ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 9, № 4 (2008) С. 686-689

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 9, № 4 (2008) P. 686-689

ISSN 1729-4428

Я.С. Буджак

# Хімічний потенціал як важлива характеристика електронного переносу в легованих кристалах

*Національний університет "Львівська політехніка"*
*79013 м.Львів-13,вул.С.Бандери 12*

В даній роботі обгрунтована аналітична формула приведеного хімічного потенціалу для домішкових напівпровідникових кристалів в інтервалі значень $-\infty \le \mu^* \le 1,2$. Ця аналітична формула дає можливість за температурною залежністю електропровідності кристала визначати низку його важливих параметрів.

*Стаття поступила до редакції 07.04.2008; прийнята до друку 15.09.2008.*

Хімічний потенціал $\mu$ газу носіїв зарядів в напівпровідникових кристалах відіграє важливу роль в процесах електронного транспорту та теплоти в кристалах.

Приведений хімічний потенціал $\mu^* = \dfrac{\mu}{kT}$, де $k$ – постійна Больцмана, а $T$ – температура кристала, можна розрахувати за допомогою рівняння нейтральності, для якого він є алгебричним коренем.

Для кристалів n-типу провідності, легованих однотипними донорами і акцепторами з відповідними концентраціями $N_D$ і $N_A$, в інтервалі температури, в якому відсутні власні переходи, або ними можна нехтувати, рівняння нейтральності має такий вигляд :

$$L(\mu^*,T) = \\ = n(\mu^*,T) - \frac{N_D}{1+2\exp\left(E_D^* + \mu^*\right)} + N_A = 0, \qquad (1)$$

В цьому рівнянні $E_D^* = \dfrac{E_D}{kT}$, $E_D$ – енергія іонізації атомів донорної домішки, а концентрація електронного газу описується такою формулою:

$$n(\mu^*,T) = \int_0^\infty \left( \int_0^\varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon \right) \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) d\varepsilon \qquad (2)$$

де $g(\varepsilon)$ – густина енергетичних рівнів в зоні провідності кристала.

Аналіз цього рівняння показує, що воно, відносно приведеного хімічного потенціала, як кореня рівняння, завжди має розв'язок, хоч не завжди цей розв'язок можна описати аналітичною формулою. Крім того, такий аналіз показує, що температурна залежність приведеного хімічного потенціала при деякій температурі $T_e$ має максимум. Екстремальні значення хімічного потенціалу $\mu_e^*$ та температуру $T_e$, при якій приведений хімічний потенціал має максимальне значення, можна визначити за такою системою двох нелінійних рівнянь:

$$L(N_D, N_A, E_D, E_A, \mu_e^*, T) = 0 \\ \frac{d}{dT}(L(N_D, N_A, E_D, E_A, \mu_e^*, T)) = 0 \qquad (3)$$

Аналіз цієї системи рівнянь засвідчує, що вона теж завжди має розв'язок. Зрозуміло, що корені рівнянь (1) та (3) залежать від коефіцієнтів цих рівнянь.

Легко можна показати, що екстремум хімічного потенціалу пов'язаний з характерними для напівпровідникових кристалів активаційними електронними переходами.

В роботі [1] детально описані аналітичні розрахунки приведеного хімічного потенціалу дла кристала n-типу провідності при умові, що носії струму невироджені, тобто їх хімічной потенціал відповідає умові

$$-\infty \le \mu^* \le -4 \qquad (4)$$

Використовуючи ці методи розрахунків і апроксимацію узагальненого інтеграла Фермі у формулі для концентрації електронів [2], легко можна обгрунтувати аналітичну фомулу для кореня рівняння нейтральності (1), якщо хімічний потенціал носіїв струму відповідає умові

$$-\infty \le \mu^* \le +1.2. \qquad (5)$$

При цій умові хімічний потенціал в цьому інтервалі своїх значень описується з точністю до 3 % такою аналітичною формулою:

$$\mu^*(N_D,N_A,E_D,T)=\ln\left(\frac{Y(N_D,N_A,E_D,T)}{Z_n(T)}\right),\ Z_n(T)=\int_0^\infty g_n(\varepsilon)\exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)d\varepsilon \tag{6}$$

$$Y(N_D,N_A,E_D,T)=\frac{|p(N_D,N_A,E_D,T)|}{2}\left(\sqrt{1+\frac{4\cdot q(N_D,N_A,E_D,T)}{p(N_D,N_A,E_D,T)^2}}-\frac{p(N_D,N_A,E_D,T)}{|p(N_D,N_A,E_D,T)|}\right)$$

$$q(N_D,N_A,E_D,T)=\frac{n_D(E_D,T)\cdot(N_D-N_A)}{2\cdot\left(1+\frac{N_A}{Z_n(T)}\cdot C\right)},$$

$$n_D(E_D,T)=Z_n(T)\cdot\exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right)$$

$$p(N_D,N_A,E_D,T)=\frac{n_D(E_D,T)}{2\cdot\left(1+\frac{N_A}{Z_n(T)}\cdot C\right)}\cdot\left(1+\frac{2\cdot N_A}{n_D(E_D,T)}-\frac{N_D-N_A}{Z_n(T)}\cdot C\right).$$

В цих формулах безрозмірна константа C = 0,27.

Розглянемо рівняння (1) для кристала з параболічним законом дисперсії для електронів і такими параметрами кристала: $N_D=3.5\cdot10^{18}\quad cm^{-3},\ \ E_D=0.013\quad eV,$ $N_A=2.5\cdot10^{17}\quad cm^{-3},\ \ m_n^*=0.22\cdot m_0,$ де $m_0-$ маса вільного електрона.

Тепер, для рівняння (1) з цими параметрами, розрахуємо його корінь– приведений хімічний потенціал. Ці розрахунки виконаємо точно за опомогою комп'терної програми $\mu1^*$ і за допомогою формули (6) для $\mu^*$. Результати цих розрахунків показані в приведеній таблиці і на графіку фрагмента комп'ютерної програми MathCAD.

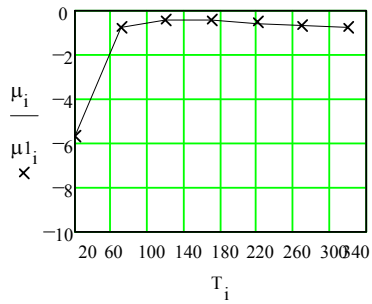
$L^{<0>}:=T\quad L^{<1>}:=\mu1\quad L^{<2>}:=\mu\quad Nd=3.5\cdot10^{18}\quad Na=2.5\cdot10^{17}\quad Ed=0.013$

$$L=\begin{bmatrix}20 & -5.674 & -5.675\\ 70 & -0.722 & -0.728\\ 120 & -0.401 & -0.411\\ 170 & -0.43 & -0.447\\ 220 & -0.535 & -0.549\\ 270 & -0.65 & -0.664\\ 320 & -0.764 & -0.778\end{bmatrix}$$

$\mathrm{corr}(\mu,\mu1)=1$

$\mathrm{mean}(\mu)=-1.322$

$\mathrm{mean}(\mu1)=-1.311$




Статистичний аналіз цих розрахунків, виконаних за формулою (5), і точних комп'ютерних розрахунків $\mu1^*$ показує, що вони майже ідентичні. Це означає, що формула (6) досить точна і її можна використовувати для визначення параметрів кристалів за температурними залежностами їх кінетичних властивостей, які залежать від хімічного потенціалу.

Якщо для заданих умов спостереження для ізотропного кристала має місце формула (6), то його електропровідність описується такою загальною формулою:

$$\sigma(\mu^*,T)=S(\mu^*,T)\cdot\exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right) \tag{7}$$

де $S(\mu^*,T)-$ відома функція.

Отже

$$\ln(\sigma(\mu^*,T))=-\left(\frac{E_D}{k}\right)\cdot\frac{1}{T}+\ln(S(\mu^*,T)) \tag{8}$$

Ця формула в середовищі MathCAD дає можливість за допомогою лінійної регресії загального виду з великою точністю визначити $E_D$ і зробити певні висновки про механізми розсіювання носіїв струму на дефектах кристалічної гратки.

При такій регресії функцію (8) можна апроксимувати функцією регресії

$$\ln(\sigma_r(\mu^*,T))=a\cdot\frac{1}{T}+b\cdot\ln(T)+c \tag{9}$$

Коефіцієнти $a,b,c$ для цієї фукції

розраховуються так, щоб середньо-квадратичне відхилення між функціями (8) і (9) було мінімальним.При цій умові маємо, що

$$E_D = -k \cdot a\,, \qquad (10)$$

а коефіцієнти $b$ і $c$ мають складну залежність від концентрації дефектів кристалічної гратки та дрейфової рухливості носіїв струму.

Для кристалів з ізотропним законом дисперсії носіїв струму

$$\varepsilon = \varepsilon(|\vec{p}|) = \varepsilon(p);\;\; p = p(\varepsilon)\,, \qquad (11)$$

які розсіюються на однотипних дефектах кристалічної гратки електропровідність описується такою формулою[1]:

$$\sigma(\mu^*, T) = \frac{8\pi}{3h^3} \cdot e \cdot u_0^{(r)}(T) \cdot \int_0^\infty p^{2r} \left(\frac{d\varepsilon}{dp}\right)^2 \left(-\frac{df_0}{d\varepsilon}\right) d\varepsilon \quad (12)$$

В цій формулі $e$ – заряд електрона, $h$ – постійна Планка, $f_0 = 1\Big/\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT} - \mu^*\right) + 1$ – функція Фермі–Дірака, $\left(-\frac{df_0}{d\varepsilon}\right) = \frac{1}{kT}\left(2 \cdot \cosh\left(\frac{\varepsilon}{2kT} - \frac{\mu^*}{2}\right)\right)^{-2}$, $u_0^{(r)}(T)$ – температурна функція рухливості, $r$ – показник розсіювання, який залежить від механізму розсіювання носіїв струму на дефектах кристалічної гратки і відповідно має такі значення: $r = 0$ – для розсіювання носіїв струму на акустичних фононах гратки, $r = 1$ – для розсіювання на оптичних фононах гратки вище температури Дебая, $r = 2$ – для розсіювання на іонізованих дефектах гратки.

Для ізотропного закону дисперсії Кейна формула (12) має такий вигляд:

$$\sigma(N_D, N_A, E_d, T) = \sigma_0^{(r)}(T) \cdot T^{(r+1)} \cdot \int_0^\infty \frac{\left(x + \beta(T) \cdot x^2\right)^{r+1}}{\left(1 + 2 \cdot \beta(T) \cdot x\right)^2} \left(2 \cdot \cosh\left(\frac{x}{2} - \frac{\mu^*(N_D, N_A, E_D, T)}{2}\right)\right)^{-2} dx \qquad (13)$$

В цій формулі врахована залежність хімічного потенціалу від параметрів кристала (формула 6), $\beta(T) = \frac{kT}{E_G}$, $E_G$ – ширина забороненої зони кристала, а $\sigma_0^{(r)}(T)$ має такі значення: $\sigma_0^{(0)}(T) = s_0^{(0)} \cdot T^{-1}$, $\sigma_0^{(1)}(T) = s_0^{(1)} \cdot T^{-1}$, $\sigma_0^{(2)}(T) = s_0^{(2)}$, де $s_0^{(0)}, s_0^{(1)}, s_0^{(2)}$ розмірні константи. Якщо в цій формулі параметр непараболічності прирівняти до нуля, тобто $\beta(T) = 0$, то її можна застосовувати до кристалів з параболічним законом дисперсії.

Розглянемо тепер зразок ізотропного кристала, в якому носії струму розсіюються на однотипних дефектах кристалічної гратки. При температурах зразка $T_1 < T_2 < T_3$ його електропровідність відповідно має значення $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$. Розписавши тепер очевидну рівність $\sigma_i = \sigma(N, N, s_0^{(r)}, T_i)$ для цих температур, і урахувавши аналітину структуру (6) хімічного потенціалу, ми одержимо систему трьох нелінійних рівнянь для визначення концентрацій легуючих домішків $N_D$, $N_A$ та параметра гратки $s_0^{(r)}$.Ця система рівнянь в середовищі MathCAD розв'язується за допомогою вичислювальних блоків Given – Find, або Given-Minerr .

Результати такого аналізу даних подані на рис. 1.

$S_{(i,2)} := \ln(\sigma_i)$ $\quad S^{<3>} := \ln\sigma r$ $\quad S_{(i,6)} := \ln(\sigma t_i)$

$\mathrm{corr}(S^{<2>}, S^{<3>}) = 1$

$\mathrm{mean}(S^{<2>}) = -4.202$

$\mathrm{mean}(S^{<3>}) = -4.202$

$\mathrm{corr}(S^{<2>}, S^{<6>}) = 0.999$

$\mathrm{mean}(S^{<2>}) = -4.202$

$\mathrm{mean}(S^{<6>}) = -4.057$

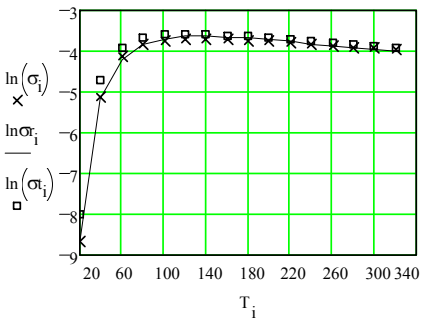



**Рис. 1.**

На цьому рисунку, із елементами статистичного аналізу розрахунків, дані логарифму електропровідності кристала позначені точками (x). Крива регресії цього логарифму позначена неперервною лінією, за допомогою якої була визначена енергія активації $E_D$ донорної домішки в кристалі. Точки позначені квадратиками описують теоретичні значення логарифму електропровідності кристала, які були розраховані за його параметрами, визначеними за температурними залежностями його електропровідності.

Статистичний аналіз таких розрахунків показує в цілому велику достовірність розрахункових алгоритмів, які застосовуються в описаному методі. В зв'язку з цим описаний в даній роботі метод аналізу експериментальних даних температурної залежності електропровідності може мати широке застосування в наукових дослідженнях.

***Буджак Я.С.*** – доктор фізико-математичних наук, професор.

[1] Я.С. Буджак, І.Є. Лопатинський. *MathCAD в теорії термодинамічних та кінетичних властивостей кристалів.* Видавництво Національного університету "Львівська політехніка, Львів. 186 с. (2002).

[2] Дж. Блекмор. *Статистика електронов в полупроводниках.* Издательство "Мир", Москва (1964).

Ya.S. Budzhak

# Chemical Potential as Important Description Electronic Transfer in the Alloyed Crystals

*National University "Lviv Polytechnics", 12, Bandery Str., , Lviv-13, 79013, Ukraine*

In the given work the grounded analytical formula of the resulted chemical potential for admixture semiconductor crystals in the interval of values This is analytical formula enables after temperature dependence of conductivity of crystal to determine the row of his important parameters.