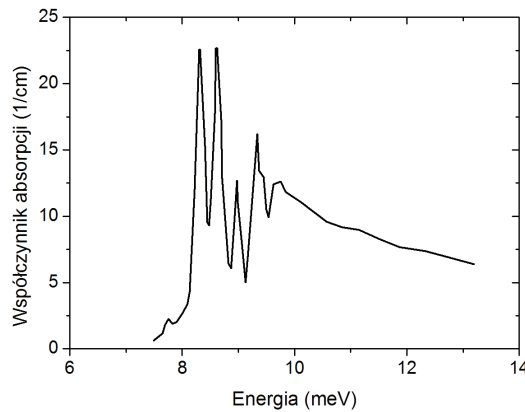
²⁶W wielu poważnych książkach o półprzewodnikach (np. R.F. Pierret) potencjał chemiczny μ jest oznaczany przez E_F i utożsamiany z energią Fermiego. Prowadzi to do niezgodności z definicją energii Fermiego \mathcal{E}_F w metalach, jako energii najwyższych obsadzonych stanów przy $T = 0$. Dlatego ze względów dydaktycznych lepiej nie mieszać tych dwu pojęć.

²⁷Przeliczanie jednostek energii $1 \text{ eV} = 11606 \text{ K} = 8065 \text{ cm}^{-1} = 2.418 \times 10^{10} \text{ MHz}$.

Stała sieci Si $a = 0.357$ nm, odległość Si-Si $= a\sqrt{3}/4 = 0.155$ nm, czyli promień orbity elektronu domieszki obejmuje $\simeq 10$ odległości Si-Si.

donory	$\Delta\mathcal{E}_d$ (meV)	$\Delta\mathcal{E}_d$ (meV)	akceptory	$\Delta\mathcal{E}_a$ (meV)	$\Delta\mathcal{E}_a$ (meV)
	w Si	w Ge		w Si	w Ge
P	45	13	Al	72	11
As	54	14	B	45	11
Sb	43	10	In	74	12

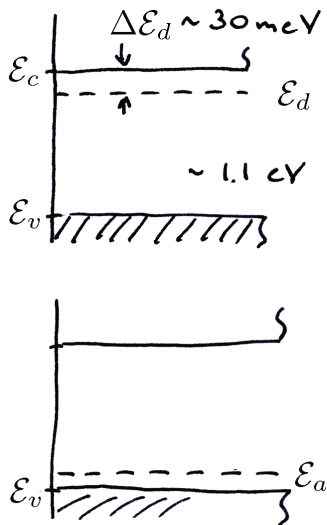
Tabela 7: Eksperymentalne energie poziomów donorowych i akceptorowych różnych domieszek w krzemie i germanie. Dla porównania ze skalą temperatury $1 \text{ eV} = 11606 \text{ K}(e/k_B)$, $1 \text{ meV} \equiv 11.6 \text{ K}$ Dane: *Handbook Series on Semiconductor Parameters*, ed. M. Levinstein, 1999.



Rysunek 48: Widmo absorpcyjne dla germanu domieszkowanego antymonem w $T = 9 \text{ K}$. Ciągłe widmo powyżej 10 meV związane są z przejściami elektronów z poziomów donorowych do pasma przewodnictwa. Piki od 8 do 10 meV to stany ekscytonowe gdzie wzbudzony elektron jest nadal w stanie związanym. (Dane według: J.H. Reuser *et al.* Phys. Rev. 135 (1964) A1125.)

Mała energia potrzebna do wzbudzenia elektronów domieszek donorowych do pasma przewodnictwa (=energia $\Delta\mathcal{E}_d$ - energia jonizacji domieszek) powoduje, że z temperaturze pokojowej dużo donorów jest wzbudzonych i pochodzące od nich elektrony znajdują się w paśmie przewodnictwa. Taki typ domieszkowania nazywamy typem n (od *negative*).

Podobnie można domieszkować Si lub Ge atomami 3-wartościowymi: B, Al, Ga, In i dostaje się w ten sposób półprzewodniki typu p . Domieszki te mają o jeden elektron mniej niż krzem i mogą przyjąć (związać) jeden wzbudzony elektron z pasma walencyjnego. Powstała dziura w paśmie walencyjnym jest nośnikiem ładunku dodatniego. W ten sposób tworzy się półprzewodniki typu p (*positive*).



Rysunek 49: Na górze: położenie stanów donorowych w odniesieniu do struktury pasmowej. Poziomy donorowy narysowany jest linią przerywaną, bo to są stany elektronowe zlokalizowane, związane z rdzeniami domieszek. Elektrony w tych stanach nie mogą się przemieszczać i nie dają wkładu do przewodnictwa. Na dole: poziomy akceptorowe leżą nad pasmem walencyjnym.

4.5 Liczba nośników w półprzewodniku domieszkowanym

Dla uproszczenia rozważmy krzem Si domieszkowany fosforem (czyli typu n), z typową koncentracją domieszek donorowych $N_d = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, zaniedbywalną liczbą innych domieszek, $N_a = 0$. Oznaczenia: N_a – koncentracja domieszek akceptorowych, N_d – koncentracja domieszek donorowych, n – koncentracja elektronów w paśmie przewodnictwa, p – koncentracja dziur w paśmie walencyjnym, n_i – koncentracja elektronów (i dziur) w półprzewodniku samoistnym.

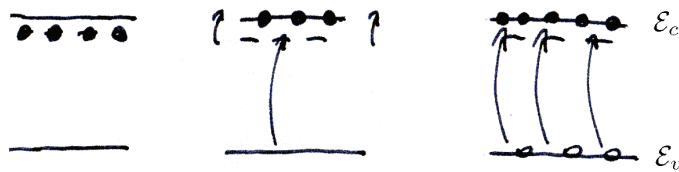
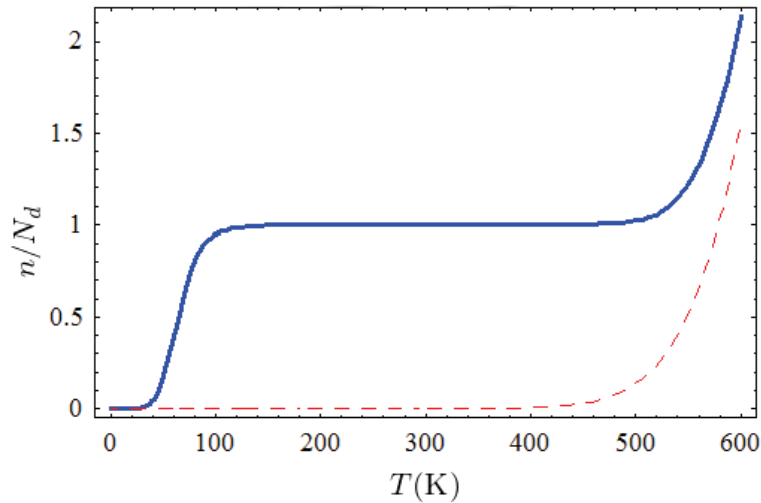
Każdy zjonizowany atom donoru stanowi dodatni ładunek w węźle sieci krystalicznej. Domieszki akceptorowe, które związały elektron, mają ładunek ujemny. Kryształ pomimo domieszkowania i wzbudzeń pozostaje elektrycznie obojętny, co można zapisać równaniem

$$p - n + N_d^+ - N_a^- = 0. \tag{97}$$

gdzie N_d^+ oznacza koncentrację zjonizowanych donorów, a N_a^- koncentrację zjonizowanych akceptorów. Korzystając z równań (90) i (91) mamy

$$N_v \exp\left(\frac{\mathcal{E}_v - \mu}{k_B T}\right) - N_c \exp\left(\frac{\mu - \mathcal{E}_c}{k_B T}\right) + N_d \frac{1}{1 + g_d \exp[(\mu - \mathcal{E}_d)/k_B T]} - N_a \frac{1}{1 + g_a \exp[(\mathcal{E}_a - \mu)/k_B T]} = 0$$

Można stąd wyliczyć numerycznie μ , a dalej n (oraz p). Taka symulacja pokazana jest na rysunku 50. Poszczególne zakresy temperatur są omówione poniżej, z wykorzystaniem przybliżeń prowadzących do analitycznych wzorów.



```

eq := Nv Exp[(Ev-u)/T] -Nc Exp[(u-Ec)/T]
      +Nd/(1+gd Exp[(u-Ed)/T]) -Na/(1+ga Exp[(Ea-u)/T]) == 0
KeV = 11608.69; (* Kelvin/eV *)
ga=4; gd=2; Ev=0; Ec=1.12 KeV; Ea=0.045 KeV; Ed=Ec-0.045 KeV;
Na=0; Nd=10.^15; Nc=6.18*10^15*Te^1.5; Nv= 4.68*10^15*Te^1.5; (* 1/cm3 *)
n := Nc Exp[(u-Ec)/T]; ni := Sqrt[Nc Nv] Exp[(Ev-Ec)/(2T)];
Plot[{n/Nd /. FindRoot[eq, {u, 1.1 KeV}], ni/Nd}, {T,0,600}]

```

Rysunek 50: Zależność temperaturowa koncentracji elektronów n w paśmie przewodnictwa dla krzemu domieszkowanego fosforem $\Delta\mathcal{E}_d = 45 \text{ meV}$ w ilości $N_d = 10^{15}/\text{cm}^3$. Dla porównania liczba nośników samoistnych n_i zaznaczona jest linią przerywaną. W środku: dominujący mechanizm tworzenia nośników. Poniżej 40 K jest obszar wymrażania nośników (*freeze out*), od 100 do 400 K, jest obszar przewodnictwa domieszkowego (*extrinsic*). Powyżej 500 K dominuje przewodnictwo samoistne (*intrinsic*). Na dole: kod użyty do obliczeń.

Niskie temperatury W niskich temperaturach n_i jest bardzo małe i praktycznie nie ma wzbudzeń przez całą przerwę \mathcal{E}_g . O ilości nośników ładunku decyduje ilość wzbudzonych donorów, która opisywana jest analogiczną zależnością jak $n(T)$ w równaniu (93).

$$n = \sqrt{N_c N_d} \exp\left(-\frac{\Delta\mathcal{E}_d}{2k_B T}\right), \quad N_c(T) = 2 \left(\frac{k_B T m_e^*}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}. \quad (98)$$

W porównaniu do wzoru (93) jest tutaj $\Delta\mathcal{E}_d$ zamiast \mathcal{E}_g oraz koncentracja N_d zamiast $N_v(T)$. Jeżeli $k_B T \ll \Delta\mathcal{E}_d$ to n szybko zmierza do zera. Z tego powodu w niskich temperaturach, dla krzemu typowo poniżej 40 K, występuje *wymrażanie domieszek*.²⁸ Np. dla $T = 10$ K, $\Delta\mathcal{E}_d = 45$ meV z powyższego wzoru $N_c = 1.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $n \simeq 6.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$. Dla 50 K jest $n \simeq 7.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, a więc już 80% liczby N_d .

Pośrednie temperatury Najważniejszy jest przypadek dla temperatur 100–400 K. W tym zakresie praktycznie wszystkie domieszki są zjonizowane, więc równanie (97) sprowadza się do

$$p - n + N_d - N_a = 0$$

Drugim brakującym równaniem pozwalającym wyliczyć niewiadome p i n jest prawo działania mas, które można krótko zapisać poprzez odniesienie do n_i – koncentracji elektronów przewodnictwa w niedomieszkowanym półprzewodniku

$$n \cdot p = n_i^2$$

Z tych równań dostaje się równanie kwadratowe na n i jego rozwiązanie

$$n = (N_d - N_a)/2 + \sqrt{(N_d - N_a)^2/4 + n_i^2}$$

Na przykład dla domieszkowania donorowego z $N_d \gg n_i$ oraz $N_d \gg N_a$ otrzymuje się

$$n \simeq N_d, \quad p = n_i^2/N_d$$

Dla Si(P) z $N_d = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, w 300 K jest $n_i \simeq 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ i stąd

$$\begin{array}{ll} n \simeq 10^{15} \text{ cm}^{-3} & p \simeq 10^5 \text{ cm}^{-3} \\ \text{nośniki większościowe} & \text{nośniki mniejszościowe (też ważne)} \end{array}$$

Wartość n jest w szerokim zakresie temperatur zależna jedynie od stopnia domieszkowania, czyli **niezależna od temperatury**. Ten wynik jest bardzo ważny dla działania elementów półprzewodnikowych w elektronice.

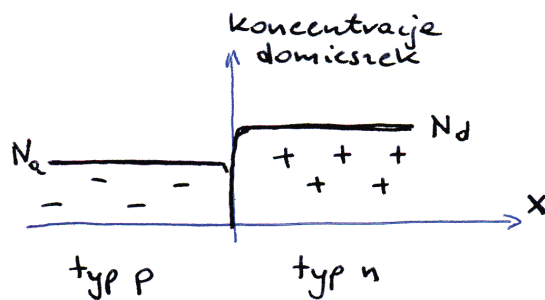
²⁸elektronika krzemowa przestaje działać w bardzo niskich temperaturach przez to wymrażanie nośników.

Wysokie temperatury Powyżej 500 K w krzemie zaczyna dominować przewodnictwo elektronów i dziur powstałych na skutek wzbudzeń przez całą przerwę energetyczną \mathcal{E}_g . Liczba nośników rośnie tak jak dla półprzewodników samoistnych.

4.6 Półprzewodniki niejednorodne (złącze p-n)

Zjawiska zachodzące na połączeniu półprzewodników typu p i typu n są podstawą działania współczesnej elektroniki. W niejednorodnym półprzewodniku domieszkowanie w obrębie jednego kryształu zależy od położenia x .

Profil domieszkowania podaje zależność koncentracji akceptorów $N_a(x)$ oraz koncentracji donorów $N_d(x)$.



Rysunek 51: Modelowa koncentracja domieszek na złączu półprzewodników p-n. Po lewej są tylko akceptory, po prawej są tylko donory, granica jest skokowa dla $x = 0$. Oprócz elektronów są tam nieruchome ładunki pochodzące od zjonizowanych rdzeni domieszek oznaczone przez $-$ i $+$.

Modelowe złącze p-n. Cel: zrozumienie jak zmieniają się różne parametry w okolicy złącza:

- $n(x), p(x)$ – koncentracja elektronów przewodnictwa i dziur,
- $\rho(x)$ – gęstość ładunku,
- $\Phi(x)$ – potencjał elektrostatyczny.

Dane: $N_a(x), N_d(x), \mathcal{E}_v, \mathcal{E}_c$.

Potencjał chemiczny $\mu(x) = \mu$ jest stały. Jeżeli nie to trochę cząstek przepływa nie tak żeby się wszędzie wyrównał. Potencjał $\Phi(x)$ przesuwają poziomy energetyczne elektronów o $-e\Phi(x)$. W stanie równowagi gęstość nośników określa rozkład Fermiego-Diraca i wprowadzone wcześniej równania uzupełnione o $\Phi(x)$

$$n(x) = N_c \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_c - e\Phi(x) - \mu}{k_B T}\right)$$

$$p(x) = N_v \exp\left(-\frac{\mu - \mathcal{E}_v + e\Phi(x)}{k_B T}\right)$$

Gęstość ładunku $\rho(x)$ pochodzi od koncentracji ładunków różnej proveniencji

$$\rho(x) = e \left(\underbrace{N_d(x)}_{\text{zjonizowane donory}} \quad \underbrace{-N_a(x)}_{\text{zjonizowane akceptory}} \quad \underbrace{-n(x)}_{\text{elektrony w paśmie przewodnictwa}} \quad \underbrace{+p(x)}_{\text{dziury w paśmie walencyjnym}} \right)$$

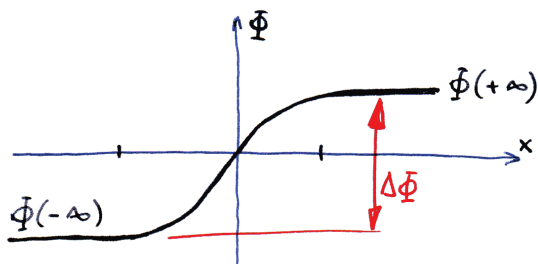
Potencjał i gęstość ładunku są powiązane równaniem Poissona

$$\frac{\rho(x)}{\epsilon\epsilon_0} = -\nabla^2\Phi(x) = -\frac{d^2\Phi}{dx^2}$$

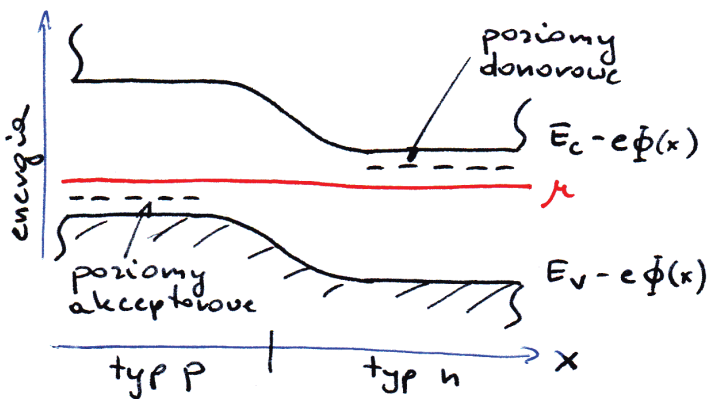
Dochodzą warunki brzegowe daleko od złącza

$$N_d = n(+\infty), \quad N_a = p(-\infty).$$

Razem są 4 niewiadome i 4 równania, różniczkowe, nieliniowe. Pełne rozwiązanie da się zrobić tylko numerycznie. Ale sporo można przybliżyć.



Rysunek 52: Skok $\Delta\Phi$ potencjału $\Phi(x)$ w obszarze złącza p-n.



Na dole: Ugięcie pasm elektronowych w obszarze złącza. Energia pasm uwzględnia przesunięcie energii o $-e\Phi(x)$. Potencjał chemiczny dla układu w równowadze jest wszędzie stały.

Spadek napięcia na diodzie Z warunków brzegowych

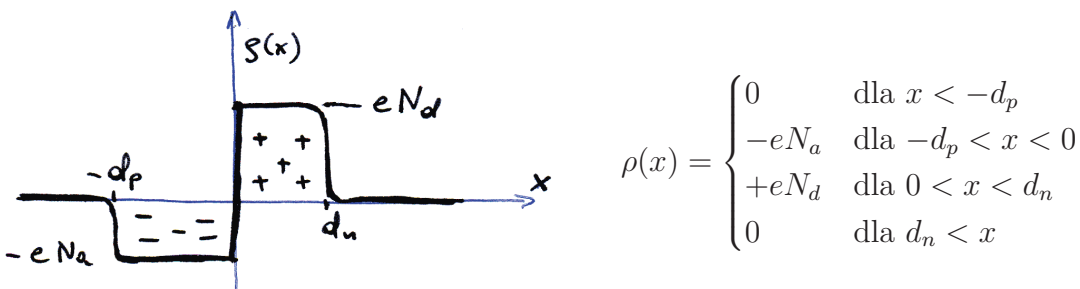
$$\begin{aligned} N_d N_a &= N_c \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_c - e\Phi(+\infty) - \mu}{k_B T}\right) N_v \exp\left(-\frac{\mu - \mathcal{E}_v + e\Phi(-\infty)}{k_B T}\right) \\ &= N_c N_v \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_c - \mathcal{E}_v}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{e\Phi(+\infty) - e\Phi(-\infty)}{k_B T}\right) \\ &= n_i^2 \exp\left(\frac{e[\Phi(+\infty) - \Phi(-\infty)]}{k_B T}\right) \end{aligned}$$

Spadek potencjału na złączu

$$\Delta\Phi = \Phi(+\infty) - \Phi(-\infty) = \frac{k_B T}{e} \ln \frac{N_d N_a}{n_i^2} \tag{99}$$

Dla $N_d = N_a = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ w krzemie w $T = 300 \text{ K}$ wyliczone $\Delta\Phi = 0.59 \text{ V}$. Dla $T = 400 \text{ K}$ maleje do 0.36 V . Podniesienie domieszkowania do $N = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ zwiększa $\Delta\Phi$ do 0.71 V w 300 K .

Przybliżenie: model Shockley'a Założenie: Rozmiar złącza jest ograniczony od $x = -d_p$, do $x = d_n$, gęstość ładunku w poszczególnych obszarach jest stała.



Z równania Poissona dostajemy ($\Phi(x)$ oraz $\Phi'(x)$ mają być ciągłe)

$$\Phi(x) = \begin{cases} \Phi(-\infty) & \text{dla } x < -d_p \\ \Phi(-\infty) + (e/2\epsilon\epsilon_0)N_a(x + d_p)^2 & \text{dla } -d_p < x < 0 \\ \Phi(\infty) - (e/2\epsilon\epsilon_0)N_d(x - d_n)^2 & \text{dla } 0 < x < d_n \\ \Phi(\infty) & \text{dla } d_n < x \end{cases}$$

Całkowity ładunek jest równy zero, więc (to samo jest z warunku ciągłości $\Phi'(x)$ w $x = 0$)

$$N_d d_n = N_a d_p.$$

Ciągłość $\Phi(x)$ w $x = 0$ daje warunek

$$(e/2\epsilon\epsilon_0)(N_a d_p^2 + N_d d_n^2) = \Phi(\infty) - \Phi(-\infty) = \Delta\Phi$$

Z dwu ostatnich równań można wyliczyć d_n , d_p , oraz grubość złącza $d_n + d_p$

$$d_n = \left(\frac{N_a}{N_d(N_a + N_d)} \frac{2\epsilon\epsilon_0\Delta\Phi}{e} \right)^{1/2}, \quad d_p = \left(\frac{N_d}{N_a(N_a + N_d)} \frac{2\epsilon\epsilon_0\Delta\Phi}{e} \right)^{1/2},$$

$$d = d_n + d_p = \left(\frac{(N_a + N_d)}{N_a N_d} \frac{2\epsilon\epsilon_0\Delta\Phi}{e} \right)^{1/2}.$$

Dla Si z $\Delta\Phi = 0.59$ V, $N_a = N_d = 10^{15}$ cm⁻³, $\epsilon = 11.7$, wychodzi $d = 1.2$ μ m. Mocniejsze domieszkowanie prowadzi do zmniejszenia rozmiarów złącza, np. dla 10^{17} jest $d = 140$ nm. Małe d umożliwia miniaturyzację elementów półprzewodnikowych.

Obszar o grubości $d = d_p + d_n$ pozbawiony jest nośników ładunku, to tzw. warstwa zubożona (*depletion layer*). Jego istnienie odpowiada za duży opór złącza, większy niż sąsiednich obszarów jednorodnego półprzewodnika. Pole elektryczne w tym obszarze jest rzędu $\Delta\Phi/d \simeq 10^4$ V/cm.

4.7 Własności prostownicze złącza p-n

Obszar złącza jest bardzo ubogi w nośniki ładunku i ma znacznie większy opór niż jednorodny półprzewodnik. Przyłożenie zewnętrznego napięcia²⁹ V wymusza inne warunki brzegowe dla $\Delta\Phi$

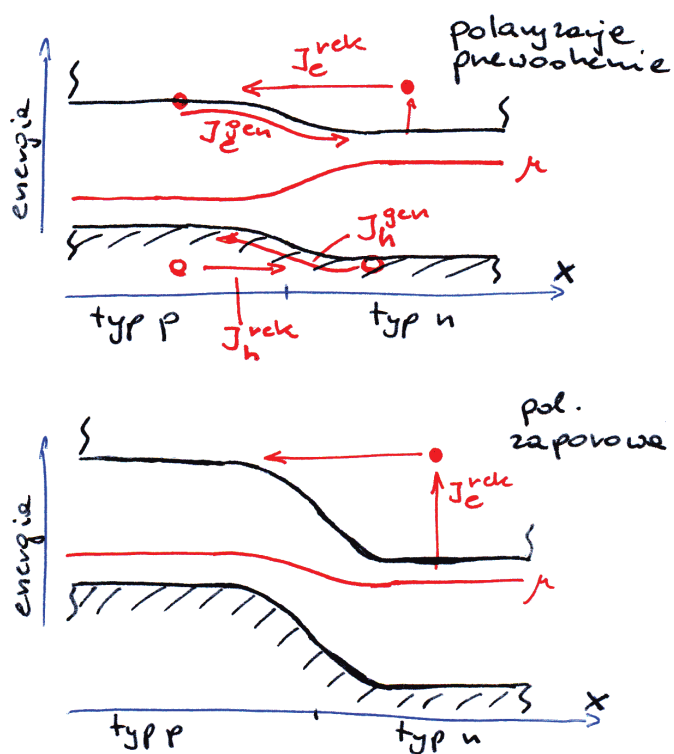
$$\Delta\Phi(V) = \Delta\Phi_{V=0} - V,$$

gdzie $V > 0$ powoduje zmniejszenie bariery potencjału $\Delta\Phi$ i zmniejszenie grubości złącza. $V < 0$ powoduje zwiększenie tych wielkości. Dla wyjaśnienia zależności $I(V)$ trzeba uwzględnić cztery składowe prądy: elektronowy generacyjny (prąd nośników mniejszościowych), elektronowy rekombinacyjny (prąd nośników większościowych), dziurowy generacyjny, dziurowy rekombinacyjny. W poniższych rozważaniach $\Delta\Phi > 0$.

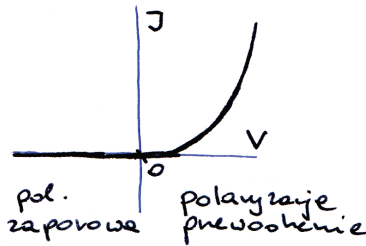
- **dziurowy prąd generacyjny**³⁰ tworzą dziury powstałe po stronie n. Są to nośniki mniejszościowe, niewiele ich, ale za to każda dziura która znajdzie się w sąsiedztwie złącza jest przierzucana na drugą stronę złącza przez pole elektryczne. Ten prąd nie zależy od wielkości skoku potencjału $\Delta\Phi$, a jedynie od jego znaku. Oznaczmy go J_h^{gen} .

²⁹ Czemu nie wprost $V = \Delta\Phi$? Bo w zamkniętym obwodzie powstają jeszcze dwa kolejne złącza półprzewodnik-metal i na każdym jest jakiś stały skok potencjału. Te skoki potencjału muszą być w sumie równe Φ_0 .

³⁰te dziury są wygenerowane poprzez wzbudzenia termiczne



Rysunek 53: Układ pasm elektronowych dla polaryzacji przewodzenia (na górze) i polaryzacji zaporowej (na dole). Skok potencjału chemicznego μ odpowiada przyłożonemu z zewnątrz napięciu.



Rysunek 54: Schematyczna charakterystyka prądowo-napięciowa złącza p-n (idealnej diody prostowniczej).

- **prąd dziurowy rekombinacyjny**³¹ tworzą dziury powstałe po stronie p i przepływające na stronę n, ale takiemu przepływowi przeciwstawia się pole elektryczne. Dziura potrzebuje dużej energii kinetycznej, żeby pokonać stopień potencjału $\Delta\Phi$. Dziur o odpowiedniej energii jest $\sim \exp(-e\Delta\Phi/k_B T)$ czyli

$$J_h^{rek} = C \exp\left(-e \frac{\Delta\Phi_{V=0} - V}{k_B T}\right) = J_h^{gen} \exp(eV/k_B T)$$

Ostatnia równość zachodzi, bo dla $V = 0$ oba prądy muszą się równoważyć

$$J_h^{gen} = J_h^{rek}|_{V=0} = C \exp\left(-e \frac{\Delta\Phi_{V=0}}{k_B T}\right)$$

Całkowity prąd dziurowy, uwzględniając kierunki ruchu dziur,

$$J_h = J_h^{rek} - J_h^{gen} = J_h^{gen} [\exp(eV/k_B T) - 1]$$

- **elektronowy prąd generacyjny** – J_e^{gen} , podobne rozważania jak dla dziur,
- **elektronowy prąd rekombinacyjny** — analogicznie.

Razem daje to całkowity prąd płynący przez złącze, zależność $J(V)$, tzw. równanie Shockley'a idealnej diody³²

$$J(V) = (J_h^{gen} + J_e^{gen}) [\exp(eV/k_B T) - 1] \tag{100}$$

Przy $T = 300$ K już dla $V = +0.4$ Volt czynnik $\exp(eV/k_B T) = 5 \times 10^6$. Dlatego prąd J bardzo mocno zależy od znaku V i charakterystyka prądowo napięciowa złącza p-n jest silnie asymetryczna. Dla dodatnich $V > 0$ prąd jest duży – takie napięcie nazywane jest polaryzacją przewodzenia (*forward bias*). Dla $V < 0$ składnik $\exp()$ jest z przedziału $(0,1)$ i prąd J jest mały – to polaryzacja zaporowa (*reverse bias*).

Bardziej szczegółowa teoria (patrz np. Ashcroft & Mermin, *Solid state physics*, rozdz. 29) pozwala wyliczyć czynnik $(J_h^{gen} + J_e^{gen})$, powiązać go z mikroskopowymi parametrami jak ruchliwość, współczynnik dyfuzji, czas życia dziur, koncentracja domieszek, a całkowity prąd i tak zależy od pola powierzchni złącza.

³¹po przejściu przez złącze dziura taka długo nie pożyje, bo tam jest dużo elektronów które mają na nią chrapkę – stąd nazwa tego prądu

³²William Shockley, Bell Telephone Laboratories, 1949