

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

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

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 Ω 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:

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

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

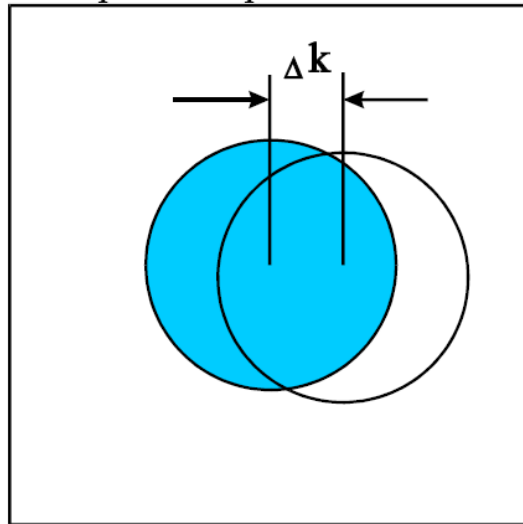
- Stosując otrzymane wzory do $E(\vec{k})$, która jest okresowa w sieci odwrotnej oraz pamiętając, że $E_n^{\uparrow}(\vec{k}) = E_n^{\downarrow}(-\vec{k})$:

$$\begin{aligned}\langle \vec{v} \rangle &= \frac{\rho(\vec{k})}{\hbar} \int_{\vec{k} \in SB} \nabla_k E(\vec{k}) d_3k = 0 & \langle \overline{m}^{-1} \rangle &= \frac{\rho(\vec{k})}{\hbar^2} \int_{\vec{k} \in SB} \nabla_k \nabla_k E(\vec{k}) d_3k = 0 \\ \langle \vec{j} \rangle &= -e \langle \vec{v} \rangle = 0 & \langle \dot{\vec{v}} \rangle &= \frac{d}{dt} \langle \vec{v} \rangle = 0 & \langle \vec{s} \rangle &= 0\end{aligned}$$

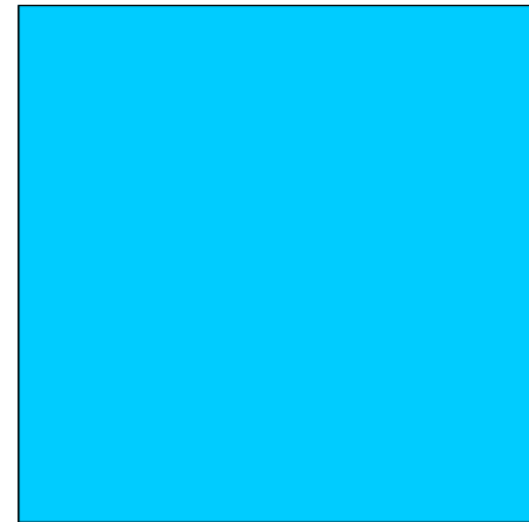
Pasma całkowicie wypełnione

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

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.*

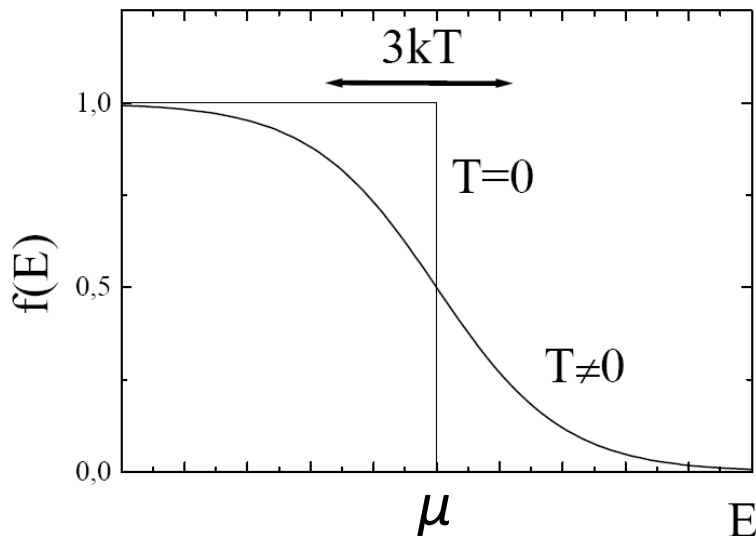
STATYSTYKA ELEKTRONÓW W KRYSZTAŁACH W RÓWNOWADZE TERMODYNAMICZNEJ – METALE

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:

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

μ – 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

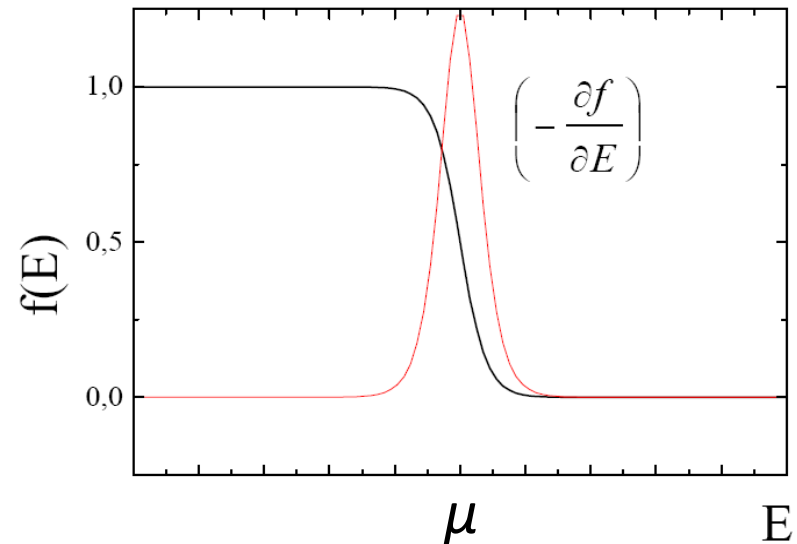
- Pochodna rozkładu Fermiego-Diraca

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

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

2. Całkujemy przez części i rozszerzamy granicę całkowania po energii do ∞ :

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

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 μ 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 Γ 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 $\eta = \frac{\mu}{kT}$):

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

$N_c(T) \equiv$

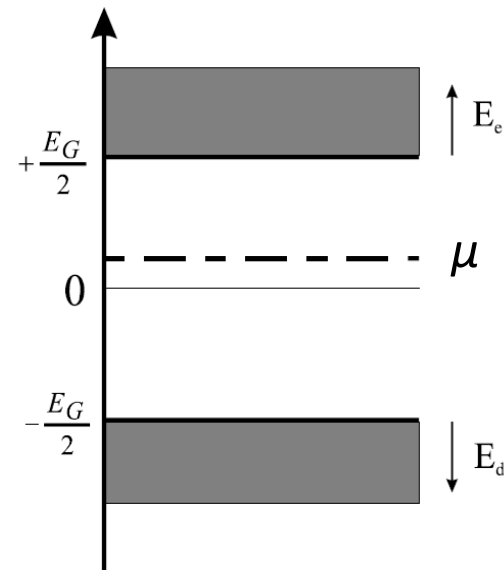
koncentracja elektronów w funkcji zredukowanego poziomu Fermiego i temperatury

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 cm^{-3}	10^{16} cm^{-3}	10^{18} cm^{-3}	InSb PbSe
1eV	-	10^{10} cm^{-3}	10^{17} cm^{-3}	Ge, Si, GaAs
4eV	-	-	10^{11} cm^{-3}	ZnS, SiC, GaN, ZnO, C (diament)

Statystyka elektronów – półprzewodnik niezdegenerowany i izolator

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

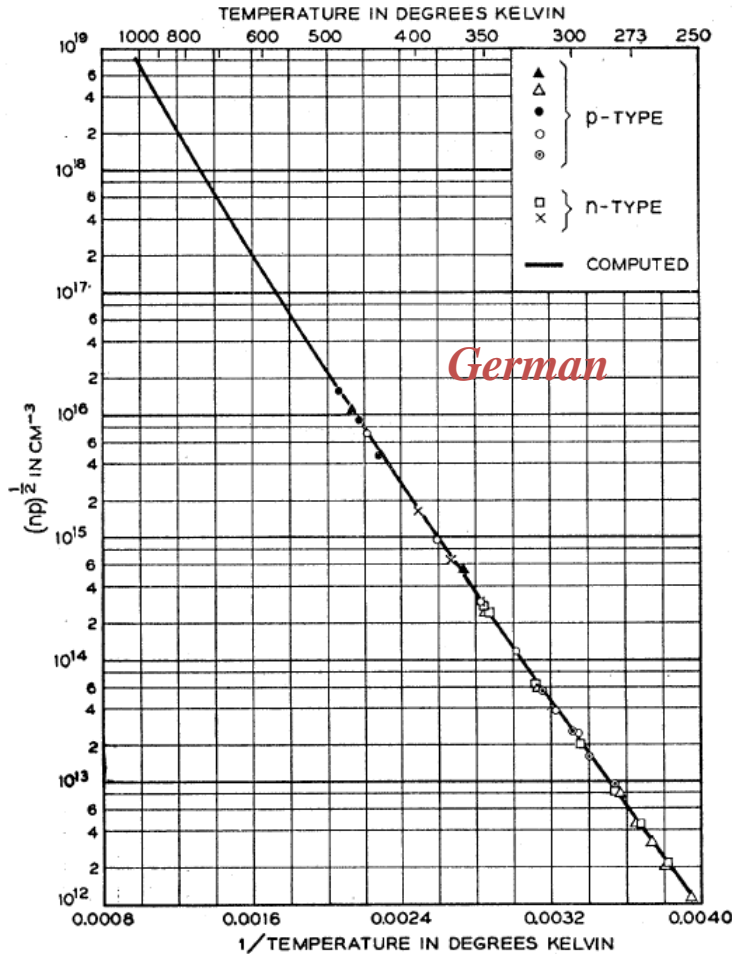


FIG. 4. Square root of the product of electron and hole concentration *vs* reciprocal temperature. F.J. Morin, J.P. Maita, Phys. Rev. **94**, 1525 (1954)

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_{Ga} , V_{As} w GaAs), atomy międzywęzłowe (np. Ga_i), atomy antypodstawieniowe (np. As w miejscu Ga: As_{Ga}), obce atomy podstawieniowe, tzn. domieszki (np. Si_{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. As_{Ga} w GaAs jest podwójnym donorem), akceptory, domieszki izoelektronowe (np. N_{P} w GaP czy C_{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

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 Γ

Stan donorowy stowarzyszony ze sferycznym pasmem przewodnictwa z minimum w punkcie Γ :

- Atom domieszki o wartościowości o jeden większej niż atom podstawiany – np. Si_{Ga} w GaAs
- Potencjał domieszki – głównie kulombowski ekranowany statyczną stałą dielektryczną ϵ_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 Γ

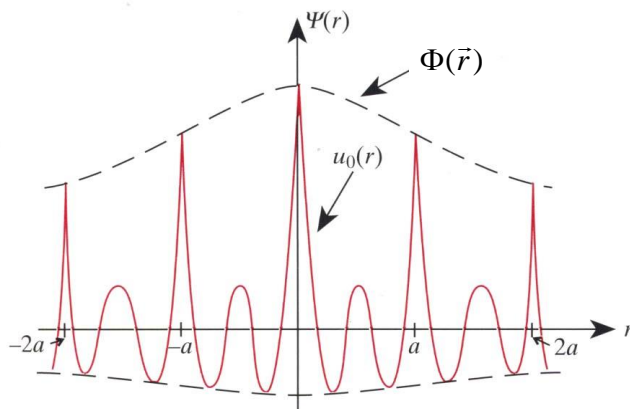
- Rozwiązanie jak dla „przeskalowanego” atomu wodoru.
Energie stanów związanych:

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

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 Γ

- 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:

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

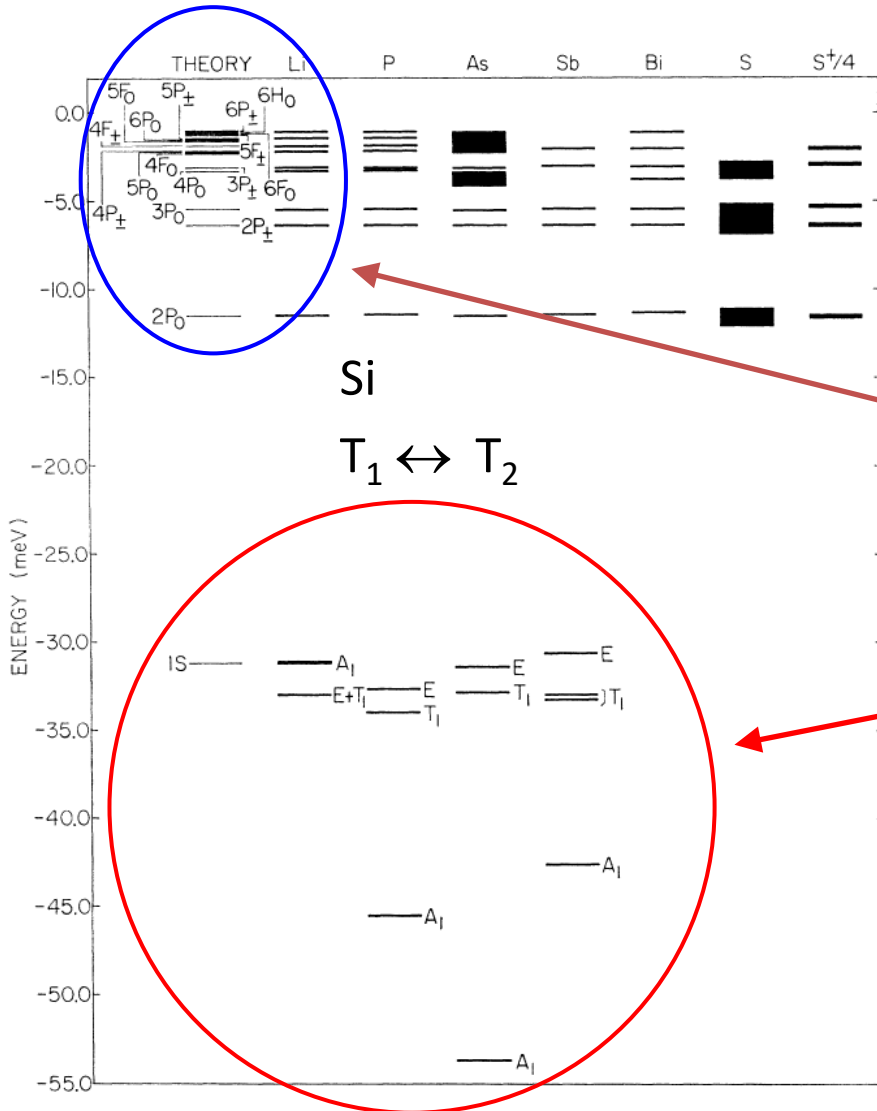
Symetria hamiltonianu – walcowa \Rightarrow będzie częściowo zniesiona degeneracja stanów wodoropodobnych !!!

- 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 kryształach 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 Γ (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 Γ
- 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)

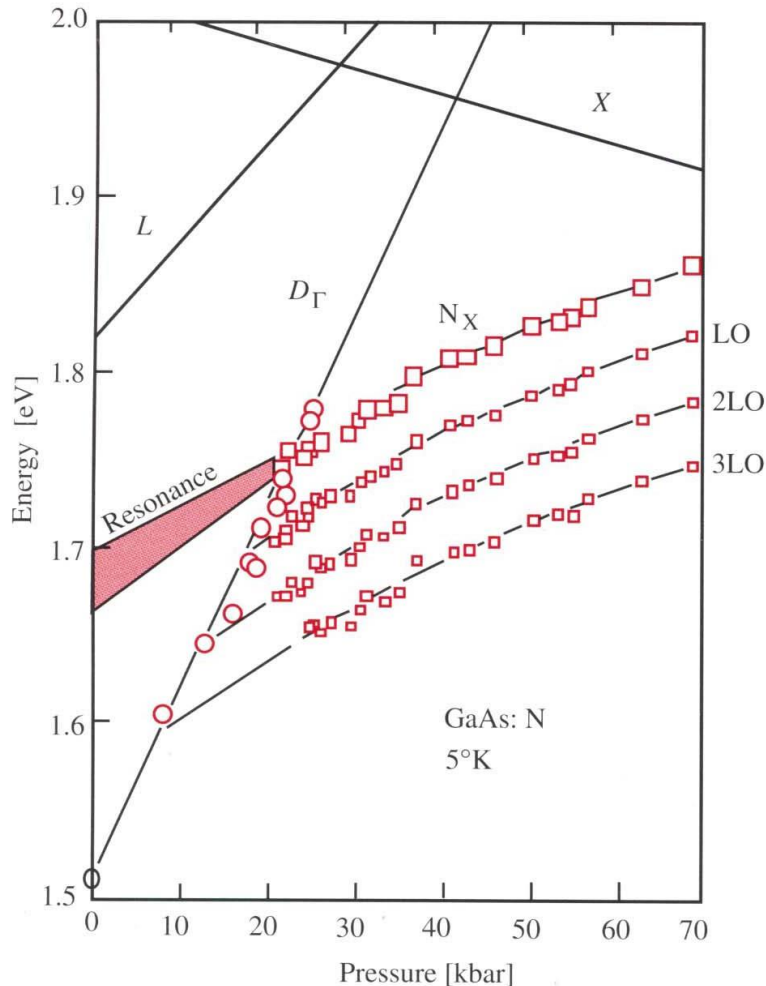
A. Baldereschi, N.O. Lipari, *Physical Review B* **8**, 2697 (1973)

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)

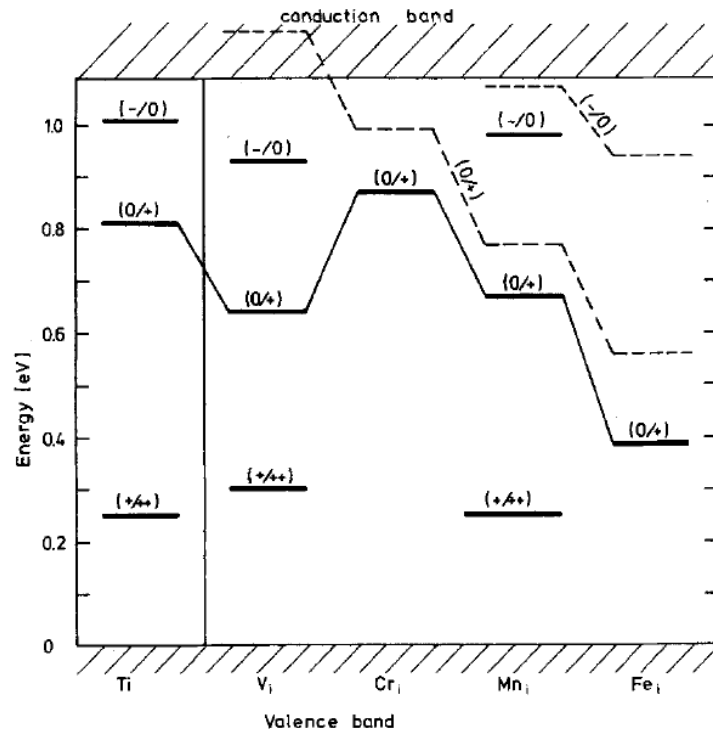


Fig. 15. Energy levels of interstitial 3d metals in silicon (full lines), see Table 3, compared with the results of X_{α} calculations of DeLeo et al. [15] (broken lines)

Domieszki międzywęzłowe metali przejściowych (TM) w krzemie:

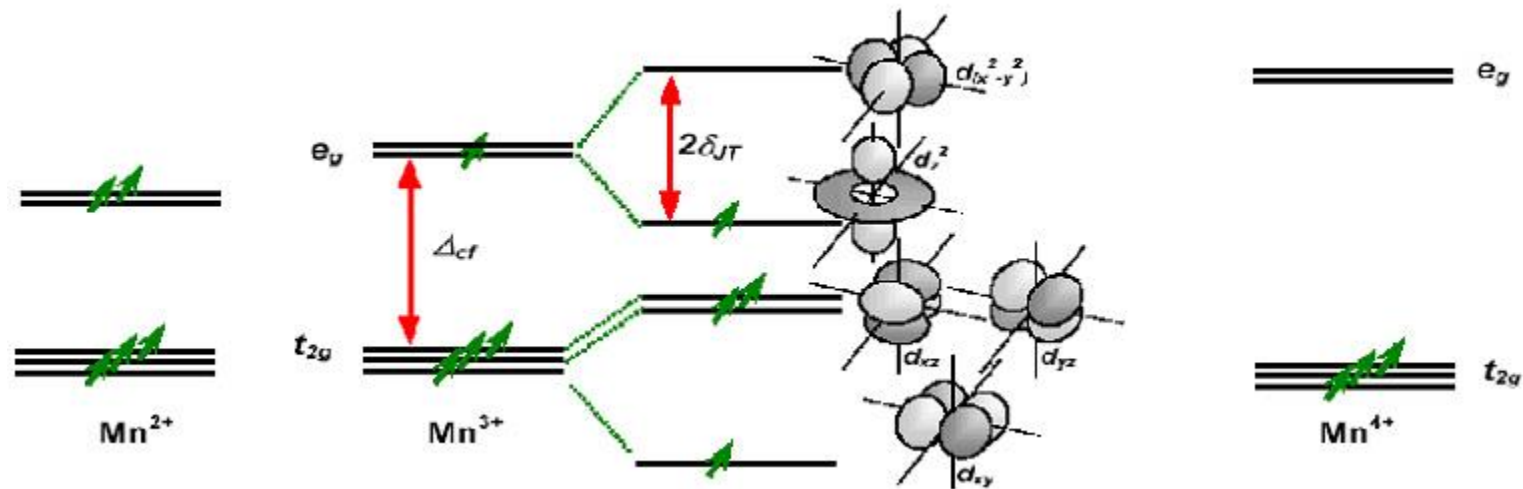
- poziomy akceptorowe i donorowe
- podobne energie poziomów dla różnych TMs

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.



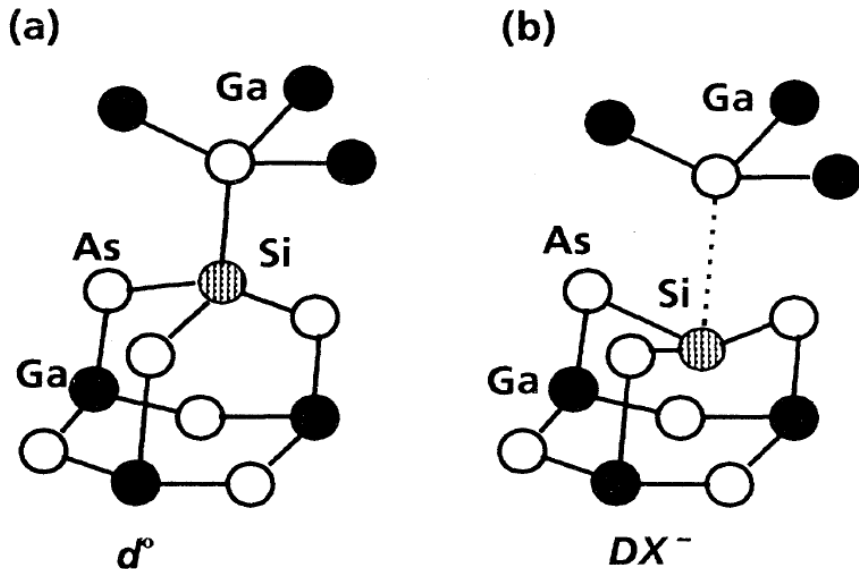
Mn²⁺: [Ar] 3d⁵

Mn³⁺: [Ar] 3d⁴

Mn⁴⁺: [Ar] 3d³

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

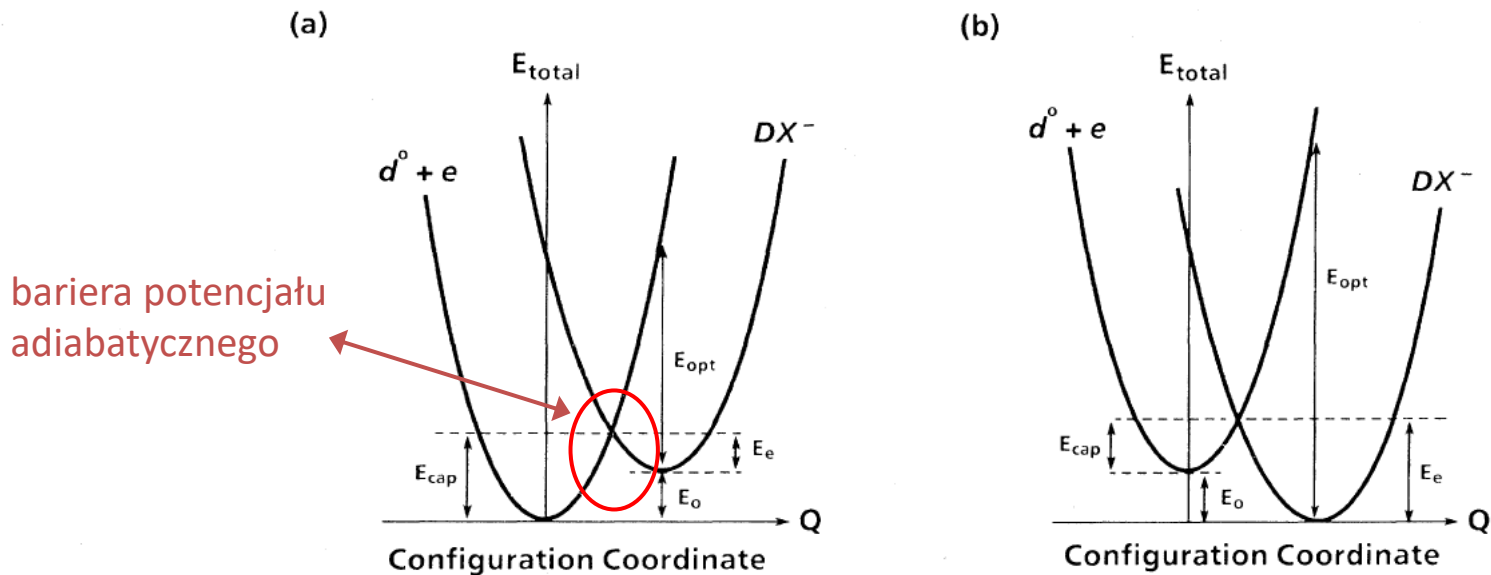


FIG. 1. Configuration-coordinate diagrams for DX centers in GaAs and typical $Al_xGa_{1-x}As$ alloys are shown in (a) and (b), respectively. The DX center is a metastable resonance in GaAs and has a higher energy than a shallow donor state (d^0). For $Al_xGa_{1-x}As$ alloys characterized by $x \geq 0.22$,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

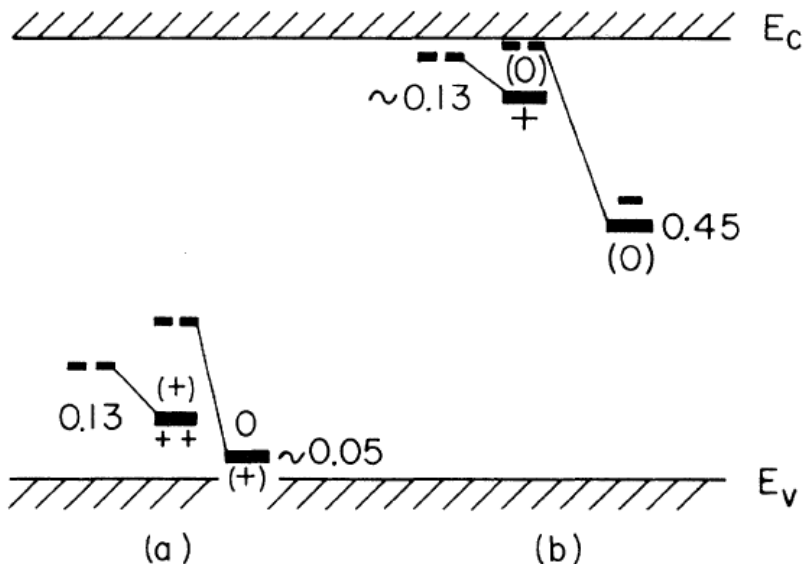


FIG. 1. (a) Suggested level positions for the isolated vacancy. Greater Jahn-Teller relaxation for the V^0 state causes a level inversion with the first donor state $(0/+)$ below the second $(+/++)$. (b) Suggested level positions for interstitial boron. Change of lattice configuration as the charge state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

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

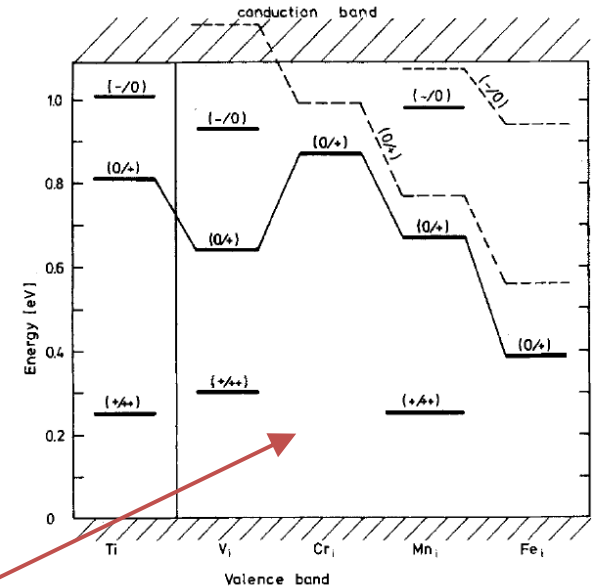


Fig. 15. Energy levels of interstitial 3d metals in silicon (full lines), see Table 3, compared with the results of X_z calculations of DeLeo et al. [15] (broken lines)

N – koncentracja domieszek

E_{n+1} i E_n – **najniższe** spośród wszystkich energii E_j podkładu 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

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

⇓

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

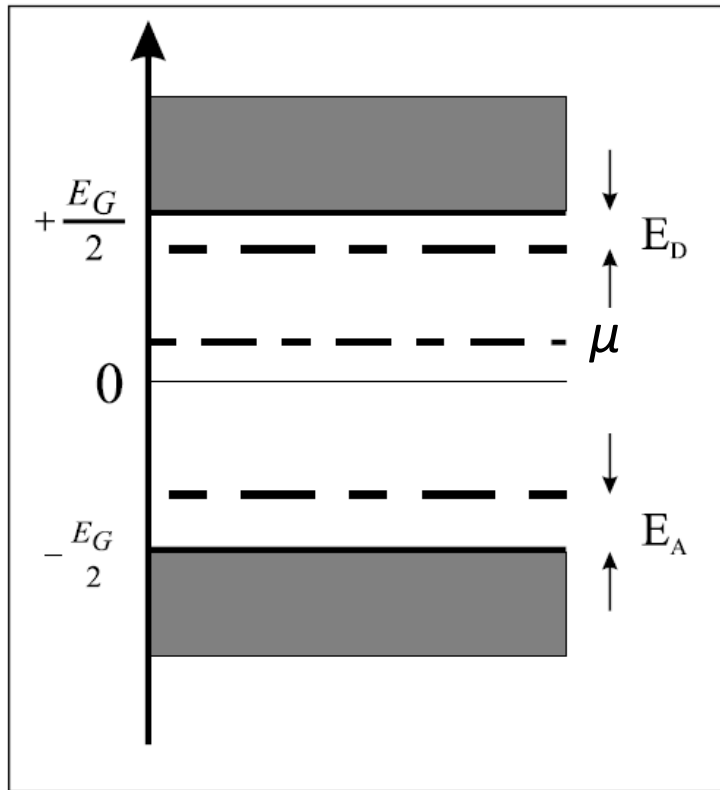
*prawdopodobieństwo
obsadzenia stanu
donorowego*

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

*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:

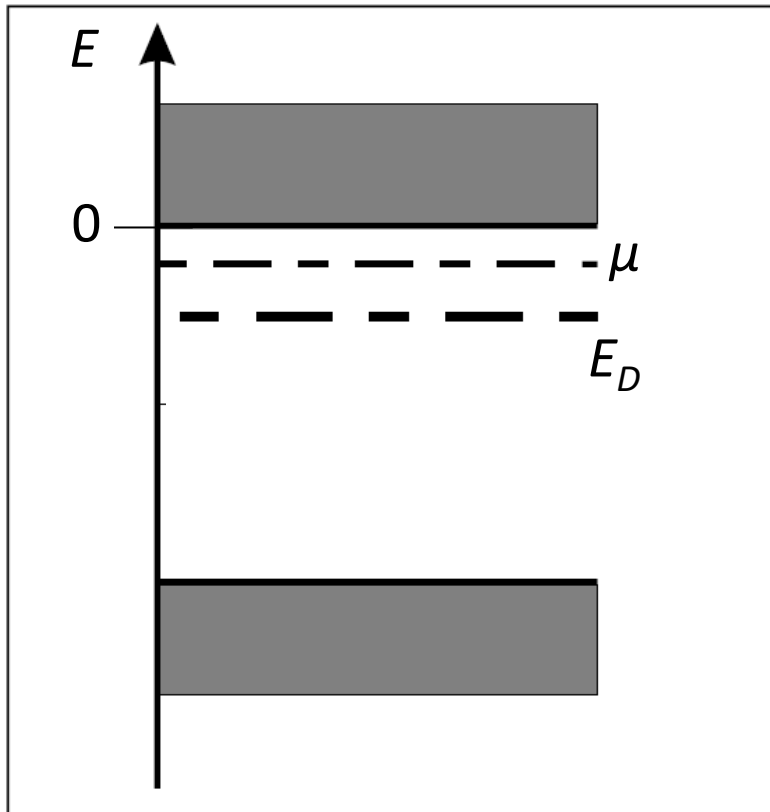
$$k = \frac{N_A}{N_D} \quad \text{– dla typu } n$$

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

- 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):

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

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

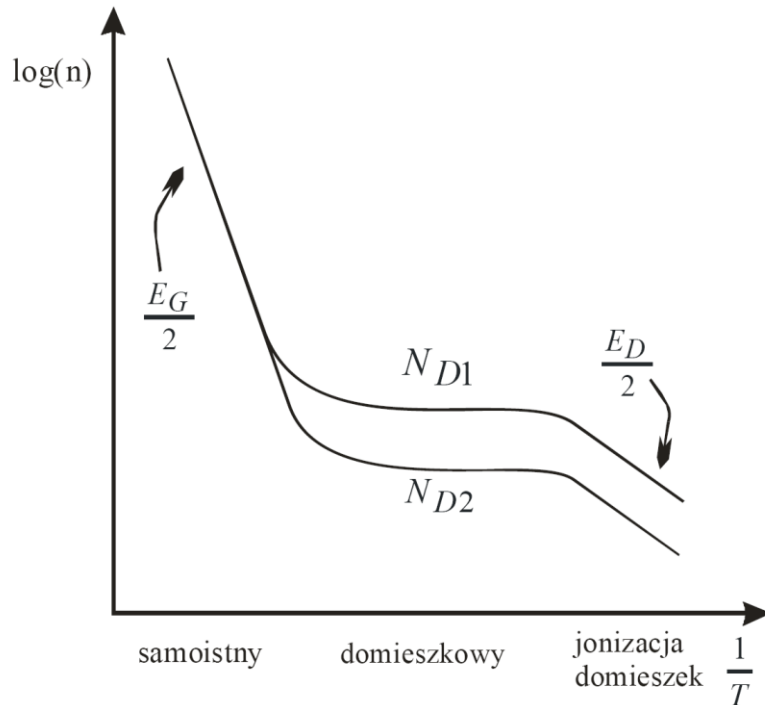
$$n = 2 \left(\frac{m_e^* kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{\mu - E_c}{kT}} = N_C(T) \cdot e^{\frac{\mu}{kT}}$$

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

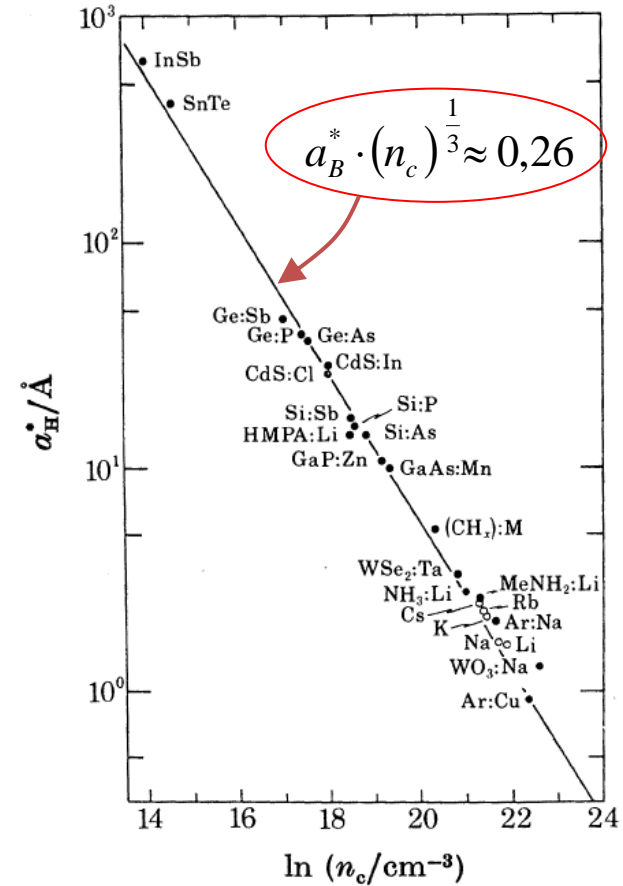
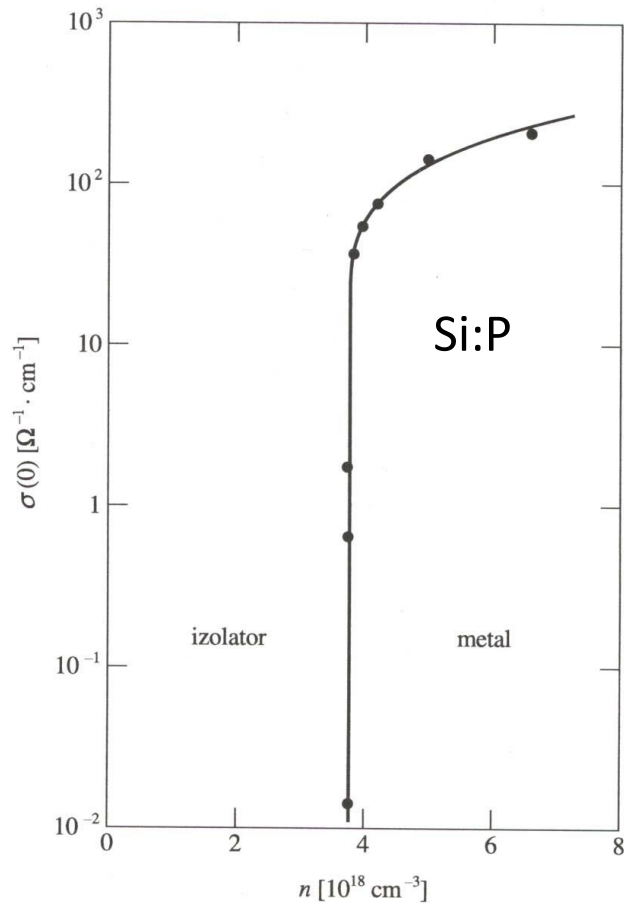


- dla półprzewodników skompensowanych w niskich temperaturach energia aktywacji termicznej wynosi E_D , a nie $E_D/2$
- jeśli domieszek jest dużo, tak, że funkcje falowe związanych na nich elektronów się przekrywają – energie jonizacji maleją, tworzą się pasma domieszkowe
- przy koncentracjach domieszek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