

Статистические распределения, металлы и полупроводники

Лекция 8
Весна 2012 г.

Микроскопические состояния

- Различные состояния, отвечающие одной и той же энергии, имеют различную вероятность. Разумеется, что изолированная система будет переходить из менее вероятного состояния в более вероятное. Более вероятное состояние реализуется большим количеством микросостояний.
- Классическое определение: микросостояние определено как позиции и импульсы (моменты движения) каждого составляющего систему атома.

μ – пространство

- Это пространство имеет шесть измерений: p_x, p_y, p_z, x, y, z .

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \approx h, \quad \Delta p_y \cdot \Delta y \approx h, \quad \Delta p_z \cdot \Delta z \approx h. \quad (1)$$

- Объем элементарной ячейки в этом пространстве получается путем перемножения уравнений (1):

$$\begin{aligned} \Delta \Gamma_\mu &= \Delta p_x \cdot \Delta p_y \cdot \Delta p_z \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z = \\ &= \Delta V_p \cdot \Delta V = h^3 = (2\pi\hbar)^3 \end{aligned} \quad (2)$$

μ – пространство

- Указание распределения частиц системы по ячейкам μ – пространства и есть задание его микросостояния. Это самое точное из возможных описаний термодинамической системы.

Макроскопические состояния. Статистический вес

- Макроскопическое состояние термодинамической системы определяется макроскопическими параметрами: давлением, температурой и т.п.
- Каждому макроскопическому состоянию соответствует множество микросостояний. Количество таких микросостояний Ω называется статистическим весом данного макросостояния.

Энтропия

- μ – пространство Величина, которая служит для характеристики вероятности макросостояний, называется энтропией. Эта величина является функцией состояния термодинамической системы. По определению

$$S = k \ln \Omega, \quad (3)$$

- здесь k – постоянная Больцмана ($k=1.38 \times 10^{-23}$ Дж/К).

Энтропия – величина аддитивная

- Действительно, общий статвес двух подсистем равен

$$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$$

- Поэтому энтропия такой системы имеет вид

$$\begin{aligned} S &= k \ln \Omega = k \ln(\Omega_1 \Omega_2) = \\ &= k \ln \Omega_1 + k \ln \Omega_2 = S_1 + S_2. \end{aligned}$$

Энтропия (продолжение)

- Энтропия для системы из n – подсистем:

$$S = k \sum_{i=1}^n S_i. \quad (4)$$

Второе начало термодинамики

- Энтропия изолированной системы может только возрастать либо по достижении максимального значения оставаться постоянной (т.е. не убывать).

$$dS \geq 0. \quad (5)$$

Сравнение статистических распределений

Статистика Больцмана			Статистика Бозе-Эйнштейна			Статистика Ферми-Дирака		
a	b		b	a		•	•	
	a	b		b	a		•	•
a		b	b		a	•		•
ab			••					
	ab			••				
		ab			••			

Видно, что в статистике Больцмана всех микросостояний девять и вероятность каждого из них равна $1/9$.

Химический потенциал – μ .

- Это распределение Ферми – Дирака (фермионы)

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{\exp[(\varepsilon_i - \mu)/kT] + 1}$$

Для бозонов – распределение Бозе - Эйнштейна

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{\exp[(\varepsilon_i - \mu)/kT] - 1}$$

Распределение Максвелла – Больцмана.

$$\langle n_i \rangle = A e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$$

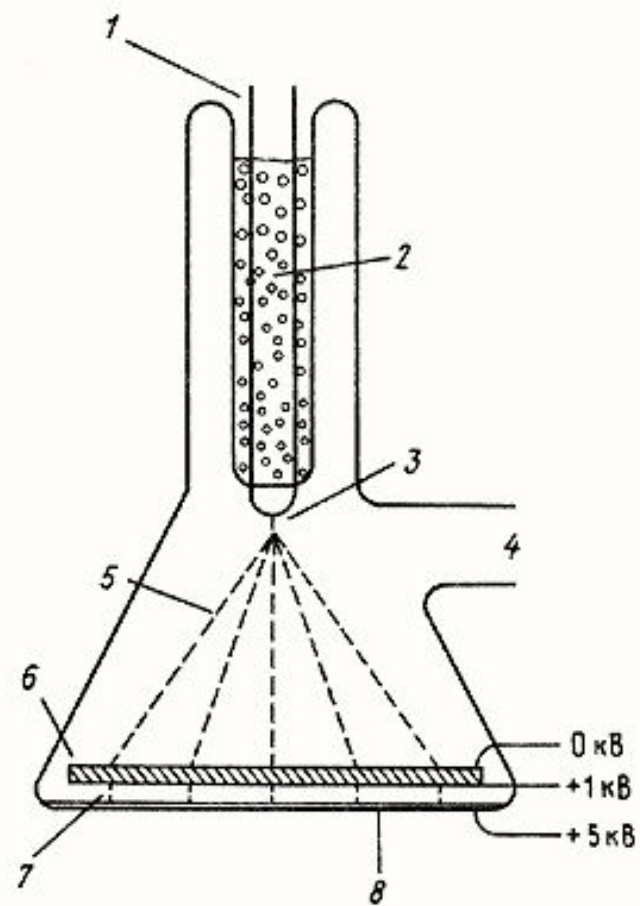
Распределение Максвелла

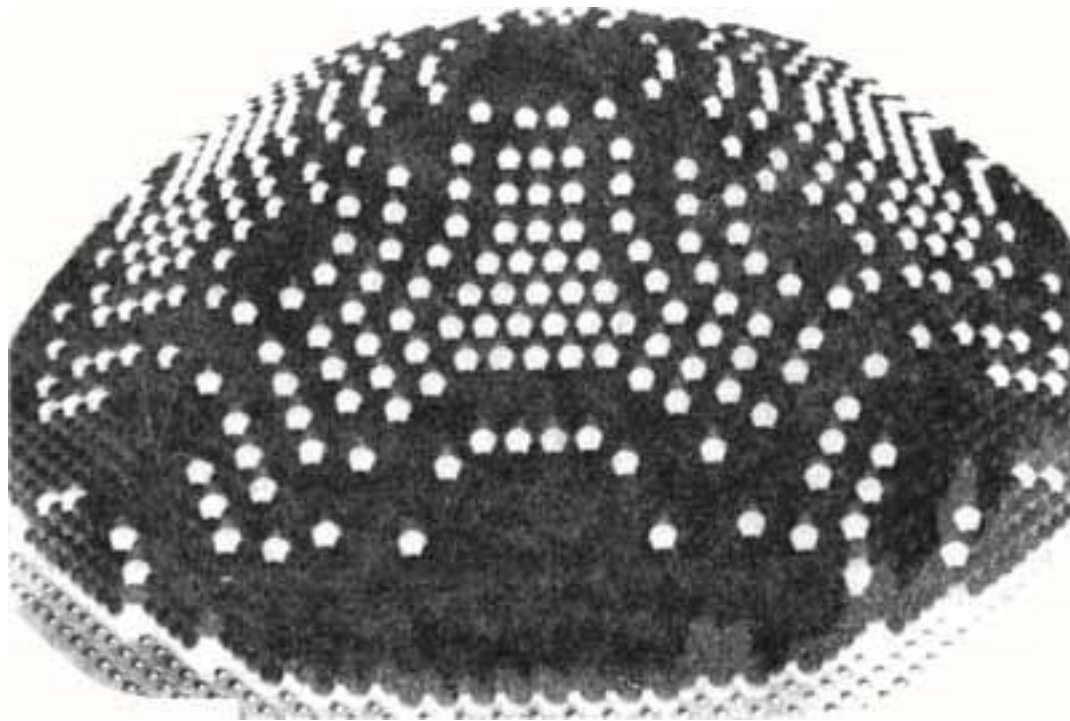
- Для классической частицы

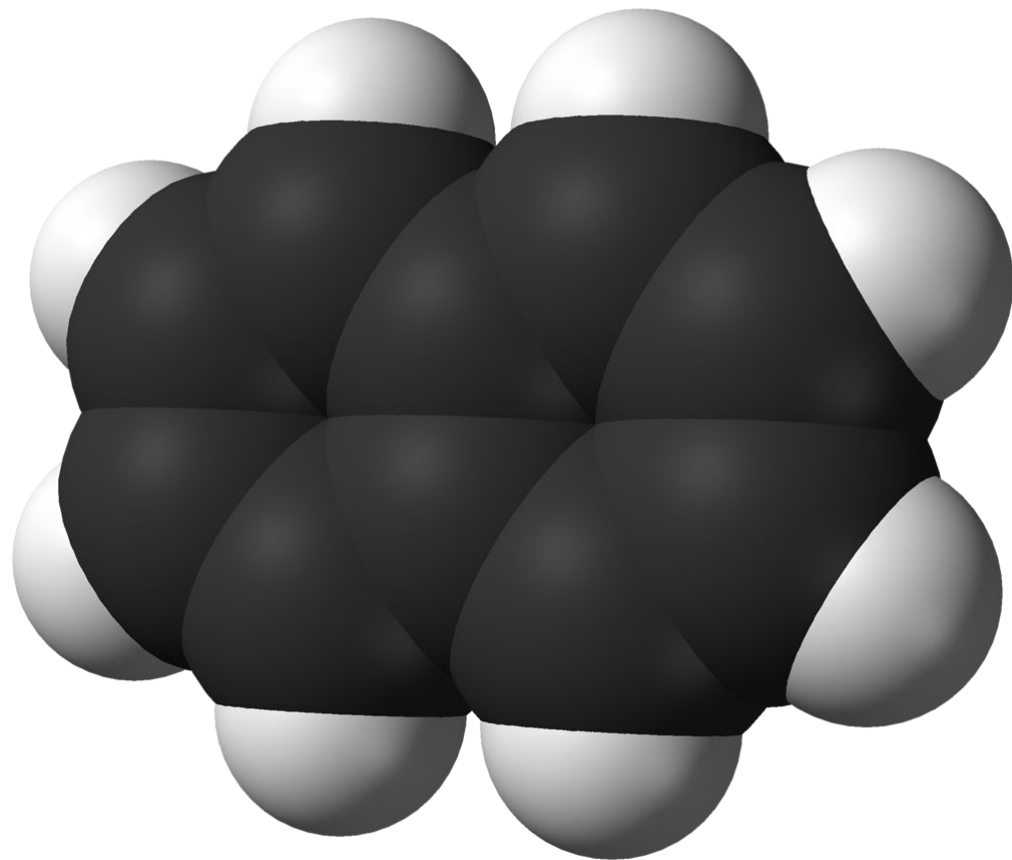
$$\varepsilon = \frac{mv^2}{2} + U,$$

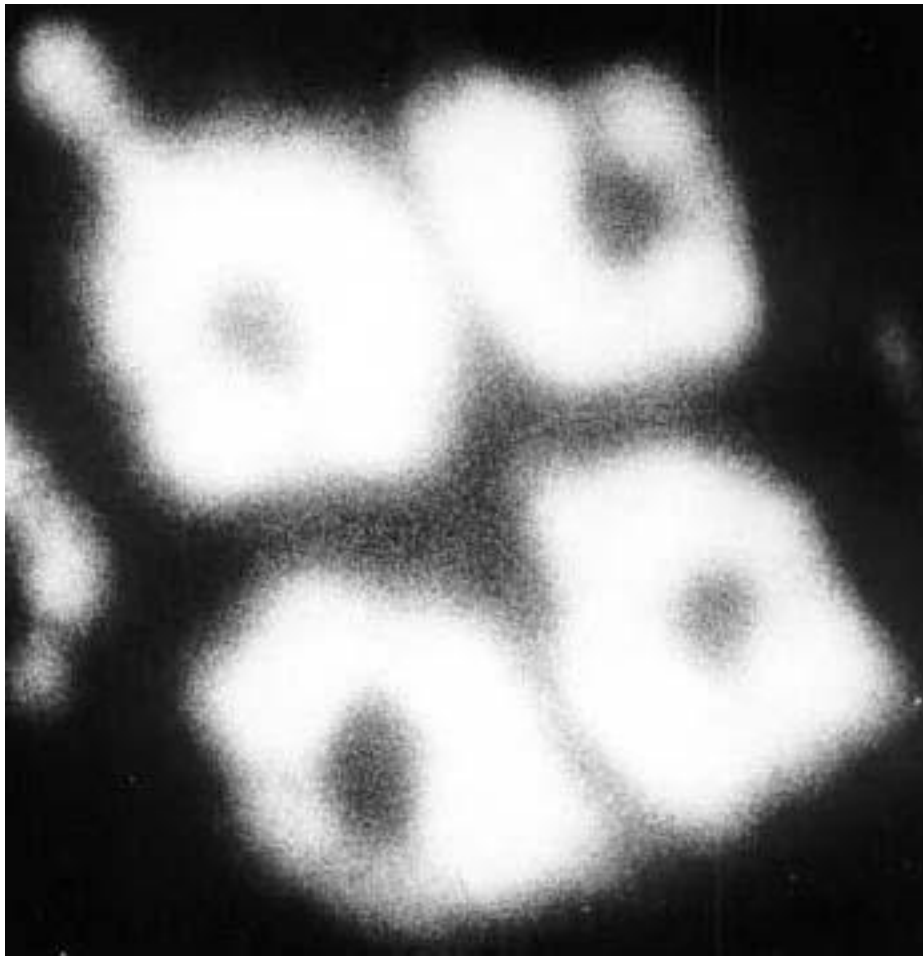
$$\langle n \rangle = A e^{-\frac{mv^2}{2kT}} e^{-\frac{U}{kT}}$$

- «Ионный микроскоп впервые снабдил человечество средством видеть атомы. Замечательное достижение, да еще полученное с таким простым прибором»
Р.Фейнман









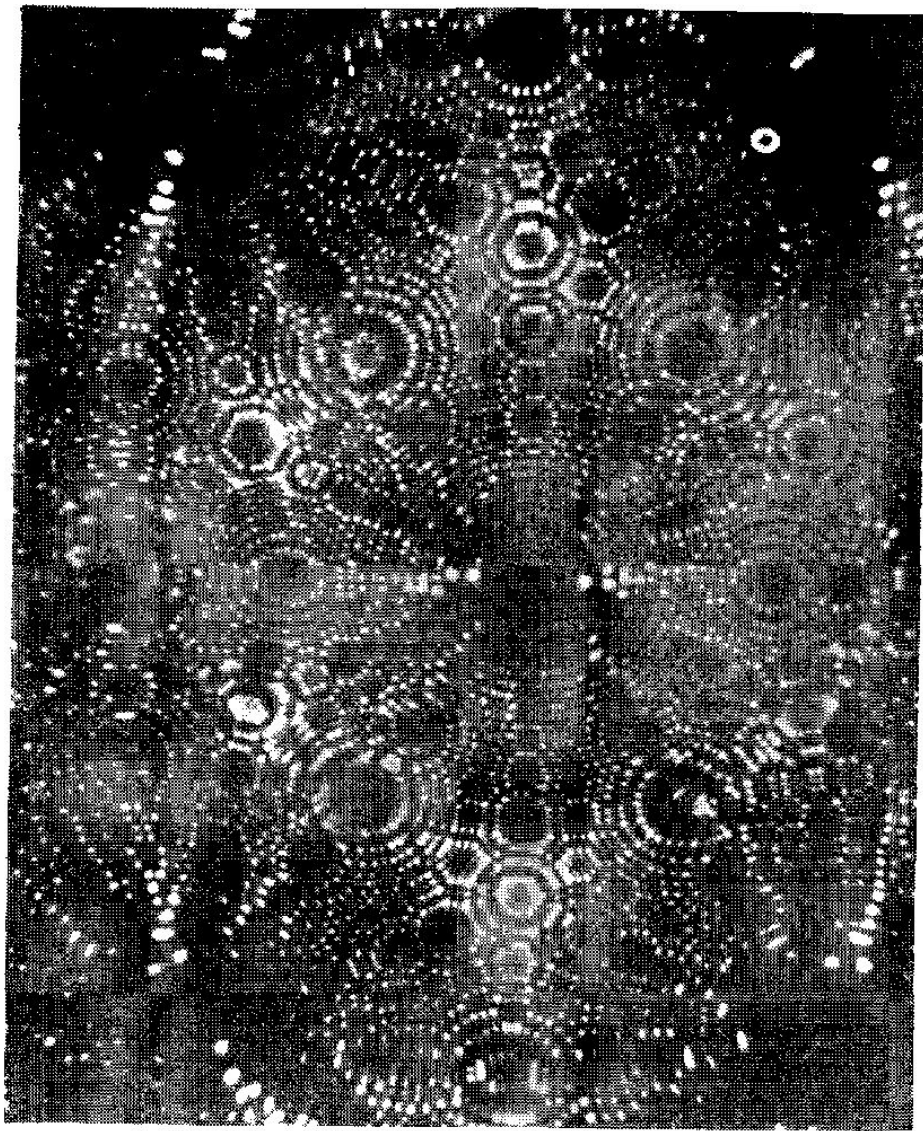


Рис. А. Фотография вольфрамового острия радиусом $\approx 450 \text{ \AA}$, полученная на ионном проекторе. (Э. Мюллер.)

Квантовая теория свободных электронов в металле. Электронный газ

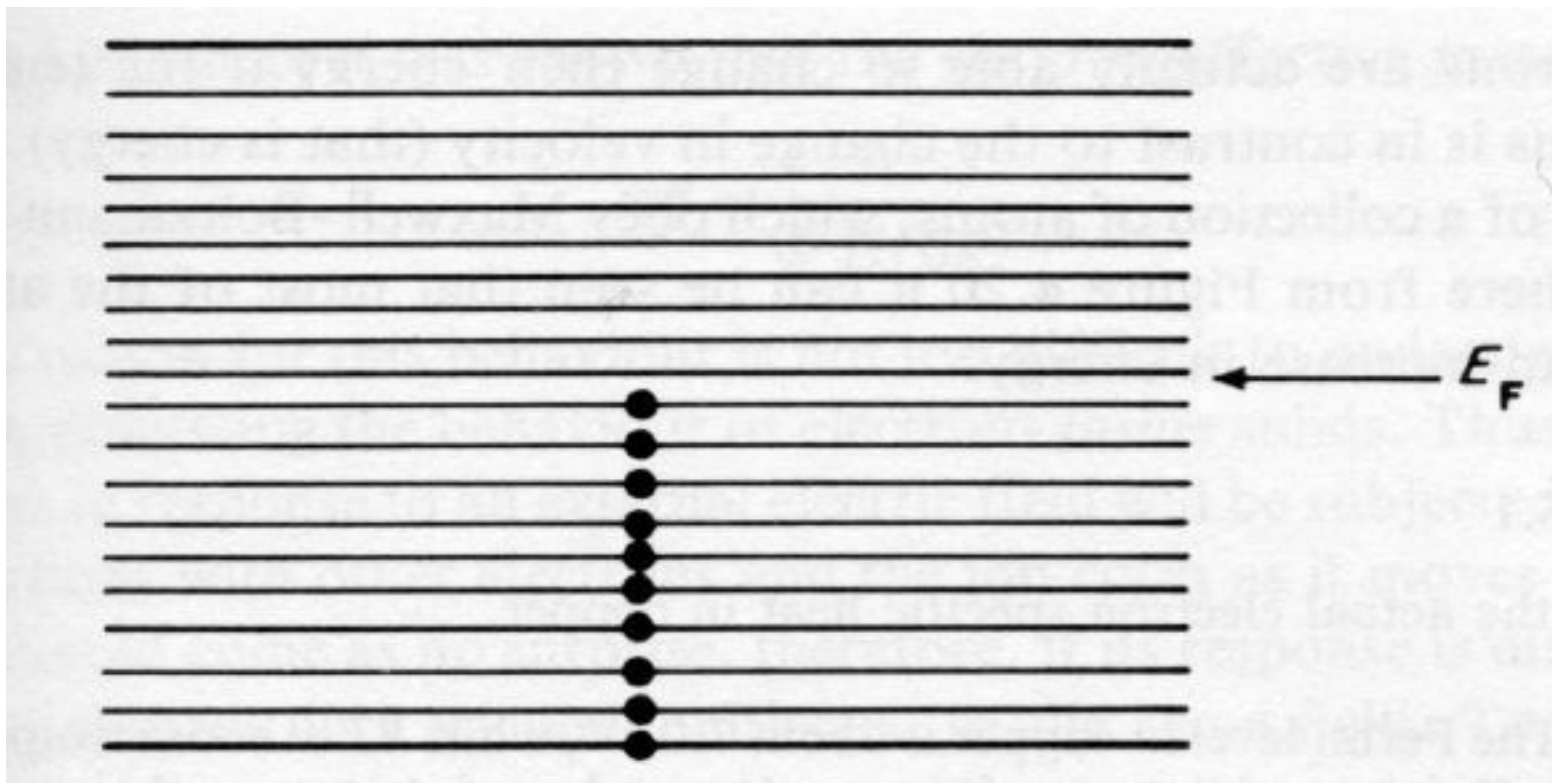
- Пусть электроны движутся совершенно свободно в пределах образца металла. Тогда $U = 0$, а уравнение Шредингера имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = \varepsilon \psi. \quad (8)$$

- Решение уравнения (8) очевидно:

$$\psi = C \exp(ikr).$$

Металл как потенциальная яма. Уровень Ферми



Распределение Ферми-Дирака для свободных электронов

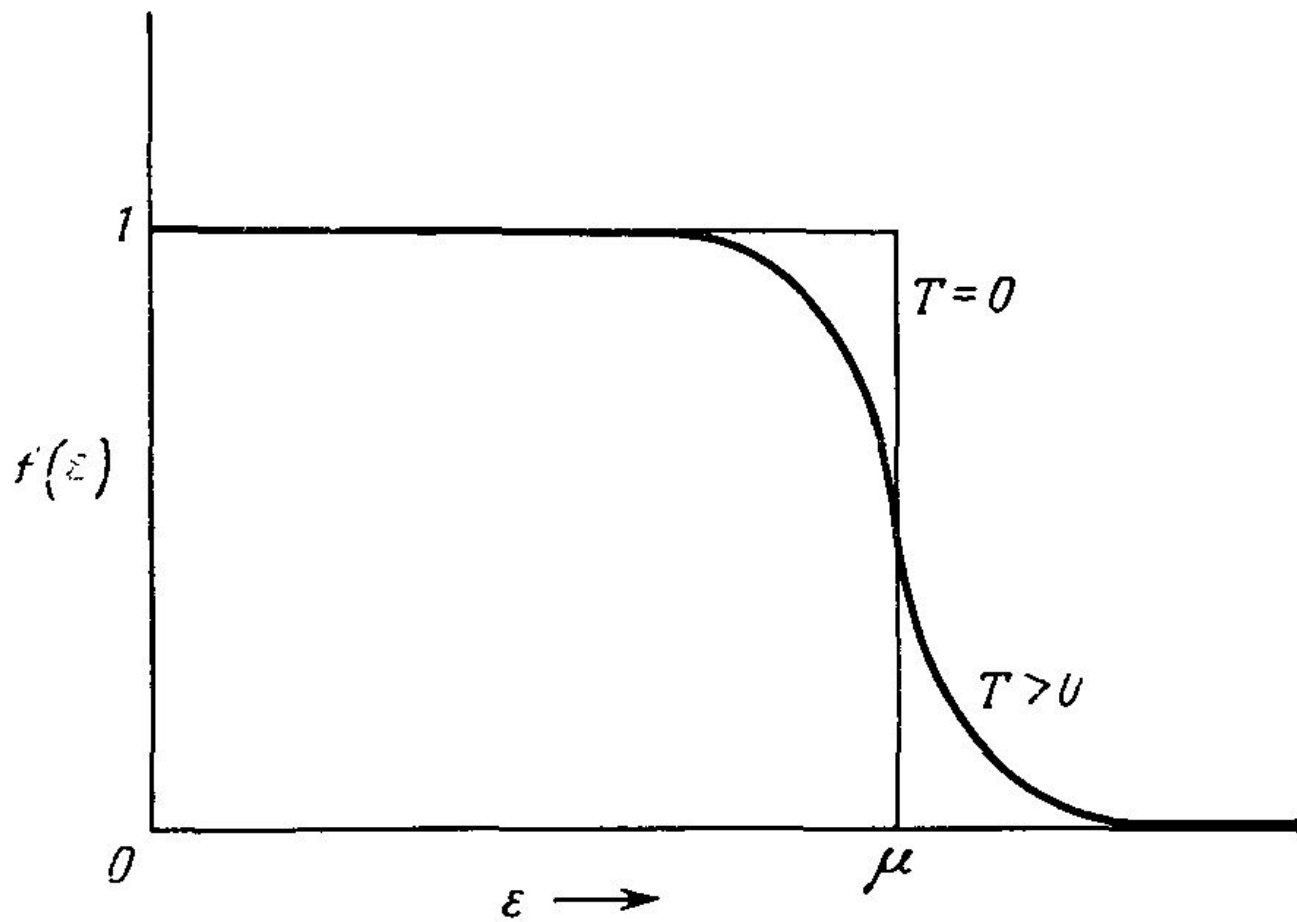
$$\mu = \varepsilon_F;$$

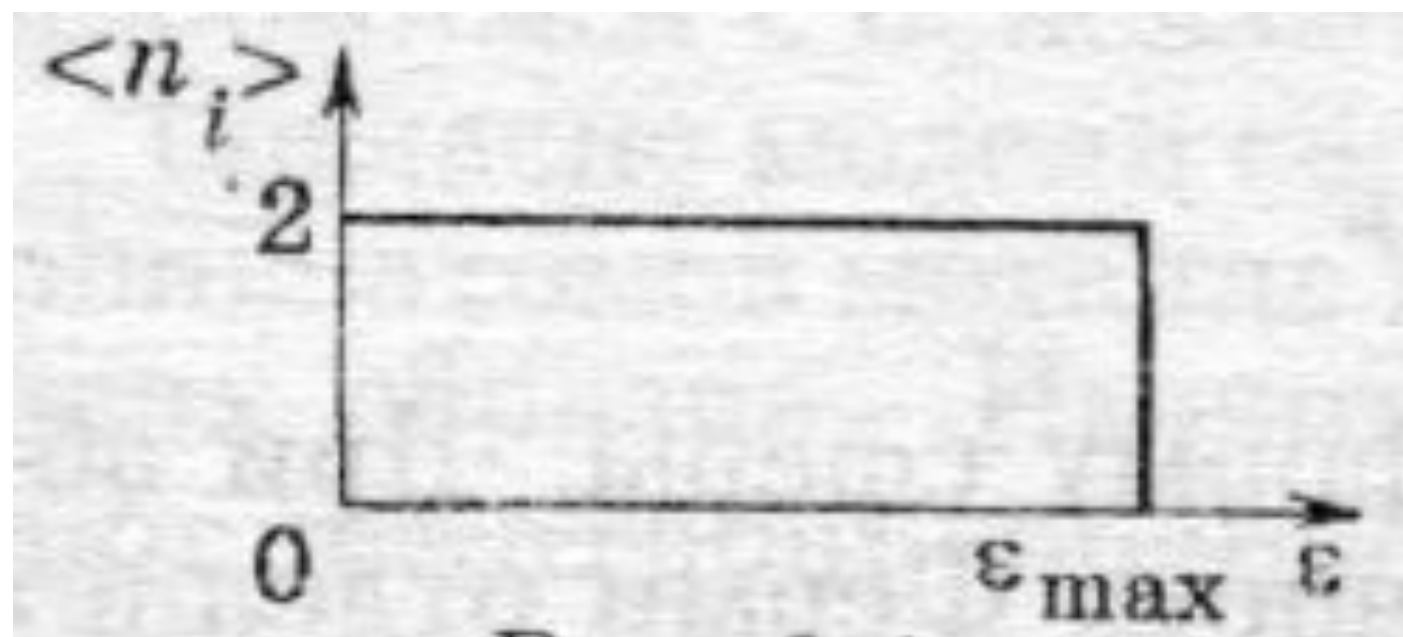
$$\langle n \rangle = \frac{2}{\exp[(\varepsilon - \varepsilon_F)/(kT)] + 1};$$

$$\langle n \rangle = 2 \quad \textit{if} \quad T = 0, \quad \varepsilon < \varepsilon_F;$$

$$\langle n \rangle = 0 \quad \textit{if} \quad T = 0, \quad \varepsilon > \varepsilon_F;$$

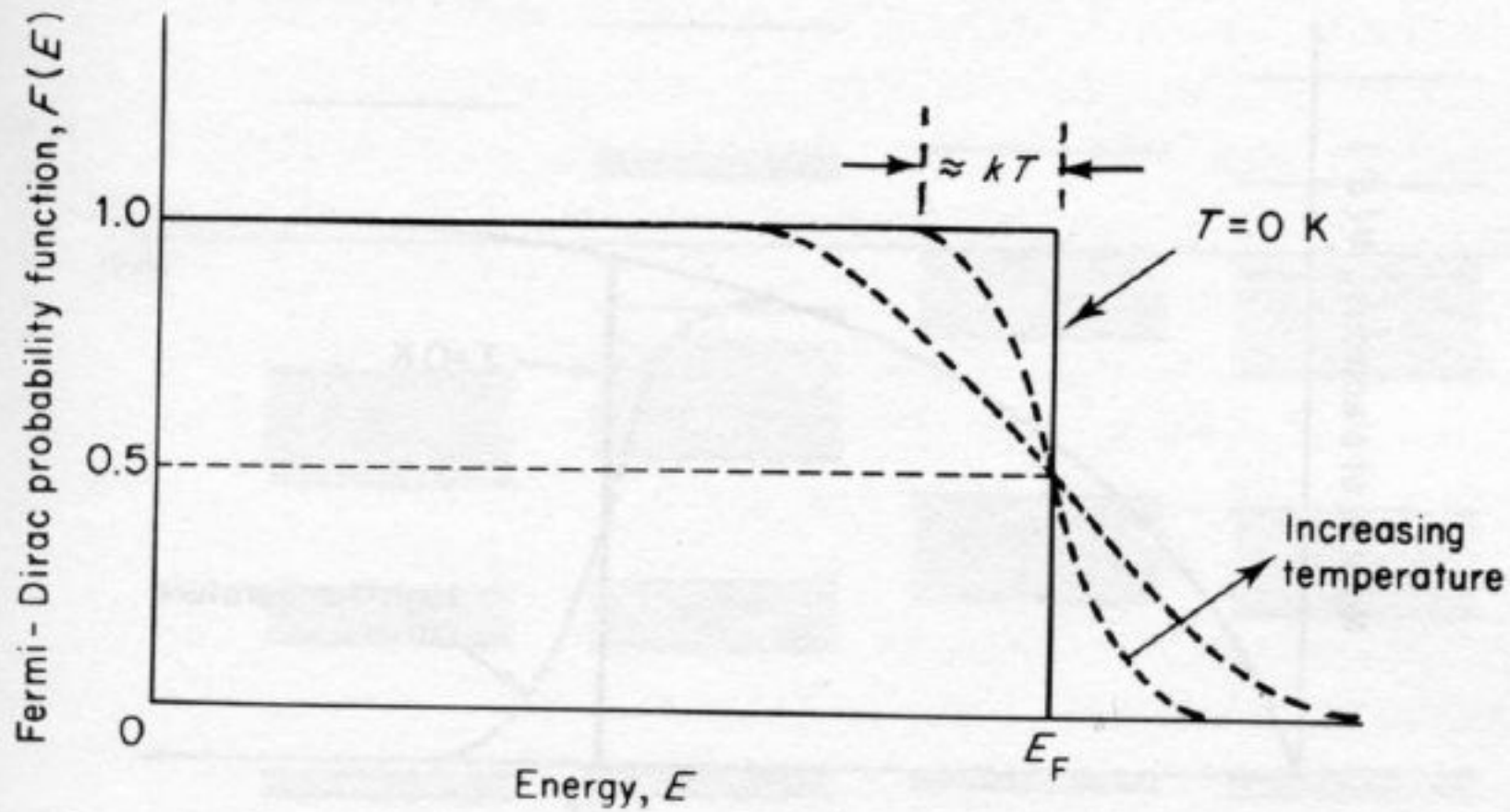
$$\langle n \rangle = 1 \quad \textit{if} \quad T = 0, \quad \varepsilon = \varepsilon_F.$$





- Энергия Ферми системы невзаимодействующих фермионов — это увеличение энергии основного состояния системы при добавлении одной частицы. Что эквивалентно химическому потенциалу системы в ее основном состоянии при абсолютном нуле температур. Энергия Ферми может также интерпретироваться как максимальная энергия фермиона в основном состоянии при абсолютном нуле температур.

- Физический смысл уровня Ферми:
вероятность попадания частицы на уровень Ферми составляет 0,5 при любых температурах.
- Название дано в честь итальянского физика Энрико Ферми.



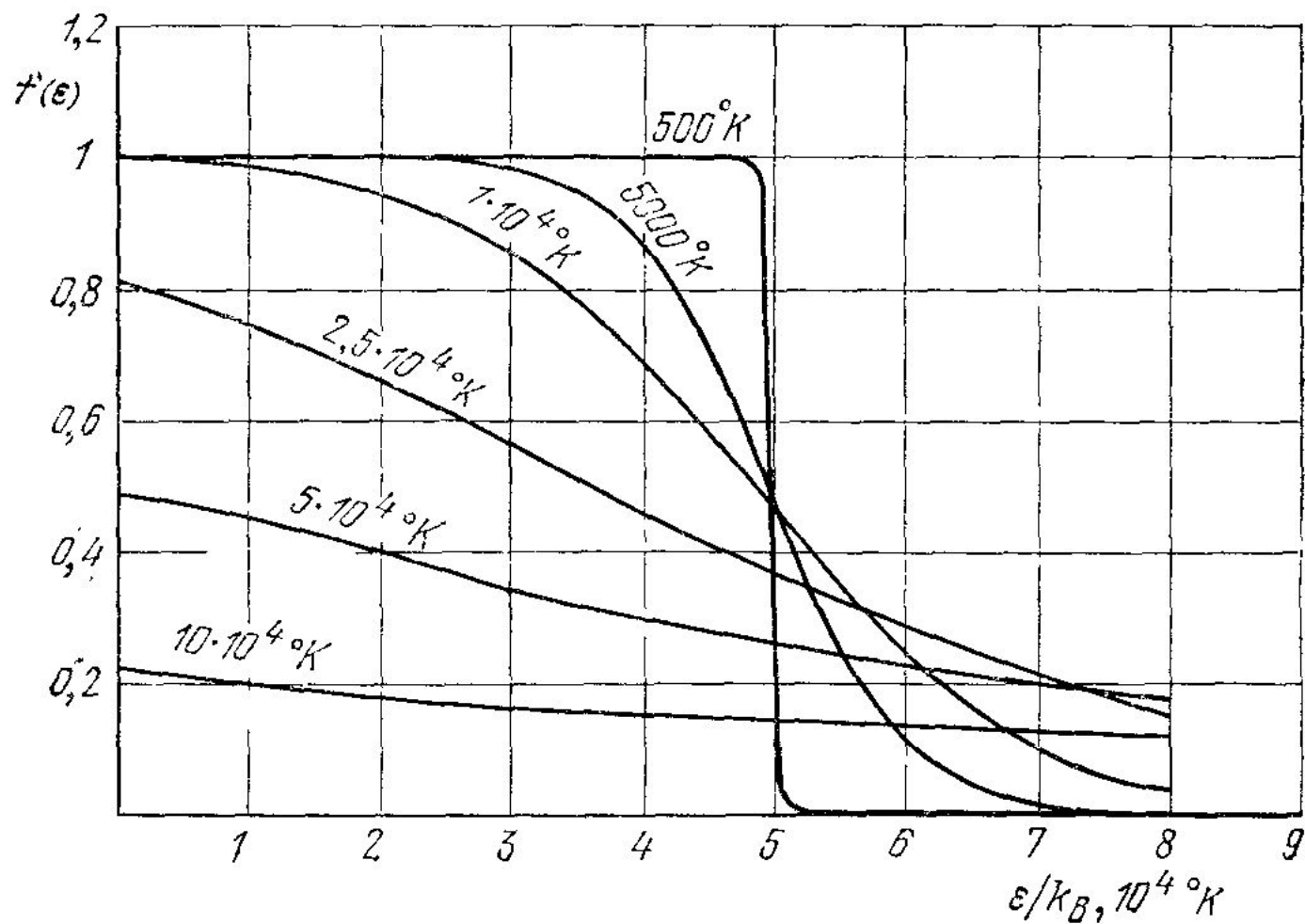
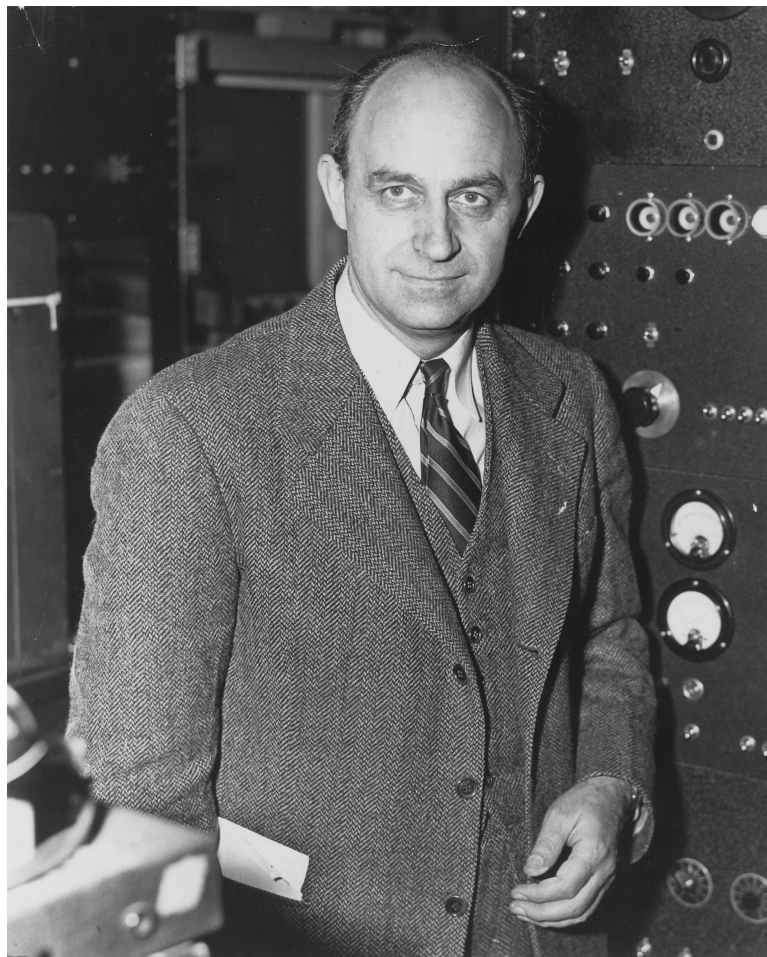


Рис. 7.4. Функция распределения Ферми — Дирака при различных температурах для случая $T_F \equiv \epsilon_F/k_B = 50\,000 \text{ }^\circ\text{K}$. Графики относятся к случаю трехмерного электронного газа. Полное число частиц постоянно и не зависит от температуры. (В. Feldman.)

Энри́ко Фе́рми (итал. Enrico Fermi, в профессиональной речи физиков: Ферми́; 29 сентября 1901, Рим — 28 ноября 1954, Чикаго)



Температура Ферми

- $T_F \approx 60000$ К для металлов

$$T_F = \frac{\varepsilon_F(0)}{k}$$

Вырожденный электронный газ

1. $T \ll T_F$ или $kT \ll \varepsilon_F$ – вырожденный электронный газ;
2. $T \gg T_F$ или $kT \gg \varepsilon_F$ – невырожденный электронный газ.

Квантовая теория свободных электронов в металле. Электронный газ

- Пусть электроны движутся совершенно свободно в пределах образца металла. Тогда $U = 0$, а уравнение Шредингера имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = \varepsilon \psi. \quad (1)$$

- Решение уравнения (1) очевидно:

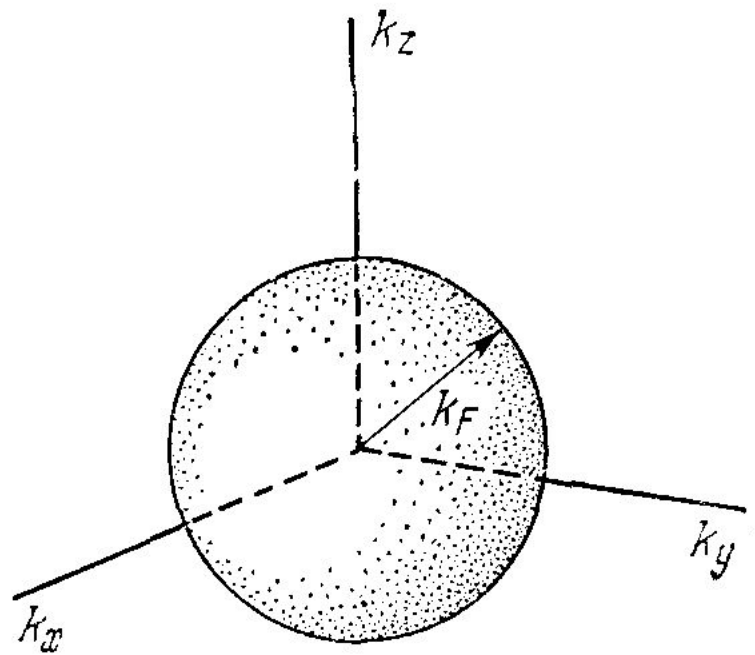
$$\psi = C \exp(ikr).$$

Поверхность Ферми

- Изоэнергетическая поверхность в k – пространстве ($p = \hbar k$)
- В случае свободных электронов поверхность описывается уравнением:

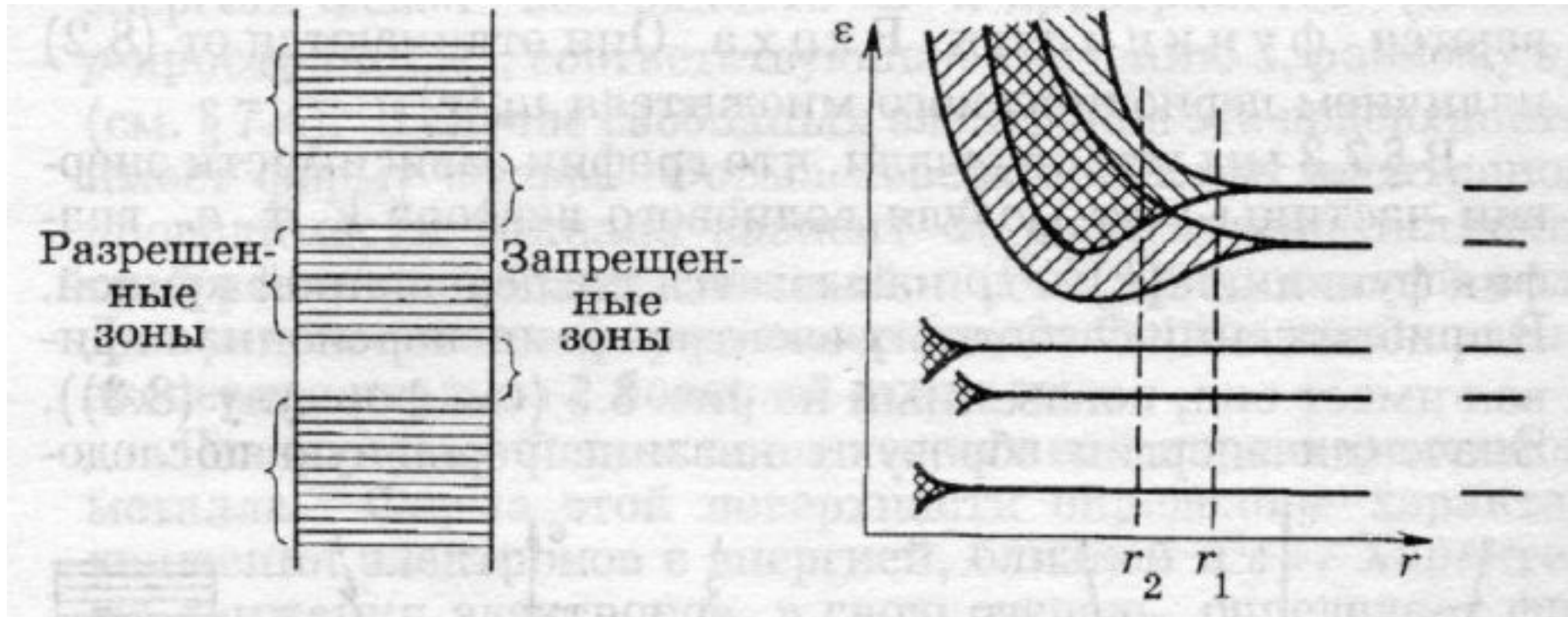
$$\frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \varepsilon_F, \quad (2)$$

- и имеет форму сферы

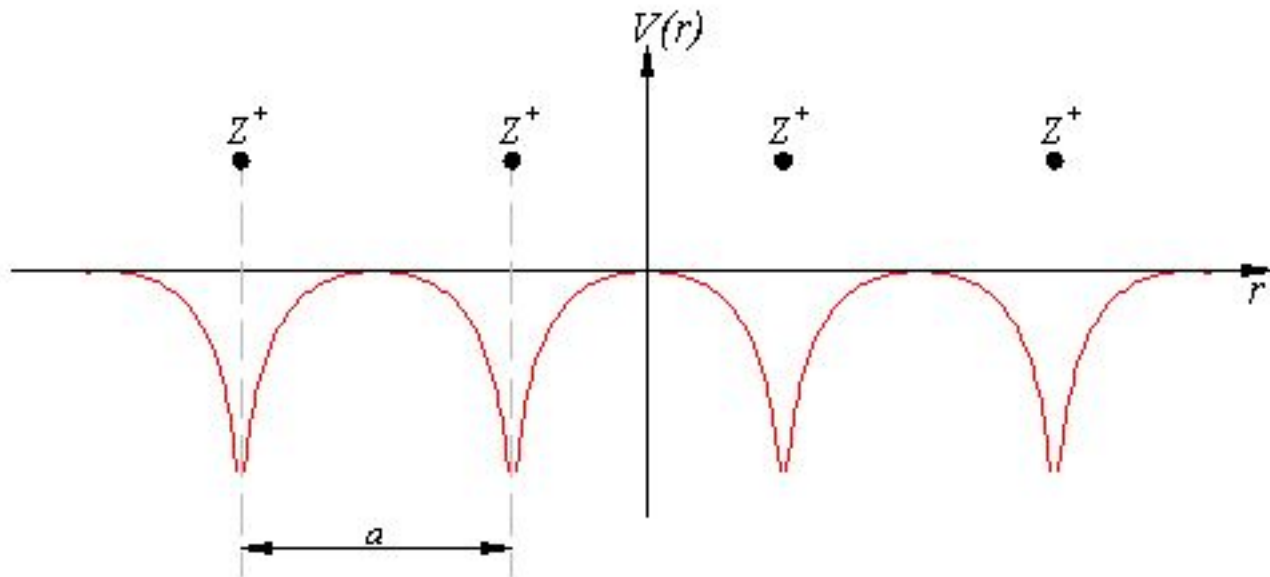


Энергетические зоны в кристаллах

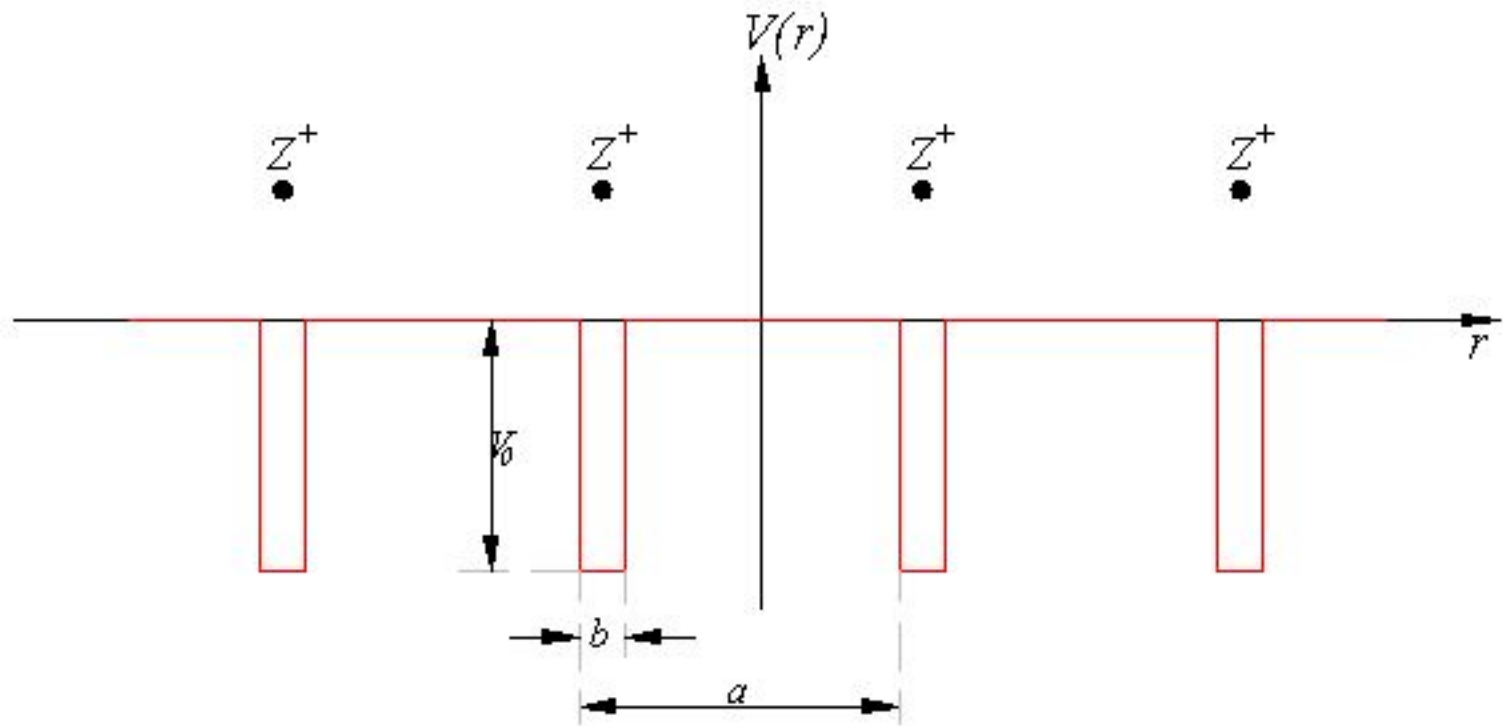
- Вместо одного одинакового для всех N атомов уровня возникают N очень близких, но не совпадающих уровней: образуется энергетическая полоса или зона.



Одномерная цепочка ионов



Модель Кронига-Пенни



Функции Блоха

- Уравнение Шредингера имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + U\psi = E\psi$$

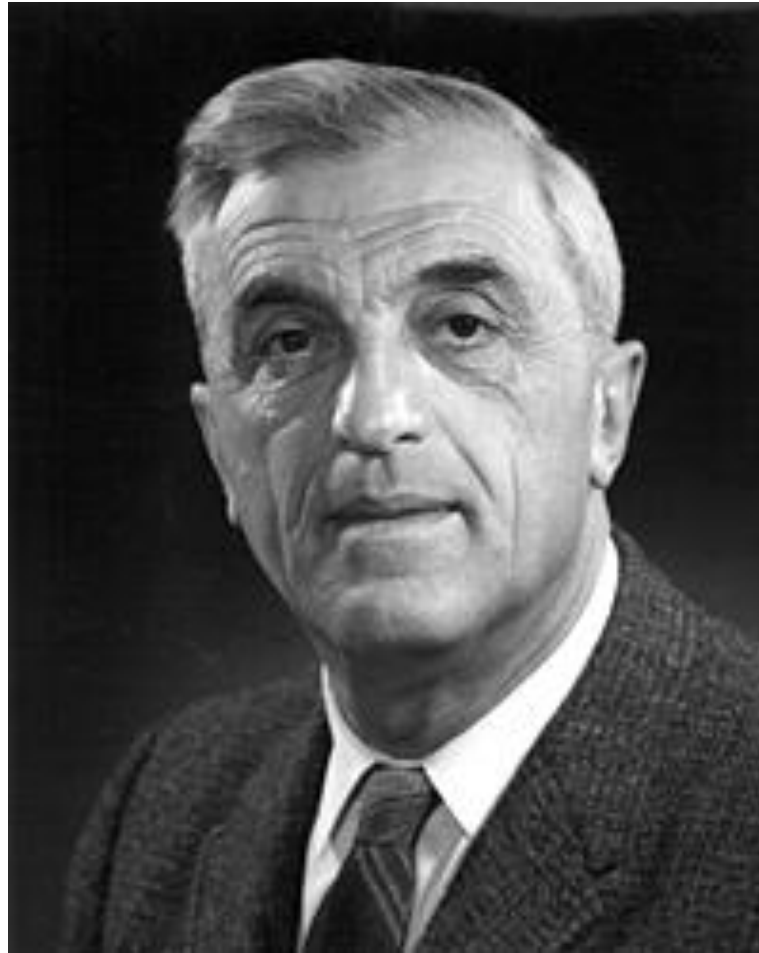
- Здесь U – периодический потенциал:

$$U(x + a, y, z) = U(x, y, z),$$

$$U(x, y + b, z) = U(x, y, z),$$

$$U(x, y, z + c) = U(x, y, z).$$

Феликс Блох (нем. Felix Bloch; 23 октября 1905, Цюрих — 10 сентября 1983, Цюрих)



Функции Блоха (продолжение)

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}).$$

- Функция $u_{\mathbf{k}}$ имеет периодичность потенциала

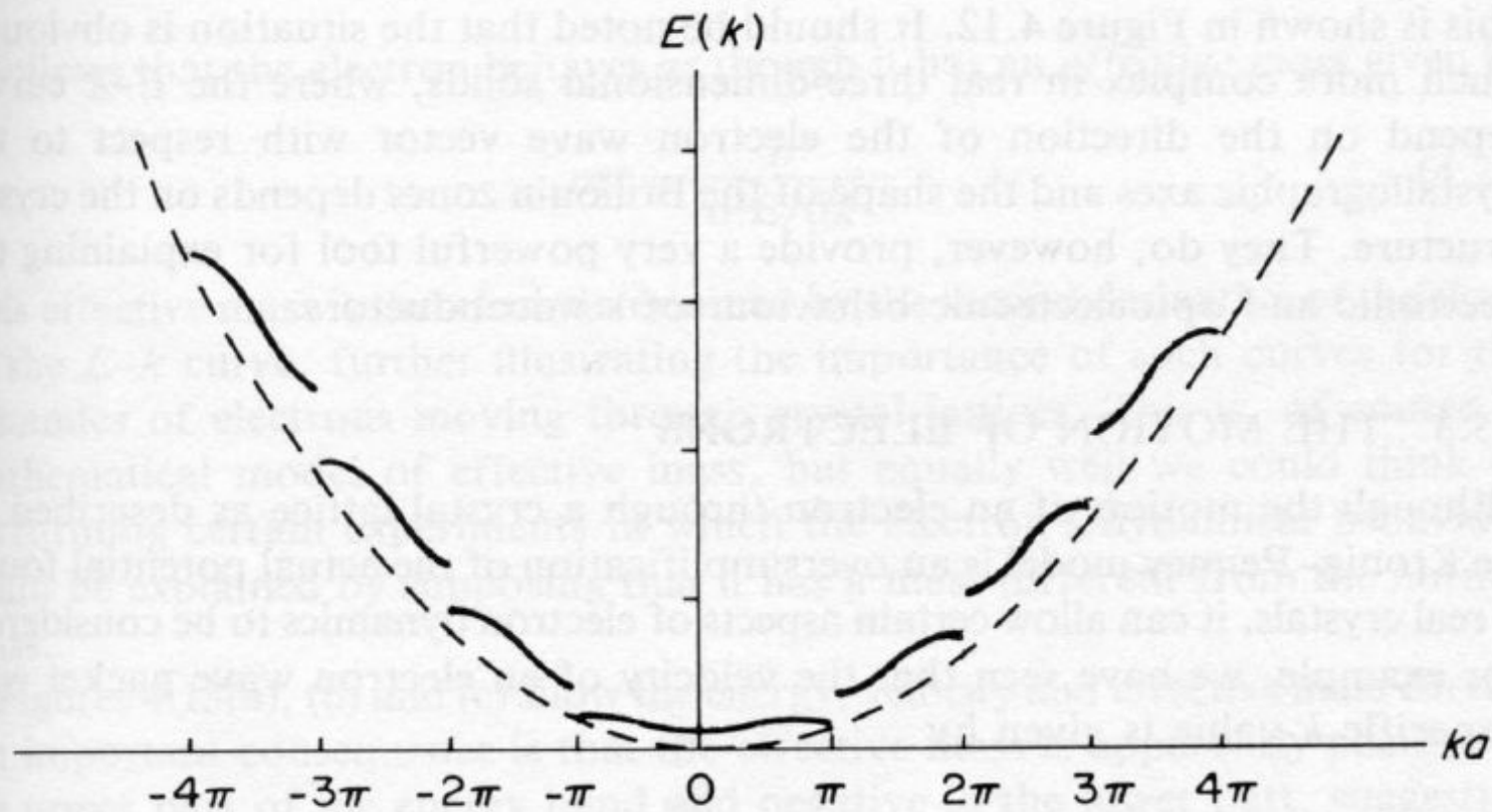
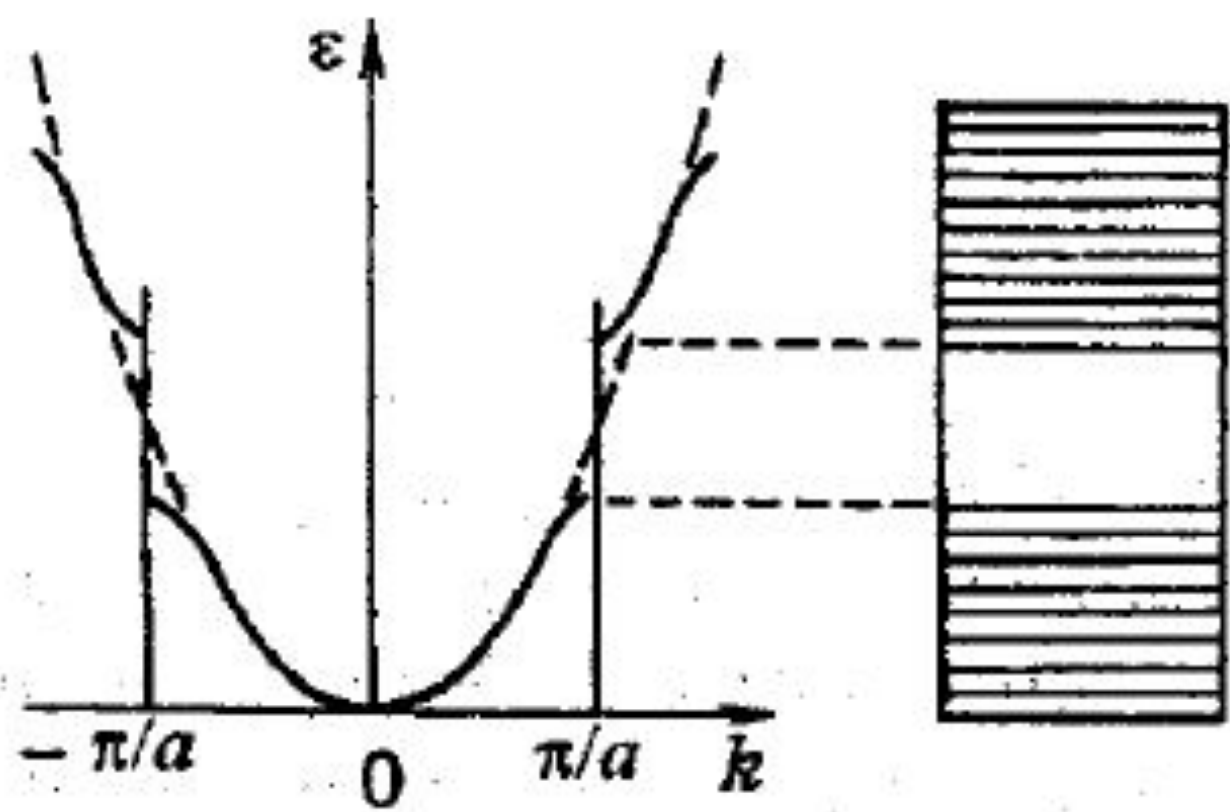


Figure 4.11. Plot of E against k for the Kronig-Penney model



Зона Бриллюэна

- Область k -пространства, внутри которой энергия электрона в кристалле изменяется квазинепрерывно, называется зоной Бриллюэна.

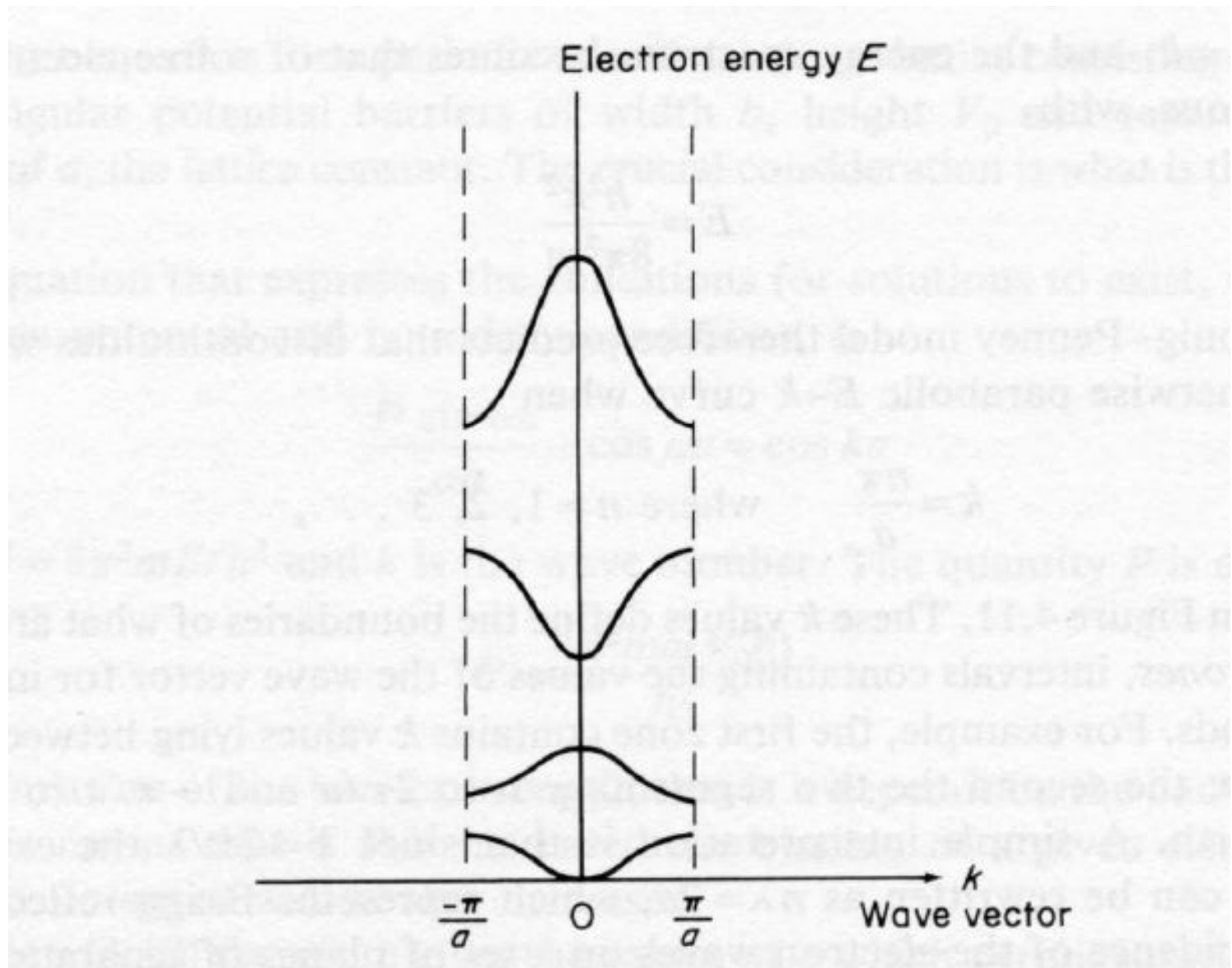


Figure 4.12. Reduced zone representation of the $E-k$ curve

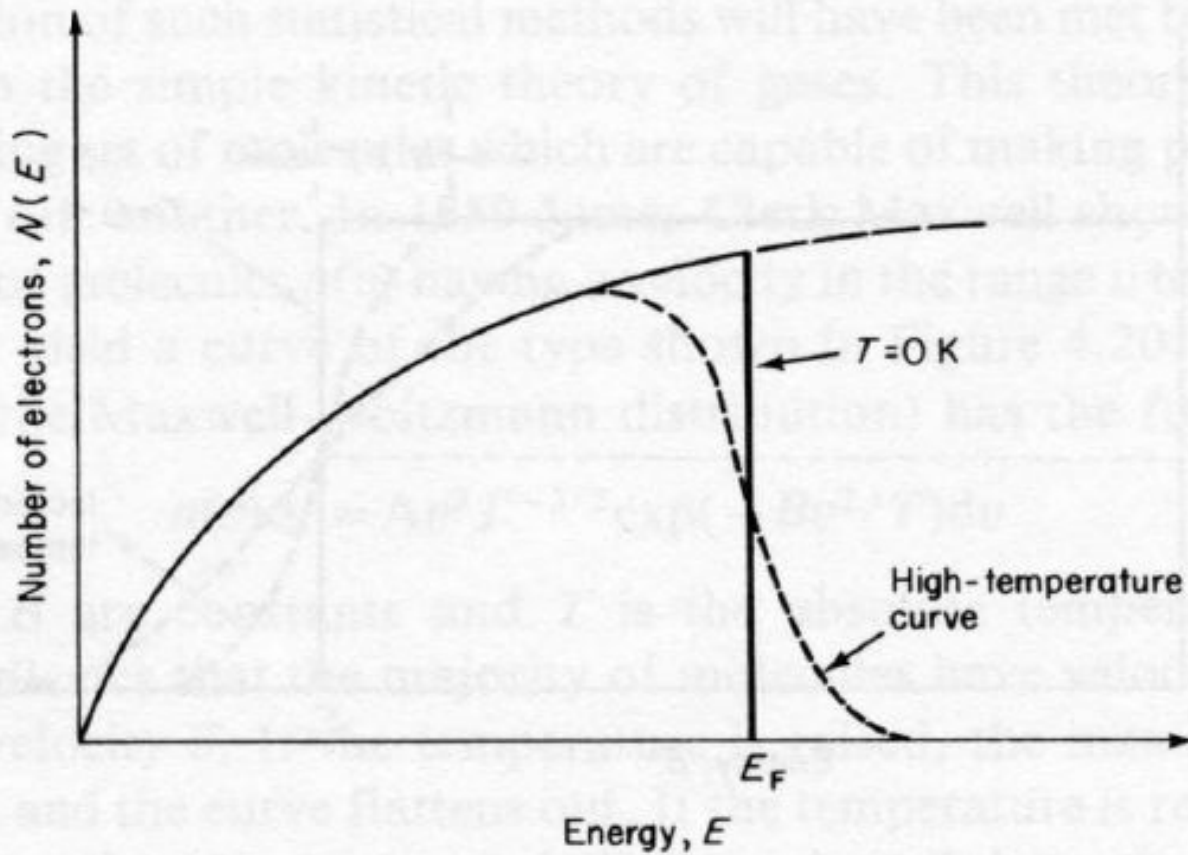
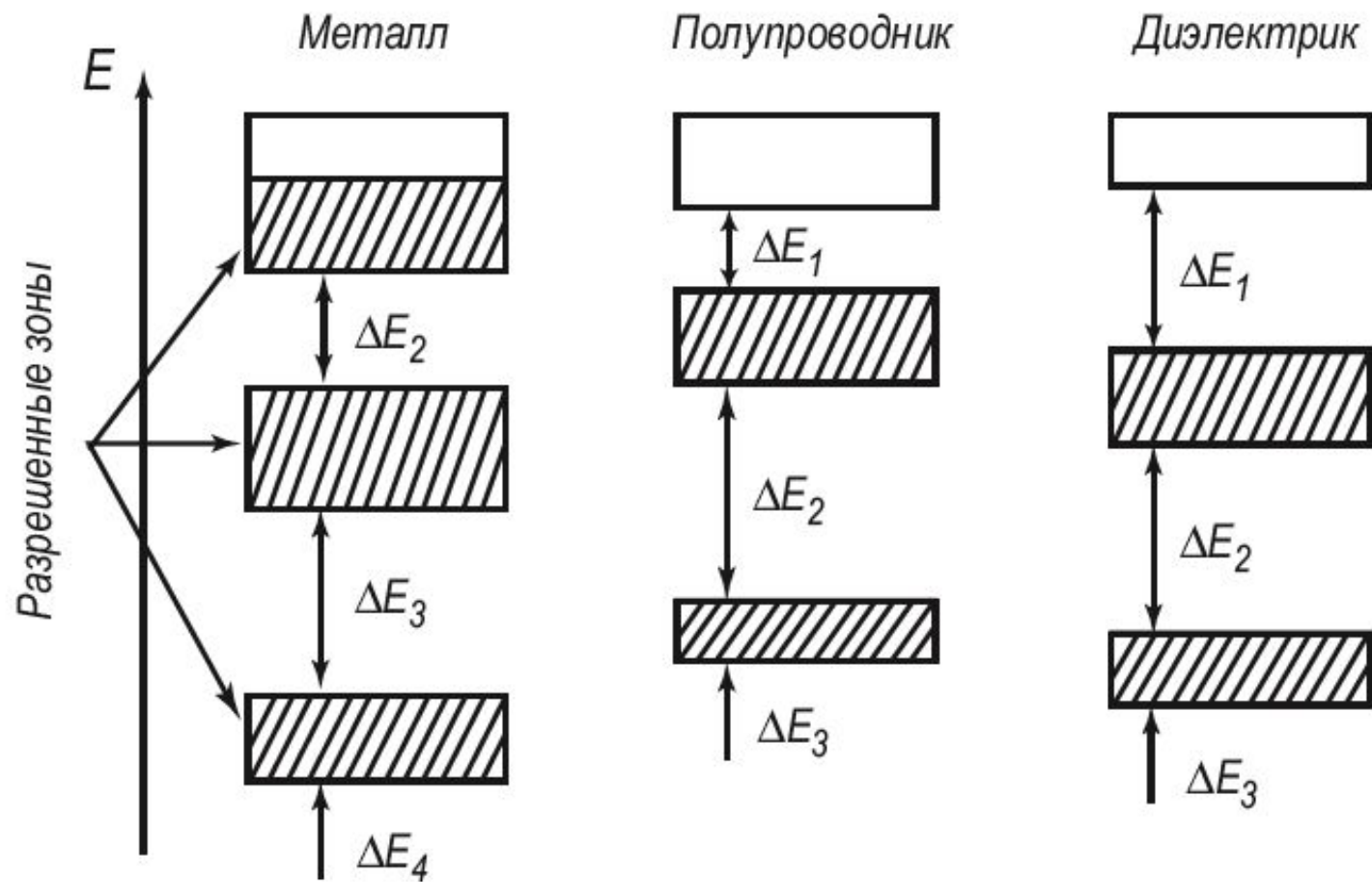
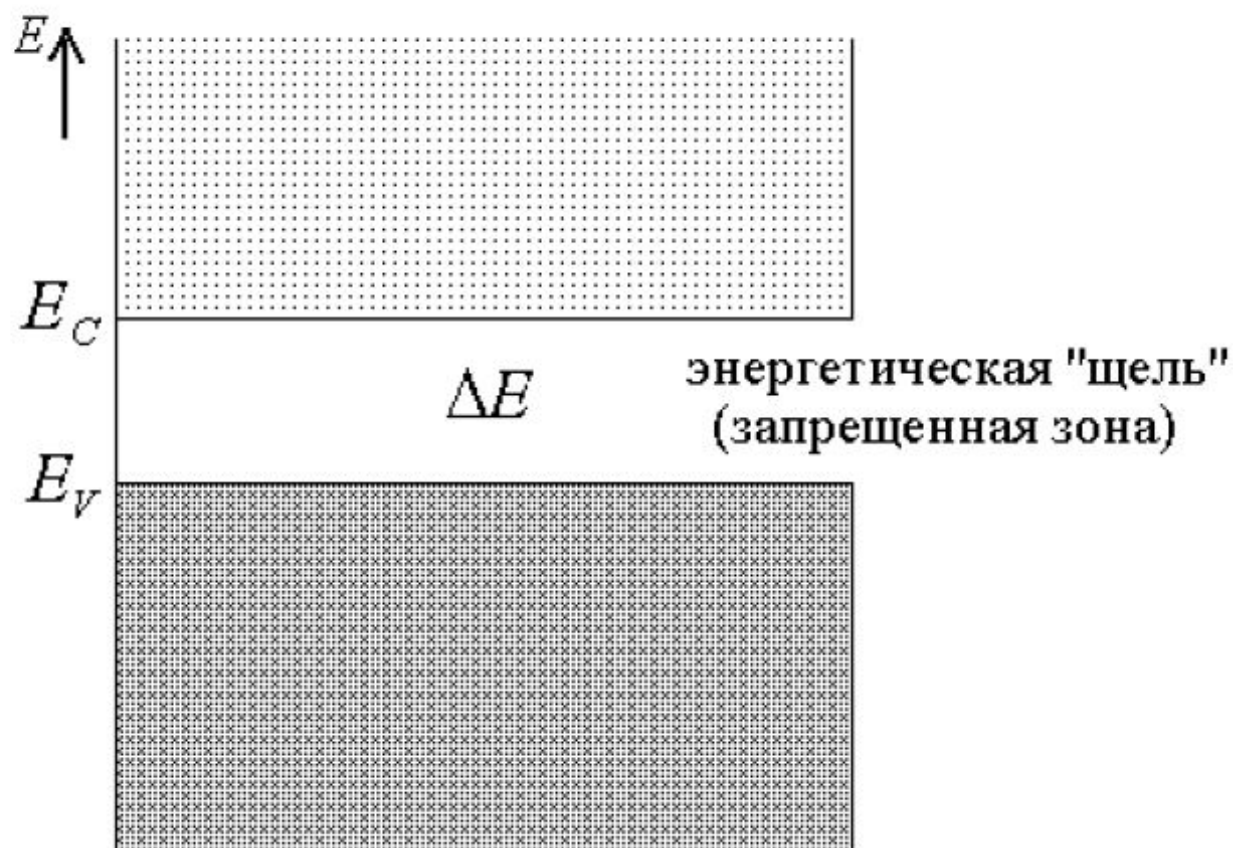


Figure 4.22. The theoretical distribution of the electrons in an energy band



Структура энергетических зон твердого тела



Различие диэлектриков и полупроводников - в ширине щели

Квантовая теория электропроводности

- Удельное электрическое сопротивление металлов:

$$\rho = \rho_{np} + \rho_k$$

- Складывается из примесного и колебательного.

Протекание тока через металл - наложение медленного дрейфа в электрическом поле на быстрое (квантовое) движение

- Дрейфовая скорость:

$$\mathbf{v}_{\text{др}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mathbf{v}_i$$

Взаимодействие с кристаллической решеткой дает силу

$$\text{«трения» } F_{\text{тр}} = -r\mathbf{v}$$

- Уравнение движения имеет вид:

$$m^* \frac{d\mathbf{v}_{\partial p}}{dt} = -e\mathbf{E} - r\mathbf{v}_{\partial p} \quad (1)$$

- m^* – эффективная масса электрона. При отсутствии внешнего электрического поля уравнение (1) имеет вид

$$m^* \frac{d\mathbf{v}_{\partial p}}{dt} = -r\mathbf{v}_{\partial p} \quad (2)$$

Решение уравнения (2) имеет вид:

$$\mathbf{v}_{\text{др}}(t) = \mathbf{v}_{\text{др}}(0) \exp\left(-\frac{r}{m^*} t\right). \quad (3)$$

- $\mathbf{v}_{\text{др}}(0)$ – значение дрейфовой скорости в момент выключения поля. Из (3) следует, что время релаксации равно

$$\tau = \frac{m^*}{r}$$

Теперь силу трения можно записать в виде $\mathbf{F}_{\text{тр}} = -(m^*/\tau)\mathbf{v}_{\text{др}}$

- В установившемся режиме ($dv/dt=0$) уравнение (1) можно записать в виде

$$-e\mathbf{E} - \frac{m^*}{\tau} \mathbf{v}_{\text{др}} = 0,$$

$$\mathbf{v}_{\text{др}} = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m^*}.$$

Установившаяся плотность тока \mathbf{j} равна произведению $\mathbf{v}_{\text{др}}$, $-e$
и n :

$$\mathbf{j} = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m^*}(-e)n = \frac{ne^2\tau}{m^*}\mathbf{E}$$

- С другой стороны, из уравнения $\mathbf{j}=\sigma\mathbf{E}$ следует, что удельная электропроводность равна

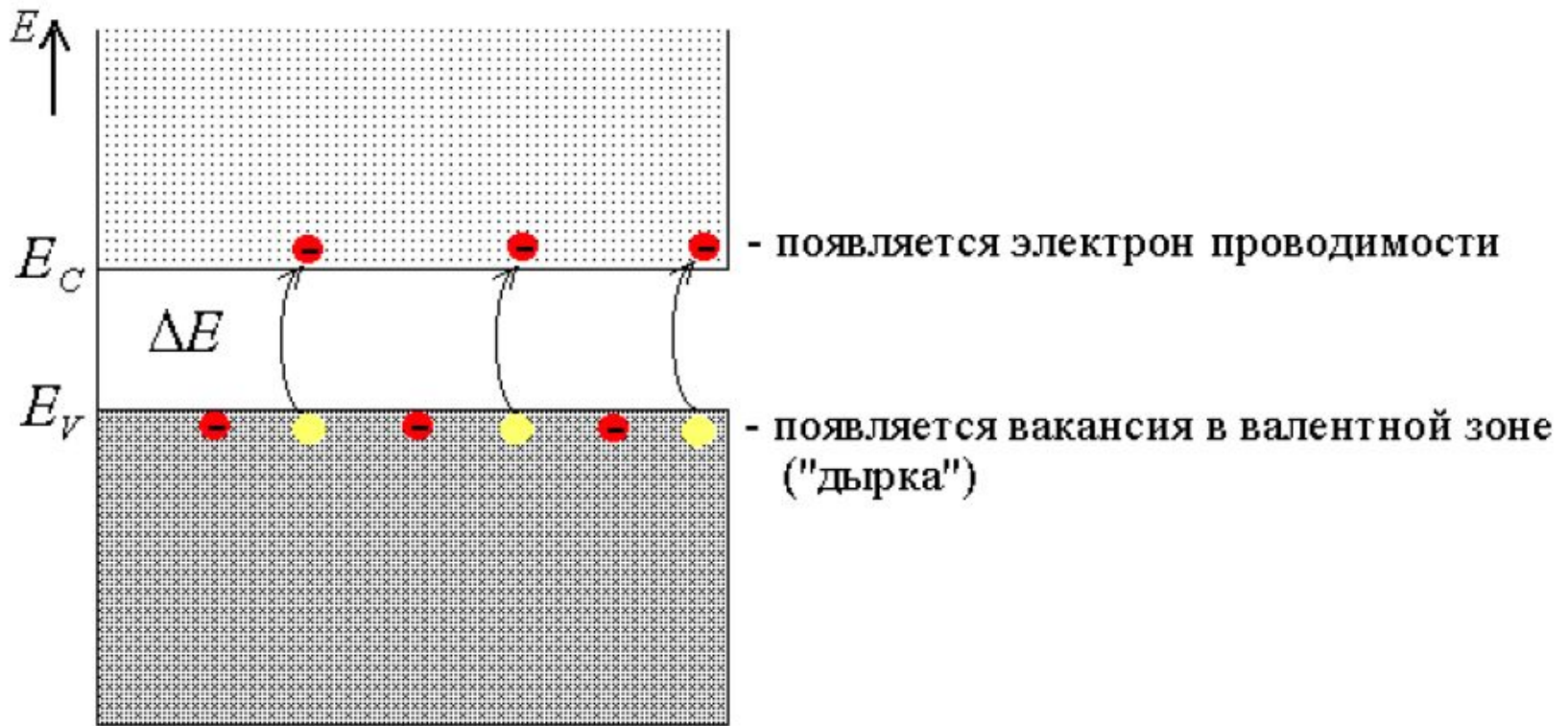
$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*}$$

Сравним с классической формулой

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau'}{2m}$$

- Здесь τ' - среднее время свободного пробега, m – масса электрона (Друде, Лоренц)
- $\tau' \sim 1/\sqrt{T}$

Для диэлектриков $\Delta E \gg kT$; для полупроводников $\Delta E \sim kT$



Дырки - т.н. **квацичастицы** - могут иметь определенную массу, энергию, импульс, набор квантовых чисел, т.д. - положительный подвижный носитель заряда

Реально : движение дырки - последовательный перенос связанных электронов в обратном направлении - как в игре в "15"

Но так же реально : дырка - положительная частица - например, с e^- проводимости образует аналог атома - **ЭКСИТОН** (переходы в котором - как и в атоме - излучают !)

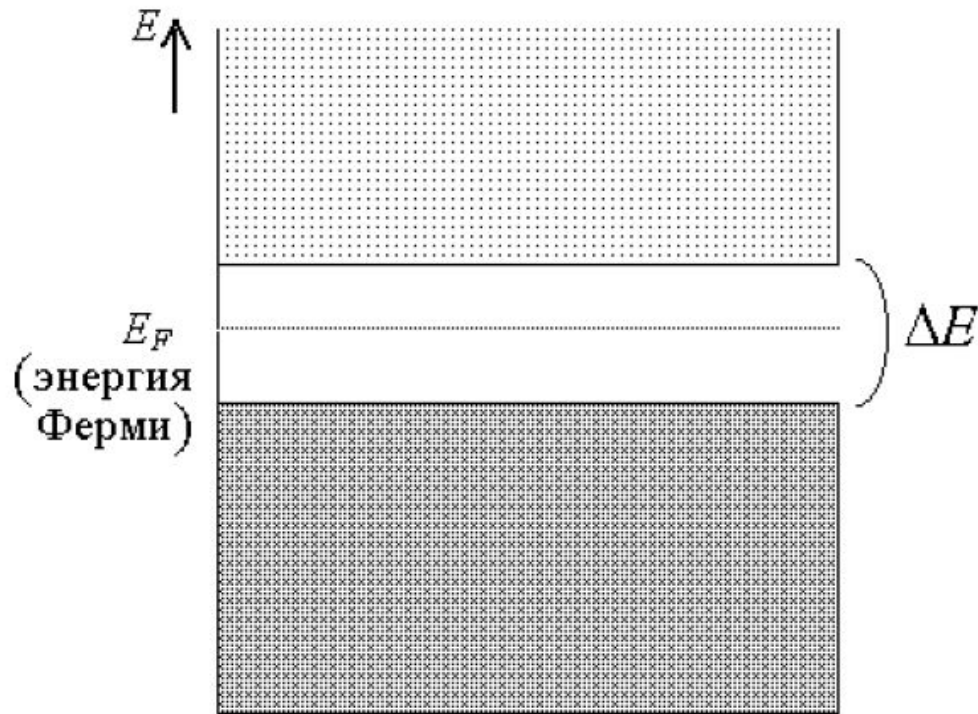
Более того : e^- проводимости - практически квазичастица - имеет отличные от свободного e^- массу, сложную связь энергия-импульс, т.д.

$$f = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} - \text{вероятность обнаружить электрон}$$

в состоянии с энергией E

- Для нормальных – не вырожденных и чистых бездефектных полупроводников – вероятность перескока много меньше единицы, поэтому

$$f \approx \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right)$$



Уровень Ферми в таких полупроводниках в середине запрещенной зоны $\Rightarrow f_{\Delta E} \approx e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}$ - практически статистика Максвелла-Больцмана (для вырожденных полупроводников - Ферми-Дирака)

Примеры : $\frac{\Delta E}{q_e}$

алмаз 5.4 eV - $n_i \sim 0 \Rightarrow$ обычно - изолятор

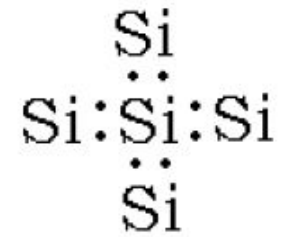
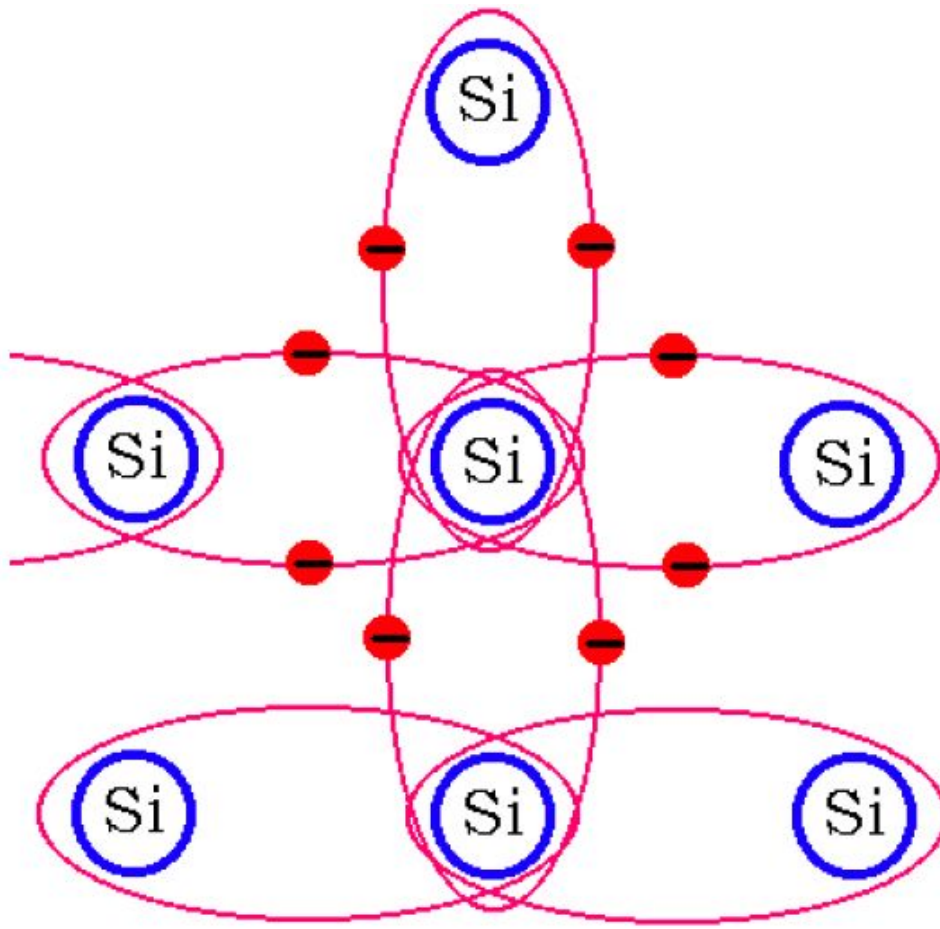
Si 1.15 eV - $n_i \sim 1.4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$

Ge 0.744 eV - $n_i \sim 2.4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$

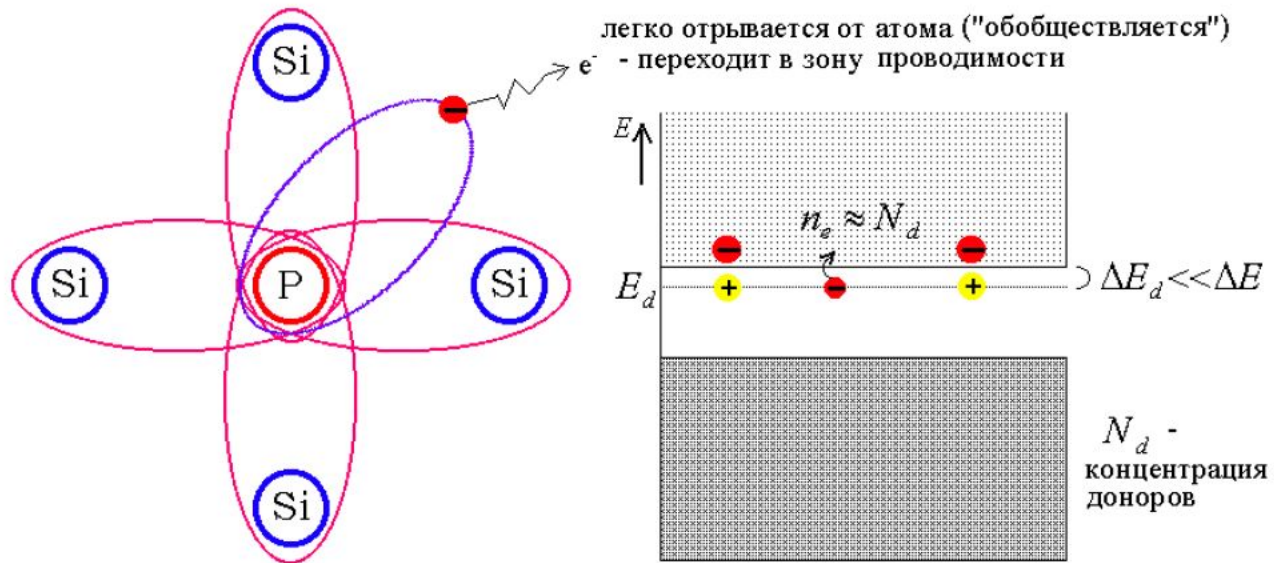
A III B V

GaAs 1.25 eV

Примесные полупроводники



P, As, Sb - т.н. **донорные примеси**



⇒ вместо атома примеси остается **положительный неподвижный ион** и отрицательный носитель (электрон)

полупроводник **n-типа** (с **электронной проводимостью**)

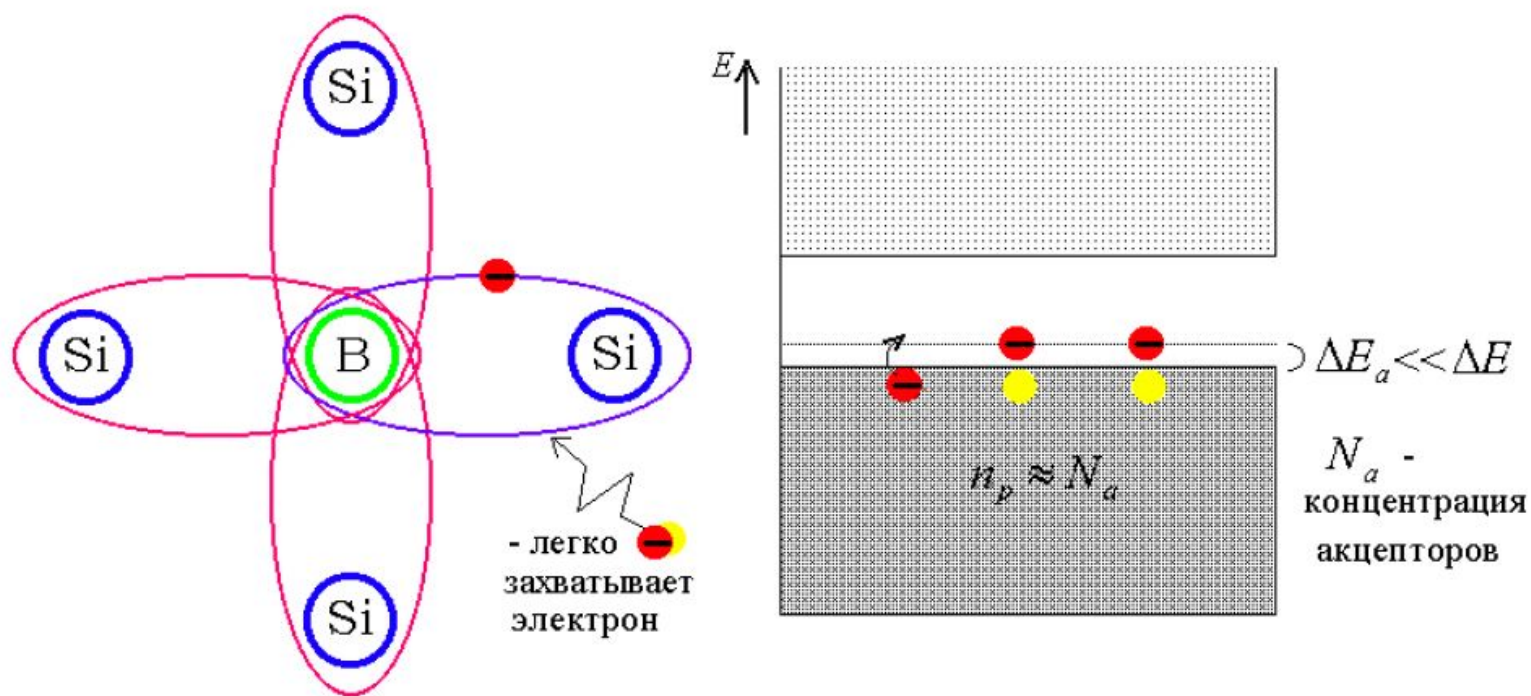
Т.н. **донорные уровни** :

$$\text{P в Si} - \Delta E_d = 0.044 \text{ eV}$$

$$\text{P в Ge} - \Delta E_d = 0.012 \text{ eV}$$

Т.к. $kT \sim 0.025 \text{ eV}$, такие примеси полностью ионизованы

при введении элементов III группы (B, Al, In, Ga - т.н.
акцепторные примеси)



⇒ вместо атома примеси остается отрицательный неподвижный ион и положительный носитель (дырка)

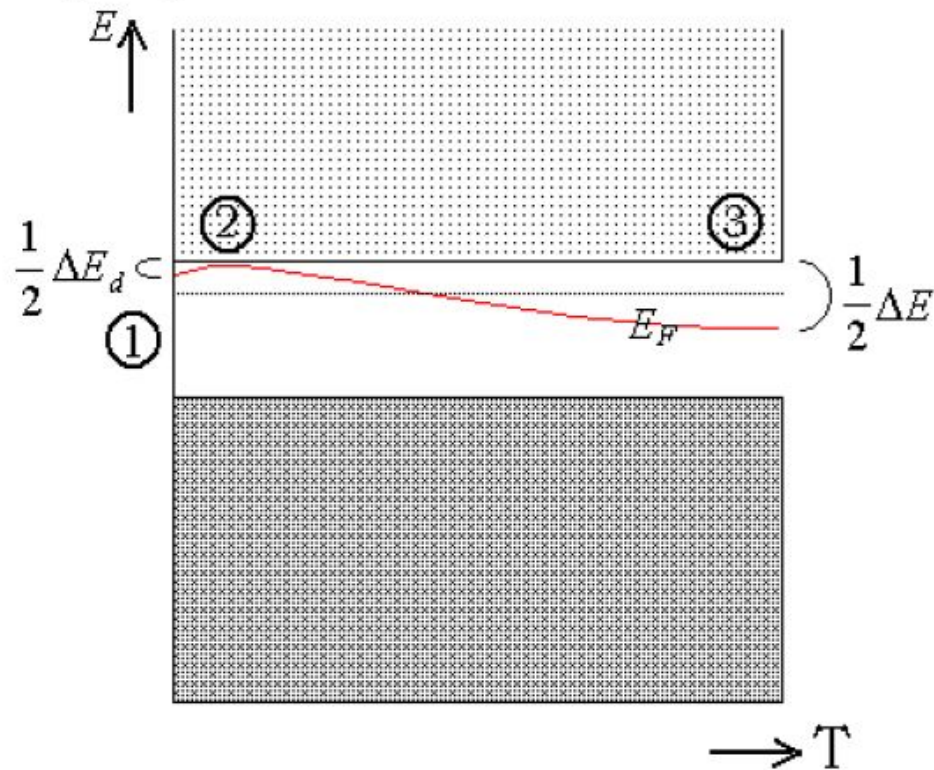
Т.н. акцепторные уровни :

$$\text{B в Si} - \Delta E_a = 0.046 \text{ eV}$$

$$\text{B в Ge} - \Delta E_a = 0.01 \text{ eV}$$

- при ионизации атомов акцепторной примеси генерируются дырки в валентной зоне (но не электроны проводимости) - образуются полупроводник **p-типа** (с **дырочной проводимостью**)

Уровень Ферми в примесном полупроводнике зависит от температуры - например, для n-типа



1) все выморожено - диэлектрик

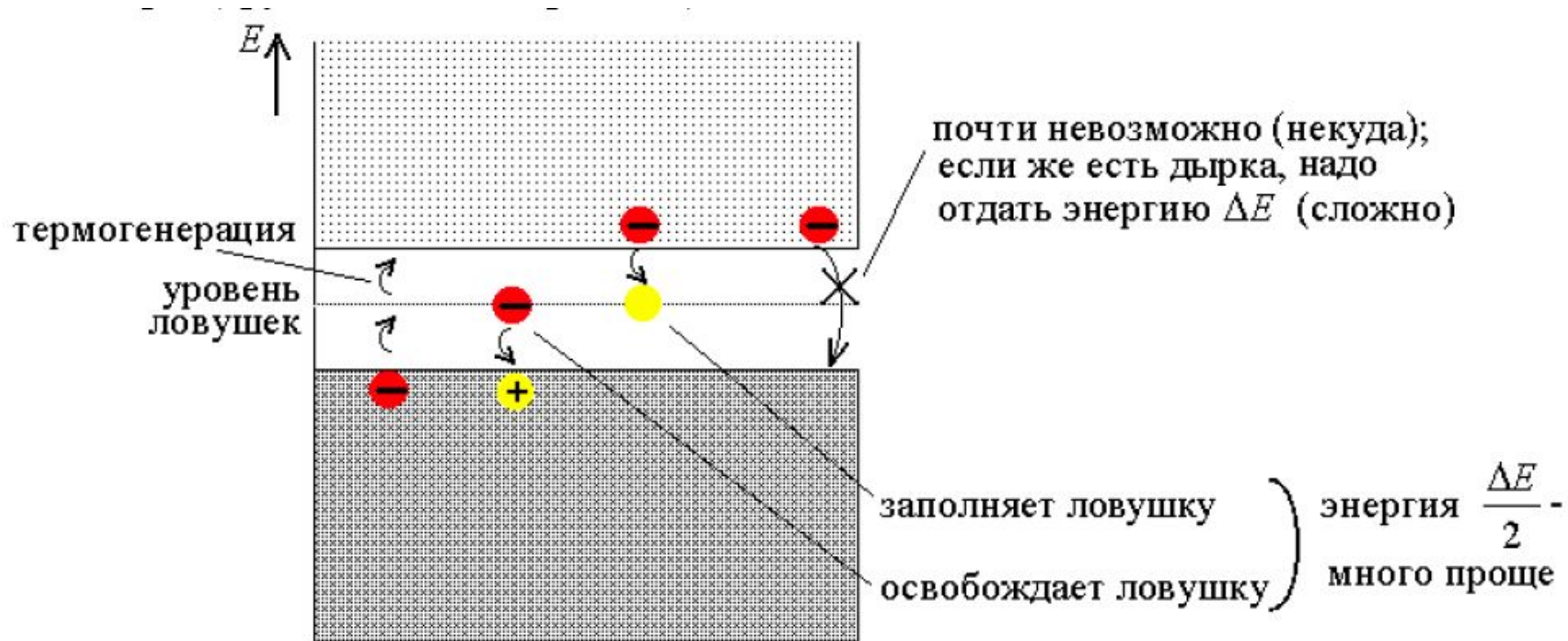
2) все доноры ионизованы
- примесная проводимость

3) концентрация примеси
не влияет на проводимость
($n_i \gg N_d$)

Выполнение соотношения $n_p \cdot n_e = n_i^2$ обеспечивают **процессы рекомбинации** -

в основном - через **рекомбинацию на ловушках** (прямая "аннигиляция" дырки и электрона через образование экситона маловероятна)

Ловушки - слабоионизованные примеси, дефекты решетки (дислокации, т.д.), кластеры (группы атомов примеси)



Концентрация ловушек так же влияет на **время жизни** носителей - характерное время существования носителя в полупроводнике до захвата или рекомбинации

τ_e - для электронов

τ_p - для дырок

Диффузионная длина l_d - расстояние, на которое носитель "отдиффундирует" за время жизни



$$l_e = D_e \tau_e^2 \text{ - для электронов и } l_p = D_p \tau_p^2 \text{ - для дырок}$$

где D_e и D_p - коэффициенты диффузии электронов и дырок

Подвижность носителей тока: $\mathbf{v} = \mu \mathbf{E}$

С коэффициентами диффузии связана **подвижность носителей** (соотношение Эйнштейна) : $\mu = \frac{q_e D}{kT}$, т.е.

$$\mu_e = \frac{q_e D_e}{kT} \text{ - для электронов и } \mu_p = \frac{q_e D_p}{kT} \text{ - для дырок}$$

Ранее для металлов удельная проводимость $\sigma = nq\mu$

Для полупроводников - две составляющие $\sigma = n_e q_e \mu_e + n_p q_e \mu_p$

$$\text{Для Si} \quad \mu_e = 1200 \frac{\text{cm} / \text{sec}}{\text{V} / \text{cm}} \quad \mu_p = 500 \frac{\text{cm} / \text{sec}}{\text{V} / \text{cm}}$$

$$\text{Для Ge} \quad \mu_e = 3600 \frac{\text{cm} / \text{sec}}{\text{V} / \text{cm}} \quad \mu_p = 1700 \frac{\text{cm} / \text{sec}}{\text{V} / \text{cm}}$$

Значение подвижности : определяет скорость перемещения носителей в электрическом поле \Rightarrow влияет на быстродействие приборов - на СВЧ применяют GaAs (повышенная подвижность)

Эффективная масса носителей тока

- Анализ движения электрона в периодическом поле кристалла под действием электрической силы F дает для ускорения электрона выражение:

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{d^2 E}{dk^2} \mathbf{F};$$

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{\mathbf{F}}{m}.$$

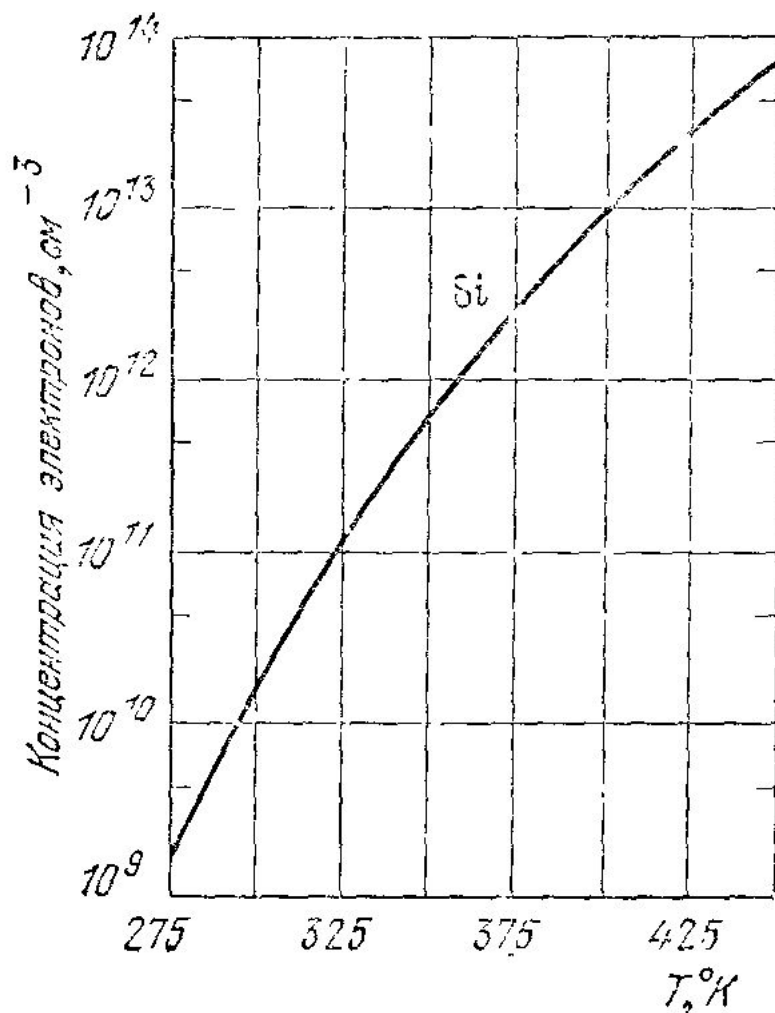
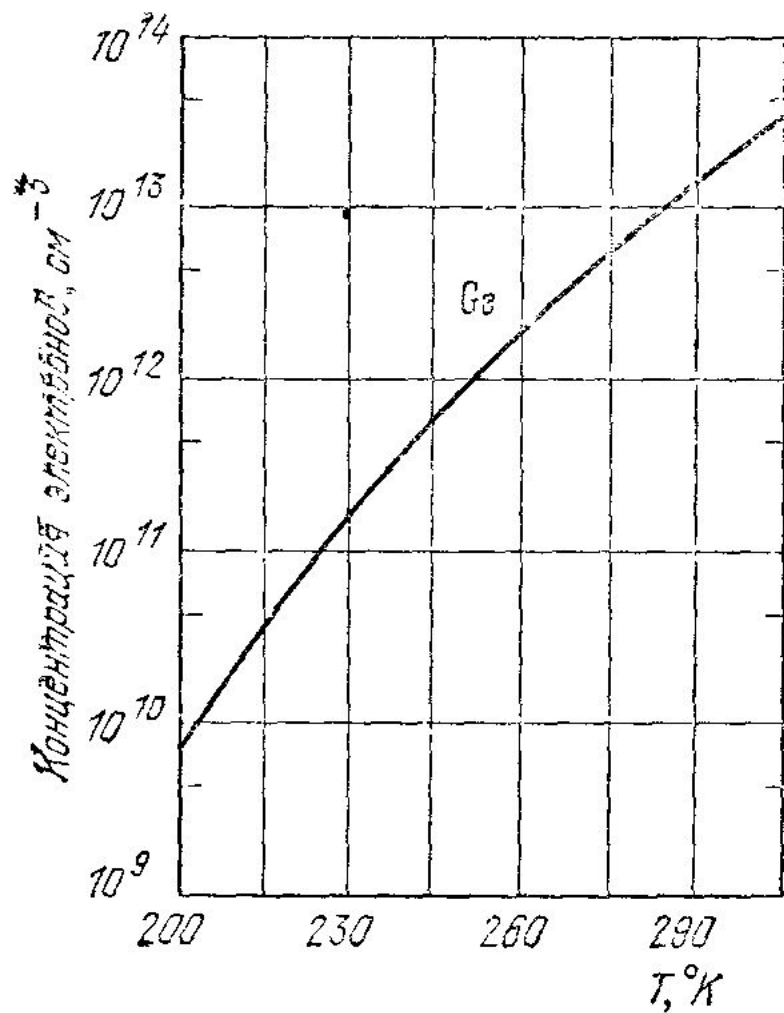
- Здесь $E(\mathbf{k})$ – полная энергия электрона, \mathbf{k} – его волновой вектор.

Сравнение этих двух формул дает выражение для эффективной массы носителей тока

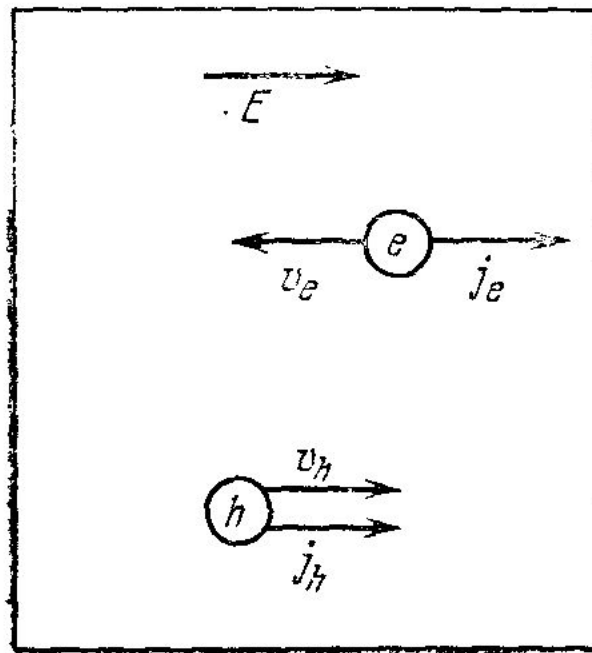
- Эффективная масса носителей тока:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\left(d^2 E / dk^2\right)}.$$

Электропроводность собственных п/п



Движение электронов и дырок в электрическом поле



Температурная зависимость электропроводности п/п

- Концентрация носителей тока в собственном п/п:

$$n_p = n_e = n_i;$$

$$n_i = \sqrt{n_p \cdot n_e} = \sqrt{N_v \cdot N_c} \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right) = C \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right).$$

Концентрация носителей тока

- Где C – слабо зависит от температуры (по сравнению с \exp)
- Эффективная плотность состояний в зоне проводимости

$$N_c = 2 \left(2 \pi m_n^* kT \right)^{3/2} / \Omega^3.$$

- Эффективная плотность состояний в валентной зоне

$$N_v = 2 \left(2 \pi m_p^* kT \right)^{3/2} / \Omega^3.$$

Концентрация носителей тока

- Концентрация электронов в зоне проводимости

$$n_e = N_c e^{\frac{E_F - E_c}{kT}} .$$

- Концентрация дырок в валентной зоне

$$n_p = N_v e^{\frac{E_v - E_F}{kT}} .$$

Зависимость концентрации носителей тока от температуры

$$\ln(n_i) = \text{const} - \frac{\Delta E}{2k} \cdot \frac{1}{T}.$$

$$\ln(n) = \text{const} - \frac{\Delta E_d}{2kT}.$$

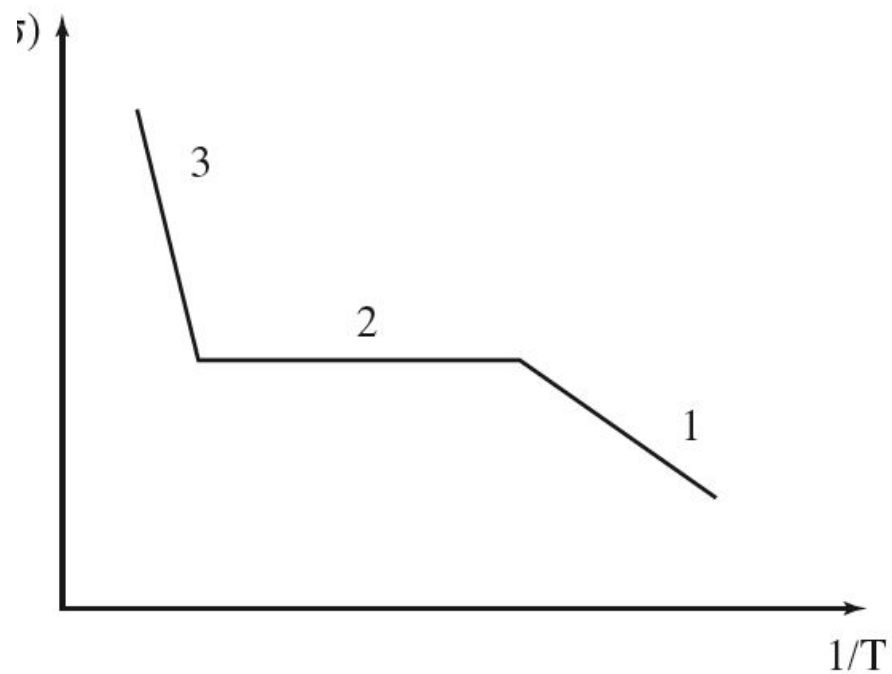


Рис. 5. Зависимость концентрации носителей заряда в примесных полупроводниках от обратной температуры

Область истощения примеси

Эта область температур, при которой происходит полная ионизация примеси, носит название области истощения примеси и на рисунке 5 отмечена цифрой 2.