

УДК 539.2: 621. 315. 542

**Я.С.БУДЖАК**, докт. фіз.-мат. наук, проф., Національний університет «Львівська політехніка»

**О.В.ЗУБ**, асп., Національний університет «Львівська політехніка»

## **ДО ПИТАННЯ ПРО ПРОГНОЗУВАННЯ НАПІВПРОВІДНИКІВ ІЗ ЗАДАНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ**

В даній роботі розглядаються проблеми розрахунків домішкових параметрів кристала, які сильно впливають на кінетичні та інші важливі властивості напівпровідникових кристалів.

Ключові слова: хімічний потенціал, енергія активації, домішкові атоми.

В данной работе рассматриваются проблемы расчетов примесных параметров кристалла, которые сильно влияют на кинетические и другие важные свойства полупроводниковых кристаллов.

Ключевые слова: химический потенциал, энергия активации, примесные атомы.

In this paper considers the problems of payments extrinsic parameters of the crystal, which strongly affect the kinetic and other important properties of semiconductor crystals.

Key words: chemical potential, activation energy, impurity atoms.

### **1. Вступ**

Діагностика напівпровідникових кристалів та прогнозування їх заданих властивостей – це важливі прагматичні технічні задачі сучасної твердотілої електроніці. В даному випадку під словом «діагностика» розуміють комплекс розрахунково-технічних методів за допомогою яких можна визначити концентрації домішкових донорних  $N_d$  та акцепторних  $N_a$  атомів в кристалі та їх енергій активації  $E_d, E_a$ . Це дуже важливі домішкові параметри кристала, бо вони впливають на цілу низку його властивостей.

Проблеми діагностики кристалів сильно залежать від проблем експериментальних визначень приведенного хімічного потенціалу ( $\mu^* = \frac{\mu}{kT}$ ) та його теоретичних розрахунків.

### **2. Елементи теорії.**

Теоретичні розрахунки приведенного хімічного потенціалу для приведених кристалів із статистичної теорії кінетичних властивостей можна виконувати за допомогою класичного рівняння нейтральності.

Домішкові параметри кристала в класичному рівнянні нейтральності відіграють роль його певних коефіцієнтів, а приведений хімічний потенціал  $\mu^*$  вважається його алгебричним коренем. Тому, в загальному випадку таке рівняння можна описати такою загальною функцією:

$$f(N_d, N_a, E_d, E_a, \mu^*, T) = 0 \quad (1)$$

Це рівняння для домішкових напівпровідникових кристалів, у відсутності власних переходів або якщо ними можна знехтувати, має таку форму:

$$f(Nd, Na, Ed, Ea, \mu^*, T) = n(\mu^*, T) \cdot \Phi(Nd - Na) - Na^{(+)} - p(\mu^*, T) \cdot \Phi(Na - Nd) + Nd^{(-)} = 0 \quad (2)$$

В цьому рівнянні  $\Phi(x)$  - відома функція Хевісайда, яка має такі властивості:  $\Phi(x) = 0$  якщо  $x < 0$ ,  $\Phi(x) = 1$  якщо  $x \geq 0$ ;  $n(\mu^*, T), p(\mu_p^*, T)$  - відповідно концентрації електронів і дірок в кристалі,  $Nd^{(+)}, Na^{(-)}$  - концентрації іонізованих донорів та акцепторів в кристалі. Ці концентрації описуються такими формулами:

$$n(\mu^*, T) = \int_0^{\infty} G_n(\varepsilon) \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (3)$$

$$p(\mu_p^*, T) = \int_0^{\infty} G_p(\varepsilon) \left( -\frac{df_{0p}}{d\varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (4)$$

$$Nd^{(-)} = \frac{Na^{(+)}}{1 + 2 \exp\left(\frac{Ed}{kT} + \mu^*\right)} \quad (5)$$

$$Na^{(+)} = \frac{Nd^{(-)}}{1 + 0.5 \exp\left(\frac{Ed}{kT} + \mu_p^*\right)}, \quad (6)$$

де  $f_0 = f_0\left(\frac{\varepsilon - \mu^*}{kT}\right)$ ,  $f_{0p} = f_0\left(\frac{\varepsilon + E_G + \mu^*}{kT}\right)$ ,  $f_0$  - відома функція Фермі-Дірака ,

$E_G$  - ширина забороненої зони,  $k$  - постійна Больцмана,  $T$  - температура кристала,

$G_{n,p}(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} g_{n,p}(\varepsilon) d\varepsilon$ ;  $g_{n,p}(\varepsilon)$  - густина енергетичних рівнів електронів і дірок у

відповідних своїх зонах енергії.

Для домішкових кристалів  $n$ -типу провідності  $Nd > Na$ , а для кристалів  $p$ -типу провідності  $Na > Nd$ . Тоді згідно з рівнянням (2) легко можна показати, що відповідно для кристалів  $n$ - і  $p$ -типу провідності маємо такі два рівняння нейтральності :

$$f_n(Nd, Na, Ed, \mu^*, T) = n(\mu^*, T) + Na - \frac{Nd}{1 + 2 \exp\left(\frac{Ed}{kT} + \mu^*\right)} = 0 \quad (7)$$

$$f_p(Nd, Na, Ea, \mu_p^*, T) = p(\mu_p^*, T) + Nd - \frac{Na}{1 + 0.5 \exp\left(\frac{Ea}{kT} + \mu_p^*\right)} = 0 \quad (8)$$

В цьому рівнянні  $\mu_p^* = \left(-\frac{E_G}{kT} - \mu^*\right)$  - хімічний потенціал дірок.

Рівняння нейтральності (7) і (8) мають такі аналітичні властивості : якщо за допомогою цих рівнянь визначити відповідні хімічні потенціали , то при деякій температурі  $T_e$  хімічний потенціал має екстремальне (максимальне) значення  $\mu_e^*$ . Значення  $T_e$  і  $\mu_e^*$  можна визначити із такої системи рівнянь :

$$\begin{cases} f_n(\mu^*, T) = 0 \\ \frac{df_n(\mu^*, T)}{dT} = 0 \end{cases} \quad (9)$$

Аналіз цієї системи рівнянь засвідчує, що вона завжди має розв'язок. Такий розв'язок має фізичний зміст – він засвідчує те, що в кристалі існують домішкові електронні переходи.

Аналіз рівнянь (7) і (8) свідчать, що в загальному випадку воно є трансцендентним щодо приведенного хімічного потенціалу  $\mu^*$ . Через це воно не має загального розв'язку в аналітичній формі і для знаходження таких розв'язків необхідно використовувати наближені чи комп'ютерні методи. В роботі [1] показано, що для кристалів з неvirодженими або слабо virодженими носіями струму рівняння (7) і (8) мають аналітичні розв'язки. Ці розв'язки адекватно описують статистичні властивості кристалів, якщо хімічні потенціали їх носіїв струму відповідають такій умові:

$$-\infty \leq \mu^*, \mu_p^* \leq 1.2.$$

Рівняння нейтральності (7) або (8) при наявності експериментального масиву значень хімічного потенціалу  $\mu_i^*$  для температурного масиву  $T_i$  дає можливість визначити всі важливі домішкові параметри кристала. Такий масив значень  $T_i$  і  $\mu_i^*$  можна одержати, визначаючи експериментально хімічні потенціали за допомогою ефекту Холла або ефекту Зеєбека.

Використаємо тепер цей масив для визначення домішкових параметрів  $Nd, Na, Ed$  в кристалі  $n$ -типу провідності. З цією метою використаємо рівняння (7) і розпишемо його для трьох різних температур  $T_1 < T_2 < T_3$ , при яких хімічний потенціал має такі значення  $\mu_1^*, \mu_2^*, \mu_3^*$ :

$$\begin{aligned} f_n(Nd, Na, Ed, \mu_1^*, T_1) &= 0 \\ f_n(Nd, Na, Ed, \mu_2^*, T_2) &= 0 \\ f_n(Nd, Na, Ed, \mu_3^*, T_3) &= 0 \end{aligned} \quad (10)$$

Отже, для визначення трьох невідомих  $Nd, Na, Ed$  ми маємо систему трьох нелінійних рівнянь, для якої наші невідомі є її коренями.

Така система рівнянь в комп'ютерному пакеті MathCAD ефективно розв'язується за допомогою вичислювальних блоків Given/Find або Given/Minerr, за допомогою яких система рівнянь (10) розв'язується з великою точністю,

Проте, при цьому необхідно відмітити, що класичні рівняння нейтральності (7) і (8) мають досить обмежене застосування до кристалів різного ступеня легування (з різною концентрацією легуючих домішків). Легко можна показати, що вони не допускають virодження чи сильного virодження носіїв струму при будь-якому фізично допустимому сильному легуванні кристалів.

Детальний аналіз цих рівнянь показує, що вони дають адекватні висновки лише для кристалів із не virодженими або слабо virодженими носіями струму. Але для таких умов в цитованій роботі [1] для рівнянь (7) і (8) обґрунтовані аналітичні розв'язки.

В роботах [2-4] показано, що в кристалах кулонівські потенціали іонізованих домішкових атомів екрануються virодженими носіями струму. Внаслідок цього потенціали іонізованих домішкових атомів стають екранованими. В цьому випадку, як показано в цитованих роботах, рівняння нейтральності (7) набуває такого вигляду:

$$n(\mu^*, T) + Na - \frac{Nd}{1 + 2\Phi(y-2)\exp\left(\frac{Ed \cdot F(y)}{kT} + \mu^*\right)} = 0 \quad (11)$$

В цьому рівнянні  $\Phi(y-2)$  - функція Хевісайда,  $y = \frac{2r_0}{a^*}$  - параметр екранування, де  $r_0$  - радіус екранування,  $a^*$  - відомий радіус валентного електрона домішкового атома в кристалі,  $F(y)$  - функція екранування.

Функція екранування  $F(y)$  залежить від кореня такого кубічного рівняння:

$$x^3 - yx^2 - yx + 2y = 0 \quad (12)$$

Це кубічне рівняння три алгебричні корені, проте лише один із них має фізичний зміст і описується такою формулою:

$$x(y) = \frac{y}{3} \cdot \left( 1 + 2\sqrt{1 + \frac{3}{y}} \cdot \cos\left(\frac{\varphi}{3}\right) \right), \quad (13)$$

$$\text{де } \cos(\varphi) = \frac{\left(1 + \frac{9}{2} \cdot \frac{1}{y} - \frac{27}{y^2}\right)}{\left(1 + \frac{3}{y}\right)^{3/2}}.$$

Функція екранування для цього кореня має таке значення:

$$F(y) = F(x, y) = \left[ 2 \frac{(x(y)-1)^3}{yx(y)^2} - \frac{(x(y)-1)^2}{y^2} \right] \quad (14)$$

Вона має фізичний зміст лише для значень  $y \geq 0$  і має такі властивості:  $F(y) = 0$  для  $y=2$ ;  $F(y) \rightarrow 1$  для  $y \rightarrow \infty$ .

Параметр екранування  $y$ , який входить у рівняння (12), описується такою загальною формулою:

$$y = y(\mu^*, T) = \frac{2r_0}{a^*} = \sqrt{\frac{\chi \cdot kT}{\pi(a^*e)^2 \cdot \int_0^\infty g(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon}}, \quad (15)$$

де  $\chi$  - діелектрична постійна кристала,  $e$  - величина заряду електрона.

Формула (15) показує, що параметр екранування  $y = y(\mu^*, T)$  залежить від типу провідності кристала через посередництво відносної ефективної маси електрона  $m_n^*$  або дірки  $m_p^*$ , а також через посередництво їх хімічних потенціалів  $\mu^*$  або  $\mu_p^*$ . Враховуючи цю залежність, можемо тепер записати рівняння нейтральності (8) для домішкового кристала  $p$ -типу провідності при наявності в ньому процесів екранування:

$$p(\mu_p^*, T) + Nd - \frac{Na}{1 + 0.5\Phi(y-2)\exp\left(\frac{Ea \cdot F(y)}{kT} + \mu_p^*\right)} = 0 \quad (16)$$

### 3. Висновки

Аналіз рівнянь нейтральності (11) і (16) показує, що коли параметр екранування  $y < 2$ , то ці рівняння набувають таких форм:

$$n(\mu^*, T) = (Nd - Na) \quad (17)$$

$$p(\mu_p^*, T) = (Na - Nd) \quad (18)$$

Отже, в цьому випадку концентрації електронів або дірок в кристалі мають постійні значення і відповідно дорівнюють концентраціям некомпенсованим донорів або акцепторів.

Фізично це означає, що в результаті екранування кулонівські потенціали домішкових атомів перетворюються на екрановані короткодіючі зі сферою дії  $r_0$ . Зв'язані із домішковими атомами валентні електрони завжди знаходяться від них на віддалі  $a^*$ . Але, як тільки вони віддаляються за сферу дії  $r_0$  своїх атомів, що відображається умовою  $y = \frac{2r_0}{a^*} \leq 2$ , вони делокалізуються оскільки потенціали притягання в цій області уже не діють. Тому при цій умові енергія іонізації домішкових некомпенсованих атомів дорівнюють нулю і всі вони іонізовані. Ця умова і описується рівняннями (17) і (18), і як показано в цитованих роботах [2-4] ця умова в типових напівпровідниках реалізується тоді, коли для домішкових кристалів має місце такий критерій:

$$|Nd - Na| = \left( \frac{3}{2\pi(a^*)^3} \right) \cdot \Gamma\left(\frac{4}{3}\right)^3 \quad (19)$$

Для типових напівпровідникових кристалів цей критерій призводить до такого значення  $|Nd - Na| \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

Якщо для даного кристала домішкові параметри  $Nd, Na, Ed$  розраховані описаними вище методами або вони визначені іншими методами, то тоді хімічний потенціал цих кристалів можна розрахувати в комп'ютерному пакеті MathCAD за такою формулою:

$$\mu^*(T) = \text{root}(f(N_D, N_A, E_D, E_A, \mu^*, T), \mu^*, \mu_a^*, \mu_b^*) \quad (20)$$

В цій формулі  $f(N_D, N_A, E_D, E_A, \mu^*, T)$  - це рівняння нейтральності,  $\mu_a^*, \mu_b^*$  - границі інтервалу значень хімічного потенціалу, в якому знаходяться корені рівняння нейтральності для всього досліджуваного масиву температури  $T_i$ ,  $\text{root}(f(F(x), x, x_a, x_b))$  - вписана в комп'ютерний пакет *root* - функція.

Масиви значень  $\mu_i^*$  для масиву  $T_i$  описуються в цьому пакеті такою формулою:

$$\mu_i^* = \mu(T_i) \quad (21)$$

**Список літератури:** 1. Буджак Я. С., Зуб О.В. Хімічний потенціал як важлива характеристика в аналізах кінетичних властивостей напівпровідникових кристалів. Вісник Національного університету "Львівська політехніка": "Електроніка". - 2009. - №646. - С. 110-113. 2. 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. 3. Я.С.Буджак. Ефекти екранування в легованих кристалах // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» - «Електроніка». - 2004. - №513, С.112-117. 4. Я.С.Буджак. Коефіцієнт ефекту Зеебека та хімічний потенціал в PbSe в мовах екранування домішків // Вісник Національного університету «Львівська політехніка» - «Елементи теорії та прилади твердотілої електроніки». - 2005. - №542, С.35-39.

*Поступила в редколлегию 23.02.2011*