

**„Fizyka materii skondensowanej i struktur półprzewodnikowych”**  
**Wykład 9 (12.05.2021)**

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego  
Instytut Fizyki Doświadczalnej  
Wydział Fizyki  
Uniwersytet Warszawski

Na podstawie materiałów prof. M. Baja

# WŁASNOŚCI PASM CAŁKOWICIE WYPEŁNIONYCH

# Pasma całkowicie wypełnione

- Liczenie sumarycznego wkładu całkowicie zapełnionego pasma do danej wielkości fizycznej  $f(\vec{k})$  wymaga sumowania lub całkowania po wszystkich  $\vec{k} \in SB$  (SB = strefa Brillouina):

$$\langle f(\vec{k}) \rangle := \sum_{\vec{k} \in SB} f(\vec{k}) \rightarrow \int_{\vec{k} \in SB} f(\vec{k}) \rho(\vec{k}) d_3k = \rho(\vec{k}) \int_{\vec{k} \in SB} f(\vec{k}) d_3k$$

- Sumaryczny pseudopęd znika:

$$\langle \hbar \vec{k} \rangle = \rho(\vec{k}) \int_{\vec{k} \in SB} \hbar \vec{k} d_3k = 0 \quad \text{– bo SB ma środek inwersji}$$

- Jeśli  $f(\vec{r})$  jest funkcją okresową z okresem sieci Bravais, to całkowanie jej po obszarze komórki elementarnej  $\Omega$  daje wartość stałą:

$$I(\vec{r}') = \int_{\Omega} f(\vec{r} + \vec{r}') d_3r = \text{const}$$

# Pasma całkowicie wypełnione

zaś pochodne  $I(\vec{r}')$  znikają:

$$\nabla' I(\vec{r}') = \int_{\Omega} \nabla' f(\vec{r} + \vec{r}') d_3r = \int_{\Omega} \nabla f(\vec{r} + \vec{r}') d_3r = 0$$

$$\nabla'^2 I(\vec{r}') = \int_{\Omega} \nabla'^2 f(\vec{r} + \vec{r}') d_3r = \int_{\Omega} \nabla^2 f(\vec{r} + \vec{r}') d_3r = 0$$

w szczególności dla  $\vec{r}'=0$  otrzymujemy:  $\int_{\Omega} \nabla f(\vec{r}) d_3r = 0$ ,  $\int_{\Omega} \nabla^2 f(\vec{r}) d_3r = 0$

- Stosując otrzymane wzory do  $E(\vec{k})$ , która jest okresowa w sieci odwrotnej oraz pamiętając, że  $E_n^{\uparrow}(\vec{k}) = E_n^{\downarrow}(-\vec{k})$ :

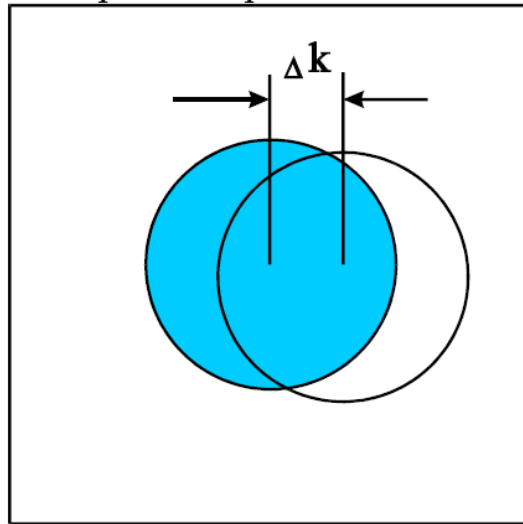
$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{\rho(\vec{k})}{\hbar} \int_{\vec{k} \in SB} \nabla_k E(\vec{k}) d_3k = 0 \quad \langle \overline{\overline{m}^{-1}} \rangle = \frac{\rho(\vec{k})}{\hbar^2} \int_{\vec{k} \in SB} \nabla_k \nabla_k E(\vec{k}) d_3k = 0$$

$$\langle \vec{j} \rangle = -e \langle \vec{v} \rangle = 0 \quad \langle \dot{\vec{v}} \rangle = \frac{d}{dt} \langle \vec{v} \rangle = 0 \quad \langle \vec{s} \rangle = 0$$

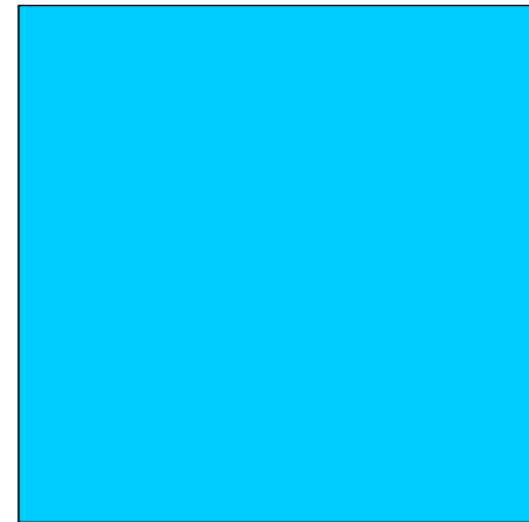
# Pasma całkowicie wypełnione

Elektrony *całkowicie wypełnionego pasma* nie mogą uzyskać dodatkowego pędu pod działaniem siły zewnętrznej – nie dają wkładu do żadnych własności transportowych:

Niezapełnione pasmo



rozkład elektronów pod wpływem zaburzenia (np. pola elektrycznego) ulega zmianie.  
Całkowity pęd ulega zmianie



każdy elektron pod wpływem zaburzenia „dochodzący” do granicy strefy „przeskakuje” na drugą powierzchnię.  
Sumarycznie nic się nie zmienia.  
 $\langle v \rangle = 0$

prof. R. Stępniewski - skrypt do wykładu „Podstawy Fizyki Półprzewodników”: <http://www.fuw.edu.pl/~stepniew/PFP.pdf>

# POJĘCIE I WŁASNOŚCI DZIURY

# Pojęcie i własności dziury

Jeśli z zapełnionego pasma zabierzemy jeden elektron, to do opisu sumarycznych własności układu pozostałych  $2N-1$  elektronów wygodnie jest wprowadzić pojęcie nowej kwazicząstki – dziury.

Jeśli  $f(\vec{k})$  – jakaś ekstensywna wielkość fizyczna charakteryzująca elektron o wektorze falowym  $\vec{k}$ , to dla dziury odpowiadającej pasmu, w którym brakuje elektronu w stanie  $j$  będzie ona wynosiła:

$$f_d(\vec{k}) = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{2N} f(\vec{k}_i)$$

- **Wektor falowy dziury** (w paśmie brakuje elektronu z wektorem falowym  $\vec{k}_e$ ):

$$\vec{k}_d = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{2N} \vec{k}_i = \sum_{i=1}^{2N} \vec{k}_i - \vec{k}_e = -\vec{k}_e$$

- **Prędkość dziury:**  $\vec{v}_d(\vec{k}_e) = -\vec{v}_e(\vec{k}_e) \Rightarrow \vec{v}_d(\vec{k}_d) = \vec{v}_e(\vec{k}_e)$

- **Masa efektywna dziury:**  $m_d^*(\vec{k}) = -m_e^*(\vec{k})$

masa dziury w wierzchołku pasma walencyjnego jest dodatnia ( $m_e^* < 0$ )

# Pojęcie i własności dziury

- **Ładunek dziury jest dodatni** gdyż w polu elektrycznym równanie Newtona daje:

$$\hbar \dot{\vec{k}}_d = -\hbar \dot{\vec{k}}_e = +eE$$

- **Energia dziury:** 
$$E_d = \sum_{i=1}^{2N} E(\vec{k}_i) - E(\vec{k}_e) = E_0 - E_e(\vec{k})$$

rośnie, kiedy  $E_e$  (a więc energia brakującego elektronu) maleje

Jeśli liczymy energię elektronów od dna pasma przewodnictwa, to w paśmie walencyjnym mamy:

$$E_e = -E_G - \frac{\hbar^2 k^2}{2|m_e^*|} \quad \Rightarrow \quad E_d = E_0 + E_G + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_d^*}$$

przy czym  $E_0$  można pominąć (przeskalowanie energii)

- **Dziura jest fermionem** (tak jak elektron, którego brakuje w paśmie)



# Pojęcie i własności dziury

- *Jeśli interesuje nas tylko pasmo walencyjne, wygodnie jest operować językiem dziur:*

$$\vec{v}_d = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E_d(\vec{k}_d)$$

$$\hbar \dot{\vec{k}}_d = +e\vec{E}$$

$$E_d(\vec{k}_d) = E(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_d^*}$$

(lub bardziej skomplikowana  
zależność dyspersyjna)

- Często obecne są równocześnie i elektrony w paśmie przewodnictwa i dziury w paśmie walencyjnym. *Trzeba wtedy brać oba pasma pod uwagę.*

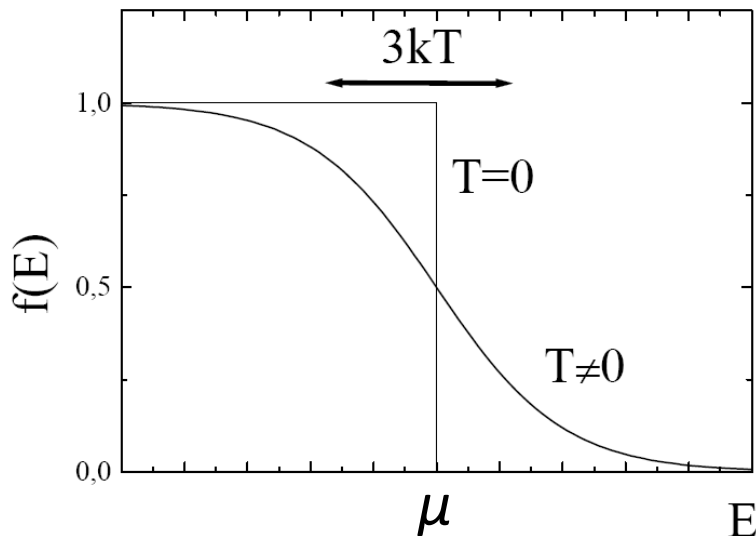
# **STATYSTYKA ELEKTRONÓW W KRYSZTAŁACH W RÓWNOWADZE TERMODYNAMICZNEJ – METALE**

# 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

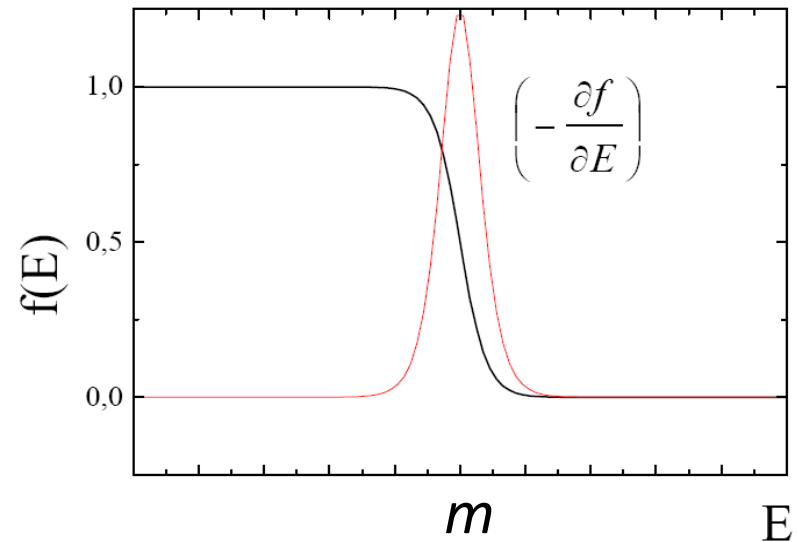
- Pochodna rozkładu Fermiego-Diraca

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

⇒      ***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

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

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  $\eta = \frac{\mu}{kT}$ ):

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

$N_c(T) \equiv$

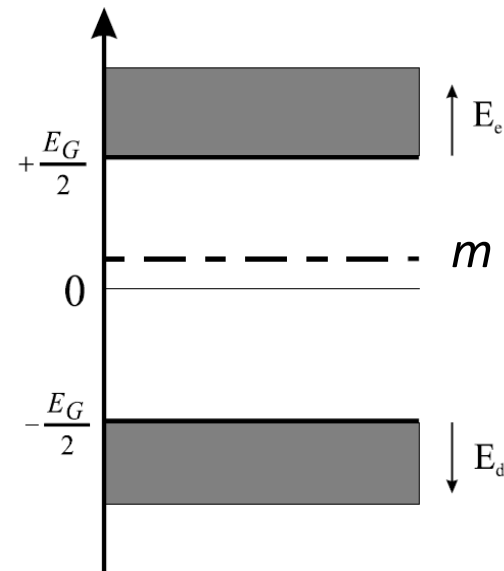
*koncentracja elektronów w funkcji zredukowanego poziomu Fermiego i temperatury*

*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, ZnO, C (diament)

# Statystyka elektronów – półprzewodnik niezdegenerowany i izolator

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

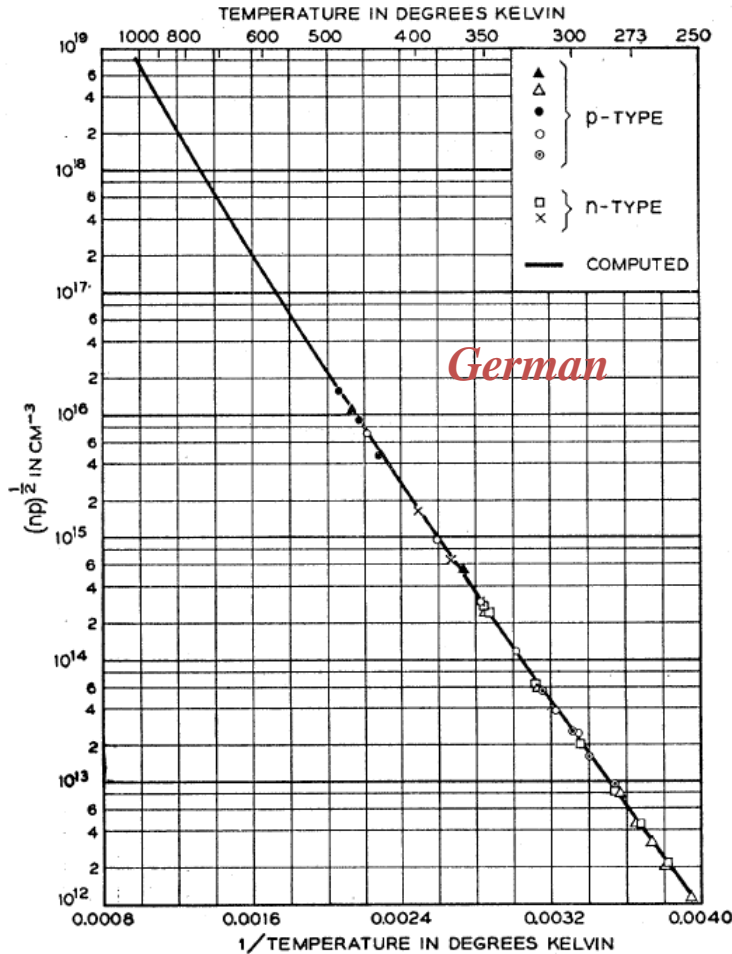


FIG. 4. Square root of the product of electron and hole concentration vs reciprocal temperature.

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  $\text{A}_{\text{III}}\text{B}_{\text{VI}}$  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 $\Gamma$

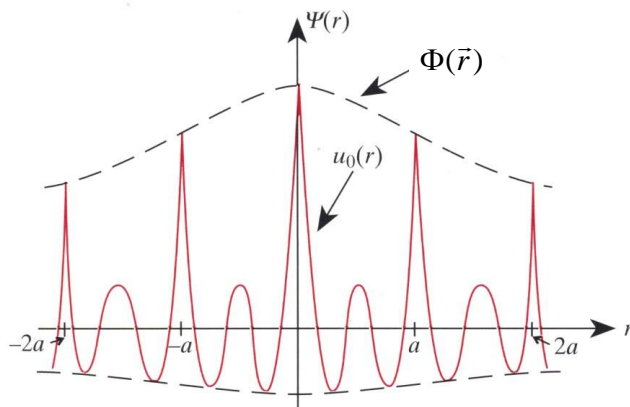
- Rozwiązanie jak dla „przeskalowanego” atomu wodoru.  
Energie stanów związanych:

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

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:

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

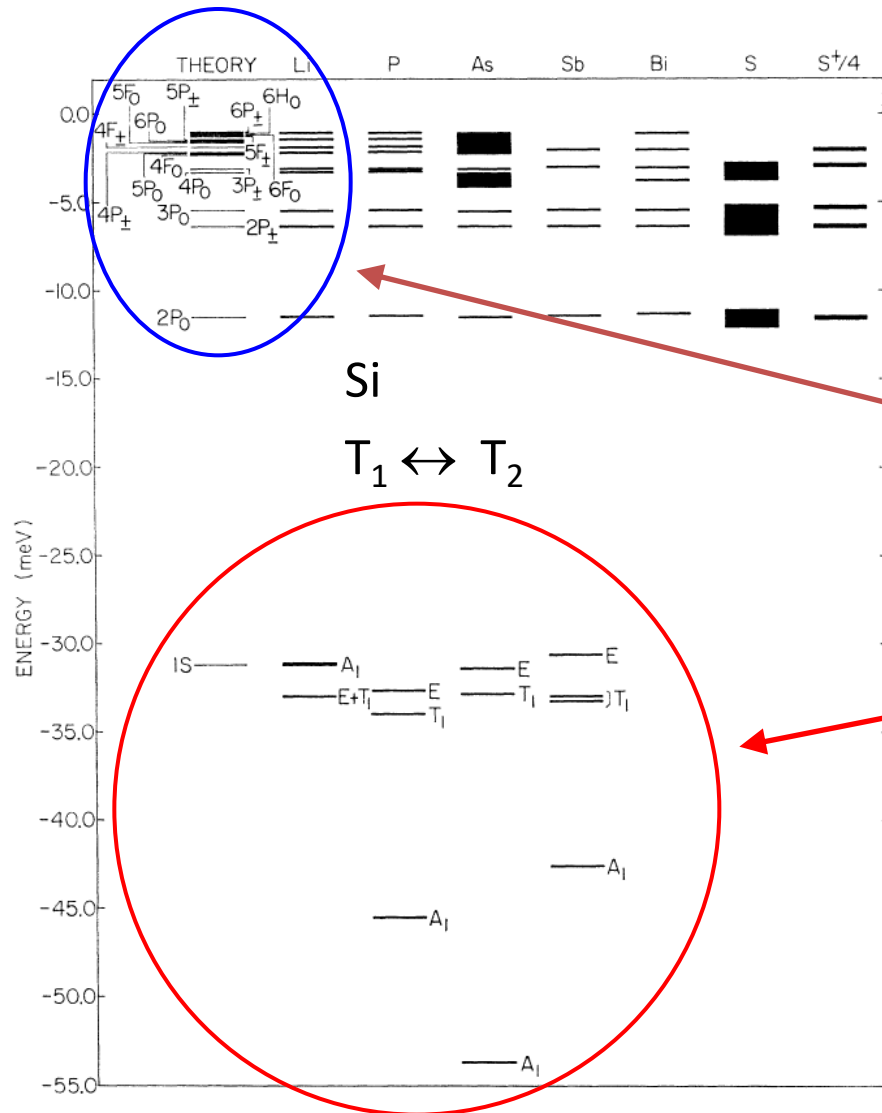
Symetria hamiltonianu – walcowa  $\Rightarrow$  będzie częściowo zniesiona degeneracja stanów wodoropodobnych !!!

- 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  $\Gamma$
- 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)

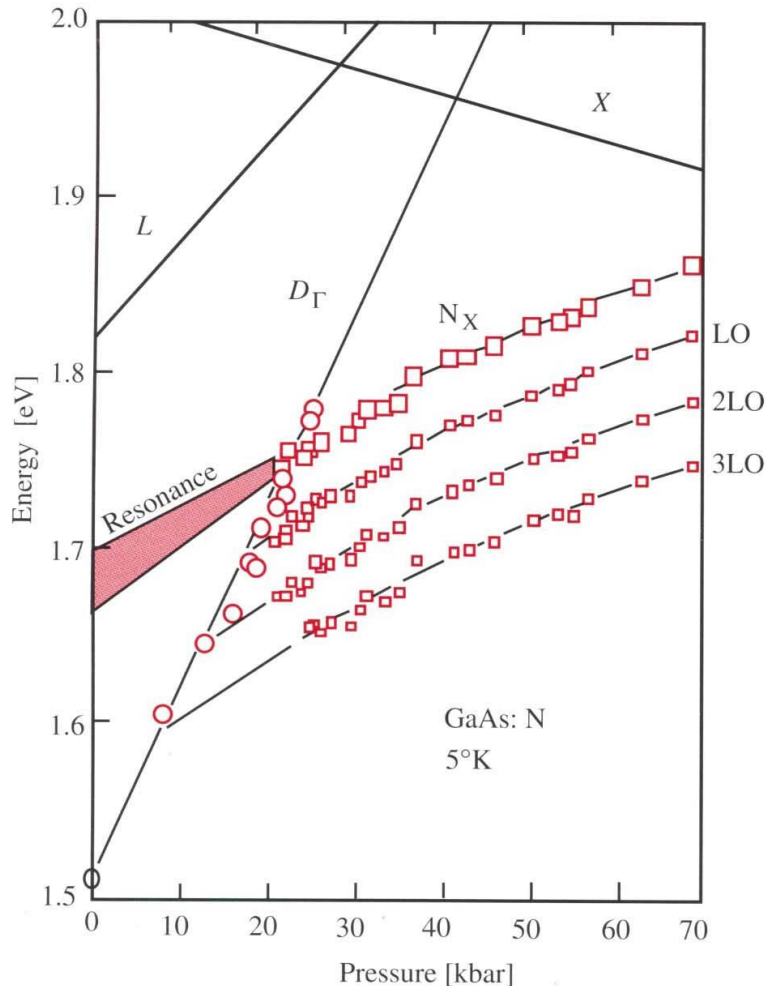
A. Baldereschi, N.O. Lipari, *Physical Review B* **8**, 2697 (1973)

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)

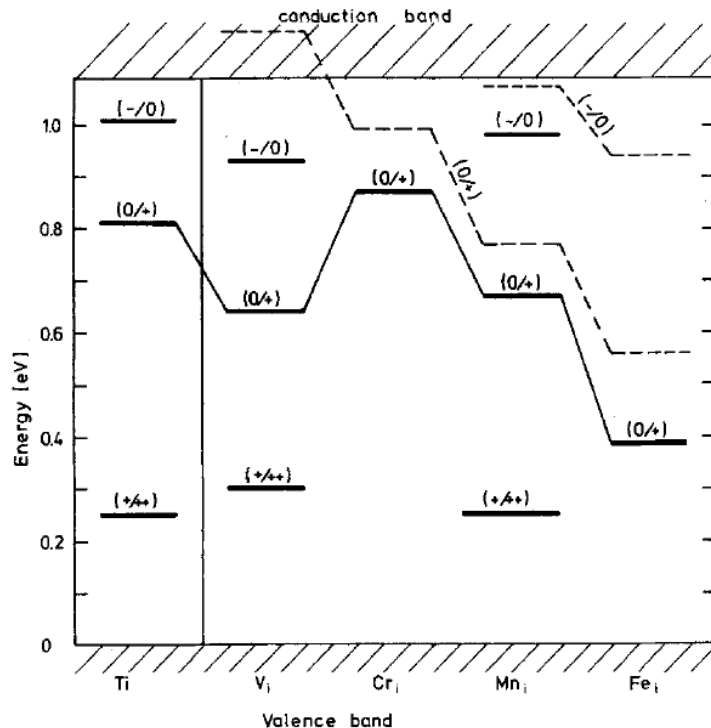


Fig. 15. Energy levels of interstitial 3d metals in silicon (full lines), see Table 3, compared with the results of  $X_\alpha$  calculations of DeLeo et al. [15] (broken lines)

Domieszki międzywęzłowe metali przejściowych (TM) w krzemie:

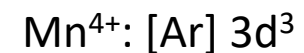
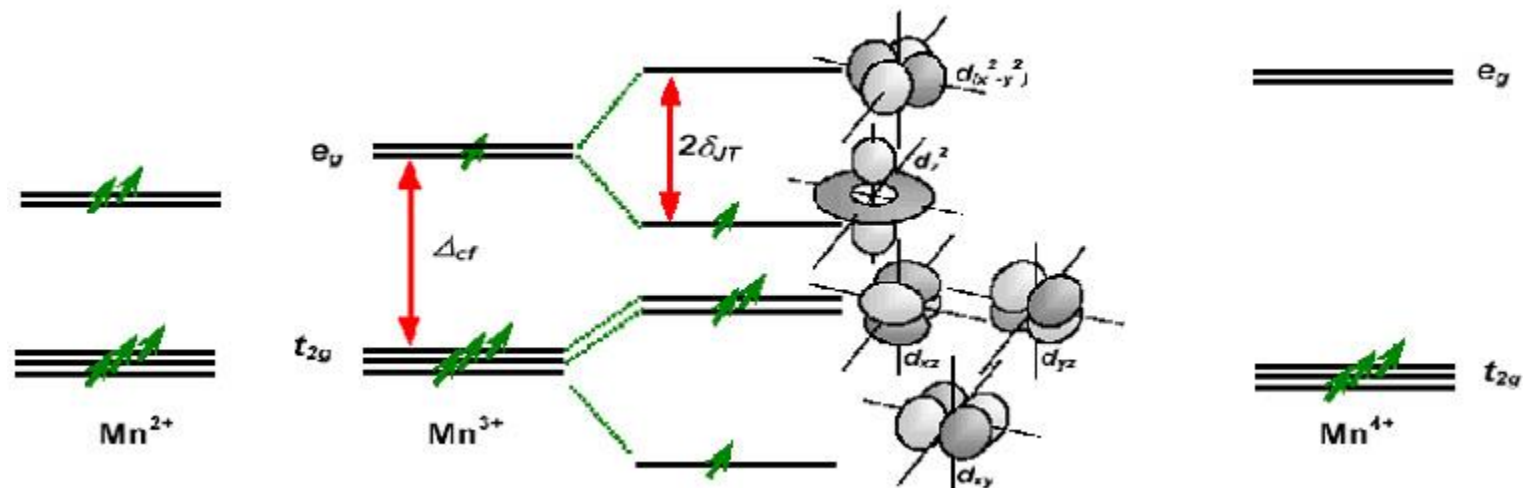
- poziomy akceptorowe i donorowe
- podobne energie poziomów dla różnych TMs

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*)

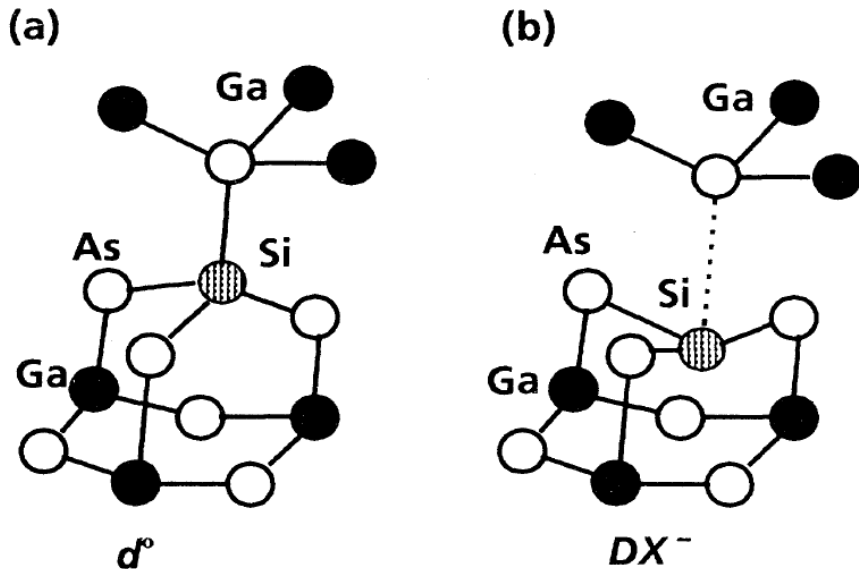
**Encyclopedia Britannica:** According to the Jahn-Teller theorem, any molecule or complex ion in an electronically degenerate state will be unstable relative to a configuration of lower symmetry in which the degeneracy is absent.





# 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

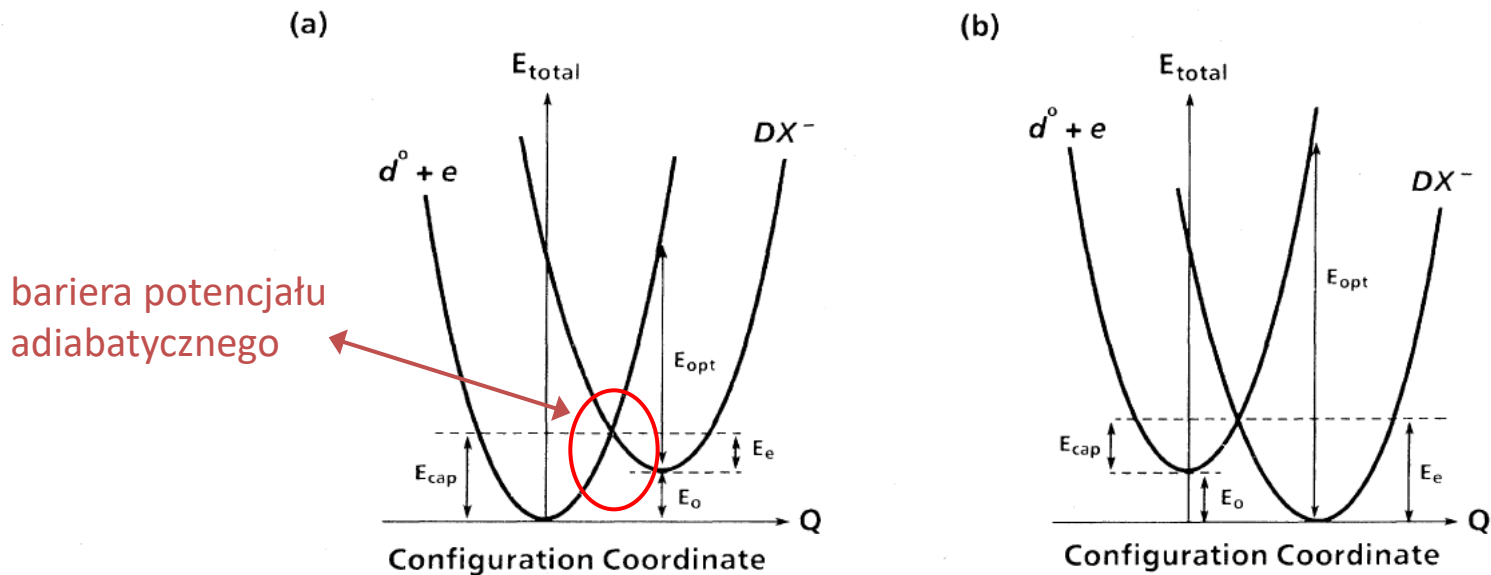


FIG. 1. Configuration-coordinate diagrams for  $DX$  centers in GaAs and typical  $Al_xGa_{1-x}As$  alloys are shown in (a) and (b), respectively. The  $DX$  center is a metastable resonance in GaAs and has a higher energy than a shallow donor state ( $d^0$ ). For  $Al_xGa_{1-x}As$  alloys characterized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

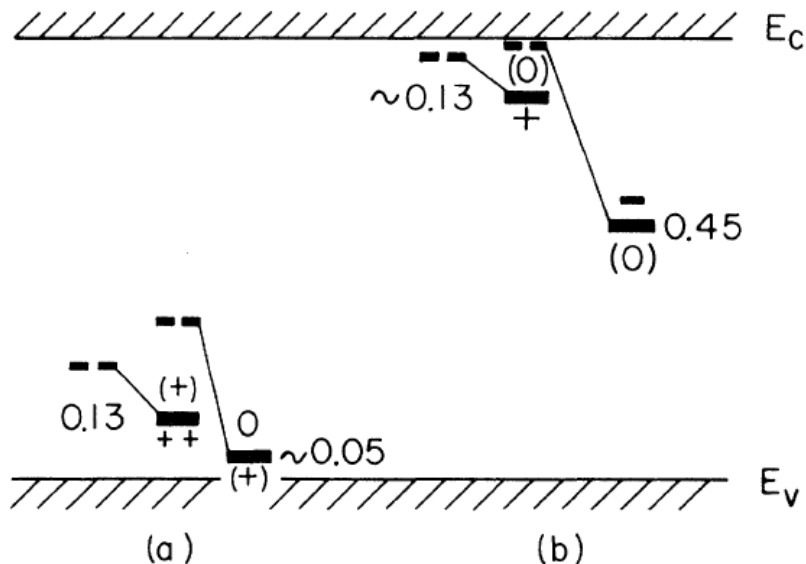


FIG. 1. (a) Suggested level positions for the isolated vacancy. Greater Jahn-Teller relaxation for the  $V^0$  state causes a level inversion with the first donor state (0/+) below the second (+/++). (b) Suggested level positions for interstitial boron. Change of lattice configuration as the charge state 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