

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

Tomasz Kazimierczuk

Zakład Fizyki Ciała Stałego
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Fizyki
Uniwersytet Warszawski

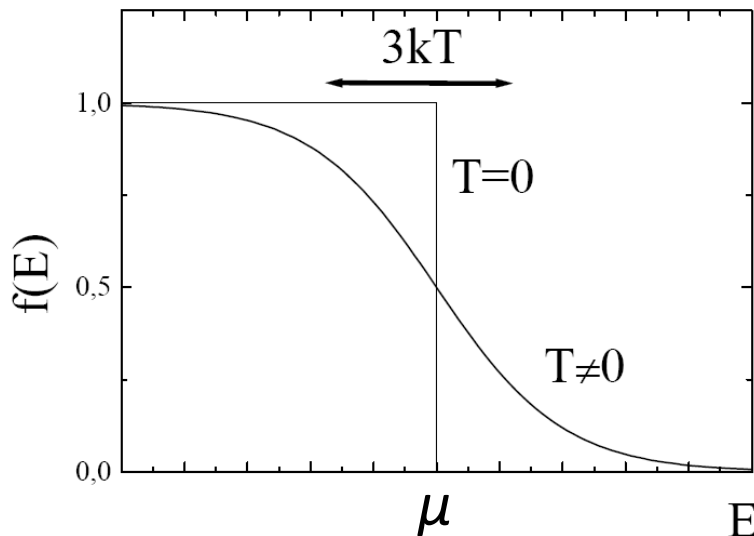
STATYSTYKA ELEKTRONÓW W KRYSTAŁACH W RÓWNOWADZE TERMODYNAMICZNEJ – METALE

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

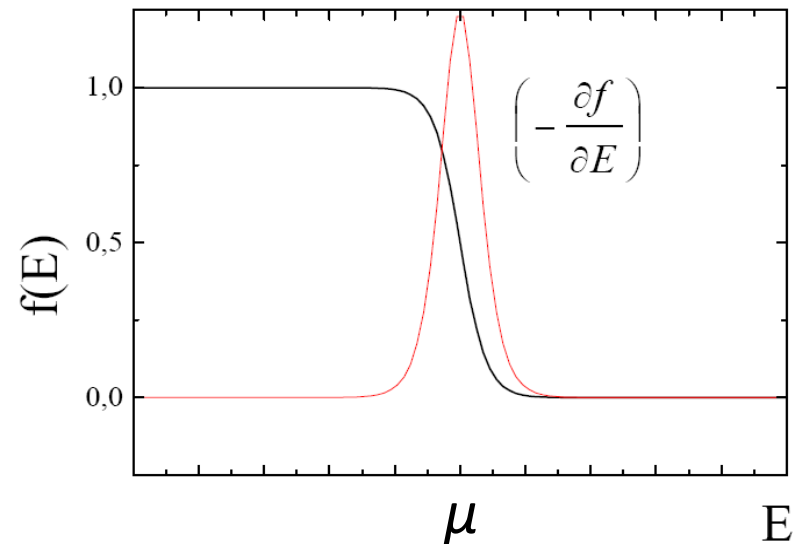
- Pochodna rozkładu Fermiego-Diraca

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.

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

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

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

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

Statystyka elektronów – klasyczny metal

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

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

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

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

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

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

$N_c(T) \equiv$

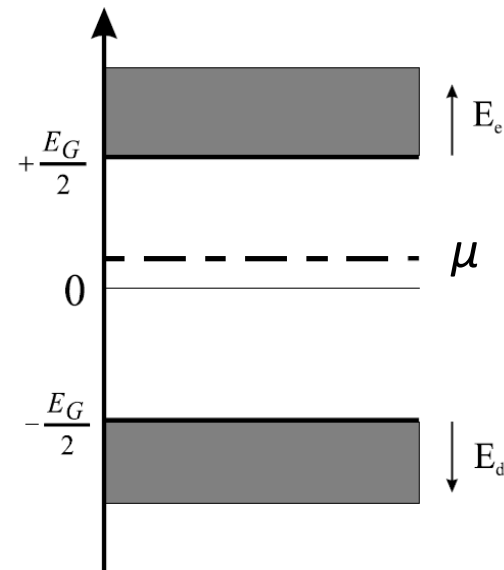
koncentracja elektronów w funkcji zredukowanego poziomu Fermiego i temperatury

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

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

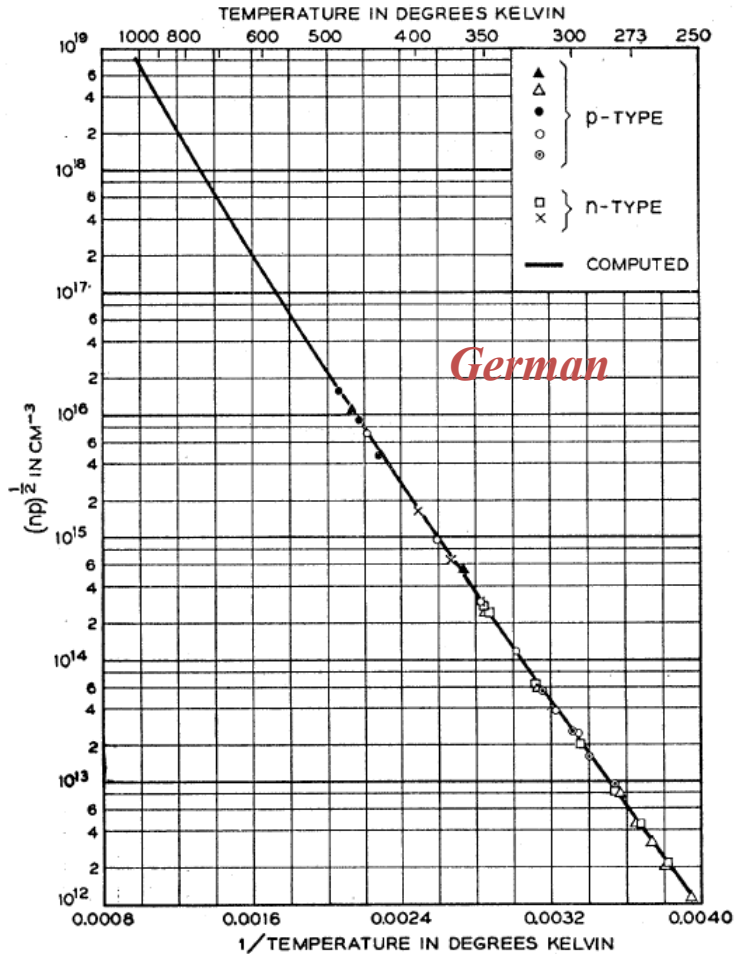


FIG. 4. Square root of the product of electron and hole concentration vs reciprocal temperature.

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

Statystyka elektronów – półprzewodnik niezdegenerowany i izolator

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

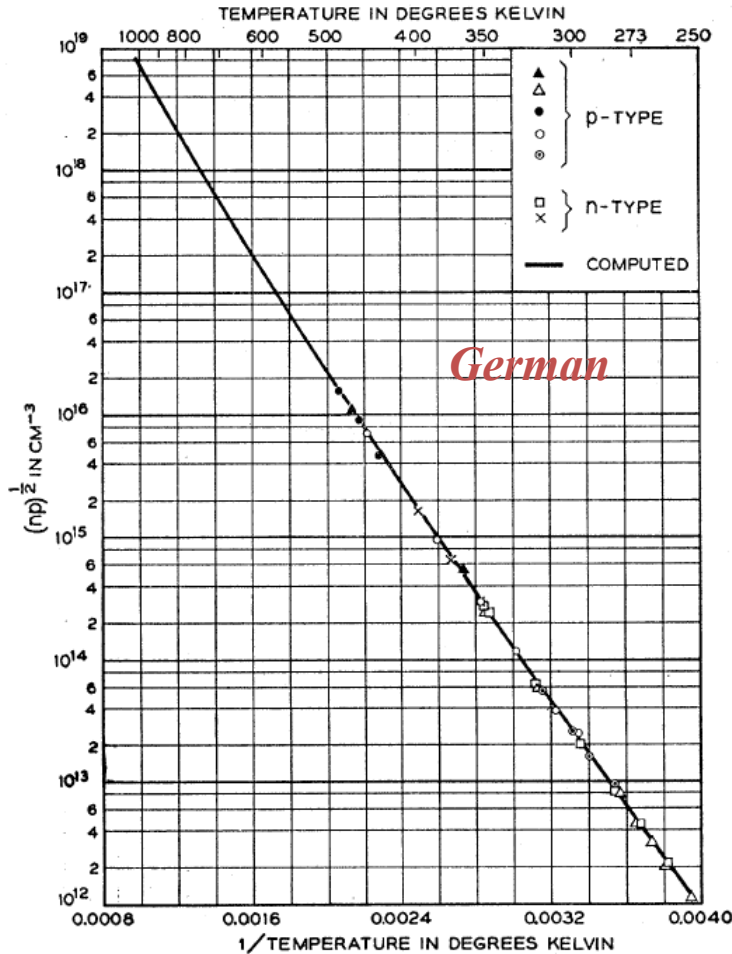


FIG. 4. Square root of the product of electron and hole concentration vs reciprocal temperature.

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