

# „Fizyka materii skondensowanej i struktur półprzewodnikowych” (1101-4FS22)

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego  
Instytut Fizyki Doświadczalnej  
Wydział Fizyki  
Uniwersytet Warszawski

# Płytki donor stowarzyszony ze sferycznym pasmem z punktu $\Gamma$

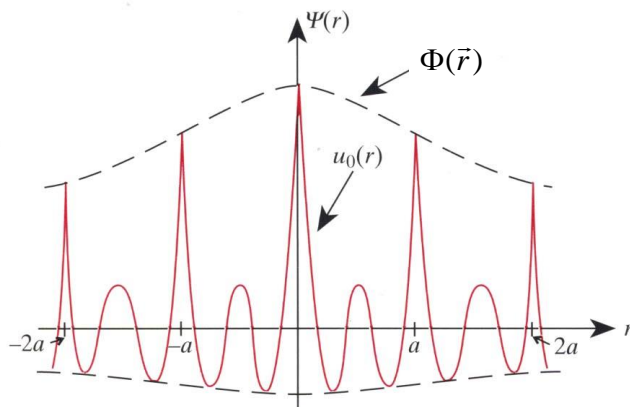
- Rozwiązanie jak dla „przeskalowanego” atomu wodoru.  
Energie stanów związanych:

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

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 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:

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

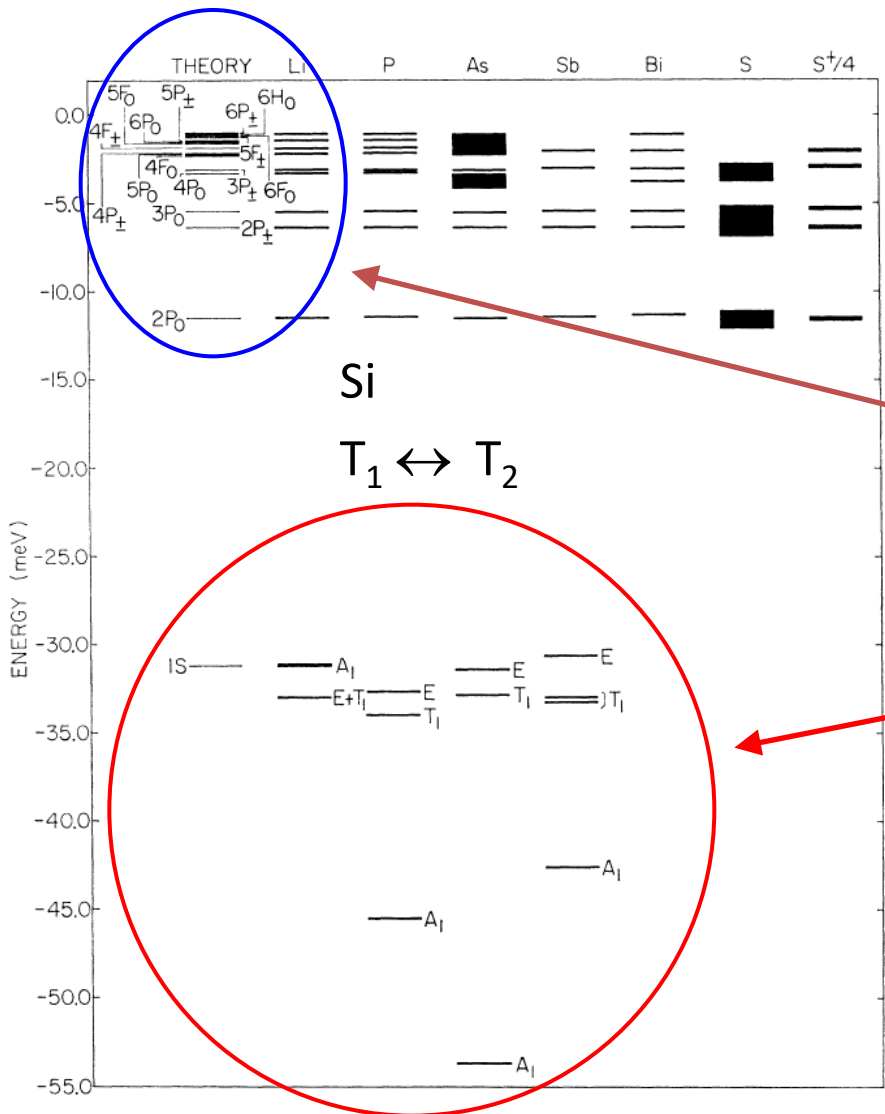
Symetria hamiltonianu – walcowa  $\Rightarrow$  będzie częściowo zniesiona degeneracja stanów wodoropodobnych !!!

- 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)

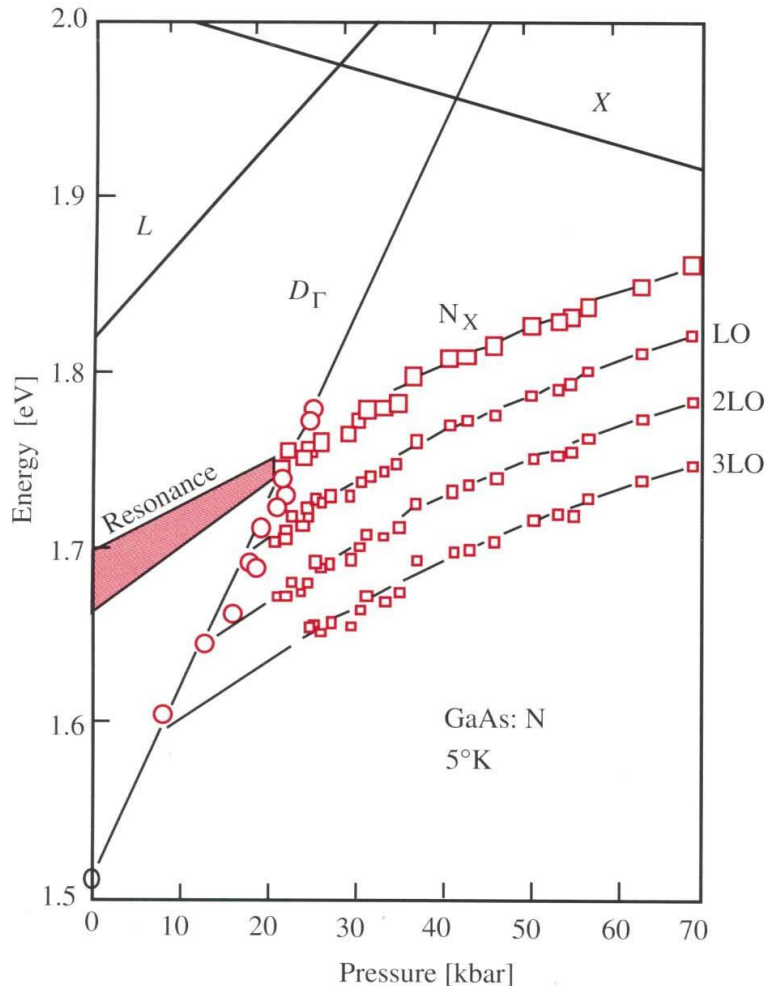
A. Baldereschi, N.O. Lipari, *Physical Review B* **8**, 2697 (1973)

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)

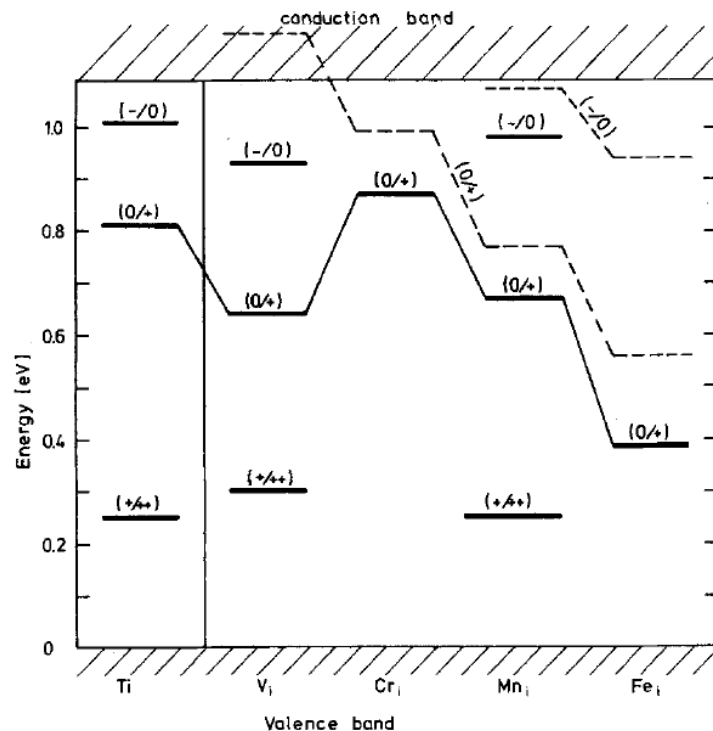


Fig. 15. Energy levels of interstitial 3d metals in silicon (full lines), see Table 3, compared with the results of  $X_{\alpha}$  calculations of DeLeo et al. [15] (broken lines)

Domieszki międzywęzłowe metali przejściowych (TM) w krzemie:

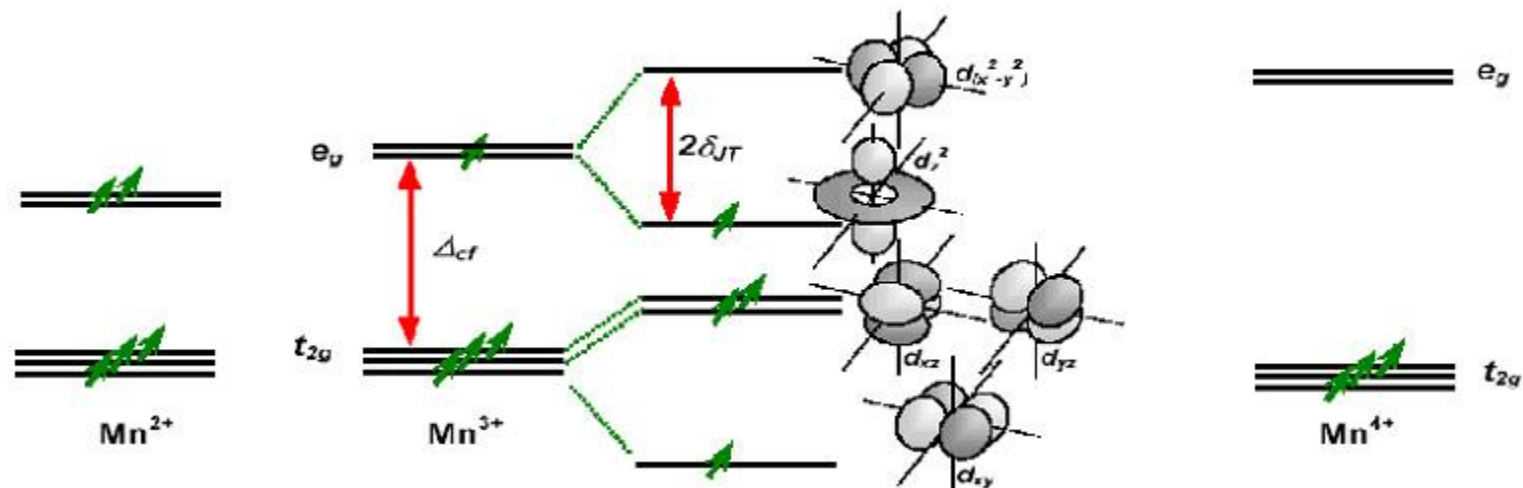
- poziomy akceptorowe i donorowe
- podobne energie poziomów dla różnych TMs

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 domieszkkowe

5. 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

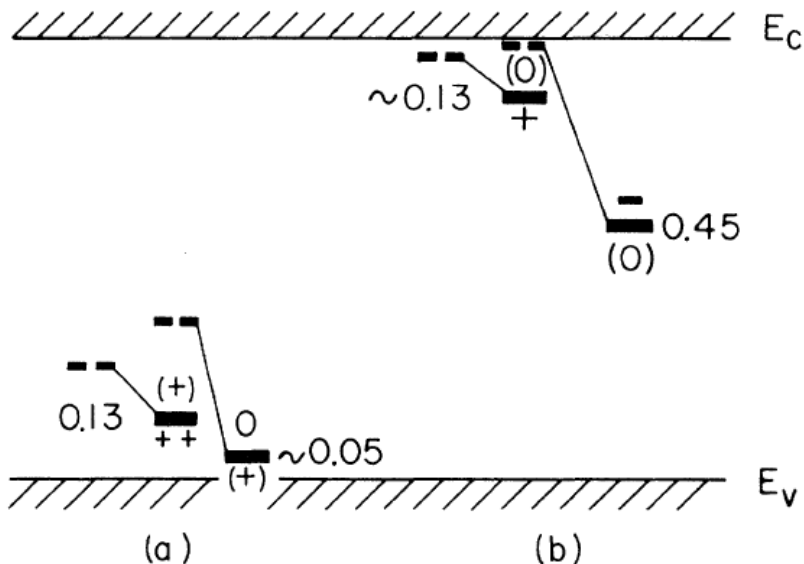


FIG. 1. (a) Suggested level positions for the isolated vacancy. Greater Jahn-Teller relaxation for the  $V^0$  state causes a level inversion with the first donor state  $(0/+)$  below the second  $(+/++)$ . (b) Suggested level positions for interstitial boron. Change of lattice configuration as the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

# **OBSADZENIE STANÓW DOMIESZKOWYCH W STANIE RÓWNOWAGI TERMODYNAMICZNEJ**

# Obsadzenie poziomów domieszkowych

„Obsadzanie” stanów (nie tylko zlokalizowanych – domieszek czy defektów, ale także stanów pasmowych) elektronami oznacza **wymianę cząstek (elektronów) pomiędzy rezerwuarem i rozważanym podukładem**.



**wielki zespół kanoniczny** (podukład wymienia cząstki i energię z otoczeniem)



**Prawdopodobieństwo termodynamiczne** (nieunormowane) znalezienia podukładu w stanie  $j$ , w którym znajduje się  $n_j$  cząstek (elektronów) i w którym energia podukładu wynosi  $E_j$  (jest to całkowita energia, obejmująca wszystkie  $n_j$  cząstek):

$$P_j = e^{-\beta(E_j - n_j \mu)} \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad \mu - \text{potencjał chemiczny}$$

**Suma statystyczna:**

$$Z = \sum_j P_j = \sum_j e^{-\beta(E_j - n_j \mu)}$$

# Obsadzenie poziomów domieszkowych

*Średnie statystyczne:*

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_j A_j e^{-\beta(E_j - n_j \mu)}}{\sum_j e^{-\beta(E_j - n_j \mu)}}$$

**Przykład 1** – elektron swobodny obsadzający (lub nie)  
jednoelektronowy stan o danym  $k$  i danym spinie:

możliwe 2 stany podukładu:

$$n_0 = 0; E_0 = 0$$

$$n_1 = 1; E_1 = E$$

średnia liczba cząstek podukładu:

$$\langle n \rangle =$$

# Obsadzenie poziomów domieszkowych

Przykład 2 – obsadzanie przez elektrony swobodne stanu elektronowego o danym  $k$  (spin dowolny):

możliwe 4 stany podukładu:

$$n_0 = 0; E_0 = 0$$

$$n_1 = 1; E_1 = E \text{ (spin } \uparrow)$$

$$n_2 = 1; E_2 = E \text{ (spin } \downarrow)$$

$$n_3 = 2; E_3 = 2E \text{ (spiny } \uparrow \text{ i } \downarrow)$$

średnia liczba cząstek podukładu:

$$\langle n \rangle = \cdot$$

# Obsadzenie poziomów domieszkowych

## Poziomy domieszkowe/defektowe

stosunek prawdopodobieństw znalezienia domieszki/defektu z  $n+1$  elektronami i z  $n$  elektronami:

$$\frac{p_{n+1}}{p_n} = \frac{N_{n+1}}{N_n} = \frac{\sum_{j: n_j = n+1} e^{-\beta[E_j - (n+1)\mu]}}{\sum_{k: n_k = n} e^{-\beta[E_k - n\mu]}} = \frac{g_{n+1}}{g_n} \cdot e^{-\beta[(E_{n+1} - E_n) - \mu]}$$

$$\frac{p_{n+1}}{p_n} = \frac{N_{n+1}}{N_n} = \frac{g_{n+1}}{g_n} \cdot e^{-\beta[E^{n+1/n} - \mu]}$$

$$\sum_n N_n = N$$

zapełnianie kolejnych poziomów domieszkowych przy podnoszeniu poziomu Fermiego

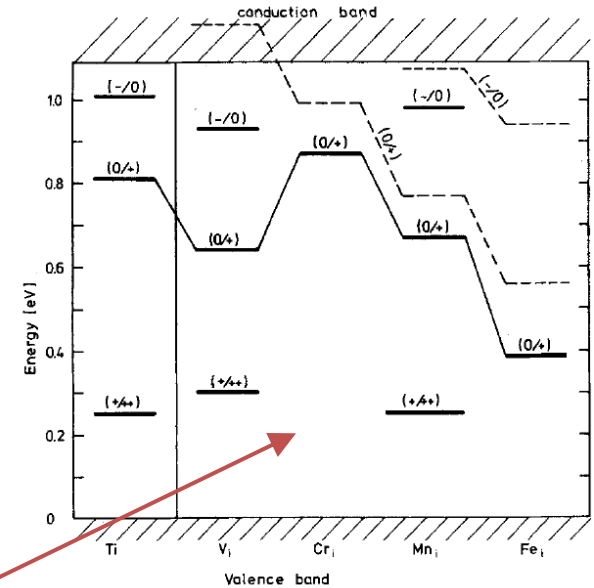


Fig. 15. Energy levels of interstitial 3d metals in silicon (full lines), see Table 3, compared with the results of  $X_z$  calculations of DeLeo et al. [15] (broken lines)

$N$  – koncentracja domieszek

$E_{n+1}$  i  $E_n$  – **najniższe** spośród wszystkich energii  $E_j$  podukładu odpowiednio z  $n+1$  i  $n$  elektronami



# Obsadzenie poziomów domieszkowych

$E^{n+1/n}$  – tzw. *energia poziomu domieszkowego/defektowego* „numerowana”  
liczbami obsadzających go elektronów (stanami ładunkowymi)  $n+1$  i  $n$

$g_{n+1}$  i  $g_n$  – tzw. *degeneracje stanów podukładu z  $n+1$  i  $n$  elektronami*

*Degeneracje  $g_{n+1}$  i  $g_n$  uwzględniają możliwość występowania wielu różnych stanów podukładu odpowiadających tej samej liczbie cząstek (w tym stanów wzbudzonych):*

$$g_n = \alpha_{n,0} + \sum_{i=1,2,\dots} \alpha_{n,i} e^{-\beta \varepsilon_{n,i}}$$

$\alpha_{n,0}$  i  $\alpha_{n,i}$  są degeneracjami odpowiednio stanu podstawowego podukładu z  $n$  elektronami oraz stanów wzbudzonych z energiami wyższymi od stanu podstawowego o  $\varepsilon_{n,i}$  (energie wzbudzeń)

*Tak definiowane degeneracje  $g_n$  na ogół zależą od temperatury*

# Obsadzenie poziomów domieszkowych

**Przykład** – prosty donor (pomijamy stany wzbudzone):

- stan ładunkowy (+) realizowany na 1 sposób:  $g_+ = 1$
- stan ładunkowy (0) realizowany na 2 sposoby (spin  $\uparrow$  lub  $\downarrow$ ):  $g_0 = 2$
- energia poziomu donorowego  $E^{0/+} = E_d$
- koncentracja donorów  $N_d$

$$\frac{p_0}{p_+} = \frac{g_0}{g_+} \cdot e^{-\beta(E_d - \mu)} \quad p_+ + p_0 = 1$$

⇓

$$p_0 = \langle n \rangle = \frac{1}{1 + \frac{g_+}{g_0} \cdot e^{\beta(E_d - \mu)}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \cdot e^{\beta(E_d - \mu)}}$$

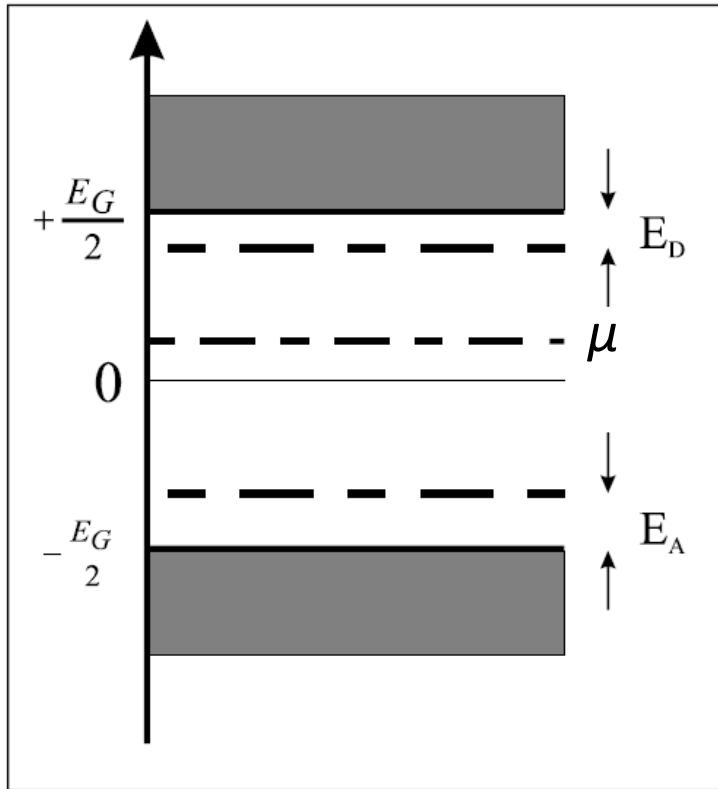
*prawdopodobieństwo  
obsadzenia stanu  
donorowego*

$$n_d = \frac{N_d}{1 + \frac{1}{2} \cdot e^{\beta(E_d - \mu)}}$$

*koncentracja obsadzonych donorów  
(donorów neutralnych)*

# Obsadzenie poziomów domieszkowych

Równanie neutralności kryształu – przykład: koncentracja nośników w niezdegenerowanym półprzewodniku niesamoistnym



$N_D$  – koncentracja donorów

$N_A$  – koncentracja akceptorów

$N_D^0$  – koncentracja neutralnych donorów

$N_A^0$  – koncentracja neutralnych akceptorów

$n$  – koncentracja elektronów w paśmie przewodnictwa

$p$  – koncentracja dziur w paśmie walencyjnym

***Równanie neutralności kryształu  
(bilans ładunków ujemnych i dodatnich):***

$$n + (N_A - N_A^0) = p + (N_D - N_D^0)$$

# Obsadzenie poziomów domieszkowych

- Jeśli zarówno donory jak i akceptory są płytkie, a gaz elektronowy i dziurowy nie jest zdegenerowany, to:

$$E_D - \mu \gg kT \quad \mu - E_A \gg kT$$

$$N_D^0 \ll N_D \quad N_A^0 \ll N_A$$

– **praktycznie wszystkie domieszki są zjonizowane**

$$\begin{cases} \Delta n = n - p \approx N_D - N_A \\ n \cdot p = n_s^2 \end{cases} \Rightarrow$$

$$n = \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{(\Delta n)^2 + 4n_s^2} + \Delta n \right\}$$

$$p = \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{(\Delta n)^2 + 4n_s^2} - \Delta n \right\}$$

- Jeśli  $\Delta n > 0$  (półprzewodnik typu n – dla typu p rozważania są symetryczne) i  $\Delta n \gg n_s$ , (w  $T=300\text{K}$ :  $n_s(\text{Ge}) < 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n_s(\text{Si}) < 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n_s(\text{GaAs}) < 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ):

$$n \approx N_D - N_A$$

$$p \approx \frac{n_s^2}{N_D - N_A} = \frac{N_C(T) \cdot N_V(T)}{N_D - N_A} \cdot e^{-\frac{E_G}{kT}}$$

koncentracja nośników większościowych określona przez efektywną koncentrację domieszek, koncentracja nośników mniejszościowych może być bardzo mała (przykład – Si)

# Obsadzenie poziomów domieszkowych

## Pojęcie kompensacji

- półprzewodniki kompensowane – zawierające zarówno donory jak i akceptory
- w odpowiednio wysokich temperaturach koncentracja nośników większościowych dana przez efektywną koncentrację domieszek  $|N_D - N_A|$
- koncentracja centrów rozpraszających (ładunków):  $N_D + N_A$
- współczynnik kompensacji – stosunek koncentracji domieszek mniejszościowych do większościowych:

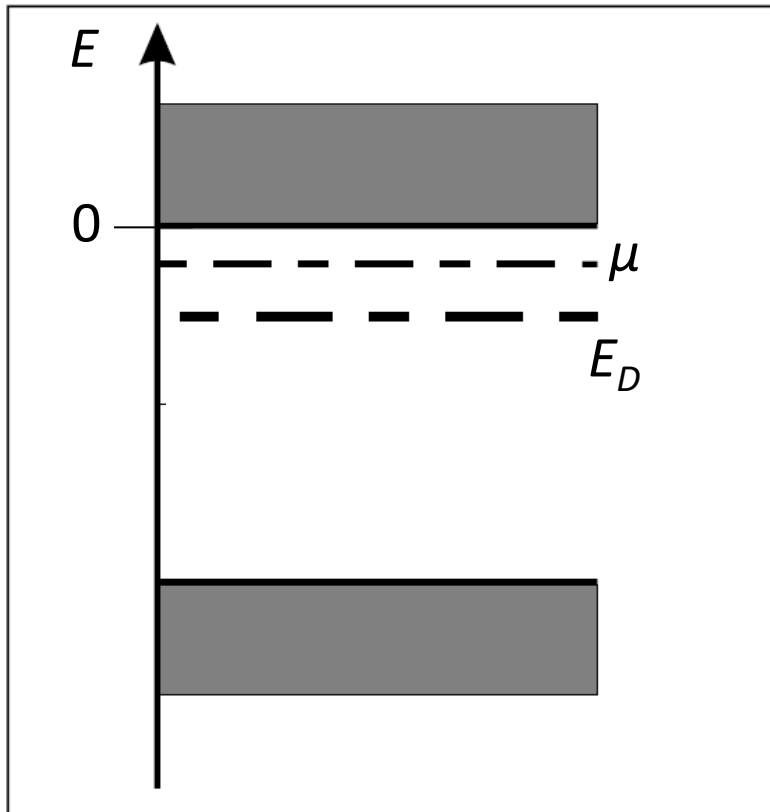
$$k = \frac{N_A}{N_D} \quad \text{– dla typu } n$$

$$k = \frac{N_D}{N_A} \quad \text{– dla typu } p$$

- w półprzewodnikach **silnie kompensowanych** ( $k \approx 1$ ) silne **fluktuacje potencjału elektrostatycznego** pochodzącego od domieszek, **lokalizacja związana z nieporządkiem, efekty perkolacyjne**

# Obsadzenie poziomów domieszkowych

Równanie neutralności kryształu – niska temperatura, obszar jonizacji termicznej domieszek



$N_D$  – koncentracja donorów

$N_A \approx 0$  – koncentracja akceptorów

$N_D^0$  – koncentracja neutralnych donorów

$n$  – koncentracja elektronów w paśmie przewodnictwa

$p \approx 0$  – koncentracja dziur w paśmie walencyjnym

***Równanie neutralności:***

$$n = (N_D - N_D^0)$$

# Obsadzenie poziomów domieszkowych

- teraz znaczna część donorów będzie neutralnych (energie liczone od dna pasma przewodnictwa):

$$N_D - N_D^0 = N_D - \frac{N_D}{1 + \frac{1}{2} \cdot e^{\frac{E_D}{kT} - \frac{\mu}{kT}}} = \frac{N_D}{1 + 2 \cdot e^{-\frac{E_D}{kT} + \frac{\mu}{kT}}} \approx \frac{N_D}{2} \cdot e^{\frac{E_D}{kT} - \frac{\mu}{kT}}$$

- do obliczenia obsadzenia pasma przewodnictwa możemy użyć rozkładu Boltzmann'a:

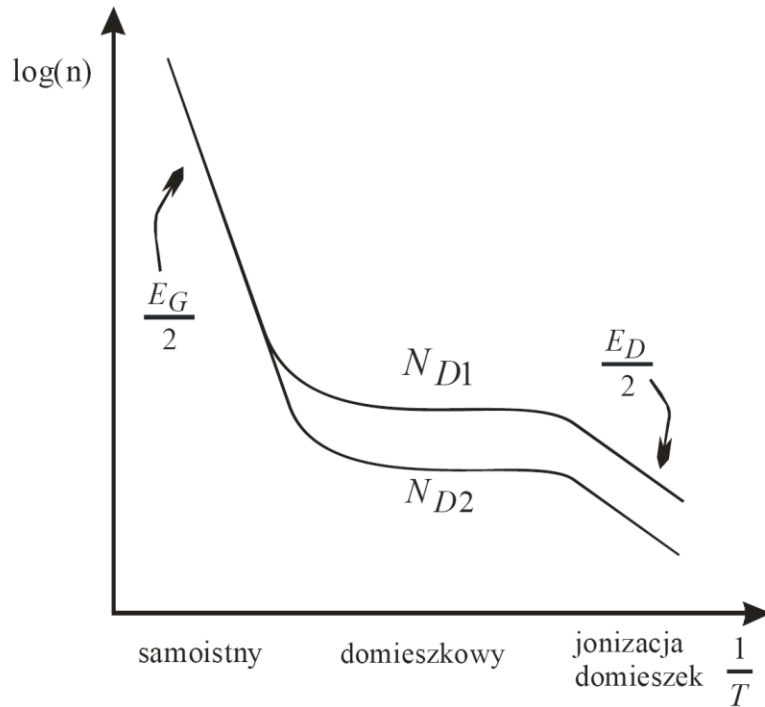
$$n = 2 \left( \frac{m_e^* kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{\mu - E_c}{kT}} = N_C(T) \cdot e^{\frac{\mu}{kT}}$$

co wobec  $n = N_D - N_D^0$  daje:

$$\mu = \frac{E_D}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left( \frac{N_D}{2N_C(T)} \right) \quad - \text{ dla } T \rightarrow 0 \quad \mu \approx E_D/2 \quad (E_D < 0 !!!)$$

$$n(T) = \sqrt{\frac{N_C(T) \cdot N_D}{2}} \cdot e^{\frac{E_D}{2kT}} \quad - \text{ nachylenie zależności } \ln(n) \text{ vs } 1/T \text{ daje } E_D/2$$

# Obsadzenie poziomów domieszkowych



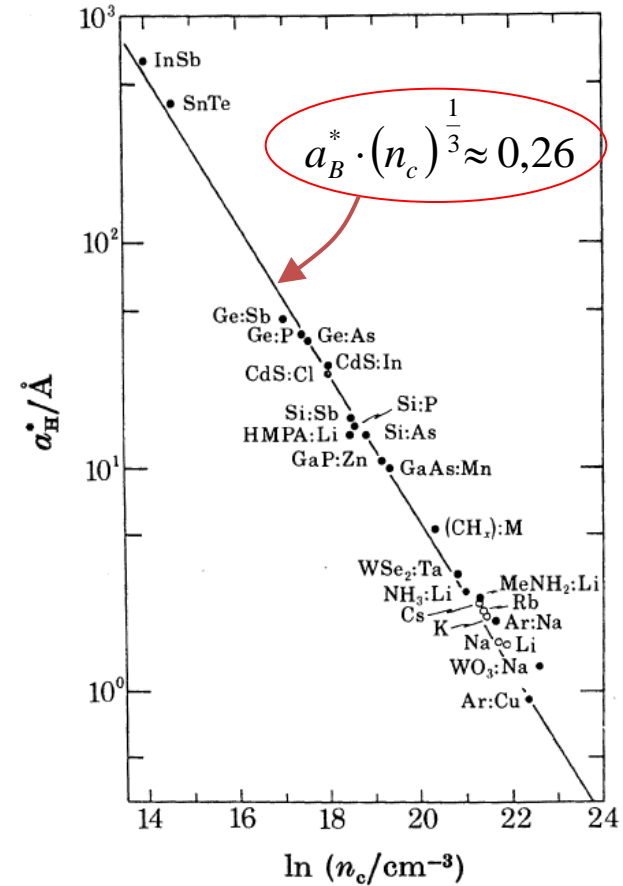
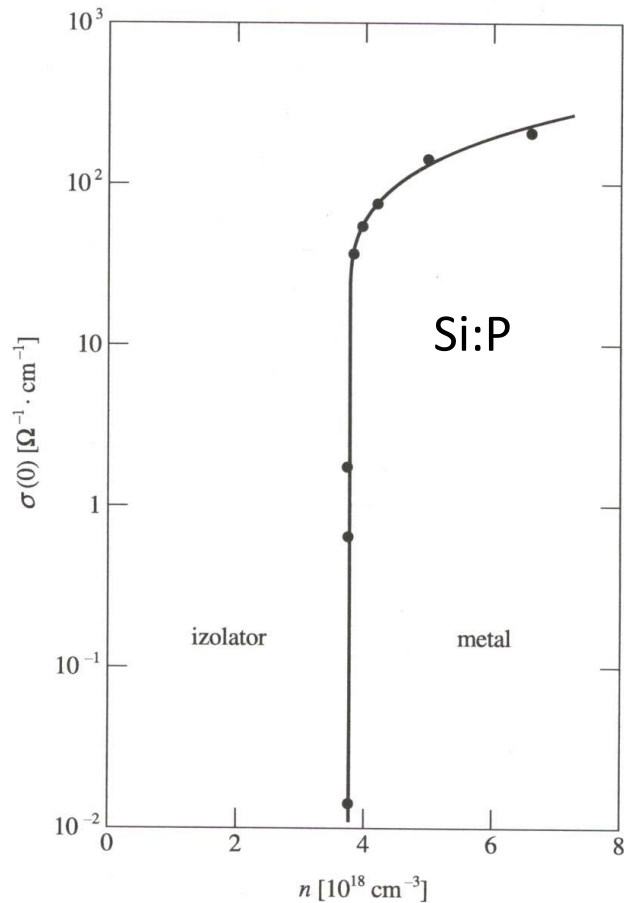
- dla półprzewodników skompensowanych w niskich temperaturach energia aktywacji termicznej wynosi  $E_D$ , a nie  $E_D/2$
- jeśli domieszek jest dużo, tak, że funkcje falowe związanych na nich elektronów się przekrywają – energie jonizacji maleją, tworzą się pasma domieszkowe
- przy koncentracjach domieszek rzędu:

$$a_B^* \cdot (N_D)^{\frac{1}{3}} \approx 0,26$$

zachodzi **przejście fazowe niemetal-metal (tzw. przejście Motta)**



# Obsadzenie poziomów domieszkowych



P.P. Edwards, M.J. Sienko, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2967 (1981)