

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

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

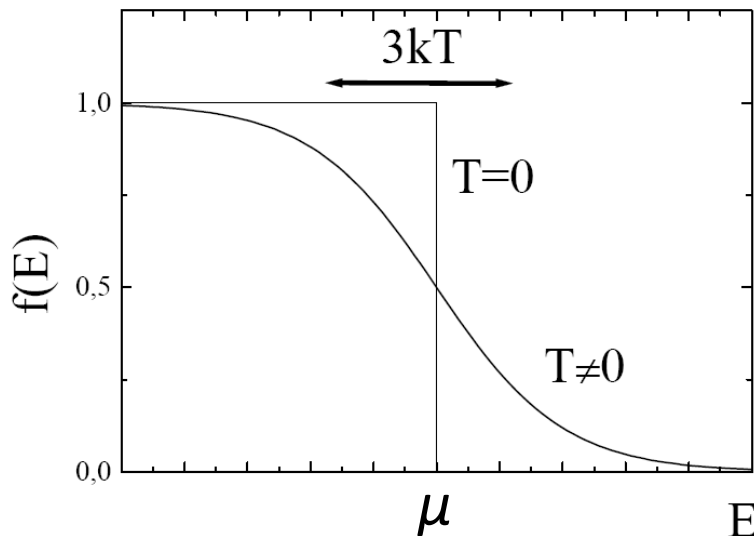
STATYSTYKA ELEKTRONÓW W KRYSZTAŁACH W RÓWNOWADZE TERMODYNAMICZNEJ – METALE

Statystyka elektronów – klasyczny metal

- W $T \neq 0$ równowaga układu termodynamicznego (w warunkach $V = \text{const}$ i $N = \text{const}$) odpowiada minimum energii swobodnej Helmholtza $F = U - TS$, a nie minimum U – obsadzone są stany o większych energiach.
- Dla fermionów w równowadze termodynamicznej – rozkład Fermiego-Diraca:

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

μ – potencjał chemiczny lub poziom Fermiego



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

Statystyka elektronów – klasyczny metal

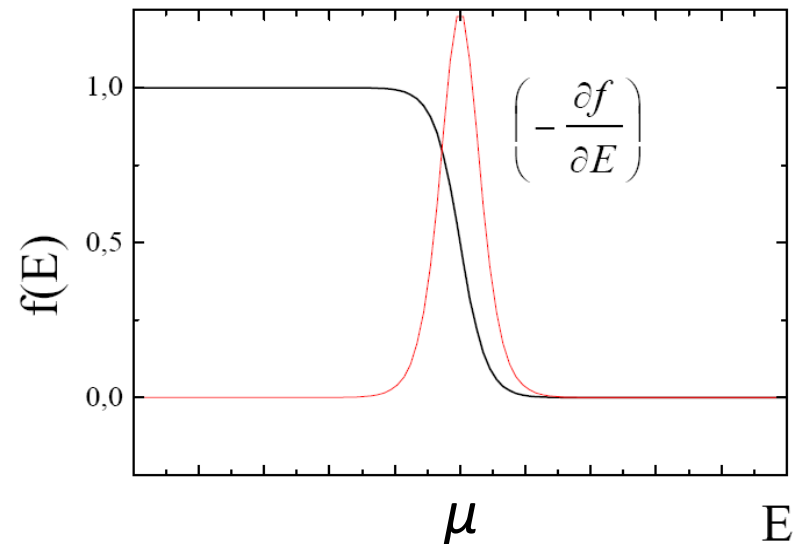
- Pochodna rozkładu Fermiego-Diraca

wprowadzając $x = \frac{E - \mu}{kT}$ mamy $f(x) = \frac{1}{e^x + 1}$

$$\left(-\frac{df(x)}{dx} \right) = \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} = \frac{e^{-x}}{(e^{-x} + 1)^2} \quad \text{– funkcja parzysta, dla której: } \int_{-\infty}^{+\infty} \left(-\frac{df(x)}{dx} \right) dx = 1$$

stąd:

$$T \rightarrow 0 \quad \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) \Rightarrow \delta(E - \mu)$$



Statystyka elektronów – klasyczny metal

Średnie statystyczne wielkości fizycznych zależnych od energii elektronu.

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

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

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

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

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

Statystyka elektronów – klasyczny metal

Metale: $\mu \approx 5 \text{ eV}$; ponieważ $kT|_{300\text{K}} \approx 25 \text{ meV}$, to $\eta = \frac{\mu}{kT} \gg 1$

$\Rightarrow$ ***silnie zdegenerowany gaz elektronowy***

Kolejne kroki prowadzące do wzoru opisującego $A_{\text{tot}}(T)$ dla gazu zdegenerowanego:

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

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

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:

$$A_{tot}(T) = \int_{pasma} A(E) f(E, T) \rho(E) dE$$

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

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

$N_c(T) \equiv$

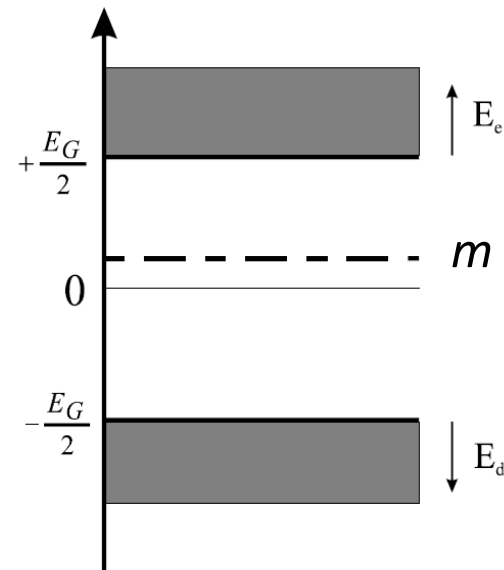
koncentracja elektronów w funkcji zredukowanego poziomu Fermiego i temperatury

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

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

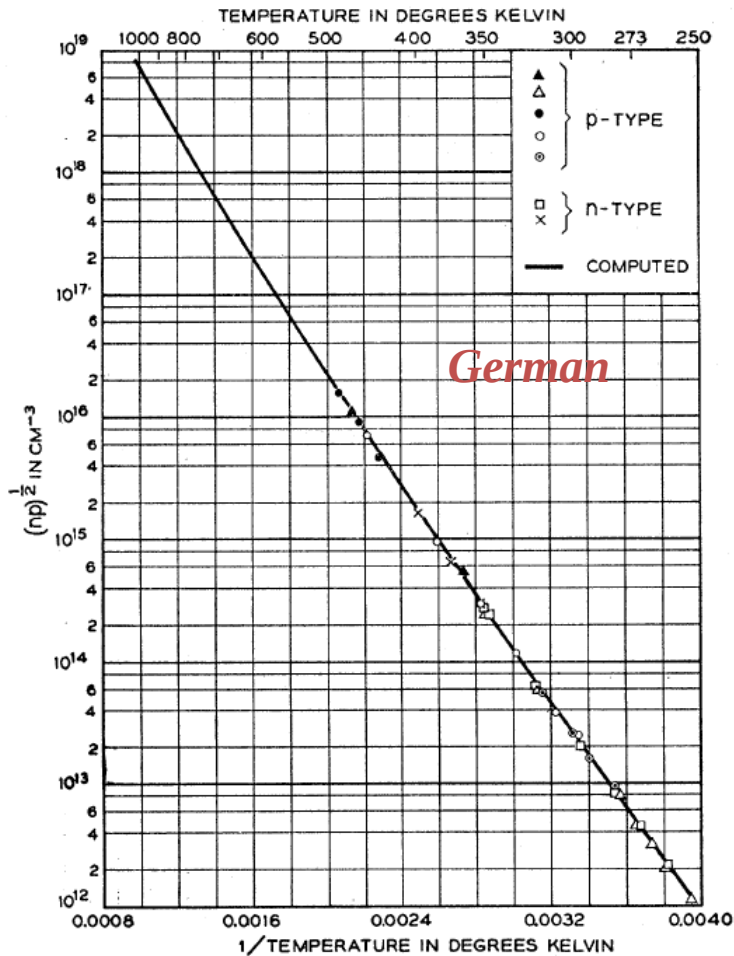


FIG. 4. Square root of the product of electron and hole concentration vs reciprocal temperature.

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

Statystyka elektronów – półprzewodnik niezdegenerowany i izolator

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

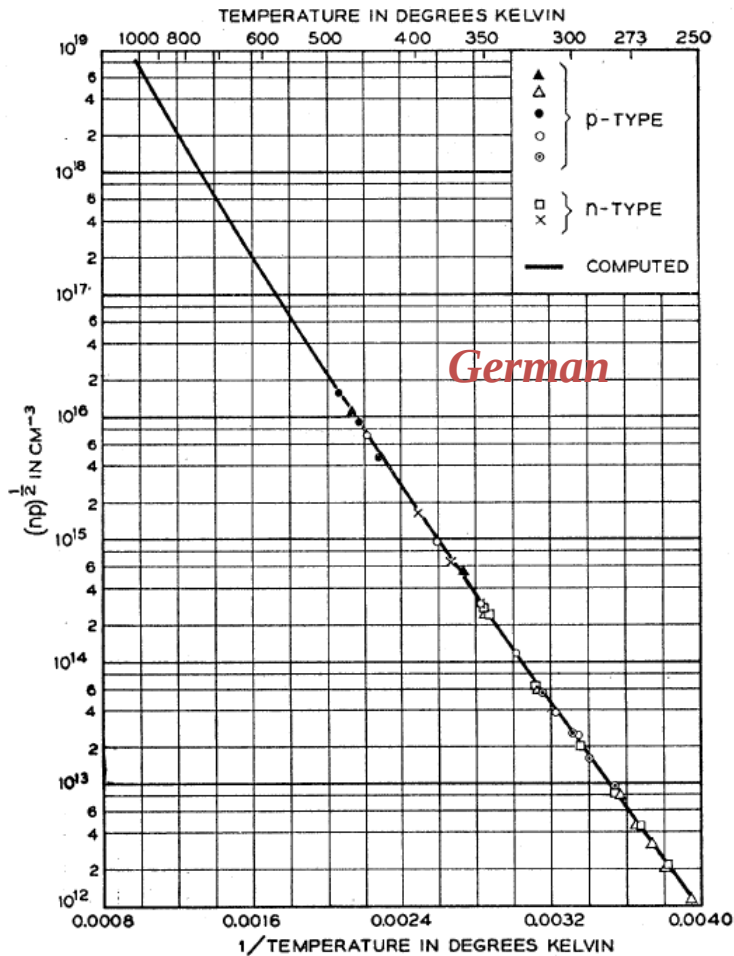


FIG. 4. Square root of the product of electron and hole concentration vs reciprocal temperature.

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 9

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

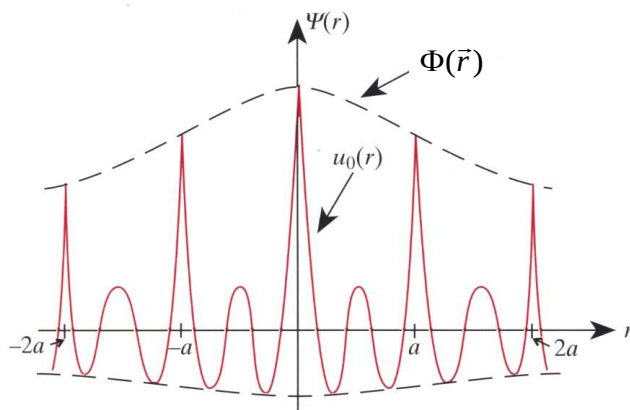
- Rozwiązanie jak dla „przeskalowanego” atomu wodoru.
Energie stanów związanych:

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

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:

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

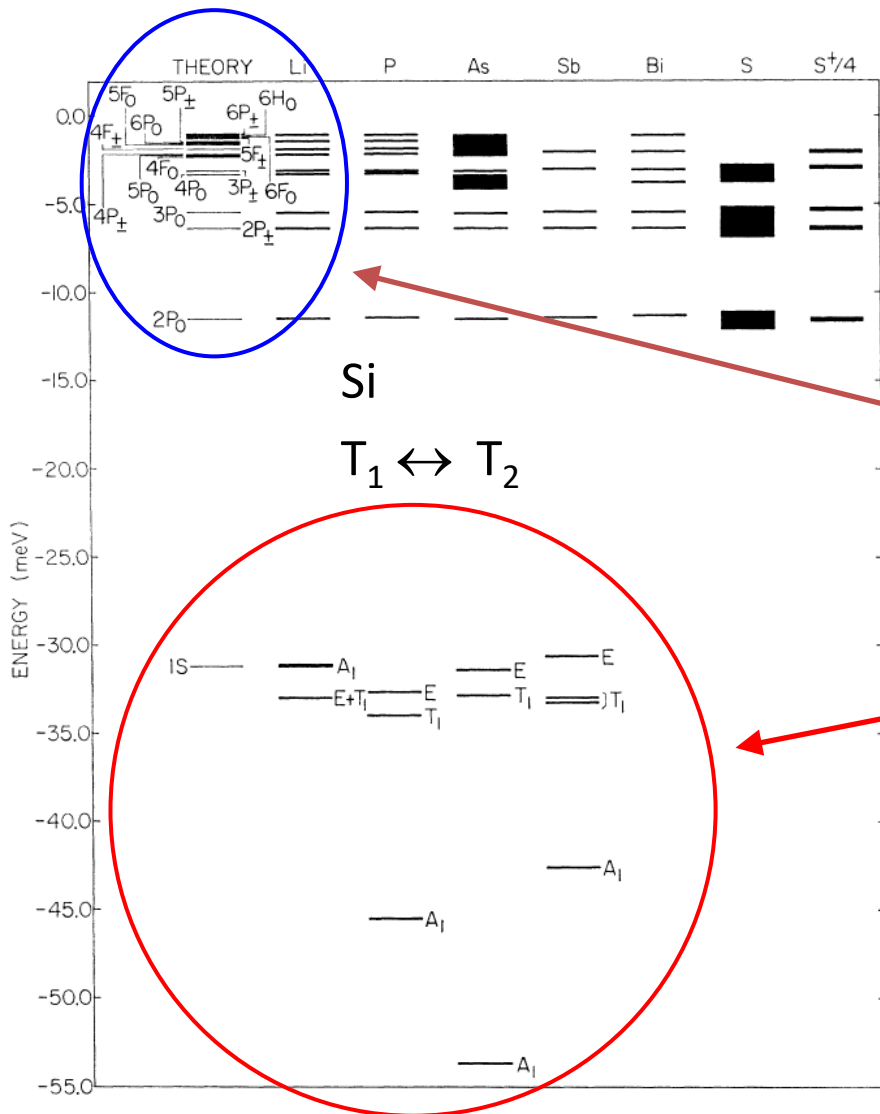
Symetria hamiltonianu – walcowa $\Rightarrow$ będzie częściowo zniesiona degeneracja stanów wodoropodobnych !!!

- 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)

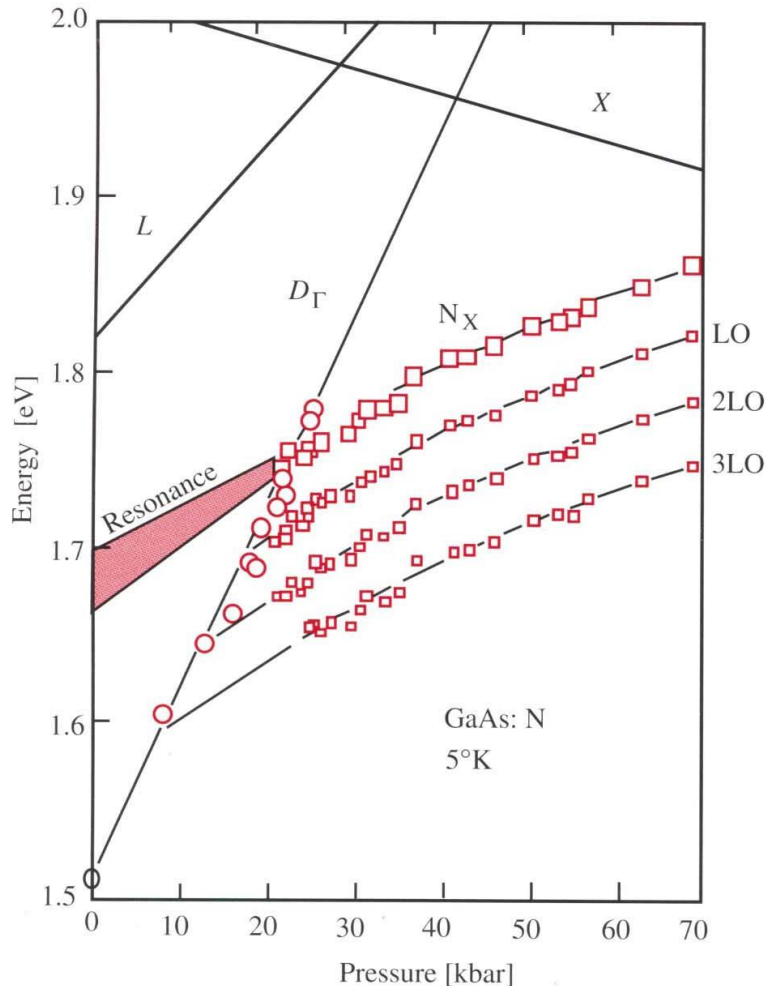
A. Baldereschi, N.O. Lipari, *Physical Review B* **8**, 2697 (1973)

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)

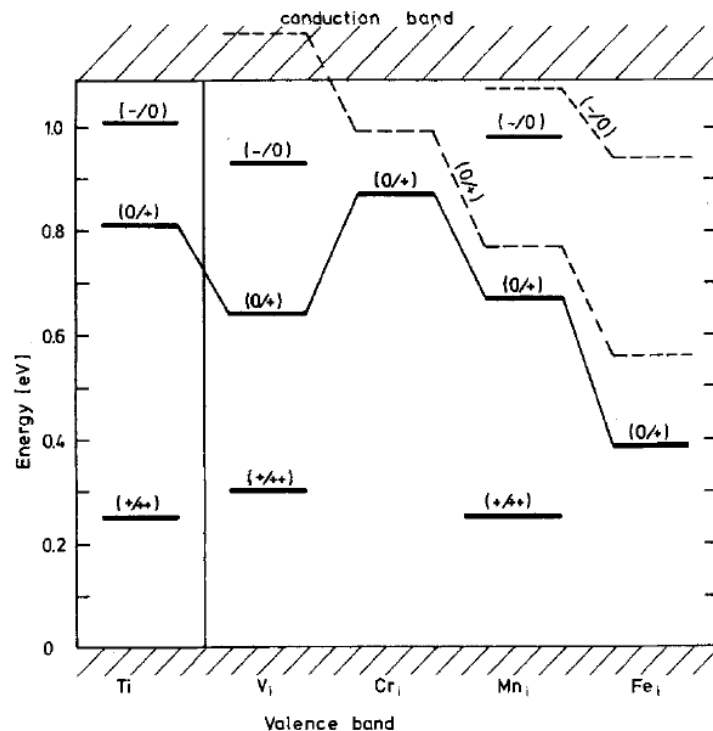


Fig. 15. Energy levels of interstitial 3d metals in silicon (full lines), see Table 3, compared with the results of X_α calculations of DeLeo et al. [15] (broken lines)

Domieszki międzywęzłowe metali przejściowych (TM) w krzemie:

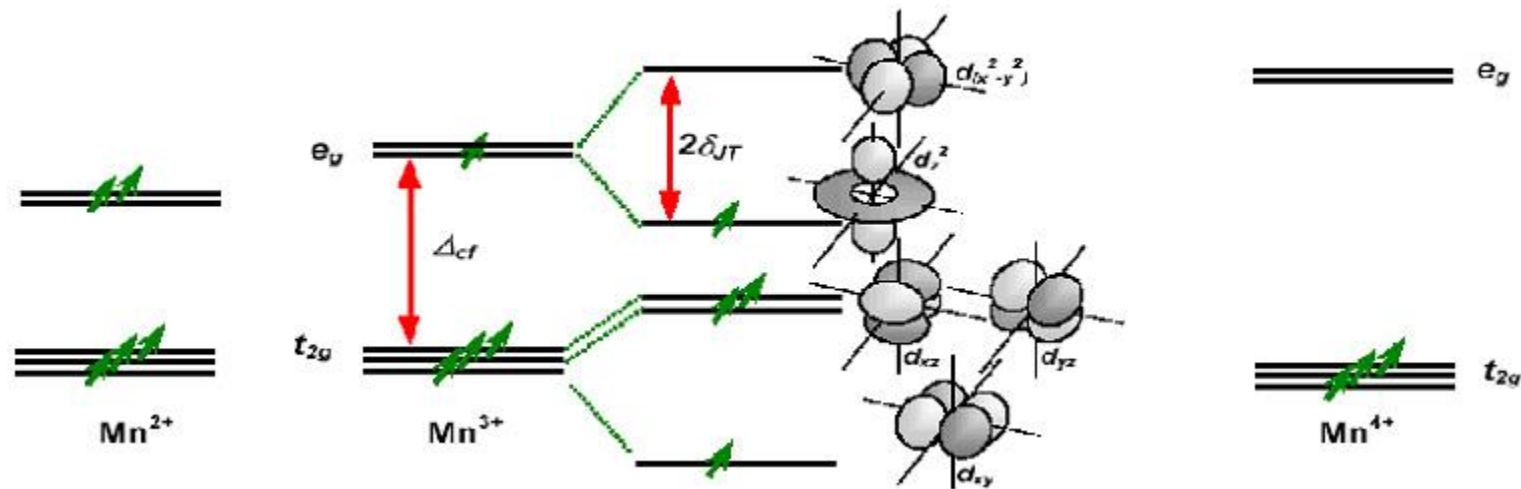
- poziomy akceptorowe i donorowe
- podobne energie poziomów dla różnych TMs

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.



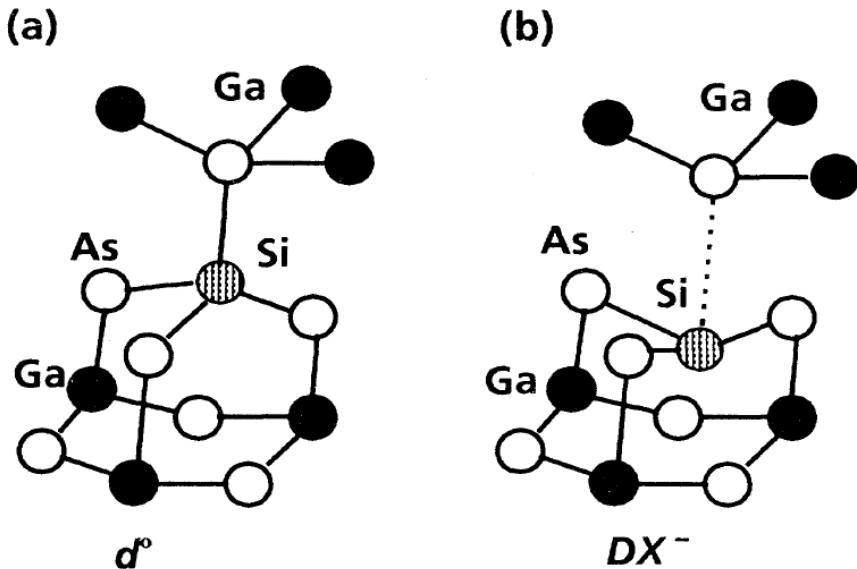
Mn²⁺: [Ar] 3d⁵

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

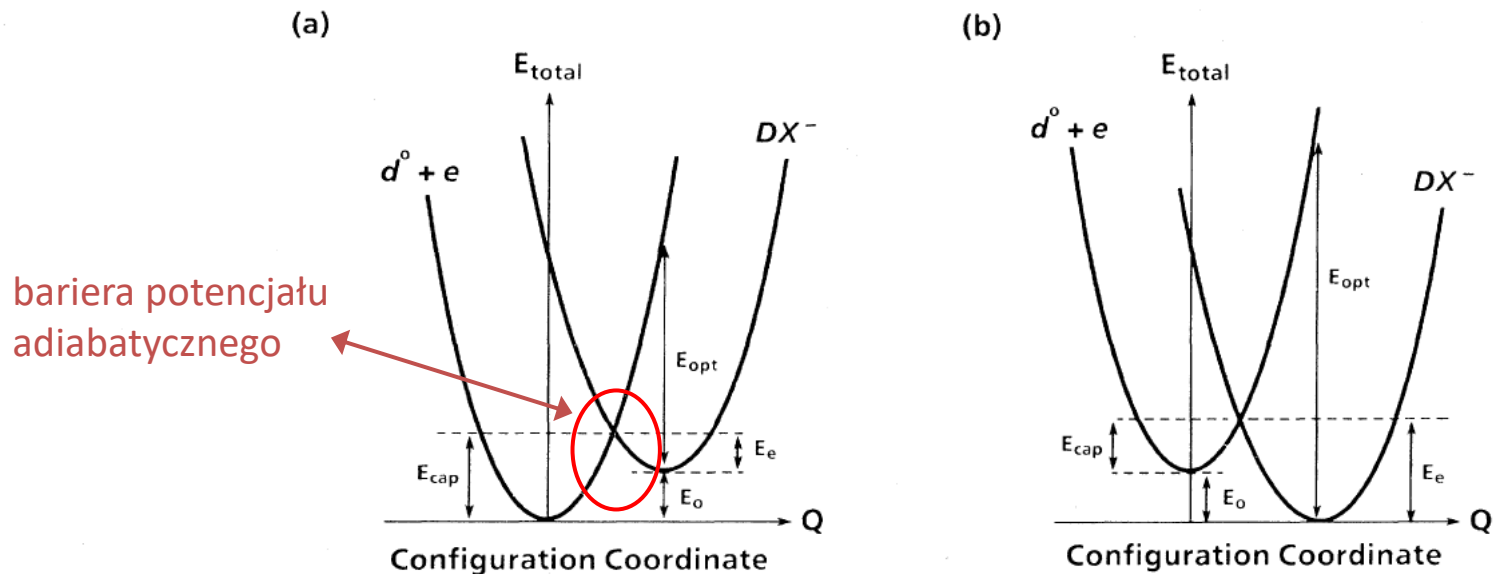


FIG. 1. Configuration-coordinate diagrams for DX centers in GaAs and typical $Al_xGa_{1-x}As$ alloys are shown in (a) and (b), respectively. The DX center is a metastable resonance in GaAs and has a higher energy than a shallow donor state (d^0). For $Al_xGa_{1-x}As$ alloys characterized by $x \geq 0.22$,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

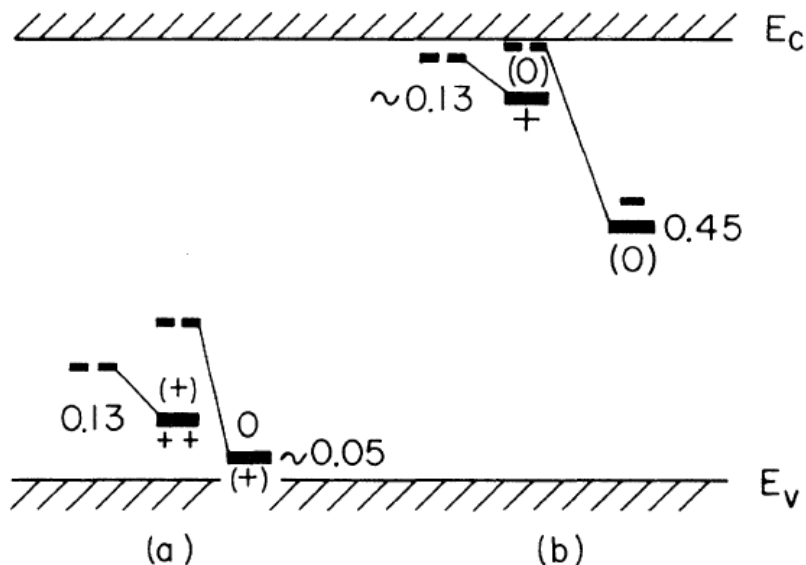


FIG. 1. (a) Suggested level positions for the isolated vacancy. Greater Jahn-Teller relaxation for the V^0 state causes a level inversion with the first donor state $(0/+)$ below the second $(+/++)$. (b) Suggested level positions for interstitial boron. Change of lattice configuration as the charge state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

OBSADZENIE STANÓW DOMIESZKOWYCH W STANIE RÓWNOWAGI TERMODYNAMICZNEJ

Obsadzenie poziomów domieszkowych

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



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



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

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

Suma statystyczna:

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

Obsadzenie poziomów domieszkowych

Średnie statystyczne:

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

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

możliwe 2 stany podukładu:

$$n_0 = 0; E_0 = 0$$

$$n_1 = 1; E_1 = E$$

średnia liczba cząstek podukładu:

$$\langle n \rangle =$$

Obsadzenie poziomów domieszkowych

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

możliwe 4 stany podukładu:

$$n_0 = 0; E_0 = 0$$

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

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

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

średnia liczba cząstek podukładu:

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

Obsadzenie poziomów domieszkowych

Poziomy domieszkowe/defektowe

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

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

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

$$\sum_n N_n = N$$

zapełnianie kolejnych
poziomów domieszkowych
przy podnoszeniu poziomu
Fermiego

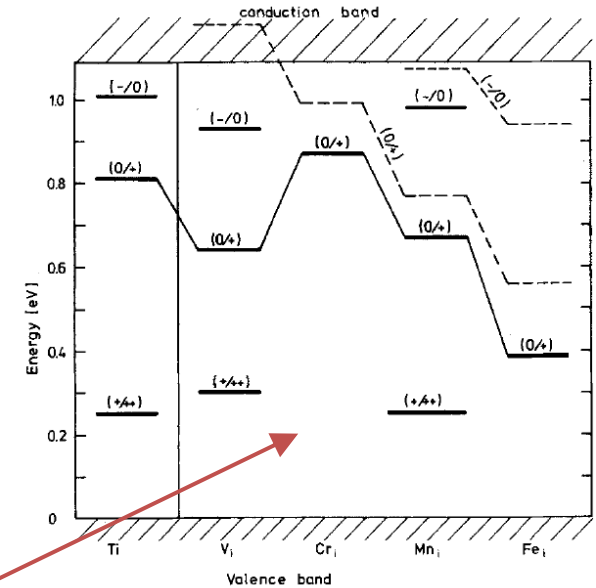


Fig. 15. Energy levels of interstitial 3d metals in silicon (full lines), see Table 3, compared with the results of X_α calculations of DeLeo et al. [15] (broken lines)

N – koncentracja domieszek

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

Obsadzenie poziomów domieszkowych

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

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

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

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

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

Tak definiowane degeneracje g_n na ogół zależą od temperatury

Obsadzenie poziomów domieszkowych

Przykład – prosty donor (pomijamy stany wzbudzone):

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

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

$\Downarrow$

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

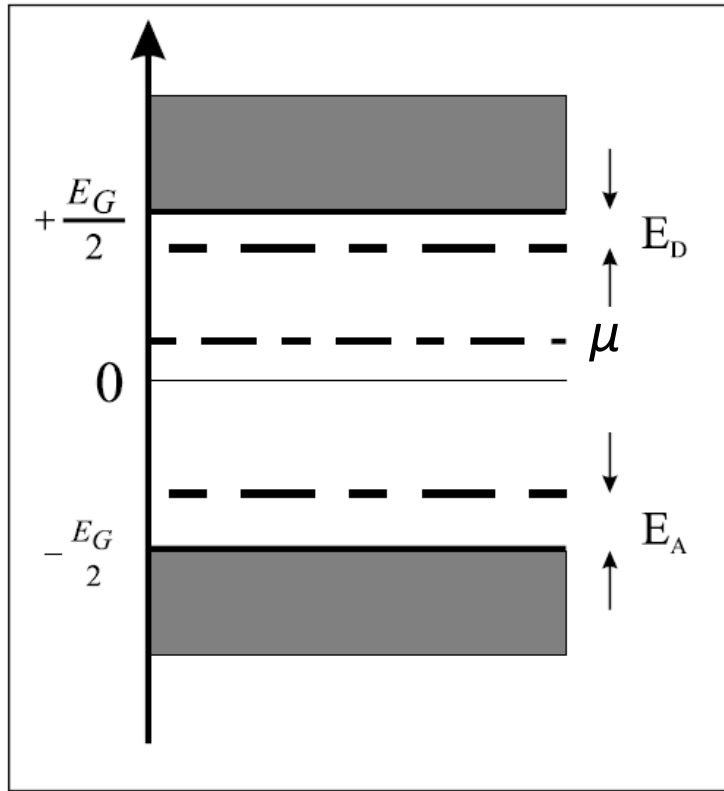
***prawdopodobieństwo
obsadzenia stanu
donorowego***

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

***koncentracja obsadzonych donorów
(donorów neutralnych)***

Obsadzenie poziomów domieszkowych

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



N_D – koncentracja donorów

N_A – koncentracja akceptorów

N_D^0 – koncentracja neutralnych donorów

N_A^0 – koncentracja neutralnych akceptorów

n – koncentracja elektronów w paśmie przewodnictwa

p – koncentracja dziur w paśmie walencyjnym

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

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

Obsadzenie poziomów domieszkowych

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

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

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

– **praktycznie wszystkie domieszki są zjonizowane**

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

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

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

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

$$n \approx N_D - N_A$$

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

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

Obsadzenie poziomów domieszkowych

Pojęcie kompensacji

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

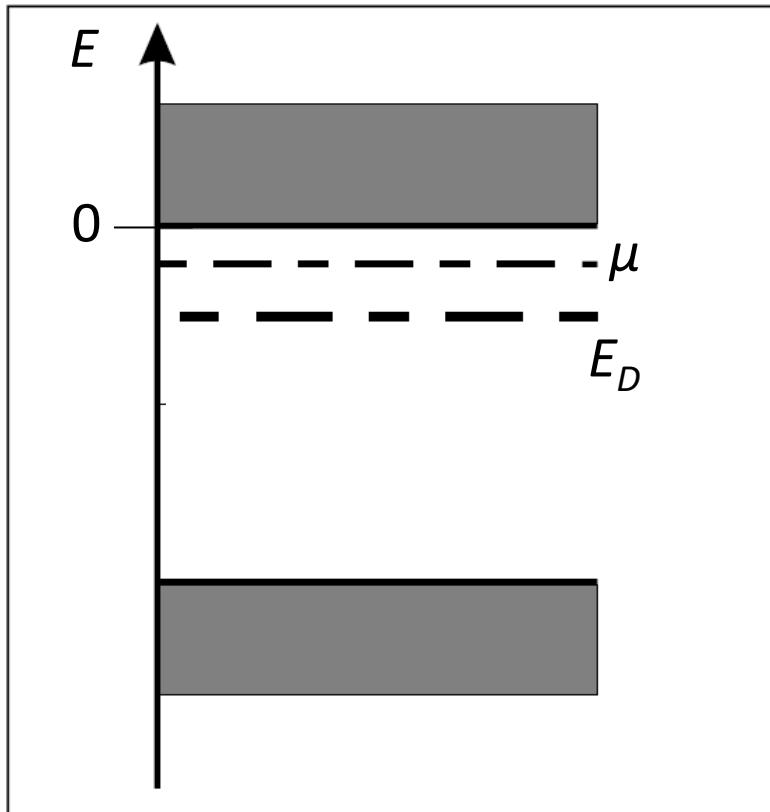
$$k = \frac{N_A}{N_D} \quad \text{– dla typu } n$$

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

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

Obsadzenie poziomów domieszkowych

Równanie neutralności kryształu – niska temperatura, obszar jonizacji termicznej domieszek



N_D – koncentracja donorów

$N_A \approx 0$ – koncentracja akceptorów

N_D^0 – koncentracja neutralnych donorów

n – koncentracja elektronów w paśmie przewodnictwa

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

Równanie neutralności:

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

Obsadzenie poziomów domieszkowych

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

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

- do obliczenia obsadzenia pasma przewodnictwa możemy użyć rozkładu Boltzmanna:

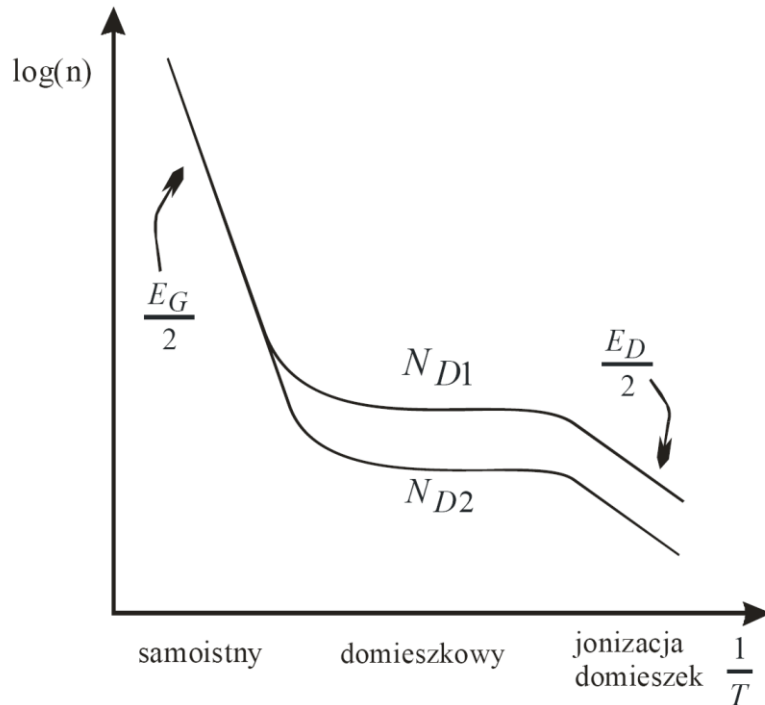
$$n = 2 \left(\frac{m_e^* kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{\mu - E_c}{kT}} = N_C(T) \cdot e^{\frac{\mu}{kT}}$$

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

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

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

Obsadzenie poziomów domieszkowych

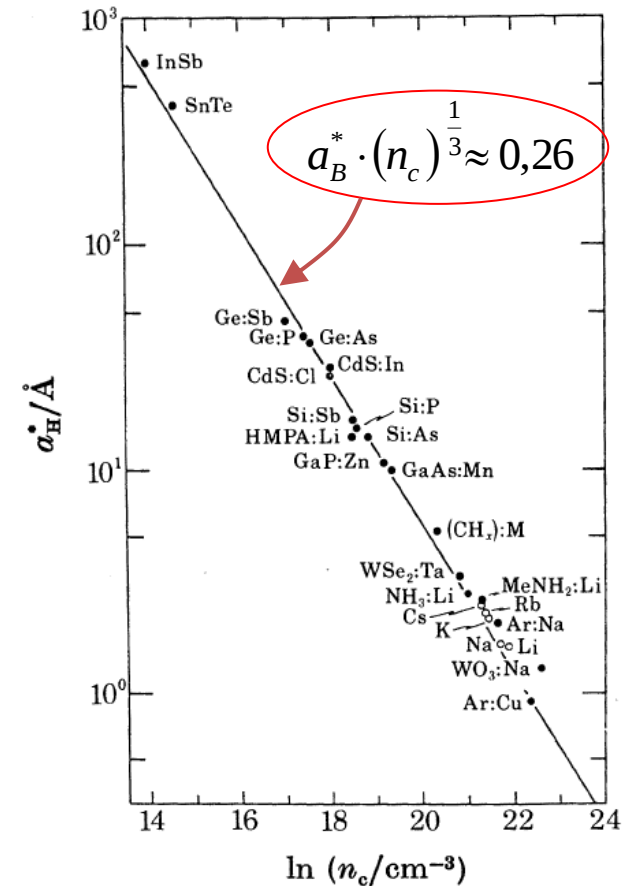
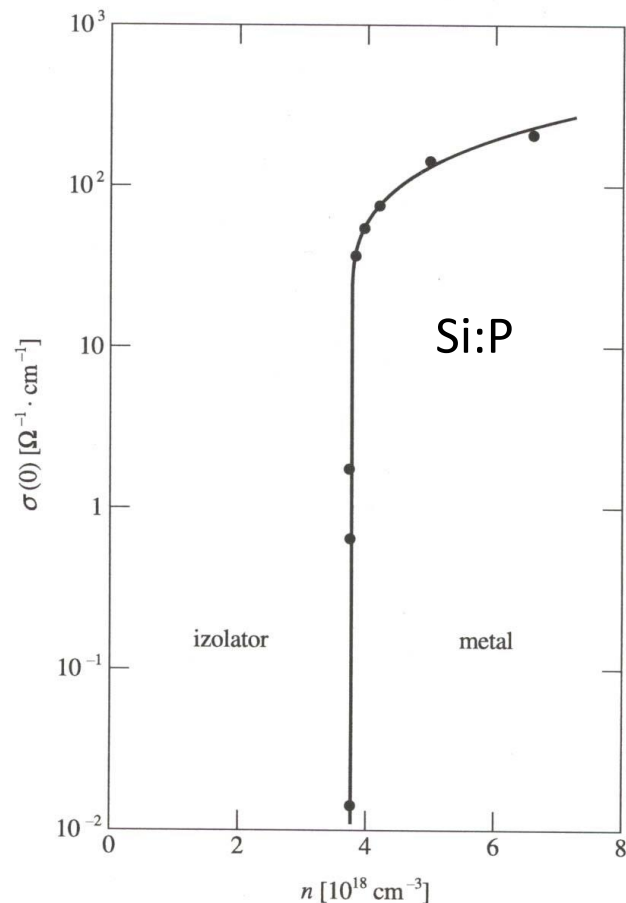


- dla półprzewodników skompensowanych w niskich temperaturach energia aktywacji termicznej wynosi E_D , a nie $E_D/2$
- jeśli domieszek jest dużo, tak, że funkcje falowe związanych na nich elektronów się przekrywają – energie jonizacji maleją, tworzą się pasma domieszkowe
- przy koncentracjach domieszek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

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

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

Obsadzenie poziomów domieszkowych



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