

## Fizyka Materii Skondensowanej Metale i półprzewodniki



**Inżynieria  
nanostruktur**

Wydział Fizyki UW  
Jacek.Szczytko@fuw.edu.pl




Projekt: POKL 04.01.01-00-100/10-00 "Chemia, fizyka i biologia na potrzeby społeczeństwa XXI wieku: nowe makroierunki studiów I, II i III stopnia"

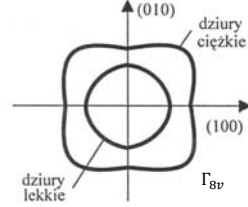
## Pasma walencyjne

Pasma  $\Gamma_7$  odszczone spin-orbitalnie

$$E_{so} = -\Delta_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left[ 1 - \frac{2}{3} \left( \frac{p^2}{m(E_0 + \Delta_0)} + \frac{2Q^2}{m(E_0' + \Delta_0)} \right) \right]$$

Dwa pasma  $\Gamma_8$  (dziury ciężkie i lekkie)

$$E_{\pm} = Ak^2 \pm \sqrt{B^2 k^4 + C^2 (k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_x^2 k_z^2)}$$



Wszytkie pasma w ramach zastosowanych przybliżeń są w pobliżu punktu  $\Gamma$  paraboliczne

Pasma  $\Gamma_{7v}$  odszczone spin-orbitalnie jest sferyczne

Pasma  $\Gamma_{8v}$  są silnie niesferyczne, „pofałdowane” (tzw. warping) – dotyczy to zarówno dziur ciężkich jak i lekkich. Masa efektywna zależy od kierunku i nie da się traktować jej jak „tensor masy efektywnej” w rozumieniu definicji wprowadzonej przy omawianiu metody  $k \cdot p$ :

2013-06-02 2

## Dynamika elektronów w kryształach

Pasma paraboliczne, w układzie osi głównych:

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2} \left[ \frac{(k_1 - k_{01})^2}{m_1^*} + \frac{(k_2 - k_{02})^2}{m_2^*} + \frac{(k_3 - k_{03})^2}{m_3^*} \right]$$

$$\vec{v} = \hbar \left[ \frac{k_1 - k_{01}}{m_1^*}, \frac{k_2 - k_{02}}{m_2^*}, \frac{k_3 - k_{03}}{m_3^*} \right]$$

czyli:  $\vec{m}^* \vec{v} = \hbar (\vec{k} - \vec{k}_0) \Rightarrow \vec{m}^* \vec{v} = \vec{m}^* \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) = \hbar (\vec{k} - \vec{k}_0)$

Dla dowolnego (także nieparabolicznego) przypadku dostajemy **tensor pędowej masy efektywnej**  $\vec{m}_p^*$ :

$$\frac{1}{m_{p,i}^*} = \frac{1}{\hbar^2 (k_i - k_{0i})} \cdot \frac{\partial E}{\partial k_i}$$

Poprzednio wprowadziliśmy tzw. **tensor odwrotności masy efektywnej**: (wykład 7)

$$\frac{1}{m_{ij}^*} = \frac{\delta_{ij}}{m} + \frac{2\hbar^2}{m^2} \sum_{l \neq n} \frac{\int u_{n,0} \frac{\partial}{\partial x_i} u_{l,0} d^3r \cdot \int u_{n,0} \frac{\partial}{\partial x_j} u_{l,0} d^3r}{E_n(0) - E_l(0)}$$

R. Stępniewski 3

## Dynamika elektronów w kryształach

Przyspieszenie:

$$\vec{a} = \dot{\vec{v}} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} [\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})] = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \dot{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\vec{k}} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \vec{F} = (\vec{m}^*)^{-1} \vec{F}$$

**tensor dynamicznej masy efektywnej:**

$$(\vec{m}^*)^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\vec{k}} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar^2} \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_1 \partial k_2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_1 \partial k_3} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_2 \partial k_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_2^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_2 \partial k_3} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_3 \partial k_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_3 \partial k_2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_3^2} \end{bmatrix}$$

definicja ta jest dobra dla dowolnego wektora falowego, nie tylko w pobliżu ekstremum!

Tensor dynamicznej masy efektywnej  $\vec{m}^*$  i pędowej masy efektywnej  $\vec{m}_p^*$ : w ogólności  $\vec{m}^* \neq \vec{m}_p^*$ .

Tensor  $\vec{m}^*$  jest symetryczny, dla punktu  $\Gamma$  jest tożsamy z tensorem odwrotności masy efektywnej wprowadzonym przy omawianiu zależności  $E(\vec{k})$  w pobliżu ekstremum pasma (Wykład 7)

w przypadku pasma parabolicznego masy pędowa i dynamiczna są identyczne  $\vec{m}^* = \vec{m}_p^*$ .

2013-06-02 4

## Przybliżenie masy efektywnej

### Przybliżenie masy efektywnej (Effective Mass Approximation – EMA)

Przybliżenie masy efektywnej podaje przepis jak znaleźć rozwiązanie jednoelektronowego równania Schrödingera z wolnozmiennym na obszarze komórki elementarnej potencjałem  $U(\vec{r})$ , jeśli znamy rozwiązania  $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$  równania dla  $U(\vec{r}) = 0$  i  $\vec{k} = \vec{k}_0$  (oznaczymy je  $u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r})$ ):

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) + U(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})$$

Potencjał periodyczny sieci

Potencjał wolnozmienny

Rozwiązaniem dla  $n$ -tego pasma są funkcje  $\Psi_n(\vec{r}) = \Phi_n(\vec{r})u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r})$ , gdzie funkcja envelopes (obwiedni)  $\Phi_n(\vec{r})$  musi spełniać **równanie masy efektywnej**:

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha,\beta} \left( \frac{1}{m^*} \right)_{\alpha,\beta} \left( -i \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \right) \left( -i \frac{\partial}{\partial x_\beta} \right) + U(\vec{r}) \right] \Phi_n(\vec{r}) = (E - E_n(0))\Phi_n(\vec{r})$$

R. Stepniowski

2013-06-02

5

## Przybliżenie masy efektywnej

### Przybliżenie masy efektywnej (Effective Mass Approximation – EMA)

Rozwiązaniem dla  $n$ -tego pasma są funkcje  $\Psi_n(\vec{r}) = \Phi_n(\vec{r})u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r})$ , gdzie funkcja envelopes (obwiedni)  $\Phi_n(\vec{r})$  musi spełniać **równanie masy efektywnej**:

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha,\beta} \left( \frac{1}{m^*} \right)_{\alpha,\beta} \left( -i \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \right) \left( -i \frac{\partial}{\partial x_\beta} \right) + U(\vec{r}) \right] \Phi_n(\vec{r}) = [E - E_n(0)]\Phi_n(\vec{r})$$

Np.:

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

Daje

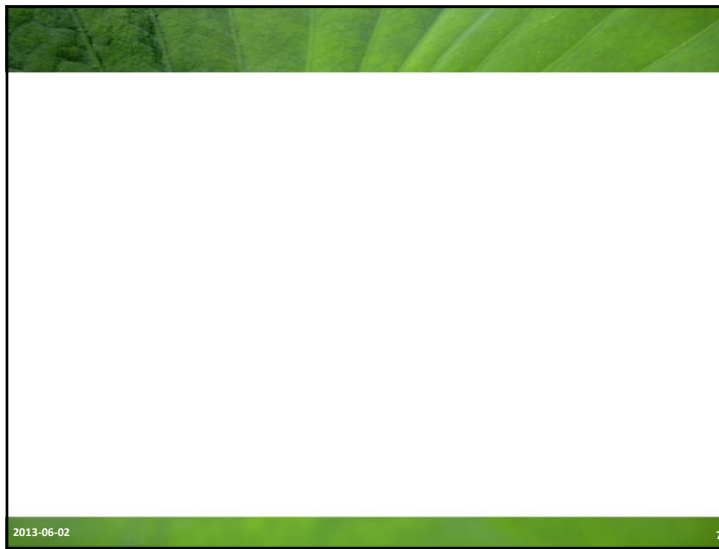
$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r}) \right] \Phi_n(\vec{r}) = [E - E_n(0)]\Phi_n(\vec{r})$$

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 (donory, akceptory itp.!).

R. Stepniowski

2013-06-02

6

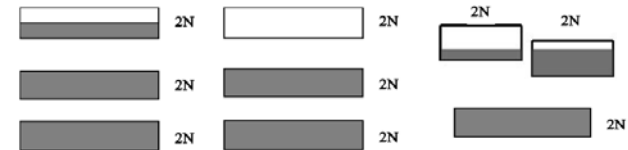


2013-06-02

7

## Metoda ciasnego wiązania - wnioski

W ramach metody ciasnego wiązania powstawanie pasm wyjaśniamy jako efekt wzajemnego oddziaływania stanów atomowych poszczególnych atomów tworzących ciało stałe. Stany atomowe klasyfikujemy jako należące do odpowiednich powłok:



Nieparzysta liczba elektronów na komórkę (metal)

Parzysta liczba elektronów na komórkę (niemetal)

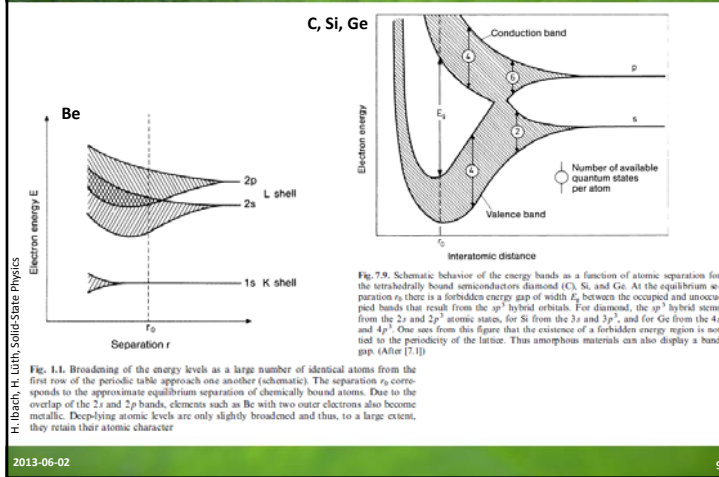
Parzysta liczba elektronów na komórkę ale przekrywające się pasma (metale II grupy, np. Be → slajd wcześniej!)

H. Ibach, H. Lüthi, Solid State Physics

2013-06-02

8

## Metoda ciasnego wiązania - wnioski



## Własności pasm wypełnionych

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

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

Sumaryczny pseudopęd znika (bo  $SB$  ma środek inwersyjny!):

$$\langle \hbar \vec{k} \rangle = \rho(\vec{k}) \int_{k \in SB} \hbar \vec{k} dV_k = 0$$

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

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

pochodne znikają:

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

Podobnie  $\nabla'^2 I(\vec{r}') = 0$  (ważne: całka musi być po całym obszarze  $\Omega$ ).

2013-06-02

10

## Własności pasm wypełnionych

W szczególności dla  $\vec{r}' = 0$

$$\nabla' I(0) = \int_{\Omega} \nabla f(\vec{r}) dV = 0, \quad \nabla'^2 I(0) = \int_{\Omega} \nabla^2 f(\vec{r}) dV = 0$$

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

$$\begin{aligned} \langle \vec{v} \rangle &= 0 \\ \langle \vec{j} \rangle = \langle e \vec{v} \rangle &= 0 \\ \langle \vec{v} \rangle &= 0 \\ \langle \vec{m}^{-1} \rangle &= 0 \end{aligned}$$

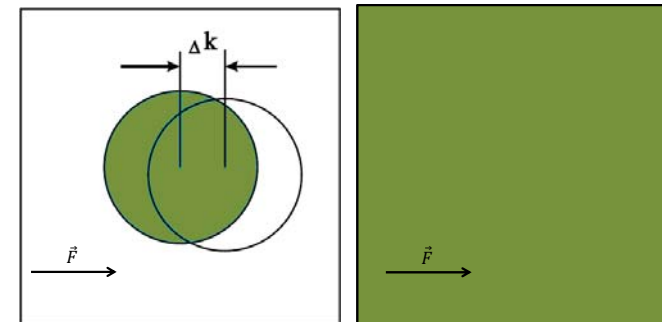
Przy tablicy!

2013-06-02

11

## Własności pasm wypełnionych

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



2013-06-02

12

## Dziury

### Kwazicząstki - dziury

Dla opisanja 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:

$$f_d = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{2N} f(\vec{k}_i) \quad \text{dla pasma w którym brakuje elektronu w stanie } j$$

Np. wektor falowy dziury: 
$$\vec{k}_d = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{2N} \vec{k}_i = \sum_{i=1}^{2N} \vec{k}_i - \vec{k}_e = -\vec{k}_e$$

Np. masa dziury  $m_d^*(\vec{k}) = -m_e^*(\vec{k})$  jest DODATNIA ( $-m_e^*(\vec{k}) < 0$ )

Np. prędkość dziury: 
$$\begin{aligned} \vec{v}_d(\vec{k}_d) &= -\vec{v}_e(\vec{k}_e) \\ \vec{v}_d(\vec{k}_d) &= \vec{v}_e(\vec{k}_e) \end{aligned}$$

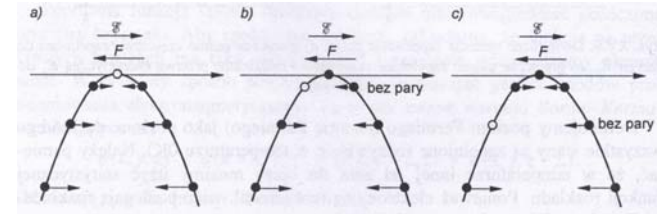
2013-06-02

13

## Dziury

### Kwazicząstki - dziury

Dla opisanja 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.



$$\begin{aligned} \vec{v}_d(\vec{k}_d) &= -\vec{v}_e(\vec{k}_e) \\ \vec{v}_d(\vec{k}_d) &= \vec{v}_e(\vec{k}_e) \end{aligned}$$

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

2013-06-02

14

## Dziury

### Kwazicząstki - dziury

ładunek dziury jest dodatni gdyż w polu elektrycznym równanie Newtona daje:

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

Energia dziury:

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

rośnie, kiedy  $E_e$  (a więc energia brakującego elektronu) maleje. Jeśli liczymy energię elektronów od dna pasma przewodnictwa, to ( $E_0$  skaluje „0” energii):

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

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

2013-06-02

15

## Dziury

### Kwazicząstki - dziury

W paśmie walencyjnym wygodnie jest operować językiem dziur

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

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

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

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

M. Baj

2013-06-02

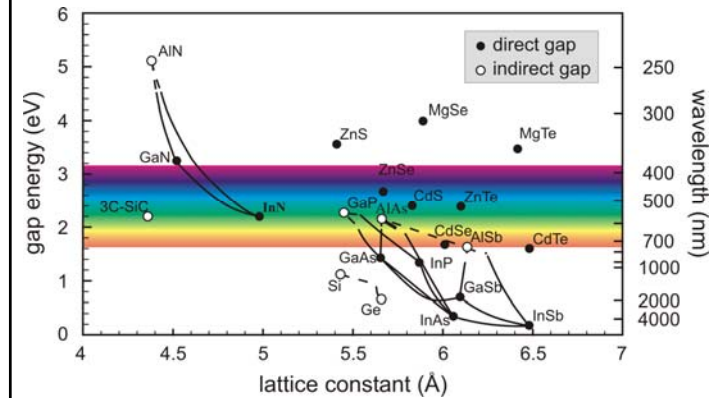
16

# Dziury

2013-06-02

17

# Bandgap engineering



2013-06-02

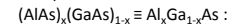
18

# Bandgap engineering

W jaki sposób możemy zmieniać strukturę pasmową heterostruktury:

- wybierając materiał (np. GaAs/AlAs)
- kontrolując skład
- kontrolując naprężenie

Prawo Vegarda:  
określa stałą sieci stopu dwóch kryształów „binarnych” A i B (np. GaAs i GaP albo GaN i AlN)



$$a = a_A(1 - x) + a_B x$$

„prawo empiryczne”

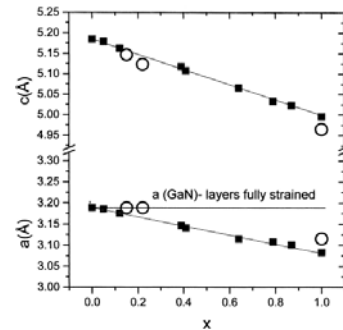


Fig. 5. Lattice parameters of 0.15–0.20 μm Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N layers. Lines—Vegard’s law between values for the AlN and GaN single crystals. Solid squares—layers on SiC, Open circles— layers on bulk GaN

2013-06-02

19

# Bandgap engineering

W jaki sposób możemy zmieniać strukturę pasmową heterostruktury:

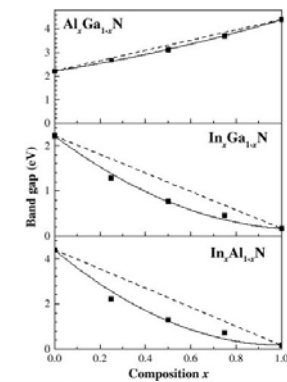
- wybierając materiał
- kontrolując skład
- kontrolując naprężenie

Prawo Vegarda:  
dot. przerwy energetycznej stopu „binarnego”, np. (AlAs)<sub>x</sub>(GaAs)<sub>1-x</sub> ≡ Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As :

$$E = E_A(1 - x) + E_B x - bx(1 - x)$$

*b* - tzw. „bowing” przerwy energetycznej

$$a_{AB} = a_A(1 - x) + x a_B$$



Z. Dridi, et al., Semicond. Sci. Technol., 18 No 9 (September 2003) 850-856

2013-06-02

20





### 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 ( $\mu$  – potencjał chemiczny, „poziom Fermiego”):

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

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

M. Baj

### Klasyczny metal

Pochodna rozkładu fermiego-Diraca

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

$$-\frac{\partial f(x)}{\partial x} = \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} = \frac{e^{-x}}{(e^{-x} + 1)^2}$$

Jest to funkcja parzysta, dla której:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left( -\frac{\partial f(x)}{\partial x} \right) dx = 1$$

Czyli dla  $T \rightarrow 0$

$$-\frac{\partial f(E, T)}{\partial E} = \delta(\mu)$$

M. Baj

### Klasyczny metal

Czyli dla  $T \rightarrow 0$

$$-\frac{\partial f(E, T)}{\partial E} = \delta(\mu)$$

M. Baj

## Klasyczny metal

Średnia statystyczna (wielkości zależnej od energii):

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

$$A(T) = \int_{SB} A(E(\vec{k})) \cdot f(E(\vec{k}), T) \cdot \rho(\vec{k}) dV_k = \int_{\text{pasmo}} A(E) \cdot f(E, T) \cdot \rho(E) dE$$

$A(T)$  jest uśrednionym termodynamicznie całkowitym wkładem do wielkości  $A$  od wszystkich elektronów w paśmie;

Przykład: koncentracja elektronów w paśmie ( $A = 1$ ):

$$A(T) \equiv n(T) = \int_{SB} 1 \cdot f(E(\vec{k}), T) \cdot \rho(\vec{k}) dV_k = \int_{\text{pasmo}} 1 \cdot f(E, T) \cdot \rho(E) dE$$

M. Baj

2013-06-02

25

## Klasyczny metal

Średnia statystyczna (wielkości zależnej od energii):

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

$$A(T) = \int_{SB} A(E(\vec{k})) \cdot f(E(\vec{k}), T) \cdot \rho(\vec{k}) dV_k = \int_{\text{pasmo}} A(E) \cdot f(E, T) \cdot \rho(E) dE$$

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

Dla metali  $\mu \equiv E_F \approx 5 \text{ eV}$ , więc  $\frac{E_F}{k_B T} \gg 1$  dla  $T = 300 \text{ K}$  ( $k_B T = 25 \text{ meV}$ ). Wprowadzamy

$$G(E) = \int_0^E A(E') \cdot \rho(E') dE'$$

dostajemy

$$A(T) = \int_{\text{pasmo}} A(E) \cdot f(E, T) \cdot \rho(E) dE = \int_{\text{pasmo}} \frac{\partial G}{\partial E} \cdot f(E, T) dE$$

M. Baj

2013-06-02

26

## Klasyczny metal

Średnia statystyczna (wielkości zależnej od energii):

$$A(T) = \int_{\text{pasmo}} A(E) \cdot f(E, T) \cdot \rho(E) dE = \int_{\text{pasmo}} \frac{\partial G}{\partial E} \cdot f(E, T) dE = \int_0^{E_{\max}} \frac{\partial G}{\partial E} \cdot f(E, T) dE \approx \int_0^{E_{\max}} G(E) \cdot \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) dE \approx \int_0^{E_{\max}} G(E) \cdot \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) dE$$

Znika w 0, bo  $\rho(0) = 0$

Dla metali: znika w  $E_{\max}$ , bo  $f(E) = 0$

Wprowadzamy  $x = \frac{E-E_F}{k_B T}$  czyli  $E = E_F + x k_B T$

$$A(T) = \int_0^{E_{\max}} G(E) \cdot \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) dE = \int_{-\frac{E_F}{k_B T}}^{\infty} G(E_F + x k_B T) \cdot \left(-\frac{\partial f}{\partial x}\right) dx \approx \int_{-\infty}^{\infty} \dots dx$$

2013-06-02

27

## Klasyczny metal

Średnia statystyczna (wielkości zależnej od energii):

Wprowadzamy  $x = \frac{E-E_F}{k_B T}$  czyli  $E = E_F + x k_B T$

$$A(T) \approx \int_{-\infty}^{\infty} G(E_F + x k_B T) \cdot \left(-\frac{\partial f}{\partial x}\right) dx$$

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

$$G(E_F + x k_B T) = G(E_F) + \left(\frac{\partial G}{\partial E}\right)_{E_F} x k_B T + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial E^2}\right)_{E_F} x^2 (k_B T)^2 + \dots$$

Korzystając z całkowania przez części oraz wzoru:

$$\int_0^{\infty} \frac{x}{e^x + 1} dx = \frac{\pi^2}{12}$$

Dostajemy:

$$A(T) \approx \int_0^{E_F} A(E) \cdot \rho(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(\frac{\partial[A(E) \cdot \rho(E)]}{\partial E}\right)_{E_F}$$

M. Baj

2013-06-02

28

## Klasyczny metal

Średnia statystyczna (wielkości zależnej od energii):

**Przykład:**

Zależność  $E_F(T)$  (podstawiamy  $A(E) = 1$  i zakładamy  $n(T) = const$ )

$$A(T) \approx \int_0^{E_F} A(E) \cdot \rho(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left( \frac{\partial [A(E) \cdot \rho(E)]}{\partial E} \right)_{E_F}$$

$$E_F = E_{F0} - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left( \frac{\partial [\ln \rho(E)]}{\partial E} \right)_{E_F}$$

**Przykład:**

Energia wewnętrzna gazu elektronowego (podstawiamy  $A(E) = E$ )

$$U(T) = U_0 - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \rho(E_F)$$

W metalach gęstość stanów na powierzchni Fermiego decyduje o wszystkim!

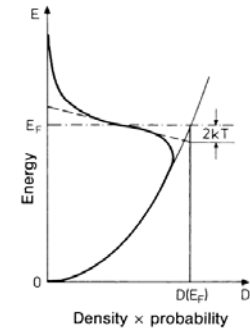
2013-06-02

29

## Klasyczny metal

Średnia statystyczna (wielkości zależnej od energii):

**Przykład:**



W metalach gęstość stanów na powierzchni Fermiego decyduje o wszystkim!

Fig. 6.7. Explanation of the specific heat capacity of quasi-free metal electrons. The effect of raising the temperature from 0K to  $T$  is to allow electrons from  $\leq 2kT$  below the Fermi energy to be promoted to  $\leq 2kT$  above  $E_F$ . The tangent (---) intersects the energy axis at  $E_F + 2kT$

2013-06-02

30

## Klasyczny metal

Średnia statystyczna (wielkości zależnej od energii):

**Przykład:**

Zależność  $E_F(T)$  (podstawiamy  $A(E) = 1$  i zakładamy  $n(T) = const$ )

$$A(T) \approx \int_0^{E_F} A(E) \cdot \rho(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left( \frac{\partial [A(E) \cdot \rho(E)]}{\partial E} \right)_{E_F}$$

$$E_F = E_{F0} - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left( \frac{\partial [\ln \rho(E)]}{\partial E} \right)_{E_F}$$

**Przykład:**

Energia wewnętrzna gazu elektronowego (podstawiamy  $A(E) = E$ )

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

W metalach liczą się elektrony na poziomie Fermiego:

$$\rho(E) \propto \sqrt{E} \Rightarrow \rho(E_F) \propto \sqrt{E_F} \Rightarrow \rho(E) = \rho(E_F) \sqrt{E/E_F}$$

$$n = \int_0^{E_F} \rho(E) dE = \frac{2}{3} \rho(E_F) \frac{E_F^{3/2}}{\sqrt{E_F}} = \frac{2}{3} \rho(E_F) E_F \Rightarrow \rho(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F}$$

$$U(T) = U_0 + \frac{\pi^2}{4} (k_B T)^2 \frac{n}{E_F}$$

2013-06-02

31

## Klasyczny metal

Średnia statystyczna (wielkości zależnej od energii):

**Przykład:**

Energia wewnętrzna gazu elektronowego (podstawiamy  $A(E) = E$ )

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

W metalach liczą się elektrony na poziomie Fermiego:

$$\rho(E) \propto \sqrt{E} \Rightarrow \rho(E_F) \propto \sqrt{E_F} \Rightarrow \rho(E) = \rho(E_F) \sqrt{E/E_F}$$

$$n = \int_0^{E_F} \rho(E) dE = \frac{2}{3} \rho(E_F) \frac{E_F^{3/2}}{\sqrt{E_F}} = \frac{2}{3} \rho(E_F) E_F \Rightarrow \rho(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F}$$

$$U(T) = U_0 + \frac{\pi^2}{4} (k_B T)^2 \frac{n}{E_F}$$

**Przykład:**

Elektronowe ciepło molowe (podstawiamy  $A(E) = E$ , a gęstość  $\rho(E_F) = n$ ,  $k_B N_A = R$ )

$$C_{el} = \frac{\pi^2}{2} R \left( \frac{k_B T}{E_F} \right)$$

2013-06-02

32



## Klasyczny metal

Średnia statystyczna (wielkości zależnej od energii):

**Przykład:**

Zależność  $E_F(T)$  (podstawiamy  $A(E) = 1$  i zakładamy  $n(T) = const$ )

$$A(T) \approx \int_0^{E_F} A(E) \cdot \rho(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left( \frac{\partial [A(E) \cdot \rho(E)]}{\partial E} \right)_{E_F}$$

$$E_F = E_{F0} - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left( \frac{\partial [\ln \rho(E)]}{\partial E} \right)_{E_F}$$

**Przykład:**

Energia wewnętrzna gazu elektronowego (podstawiamy  $A(E) = E$ )

$$U(T) = U_0 - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \rho(E_F)$$

W metalach liczą się elektrony na poziomie Fermiego:  $\rho(E) \propto \sqrt{E} \Rightarrow \rho(E_F) \propto \sqrt{E_F} \Rightarrow$

$$\rho(E) = \rho(E_F) \sqrt{E/E_F}$$

**Przykład:**

Elektronowe ciepło molowe (podstawiamy  $A(E) = E$ , a gęstość  $\rho(E_F) = n = N_A$ )

$$C_{el} = \frac{\pi^2}{2} R \left( \frac{k_B T}{E_F} \right)$$

2013-06-02

33

## Klasyczny metal

Średnia statystyczna (wielkości zależnej od energii):

**Przykład:**

Elektronowe ciepło molowe (podstawiamy  $A(E) = E$ , a gęstość  $\rho(E_F) = n = N_A$ )

$$C_{el} = \frac{\pi^2}{2} R \left( \frac{k_B T}{E_F} \right)$$

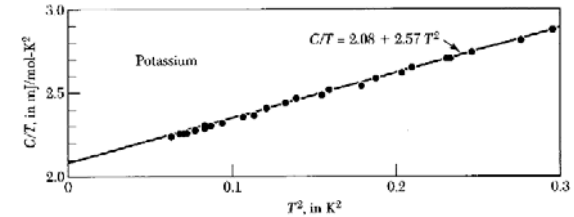


Figure 9 Experimental heat capacity values for potassium, plotted as  $C/T$  versus  $T^2$ . (After W. H. Lichten and N. E. Phillips.)

Ch. Kittel

2013-06-02

34

## Klasyczny metal

Średnia statystyczna (wielkości zależnej od energii):

**Przykład:**

Elektronowe ciepło molowe (podstawiamy  $A(E) = E$ , a gęstość  $\rho(E_F) = n = N_A$ )

$$C_{el} = \frac{\pi^2}{2} R \left( \frac{k_B T}{E_F} \right)$$

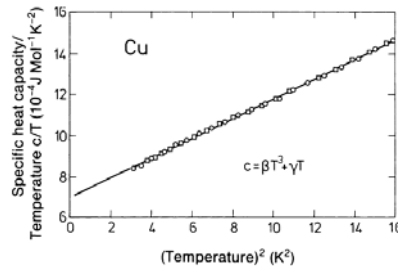


Fig. 6.8. Plot of  $c_v/T$  against  $T^2$  for copper. The experimental points ( $\circ$  and  $\square$ ) stem from two separate measurements [6.3]

lbach, Luth

2013-06-02

35

## Pojemność ciepła (fononowa)

Model Debye'a:

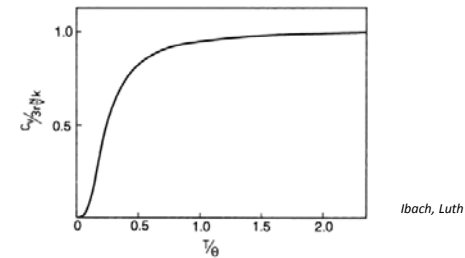
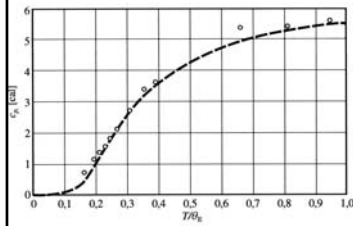


Fig. 5.3. The specific heat capacity per unit volume according to the Debye model. The specific heat is normalized to the Boltzmann constant  $k_B$ , the density of unit cells  $N/V$  and the number of atoms in the unit cell  $r$ . In this model different materials are only distinguished by their values of Debye temperature  $\theta_D$

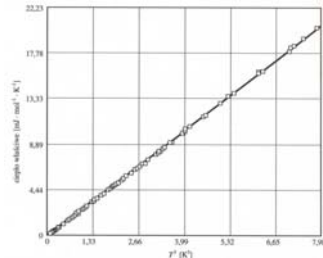
2013-06-02

36

## Pojemność cieplna (fononowa)



diamant, linia – model Einsteina



stały argon, linia – model Debye'a

Ch. Kittel, Wstęp do fizyki ciała stałego

2013-06-02

37

## Klasyczny metal

Średnia statystyczna (wielkości zależnej od energii):

Przykład:

Elektronowe ciepło molowe (podstawiamy  $A(E) = E$ , a gęstość  $\rho(E_F) = n = N_A$ )

$$C_{el} = \frac{\pi^2}{2} R \left( \frac{k_B T}{E_F} \right)$$

Table 6.2. Comparison of experimentally determined values of the coefficient  $\gamma$  of electronic specific heat with values calculated using the free-electron-gas model. At low temperatures one has  $c_v = \gamma T + \beta T^3$  for the combined electronic ( $\propto T$ ) and ( $\propto T^3$ ) contributions to the specific heat

Metal	$\gamma_{exp}$ ( $10^{-3}$ J/Mol K <sup>2</sup> )	$\gamma_{exp}/\gamma_{theo}$
Li	1.7	2.3
Na	1.7	1.5
K	2.0	1.1
Cu	0.69	1.37
Ag	0.66	1.02
Al	1.35	1.6
Fe	4.98	10.0
Co	4.98	10.3
Ni	7.02	15.3

tbach, Luth

2013-06-02

38

## Statystyka elektronów w kryształach

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

$$A(T) = \int_{SB} A(E(\vec{k})) \cdot f(E(\vec{k}), T) \cdot \rho(\vec{k}) dV_k = \int_{\text{pasmo}} A(E) \cdot f(E, T) \cdot \rho(E) dE$$

Zarówno  $A(E)$  jak i można rozwinąć na szereg:  $f(E) = E^\alpha \sum_{n=0}^{\infty} c_n E^n$ , a więc  $A(T)$  będzie się wyrażało poprzez tzw. **całki Fermiego-Diraca** (czasami definiowane bez funkcji  $\Gamma$  Eulera stojącej przed całką):

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

Przykład:

dla  $A = 1$  oraz trójwymiarowej gęstości stanów parabolicznego pasma przewodnictwa:

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

otrzymujemy:

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

zredukowany poziom Fermiego

2013-06-02

39

## Statystyka elektronów w kryształach

Przypadek półprzewodnika, w którym zarówno gaz elektronów jak i dziury są dalekie od degeneracji:

$$\frac{E_c - \xi}{k_B T} \gg 1$$

$$\frac{\xi - E_v}{k_B T} \gg 1$$

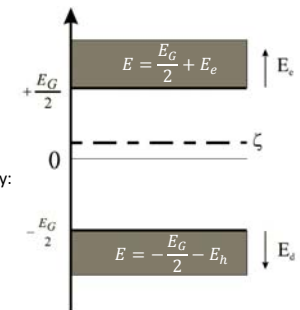
$$\frac{E_c - E_v}{k_B T} = \frac{E_g}{k_B T} \gg 1$$

prawdopodobieństwo obsadzenia stanów przez elektrony:

$$f_e = \frac{1}{e^{\frac{E-\xi}{k_B T}} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{E_g}{2k_B T} + \frac{E_c - \xi}{k_B T}} + 1}$$

Przez dziury  $f_h = 1 - f_e$

$$f_h = \frac{1}{e^{\frac{-E+\xi}{k_B T}} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{E_g}{2k_B T} + \frac{E_h - \xi}{k_B T}} + 1}$$



2013-06-02

40

## Statystyka elektronów w kryształach

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

$$\frac{E_c - \xi}{k_B T} \gg 1$$

$$\frac{\xi - E_v}{k_B T} \gg 1$$

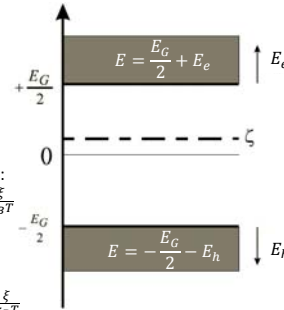
$$\frac{E_c - E_v}{k_B T} = \frac{E_g}{k_B T} \gg 1$$

prawdopodobieństwo obsadzenia stanów przez elektrony:

$$f_e = \frac{1}{e^{\frac{E-\xi}{k_B T}} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{E_G - E_c + E_c - \xi}{k_B T}} + 1} \approx e^{-\frac{E_G - E_c + E_c - \xi}{k_B T}}$$

Przez dziury  $f_h = 1 - f_e$

$$f_h = \frac{1}{e^{-\frac{-E+\xi}{k_B T}} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{-E_G + E_v + E_h - \xi}{k_B T}} + 1} \approx e^{-\frac{-E_G + E_v + E_h - \xi}{k_B T}}$$



2013-06-02

41

## Statystyka elektronów w kryształach

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

prawdopodobieństwo obsadzenia stanów przez elektrony:

$$f_e \approx e^{-\frac{E_G - E_c + E_c - \xi}{2k_B T} - \frac{E_c - \xi}{k_B T}}$$

Przez dziury  $f_h = 1 - f_e$

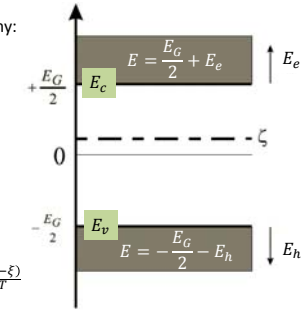
$$f_h \approx e^{-\frac{E_G - E_c + E_c - \xi}{2k_B T} - \frac{E_h - \xi}{k_B T}}$$

$$\int_0^\infty \sqrt{x} e^{-x} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

Dostajemy:

$$n(\xi) = 2 \left( \frac{m_e^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_G - E_c}{2k_B T}} \cdot e^{\frac{\xi - E_c}{k_B T}} = N_c(T) e^{-\frac{(E_c - \xi)}{k_B T}}$$

$$p(\xi) = 2 \left( \frac{m_h^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_G - E_c}{2k_B T}} \cdot e^{-\frac{\xi - E_v}{k_B T}} = N_v(T) e^{-\frac{(\xi - E_v)}{k_B T}}$$



2013-06-02

42

## Statystyka elektronów w kryształach

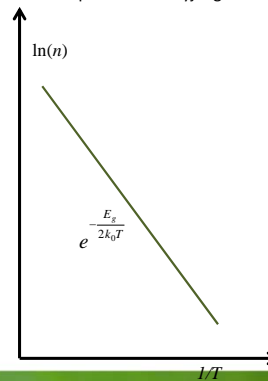
### Jaka jest koncentracja nośników dla $T > 0$ ?

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

$n = p = n_i$  (przypadek samoistny)

$$n \cdot p = n^2 = 4 \left( \frac{k_0 T}{2\pi \hbar^2} \right)^3 (m_e^* m_h^*)^2 e^{\frac{E_g}{k_0 T}} = N_c N_v e^{\frac{E_g}{k_0 T}}$$

$$n = p = 2 \left( \frac{k_0 T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{\frac{E_g}{2k_0 T}} = \sqrt{N_c N_v} e^{\frac{E_g}{2k_0 T}}$$



2013-06-02

43

## Koncentracja samoistna

### Jaka jest koncentracja nośników dla $T > 0$ ?

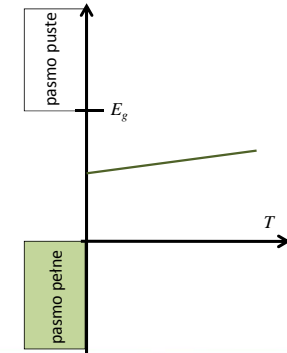
W półprzewodnikach samoistnych w warunkach równowagi termodynamicznej, elektrony w paśmie przewodnictwa pojawiają się wyłącznie wskutek wzbudzenia z pasma walencyjnego.

$n = p = n_i$  (przypadek samoistny)

$$n \cdot p = n^2 = 4 \left( \frac{k_0 T}{2\pi \hbar^2} \right)^3 (m_e^* m_h^*)^2 e^{\frac{E_g}{k_0 T}} = N_c N_v e^{\frac{E_g}{k_0 T}}$$

$$n = p = 2 \left( \frac{k_0 T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (m_e^* m_h^*)^{3/4} e^{\frac{E_g}{2k_0 T}} = \sqrt{N_c N_v} e^{\frac{E_g}{2k_0 T}}$$

$$\frac{N_c}{N_v} = e^{\frac{(2E_f - E_g)}{k_0 T}} \Rightarrow E_f = \frac{1}{2}(E_c + E_v) + \frac{3}{4} k_0 T \ln \left( \frac{m_h^*}{m_e^*} \right)$$



2013-06-02

44

## Koncentracja samoistna

### 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.

#### Koncentracja samoistna typowych półprzewodników

E <sub>g</sub> \ T	77K	300K	1200K	material
0,25eV	10 <sup>9</sup> cm <sup>-3</sup>	10 <sup>16</sup> cm <sup>-3</sup>	10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>	InSb PbSe
1eV	-	10 <sup>10</sup> cm <sup>-3</sup>	10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup>	Ge, Si, GaAs
4eV	-	-	10 <sup>11</sup> cm <sup>-3</sup>	ZnS, SiC, GaN, ZnO, C (diament)

R. Stępniewski

W powyższej tabelce wartości poniżej 10<sup>10</sup> cm<sup>-3</sup> nie mają sensu gdyż koncentracja zanieczyszczeń, a co za tym idzie koncentracja wynikająca z nieintencjonalnego domieszkowania jest większa

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

$$p = N_v e^{-\frac{(E_F - E_v)}{k_B T}}$$

2013-06-02

45

## Koncentracja samoistna

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.

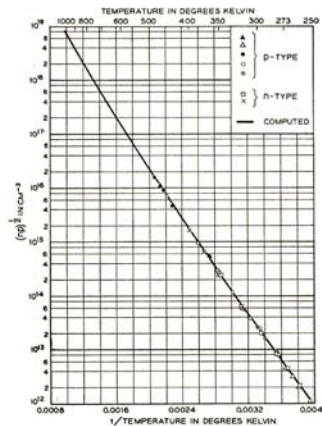
**Lepsze kryterium** – dla półprzewodników istnieje możliwość domieszkowania powodującego znaczące zmiany koncentracji i typu przewodnictwa (elektrony lub dziury).

2013-06-02

46

## Koncentracja samoistna

$$np = 3.10 \times 10^{23} T^3 \exp(-0.785/kT). \quad (12)$$



F.J. Morin, J.P. Maita, Phys. Rev. **94**, 1525 (1954)

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

2013-

47

2013-06-02

48

## Domieszki i defekty

**Półprzewodniki**

**Nośniki:**  
dziury +  
elektrony -

**Domieszki:**  
Akceptory (typ p)  
Donory (typ n)

	II	III	IV	V	VI
Be	B	C	N	O	
Mg	Al	Si	P	S	
Zn	Ga	Ge	As	Se	
Cd	In	Sn	Sb	Te	

Jonowość ← → Jonowość

Grupa IV: diament, Si, Ge  
Grupy III-V: GaAs, AlAs, InSb, InAs...  
Grupy II-VI: ZnSe, CdTe, ZnO, SdS...

## Domieszki i defekty

### W jaki sposób kontrolować koncentrację nośników?

W półprzewodnikach spotykamy szereg odstępstw od idealnej struktury kryształu:

- defekty struktury kryształu, luki, atomy w położeniu międzywęzłowym, dyslokacje powstałe np. w procesie wzrostu.
- obce atomy (**domieszki**) wprowadzane intencjonalnie lub wskutek zanieczyszczeń (poziom czystości)

Wskutek ich występowania pojawiają się między innymi:

- stany dozwolone w przerwie wzbronionej na skutek odstępstw od potencjału idealnej sieci
- ładunki przestrzenne w izolatorach
- ekranowanie przez swobodne nośniki

**Stany domieszkowe** dzielimy na:

- głębokie** – potencjał krótkozasięgowy, zlokalizowany głównie w obszarze jednej komórki elementarnej – np. luka, domieszka izoelektronowa (o tej samej wartościowości co macierzysty atom np. N w InP).
- plytkie** – głównie potencjał długozasięgowy – kulombowski

2013-06-02 50

## Domieszki i defekty

### W jaki sposób kontrolować koncentrację nośników?

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, tzw. domieszki (np.  $Si_{Ga}$ )
- kompleksy defektów punktowych, np. pary Frenkla  $V_A - A_i$
- liniowe (np. dyslokacje),
- defekty powierzchniowe (np. granice ziaren)
- defekty objętościowe (np. wytrącenia)

M. Baj  
2013-06-02 51

## Domieszki i defekty

### W jaki sposób kontrolować koncentrację nośników?

Defekty – odstępstwa od idealnej periodycznej struktury kryształu

**Klasyfikacja defektów:**

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:

- plytkie** (wodoropodobne, opisywane w przybliżeniu masy efektywnej, gdzie potencjał wiążący jest wolnozmienny – kulombowski), **długozasięgowy**
- Głębokie** mające stany zlokalizowane leżące w przerwie energetycznej, i/lub 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  $A_{III}B_{VI}$  i  $A_{III}B_V$ , czy izoelektronowe domieszki N w GaAs lub GaP. Potencjał wiążący jest w dużym stopniu **krótkozasięgowy**.

M. Baj  
2013-06-02 52



## Domieszki i defekty

### W jaki sposób kontrolować koncentrację nośników?

Defekty – odstępstwa od idealnej periodycznej struktury kryształu

#### Klasyfikacja defektów:

- 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

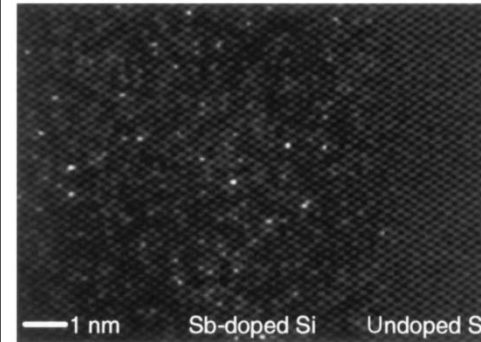
M. Baj

2013-06-02

53

## Domieszki i defekty

Voyles, P. M. *et al.* *Nature* **416**, 826-829 (2002)



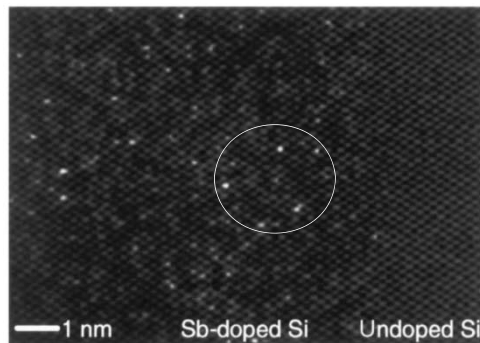
$10^{22}$  atomów Si  
 $10^{17}$  domieszek  
 Rozmiar tranzystora 50 nm  
 Średnia ilość domieszek 12.5

2 State-of-the-art TEM image of ultrathinned (5 nm) sample.

54

## Domieszki i defekty

Voyles, P. M. *et al.* *Nature* **416**, 826-829 (2002)



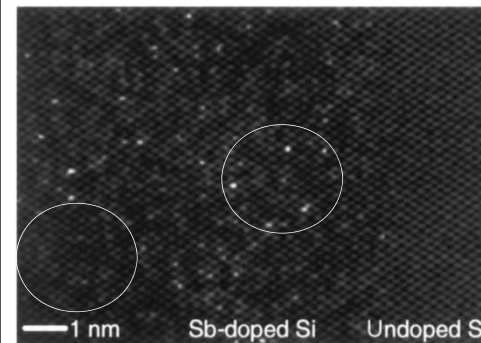
$10^{22}$  atomów Si  
 $10^{17}$  domieszek  
 Rozmiar tranzystora 50 nm  
 Średnia ilość domieszek 12.5

2 State-of-the-art TEM image of ultrathinned (5 nm) sample.

55

## Domieszki i defekty

Voyles, P. M. *et al.* *Nature* **416**, 826-829 (2002)



$10^{22}$  atomów Si  
 $10^{17}$  domieszek  
 Rozmiar tranzystora 50 nm  
 Średnia ilość domieszek 12.5

2 State-of-the-art TEM image of ultrathinned (5 nm) sample.

56



## Płytkie stany domieszkowe

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 staje się źródłem potencjału kulombowskiego zmodyfikowanego stałą dielektryczną kryształu, wywołanego dodatkowym protonem w jądrze. Dodatkowy elektron będący w paśmie przewodnictwa odczuwa ten potencjał. Jego stany są opisane **równaniem masy efektywnej**.

Potencjał domieszki – głównie kulombowski ekranowany statyczną stałą dielektryczną  $\epsilon_s$ :

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s} \cdot \frac{1}{r}$$

Część krótkozasięgową potencjału zaniedbujemy (przynajmniej na razie)

**Równanie masy efektywnej** na funkcję envelopy  $\Phi(\vec{r})$ :

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

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

2013-06-02

57

## Płytkie stany domieszkowe

**Równanie masy efektywnej** na funkcję envelopy  $\Phi(\vec{r})$  (przypomnienie z wykładu 9):

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*}\Delta + V(\vec{r}) + U(\vec{r})\right)\Psi(\vec{r}) = E_n(\vec{k})\Psi(\vec{r})$$

gdzie  $V(\vec{r})$  – potencjał periodyczny sieci,  $U(\vec{r})$  – potencjał wolnozmienny (dodany),  $V(\vec{r})$  – potencjał periodyczny sieci,  $E_n(\vec{k})$  – energie dla  $U(\vec{r}) = 0$ .

Rozwiązaniami dla  $n$ -tego pasma są funkcje  $\Psi_n(\vec{r}) = \Phi_n(\vec{r}) \cdot u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r})$ , gdzie  $u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r})$  – rozwiązanie dla  $U(\vec{r}) = 0$  i  $\vec{k} = \vec{k}_0$ .

Jest to tzw. równanie masy efektywnej:

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

2013-06-02

58

## Płytkie stany domieszkowe

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:

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

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

2013-06-02

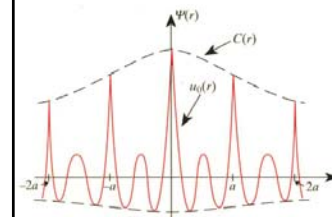
59

## Płytkie stany domieszkowe

efektywny promień Bohra:

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

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



Pełna funkcja falowa:

$$\Psi(\vec{r}) = \Phi(\vec{r}) \cdot u_0(\vec{r})$$

$\Psi(\vec{r})$  – nieruchoma paczka falowa zbudowana ze stanów z okolicy  $k = 0$

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

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

2013-06-02

60

## Płytkie stany domieszkowe

Wolnozmienna enwелопа ⇒ paczka falowa zrobiona z funkcji Blocha z małego obszaru wokół (stan „zlokalizowany” w przestrzeni  $\vec{k}$ )

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.

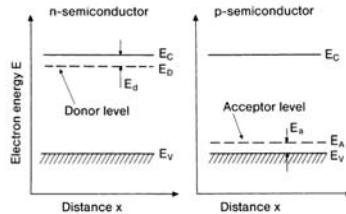


Fig. 12.7. Qualitative position of the ground state levels of donors and acceptors relative to the minimum of the conduction band  $E_C$  and the maximum of the valence band  $E_V$ . The quantities  $E_d$  and  $E_a$  are the ionization energies of the donor and acceptor, respectively

Ibach, Luth

2013-06-02

61

## Płytkie stany domieszkowe

Wolnozmienna enwелопа ⇒ paczka falowa zrobiona z funkcji Blocha z małego obszaru wokół (stan „zlokalizowany” w przestrzeni  $\vec{k}$ )

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 krótkozasięgową 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  $E_{ea} = 0,75 \text{ eV} \approx 0,055 R_y$ )

2013-06-02

62

## Płytkie stany domieszkowe

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.

Stan donorowy stowarzyszony z bocznym minimum pasma przewodnictwa – powierzchnie stałej energii – elipsoidy obrotowe z minimum w  $\vec{k}_0$ :  $\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{k}_\perp + \vec{k}_\parallel$

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

Równanie masy efektywnej na  $\Phi$ :

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

Symetria hamiltonianu – walcowa ⇒ będzie częściowo zniesiona degeneracja stanów wodoropodobnych.

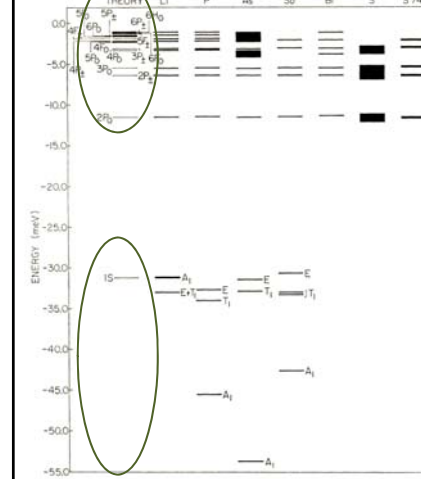
Jeśli np. chcemy znaleźć stan podstawowy, możemy zastosować metodę wariacyjną z funkcją próbną postaci (W. Kohn, J.M. Luttinger, *Physical Review* **98**, 915 (1955)):

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

2013-06-02

63

## Płytkie stany domieszkowe



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 przewidyje rozszczepienia stanu podstawowego

M. Baj.

64

## Płytke stany domieszkowe

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 coupling), 6-krotna degeneracja zniesiona (1+2+3) + przesunięcie chemiczne

funkcje falowe są odpowiednimi (reprezentacje nieprzywiedlne grupy  $T_d$ :  $A_1, E, T_2$ ) kombinacjami funkcji z różnych dolin

podobna sytuacja w innych półprzewodnikach z minimum pasma przewodnictwa poza punktem  $\Gamma$  (np. Ge, GaP ...)

M. Baj.

2013-06-02

65

## Płytke stany domieszkowe

Akceptory w półprzewodnikach o strukturze diamentu i blendy cynkowej znacznie bardziej skomplikowana sytuacja:

- degeneracja pasm w punkcie  $\Gamma$
- pofalowanie powierzchni izoenergetycznych („warping”)  $\Rightarrow$  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)

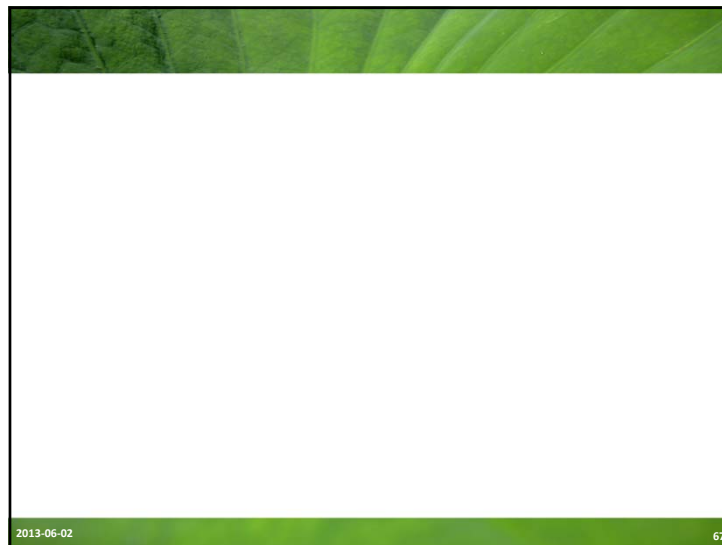
A. Baldereschi, N.O. Lipari, *Physical Review B* **8**, 2697 (1973)

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

M. Baj.

2013-06-02

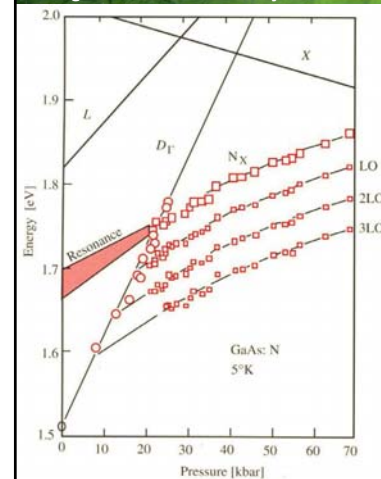
66



2013-06-02

67

## Głębokie stany domieszkowe



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

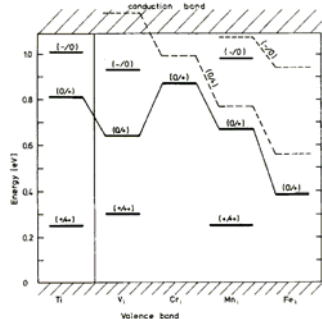
D.J. Wolford et al., in *Physics of Semiconductors 1984*, ed. J.D. Chadi, W.A. Harrison, p. 627

M. Baj.

68

## Głębokie stany domieszkowe

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



Domieszki międzywęzłowe metali przejściowych w krzemie:

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

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

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)

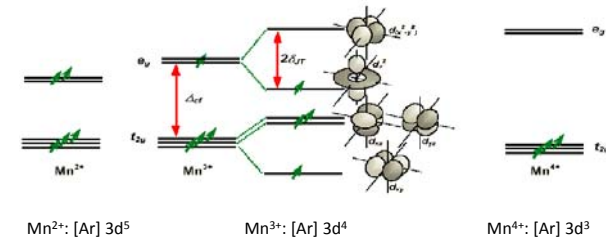
M. Baj.

69

## Głębokie stany domieszkowe

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.



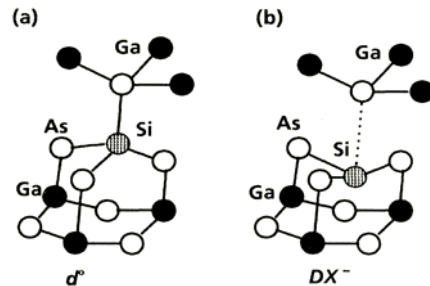
2013-06-02

M. Baj.

70

## Głębokie stany domieszkowe

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



możliwa rekonfiguracja centrum przy zmianie jego stanu elektronowego (przykład – centra DX w związkach  $A_{III}B_{VI}$  i  $A_{III}B_{VI}$ , 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- and S-doped  $Al_xGa_{1-x}As$  alloys are shown

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

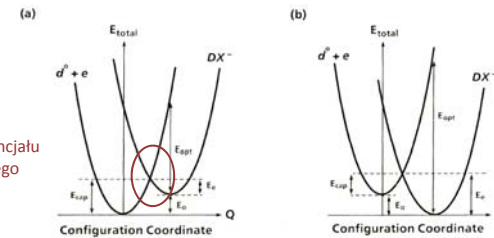
M. Baj.

2013-06-02

71

## Głębokie stany domieszkowe

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



Bariera potencjału adiabaticznego

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)

M. Baj.

2013-06-02

72

## Głębokie stany domieszkowe

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, Bi w Si, Zn w Si

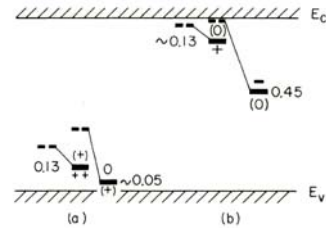


FIG. 1. (a) Suggested level positions for the isolated vacancy. Greater Jahn-Teller relaxation for the  $V^{\pm}$  state causes a level inversion with the first donor state ( $0^{+/+}$ ) below the second ( $+/+$ ). (b) Suggested level positions for interstitial boron. Change of lattice configuration as the charge state changes from  $B_i^{+2} \rightarrow B_i^{+1} \rightarrow B_i^0$  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 wylapują po dwa elektrony

M. Baj.

2013-06-02

73



2013-06-02

74

## Obsadzenie poziomów domieszkowych

Obsadzenie poziomów domieszkowych/defektowych w stanie równowagi termodynamicznej

„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):

$$P_j = e^{-\beta(E_j - n_j \xi)}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$\xi$  - potencjał chemiczny.

Suma statystyczna:

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

2013-06-02

75

## Obsadzenie poziomów domieszkowych

Suma statystyczna:

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

Średnie statystyczne:

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

Przykład:

elektron swobodny obsadzający (lub nie) stan elektronowy o danym  $\vec{k}$  i danym spinie:

możliwe 2 stany podukładu:

$$n_0 = 0; E_0 = 0$$

$$n_1 = 1; E_1 = E$$

średnia liczba cząstek podukładu:

$$\langle n \rangle = \frac{0 \cdot e^0 + 1 \cdot e^{-\beta(E - \xi)}}{1 + e^{-\beta(E - \xi)}} = \frac{1}{e^{-\beta(E - \xi)} + 1} = f(E, T)$$

(rozkład Fermiego-Diraca)

2013-06-02

76



## Obsadzenie poziomów domieszkowych

**Przykład:**

elektron swobodny obsadzający (lub nie) stan elektronowy o danym  $\vec{k}$  i dowolnym spinie: możliwe 2 stany podkadłu:

- $n_0 = 0; E_0 = 0$
- $n_1 = 1; E_1 = E$  (spin ↑)
- $n_2 = 1; E_2 = E$  (spin ↓)
- $n_3 = 2; E_3 = 2E$  (spin ↑↓)

średnia liczba cząstek podkadłu:

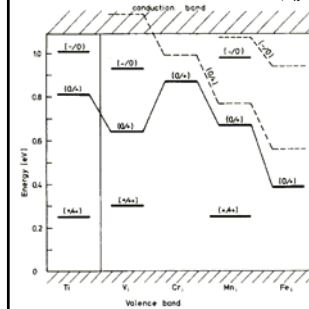
$$\langle n \rangle = \frac{0 \cdot e^0 + 1 \cdot e^{-\beta(E-\xi)} + 1 \cdot e^{-\beta(E-\xi)} + 2 \cdot e^{-\beta(2E-2\xi)}}{1 + e^{-\beta(E-\xi)} + e^{-\beta(E-\xi)} + e^{-\beta(2E-2\xi)}} = 2 \frac{e^{-\beta(E-\xi)}(1 + e^{-\beta(E-\xi)})}{(e^{-\beta(E-\xi)} + 1)^2} = 2f(E, T)$$

(rozkład Fermiego-Diraca x2)

## Obsadzenie poziomów domieszkowych

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

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



$\sum_n N_n = N$  – koncentracja domieszek

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

Przy podnoszeniu poziomu Fermiego zapełniają się kolejne poziomy domieszkowe

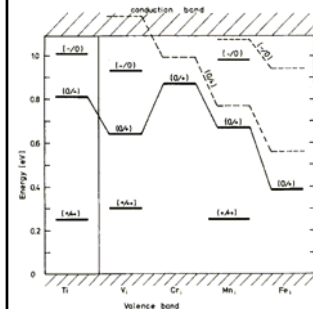
$E^{n+1/n}$  – tzw. energia poziomu domieszkowego/defektowego „numerowana” stanami ładunkowymi  $n + 1$  i  $n$

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

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)

## Obsadzenie poziomów domieszkowych

$g_{n+1}, g_n$  – tzw. degeneracje stanów podkadłu z  $n + 1$  i  $n$  elektronami  
Degeneracje  $g_{n+1}$  i  $g_n$  uwzględniają możliwość występowania wielu różnych stanów podkadłu odpowiadających tej samej liczbie cząstek (w tym stanów wzbudzonych):



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

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

Tak definiowane degeneracje  $g_n$  na ogół zależą od temperatury

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)

## Obsadzenie poziomów domieszkowych

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

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

$$\frac{p_{n+1}}{p_n} = \frac{p_0}{p_+} = \frac{g_0}{g_+} \cdot e^{-\beta[E_d-\xi]}, \quad p_+ + p_0 = 1$$

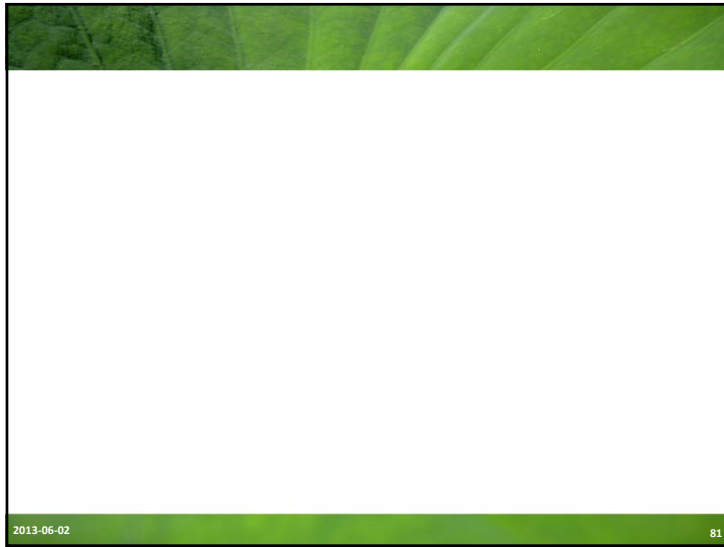
Prawdopodobieństwo obsadzenia stanu donorowego:

$$p_0 = \langle n \rangle = \frac{1}{1 + \frac{g_+}{g_0} \cdot e^{-\beta[E_d-\xi]}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \cdot e^{-\beta[E_d-\xi]}}$$

koncentracja obsadzonych donorów (donorów neutralnych)

$$n_d = \frac{N_d}{1 + \frac{1}{2} \cdot e^{-\beta[E_d-\xi]}}$$





### Domieszki i defekty

#### Domieszkowanie

**Koncentracja nośników w półprzewodniku niesamoistnym**  
 Rozważmy półprzewodnik, w którym:  
 $N_A$  – koncentracja akceptorów  
 $N_D$  – koncentracja donorów  
 $p_A$  – koncentracja neutralnych akceptorów  
 $n_D$  – koncentracja neutralnych donorów  
 $n_c$  – koncentracja elektronów w paśmie przewodnictwa  
 $p_v$  – koncentracja dziur w paśmie walencyjnym

**Z warunku neutralności kryształu:**  
 $n_c + (N_A - p_A) = p_v + (N_D - n_D)$   
 $n_c + n_D = (N_D - N_A) + p_v + p_A$

### Domieszki i defekty

#### Domieszkowanie

**Koncentracja nośników w półprzewodniku niesamoistnym**  
 Rozważmy półprzewodnik, w którym:  
 $N_A$  – koncentracja akceptorów  
 $N_D$  – koncentracja donorów  
 $p_A$  – koncentracja neutralnych akceptorów  
 $n_D$  – koncentracja neutralnych donorów  
 $n_c$  – koncentracja elektronów w paśmie przewodnictwa  
 $p_v$  – koncentracja dziur w paśmie walencyjnym

**Z warunku neutralności kryształu:**  
 $n_c + (N_A - p_A) = p_v + (N_D - n_D)$   
 $n_c + n_D = (N_D - N_A) + p_v + p_A$

**Na ćwiczeniach!**

### Domieszki i defekty

#### Domieszkowanie