

## Wykład 10

---

### Pojęcie i własności dziury

Jeżeli z zapełnionego pasma jeden elektron przechodzi na poziom w wyższym paśmie, w paśmie pozostają  $(2N - 1)$  elektronów. Właściwości takiego pasma zawierającego  $(2N - 1)$  elektronów można opisać wprowadzając pojęcie nowej kwazicząstki - *dziury*.

Oznaczmy przez  $\phi_e(\vec{k}_{ie})$  pewną funkcję charakteryzującą elektron o wektorze falowym  $\vec{k}_{ie}$  i zapiszmy funkcję falową  $2N$  elektronów pasma w postaci

$$\Psi_{2N} \equiv \sum_{i=1}^{2N} \phi_e(\vec{k}_{ie}) . \quad (10.1)$$

Wtedy wartość tej samej funkcji określającej dziurę pasma, w którym brakuje elektronu w stanie  $j$  opisuje wzór

$$\phi_d(\vec{k}_{jd}) \equiv \sum_{i \neq j}^{2N} \phi_e(\vec{k}_{ie}) . \quad (10.2)$$

Wektor falowy dziury jest równy

$$\vec{k}_{jd} \equiv \sum_{i \neq j}^{2N} \vec{k}_{ie} = \sum_i^{2N} \vec{k}_{ie} - \vec{k}_{je} = -\vec{k}_{je} . \quad (10.3)$$

Tu skorzystaliśmy z faktu, że dla pasma obsadzonego całkowicie

$$\sum_i^{2N} \vec{k}_{ie} = 0 . \quad (10.4)$$

Energia wszystkich  $2N$  elektronów w paśmie jest równa

$$E_0 = \sum_i^{2N} E_e(\vec{k}_{ie}) , \quad (10.5)$$

gdzie  $E_e(\vec{k}_{ie})$  - energia elektronu o wektorze falowym  $\vec{k}_{ie}$ .

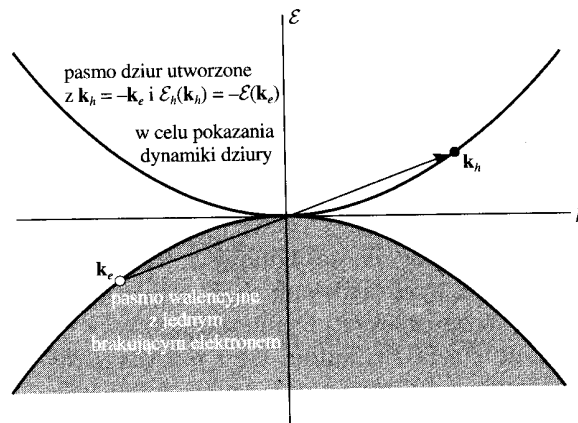
A zatem energia dziury wynosi

$$E_d(\vec{k}_d) = E_0 - E_e(\vec{k}_e) . \quad (10.6)$$

Jeżeli przyjmiemy, że  $E_0 = 0$ , to ze wzoru (10.6) mamy

$$E_d(\vec{k}_d) = -E_e(\vec{k}_e) . \quad (10.7)$$

Dla elektronu swobodnego zależność energii elektronu od wektora falowego  $\vec{k}_e$  ma postać paraboli:  $E_e(\vec{k}_e) = \hbar^2 k_e^2 / 2m_e$  (rys.10.1). A zatem, zgodnie z (10.7) zależność energii dziury od  $\vec{k}_d$  ma postać:  $E_d(\vec{k}_d) = -\hbar^2 k_d^2 / 2m_e$  (rys.10.1).



Rys.10.1. Pasmo dziur (na dole) i elektronów (na górze)

Uwzględniając wzory (10.3) i (10.7), łatwo udowodnić, że prędkość dziury jest równa prędkości usuniętego elektronu

$$\vec{v}_d = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_d(\vec{k}_d)}{\partial \vec{k}_d} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial [-E_e(\vec{k}_e)]}{\partial (-\vec{k}_e)} =$$

$$= \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_e(\vec{k}_e)}{\partial \vec{k}_e} = \vec{v}_e . \quad (10.8)$$

Równanie ruchu dziury jest takie samo, jak równanie ruchu cząstki o ładunku dodatnim  $+|e|$ .

Istotnie, równanie ruchu dziury w polu elektrycznym o natężeniu  $\vec{E}$

$$\hbar \frac{\partial \vec{k}_d}{\partial t} = -\hbar \frac{\partial \vec{k}_e}{\partial t} = -(-|e|\vec{E}) = +|e|\vec{E} . \quad (10.9)$$

Masa efektywna dziury ma znak przeciwny znakowi masy efektywnej usuniętego elektronu.

Istotnie, biorąc pod uwagę (10.3) i (10.7), otrzymujemy

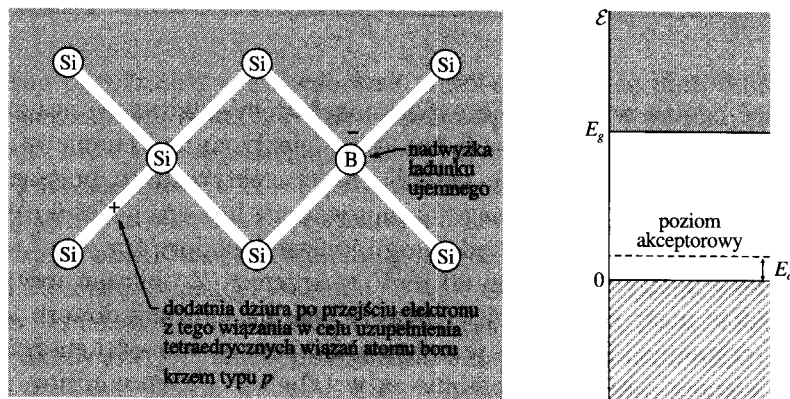
$$m_{nd}^* = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E_d(\vec{k}_d) / \partial k_{nd} \partial k_{md}} = - \frac{\hbar^2}{\partial^2 E_e(\vec{k}_e) / \partial k_{ne} \partial k_{me}} = -m_{ne}^* . \quad (10.10)$$

### Półprzewodniki samoistne i domieszkowe

Właściwości półprzewodnikowe wykazuje wiele materiałów. Półprzewodniki czyste chemiczne nazywamy *samoistnymi*. W półprzewodnikach samoistnych wzbudzenia termiczne (albo naświetlanie i tp.) powodują przejścia elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Powstałe w taki sposób elektrony swobodne w paśmie przewodnictwa i dziury w paśmie walencyjnym, liczba których oczywiście równa się liczbie elektronów swobodnych, są w stanie przewodzić prąd elektryczny. Więc w półprzewodnikach zawsze istnieje dwa rodzaje prądów: *prąd dziur* w paśmie walencyjnym i *prąd elektronów* w paśmie przewodnictwa.

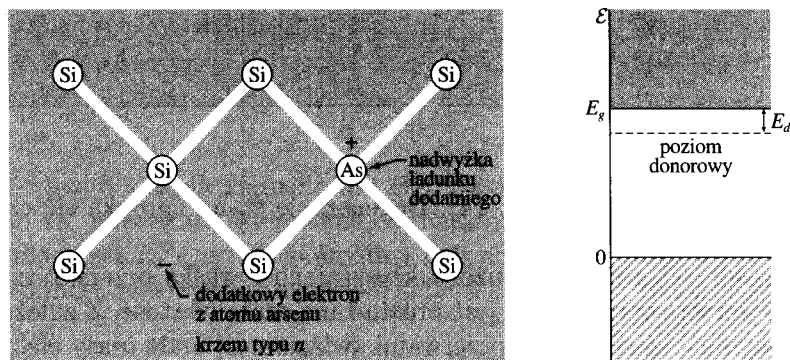
Półprzewodniki zawierające domieszki nazywamy *domieszkowymi*. Na rys. 10.2 pokazany schemat ilustrujący działanie domieszek atomów boru i arsenu, wprowadzonych do germanu. W czystym germanu każdy atom germanu jest związany wiązaniami kowalencyjnymi z czterema sąsiednimi atomami, znajdujących się w wierzchołkach czworościanu foremnego (tetraedru). Atom boru ( $B - 1s^2 2s^2 2p$ ) ma na  $P$ - powłoce elektronowej o jeden elektron mniej niż atom germanu ( $Ge - Ar 4s^2 4p^2$ ), a zatem jeżeli jeden z atomów germanu zostanie zamieszczony przez atom boru, to jedno z wiązań pozostanie niewysyczone. Niewysyczone wiązanie może być uzupełnione dowolnym elektronem z pasma walencyjnego germanu. Wymaga to energii około 0.04 eV, a to oznacza, że domieszkowy

atom boru kreuje dodatkowy poziom domieszkowy, leżący blisko wierzchołka pasma walencyjnego (rys.10.2). Funkcja falowa, odpowiadająca temu poziomowi szybko znika z odległością od atomu boru. Elektron, który przeniósł się na poziom domieszkowy, zostawił w paśmie walencyjnym dziurę. Domieszki, które "zabierają" elektrony z pasma walencyjnego nazywają *akceptorami*. Poziomy tych atomów nazywamy *poziomami akceptorowymi*. Będziemy oznaczali odległość poziomu akceptorowego od wierzchołka pasma walencyjnego przez  $\Delta E_a$  (rys.10.2).



Rys.10.2. German z atomami domieszkowymi boru ( B ). Obok pokazana struktura pasmowa półprzewodnika z domieszkami akceptorowymi

Atom arsenu ( $As - Ar4s^24p^3$ ) ma o jeden elektron za dużo w porównaniu z atomem germanu ( $Ar4s^24p^2$ ), a zatem jeżeli jeden z atomów germanu zostanie zamieszczony przez atom arsenu, to jeden z elektronów pozostanie swobodny. Dzięki temu ten nie sparowany elektron może łatwo przejść do pasma przewodnictwa. Wymaga to energii około 0.05 eV, a to oznacza, że domieszkowy atom arsenu kreuje dodatkowy poziom domieszkowy, leżący blisko dna pasma przewodnictwa (rys.10.3). Funkcja falowa, odpowiadająca temu poziomowi też szybko znika z odległością od atomu arsenu. Domieszki, które "dostarczają" elektrony do pasma przewodnictwa nazywają *donorami*. Poziomy tych atomów nazywamy *poziomami donorowymi*. Będziemy oznaczali odległość poziomu donorowego od dna pasma przewodnictwa przez  $\Delta E_d$  (rys.10.3).



Rys.10.3. German z atomami domieszkowymi arsenu ( $As$ ). Obok pokazana struktura pasmowa półprzewodnika z domieszkami donorowymi.

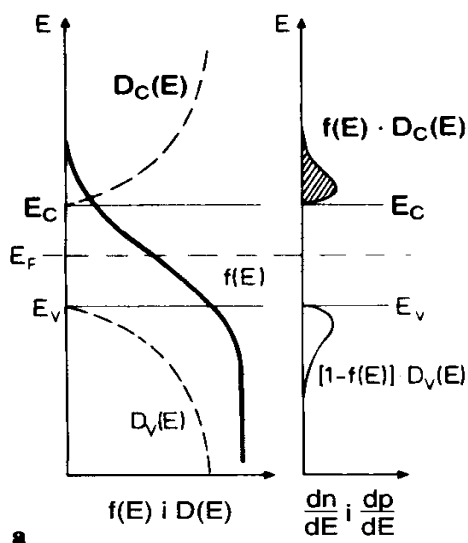
Półprzewodniki, w których dominuje dziurowy mechanizm przewodnictwa nazywamy *półprzewodnikiem typu p* (od angl. słowa "positive"). Półprzewodniki, w których dominuje elektronowy mechanizm przewodnictwa nazywamy *półprzewodnikiem typu n* (od angl. słowa "negative").

### Poziom Fermiego i koncentracja nośników w półprzewodnikach

W odróżnieniu od przewodnictwa typu metalicznego, przewodnictwo półprzewodników silnie zależy od temperatury i domieszek. Koncentracje elektronów  $n$  znajdujących się w paśmie przewodnictwa, oraz dziur  $p$  w paśmie walencyjnym znajdziemy w sposób standardowy, korzystając z funkcji rozkładu Fermiego  $f(E)$ , pomnożonej przez funkcję gęstości stanów  $g(E)$ . A zatem dla koncentracji elektronów i dziur możemy zapisać

$$n = \int_{E_C}^{\infty} f(E)g_n(E - E_C)dE , \quad (10.11)$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_V} [1 - f(E)]g_p(E_V - E)dE . \quad (10.12)$$



Rys.10.4. Rozkład elektronów i dziur w pasmach

Tu gęstości stanów w paśmie przewodnictwa i paśmie walencyjnym określają wzory

$$g_n(E - E_C) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m_n^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_C} \quad (E > E_C) . \quad (10.13)$$

$$g_p(E_V - E) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m_p^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_V - E} \quad (E < E_V) . \quad (10.14)$$

We wzorach (10.11) - (10.14)  $E_C$  oznacza energię dna pasma przewodnictwa, a  $E_V$  - energię wierzchołka pasma walencyjnego (rys.10.4).

Ponieważ w zwykłych temperaturach "szerokość" funkcji Fermiego ( $\sim 2 kT$ ) jest w zwykłych temperaturach mała w porównaniu z przerwą między pasmami ( $\sim 1$  eV), funkcję Fermiego wewnątrz pasm ( $E < E_V$  i  $E > E_C$ ) możemy zamienić rozkładem Boltzmann

$$f_n(E) = \frac{1}{1 + e^{\beta(E-E_F)}} \approx \exp\left(-\frac{E-E_F}{kT}\right) \ll 1, \quad (10.15a)$$

$$\begin{aligned} f_p(E) &= 1 - f_n(E) = 1 - \frac{1}{1 + e^{\beta(E-E_F)}} = \frac{e^{\beta(E-E_F)}}{1 + e^{\beta(E-E_F)}} \\ &= \frac{1}{1 + e^{-\beta(E-E_F)}} \approx \exp\left(\frac{E-E_F}{kT}\right) \approx 1 \end{aligned} \quad (10.15b)$$

Półprzewodniki, dla których są słuszne wzory (10.15) (oraz wynikające stąd wzory (10.18) i (10.19)) nazywamy *niezdegenerowanymi*.

Biorąc pod uwagę wzory (10.11) - (10.15) dla koncentracji elektronów i dziur otrzymujemy

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_n^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} e^{E_F/kT} \int_{E_C}^{\infty} \sqrt{E-E_C} \cdot e^{-E/kT} dE, \quad (10.16)$$

$$p = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_p^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} e^{-E_F/kT} \int_{-\infty}^{E_V} \sqrt{E_V-E} \cdot e^{E/kT} dE. \quad (10.17)$$

Podstawiając  $x = (E-E_C)/kT$  do wzoru (10.16) oraz  $y = (E_V-E)/kT$  do wzoru (10.17) otrzymujemy

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_n^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} e^{(E_F-E_C)/kT} (kT)^{3/2} \int_0^{\infty} \sqrt{x} \cdot e^{-x} dx \\ &= 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_C-E_F}{kT}\right) = N_{ef}^C \cdot \exp\left(-\frac{E_C-E_F}{kT}\right), \end{aligned} \quad (10.18)$$

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_p^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} (kT)^{3/2} e^{(E_V-E_F)/kT} \int_0^{\infty} \sqrt{y} \cdot e^{-y} dy \\ &= 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_F-E_V}{kT}\right) = N_{ef}^V \cdot \exp\left(-\frac{E_F-E_V}{kT}\right). \end{aligned} \quad (10.19)$$

Tu uwzględniliśmy, że

$$\int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-x} dx = \Gamma(3/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

We wzorach (10.18) i (10.19)

$$N_{ef}^C = 2 \left( \frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (10.20)$$

$$N_{ef}^V = 2 \left( \frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (10.21)$$

Ze wzorów (10.18) i (10.19) wynika, że koncentracji elektronów i dziur podlegają statystyce Boltzmann'a.

Wprowadzenie tak zwanych "efektywnych gęstości stanów"  $N_{ef}^C$  i  $N_{ef}^V$  daje możliwość formalne rozważać zamiast całego pasma przewodnictwa (albo pasma walencyjnego) tylko jeden poziom  $E_C$  (albo  $E_V$ ) z gęstością stanów  $N_{ef}^C$  (albo  $N_{ef}^V$ ) zależną od temperatury.

W półprzewodnikach samoistnych koncentracja swobodnych elektronów równa się koncentracji dziur ( $n = p$ ), a zatem ze wzorów (10.18) i (10.19) otrzymujemy następujące równanie na poziom Fermiego  $E_{F_i}$

$$e^{2E_{F_i}/kT} = \frac{N_{ef}^V}{N_{ef}^C} e^{(E_V + E_C)/kT}. \quad (10.22)$$

Skąd

$$E_{F_i} = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{3}{4} kT \cdot \ln \left( \frac{m_p^*}{m_n^*} \right). \quad (10.23)$$

Ze wzoru (10.23) widać, że poziom Fermiego w półprzewodnikach ma inny sens fizyczny niż w metalach. Jeżeli  $T = 0$ , to poziom Fermiego leży dokładnie w środku przerwy energetycznej. Pasma leżące poniżej  $E_{F_i}$  są zapełnione, ale poziom Fermiego nie styka się z



nim. Więc w półprzewodnikach w odróżnieniu od metali poziom Fermiego nie ma nic wspólnego z maksymalną energią elektronów przewodnictwa, a zatem musimy traktować jego jako potencjał chemiczny, określający warunki równowagi półprzewodnika.

Z równań (10.18) i (10.19) wynika, że

$$n \cdot p \equiv n_i^2 = N_{ef}^C N_{ef}^V e^{-(E_C - E_V)/kT} = 4 \cdot \left( \frac{kT}{2\pi\hbar^2} \right)^3 (m_n^* m_p^*)^{3/2} e^{-E_g/kT}. \quad (10.24)$$

Równanie (10.24) znane jako *prawo działania mas* jest słuszne dla dowolnego (nie tylko samoistnego!) półprzewodnika. Z tego prawa wynika, że wystarczy wiedzieć tylko koncentrację jednego z nośników (elektronów albo dziur).

Dla półprzewodników samoistnych ( $n = p$ )

$$n_i = n = p = 2 \cdot \left( \frac{kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_n^* m_p^*)^{3/4} e^{-E_g/2kT}. \quad (10.25)$$

Ze wzoru (10.25) wynika, że przy  $T = 300K$  i  $E_g \approx 1eV$  koncentracja nośników jest rzędu  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ .

### Koncentracja nośników i poziom Fermiego w półprzewodnikach domieszkowanych

Najpierw zauważmy, że ze wzoru (10.23) wynika

$$2E_{F_i} - E_C - E_V = \frac{3}{2} kT \cdot \ln \left( \frac{m_p^*}{m_n^*} \right). \quad (10.26)$$

Skąd

$$\left( \frac{m_p^*}{m_n^*} \right)^{3/4} = \exp \left( \frac{2E_{F_i} - E_C - E_V}{2kT} \right). \quad (10.27)$$

Przypomnimy, że tu  $E_{F_i}$  jest poziom Fermiego w przypadku półprzewodnika samoistnego (bez domieszek).

Korzystając ze wzorów (10.18) i (10.27) otrzymujemy

$$\begin{aligned}
n &= 2 \left( \frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) = n_i \left( \frac{m_n^*}{m_p^*} \right)^{3/4} \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) \exp\left(\frac{E_g}{2kT}\right) \\
&= n_i \exp\left(\frac{E_F - E_{F_i}}{kT}\right). \tag{10.28}
\end{aligned}$$

W podobny sposób ze wzorów (10.19) i (10.27) otrzymujemy

$$p = n_i \left( \frac{m_p^*}{m_n^*} \right)^{3/4} \exp\left(\frac{-2E_F + E_V + E_C}{2kT}\right) = n_i \exp\left(\frac{E_{F_i} - E_F}{kT}\right). \tag{10.29}$$

Równania (10.28) i (10.29) określają koncentrację nośników w dowolnym niezdegenerowanym półprzewodniku. Ze wzoru (10.28) wynika, że domieszki donorowe, zwiększając koncentrację elektronów w paśmie przewodnictwa ( $n > n_i$ ), przesuwają poziom Fermiego w stronę dna pasma przewodnictwa. Natomiast domieszki akceptorowe, jak wynika ze wzoru (10.29), zwiększając koncentrację dziur ( $p > n_i$ ), powodują przesunięcie poziomu Fermiego w stronę pasma walencyjnego.

Rozważmy teraz półprzewodnik, który zawiera ( $N_D$ ) donorowych i ( $N_A$ ) akceptorowych domieszek w jednostce objętości. Oznaczmy przez  $n$  koncentrację elektronów w paśmie przewodnictwa; przez  $N_D^0$  - koncentrację elektronów na poziomach donorowych (koncentracja niezjonizowanych donorów); przez  $p$  - koncentrację dziur w paśmie walencyjnym i przez  $N_A^0$  - koncentrację dziur na poziomach akceptorowych (zakładamy, że nie wszystkie atomy akceptorowe "otrzymały" elektrony z pasma walencyjnego). W temperaturze pokojowej wszystkie atomy domieszek są zjonizowane a zatem  $N_A^0 \approx N_D^0 \approx 0$ . Z warunku neutralności elektrycznej kryształu, który oznacza, że łączna liczba (koncentracja) elektronów w paśmie przewodnictwa ( $n$ ) oraz na poziomach akceptorowych ( $N_A$ ) musi być równa łącznej liczbie dziur w paśmie walencyjnym ( $p$ ) i na poziomach donorowych ( $N_D$ ), wynika, że

$$p + N_D = n + N_A. \tag{10.30}$$

Po podstawieniu do tego równania wyrażenia  $p = n_i^2 / n$ , które wynika z prawa działania mas, otrzymujemy następujące równanie na koncentrację elektronów ( $n_n$ ) w półprzewodnikach typu  $n$  ( $N_D > N_A$ )

$$n_n^2 - (N_D - N_A)n_n - n_i^2 = 0 . \quad (10.31)$$

Rozwiązanie równania (10.31) ma postać

$$n_n = \frac{N_D - N_A}{2} \left[ 1 + \sqrt{1 + \frac{4n_i^2}{(N_D - N_A)^2}} \right] . \quad (10.32)$$

W większości stosowanych w praktyce półprzewodników elektronowych ( $N_D - N_A$ )  $\gg n_i$ , a zatem ze wzoru (10.32) otrzymujemy

$$n_n \approx (N_D - N_A) . \quad (10.33)$$

Wtedy, z prawa działania mas (10.24), dla koncentracji dziur w półprzewodniku typu  $n$  mamy

$$p_n \approx \frac{n_i^2}{N_D - N_A} . \quad (10.34)$$

Dla półprzewodników typu  $p$ , po podstawieniu do równania (10.30) wyrażenia  $n = n_i^2 / p$ , otrzymujemy następujące równanie na koncentrację dziur ( $p_p$ ) w półprzewodnikach typu  $p$  ( $N_A > N_D$ )

$$p_p^2 - (N_A - N_D)p_p - n_i^2 = 0 . \quad (10.35)$$

Rozwiązanie równania (10.35) ma postać

$$p_p = \frac{N_A - N_D}{2} \left[ 1 + \sqrt{1 + \frac{4n_i^2}{(N_A - N_D)^2}} \right] . \quad (10.36)$$

W większości stosowanych w praktyce półprzewodników elektronowych ( $N_A - N_D$ )  $\gg n_i$ , a zatem ze wzoru (10.36) otrzymujemy

$$p_p \approx (N_A - N_D) . \quad (10.37)$$

Wtedy, z prawa działania mas (10.24), dla koncentracji dziur w półprzewodniku typu  $n$  mamy

$$n_p \approx \frac{n_i^2}{N_A - N_D} . \quad (10.38)$$

Korzystając z przybliżonych wzorów (10.33) i (10.37), z (10.18) i (10.19) otrzymujemy następujące wzory na poziom Fermiego w półprzewodniku typu  $n$

$$E_F = E_C - kT \ln \left( \frac{N_{ef}^C}{N_D - N_A} \right) , \quad (10.39)$$

oraz w półprzewodniku typu  $p$

$$E_F = E_V + kT \ln \left( \frac{N_{ef}^V}{N_A - N_D} \right) . \quad (10.40)$$

### Zadania do Wykładu 10

1. Udowodnić, że dla pasma obsadzonego całkowicie

$$\sum_i^{2N} \vec{k}_{ie} = 0 .$$

2. Wykazać, że masa efektywna dziury na wierzchołku pasma jest dodatnia.

3. Dla półprzewodnika samoistnego masa efektywna elektronu przy dolnej krawędzi pasma przewodnictwa jest w dwa razy większa od masy efektywnej dziury przy górnej krawędzi pasma walencyjnego. Jak daleko od środka przerwy znajduje się energia Fermiego w temperaturze pokojowej?

4. W czystym germanu przerwa energetyczna wynosi  $0,74 \text{ eV}$ , a masy efektywne elektronów i dziur są równe odpowiednio  $0,22$  i  $0,37$  masy elektronu swobodnego. a) Oszacować koncentrację elektronów w paśmie przewodnictwa przy  $T = 300K$ . Określić położenie poziomu Fermiego przy  $T = 300K$ .

5. Znaleźć koncentrację elektronów przewodnictwa w  $Ge$ , zawierającym domieszki donorowe o koncentracji  $N_d = 10^{22} \text{ m}^{-3}$ . Wiadomo, że poziom donorowy znajduje się w odległości  $0,03 \text{ eV}$  od dna pasma przewodnictwa i  $T = 100K$ .

6. a) Wykazać, że koncentracja donorów obsadzonych przez elektrony (bez uwzględnienia spinu elektronu)  $N_D^0$  jest równa

$$N_D^0 = \frac{N_D}{1 + e^{(E_d - E_F)/kT}},$$

gdzie  $N_D$  jest koncentracja atomów domieszkowych, a  $E_d$  - energia jonizacji donoru.

b) Wykazać, że koncentracja zjonizowanych donorów  $N_D^+$  wynosi

$$N_D^+ = \frac{N_D}{1 + e^{(E_F - E_d)/kT}}.$$

*Wskazówka:* skorzystać z faktu, że  $N_D^+ + N_D^0 = N_D$ .