Półprzewodniki (ang. semiconductors).



Uniwersytet Warszawski

Teoria pasmowa ciał stałych.



ENERGIA ELEKTRONÓW

Jak zobaczyć przerwę?

Przerwa energetyczna



Fig. 11.4. Room-temperature bandgap energy versus lattice constant of common elemental and binary compound semiconductors.

Podstawy modelu jednoelektronowego

Masa efektywna. Przybliżenie kp

 $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}}$

Przybliżenie kp

Wektor k nie jest pędem (mówimy, że jest quasi-pędem).

$$\hat{p}\psi(\vec{r}) = -i\hbar(i\vec{k} + \nabla u_{n,\vec{k}})e^{i\vec{k}\vec{r}} \neq \hbar k\psi(\vec{r})$$

Funkcja Blocha w równaniu Schrodingera:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \mathbf{V}(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{t}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{t})$$

$$\Delta u_{n,\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \Delta u_{n,\mathbf{k}} + i\mathbf{k}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \nabla u_{n,\mathbf{k}} + i\mathbf{k}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \nabla u_{n,\mathbf{k}} - \mathbf{k}^2 u_{n,\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} =$$

$$= \left(\Delta u_{n,\mathbf{k}} + 2i\mathbf{k} \nabla u_{n,\mathbf{k}} - \mathbf{k}^2 u_{n,\mathbf{k}} \right) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

$$- \frac{\hbar^2}{2m} \Delta u_{n,\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k}\hat{\mathbf{p}} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \right) u_{n,\mathbf{k}}$$

Podstawy modelu jednoelektronowego

Masa efektywna. Przybliżenie kp

Po uproszczeniu exp(*ikr*):

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mathrm{m}}\Delta + \frac{\hbar}{\mathrm{m}}\mathbf{k}\hat{\mathbf{p}} + V(\mathbf{r})\right)u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left(E - \frac{\hbar^2 \mathrm{k}^2}{2\mathrm{m}}\right)u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Energia
$$E_n(\mathbf{k})$$
 wokół \mathbf{k} =0:
 $E'_n(\mathbf{k}) = E'_n(0) + H'_{nn} + \sum_{l \neq n} \frac{|H'_{nl}|^2}{E_n(0) - E_l(0)} + ...$
gdzie
 $H'_{nl} = \int u_{n,0}^*(r) \mathbf{H'} u_{l,0}(r) d_3 r = -\frac{i\hbar^2}{m} \mathbf{k} \int u_{n,0}^*(r) \nabla u_{l,0}(r) d_3 r$
Jeśli rozwijamy wokół ekstremum a_i =0
Iiniowe w \mathbf{k}
 $E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{0}) + \sum_{i=1}^3 a_i k_i + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\hbar^2}{2m} \delta_{ij} + b_{ij}\right) k_i k_j + ...$

Podstawy modelu jednoelektronowego

Masa efektywna. Przybliżenie kp

Energia $E_n(\mathbf{k})$ wokół ekstremum:

$$E_{n}(\mathbf{k}) = E_{n}(\mathbf{0}) + \sum_{ij} m^{-1}_{ij} \frac{\hbar^{2} k_{i} k_{j}}{2}$$

Przez analogię do klasycznej zależności energii kinetycznej od pędu wprowadzamy tensor odwrotności masy efektywnej m^{-1}_{ij} :

$$m^{-1}{}_{ij} = \frac{\delta_{ij}}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_{l \neq n} \frac{\hbar^2 \int u_{n0}^* \frac{\partial u_{l0}}{\partial x_i} d_3 r \int u_{l0}^* \frac{\partial u_{n0}}{\partial x_j} d_3 r}{E_n - E_l} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_{\nu}}{\partial k_i \partial k_j} \Big|_{\mathbf{k} = \mathbf{k}_0}$$

Jeśli ekstremum energii jest w punkcie $\Box(k=0)$ to powierzchnia stałej energii jest elipsoidą w przestrzeni k, która po sprowadzeniu do osi głównych ma postać:

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_1^2}{m_1^*} + \frac{k_2^2}{m_2^*} + \frac{k_3^2}{m_3^*} \right)$$

Kwazicząstki - dziury

Dla opisania sumarycznych właściwości tych 2N-1 elektronów wprowadzamy pojęcie nowej kwazicząstki -dziury. Dziura quasi cząstka z dodatnią masą efektywną, która opisuje własności zbioru elektronów w ciele stałym o masie ujemnej z jednym stanem pustym.

Jeśli f(k) pewna wielkość fizyczna charakteryzująca elektron o wektorze falowym k to wartość tej wielkości dla dziury:

$$f_{d} = \sum_{\substack{i=1\\i\neq j}}^{2N} f(\mathbf{k}_{i}) \text{ dla pasma w którym brakuje elektronu w stanie } j$$

$$Np. \text{ wektor falowy dziury:} \quad \mathbf{k}_{d} = \sum_{\substack{i=1\\i\neq j}}^{2N} \mathbf{k}_{i} = \sum_{\substack{i=1\\i\neq j}}^{2N} \mathbf{k}_{i} - \mathbf{k}_{e} = -\mathbf{k}_{e}$$

$$Np. \text{ prędkość dziury:} \quad \mathbf{v}_{d}(\mathbf{k}_{e}) = -\mathbf{v}_{e}(\mathbf{k}_{e})$$

$$\mathbf{v}_{d}(\mathbf{k}_{d}) = \mathbf{v}_{e}(\mathbf{k}_{e})$$

Kwazicząstki - dziury

Dla opisania sumarycznych właściwości tych 2N-1 elektronów wprowadzamy pojęcie nowej kwazicząstki -dziury. Dziura quasi cząstka z dodatnią masą efektywną, która opisuje własności zbioru elektronów w ciele stałym o masie ujemnej z jednym stanem pustym.



Np. prędkość dziury:

 $\mathbf{v}_d(\mathbf{k}_e) = -\mathbf{v}_e(\mathbf{k}_e)$ $\mathbf{v}_d(\mathbf{k}_d) = \mathbf{v}_e(\mathbf{k}_e)$

Kwazicząstki - dziury

Dla opisania sumarycznych właściwości tych 2N-1 elektronów wprowadzamy pojęcie nowej kwazicząstki -dziury. Dziura quasi cząstka z dodatnią masą efektywną, która opisuje własności zbioru elektronów w ciele stałym o masie ujemnej z jednym stanem pustym.



Pole elektryczne E

 $\vec{j} = -e\vec{v}_{e-bez-pary}$ $\vec{j} = +e\vec{v}_{e-w-pustym-miejscu}$ $\vec{v}_h = \vec{v}_{e-w-pustym-miejscu}$

Własności pasm

Prawdopodobieństwo obsadzenia stanu kwantowego o energii E

 E_F – potencjał chemiczny



Slave fermions (chargon, holon, spinon) = fermion+bozon w separacji spin-ładunek





Enrico Fermi 1901 – 1954



Paul Adrian Maurice Dirac 1902 – 1984





Rozkład Fermiego-Diraca

Prawdopodobieństwo obsadzenia stanu kwantowego



Rozkład Fermiego-Diraca

Prawdopodobieństwo obsadzenia stanu kwantowego









Gęstość stanów

Jeśli nasz kryształ ma skończone rozmiary zbiór wektorów k jest skończony (choć olbrzymi!), np. możemy przyjąć periodyczne warunki brzegowe i wtedy:

Warunki Borna-Karmana

Skończone rozmiary kryształu L_x , L_y , L_z

 $\varPsi-$ postać funkcji Blocha

$$\Psi(x + L_x, y, z) = \Psi(x, y + L_y, z) = \Psi(x, y, z + L_z)$$

$e^{ik_xL_x}=1$		
$e^{ik_yL_y}=1$	$\rightarrow 2\pi 4\pi$	$2\pi n$
$e^{ik_z L_z} = 1$	$k_i = 0, \pm \frac{2\pi}{L_i}, \pm \frac{\pi}{L_i}, \dots, \pm \frac{\pi}{L_i}, \dots, \pm \frac{\pi}{L_i}$	$\pm \frac{2\pi v_i}{L_i}$



Stany te wyznaczają w przestrzeni odwrotnej siatkę o gęstości $(V/2\pi)^3$ Gęstość stanów na jednostkę trójwymiarowej przestrzeni k

Gęstość stanów

Jeśli nasz kryształ ma skończone rozmiary zbiór wektorów m k jest skończony (choć olbrzymi!), np. możemy przyjąć periodyczne warunki brzegowe i wtedy:



Gęstość stanów

 \mathbf{a}

 $\vec{k_i}$

1

 \mathbf{a}

Jeśli nasz kryształ ma skończone rozmiary zbiór wektorów k jest skończony (choć olbrzymi!), np. możemy przyjąć periodyczne warunki brzegowe i wtedy:

$$\vec{k}_{i} = 0, \pm \frac{2\pi}{L_{i}}, \pm \frac{4\pi}{L_{i}}, \dots, \pm \frac{2\pi n_{i}}{L_{i}}$$

$$llość stanów
w objętości = \frac{1}{\frac{2\pi}{L_{x}} \times \frac{2\pi}{L_{y}} \times \frac{2\pi}{L_{z}}} = \frac{V}{(2\pi)^{3}}$$

$$Gęstość stanów w przestrzeni k (w jednostkowej objętości)$$

$$\rho_{k} = 2\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{3}$$

$$\frac{2\pi}{L_{y}} \longrightarrow \frac{2\pi}{L_{x}}$$

Gęstość stanów

Jeśli nasz kryształ ma skończone rozmiary zbiór wektorów k jest skończony (choć olbrzymi!), np. możemy przyjąć periodyczne warunki brzegowe i wtedy:



Gęstość stanów



Gęstość stanów



Gęstość stanów



Gęstość stanów



Gęstość stanów



Jaka jest koncentracja nośników dla T>0?



Jaka jest koncentracja nośników dla T>0?



Jaka jest koncentracja nośników dla T>0?



Jaka jest koncentracja nośników dla T>0?

$$E_{c}(k) = E_{g} + \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{c}^{*}} \qquad f_{0} = \frac{1}{e^{\frac{E-E_{F}}{k_{B}T}} + 1} \qquad N_{c}(E) = \frac{1}{2\pi^{2}} \left(\frac{2m_{c}^{*}}{\hbar^{2}}\right)^{3/2} \sqrt{E-E_{c}}$$

$$E_{h}(k) = -\frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{h}^{*}} \qquad P_{0} = \frac{1}{e^{\frac{E-E_{F}}{k_{B}T}} + 1} \qquad N_{v}(E) = \frac{1}{2\pi^{2}} \left(\frac{2m_{h}^{*}}{\hbar^{2}}\right)^{3/2} \sqrt{E_{v}-E_{c}}$$

Jaka jest koncentracja nośników dla T>0?



Jaka jest koncentracja nośników dla T>0?

W półprzewodnikach samoistnych w warunkach równowagi termodynamicznej, elektrony w paśmie przewodnictwa pojawiają się wyłącznie wskutek wzbudzenia z pasma walencyjnego.

2

$$n = p = n_i$$

$$n(E_F) = \int_{E_g}^{\infty} f_e N(E) dE = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{E_g}^{\infty} e^{-\frac{(E-E_F)}{k_0 T}} \sqrt{E-E_g} dE$$

$$\int_{0}^{\infty} e^{-t} t^{z-1} dt = \Gamma(z)$$

$$\Gamma(n+1) = n\Gamma(n)$$

$$\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$$

$$PrTY \text{ tablicy}$$

Jaka jest koncentracja nośników dla T>0?

W półprzewodnikach samoistnych w warunkach równowagi termodynamicznej, elektrony w paśmie przewodnictwa pojawiają się wyłącznie wskutek wzbudzenia z pasma walencyjnego.

3

$$n = p = n_{i}$$

$$n(E_{F}) = \int_{E_{g}}^{\infty} f_{e} N(E) dE = \frac{1}{2\pi^{2}} \left(\frac{2m_{e}^{*}}{\hbar^{2}}\right)^{\frac{2}{2}} \int_{E_{g}}^{\infty} e^{-\frac{(E-E_{F})}{k_{0}T}} \sqrt{E-E_{g}} dE$$

$$n = 2 \left(\frac{m_{e}^{*}k_{0}T}{2\pi\hbar^{2}}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{E_{F}-E_{c}}{k_{B}T}} = N_{c} e^{\frac{E_{F}-E_{c}}{k_{B}T}}$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_{v}} f_{h} g_{h} dE$$

$$p = 2 \left(\frac{m_{h}^{*}k_{0}T}{2\pi\hbar^{2}}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{(E_{F}-E_{v})}{k_{B}T}} = N_{v} e^{-\frac{(E_{F}-E_{v})}{k_{B}T}}$$

Jaka jest koncentracja nośników dla T>0?

W półprzewodnikach samoistnych w warunkach równowagi termodynamicznej, elektrony w paśmie przewodnictwa pojawiają się wyłącznie wskutek wzbudzenia z pasma walencyjnego.

$$n = p = n_{i}$$

$$n \cdot p = n^{2} = 4 \left(\frac{k_{0}T}{2\pi\hbar^{2}}\right)^{3} (m_{e}^{*}m_{h}^{*})^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_{s}}{k_{0}T}} = N_{c}N_{v}e^{-\frac{E_{s}}{k_{0}T}}$$

$$n = p = 2 \left(\frac{k_{0}T}{2\pi\hbar^{2}}\right)^{\frac{3}{2}} (m_{e}^{*}m_{h}^{*})^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{E_{s}}{2k_{0}T}} = \sqrt{N_{c}N_{v}}e^{-\frac{E_{s}}{2k_{0}T}}$$

$$e^{-\frac{E_{s}}{2k_{0}T}}$$

1/T

Jaka jest koncentracja nośników dla T>0?





Jaka jest koncentracja nośników dla T>0?



Jaka jest koncentracja nośników dla T>0?

W półprzewodnikach samoistnych w warunkach równowagi termodynamicznej, elektrony w paśmie przewodnictwa pojawiają się wyłącznie wskutek wzbudzenia z pasma walencyjnego.

Eg\T	77K	300K	1200K	materiał
0,25eV	10 ⁹ cm ⁻³	10 ¹⁶ cm ⁻³	10 ¹⁸ cm ⁻³	InSb PbSe
1eV	-	$10^{10} \mathrm{cm}^{-3}$	10 ¹⁷ cm ⁻³	Ge, Si, GaAs
4eV	-	-	10 ¹¹ cm ⁻³	ZnS, SiC, GaN, ZnO, C (diament)

Koncentracja samoistna typowych półprzewodników

W powyższej tabelce wartości poniżej 10¹⁰ cm⁻³ nie mają sensu gdyż koncentracja zanieczyszczeń, a co za tym idzie koncentracja wynikająca z nieintencjonalnego domieszkowania jest większa

$$n = p = \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{E_g}{2k_0 T}} \qquad n = N_c e^{\frac{(E_F - E_c)}{k_B T}}$$

 $p = N_{\nu}e^{-\frac{(E_F - E_{\nu})}{k_B T}}$

Jaka jest koncentracja nośników dla T>0?

W półprzewodnikach samoistnych w warunkach równowagi termodynamicznej, elektrony w paśmie przewodnictwa pojawiają się wyłącznie wskutek wzbudzenia z pasma walencyjnego.

Widać że wartość przerwy energetycznej nie jest wystarczającym kryterium na rozróżnienie półprzewodników i izolatorów, np. czysty Ge, Si i GaAs mają w temperaturze pokojowej bardzo niską koncentrację nośników co czyni je materiałami o właściwościach izolatorów.

Lepsze kryterium – dla półprzewodników istnieje możliwość domieszkowania powodującego znaczące zmiany koncentracji i typu przewodnictwa (elektrony lub dziury).

