

*В роботі розглядається класичне рівняння нейтральності легованих напівпровідникових кристалів. В кінетичній теорії властивостей кристалів хімічний потенціал визначається за допомогою класичного рівняння нейтральності*

*Ключові слова: класичне рівняння нейтральності, хімічний потенціал*

---

*В работе рассматривается классическое уравнение нейтральности легированных полупроводниковых кристаллов. В кинетической теории свойств кристаллов химический потенциал определяется с помощью классического уравнения нейтральности*

*Ключевые слова: классическое уравнение нейтральности, химический потенциал*

---

*The paper describe classical equation of neutrality semiconductor crystals. In the kinetic theory properties crystal of chemical potential is determined by the classic neutrality equation, for which he is the algebras roots.*

*Key words: the classic neutrality equation, chemical potential*

# КЛАСИЧНЕ РІВНЯННЯ НЕЙТРАЛЬНОСТІ ТА ЙОГО НЕАДЕКВАТНІСТЬ В ПРОГНОЗУВАННЯХ КІНЕТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ

**Я. С . Буджак**

Доктор фізико-математичних наук, професор  
Кафедра напівпровідникової електроніки  
Національний університет «Львівська політехніка»  
вул. С. Бандери 12, м. Львів-13, Україна , 79013

**О. В. Зуб**

Аспірантка  
Контактний тел.: 066-005-19-18  
E-mail: oliazub@gmail.com або oliazub@mail.ru

## 1. Вступ

Основна тема даної роботи тісно пов'язана з важливою проблемою прогнозування напівпровідникових кристалів із заданими властивостями. Це є актуальною проблемою сучасної твердотілої електроніки, бо виробництво сучасних приладів із заданими характеристичними параметрами можна виготовляти на кристалах з прогнозованими властивостями.

## 2. Елементи теорії

Сучасне виробництво приладів твердотілої електроніки використовує для їх виготовлення напівпровідникові кристали, які володіють низкою прагматичних властивостей і вони повинні бути прогнозовані.

Сучасна кінетична теорія показує, що природу деяких важливих властивостей кристалу можна описати такими формулами:

$$n(\mu^*, T) = I00(\mu^*, T) \tag{1}$$

$$\sigma(\mu^*, T) = e \cdot I01(\mu^*, T) = en \cdot \frac{I01(\mu^*, T)}{I00(\mu^*, T)} = en \cdot U_D \tag{2}$$

$$R(\mu^*, T) = \frac{1}{zen} \cdot \frac{I00(\mu^*, T) \cdot I02(\mu^*, T)}{I01(\mu^*, T)^2} \tag{3}$$

$$\alpha(\mu^*, T) = \left( \frac{k}{ze} \right) \left[ \frac{I11(\mu^*, T)}{I01(\mu^*, T)} - \mu^* \right] \tag{4}$$

$$N(\mu^*, T) = \left( \frac{k}{e} \right) \cdot |R \cdot \sigma| \cdot \left[ \frac{I11(\mu^*, T)}{I01(\mu^*, T)} - \frac{I12(\mu^*, T)}{I02(\mu^*, T)} \right] \tag{5}$$

В цих формулах введені такі позначення:  
 $n(\mu^*, T)$  - концентрація носіїв струму в кристалі,  
 $\sigma(\mu^*, T)$  - питома електропровідність кристала,  
 $R(\mu^*, T)$  - коефіцієнт ефекту Холла,  $\alpha(\mu^*, T)$  - коефіцієнт ефекту Зеєбека,  $N(\mu^*, T)$  - коефіцієнт ефекту Нернста-Еттінсгаузена,  $e$  - величина заряду електрона,  $(z \pm 1)$  - знак заряду носіїв струму,  $k$  - постійна Больцмана,  $U_D(\mu^*, T)$  - дрейфова рухливість носіїв струму,

$$I_{ij}(\mu^*, T) = \int_0^\infty \left( \frac{\epsilon}{kT} \right)^i (u(\epsilon))^j G(\epsilon) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon \tag{6}$$

В цьому інтегралі  $G(\epsilon) = \int_0^{\epsilon} g(\epsilon) d\epsilon$ , а  $g(\epsilon)$  - це густина

рівнів енергії носіїв струму в дозволений зоні енергій,  $u(\epsilon)$  - це розмірна функція розсіювання носіїв струму в кристалі, вона має розмірність рухливості, яка визначає вплив механізмів розсіювання на величину кінетичних властивостей кристала,  $f_0$ - відома функція Фермі-Дірака, яка має таке значення:

$$f_0 = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon}{kT} - \mu^*\right) + 1}, \quad (7)$$

де  $\mu^* = \frac{\mu}{kT}$  - приведений хімічний потенціал.

Як видно, всі важливі властивості кристала, які описуються формулами (1-7) мають аналітичну залежність від приведенного хімічного потенціалу  $\mu^*$ . Ця залежність робить хімічний потенціал важливою величиною сучасної кінетичної теорії властивостей домішкових напівпровідникових кристалів.

В статистичній теорії приведений хімічний потенціал можна теоретично розрахувати за допомогою рівняння нейтральності, для якого приведений хімічний потенціал є його коренем.

Класичне рівняння нейтральності та його аналітичні властивості описані в роботах [1,2]. Домішкові параметри кристала входять в це рівняння в ролі відповідних коефіцієнтів. Тому таке рівняння описується такою загальною функцією, яка має своїм аргументами параметри Nd, Na, Ed, Ea:

$$f(Nd, Na, Ed, Ea, \mu^*, T) = 0, \quad (8)$$

Де Nd, Na - концентрація донорних та акцепторних домішкових атомів, Ed, Ea - їх енергія активації.

Тому, якщо якимось способом одержати масив експериментальних значень  $\mu_1^*$  для масивів темпера-

тур  $T_1$ , то розписавши рівняння (8) для різних зна-

чень температури  $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$ , яким відповіда-

ють відповідні значення приведених хімічних потенціалів  $\mu_1^*, \mu_2^*, \mu_3^*, \mu_4^*$ , одержимо систему з чотирьох

нелінійних рівнянь для визначення чотирьох невідомих Nd, Na, Ed, Ea:

$$\begin{cases} f(Nd, Na, Ed, Ea, \mu_1^*, T_1) = 0 \\ f(Nd, Na, Ed, Ea, \mu_2^*, T_2) = 0 \\ f(Nd, Na, Ed, Ea, \mu_3^*, T_3) = 0 \\ f(Nd, Na, Ed, Ea, \mu_4^*, T_4) = 0 \end{cases} \quad (9)$$

Така система нелінійних рівнянь в комп'ютерному пакеті MathCAD має досить ефективний розв'язок за допомогою вчислювальних блоків Given/Find або Given/Minerr.

Проте, як показує функціональний аналіз цього рівняння, воно має обмежене застосування лише для

не вироджених або слабо вироджених носіїв струму, тобто їх приведений хімічний потенціал відповідає умові:

$$-\infty \leq \mu^* \leq +1.2 \quad (10)$$

При цій умові класичне рівняння нейтральності, як показано в роботі [2] має аналітичний розв'язок.

Як показано в роботах [3,4] в кристалах з виродженими носіями струму потенціали іонізованих атомів стають екранованими, а рівняння нейтральності повністю змінює свою форму і свої аналітичні властивості.

Ефект екранування зменшує енергію іонізації Ed або Ea і може приводити до повної іонізації домішкових некомпенсованих атомів і тоді, у відсутності власних переходів, концентрація носіїв струму в кристалі буде постійною, а самі носії зарядів будуть виродженими.

Розглянемо тепер більш детально класичні рівняння нейтральності домішкових кристалів n- або p- типу, у випадку коли в кристалі відсутні власні переходи, або ними можна знехтувати.

Згідно з [1,2] такі рівняння для кристалів n- або p- типу провідності відповідно описуються такими функціональними відношеннями:

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

$$f_p(Nd, Na, Ea, \mu_p^*, T) = p(\mu_p^*, T) + Nd - \frac{Na}{1 + 0.5\exp\left(\frac{Ea}{kT} + \mu_p^*\right)} = 0 \quad (12)$$

В рівнянні (12)  $\mu_p^* = \left(-\frac{E_G}{kT} - \mu^*\right)$  - хімічний потенціал

дірок, а  $E_G$  ширина забороненої зони енергії носіїв струму в кристалі.

Якщо тепер вважати, що в рівняннях (11) і (12) домішкові параметри відомі, то тоді хімічні потенціали  $\mu^*$  і  $\mu_p^*$  є алгебричними коренями відповідних рівнянь.

Значення цих коренів можна визначити, розв'язавши відповідно нелінійні алгебричні рівняння (11) або (12)

В комп'ютерному пакеті MathCAD корені цих рівнянь досить точно визначаються за допомогою вписаної вчислювальної root- функції чотирьох аргументів. Тоді корені рівнянь (11) і (12) описуються такими алгебричними алгоритмами:

$$\mu^*(T) = \text{root}(f_n(N_D, N_A, E_D, E_A, \mu^*, T), \mu_a^*, \mu_b^*) \quad (13)$$

$$\mu_p^*(T) = \text{root}(f_p(N_D, N_A, E_A, \mu_p^*, T), \mu_{pa}^*, \mu_{pb}^*) \quad (14)$$

В цих формулах  $\mu_a^*, \mu_b^*$  - границі інтервалу значень

хімічного потенціалу, в якому знаходяться корені рівняння нейтральності для всього досліджуваного масиву температури  $T_1$ .

В роботах [2-4] показано, що в кристалах кулонівської потенціали іонізованих домішкових атомів екрану-

ються вирожденними носіями струму. Внаслідок цього екранування ці потенціали стають екранованими і короткодіючими з деяким радіусом екранування  $r_0$ . В цьому випадку, як показано в цитованих роботах класичні рівняння нейтральності (11) і (12) набувають такого вигляду:

$$n(\mu^*, T) + Na - \frac{Nd}{1 + 2\Phi(y-2)\exp\left(\frac{Ed \cdot F(y)}{kT} + \mu^*\right)} = 0 \quad (15)$$

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

В цих рівняннях  $\Phi(y-2)$ - функція Хевісайда, яка має такі властивості:  $\Phi(y-2)=1$ , якщо  $y \geq 2$ ,  $\Phi(y-2)=0$ , якщо  $y < 2$ ;  $y = \frac{2r_0}{a^*}$  - параметр екранування, де  $r_0$ - раді-

ус екранування,  $a^*$ - відомий радіус валентного електрона домішкового атома в кристалі,  $F(y)$ - функція екранування.

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

$$x^3 - yx^2 - yx + 2y = 0 \quad (17)$$

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

$$x(y) = \frac{y}{3} \cdot \left( 1 + 2\sqrt{1 + \frac{3}{y}} \cdot \cos\left(\frac{\varphi}{3}\right) \right), \quad (18)$$

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

Функція екранування для цього кореня має таке значення:

$$F(y) = F(x, y) = \left[ 2 \frac{(x(y)-1)^3}{yx(y)^2} - \frac{(x(y)-1)^2}{y^2} \right] \quad (19)$$

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 (13), описується такою загальною формулою:

$$y = y(\mu^*, T) = \frac{2r_0}{a^*} = \sqrt{\frac{\chi \cdot kT}{\pi(a^* e)^2 \cdot \int_0^\infty g(\epsilon) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}\right) d\epsilon}}, \quad (20)$$

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

Формула (20) показує, що параметр екранування  $y = y(\mu^*, T)$  залежить від типу провідності кристала че-

рез посередництво відомого радіуса  $a_{n,p}^*$  через посе-

редництво густини енергетичних рівнів  $g_{n,p}(\epsilon)$ , а та

кож через посередництво їх хімічних потенціалів  $\mu^*$  або  $\mu_p^*$ . Тому для розрахунку  $y(\mu_p^*, T)$  за формулою

(20) в ній треба використовувати такі величини:  $a_p^*$ ,

$g_p(\epsilon)$ , а в аргумент функції  $f_0$  повинен входити приве-

дений хімічний потенціал дірок  $\mu_p^*$ .

Використаємо тепер розрахований параметр екранування за формулою (20) для аналізу рівнянь (15) і (16). З цією метою ці рівняння нейтральності для зручності їх аналізу запишемо в такій симетризованій формі:

$$\frac{n(\mu^*, T)}{Nd} + \frac{2\Phi(y-2)\exp\left(\frac{Ed \cdot F(y)}{kT} + \mu^*\right)}{1 + 2\Phi(y-2)\exp\left(\frac{Ed \cdot F(y)}{kT} + \mu^*\right)} - \frac{\Delta Nd}{Nd} = 0 \quad (21)$$

$$\frac{p(\mu_p^*, T)}{Na} + \frac{0.5\Phi(y-2)\exp\left(\frac{Ea \cdot F(y)}{kT} + \mu_p^*\right)}{1 + 0.5\Phi(y-2)\exp\left(\frac{Ea \cdot F(y)}{kT} + \mu_p^*\right)} - \frac{\Delta Na}{Na} = 0 \quad (22)$$

В цих рівняннях  $\Delta Nd = (Nd - Na)$ ,  $\Delta Na = (Na - Nd)$ ,

У випадку коли параметри екранування  $y_n, y_p$  від-

повідають умові  $y_n, y_p < 2$ , тобто коли  $\Phi(y-2)=0$ , то

рівняння нейтральності мають найпростішу форму:

$$n(\mu^*, T) = \Delta Nd = (Nd - Na) \quad (23)$$

$$p(\mu_p^*, T) = \Delta Na = (Na - Nd) \quad (24)$$

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 де локалізу-

ються, 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 (23) і (24), і як показано в цитованих роботах [2-4] ця умова в типових напівпровідниках реалізується тоді, коли для домішкових кристалів має місце такий критерій:

$$|Nd - Na| = \left[ \frac{3}{2\pi(a^*)^3} \right] \cdot \Gamma\left(\frac{4}{3}\right)^3 \quad (25)$$

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

При умові, коли  $y_n, y_p \geq 2$  рівняння (21) і (22) набувають форм класичних рівнянь нейтральності:

$$\frac{n(\mu^*, T)}{Nd} + \frac{2 \exp\left(\frac{Ed \cdot F(y) + \mu^*}{kT}\right)}{1 + 2 \exp\left(\frac{Ed \cdot F(y) + \mu^*}{kT}\right)} - \frac{\Delta Nd}{Nd} = 0 \quad (26)$$

$$\frac{p(\mu_p^*, T)}{Na} + \frac{0.5 \exp\left(\frac{Ea \cdot F(y) + \mu_p^*}{kT}\right)}{1 + 0.5 \exp\left(\frac{Ea \cdot F(y) + \mu_p^*}{kT}\right)} - \frac{\Delta Na}{Na} = 0 \quad (27)$$

В класичних рівняннях нейтральності, які мають таку форму, як і рівняння (26) і (27), функції екранування  $F(y(\mu^*, T)), F(y(\mu_p^*, T))$  тотожно дорівнюють одиниці. Тоді для цього випадку легко можна показати, що корені розглядуваних рівнянь від'ємні, тобто  $\mu^*, \mu_p^* < 0$

для будь-яких фізично допустимих концентрацій легуючих домішків Nd та Na. Проте, такий висновок не зовсім адекватний, бо відомо, що в сильно легуваних кристалах хімічні потенціали  $\mu^*, \mu_p^* > 0$ , тобто носії

струму в таких кристалах вироджені.

Отже, для того, щоб рівняння (26) і (27) стали класичними, необхідно щоб функції екранування відповідали умові  $F(y(\mu^*, T)), F(y(\mu_p^*, T)) \rightarrow 1$ , а ця умова задовольняється тоді, коли параметри екранування  $y(\mu^*, T), y(\mu_p^*, T)$  мають надзвичайно великі значення, тобто  $y(\mu^*, T), y(\mu_p^*, T) \rightarrow \infty$ . Ці високі значення параметрів

згідно з їхніми формулами (20), забезпечується хімічними потенціалами не вироджених носіїв струму.

Такі хімічні потенціали мають носії струму в домішкових кристалах з концентраціями домішкових атомів  $Nd, Na \sim (10^{16} - 10^{17}) \text{ cm}^{-3}$ . Це фактично означає, що класичні рівняння нейтральності можна застосовувати для таких кристалів з концентрацією .

$Nd, Na \sim (10^{16} - 10^{17}) \text{ cm}^{-3}$  При вищих концентраціях домішок результати розрахунків стають неадекватними.

### 3. Висновки

В роботі обґрунтовані рівняння нейтральності для домішкових кристалів n- або p-типу провідності (21) і (22) в умовах екранування домішкових атомів виродженими носіями струму. Ефекти екранування сильно впливають на величину приведених хімічних потенціалів носіїв струму в кристалах.

Показано, що ефекти екранування в домішкових кристалах стають актуальними, при такій умові:

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

Для типових напівпровідникових кристалів цей критерій приводить до такого значення:

$$|Nd - Na| \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3} .$$

Класичні рівняння нейтральності, які не враховують ефектів екранування можна застосовувати лише до кристалів з концентраціями домішок

$$|Nd - Na| \leq (10^{16} \div 10^{17}) \text{ cm}^{-3} .$$

### Література

1. Буджак, Я. С., Зуб, О.В. Хімічний потенціал як важлива характеристика в аналізах кінетичних властивостей напівпровідникових кристалів [Текст]/ Я.С.Буджак, О.В. Зуб // Журн. Національного університету "Львівська політехніка": "Електроніка". - 2009. - №646. - С. 110-113.
2. Буджак, Я. С. Екранування домішкових атомів носіями струму та його вплив на властивості кристалів [Текст]/ Я.С.Буджак // Журн. Фізика і хімія твердого тіла. -2004. - Т.5, №1. - С.77-81.
3. Буджак, Я.С. Ефекти екранування в легуваних кристалах[Текст]/ Я.С. Буджак // Журн. Національного університету «Львівська політехніка» - «Електроніка». - 2004. - №513. - С.112-117.
4. Буджак, Я.С. Коефіцієнт ефекту Зеєбека та хімічний потенціал в PbSe в мовах екранування домішок [Текст]/ Я.С.Буджак // Журн. Національного університету «Львівська політехніка» - «Елементи теорії та прилади твердотілої електроніки». - 2005. - №542. - С.35-39.