

**„Fizyka materii skondensowanej i struktur półprzewodnikowych”**  
**Wykład 9 (29.04.2020)**

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego  
Instytut Fizyki Doświadczalnej  
Wydział Fizyki  
Uniwersytet Warszawski

Na podstawie materiałów prof. M. Baja

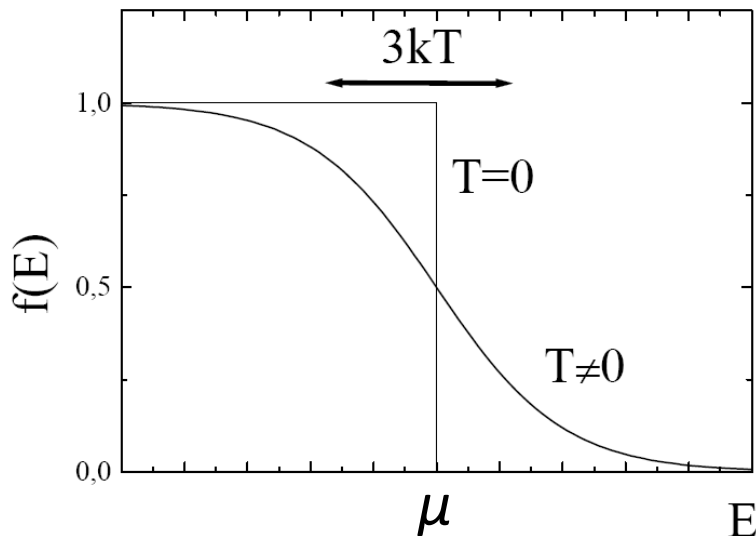
# **STATYSTYKA ELEKTRONÓW W KRYSZTAŁACH W RÓWNOWADZE TERMODYNAMICZNEJ – METALE**

# Statystyka elektronów – klasyczny metal

- W  $T \neq 0$  równowaga układu termodynamicznego (w warunkach  $V = \text{const}$  i  $N = \text{const}$ ) odpowiada minimum energii swobodnej Helmholtza  $F = U - TS$ , a nie minimum  $U$  – obsadzone są stany o większych energiach.
- Dla fermionów w równowadze termodynamicznej – rozkład Fermiego-Diraca:

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{E - \mu}{kT}} + 1}$$

$\mu$  – potencjał chemiczny lub poziom Fermiego



- $0 < f(E) < 1$
- $f(\mu) = 0,5$
- dla  $T = 0$  – rozkład schodkowy
- dla  $T \neq 0$  – rozmycie rzędu  $3 kT$
- $1 - f(E)$  – prawdopodobieństwo, że stan jest nieobsadzony

# Statystyka elektronów – klasyczny metal

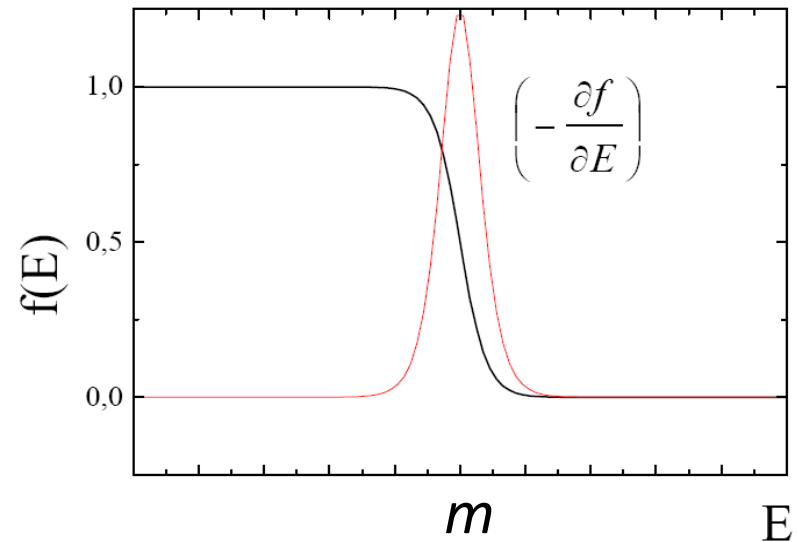
- Pochodna rozkładu Fermiego-Diraca

wprowadzając  $x = \frac{E - \mu}{kT}$  mamy  $f(x) = \frac{1}{e^x + 1}$

$$\left(-\frac{df(x)}{dx}\right) = \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} = \frac{e^{-x}}{(e^{-x} + 1)^2} \quad \text{– funkcja parzysta, dla której: } \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{df(x)}{dx}\right) dx = 1$$

stąd:

$$T \rightarrow 0 \quad \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) \Rightarrow \delta(E - \mu)$$



# Statystyka elektronów – klasyczny metal

## *Średnie statystyczne wielkości fizycznych zależnych od energii elektronu.*

- Niech  $A(E)$  będzie jakąś ekstensywną wielkością fizyczną zależną od energii elektronu.

$$A_{tot}(T) := \int_{SB} A(E(\vec{k})) f(E(\vec{k}), T) \rho(\vec{k}) d_3k = \int_{pasma} A(E) f(E, T) \rho(E) dE$$

*jest uśrednionym termodynamicznie całkowitym wkładem do wielkości  $A$  od wszystkich elektronów w paśmie;*

w szczególności koncentracja elektronów w paśmie będzie równa ( $A = 1$ ):

$$n(T) = \int_{pasma} f(E, T) \rho(E) dE$$

# Statystyka elektronów – klasyczny metal

**Metale:**  $\mu \approx 5 \text{ eV}$ ; ponieważ  $kT|_{300\text{K}} \approx 25 \text{ meV}$ , to  $\eta = \frac{\mu}{kT} \gg 1$

$\Rightarrow$  ***silnie zdegenerowany gaz elektronowy***

***Kolejne kroki prowadzące do wzoru opisującego  $A_{tot}(T)$  dla gazu zdegenerowanego:***

1. Wprowadzamy wielkość  $G(E) = \int_0^E A(E')\rho(E')dE'$  i otrzymujemy

$$A_{tot}(T) = \int_{\text{pasmo}} \frac{\partial G}{\partial E} f(E, T) dE$$

2. Całkujemy przez części i rozszerzamy granicę całkowania po energii do  $\infty$ :

$$A_{tot}(T) = \int_0^{\infty} G(E) \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE$$

# Statystyka elektronów – klasyczny metal

3. Wprowadzamy nową zmienną  $x = \frac{E - \mu}{kT}$        $E = \mu + xkT$

4. W nowej zmiennej:  $A_{tot}(T) = \int_{\frac{\mu}{kT}}^{\infty} G(\mu + xkT) \left( -\frac{\partial f}{\partial x} \right) dx \approx \int_{-\infty}^{\infty} G(\mu + xkT) \left( -\frac{\partial f}{\partial x} \right) dx$

5. Ze względu na silną degenerację istotny wkład do całki daje tylko obszar w pobliżu  $x = 0 \Rightarrow$  rozwijamy funkcję  $G$ :

$$G(\mu + xkT) = G(\mu) + \left( \frac{\partial G}{\partial E} \right)_{\mu} xkT + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial E^2} \right)_{\mu} x^2 (kT)^2 + \dots$$

6. Korzystamy z parzystości  $\left( -\frac{\partial f}{\partial x} \right)$  i z tego, że  $\int_0^{\infty} \frac{x}{e^x + 1} dx = \frac{\pi^2}{12}$



$$A_{tot}(T) = \int_0^{\mu} A(E) \rho(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left[ \frac{\partial (A(E) \rho(E))}{\partial E} \right]_{\mu}$$

# Statystyka elektronów – klasyczny metal

7. Podstawiając  $A = 1$  i zakładając, że  $n(T) = \text{const}$  można wyznaczyć zależność poziomu Fermiego  $\mu$  od temperatury:

$$\mu = \mu_0 - \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left[ \frac{\partial(\ln \rho(E))}{\partial E} \right]_{\mu}$$

8. Z kolei podstawiając  $A = E$  można wyznaczyć energię wewnętrzną gazu elektronowego:

$$U(T) = U_0 + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \rho(\mu)$$

i, licząc gęstość stanów na poziomie Fermiego, elektronowe ciepło

molowe, które jest zredukowane o czynnik rzędu  $\left( \frac{kT}{\mu} \right)$

w stosunku do przewidywań klasycznych  $3/2 R$ :

$$C_{el} = \frac{\pi^2}{2} R \left( \frac{kT}{\mu} \right)$$



# **STATYSTYKA ELEKTRONÓW – PÓŁPRZEWODNIK NIEZDEGENEROWANY I IZOLATOR**

# Statystyka elektronów – półprzewodnik niezdegenerowany i izolator

- Jeśli gaz elektronowy (dziurowy) nie jest silnie zdegenerowany, to w celu policzenia  $A_{tot}(T)$  trzeba wykonywać całkowania bez przybliżeń stosowanych powyżej dla metali:

$$A_{tot}(T) = \int_{\text{pasmo}} A(E) f(E, T) \rho(E) dE$$

- Zarówno  $A(E)$  jak i  $\rho(E)$  można rozwinąć na szereg:  $f(E) = E^\alpha \cdot \sum_{n=0}^{\infty} c_n E^n$

a więc  $A_{tot}(T)$  będzie się wyrażało poprzez tzw. całki Fermiego-Diraca (czasami definiowane bez funkcji  $\Gamma$  Eulera stojącej przed całką):

$$F_j(\eta) = \frac{1}{\Gamma(j+1)} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^j}{\exp(\varepsilon - \eta) + 1} d\varepsilon$$

*całki Fermiego-Diraca*

- I tak na przykład dla  $A = 1$  oraz trójwymiarowej gęstości stanów parabolicznego pasma przewodnictwa:

$$\rho(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{E}$$

# Statystyka elektronów – półprzewodnik niezdegenerowany i izolator

otrzymujemy (przy podstawieniu  $\eta = \frac{\mu}{kT}$ ):

$$n(T) = \int_0^{\infty} f(E, T) \rho(E) dE = 2 \left( \frac{m^* kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot F_{1/2}(\eta)$$

$N_c(T) \equiv$

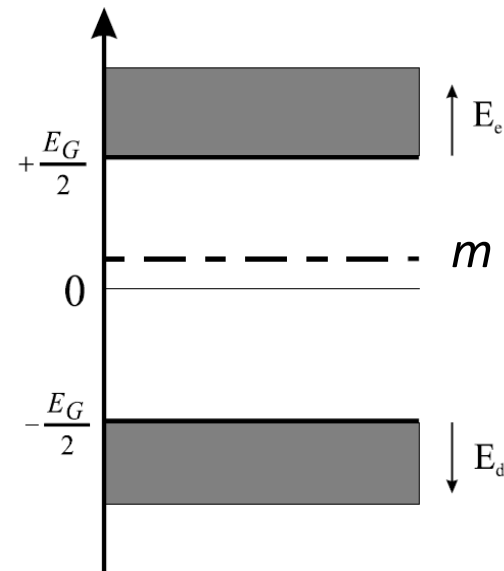
*koncentracja elektronów w funkcji zredukowanego poziomu Fermiego i temperatury*

*Przypadek półprzewodnika, w którym zarówno gaz elektronów jak i dziur są dalekie od degeneracji*

$$\frac{E_c - \mu}{kT} \gg 1$$

$$\frac{\mu - E_v}{kT} \gg 1$$

$$\frac{E_c - E_v}{kT} = \frac{E_G}{kT} \gg 1$$



# Statystyka elektronów – półprzewodnik niezdegenerowany i izolator

- prawdopodobieństwo obsadzenia stanów przez elektrony:

$$f_e = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1}$$

i przez dziury:  $f_d = 1 - f_e = \frac{1}{e^{\frac{-E+\mu}{kT}} + 1}$

- dla elektronów:  $E = \frac{E_G}{2} + E_e$       dla dziur:  $E = -\frac{E_G}{2} - E_d$



$$f_e = \frac{1}{e^{\frac{E_G}{2kT} + \frac{E_e}{kT} - \frac{\mu}{kT}} + 1}$$

$$f_d = \frac{1}{e^{\frac{E_G}{2kT} + \frac{E_d}{kT} + \frac{\mu}{kT}} + 1}$$

# Statystyka elektronów – półprzewodnik niezdegenerowany i izolator

- Jeśli  $\frac{E_c - \mu}{kT} \gg 1$  i  $\frac{\mu - E_v}{kT} \gg 1$ , to:

$$f_e \approx e^{-\frac{E_G}{2kT} - \frac{E_c}{kT} + \frac{\mu}{kT}} \quad f_d \approx e^{-\frac{E_G}{2kT} - \frac{E_v}{kT} - \frac{\mu}{kT}} \quad \text{rozkłady Boltzmann}$$

- po wykonaniu całkowań po energii ( $\int_0^\infty \sqrt{x} e^{-x} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ ):

$$n = 2 \left( \frac{m_e^* kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{E_G}{2kT}} \cdot e^{\frac{\mu}{kT}} \quad p = 2 \left( \frac{m_d^* kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{E_G}{2kT}} \cdot e^{-\frac{\mu}{kT}}$$



$$n = N_c(T) \cdot e^{-\frac{(E_c - \mu)}{kT}} \quad p = N_v(T) \cdot e^{-\frac{(\mu - E_v)}{kT}}$$

# Statystyka elektronów – półprzewodnik niezdegenerowany i izolator

- Przypadek samoistny  $n = p = n_s$  :

$$\mu_s = \frac{3}{4} kT \cdot \ln \left( \frac{m_d^*}{m_e^*} \right) \quad n_s = \sqrt{n \cdot p} = 2 \left( \frac{\sqrt{m_e^* m_d^*} kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{-E_G}{2kT}}$$

## Koncentracja samoistna typowych półprzewodników

| $E_g \setminus T$ | 77K                    | 300K                      | 1200K                     | material                           |
|-------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------------|
| 0,25eV            | $10^9 \text{ cm}^{-3}$ | $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ | $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ | InSb PbSe                          |
| 1eV               | -                      | $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ | $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ | Ge, Si, GaAs                       |
| 4eV               | -                      | -                         | $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ | ZnS, SiC, GaN,<br>ZnO, C (diament) |

# Statystyka elektronów – półprzewodnik niezdegenerowany i izolator

$$np = 3.10 \times 10^{32} T^3 \exp(-0.785/kT). \quad (12)$$

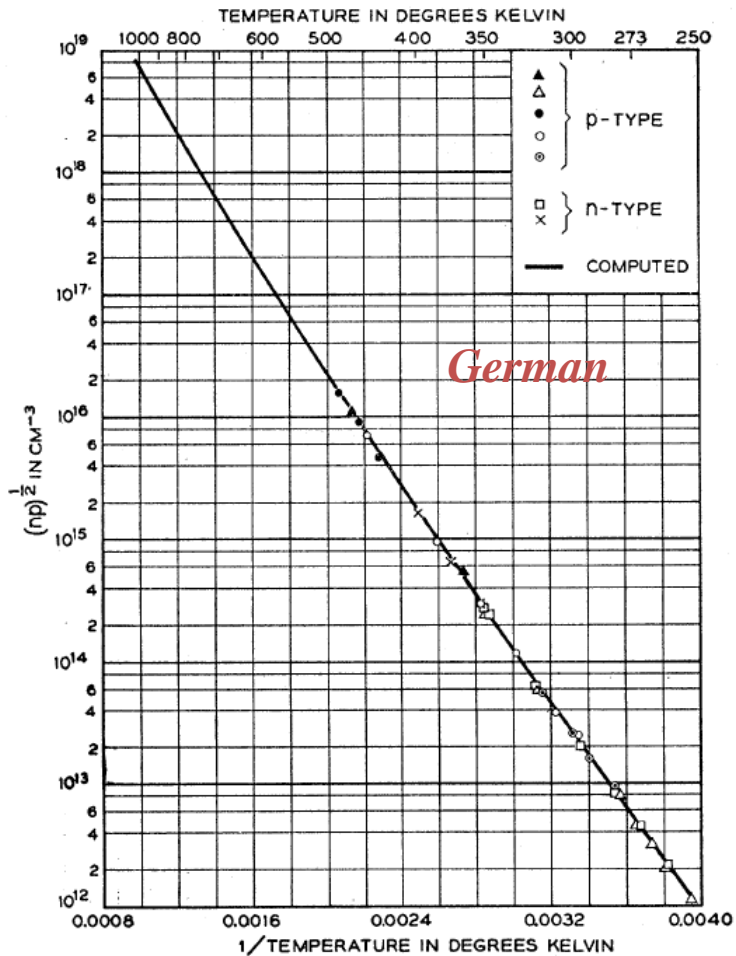


FIG. 4. Square root of the product of electron and hole concentration *vs* reciprocal temperature. F.J. Morin, J.P. Maita, Phys. Rev. **94**, 1525 (1954)

# **DOMIESZKI I DEFEKTY W PÓŁPRZEWODNIKACH**



# Domieszki i defekty

Defekty – odstępstwa od idealnej periodycznej struktury kryształu

Klasyfikacja defektów:

- *ze względu na zawartość obcych atomów:* rodzime (niezawierające obcych atomów) i niesamoistne (np. domieszki)
- *ze względu na wymiar:*
  - punktowe – luki (np.  $V_{\text{Ga}}$ ,  $V_{\text{As}}$  w GaAs), atomy międzywęzłowe (np.  $\text{Ga}_i$ ), atomy antypodstawieniowe (np. As w miejscu Ga:  $\text{As}_{\text{Ga}}$ ), obce atomy podstawieniowe, tzn. domieszki (np.  $\text{Si}_{\text{Ga}}$ )
  - kompleksy defektów punktowych, np. pary Frenkla  $V_{\text{A}} - \text{A}_i$
  - liniowe (np. dyslokacje),
  - defekty powierzchniowe (np. granice ziaren)
  - defekty objętościowe (np. wytrącenia)

# Domieszki i defekty

- *ze względu na ich aktywność elektryczną:* donory (ewentualnie wielokrotne – np.  $\text{As}_{\text{Ga}}$  w GaAs jest podwójnym donorem), akceptory, domieszki izoelektronowe (np.  $\text{N}_{\text{P}}$  w GaP czy  $\text{C}_{\text{Si}}$  w krzemie)
- *ze względu na charakter (w szczególności lokalizację) funkcji falowej elektronu związanego przez defekt:*
  - **płytkie**  (wodoropodobne, opisywane w przybliżeniu masy efektywnej, gdzie potencjał wiążący jest wolnozmienny – kulombowski) i
  - **głębokie**

Te ostatnie mogą dawać stany zlokalizowane leżące w przerwie energetycznej, jak i stany rezonansowe, zdegenerowane z kontinuum stanów pasmowych, ale pomimo tego mające w dużym stopniu charakter zlokalizowany – np. luki, domieszki metali przejściowych, tzw. centra DX w związkach półprzewodnikowych  $\text{A}_{\text{II}}\text{B}_{\text{VI}}$  i  $\text{A}_{\text{III}}\text{B}_{\text{V}}$  czy izoelektronowe domieszki N w GaAs lub GaP. Potencjał wiążący jest w dużym stopniu krótkozasięgowy.

# Domieszki i defekty

## Domieszki/defekty:

- wprowadzają stany zlokalizowane – zarówno w przerwie jak i stany rezonansowe
- determinują własności elektryczne półprzewodników
- mogą mieć bardzo poważny wpływ na niektóre własności optyczne (np. wydajność rekombinacji promienistej)
- prowadzą do powstawania obszarów ładunku przestrzennego (także w izolatorach)
- mogą mieć istotny, niepożądany wpływ na funkcjonowanie przyrządów półprzewodnikowych – np. dyslokacje

# **PŁYTKIE STANY DOMIESZKOWE W PÓŁPRZEWODNIKACH**

# Przybliżenie masy efektywnej

z wykładu 8

**Przykład** – pasmo sferyczne, paraboliczne, z minimum w  $\vec{k} = 0$ :

$$E(\vec{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

prowadzi do równania:

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m^*} (-i\nabla)^2 + U(\vec{r}) \right) \Phi_n(\vec{r}) = [E - E_n(0)] \Phi_n(\vec{r})$$

i w konsekwencji:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta + U(\vec{r}) \right) \Phi_n(\vec{r}) = [E - E_n(0)] \Phi_n(\vec{r})$$

***jest to, formalnie rzecz biorąc, równanie Schrödingera dla kwazicząstki o masie równej masie efektywnej  $m^*$  poruszającej się w potencjale  $U(\vec{r})$ . Potencjał periodyczny sieci jest uwzględniony poprzez masę efektywną.***

Jeśli np.  $U(\vec{r})$  jest przyciągającym potencjałem domieszki, to envelope będzie funkcją zlokalizowaną

# Donor stowarzyszony ze sferycznym pasmem z punktu $\Gamma$

Stan donorowy stowarzyszony ze sferycznym pasmem przewodnictwa z minimum w punkcie  $\Gamma$ :

- Atom domieszki o wartościowości o jeden większej niż atom podstawiany – np.  $\text{Si}_{\text{Ga}}$  w GaAs
- Potencjał domieszki – głównie kulombowski ekranowany statyczną stałą dielektryczną  $\epsilon_s$ :
$$U(\vec{r}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s} \cdot \frac{1}{r}$$
- Część krótkozasięgową potencjału zaniedbujemy (przynajmniej na razie)
- Równanie masy efektywnej na funkcję envelopes  $\Phi(\vec{r})$ :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s} \cdot \frac{1}{r} \right) \Phi(\vec{r}) = [E - E_c(0)] \Phi(\vec{r})$$

gdzie  $E_c(0)$  jest energią minimum pasma przewodnictwa

# Donor stowarzyszony ze sferycznym pasmem z punktu $\Gamma$

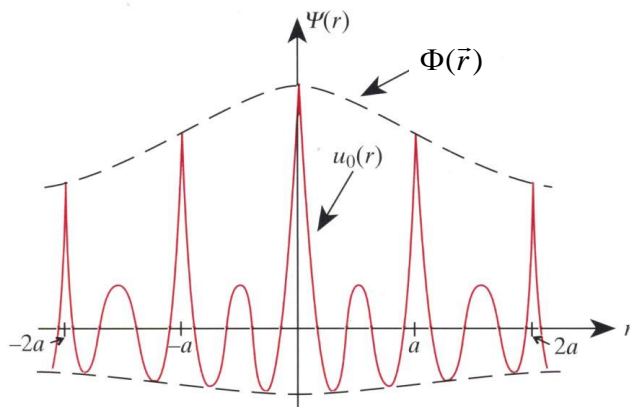
- Rozwiązanie jak dla „przeskalowanego” atomu wodoru.  
Energie stanów związanych:

$$E_n = -Ry^* \cdot \frac{1}{n^2} \quad Ry^* = Ry \cdot \frac{1}{\epsilon_s^2} \left( \frac{m^*}{m_e} \right)$$

np. dla GaAs:  $m^* = 0,067 m_e$ ,  $\epsilon_s = 12,6 \Rightarrow Ry^* \approx 5,7 \text{ meV}$  – energia jonizacji donora *względem dna pasma przewodnictwa*

efektywny promień Bohra:  $a_B^* = a_B \cdot \epsilon_s \left( \frac{m_e}{m^*} \right)$

co dla GaAs daje  $a_B^* \approx 100 \text{ \AA}$ , co stanowi około 20 stałych sieci GaAs



- Pełna funkcja falowa:  
 $\Psi(\vec{r}) = \Phi(\vec{r}) \cdot u_0(\vec{r})$  – nieruchoma paczka falowa zbudowana ze stanów z okolicy  $k=0$

$\Phi(\vec{r})$  – wolnozmienna envelope

$u_0(\vec{r})$  – szybkozmienna funkcja Blocha

# Donor stowarzyszony ze sferycznym pasmem z punktu $\Gamma$

- Wolnozmienna envelope  $\Rightarrow$  paczka falowa zrobiona z funkcji Blocha z *małego* obszaru wokół  $\vec{k} = 0$  (stan „zlokalizowany” w przestrzeni  $\mathbf{k}$ )
- Równanie masy efektywnej dopuszcza rozwiązania stowarzyszone z innymi lokalnymi minimami pasma przewodnictwa (!!!) – *pod każdym z bocznych minimów (np. w punkcie X czy L) mogą być stany wodoropodobne*, które należy traktować jak stany wzbudzone.
- Część krótkozasięgowa potencjału domieszki  $V_{cc}$  wprowadza poprawkę do energii stanów (*„central cell corrections”*), zależną od atomu domieszki (tzw. przesunięcie chemiczne, *„chemical shift”*), istotną tylko dla wodoropodobnych stanów typu s:

$$\Delta E \approx \langle \Psi^* | V_{cc} | \Psi \rangle$$

- Potencjalnie możliwe związanie dodatkowego elektronu:  $D^-$  (powinowactwo elektronowe wodoru  $E_{ed} = 0,75 \text{ eV} \approx 0,055 \text{ Ry}$ )



# Donor stowarzyszony z bocznym minimum

Stan donorowy stowarzyszony z bocznym minimum pasma przewodnictwa:

- Powierzchnie stałej energii – elipsoidy obrotowe z minimum w  $\vec{k}_0$ :

$$\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{k}_\perp + \vec{k}_\parallel \quad E(\vec{k}) = E_c(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{k_{1\perp}^2}{m_\perp^*} + \frac{k_{2\perp}^2}{m_\perp^*} + \frac{k_\parallel^2}{m_\parallel^*} \right)$$

- Równanie masy efektywnej:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{m_\perp^*} \frac{\partial^2}{\partial x_{1\perp}^2} + \frac{1}{m_\perp^*} \frac{\partial^2}{\partial x_{2\perp}^2} + \frac{1}{m_\parallel^*} \frac{\partial^2}{\partial x_\parallel^2} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s} \cdot \frac{1}{r} \right] \Phi(\vec{r}) = [E - E_c(\vec{k}_0)] \Phi(\vec{r})$$

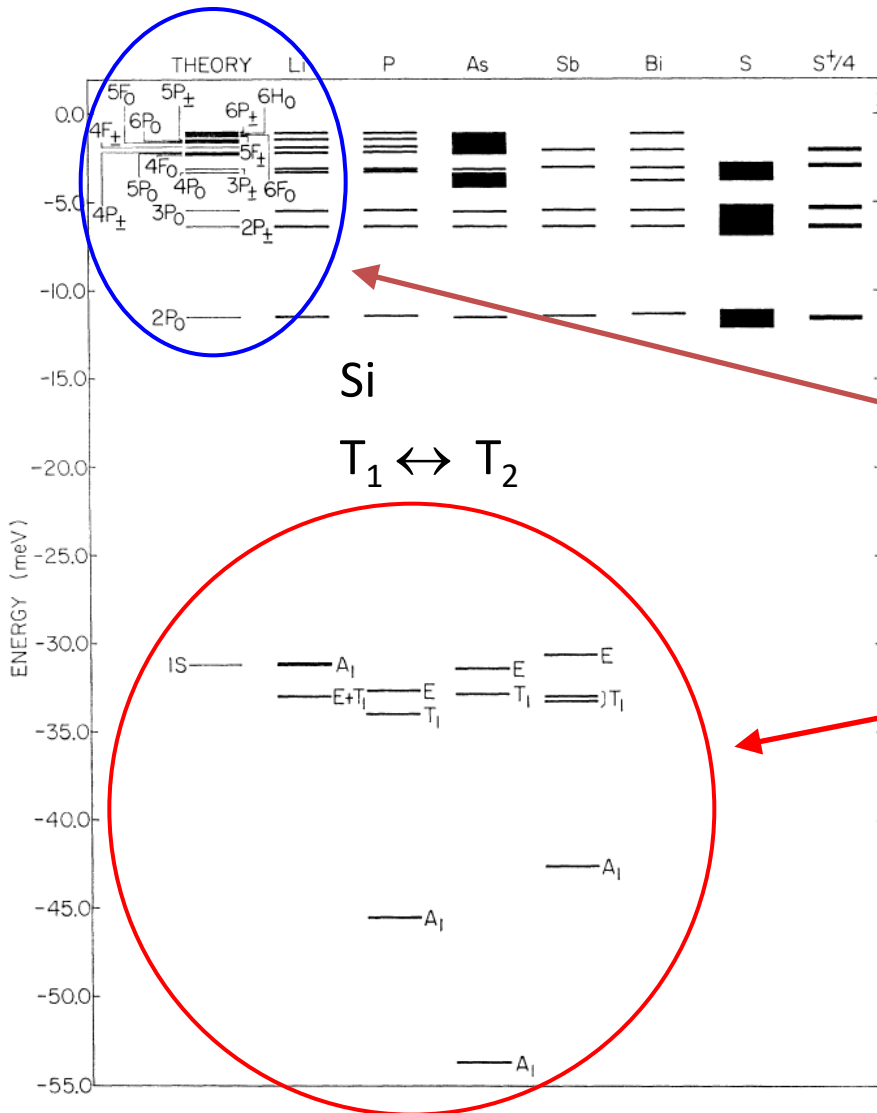
Symetria hamiltonianu – walcowa  $\Rightarrow$  będzie częściowo zniesiona degeneracja stanów wodoropodobnych !!!

- Jeśli np. chcemy znaleźć stan podstawowy, możemy zastosować metodę wariacyjną z funkcją próbną postaci:

$$\Phi(x, y, z) = (\pi a^2 b)^{-\frac{1}{2}} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{x^2 + y^2}{a^2} + \frac{z^2}{b^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]$$

W. Kohn, J.M. Luttinger, *Physical Review* **98**, 915 (1955)

# Donor stowarzyszony z bocznym minimum



wyniki rachunków wariacyjnych *dla krzemu* – R.A. Faulkner, *Physical Review* **184**, 713 (1969) w porównaniu z danymi doświadczalnymi:

- stany wzbudzone – zupełnie nieźle
- stan podstawowy – kiepsko; *rachunek w ogóle nie przewiduje rozszczepienia stanu podstawowego!*



# Donor stowarzyszony z bocznym minimum

- minimów jest 6 (a więc można byłoby oczekiwać 6-krotnej degeneracji, ale to w krysztale niemożliwe !)
- potencjał krótkozasięgowy sprzęga stany pod różnymi dolinami
- rozszczepienie (tzw. valley-orbit splitting), 6-krotna degeneracja zniesiona (1+2+3) + przesunięcie chemiczne
- funkcje falowe są odpowiednimi (reprezentacje nieprzywiedlne grupy  $T_d$ :  $A_1, A_2, E, T_1, T_2$ ) kombinacjami funkcji z różnych dolin
- podobna sytuacja w innych półprzewodnikach z minimum pasma przewodnictwa poza punktem  $\Gamma$  (np. Ge, GaP ...)

# Akceptory w półprzewodnikach o strukturze diamentu i blendy cynkowej

## Akceptory w półprzewodnikach o strukturze diamentu i blendy cynkowej

**znacznie bardziej skomplikowana sytuacja:**

- degeneracja pasm w punkcie  $G$
- pofałdowanie powierzchni izoenergetycznych („warping”)



nie da się wprowadzić prostego tensora masy efektywnej dla pasm walencyjnych, nie da się zastosować przybliżenia masy efektywnej w najprostszej postaci...

Literatura:

W. Kohn, D. Schechter, *Physical Review* **99**, 1903 (1955)

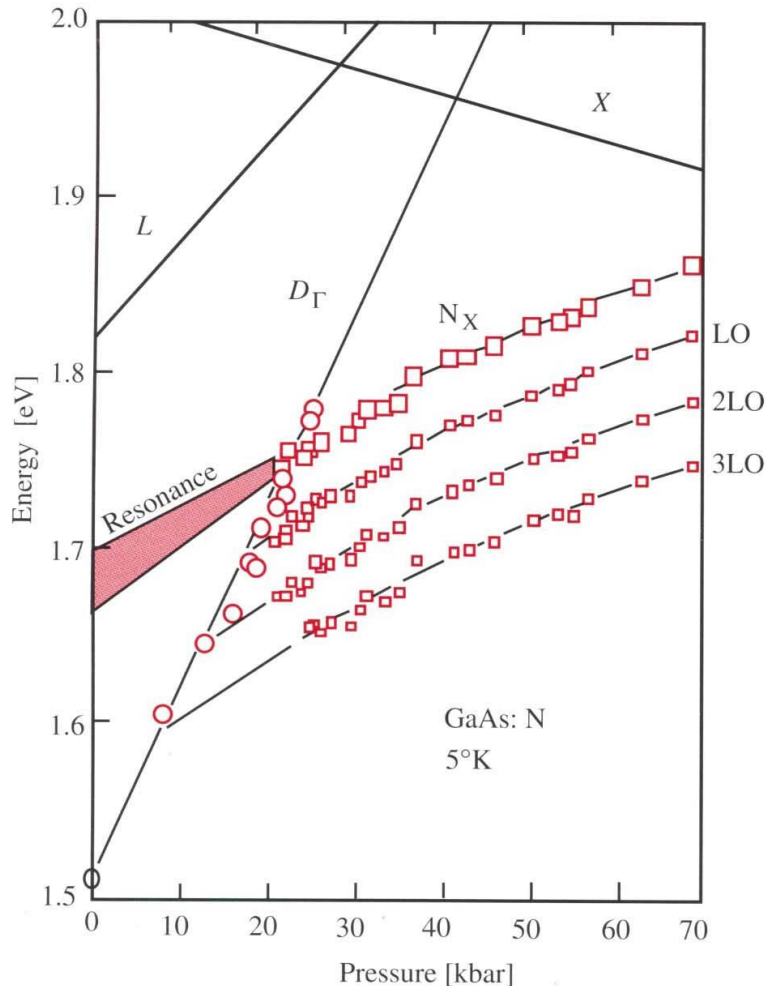
A. Baldereschi, N.O. Lipari, *Physical Review B* **8**, 2697 (1973)

A. Baldereschi, N.O. Lipari, *Physical Review B* **9**, 1527 (1974)

# GŁĘBOKIE STANY DOMIESZKOWE

# Głębokie stany domieszkowe

1. Funkcja falowa elektronu (elektronów) **silnie zlokalizowana**, nie da się jej utworzyć jako kombinacji liniowej funkcji Blocha z niewielkiego obszaru strefy Brillouina:



- trzeba brać całą SB i wiele pasm,
- nie można mówić o stanach „stowarzyszonych” z jakimkolwiek ekstremum pasma,
- w funkcji czynników zewnętrznych wpływających na strukturę pasmową (np. ciśnienie hydrostatyczne, mieszanie kryształów) energie tych stanów nie śledzą żadnego ekstremum, a raczej podążają za środkiem ciężkości pasma

D.J. Wolford et al., in *Physics of Semiconductors 1984*, ed. J.D. Chadi, W.A. Harrison, p. 627

# Głębokie stany domieszkowe

2. Nie ma prostych, uniwersalnych metod opisu
3. Możliwe *różne stany ładunkowe* centrum domieszkowego/defektu (przykład – metale przejściowe 3d)

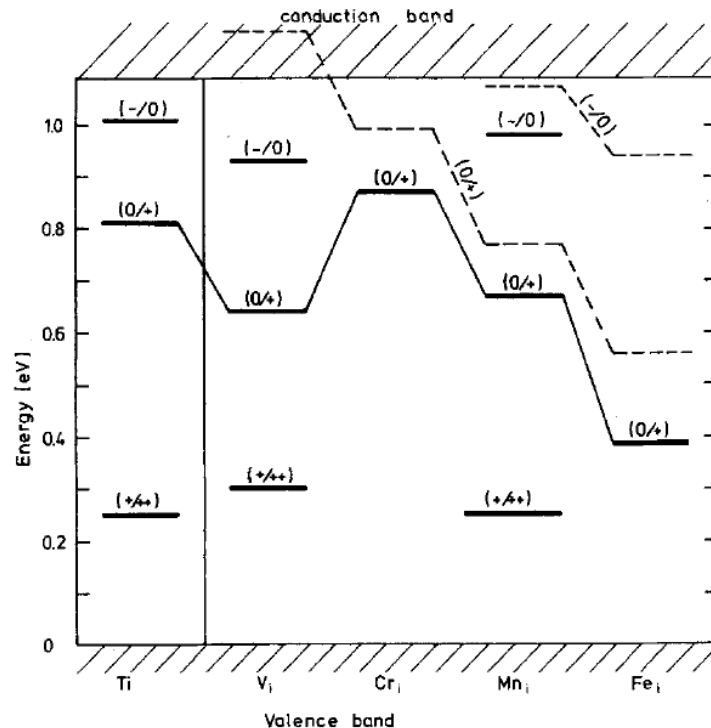


Fig. 15. Energy levels of interstitial 3d metals in silicon (full lines), see Table 3, compared with the results of  $X_\alpha$  calculations of DeLeo et al. [15] (broken lines)

Domieszki międzywęzłowe metali przejściowych (TM) w krzemie:

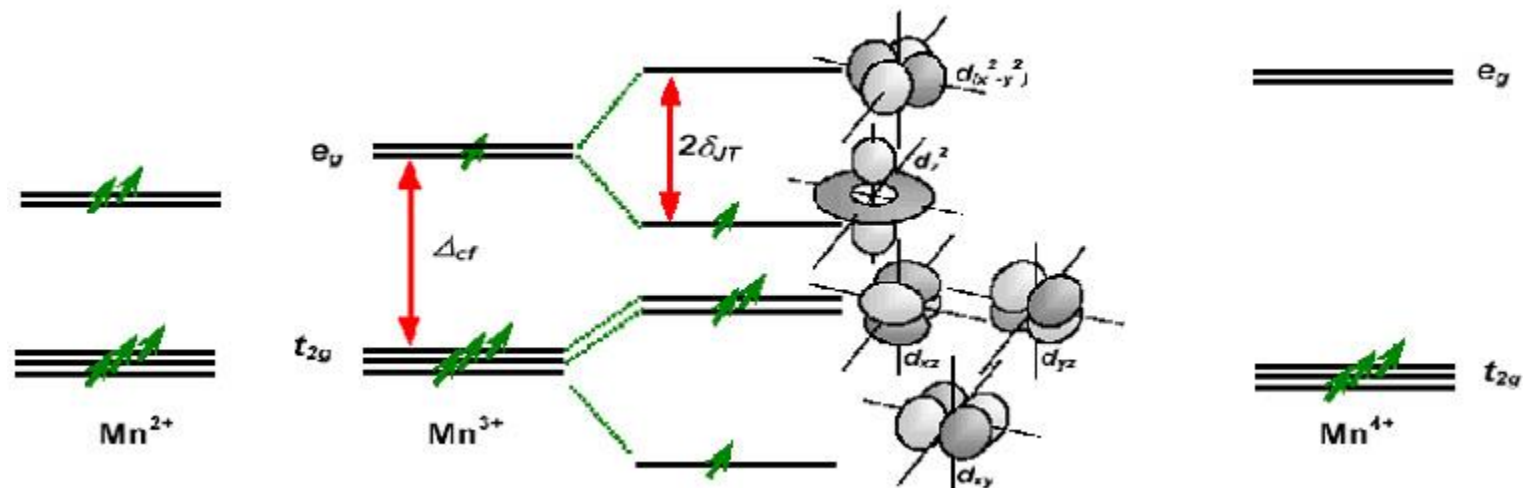
- poziomy akceptorowe i donorowe
- podobne energie poziomów dla różnych TMs

E. Weber, *Appl. Phys. A* **30**, 1 (1983)

# Głębokie stany domieszkowe

4. Lokalna symetria defektu może wynikać z bilansu energii elektronowej i energii oddziaływania z ligandami (przykład – *efekt Jahn-Tellera*)

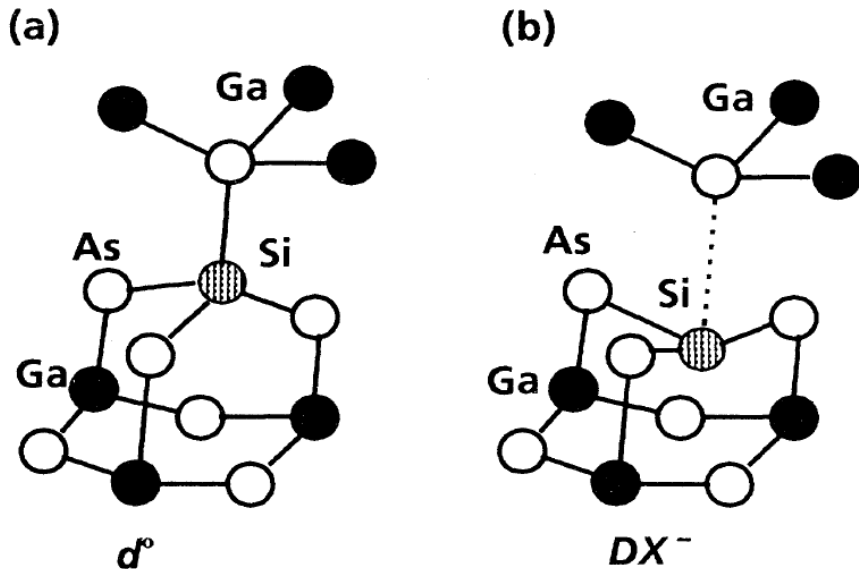
**Encyclopedia Britannica:** According to the Jahn-Teller theorem, any molecule or complex ion in an electronically degenerate state will be unstable relative to a configuration of lower symmetry in which the degeneracy is absent.





# Głębokie stany domieszkowe

5. Silna lokalizacja prowadzi do **dużego oddziaływania z siecią krystaliczną**:



możliwa rekonfiguracja centrum przy zmianie jego stanu elektronowego (przykład – centra  $DX$  w związkach  $A_{III}B_V$  i  $A_{II}B_{VI}$ , defekt EL2 w GaAs)

FIG. 2. Schematic views of the normal substitutional sites and the broken-bond configurations giving rise to the  $DX$  centers in Si-doped  $Al_xGa_{1-x}As$  alloys

D.J. Chadi, K.J. Chang, *Phys. Rev. B* **39**, 10063 (1989)

# Głębokie stany domieszkowe

- metastabilne obsadzenia defektów elektronami
- trwałe fotoprzewodnictwo
- duże różnice między optycznymi i termicznymi energiami jonizacji

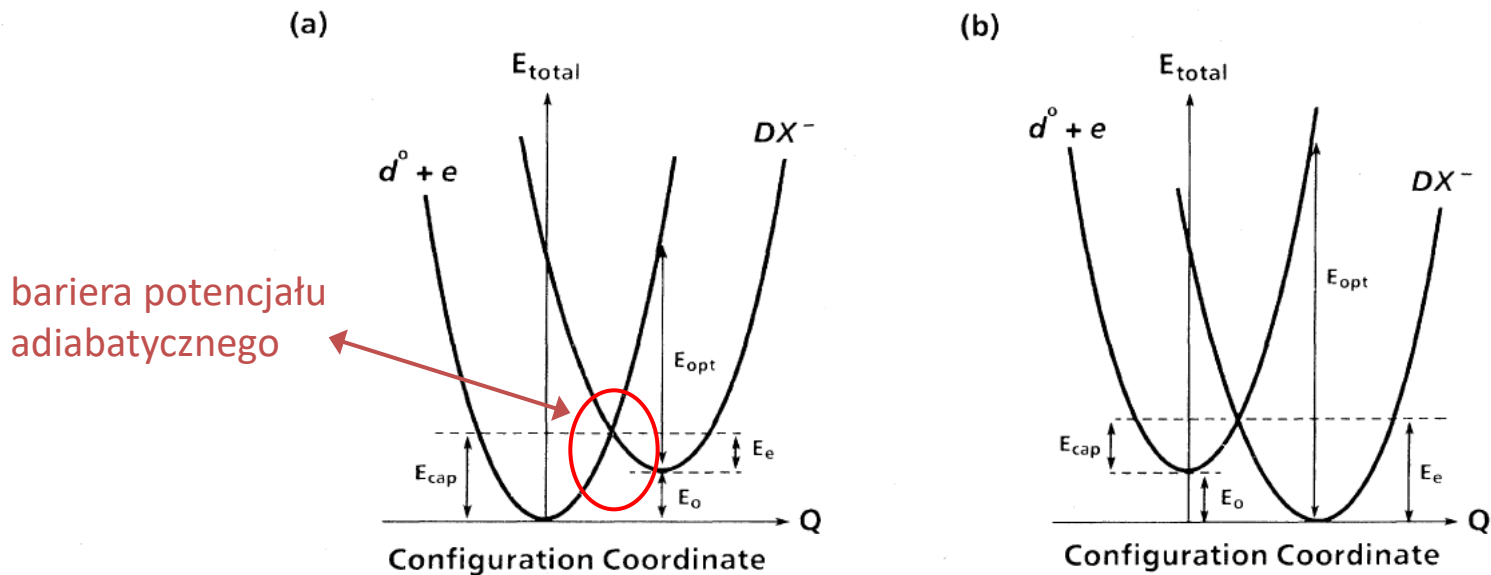


FIG. 1. Configuration-coordinate diagrams for  $DX$  centers in GaAs and typical  $Al_xGa_{1-x}As$  alloys are shown in (a) and (b), respectively. The  $DX$  center is a metastable resonance in GaAs and has a higher energy than a shallow donor state ( $d^0$ ). For  $Al_xGa_{1-x}As$  alloys characterized by  $x \geq 0.22$ ,  $DX$  centers are more stable than the shallow donors.

D.J. Chadi, K.J. Chang, *Phys. Rev. B* **39**, 10063 (1989)

# Głębokie stany domieszkowe

6. Silne oddziaływanie z siecią może prowadzić do **ujemnej efektywnej wartości energii korelacji Hubbarda  $U$**  (tzw. „negative  $U$ ”) – ma to miejsce zarówno w przypadku centrów DX, jak i np. dla  $V_{Si}$  w Si,  $B_i$  w Si, Zn w Si

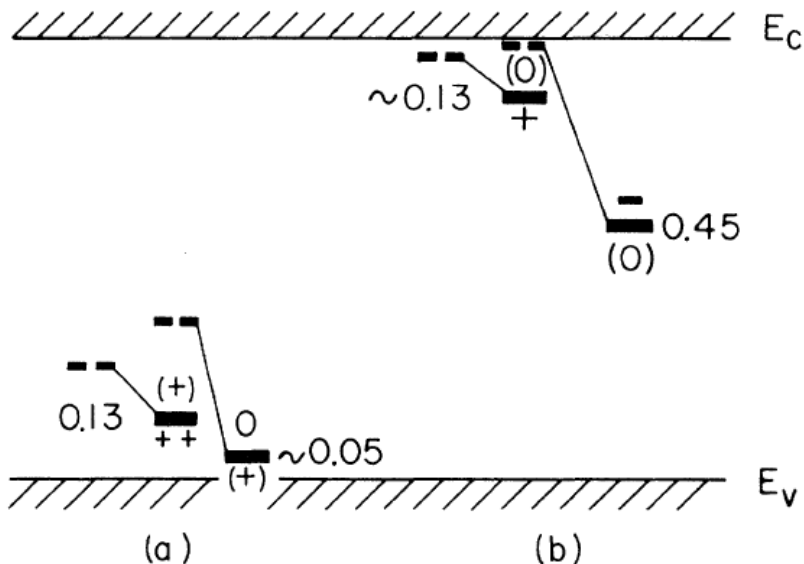


FIG. 1. (a) Suggested level positions for the isolated vacancy. Greater Jahn-Teller relaxation for the  $V^0$  state causes a level inversion with the first donor state (0/+) below the second (+/++). (b) Suggested level positions for interstitial boron. Change of lattice configuration as the charge state changes from  $B_i^+ \rightarrow B_i^0 \rightarrow B_i^-$  causes level inversion with the acceptor level (-/0) below the donor (0/+). The dashed lines indicate schematically the level positions before lattice readjustment. Level positions (in electronvolts) are denoted from the nearest band edge.

G.D. Watkins, J.R. Troxell, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 593 (1980)

Reakcje:  $2V^+ \rightarrow V^0 + V^{++}$  i  $2B_i^0 \rightarrow B_i^- + B_i^+$  prowadzą do obniżenia energii układów; przy podnoszeniu poziomu Fermiego względem energii poziomów defektowych defekty te od razu wyłapują po dwa elektrony