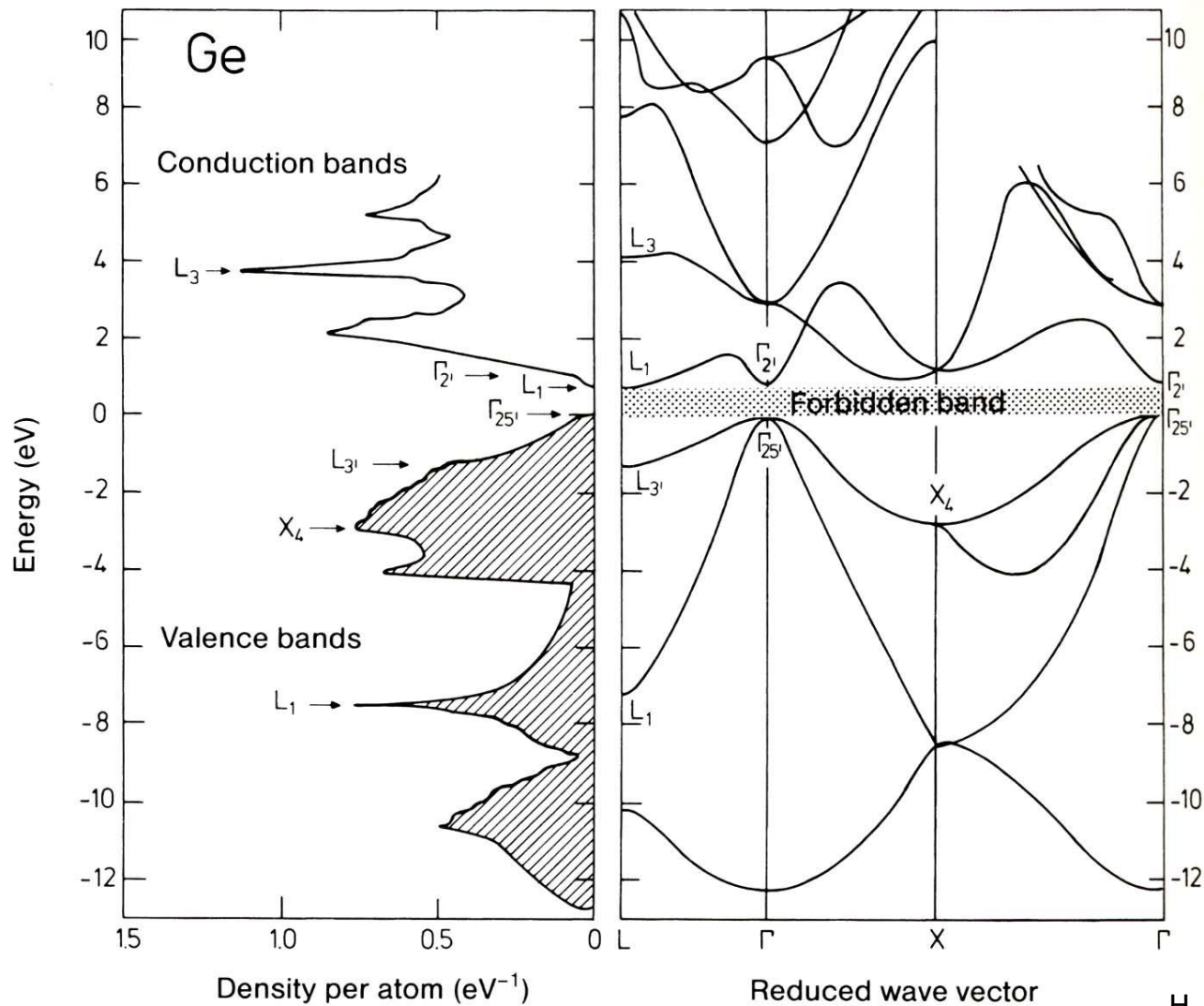


„Fizyka materii skondensowanej i struktur półprzewodnikowych” (1101-4FS22)

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

Przykłady gęstości stanów



H. Ibach, H. Lüth, Solid-State Physics

Przykłady gęstości stanów

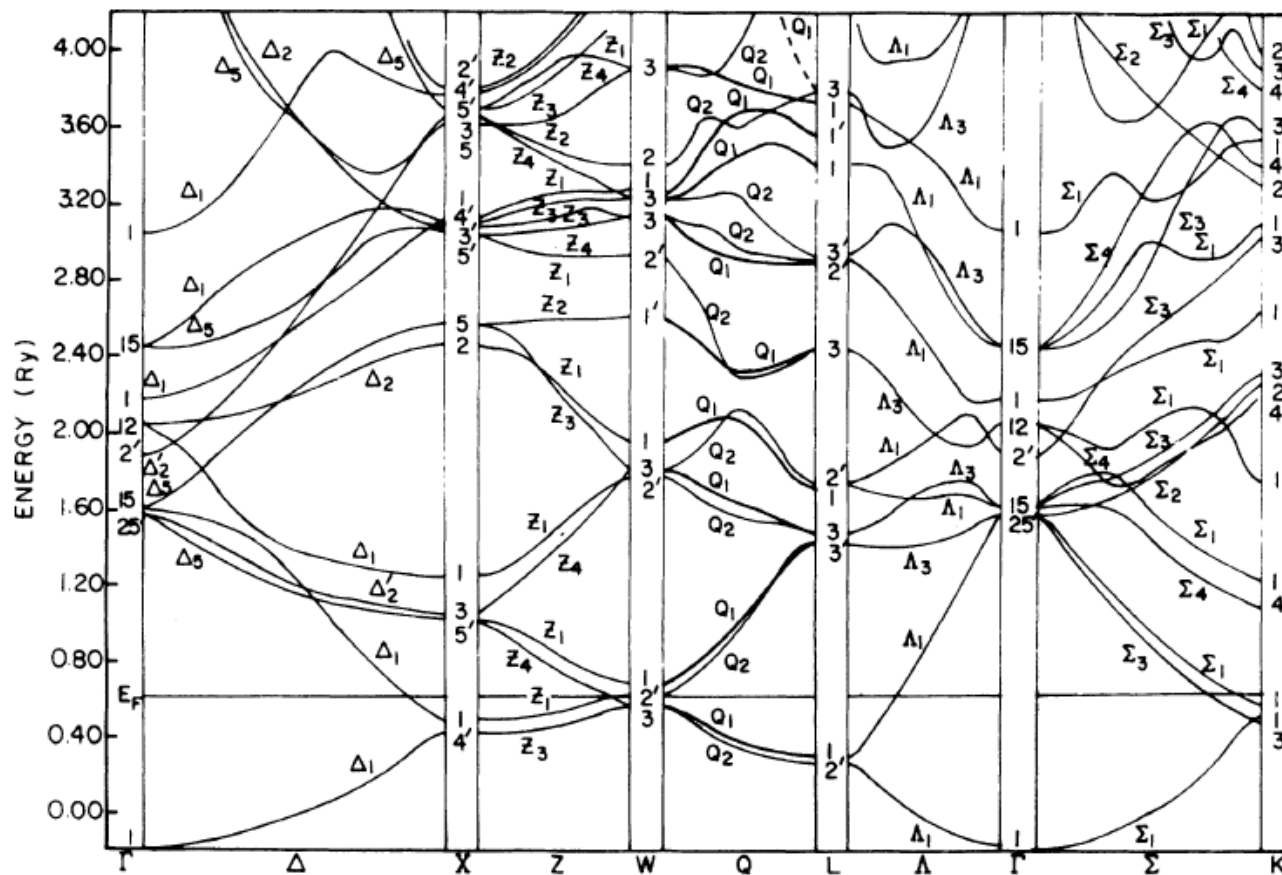


FIG. 1. Electronic structure of Al along symmetry directions.

Szmulowicz, F., Segall, B.: Phys. Rev. B **21**, 5628 (1980).

Al:

$[1s^2 2s^2 2p^6] 3s^2 3p^1$

$[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$

elektrony s i p

Przykłady gęstości stanów

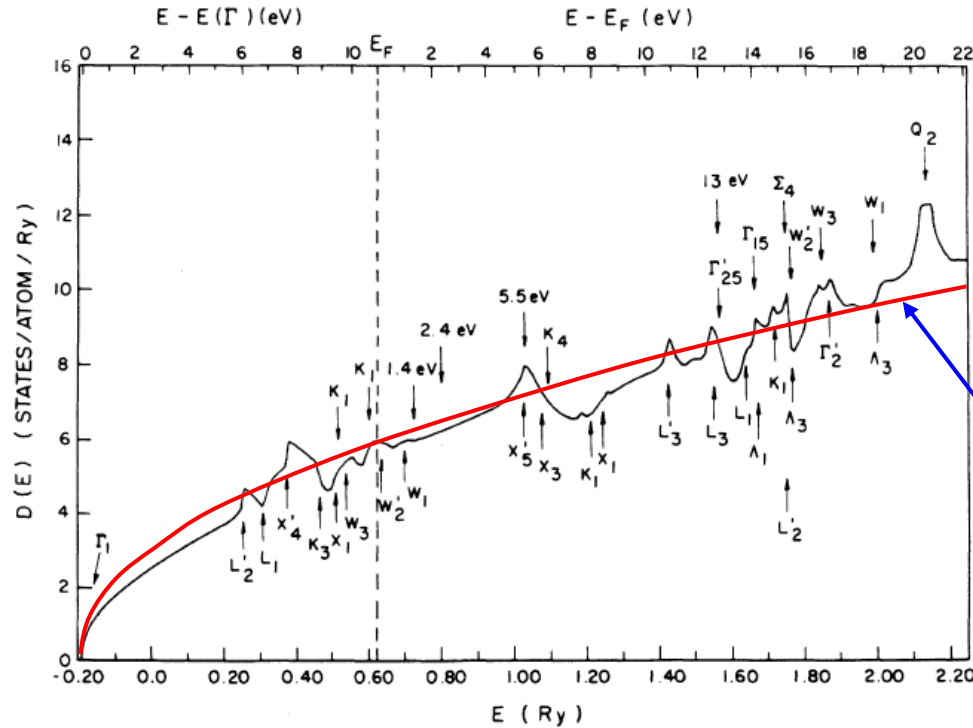
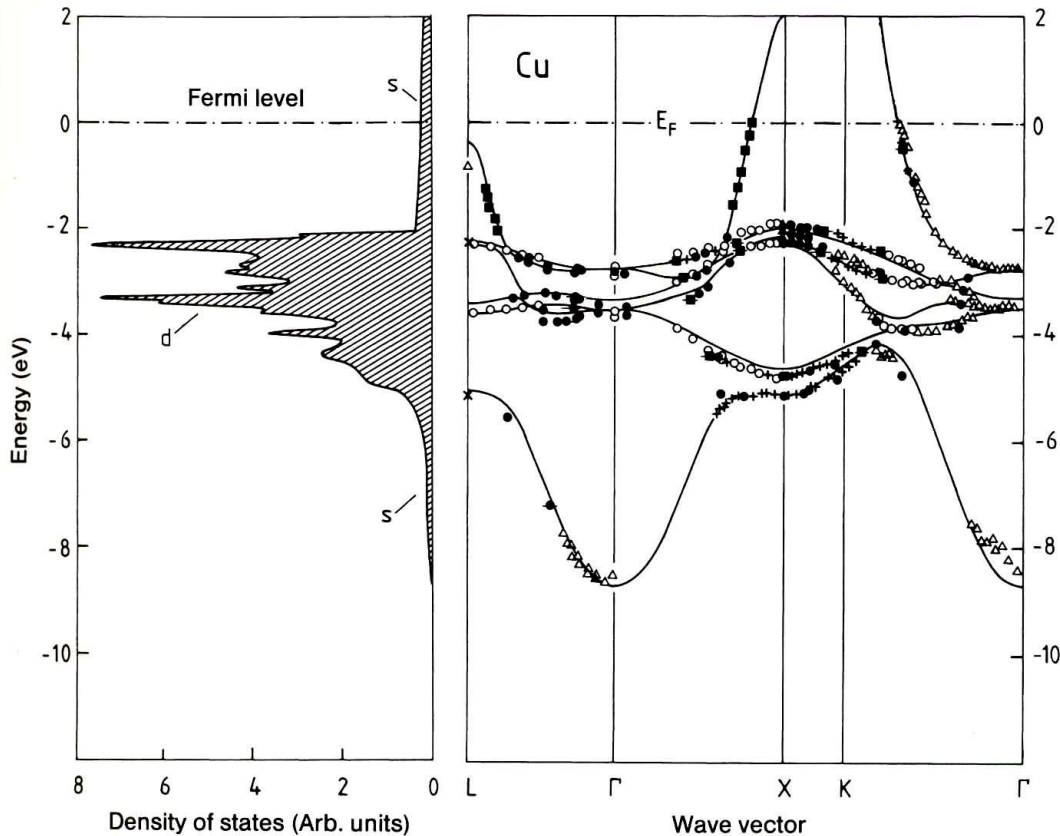


FIG. 2. Density of states of Al. The states responsible for structure are indicated by letters denoting their irreducible representations. The arrows at 1.4, 2.4, 5.5, and 13 eV indicate the location of structure in the experimental K absorption in Ref. 6.

gęstość stanów prawie jak dla elektronów swobodnych!

Szmulowicz, F., Segall, B.: Phys. Rev. B**21**, 5628 (1980).

Przykłady gęstości stanów



Cu:

$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 3d^{10} 4s^1$

$[Ar] 3d^{10} 4s^1$

elektrony d !

*bardzo słabo dyspersyjne
pasma d*

Fig. 7.12. Bandstructure $E(\mathbf{k})$ for copper along directions of high crystal symmetry (right). The experimental data were measured by various authors and were presented collectively by Courths and Hüfner [7.4]. The full lines showing the calculated energy bands and the density of states (left) are from [7.5]. The experimental data agree very well, not only among themselves, but also with the calculation

H. Ibach, H. Lüth, Solid-State Physics –
za H. Eckhardt, L. Fritsche, J. Noffke: *J.*
Phys. F, 14, 97 (1984)

Gęstość stanów w ciałach amorficznych

Gęstość stanów $\rho(E)$ ma sens niezależnie od tego, czy mamy do czynienia z kryształem, czy np. z ciałem amorficznym. Opis stanów za pomocą wektora falowego $\vec{k}$ (a więc także $\rho(\vec{k})$) ma jednak sens *wyłącznie* w przypadku istnienia symetrii translacyjnej hamiltonianu (kryształ).

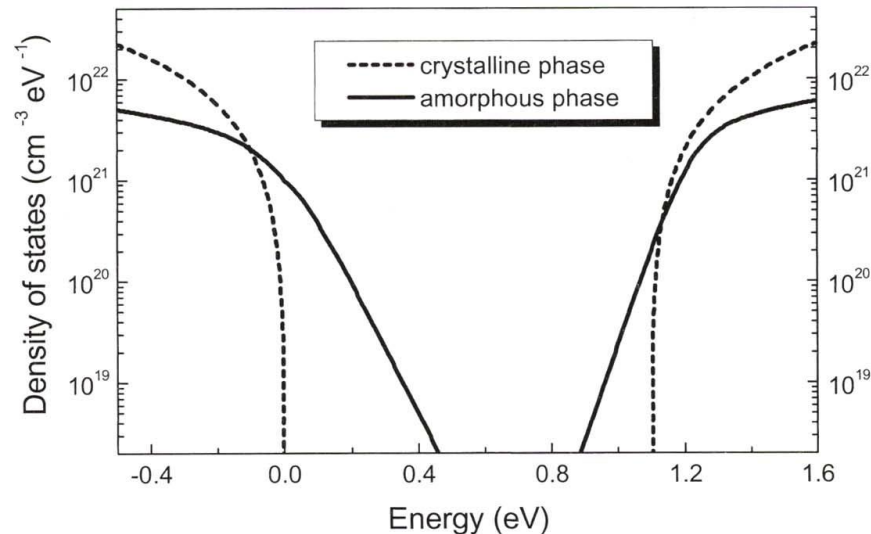


Fig. 7.15. Schematic density of states of an ideal amorphous material with saturated tetrahedral bonds to the nearest-neighbors (*full line*). The numbers for the density of states correspond to amorphous silicon. Compared to crystalline silicon (*dashed line*) the density of states possesses exponential tails into the band gap. Non-saturated bonds in the amorphous network lead to additional states in the forbidden zone. For practical applications of amorphous silicon (e.g. in solar cells) one attempts to reduce the number of unsaturated bonds by adding hydrogen

Gęstość stanów – pasmo paraboliczne i sferyczne

- Zależność dyspersyjna dla pasma parabolicznego i sferycznego:

$$E(\vec{k}) = E(k) = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

- Liczba stanów w obszarze energii $E_0 \div E$:

$$N(E) = \int_{E_0}^E \rho(E') dE'$$

- Gęstość stanów:

$$\rho(E) = \frac{dN(E)}{dE}$$

- Trzeba obliczyć $N(E)$ i zróżniczkować, pamiętając że (z uwzględnieniem spinu):

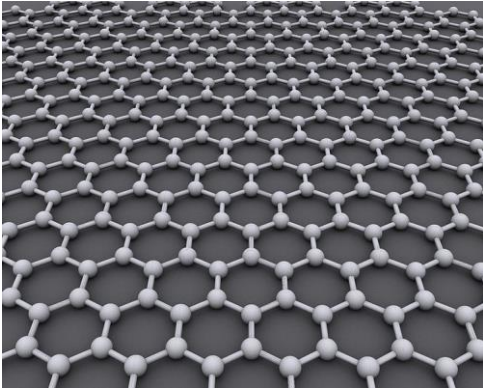
$$\rho_n(\vec{k}) = \frac{2}{(2\pi)^n}$$

Gęstość stanów – pasmo paraboliczne i sferyczne

n=1	n=2	n=3
$N_1(E) = 2k(E) \cdot \rho_1(\vec{k}) =$ $= 2k(E) \cdot \frac{2}{2\pi}$	$N_2(E) = \pi[k(E)]^2 \cdot \rho_2(\vec{k}) =$ $= \pi[k(E)]^2 \cdot \frac{2}{(2\pi)^2}$	$N_3(E) = \frac{4\pi}{3}[k(E)]^3 \cdot \rho_3(\vec{k}) =$ $= \frac{4\pi}{3}[k(E)]^3 \cdot \frac{2}{(2\pi)^3}$
$k(E) = \left[\frac{2m^*(E - E_0)}{\hbar^2} \right]^{\frac{1}{2}}$	$k^2(E) = \frac{2m^*(E - E_0)}{\hbar^2}$	$k^3(E) = \left[\frac{2m^*(E - E_0)}{\hbar^2} \right]^{\frac{3}{2}}$
$N_1(E) = 2 \left[\frac{2m^*(E - E_0)}{\hbar^2} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{2}{2\pi}$	$N_2(E) = \pi \frac{2m^*(E - E_0)}{\hbar^2} \cdot \frac{2}{(2\pi)^2}$	$N_3(E) = \frac{4\pi}{3} \left[\frac{2m^*(E - E_0)}{\hbar^2} \right]^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{2}{(2\pi)^3}$
$\rho_1(E) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{(E - E_0)}}$	$\rho_2(E) = \frac{1}{\pi} \frac{m^*}{\hbar^2} \cdot \Theta(E - E_0)$	$\rho_3(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{(E - E_0)}$

Gęstość stanów – liniowa zależność dyspersyjna

P. R. Wallace, „The Band Theory of Graphite”, *Physical Review* **71**, 622 (1947).



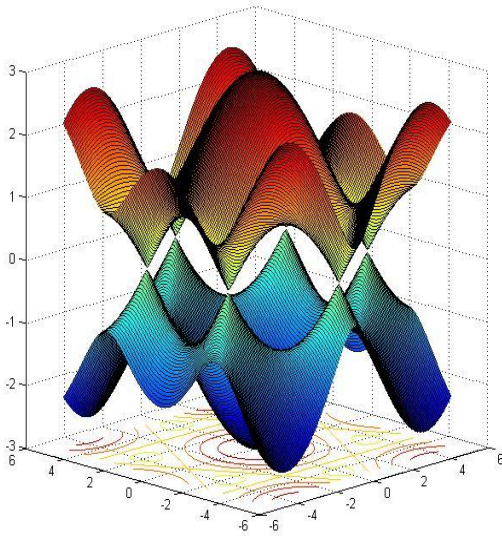
- Metoda ciasnego wiązania
- Przy uwzględnieniu oddziaływania wyłącznie pomiędzy najbliższymi sąsiadami:

$$E(\vec{k}) = \pm \sqrt{\gamma_0^2 \left(1 + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2} + 4 \cos \frac{k_y a}{2} \cdot \cos \frac{k_x \sqrt{3} a}{2} \right)}$$

- 6 punktów na granicy 1BZ w $\vec{k} = \vec{k}_i$, wokół których mamy liniową zależność dyspersyjną:

$$E(\vec{k}) = \hbar \tilde{c} |\vec{k} - \vec{k}_i|$$

- jak w takim przypadku wygląda gęstość stanów?



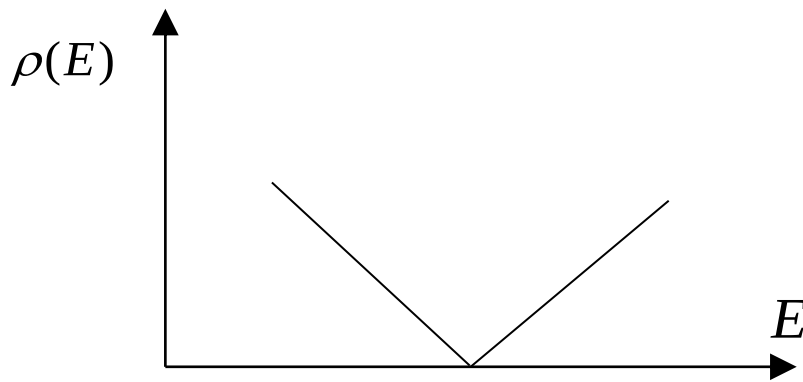
Gęstość stanów – liniowa zależność dyspersyjna

- Energia: $E(\vec{k}) = \hbar\tilde{c}|\vec{k} - \vec{k}_i|$
- Wektor falowy: $|\vec{k} - \vec{k}_i| = \frac{E(\vec{k})}{\hbar\tilde{c}}$
- Liczba stanów:

$$N_2(E) = \pi[k(E)]^2 \cdot \rho_2(\vec{k}) = \pi|\vec{k} - \vec{k}_i|^2 \cdot \frac{2}{(2\pi)^2} = \pi\left(\frac{E}{\hbar\tilde{c}}\right)^2 \cdot \frac{2}{(2\pi)^2}$$

- Gęstość stanów:

$$\rho(E) = \frac{E}{\pi(\hbar\tilde{c})^2}$$



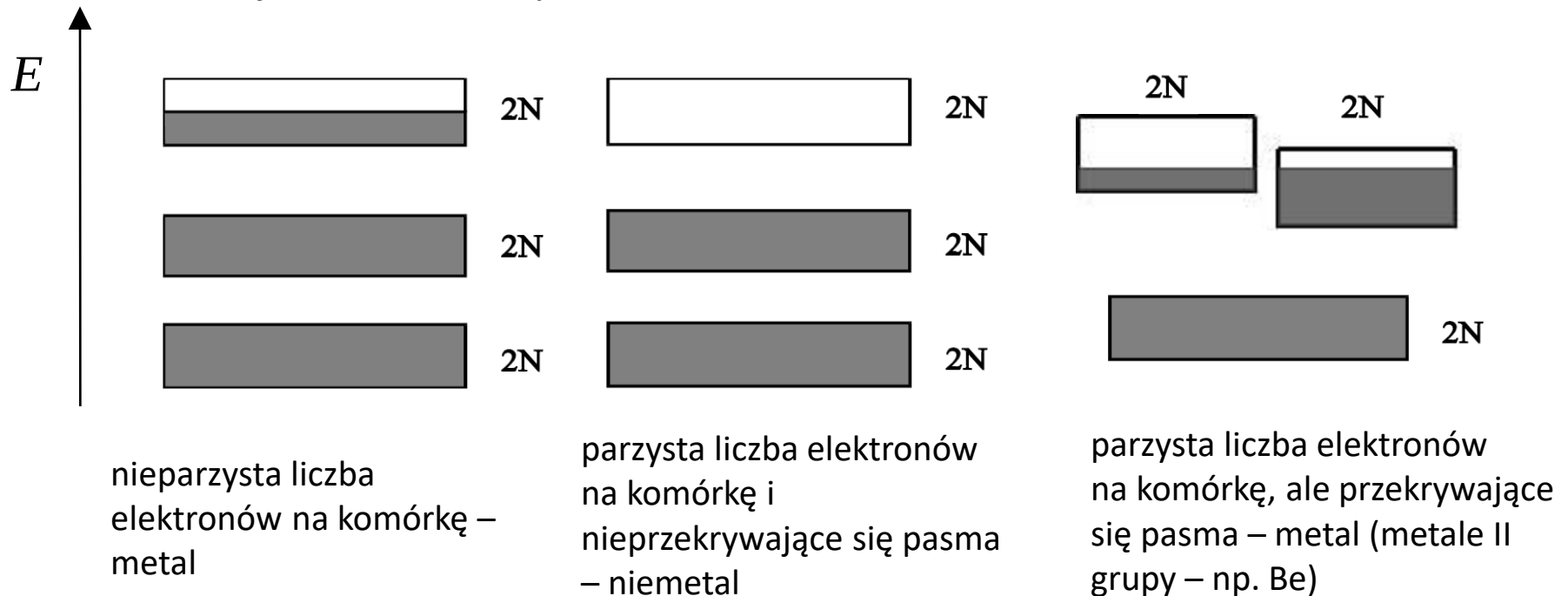
liniowa w funkcji energii

Struktura pasmowa stanów elektronowych

KLASYFIKACJA CIAŁ STAŁYCH (METALE, NIEMETALE)

Klasyfikacja ciał stałych

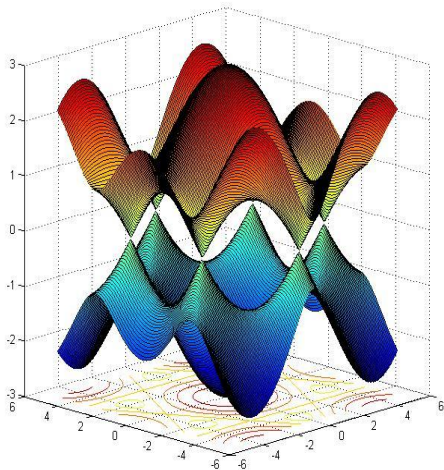
- Jeśli w kryształie makroskopowym mamy N komórek elementarnych, to każdemu stanowi atomowemu (patrz metoda ciasnego wiązania), odpowiada N lub $2N$ miejsc na elektrony – odpowiednio: bez uwzględnienia spinu lub z uwzględnieniem spinu
- W takim razie, jeśli uwzględnić spin, to w **każdym paśmie** jest $2N$ miejsc na elektrony



Klasyfikacja ciał stałych

- Niemetale: izolatory i półprzewodniki – klasyfikacja zależna od wielkości przerwy energetycznej oddzielającej najwyższe pasmo całkowicie zajęte od najniższego całkowicie pustego (w $T=0$ K). Granica umowna około 4 – 5 eV.
- Często wyróżnia się też osobną klasę półmetali („semimetals”, odróżniać od „half-metals”) – są to materiały ze stykającymi się pasmami (lub przekrywającymi się bardzo nieznacznie) – zajętym i pustym w $T=0$ K, ale małą (bądź zerową) gęstością stanów dla energii styku pasm. Przykład:

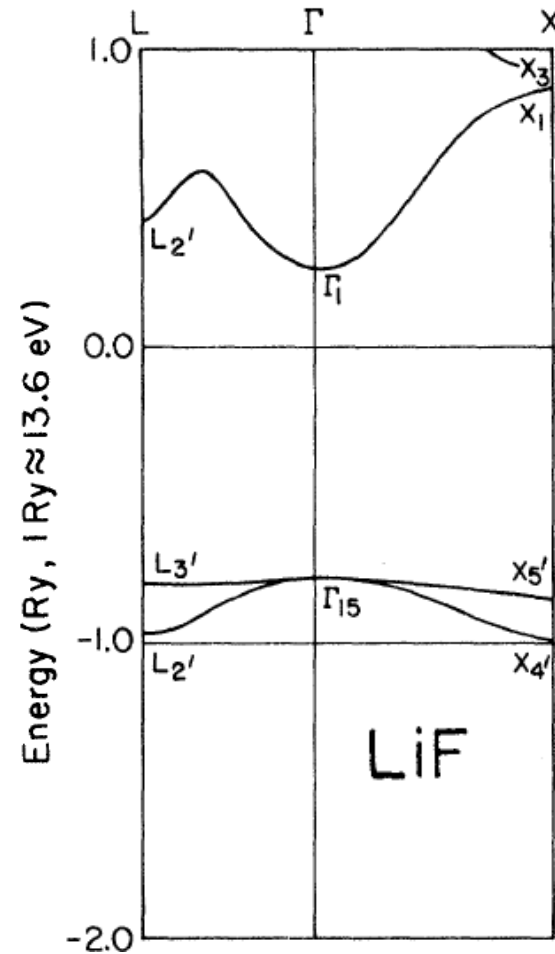
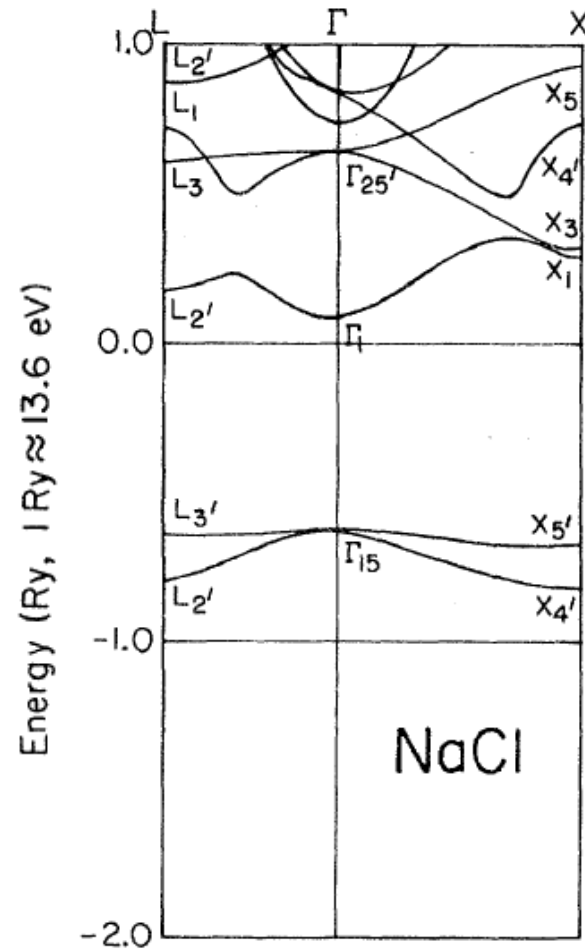
grafen



Właściwe dokonanie klasyfikacji wymaga:

1. określenia liczby elektronów na komórkę elementarną
2. znajomości struktury pasmowej (czy odpowiednie pasma przekrywają się)

Izolatory



Kunz, A.B.: Phys. Rev. **B26**, 2056 (1982)

Metale – Al

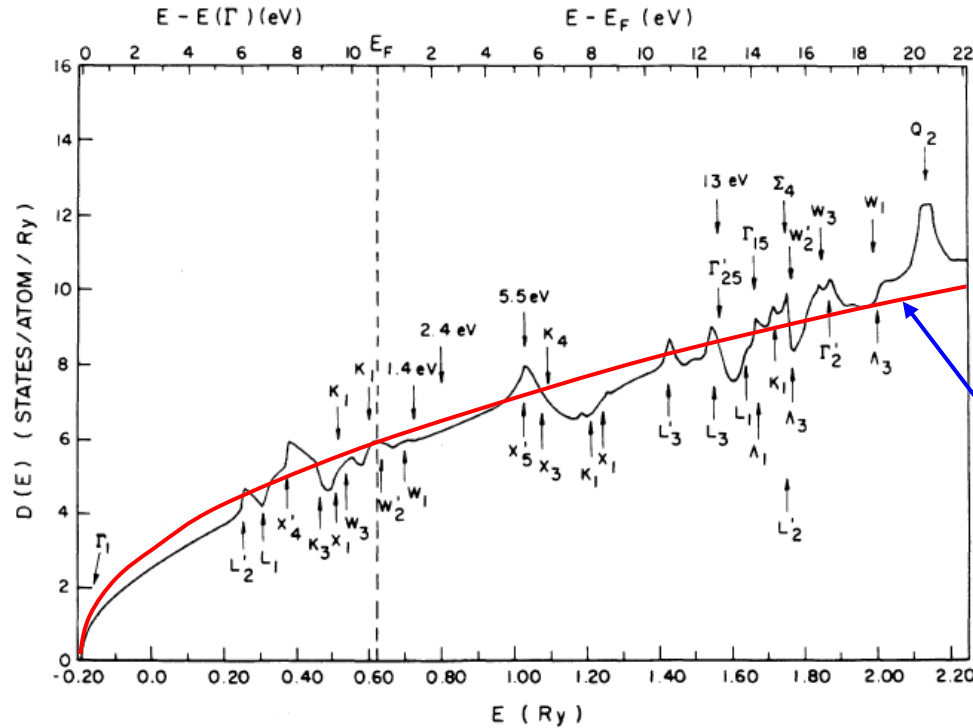


FIG. 2. Density of states of Al. The states responsible for structure are indicated by letters denoting their irreducible representations. The arrows at 1.4, 2.4, 5.5, and 13 eV indicate the location of structure in the experimental K absorption in Ref. 6.

gęstość stanów prawie jak dla elektronów swobodnych!

Szmulowicz, F., Segall, B.: Phys. Rev. B**21**, 5628 (1980).

Metale – Cu

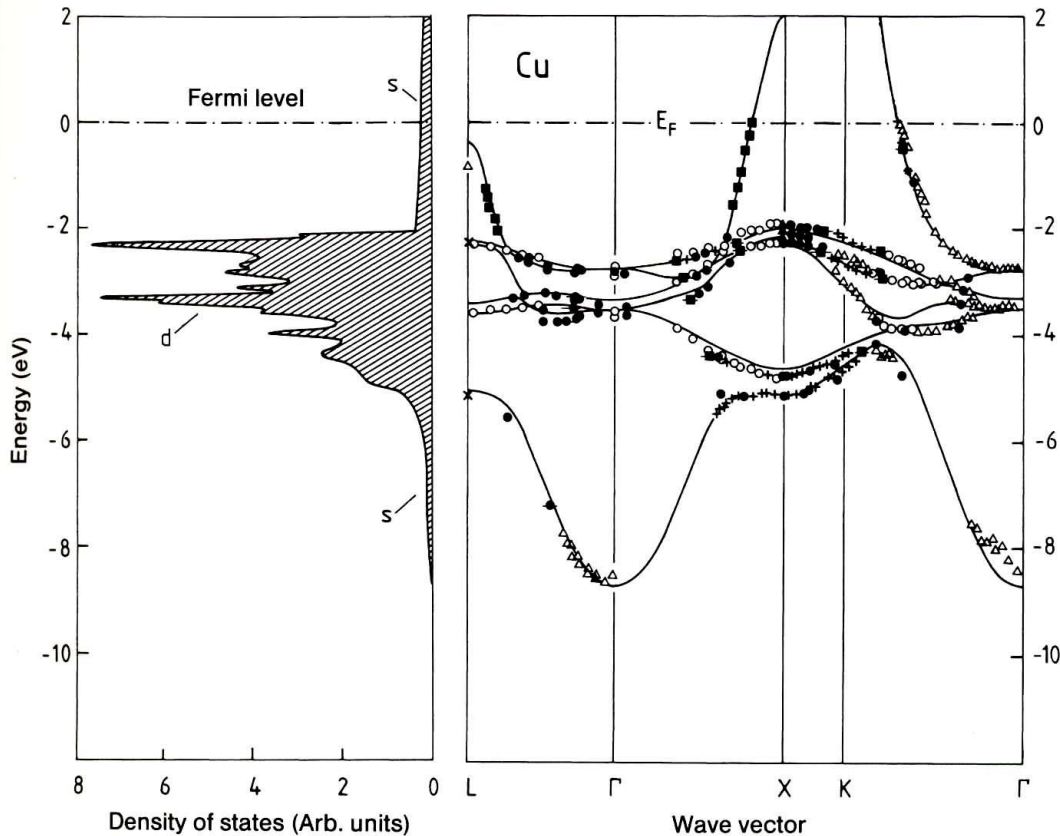


Fig. 7.12. Bandstructure $E(\mathbf{k})$ for copper along directions of high crystal symmetry (right). The experimental data were measured by various authors and were presented collectively by Courths and Hüfner [7.4]. The full lines showing the calculated energy bands and the density of states (left) are from [7.5]. The experimental data agree very well, not only among themselves, but also with the calculation

Cu:

$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 3d^{10} 4s^1$

$[Ar] 3d^{10} 4s^1$

elektrony d !

*bardzo słabo dyspersyjne
pasma d*

H. Ibach, H. Lüth, Solid-State Physics –
za H. Eckhardt, L. Fritsche, J. Noffke: *J.*
Phys. F, 14, 97 (1984)

Metale – Ni

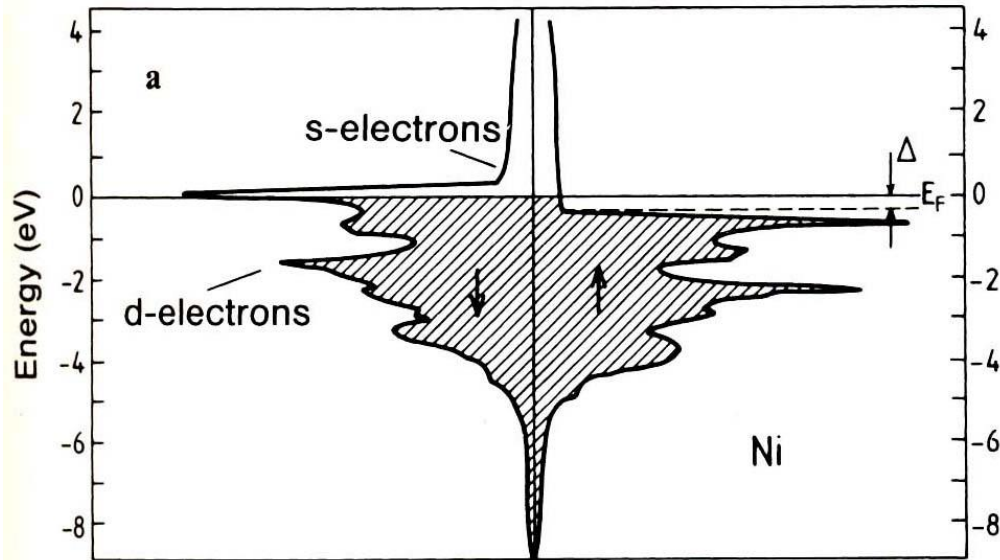


Fig. 8.6. (a) Calculated density of states of nickel (after [8.3]). The exchange splitting is calculated to be 0.6 eV. From photoelectron spectroscopy a value of about 0.3 eV is obtained. However the values cannot be directly compared, because a photoemitted electron leaves a hole behind, so that the solid remains in an excited state. The distance Δ between the upper edge of the d -band of majority spin electrons and the Fermi energy is known as the Stoner gap. In the bandstructure picture, this is the minimum energy for a spin flip process (the s -electrons are not considered in this treatment).

Ni:

$[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] 3d^9 4s^1$

$[Ar] 3d^9 4s^1$

uporządkowanie
ferromagnetyczne, rozszczepienie
wymienne, różne energie stanów z
różnym spinem, dwie różne
gęstości stanów dla spinu $\uparrow$ i $\downarrow$

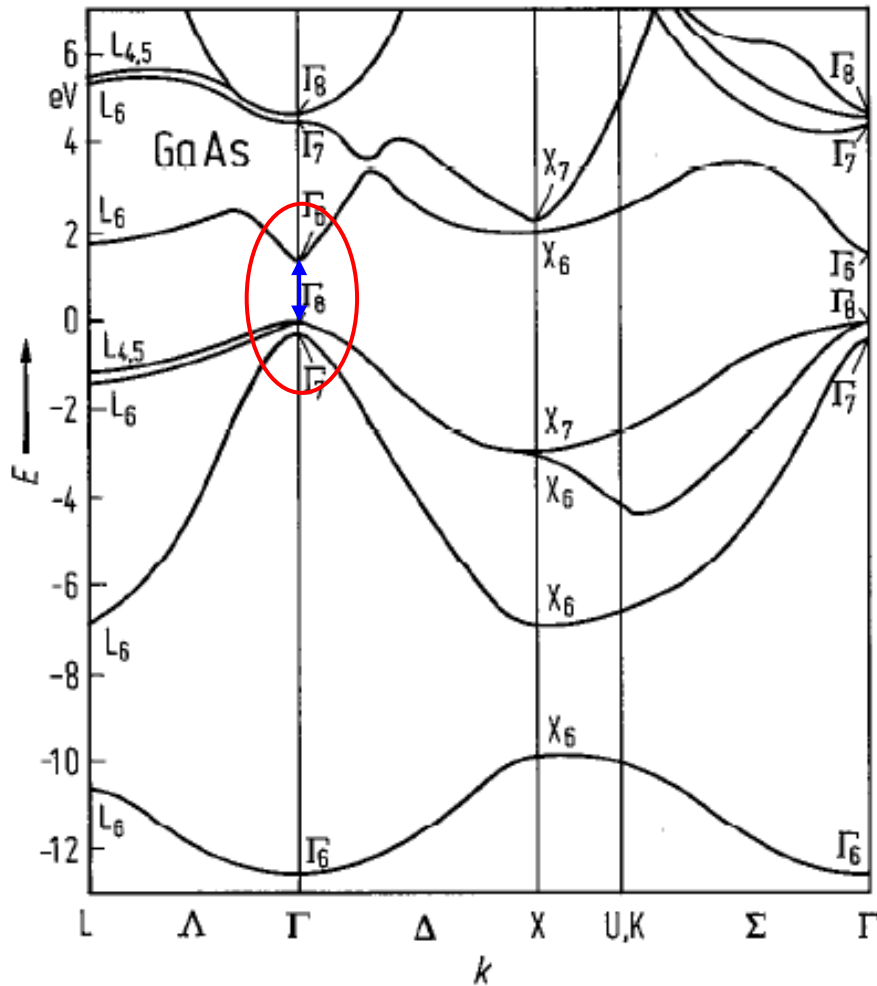
gdyby nie elektrony s ,
byłby to „half-metal”

H. Ibach, H. Lüth, Solid-State Physics – za J. Callaway, C.S. Wang, *Physical Review B*, **7**, 1096 (1973)

Półprzewodniki

- Półprzewodniki grupy IV (Si, Ge) – struktura diamentu
- Związki półprzewodnikowe $A^{III}B^V$ (np. GaAs, GaN) i $A^{II}B^{VI}$ (np. ZnTe, CdSe) – struktura blendy cynkowej lub wurcytu
- Związki półprzewodnikowe $A^{IV}B^{VI}$ (np. SnTe, PbSe) – struktura NaCl

Półprzewodniki – GaAs

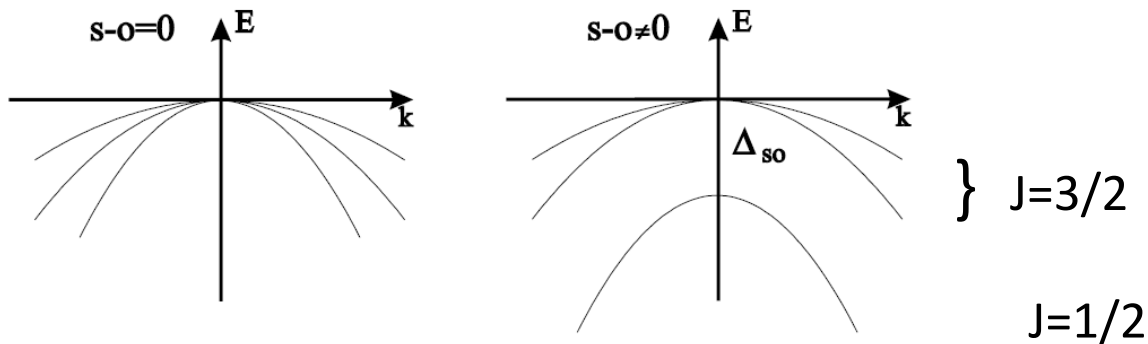


- Przerwa energetyczna prosta, $E_g = 1,42 \text{ eV}$
- Maksimum pasma walencyjnego w punkcie Γ , $m_{lh}=0,076 m_0$, $m_{hh}=0,5 m_0$, $m_{so}=0,145 m_0$, $\Delta_{so}=0,34 \text{ eV}$
- Minimum pasma przewodnictwa w punkcie Γ , powierzchnie stałej energii – sfery, $m_c=0,065 m_0$

Chelikowsky, J.R., Cohen, L.: Phys. Rev. B **14**, 556 (1976)

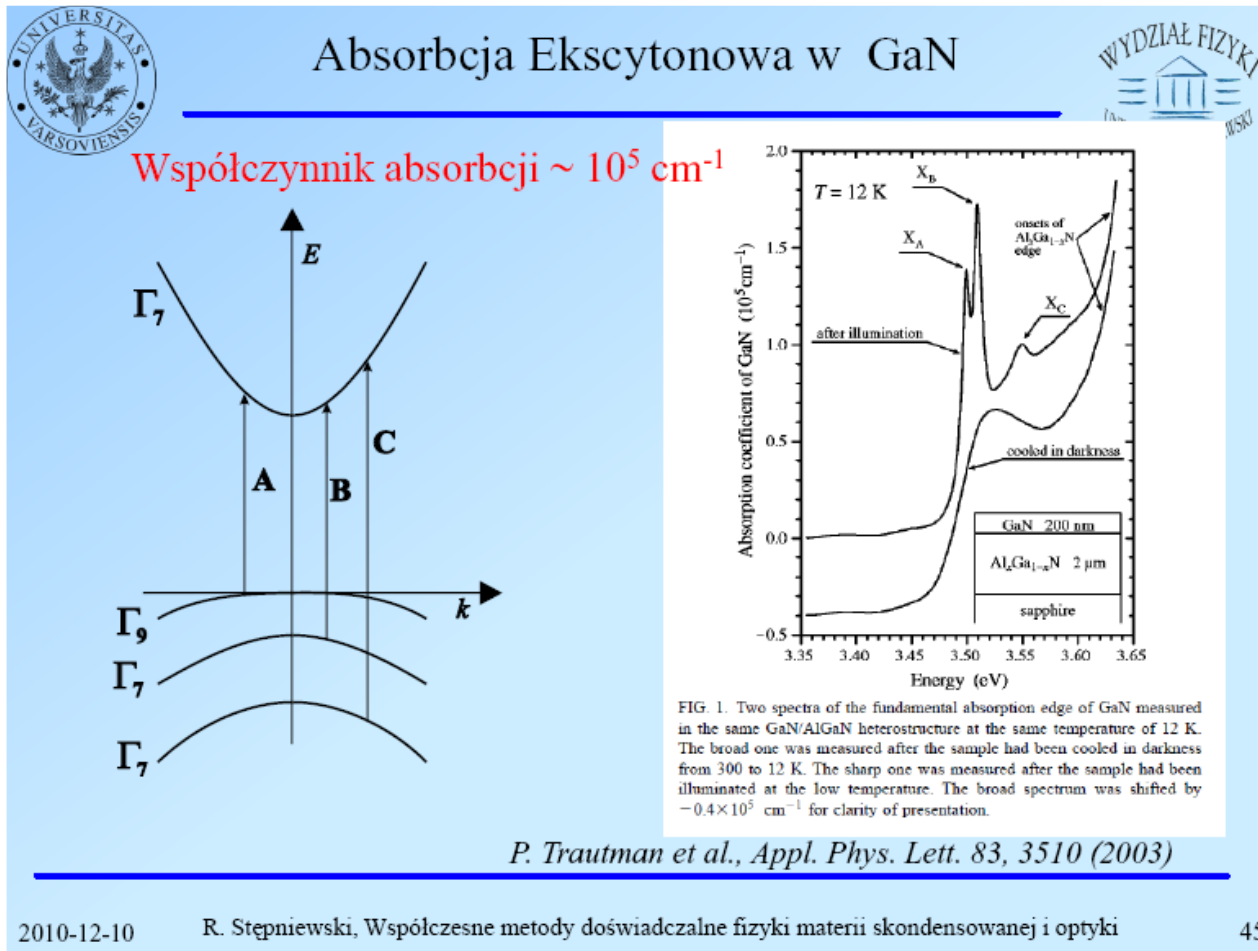
Struktura wierzchołka pasma walencyjnego półprzewodników grupy IV

- W półprzewodnikach grupy IV oraz w związkach półprzewodnikowych $A^{III}B^V$ i $A^{II}B^{VI}$ wierzchołek pasma walencyjnego znajduje się w punkcie Γ
- Pasma utworzone jest głównie ze stanów typu p (tzn. $L=1$) anionu
- 6-krotna degeneracja (z uwzględnieniem spinu) jest zniesiona przez oddziaływanie spin-orbita



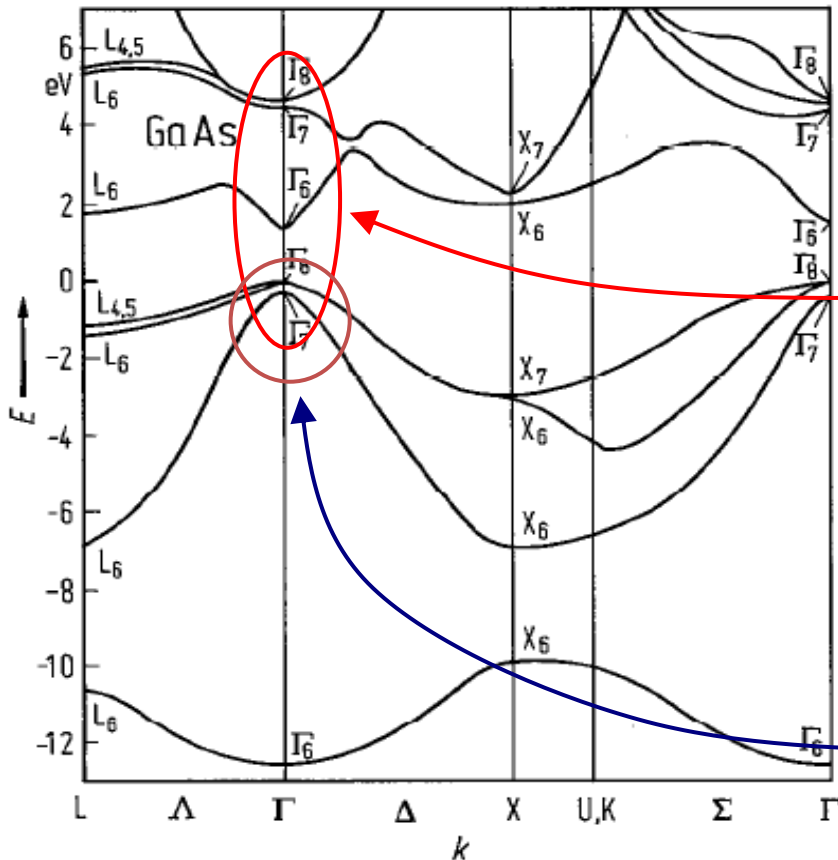
Struktura wierzchołka pasma walencyjnego półprzewodników grupy IV

- Przy obniżeniu symetrii punktowej kryształu (wurcyt), 4-krotna degeneracja stanów $J=3/2$ jest zniesiona



Struktura wierzchołka pasma walencyjnego półprzewodników grupy IV

G. Dresselhaus, A.F. Kip, C. Kittel: Phys. Rev. **98**, 368 (1955), także np.: P. Yu, M. Cardona „Fundamentals of Semiconductors”



- Metoda $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ z oddziaływaniem spin-orbita
- Pod uwagę brane: pasma walencyjne Γ_7 , Γ_8 oraz najbliższe pasma przewodnictwa Γ_6 , Γ_7 , Γ_8 – razem 14 stanów
- Wpływ pasm przewodnictwa uwzględniany w 2. rzędzie rachunku zaburzeń, podczas gdy hamiltonian $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ diagonalizowany w bazie funkcji pasm walencyjnych (6 funkcji, macierz 6x6)

Chelikowsky, J.R., Cohen, L.: Phys. Rev. B **14**, 556 (1976)

Struktura wierzchołka pasma walencyjnego półprzewodników grupy IV

Wyniki takiej procedury (uwzględniającej wyższe pasma w 2. rzędzie rachunku zaburzeń):

- pasmo Γ_7 odszczepione 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 Γ_8 (dziury ciężkie i lekkie):

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

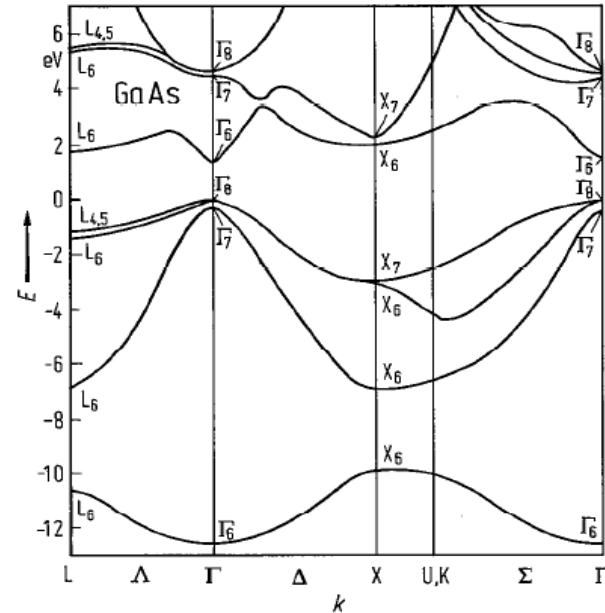
Struktura wierzchołka pasma walencyjnego półprzewodników grupy IV

gdzie parametry A, B, C :

$$\frac{2m}{\hbar^2} A = 1 - \frac{2}{3} \left(\frac{P^2}{mE_0} + \frac{2Q^2}{mE'_0} \right)$$

$$\frac{2m}{\hbar^2} B = \frac{2}{3} \left[\left(\frac{-P^2}{mE_0} \right) + \left(\frac{Q^2}{mE'_0} \right) \right]$$

$$\left(\frac{2m}{\hbar^2} C \right)^2 = \frac{16P^2 Q^2}{3m^2 E_0 E'_0}$$



$$iP = \langle X | \hat{p}_x | \Gamma_{6c} \rangle$$

– element macierzowy operatora pędu pomiędzy funkcjami typu p pasma walencyjnego i funkcją pasma przewodnictwa Γ_{6c}

$$iQ = \langle X | \hat{p}_y | \Gamma_{8c}(z) \rangle$$

– element macierzowy operatora pędu pomiędzy funkcjami typu p pasma walencyjnego i funkcjami typu p pasma przewodnictwa Γ_{8c}

$$E_0, E'_0, \Delta_0$$

– przerwa $\Gamma_{6c} - \Gamma_{8v}$, $\Gamma_{8c} - \Gamma_{8v}$ i rozszczepienie spin-orbitalne $\Gamma_{8v} - \Gamma_{7v}$

Struktura wierzchołka pasma walencyjnego półprzewodników grupy IV

Wyniki takiej procedury (uwzględniającej wyższe pasma w 2. rzędzie rachunku zaburzeń):

- pasmo Γ_7 odszczepione 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 Γ_8 (dziury ciężkie i lekkie):

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

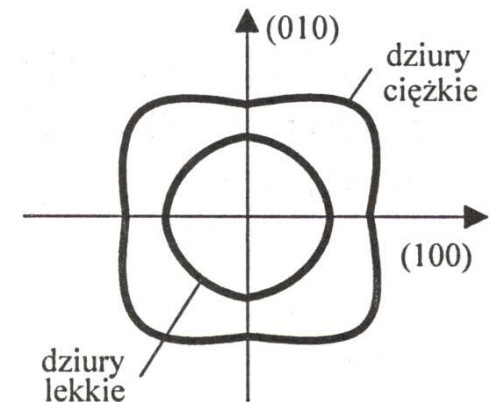
Struktura wierzchołka pasma walencyjnego półprzewodników grupy IV

Podsumowanie:

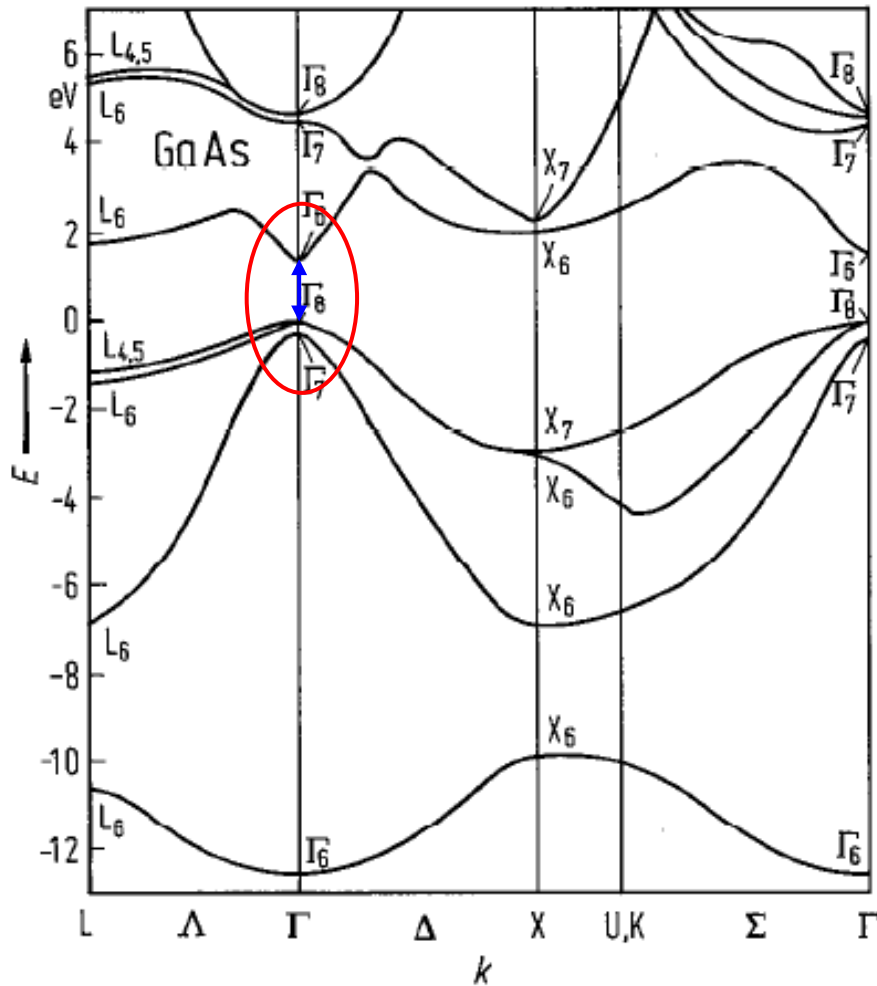
- Wszystkie pasma w ramach zastosowanych przybliżeń są w pobliżu punktu Γ paraboliczne
- Pasma Γ_{7v} odszczepione spin-orbitalnie jest sferyczne
- Pasma Γ_{8v} są silnie niesferyczne, „pofałdowane” (tzw. warping) – dotyczy to zarówno dziur ciężkich jak i lekkich. Masa efektywna zależy od kierunku i nie da się traktować jej jak „tensor masy efektywnej” w rozumieniu definicji wprowadzonej przy omawianiu metody $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$:

$$E_n(\vec{k}) \approx E_n(0) + \sum_{i,j} \left(\frac{1}{m_{ij}^*} \right)_n \frac{\hbar^2 k_i k_j}{2}$$

Przekrój przez powierzchnie stałej energii w paśmie walencyjnym Γ_8



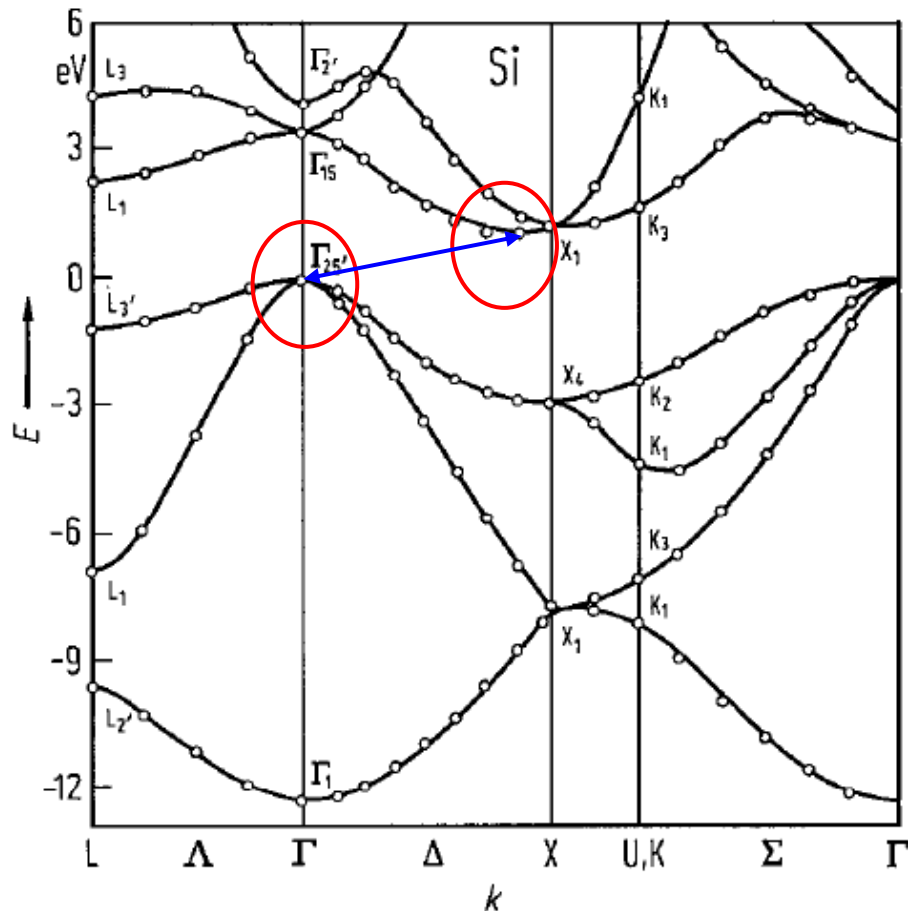
Półprzewodniki – GaAs



- Przerwa energetyczna prosta, $E_g = 1,42 \text{ eV}$
- Maksimum pasma walencyjnego w punkcie Γ , $m_{lh}=0,076 m_0$, $m_{hh}=0,5 m_0$, $m_{so}=0,145 m_0$, $\Delta_{so}=0,34 \text{ eV}$
- Minimum pasma przewodnictwa w punkcie Γ , powierzchnie stałej energii – sfery, $m_c=0,065 m_0$

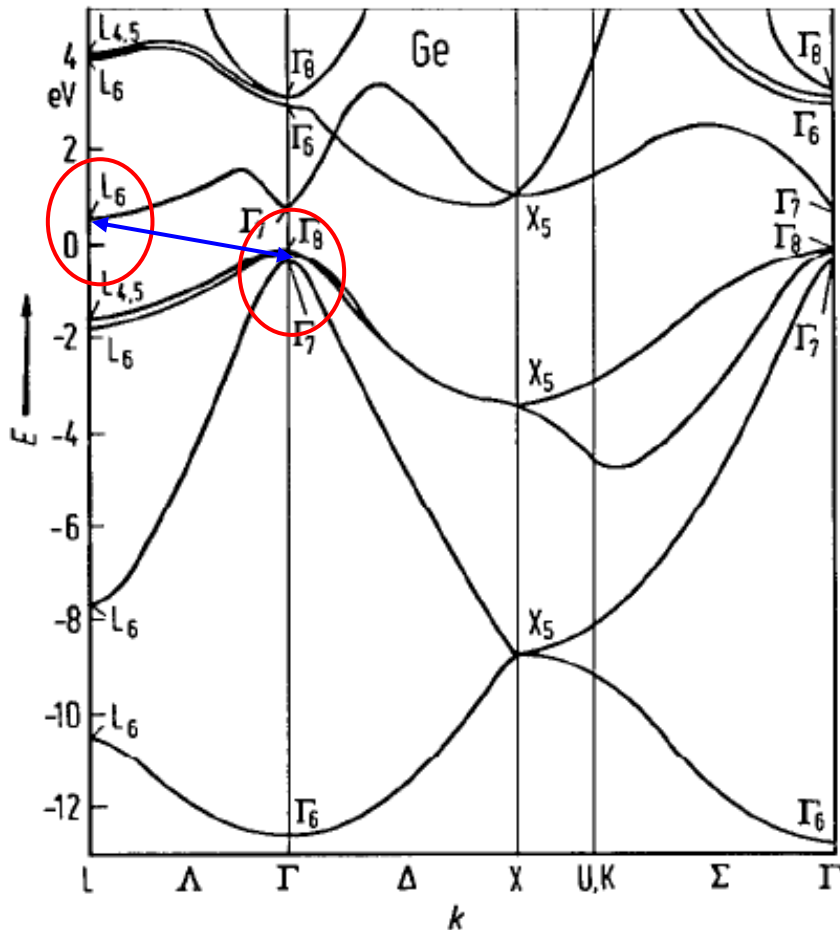
Chelikowsky, J.R., Cohen, L.: Phys. Rev. B **14**, 556 (1976)

Półprzewodniki – Si



- Przerwa energetyczna skośna, $E_g = 1,1 \text{ eV}$
- Minimum pasma przewodnictwa na kierunku Δ , powierzchnie stałej energii – elipsoidy obrotowe (6 sztuk), $m_{||}=0,92 m_0$, $m_{\perp}=0,19 m_0$
- Maksimum pasma walencyjnego w punkcie Γ , $m_{lh}=0,153 m_0$, $m_{hh}=0,537 m_0$, $m_{so}=0,234 m_0$, $\Delta_{so}=0,043 \text{ eV}$

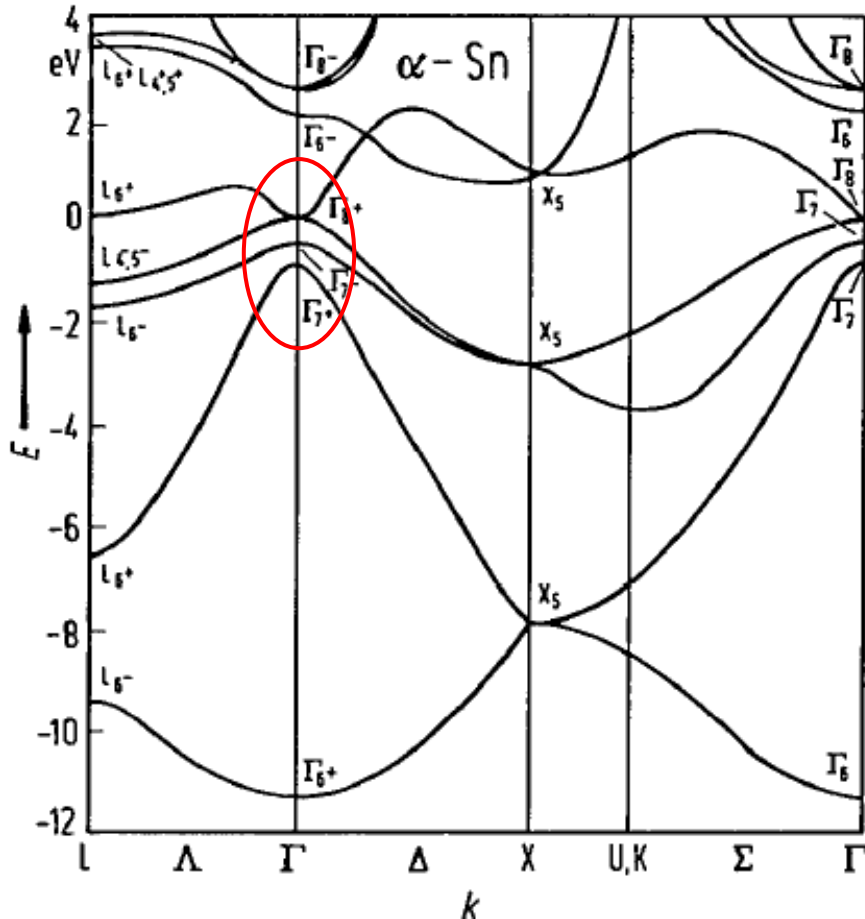
Półprzewodniki – Ge



- Przerwa energetyczna skośna, $E_g = 0,66 \text{ eV}$
- Maksimum pasma walencyjnego w punkcie Γ , $m_{lh}=0,04 m_0$, $m_{hh}=0,3 m_0$, $m_{so}=0,09 m_0$, $\Delta_{so}=0,29 \text{ eV}$
- Minimum pasma przewodnictwa w punkcie L , powierzchnie stałej energii – elipsoidy obrotowe (8 połówek), $m_{||}=1,6 m_0$, $m_{\perp}=0,08 m_0$

Chelikowsky, J.R., Cohen, L.: Phys. Rev. B**14**, 556 (1976)

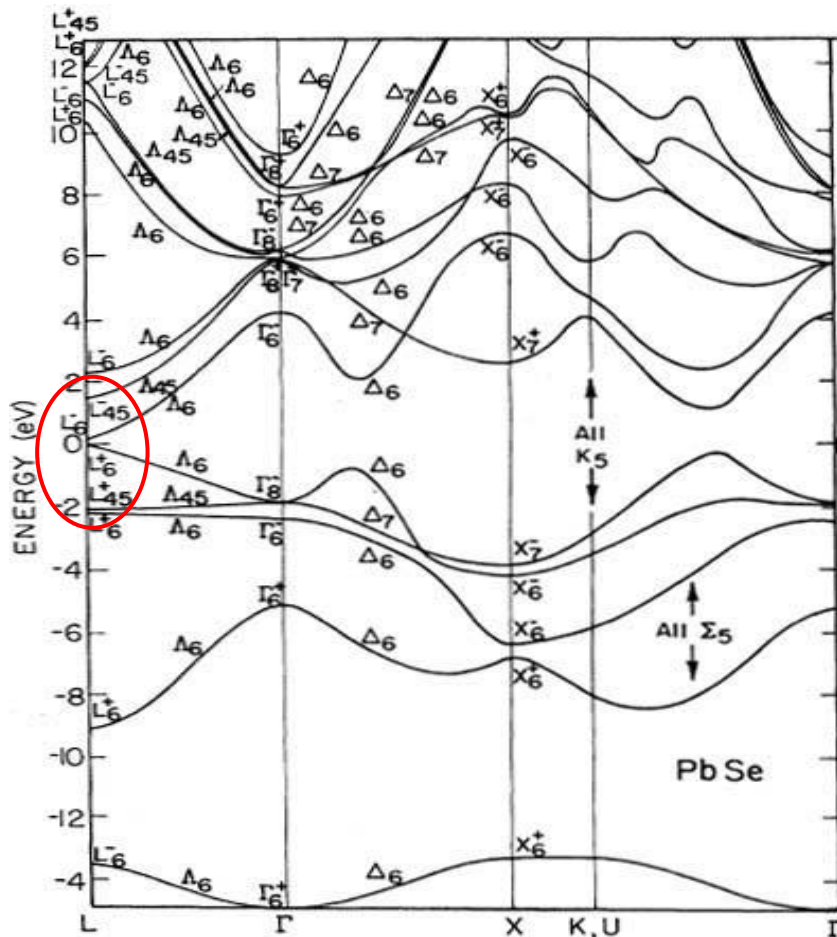
Półprzewodniki – α -Sn



- Struktura diamentu
- Zerowa przerwa energetyczna, $E_g = 0$ eV (tzw. odwrócona struktura)
- Maksimum pasma walencyjnego w punkcie Γ , $m_v=0,195 m_0$, $m_{v2}=0,058 m_0$, $D_{so}=0,8$ eV
- Minimum pasma przewodnictwa w punkcie Γ , powierzchnie stałej energii – sfery, $m_c=0,024 m_0$

Chelikowsky, J.R., Cohen, L.: Phys. Rev. B**14**, 556 (1976)

Półprzewodniki – PbSe



- Przerwa energetyczna prosta w punkcie L , $E_g = 0,28$ eV
- Maksimum pasma walencyjnego w punkcie L , powierzchnie stałej energii – elipsoidy obrotowe, $m_{||}=0,068 m_0$, $m_{\perp}=0,034 m_0$
- Minimum pasma przewodnictwa w punkcie L , powierzchnie stałej energii – elipsoidy obrotowe, $m_{||}=0,07 m_0$, $m_{\perp}=0,04 m_0$

Martinez, G., Schlüter., Cohen, L.: Phys. Rev. B**11**, 651 (1975)

KWAZI-KLASYCZNY OPIS DYNAMIKI ELEKTRONÓW W CIELE STAŁYM

Prędkość grupowa paczki falowej

- Funkcja Blocha zależna od czasu ($\omega = E/\hbar$):

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r},t) = \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{-i\omega t} = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$$

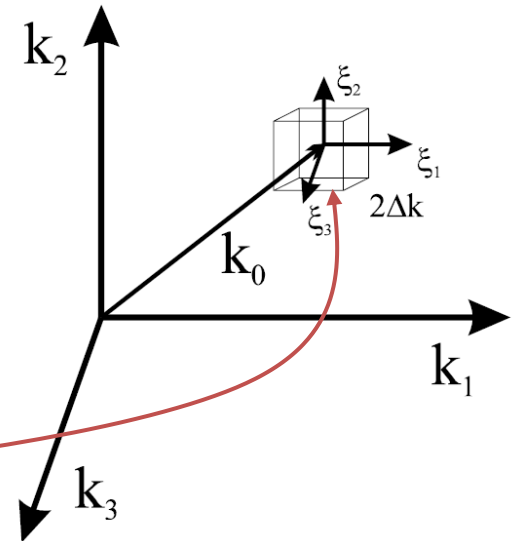
opisuje elektron **całkowicie zdelokalizowany** –
prawdopodobieństwo znalezienia go w każdej z komórek
elementarnych Ω jest takie samo:

$$\int_{\Omega} \Psi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r},t) \cdot \Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r},t) d_3r = \int_{\Omega} \varphi_{n,\vec{k}}^*(\vec{r}) \cdot \varphi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) d_3r = \text{const}$$

- Paczka falowa** utworzona ze stanów n-tego pasma z otoczenia $\vec{k}_0$ ($\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{\xi}$) będzie tworem zlokalizowanym, ale nie będzie odpowiadała stanowi własnemu hamiltonianu (wskaźnik n opuszczony):

$$\psi(\vec{r},t) = A \int u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega(\vec{k})t)} d_3k$$





Prędkość grupowa paczki falowej

- Ponieważ:
 - energia jest analityczną funkcją $\vec{k}$: $\omega(\vec{k}) = \omega(\vec{k}_0) + \nabla_{\vec{k}} \omega \cdot \vec{\xi} + \dots$
 - funkcja $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ jest wolnozmienną funkcją $\vec{k}$,
 to (oznaczamy $\omega(\vec{k}_0) = \omega_0$):

$$\begin{aligned}
 \psi(\vec{r}, t) &\approx A u_{\vec{k}_0}(\vec{r}) \int_{\Delta V_k} e^{i[(\vec{k}_0 + \vec{\xi}) \cdot \vec{r} - (\omega_0 + \nabla_{\vec{k}} \omega \cdot \vec{\xi})t]} d_3 \xi = \\
 &= A u_{\vec{k}_0}(\vec{r}) e^{i[\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega_0 t]} \int_{\Delta V_k} e^{i[\vec{\xi} \cdot \vec{r} - \nabla_{\vec{k}} \omega \cdot \vec{\xi} t]} d_3 \xi = \\
 &= A u_{\vec{k}_0}(\vec{r}) e^{i[\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega_0 t]} \cdot J_1 \cdot J_2 \cdot J_3
 \end{aligned}$$

$$J_j = \int_{-\Delta k}^{\Delta k} \exp \left[i \xi_j \left(x_j - \frac{\partial \omega}{\partial k_j} \cdot t \right) \right] d \xi_j = 2 \Delta k \frac{\sin \left[\Delta k \left(x_j - \frac{\partial \omega}{\partial k_j} \cdot t \right) \right]}{\left[\Delta k \left(x_j - \frac{\partial \omega}{\partial k_j} \cdot t \right) \right]} = 2 \Delta k \frac{\sin \alpha}{\alpha}$$

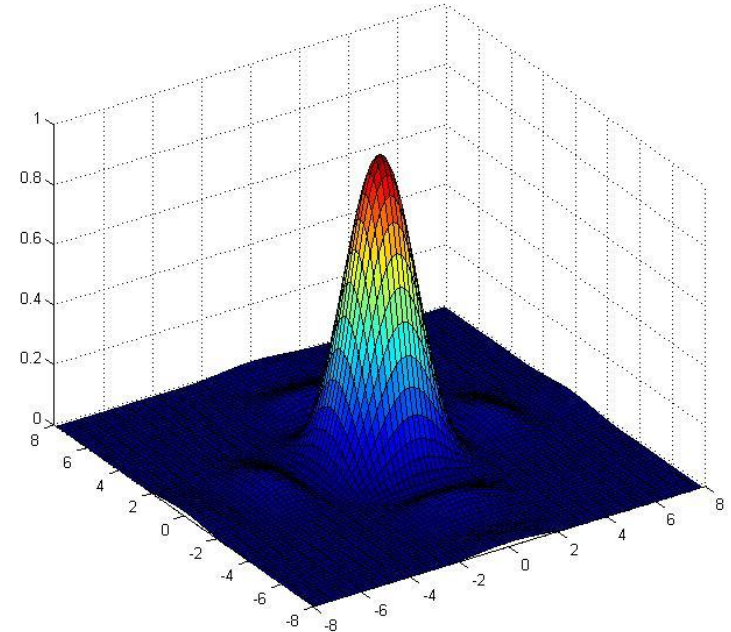
Prędkość grupowa paczki falowej

- Maksimum występuje w $\alpha = 0$:

$$x_j - \frac{\partial \omega}{\partial k_j} \cdot t = 0$$

$$\vec{r} - \nabla_{\vec{k}} \omega \cdot t = 0$$

$$\vec{v} = \nabla_{\vec{k}} \omega = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})$$



prędkość grupowa elektronu w kryształach

- zależy od struktury pasmowej
- w potencjale periodycznym $v = \text{const}$ (nieskończona droga swobodna)
- skończona droga swobodna w realnych kryształach związana z odstępstwami od periodyczności potencjału (domieszki, defekty, drgania termiczne etc.)
- kierunek prędkości prostopadły do powierzchni stałej energii

Prędkość grupowa paczki falowej

- Pasma paraboliczne, *w układzie osi głównych:*

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

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

- co daje się zapisać: $\overline{\overline{m}}^* \vec{v} = \hbar (\vec{k} - \vec{k}_0)$
- powyższe związki można uogólnić na *dowolny (także nieparaboliczny przypadek):*

$$m_{pi}^* \cdot \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial E}{\partial k_i} \right) = \hbar (k_i - k_{0i}) \qquad \frac{1}{m_{pi}^*} = \frac{1}{\hbar^2 (k_i - k_{0i})} \left(\frac{\partial E}{\partial k_i} \right)$$

jest to tensor (odwrotności) pędowej masy efektywnej

Elektron w polu zewnętrznym

- Załóżmy, że *działa siła zewnętrzna* $\vec{F}$
- Moc tej siły: $\vec{F} \cdot \vec{v} = \frac{dE}{dt} = \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \cdot \frac{d\vec{k}}{dt} = \hbar \vec{v} \cdot \dot{\vec{k}}$
- stąd: $\boxed{\vec{F} = \hbar \dot{\vec{k}}}$ *równanie ruchu*

a więc *wektor pseudopędu* spełnia to samo równanie, co *pęd* dla elektronu poza kryształem (równanie Newtona). $\vec{F}$ może być dowolna, np. $\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$

- $\vec{F}$ jest siłą zewnętrzną; oddziaływania z rdzeniami atomowymi i innymi elektronami są już uwzględnione w $E(\vec{k})$ i m^*
- przyspieszenie:

$$\vec{a} = \dot{\vec{v}} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} [\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})] = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \cdot \dot{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_{\vec{k}} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) \cdot \vec{F} = \left(\frac{1}{\overline{m_d}} \right) \cdot \vec{F}$$

Elektron w polu zewnętrznym

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

jest to tensor odwrotności dynamicznej masy efektywnej; definicja ta jest dobra dla dowolnego wektora falowego, nie tylko w pobliżu ekstremum

- tensor symetryczny, dla punktu Γ jest tożsamy z tensorem odwrotności masy efektywnej wprowadzonym przy omawianiu zależności $E(\vec{k})$ w pobliżu ekstremum pasma
- diagonalny w układzie osi głównych:
- dla kryształów regularnych w $\vec{k} = 0$ masa jest skalarna: $\overline{m}_d = m^* \cdot \overline{I}$
- w przypadku pasma parabolicznego masy pędowa i dynamiczna są identyczne $\overline{m}_d = \overline{m}_p$, **w ogólności – nie**

$$\frac{1}{\overline{m}_d} = \begin{bmatrix} \frac{1}{m_1^*} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_2^*} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_3^*} \end{bmatrix}$$

Przybliżenie masy efektywnej

Przybliżenie masy efektywnej (Effective Mass Approximation – EMA)
– J.M. Luttinger, W. Kohn, Physical Review 97, 869 (1955)

- w celu wprowadzenia prędkości grupowej tworzyliśmy paczkę falową z otoczenia $\vec{k}_0$, a więc tworzyliśmy kombinację liniową funkcji Blocha, co w przybliżeniu dało iloczyn amplitudy blochowskiej $u_{\vec{k}_0}(\vec{r})$ i pewnej funkcji obwiedni („envelope”) – tutaj była ona zależna od czasu

$$\psi(\vec{r}, t) = A u_{\vec{k}_0}(\vec{r}) e^{i[\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega_0 t]} \int_{\Delta V_k} e^{i[\vec{\xi} \cdot \vec{r} - \nabla_{\vec{k}} \omega \cdot \vec{\xi} t]} d_3 \xi$$

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

Przybliżenie masy efektywnej

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

gdzie: $V(\vec{r})$ – potencjał periodyczny sieci

$U(\vec{r})$ – potencjał wolnozmienny (dodany)

$u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r})$ – rozwiązania dla $U(\vec{r}) = 0$ i $\vec{k} = \vec{k}_0$

$E_n(\vec{k})$ – energie dla $U(\vec{r}) = 0$

rozwiązaniami (dla n -tego pasma) są funkcje: $\Psi_n(\vec{r}) = \Phi_n(\vec{r}) \cdot u_{n,\vec{k}_0}(\vec{r})$

- $\Phi_n(\vec{r})$ jest to tzw. funkcja envelope (obwiedni), spełniająca
równanie masy efektywnej:

$$[E_n(-i\nabla) + U(\vec{r})] \Phi_n(\vec{r}) = E \Phi_n(\vec{r})$$

Przybliżenie masy efektywnej

Przykład – pasmo sferyczne, paraboliczne, z minimum w $\vec{k} = 0$:

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

proceedzi 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

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:

$$\langle \hbar \vec{k} \rangle = \rho(\vec{k}) \int_{\vec{k} \in SB} \hbar \vec{k} d_3k = 0 \quad - \text{bo SB ma \u015brodek inwersji}$$

- Je\u015bli $f(\vec{r})$ jest funkcj\u0105 okresow\u0105 z okresem sieci Bravais, to ca\u0142kowanie jej po obszarze kom\u00f3rki elementarnej Ω daje warto\u015b\u0107 sta\u0142\u0105:

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

Pasma całkowicie wypełnione

zaś pochodne $I(\vec{r}')$ znikają:

$$\nabla' I(\vec{r}') = \int_{\Omega} \nabla' f(\vec{r} + \vec{r}') d_3 r = \int_{\Omega} \nabla f(\vec{r} + \vec{r}') d_3 r = 0$$

$$\nabla'^2 I(\vec{r}') = \int_{\Omega} \nabla'^2 f(\vec{r} + \vec{r}') d_3 r = \int_{\Omega} \nabla^2 f(\vec{r} + \vec{r}') d_3 r = 0$$

w szczególności dla $\vec{r}'=0$ otrzymujemy: $\int_{\Omega} \nabla f(\vec{r}) d_3 r = 0$, $\int_{\Omega} \nabla^2 f(\vec{r}) d_3 r = 0$

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

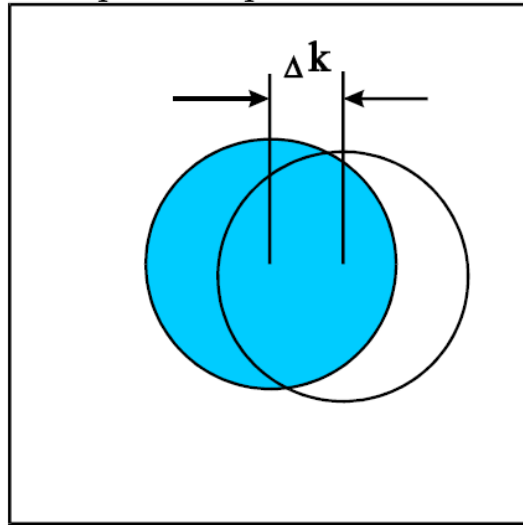
$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{\rho(\vec{k})}{\hbar} \int_{\vec{k} \in SB} \nabla_k E(\vec{k}) d_3 k = 0 \quad \langle \overline{\overline{m}}^{-1} \rangle = \frac{\rho(\vec{k})}{\hbar^2} \int_{\vec{k} \in SB} \nabla_k \nabla_k E(\vec{k}) d_3 k = 0$$

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

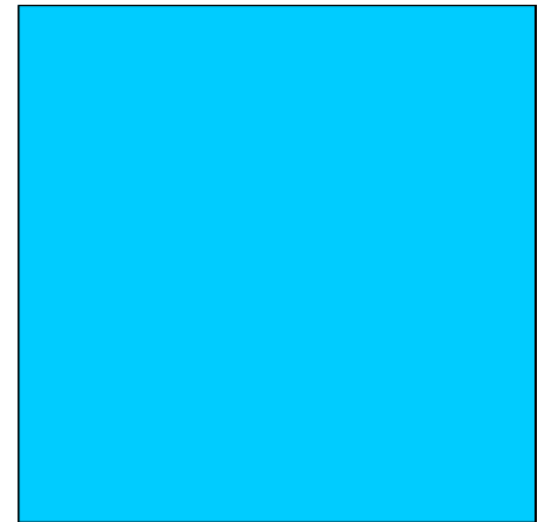
Pasma całkowicie wypełnione

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

Niezapełnione pasmo



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



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

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

POJĘCIE I WŁASNOŚCI DZIURY

Pojęcie i własności dziury

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

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

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

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

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

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

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

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

Pojęcie i własności dziury

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

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

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

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

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

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

przy czym E_0 można pominąć (przeskalowanie energii)

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

Pojęcie i własności dziury

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

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

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

$$E_d(\vec{k}_d) = E(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_d^*} \quad \text{(lub bardziej skomplikowana zależność dyspersyjna)}$$

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

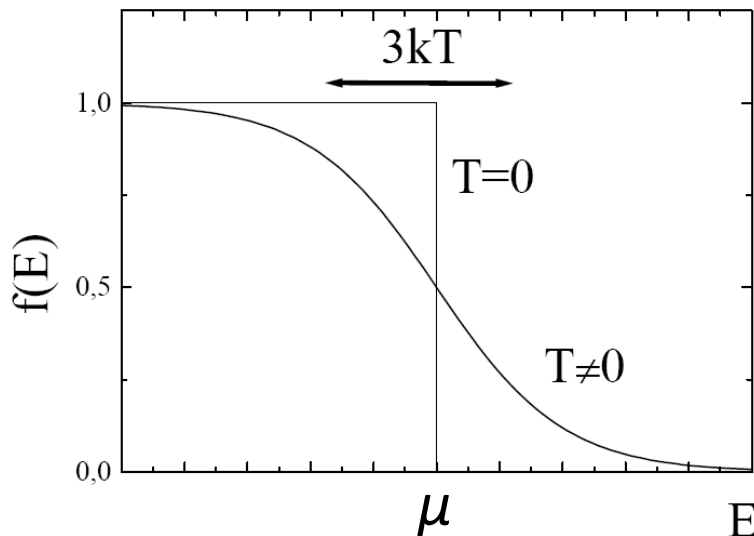
STATYSTYKA ELEKTRONÓW W KRYSTAŁACH W RÓWNOWADZE TERMODYNAMICZNEJ – METALE

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

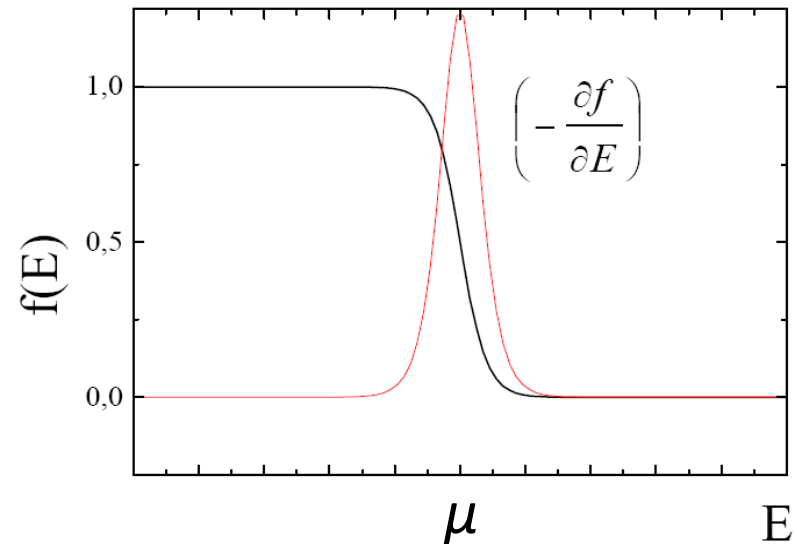
- Pochodna rozkładu Fermiego-Diraca

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.

$$A_{\text{tot}}(T) := \int_{SB} A(E(\vec{k})) f(E(\vec{k}), T) \rho(\vec{k}) d_3k = \int_{\text{pasmo}} A(E) f(E, T) \rho(E) dE$$

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

w szczególności koncentracja elektronów w paśmie będzie równa ($A = 1$):

$$n(T) = \int_{\text{pasmo}} f(E, T) \rho(E) dE$$

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 $A_{\text{tot}}(T)$ dla gazu zdegenerowanego:

1. Wprowadzamy wielkość $G(E) = \int_0^E A(E') \rho(E') dE'$ i otrzymujemy

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

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

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

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

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

$N_c(T) \equiv$

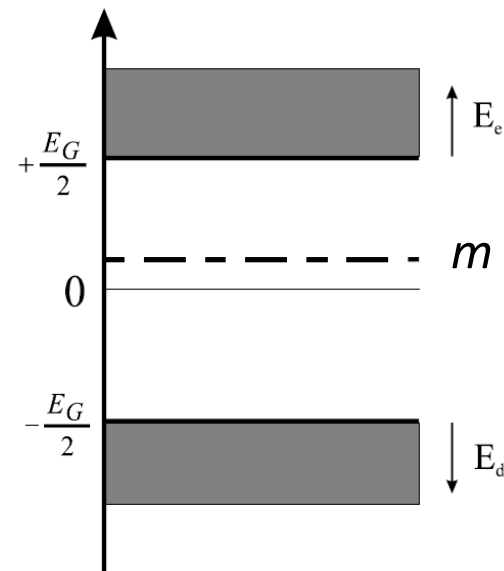
koncentracja elektronów w funkcji zredukowanego poziomu Fermiego i temperatury

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

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

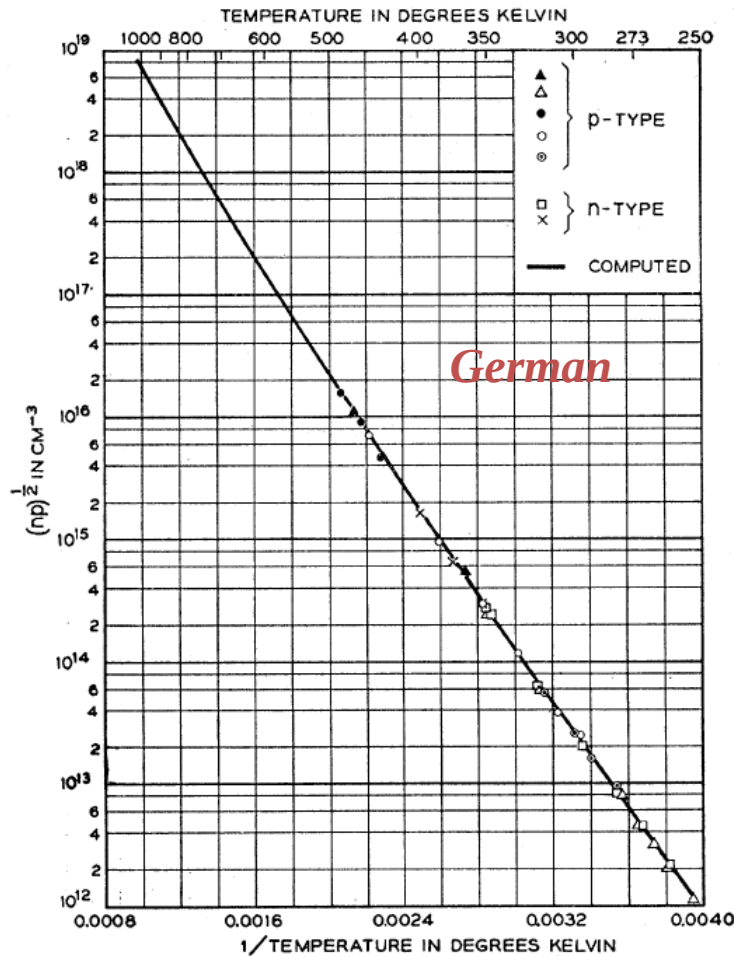


FIG. 4. Square root of the product of electron and hole concentration vs reciprocal temperature.

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

Statystyka elektronów – półprzewodnik niezdegenerowany i izolator

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

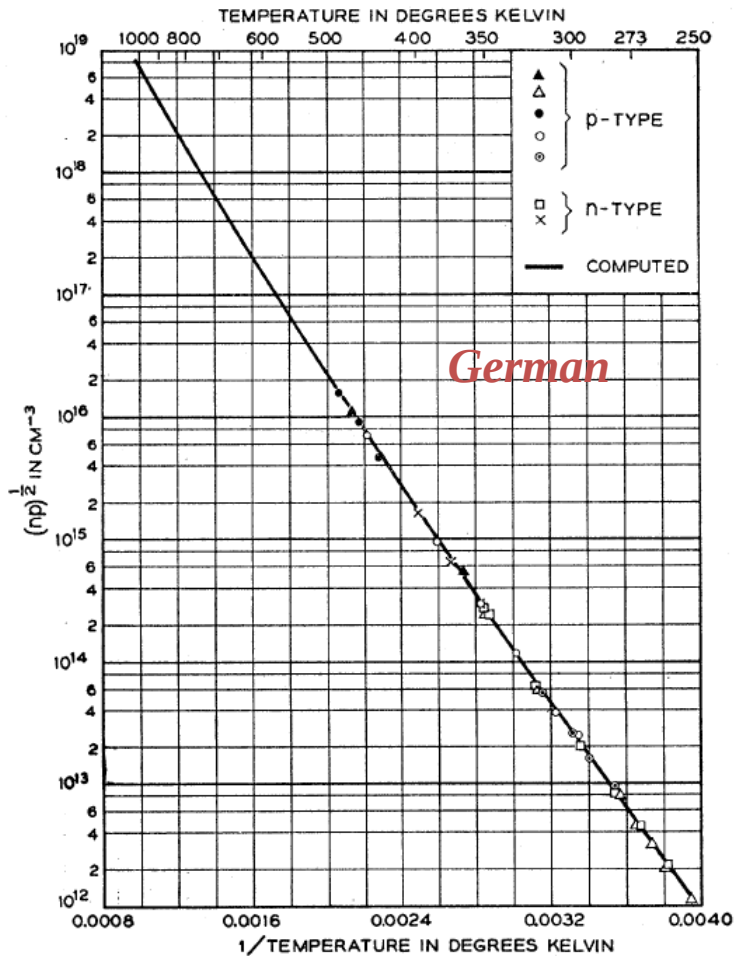


FIG. 4. Square root of the product of electron and hole concentration vs reciprocal temperature.

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 $V_A - A_i$
 - 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

z wykładu 8

Przykład – pasmo sferyczne, paraboliczne, z minimum w $\vec{k} = 0$:

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

proceedzi 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

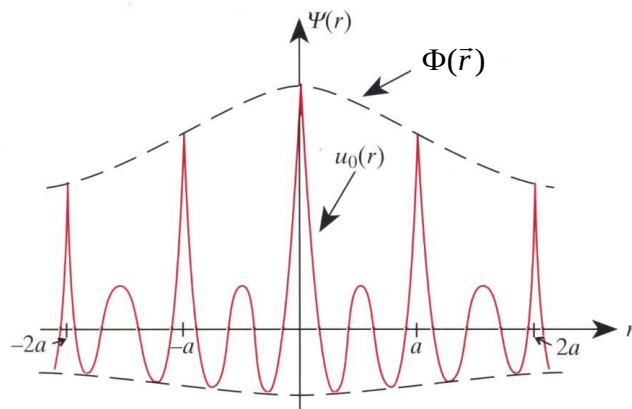
- Rozwiązanie jak dla „przeskalowanego” atomu wodoru.
Energie stanów związanych:

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

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 envelopes

$u_0(\vec{r})$ – 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 $E_{ea} = 0,75 \text{ eV} \approx 0,055 \text{ Ry}$)

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:

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

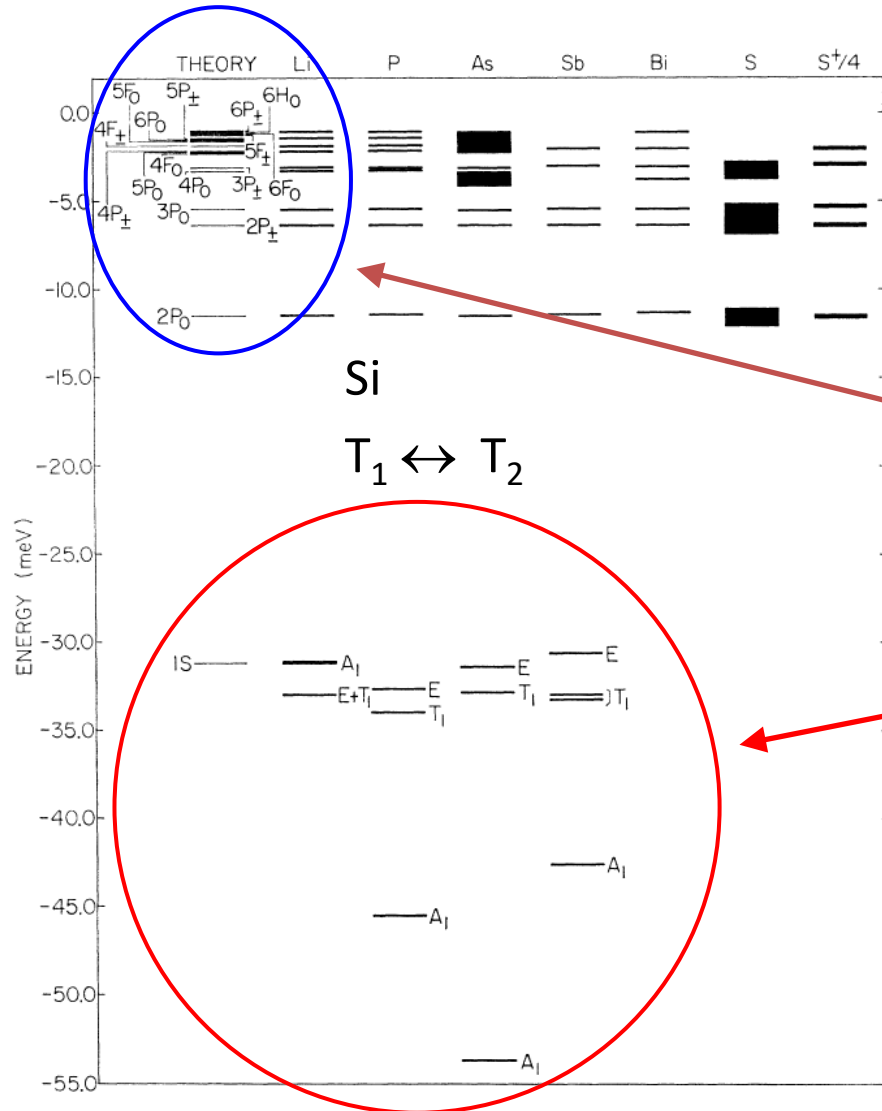
Symetria hamiltonianu – walcowa $\Rightarrow$ będzie częściowo zniesiona degeneracja stanów wodoropodobnych !!!

- 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)

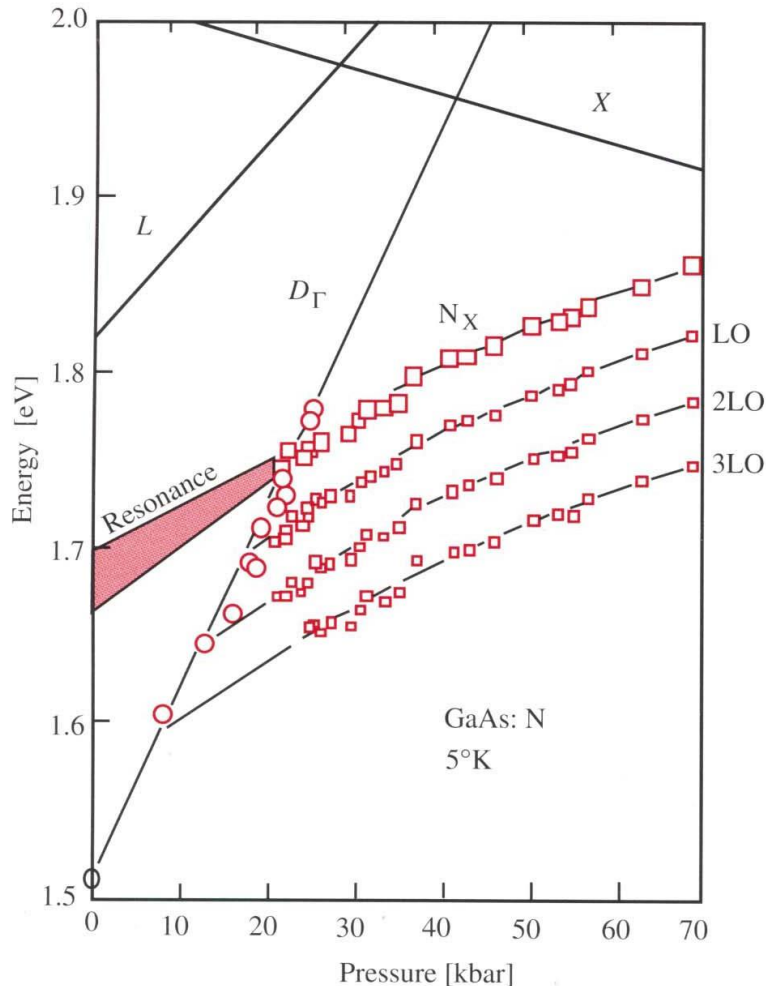
A. Baldereschi, N.O. Lipari, *Physical Review B* **8**, 2697 (1973)

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)

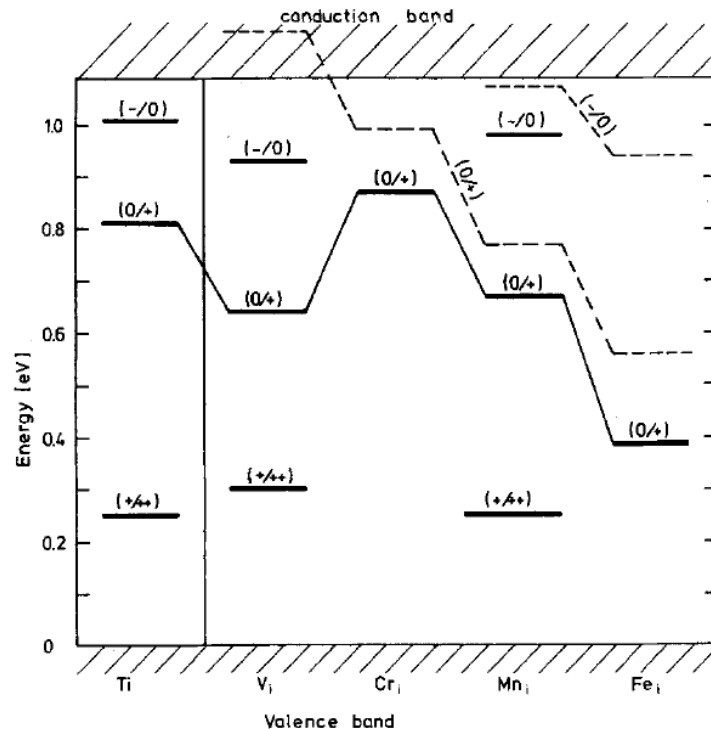


Fig. 15. Energy levels of interstitial 3d metals in silicon (full lines), see Table 3, compared with the results of X_α calculations of DeLeo et al. [15] (broken lines)

Domieszki międzywęzłowe metali przejściowych (TM) w krzemie:

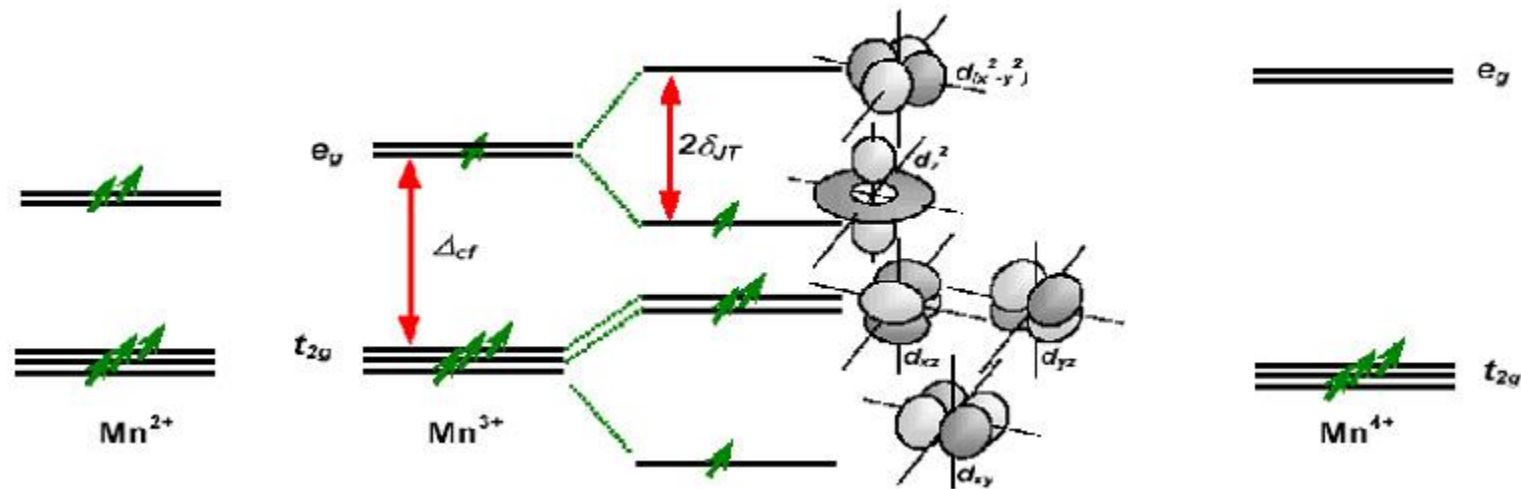
- poziomy akceptorowe i donorowe
- podobne energie poziomów dla różnych TMs

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.



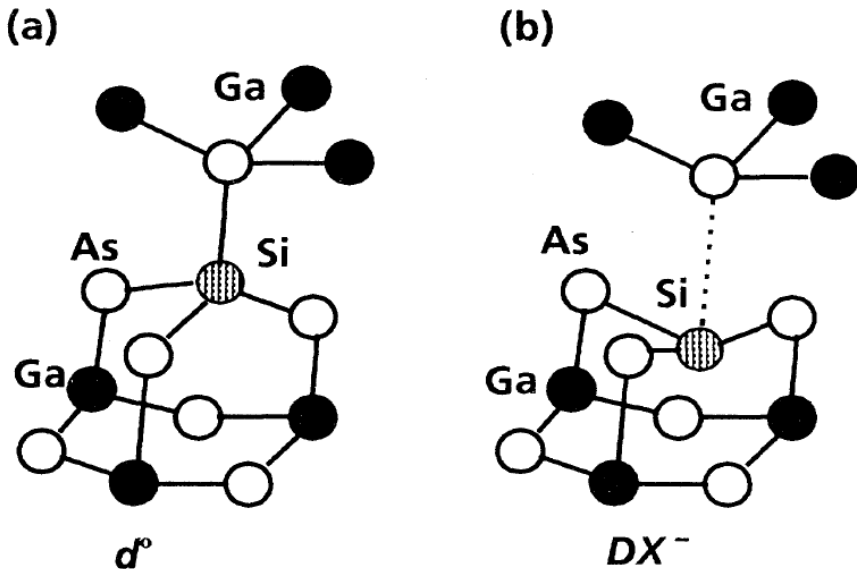
Mn²⁺: [Ar] 3d⁵

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

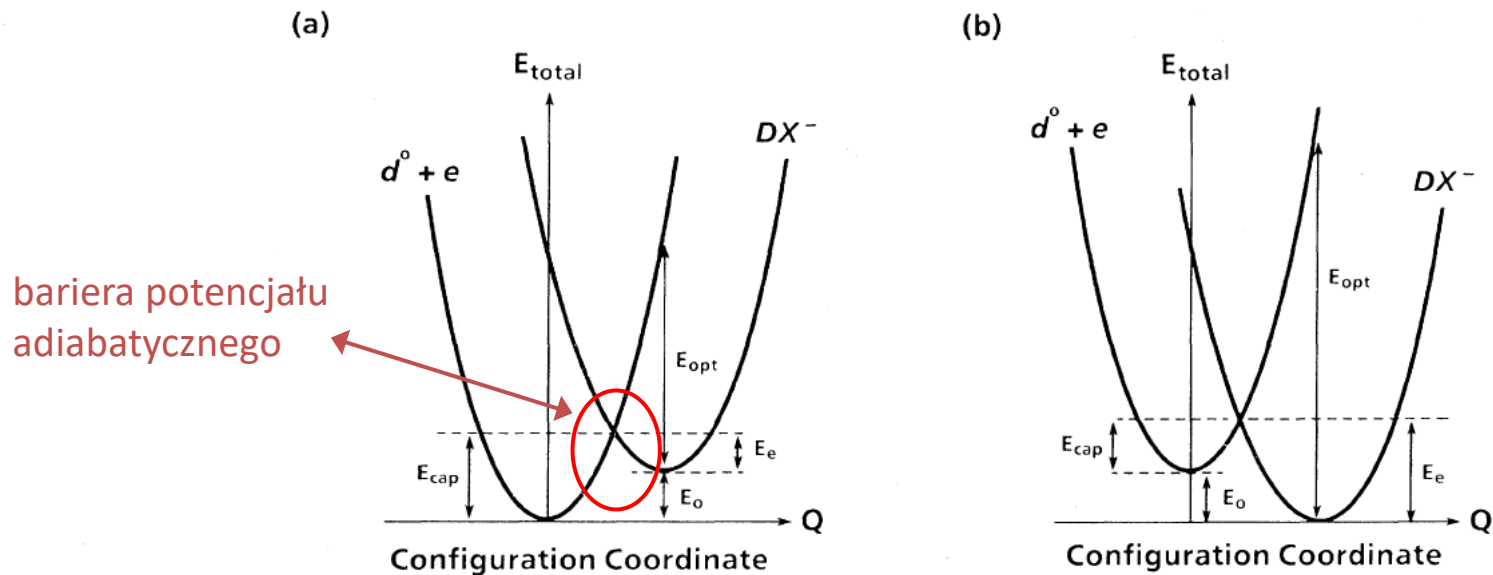


FIG. 1. Configuration-coordinate diagrams for DX centers in GaAs and typical $Al_xGa_{1-x}As$ alloys are shown in (a) and (b), respectively. The DX center is a metastable resonance in GaAs and has a higher energy than a shallow donor state (d^0). For $Al_xGa_{1-x}As$ alloys characterized by $x \geq 0.22$,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

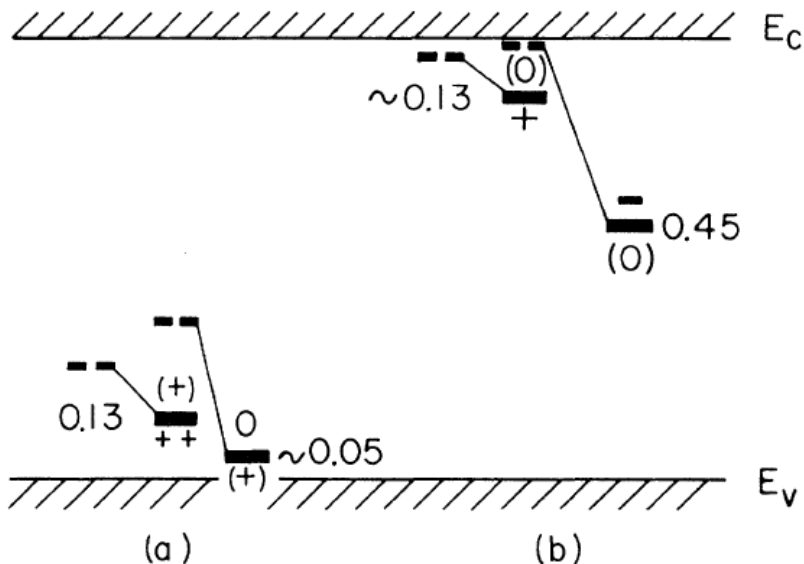


FIG. 1. (a) Suggested level positions for the isolated vacancy. Greater Jahn-Teller relaxation for the V^0 state causes a level inversion with the first donor state $(0/+)$ below the second $(+/++)$. (b) Suggested level positions for interstitial boron. Change of lattice configuration as the charge state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