

8. Statistická rovnováha elektronů a děr

V polovodivém krystalu je obvykle relativně malá koncentrace pohyblivých nosičů náboje – elektronů a děr, s vlnovými funkcemi z malé oblasti kolem dna vodivostního a vrcholu valenčního pásu. Plyn volně pohyblivých kvazičástic je v tepelném kontaktu se „zbytkem krystalu“, zejména s vibračním pohybem mřížice (s termostatem s absolutní teplotou T). Koncentrace volných nosičů se navíc může měnit, zejména při změně teploty nebo ve vnějším elektromagnetickém poli. Proto je změna vnitřní energie U plynu složena z přijatého tepla, práce A vykonané plynem a práce vynaložené na změnu počtu N nosičů:

$$dU = TdS - \delta A + \mu dN, \quad (8.1)$$

kde S je entropie a μ chemický potenciál. Statistická rovnováha plynu v kontaktu s termostatem a zdrojem částic je popsána velkým kanonickým rozdělením, udávajícím pravděpodobnost w nalezení plynu ve stavu s energií E_a a počtem částic N_a (úměrnou počtu možností, kterými se tento stav může realizovat),

$$w(E_a, N_a) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_a - \mu N_a}{kT}\right), \quad Z = \sum_a \sum_{N_a} g_a \exp\left(-\frac{E_a - \mu N_a}{kT}\right). \quad (8.2)$$

Normovací faktor Z je velká statistická suma (partiční funkce), g_a znamená násobnost degenerace stavu s energií E_a . Velký kanonický potenciál je

$$\Omega = -kT \ln(Z). \quad (8.3)$$

Fermionový plyn

Pro plyn tvořený N (nerozlišitelnými neinteragujícími) fermiony musíme počítat s Pauliho vylučovacím principem. Hamiltonián je součtem jednočásticových příspěvků,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i, \hat{H}_i |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle. \quad (8.4)$$

Stavový vektor fermionového plynu musí být antisymetrický vůči záměně částic. Energiové hladiny E_i mohou být degenerované, musíme tedy stavy k nim příslušné označit dalším indexem, použijeme symbol α_i . Pravděpodobnost

$$w_{i,\alpha_i} = \frac{1}{Z_{i,\alpha_i}} \exp\left(-\frac{E_i - \mu}{kT} n_{i,\alpha_i}\right),$$

$$Z_{i,\alpha_i} = \sum_{n_{i,\alpha_i}} \exp\left(-\frac{E_i - \mu}{kT} n_{i,\alpha_i}\right) \quad (8.5)$$

závisí na počtu n_{i,α_i} obsazených jednočásticových stavů α_i s energií E_i . Je vhodné si uvědomit, že obsazování stavů různých částic je nezávislé, příslušné pravděpodobnosti se tedy násobí, stejně jako odpovídající faktory ve stavové sumě. Možné hodnoty počtu obsazených jednočásticových stavů jsou pro fermiony pouze 0 nebo 1; jeho střední hodnota je tedy

$$\langle n_{i,\alpha_i} \rangle = \sum_{n_{i,\alpha_i}} n_{i,\alpha_i} w_{i,\alpha_i} = -\frac{\partial \Omega_{i,\alpha_i}}{\partial \mu} = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right) + 1} = f_{FD}\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right), \quad (8.6)$$

neboť

$$\Omega_{i,\alpha_i} = -kT \ln \left[1 + \exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right) \right]. \quad (8.7)$$

Střední počet (8.6) je zároveň pravděpodobností obsazení stavu i, α_i , označuje se jako Fermi-Diracova statistika,

$$f_{FD}(x) = \frac{1}{\exp(x) + 1} . \quad (8.8)$$

Střední počet částic s energií E_i je ($\alpha_i = 1, \dots, g_i$)

$$\langle n_i \rangle = g_i f_{FD} \left(\frac{E_i - \mu}{kT} \right) . \quad (8.9)$$

Jako obvykle můžeme využít kvazispojitého spektra energií a pro počet částic ve stavech s energií mezi E a $E + dE$ brát

$$f_{FD} \left(\frac{E - \mu}{kT} \right) D(E) dE , \quad (8.10)$$

kde D je hustota stavů. Střední hodnota celkového potu částic je pak

$$\langle N \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f_{FD} \left(\frac{E - \mu}{kT} \right) D(E) dE , \quad (8.11)$$

střední hodnota energie

$$\langle E \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} E f_{FD} \left(\frac{E - \mu}{kT} \right) D(E) dE . \quad (8.12)$$

Parabolické minimum pásu

Pro disperzní relaci

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_x^2}{m_x} + \frac{k_y^2}{m_y} + \frac{k_z^2}{m_z} \right) \quad (8.13)$$

je v krystalu o objemu V hustota stavů (v okolí třírozměrného minima)

$$D(E) = V \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{\sqrt{m_x m_y m_z}}{\hbar^3} \sqrt{E} . \quad (8.14)$$

V hořejším vztahu je započtena dvojnásobná spinová degenerace. Označíme-li

$$m^* = (m_x m_y m_z)^{1/3} , \quad (8.15)$$

vychází z (8.11) koncentrace elektronů

$$\begin{aligned} n &= \frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{(m^*)^{3/2}}{\hbar^3} \int_0^\infty f_{FD} \left(\frac{E - \mu}{kT} \right) \sqrt{E} dE \\ &= \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{(m^* kT)^{3/2}}{\hbar^3} \int_0^\infty \frac{t^{1/2} dt}{\exp(t - z) + 1} , \quad z = \frac{\mu}{kT} . \end{aligned} \quad (8.16)$$

Integrál v (8.16) nelze vyjádřit pomocí elementárních funkcí. Je to jeden z Fermi-Diracových integrálů (pro $j = 1/2$)

$$F_j(z) = \int_0^\infty \frac{t^j dt}{\exp(t - z) + 1} , \quad j > -1 , \quad (8.17)$$

splňujících relaci

$$\frac{d}{dz} F_j(z) = j F_{j-1}(z) . \quad (8.18)$$

Důležitá je limita

$$F_j(z) \rightarrow \exp(z) \int_0^{\infty} t^j \exp(-t) dt = \exp(z) \Gamma(j+1) \quad \text{pro } z \rightarrow -\infty , \quad (8.19)$$

kde Γ je Eulerova funkce (zobecněný faktoriál), $\Gamma(j+1) = j \Gamma(j)$, $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$, $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$.

Nedegenerovaný plyn (klasická limita)

V limitě (8.19) je chemický potenciál hluboko pod nejmenší energií pásu (ta je nulová) a plyn se označuje jako nedegenerovaný. Podmínkou použitelnosti je zřejmě možnost zanedbat jedničku ve jmenovateli Fermi-Diracovy statistiky (8.8) proti velkým hodnotám exponenty, dostáváme klasickou Boltzmannovu statistiku f_B :

$$f_{FD} \left(\frac{E - \mu}{kT} \right) \approx f_B \left(\frac{E - \mu}{kT} \right) = \exp \left(\frac{\mu}{kT} \right) \exp \left(- \frac{E}{kT} \right) . \quad (8.20)$$

Vztah (8.16) pro koncentraci se zjednoduší na

$$n = 2 \frac{(2\pi m^* kT)^{3/2}}{8\pi^3 \hbar^3} \exp \left(\frac{\mu}{kT} \right) . \quad (8.21)$$

Podmínka pro použití Boltzmannovy statistiky má jednoduchou interpretaci. Vztah (8.21) můžeme totiž přepsat jako

$$\exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) = n \frac{1}{2} \frac{8\pi^3 \hbar^3}{(2\pi m^* kT)^{3/2}} = \frac{\langle N \rangle}{V} \frac{1}{2} \lambda_T^3, \quad \lambda_T^3 = \frac{h^3}{\sqrt{2\pi m^* kT}}; \quad (8.22)$$

veličina λ_T je de Broglieova vlnová délka kvazičástice s efektivní hmotností m^* a energií kT . Objem na jednu částici, $V/\langle N \rangle$, musí být v klasické limitě mnohem větší než je objem krychle s hranou rovnou de Broglievě vlnové délce dané termální energií kT . Pak se neuplatní kvantové jevy spojené s nerozlišitelností částic a plyn se chová klasicky. Výrazným kvantovým efektem ovšem zůstává přítomnost efektivní hmotnosti.

Při zadané koncentraci (dané např. úrovní dopingu, s teplotou dostatečně malou k tomu, aby tepelná excitace „přes gap“ byla zanedbatelná) dostáváme z (8.21) explicitní závislost chemického potenciálu na teplotě:

$$\mu = kT \ln \frac{4\pi^3 \hbar^3 n}{(2\pi m^* kT)^{3/2}}. \quad (8.23)$$

Použitelnost klasické statistiky podporuje vysoká teplota, velká efektivní hmotnost a malá koncentrace. Při teplotě 300 K a efektivní hmotnosti $9.1E-28$ g (klidová hmotnost elektronu) je

$$\exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) = \frac{4\pi^3 \hbar^3}{(2\pi m^* kT)^{3/2}} n = \frac{n}{2.51 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}}; \quad (8.24)$$

s koncentrací $1E18 \text{ cm}^{-3}$ je chemický potenciál -0.107 eV a hodnota Boltzmannovy a Fermi-Diracovy statistiky pro energii $E = 0$ je po řadě 0.0159 a 0.0157. V této situaci je očividně použití klasické statistiky oprávněné.

Silně degenerovaný plyn

Další zjednodušení dostaneme pro velké koncentrace, nízké teploty, případně malé efektivní hmotnosti. Když je chemický potenciál mnohem větší než kT , můžeme hrubě aproximovat Fermi-Diracovu statistiku schodovou funkcí, s hodnotou 1 pro $E < \mu_0$ a 0 pro $E > \mu_0$ (zde je μ_0 limita chemického potenciálu pro nulovou teplotu). V této aproximaci je koncentrace podle vztahu (8.16)

$$n = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{(m^* kT)^{3/2}}{\hbar^3} \int_0^{\frac{\mu_0}{kT}} t^{1/2} dt = \frac{(2m^*)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \mu_0^{3/2} . \quad (8.25)$$

Naopak, chemický potenciál pro nulovou teplotu vychází z koncentrace jako

$$\mu_0 = \frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2}{2m^*} n^{2/3} = \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m^*} n^{2/3} . \quad (8.26)$$

Střední hodnota energie v jednotce objemu je v této aproximaci dána vztahem

$$\frac{\langle E \rangle}{V} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{(m^*)^{3/2}}{\hbar^3} \int_0^{\mu_0} E^{3/2} dE = \frac{3}{5} \frac{(2m^*)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \mu_0^{5/2} = \frac{3}{5} n \mu_0 . \quad (8.27)$$

Zde si všimneme rozdílu proti klasickému výsledku pro objemovou hustotu energie, $3nkT/2$. Veličina μ_0 se zpravidla označuje jako Fermiho energie, v případě kovu má význam nejvyšší jednočásticové energie v limitě nulové teploty.

Pro kvantitativní orientaci vezmeme ve vztahu (8.26) hmotnost volného elektronu a koncentraci $1E22 \text{ cm}^{-3}$ (typický kov), což vede k Fermiho energii 7.8 eV. Pro silně legovaný polovodič může být typická koncentrace $1E19 \text{ cm}^{-3}$, s efektivní hmotností $0.1m_0$ je hodnota Fermiho energie 0.78 eV. V takové hloubce vodivostního pásu ovšem nemůžeme očekávat platnost předpokládané kvadratické disperze pásových energií.

Vlastní polovodič

V ideálním polovodivém krystalu jsou při nenulové teplotě obsazené stavy ve vodivostních pásích díky tepelné excitaci stavů z valenčních pásov, ve kterých vznikají volně pohyblivé díry. Vždy je tedy tepelným pohybem excitován pár elektron-díra. O koncentraci těchto párů rozhoduje poměr E_g/kT a efektivní hmotnosti elektronů a děr, E_g je šířka pásu zakázaných energií (gap). Pro další rozbor zachováme počátek odečítání

energií ve dnu vodivostního pásu (8.13), vrchol valenčního pásu má tedy energii $-E_g$. Omezíme se na posouzení izotropních extrémů pásů ve středu Brillouinovy zóny, s disperzními relacemi (E' je energie stavu z valenčního pásu)

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2 m_n}, \quad E'(\vec{k}) = -E_g - \frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2 m_p}, \quad (8.28)$$

kde m_n a m_p jsou efektivní hmotnosti negativně a pozitivně nabitých nosičů náboje (elektronů a děr). Pravděpodobnost toho, že stav s energií E' není obsazen elektronem, tedy je dírou, je s pomocí (8.6)

$$f'_{FD}(E') = 1 - f_{FD}(E') = 1 - \frac{1}{\exp\left(\frac{E' - \mu}{kT}\right) + 1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\mu - E'}{kT}\right) + 1}. \quad (8.29)$$

Při předpokládané tepelné excitaci párů musí být koncentrace elektronů (n) a děr (p) stejná; přitom

$$\begin{aligned} n &= \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{(m_n)^{3/2}}{\hbar^3} \int_0^\infty f_{FD}\left(\frac{E - \mu}{kT}\right) \sqrt{E} dE, \\ p &= \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{(m_p)^{3/2}}{\hbar^3} \int_{-\infty}^{-E_g} f_{FD}\left(\frac{\mu - E'}{kT}\right) \sqrt{-E_g - E'} dE' = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{(m_p)^{3/2}}{\hbar^3} \int_0^\infty f_{FD}\left(\frac{\mu + E_g + E}{kT}\right) \sqrt{E} dE. \end{aligned} \quad (8.30)$$

V klasické limitě (malé koncentrace, velké teploty a efektivní hmotnosti) nahradíme Fermi-Diracovu statistiku Boltzmannovou; s pomocí (8.20) a (8.21) dostaneme

$$\begin{aligned}
 n &= 2 \frac{(2\pi m_n kT)^{3/2}}{8\pi^3 \hbar^3} \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right), \\
 p &= 2 \frac{(2\pi m_p kT)^{3/2}}{8\pi^3 \hbar^3} \exp\left(-\frac{E_g + \mu}{kT}\right).
 \end{aligned}
 \tag{8.31}$$

Podmínka neutrality ($n=p$) tedy dává

$$\begin{aligned}
 \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) &= \left(\frac{m_p}{m_n}\right)^{3/4} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right), \\
 \mu &= -\frac{E_g}{2} + \frac{3}{4} kT \ln\left(\frac{m_p}{m_n}\right).
 \end{aligned}
 \tag{8.32}$$

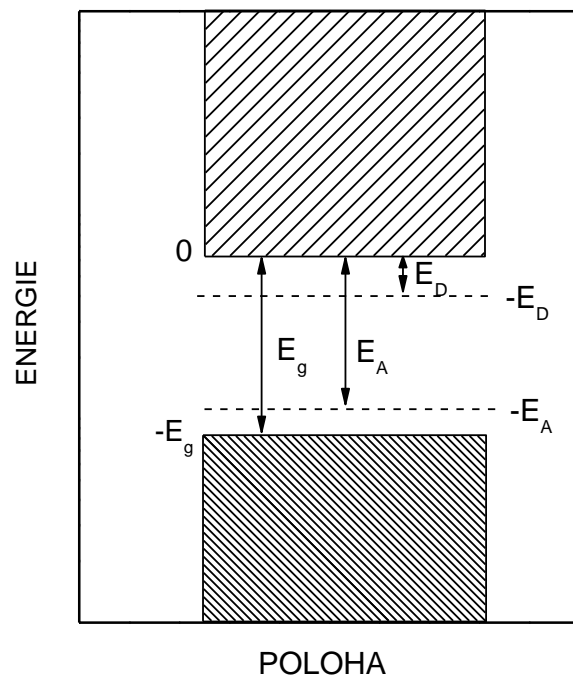
Chemický potenciál při nulové teplotě (Fermiho energie) je ve středu pásu zakázaných energií. Díry mají zpravidla několikrát větší efektivní hmotnost než elektrony, chemický potenciál tedy leží o řádově kT nad středem pásu zakázaných energií. Koncentrace elektronů a děr (označuje se jako intrinsická) je

$$n_i = n = p = 2 \frac{(2\pi \sqrt{m_n m_p} kT)^{3/2}}{8\pi^3 \hbar^3} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) = n_{0T} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right).
 \tag{8.33}$$

Koncentrace n_{0T} před (typicky velmi malou) hodnotou exponenciály v posledním vztahu je zřejmě řádově odpovídá jednomu páru elektron-díra v objemu krychle s hranou de Broglieovy vlnové délky částice s hmotností $\sqrt{m_n m_p}$ a energií kT , viz (8.22). Při teplotě 300 K a efektivní hmotnosti elektronů i děr $9.1E-28$ g (klidová hmotnost elektronu) je tato koncentrace $2.5E19$ cm⁻³, de Broglieova vlnová délka je 4.3 nm; pro hodnoty E_g rovné 1 a 0.1 eV je n_i po řadě $1E11$ a $3.6E18$ cm⁻³.

Dopovaný polovodič

Pro polovodivý krystal s šířkou pásu zakázaných energií E_g vyznačíme přítomnost donorových hladin s koncentrací donorů n_D a jejich ionizační energií E_D , stejně pro akceptory:



Energie v dopovaném polovodiči.

Při nenulové teplotě jsou obsazovány stavy ve vodivostním pásu jednak díky excitaci valenčních stavů, jednak excitaci (lokalizovaných) příměsových stavů. Celková neutralita je vyjádřena rovností (počet elektronů ve vodivostním pásu) + (počet elektronů v akceptorových stavech) = (počet děr ve valenčním pásu) + (počet děr v donorových stavech), neboli

$$\begin{aligned} & \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{(m_n)^{3/2}}{\hbar^3} \int_0^\infty f_{FD} \left(\frac{E - \mu}{kT} \right) \sqrt{E} dE + n_A f_{FD} \left(\frac{-E_A - \mu}{kT} \right) \\ &= \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{(m_p)^{3/2}}{\hbar^3} \int_0^\infty f_{FD} \left(\frac{\mu + E_g + E}{kT} \right) \sqrt{E} dE + n_D f_{FD} \left(\frac{E_D + \mu}{kT} \right). \end{aligned} \quad (8.34)$$

Relativně jednoduše můžeme hořejší situaci posoudit v případě, kdy je chemický potenciál uvnitř zakázaného pásu, dostatečně daleko od okrajů, teplota a efektivní hmotnosti nejsou příliš malé a lze tedy nahradit Fermi-Diracovu statistiku pro pásové stavy v (8.34) statistikou Boltzmannovou. Tento předpoklad znamená splnění nerovnosti

$$X \equiv \exp \left(\frac{\mu}{kT} \right) \ll 1 \quad (8.35)$$

a vztah (8.34) se zjednoduší takto:

$$\begin{aligned} & 2 \frac{(2\pi m_n kT)^{3/2}}{8\pi^3 \hbar^3} X + \frac{n_A}{(1/X) \exp \left(\frac{-E_A - \mu}{kT} \right) + 1} \\ &= 2 \frac{(2\pi m_p kT)^{3/2}}{8\pi^3 \hbar^3} \exp \left(\frac{-E_g}{kT} \right) \frac{1}{X} + \frac{n_D}{X \exp \left(\frac{E_D}{kT} \right) + 1}. \end{aligned} \quad (8.36)$$

Toto je algebraická rovnice stupně 4 pro neznámou hodnotu X , která dává chemický potenciál.

Jednoduchý výsledek dostaneme pro jediný typ dopantů, např. donorů ($n_A = 0$) a dostatečně malou ionizační energii vzhledem k hodnotě gapu ($E_D \ll E_g$):

$$2 \frac{(2\pi m_n kT)^{3/2}}{8\pi^3 \hbar^3} X = \frac{n_D}{X \exp\left(\frac{E_D}{kT}\right) + 1} . \quad (8.37)$$

Pro malé teploty ($kT \ll E_D$) zanedbáme jedničku ve jmenovateli na pravé straně rovnice (8.37) a dostaneme

$$X = \frac{(2\pi\hbar)^{3/2}}{\sqrt{2}(2\pi m_n kT)^{3/4}} \sqrt{n_D} \exp\left(-\frac{E_D}{2kT}\right) , \quad (8.38)$$

odtud chemický potenciál

$$\mu = -\frac{E_D}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{(2\pi\hbar)^3 n_D}{2(2\pi m_n kT)^{3/2}} \quad (8.39)$$

a koncentraci vodivostních elektronů

$$n = \frac{\sqrt{2}(2\pi m_n kT)^{3/4}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \sqrt{n_D} \exp\left(-\frac{E_D}{2kT}\right) . \quad (8.40)$$

Pro velké teploty ($E_D \ll kT$) zanedbáme exponentu ve jmenovateli na pravé straně poslední rovnice a dostaneme

$$X = \frac{(2\pi\hbar)^3}{2(2\pi m_n kT)^{3/2}} n_D , \quad (8.41)$$

odtud chemický potenciál

$$\mu = kT \ln \frac{(2\pi\hbar)^3 n_D}{2(2\pi m_n kT)^{3/2}} \quad (8.42)$$

a koncentraci vodivostních elektronů

$$n = n_D . \quad (8.43)$$

To jsme čekali, protože tepelná energie ionizuje všechny donory.

Vztahy (8.37-43) můžeme použít pro dopování pouze akceptory ($n_D = 0$), když všude nahradíme veličiny n_D , E_D , n_n symboly n_A , E_A , n_p , položíme nulovou energii do vrcholu valenčního pásu a směr ke kladným hodnotám dovnitř valenčního pásu.

Všimneme si ještě souvislosti plynoucí ze vztahů (8.31) a (8.33). Pro součin koncentrací elektronů a děr dostáváme

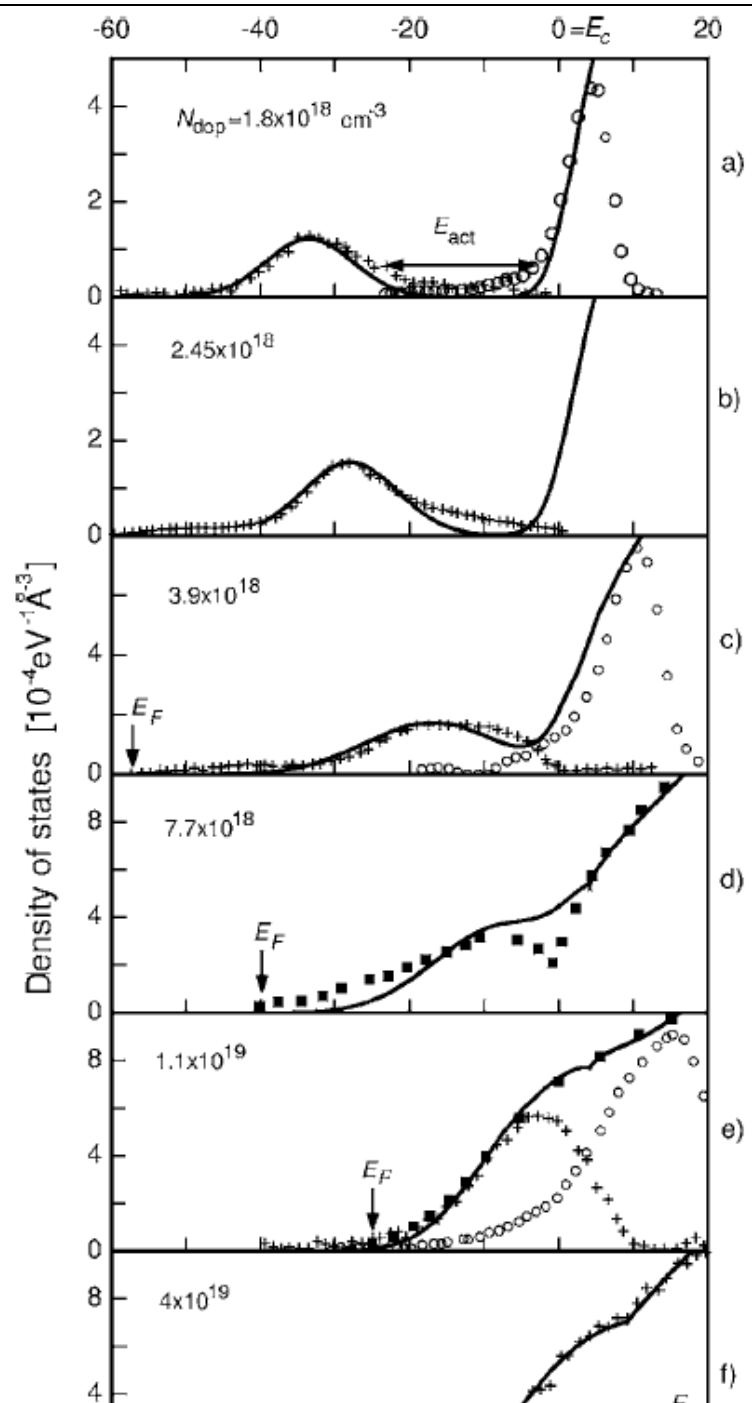
$$np = 2 \frac{(2\pi\sqrt{m_n m_p} kT)^3}{(8\pi^3 \hbar^3)^2} \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) = n_i^2 , \quad (8.44)$$

to je čtverec intrinsické koncentrace (v absenci dopingu). Přítomnost volných elektronů nebo děr z příměsových atomů tedy redukuje koncentraci nosičů opačného znaménka a to tím více, čím menší je intrinsická koncentrace.

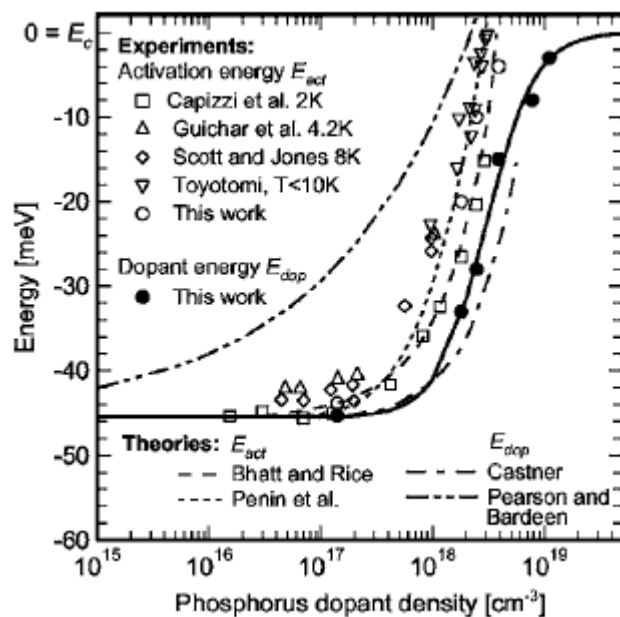
Polovodivý krystal se současnou přítomností donorových i akceptorových příměsí označujeme jako (zpravidla pouze částečně) kompenzovaný.

Pro posouzení statistické rovnováhy nosičů v krystalech s anizotropním a degenerovaným dnem vodivostního pásu je třeba hustotu stavů v hořejším rozboru patřičně modifikovat (cvičení). Podobně pro nekvadratické disperzní relace valenčních pásů.

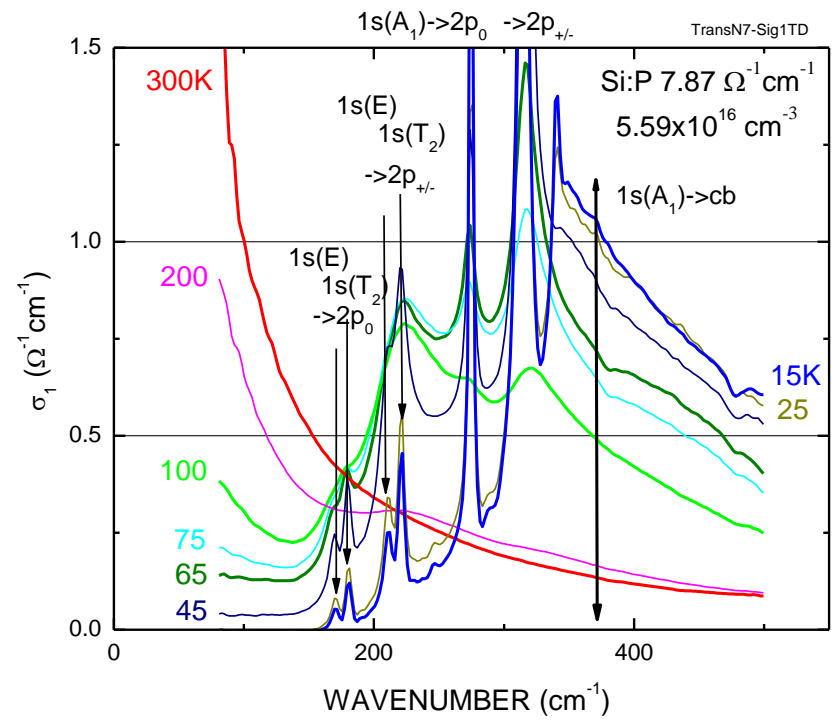
Hustota stavů v mnoha dopovaných polovodičích jde dnes podrobně zmapována experimentálně. Níže je příklad Si:P v blízkosti přechodu kov-izolátor (MI transition), $\sim 3.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.



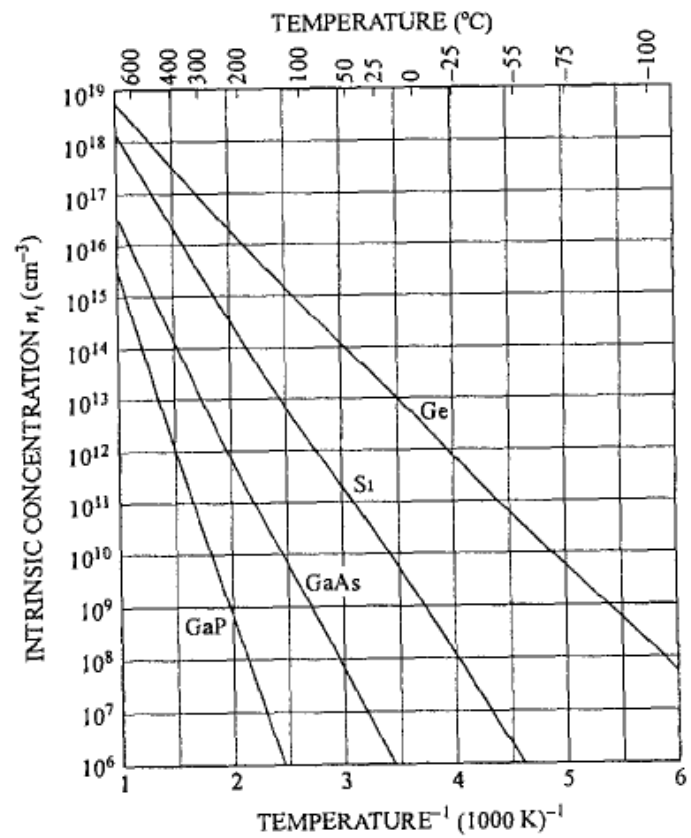
Změřená fotoluminiscence Si:P při slabé (křížky) a silné (prázdné kroužky) injekci a hustota stavů (čtverečky) z transportních měření; různé úrovně legování fosforem, teplota 4.2 K. Parametrizovaná hustota stavů – plná čára. Z Altermatt et al., JAP 2006.



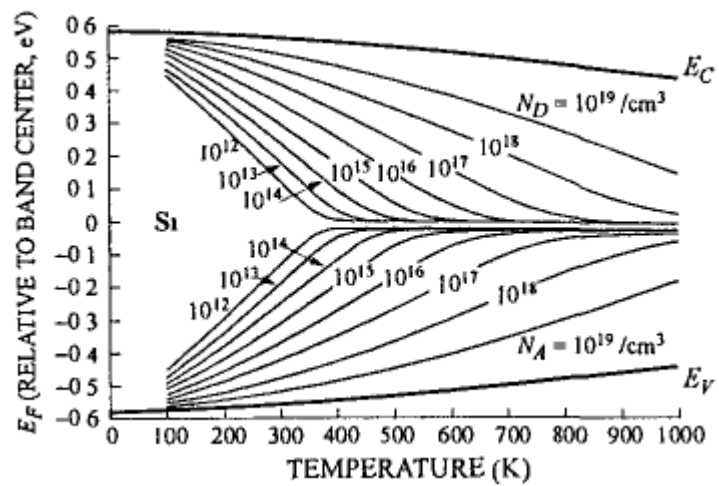
Energie maxima příměsového pásu (plné kroužky) a aktivační energie (prázdné symboly) fosforu v Si. Plná čára: parametrizovaná závislost maxima pásu, přerušované čáry: výsledky několika teoretických rozborů. Z Altermatt et al., JAP 2006.



Reálná část vodivosti spočtená z transmisního spektra Si:P ($5.59 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$) při různých teplotách; ionizační energii 45 meV odpovídá vlnočet 363cm^{-1} .



Intrinsická koncentrace.



Poloha Fermiho energie vůči extrémům pásů.