

7. Příměsové stavy

Polovodiče: malé množství (vhodných) příměsí ovlivňuje velmi silně vedení elektrického proudu. Modifikace výchozího („čistého“) materiálu se obvykle označuje jako doping.

Bodové (vakance, substituční nebo intersticiální příměs) a čárové defekty (dislokace), komplexy (např. Frenkelův pár vakance-intersticiál), precipitáty.

Donory a akceptory, v Si hlavně P, As, Sb a B, Ga, In.

Obvyklé dělení podle výsledných elektronových stavů: *mělké* (vodíkpodobné) a *hluboké* příměsi.

Mělké příměsi, aproximace efektivní hmotnosti

Stíněný Coulombovský potenciál donoru:

$$\hat{V}_d(\vec{r}) = \frac{|e|}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}, \quad (7.1)$$

kde ϵ_r je relativní permitivita hostitelského krystalu. Elektron patřící k donorovému atomu se řídí Schroedingerovou rovnicí

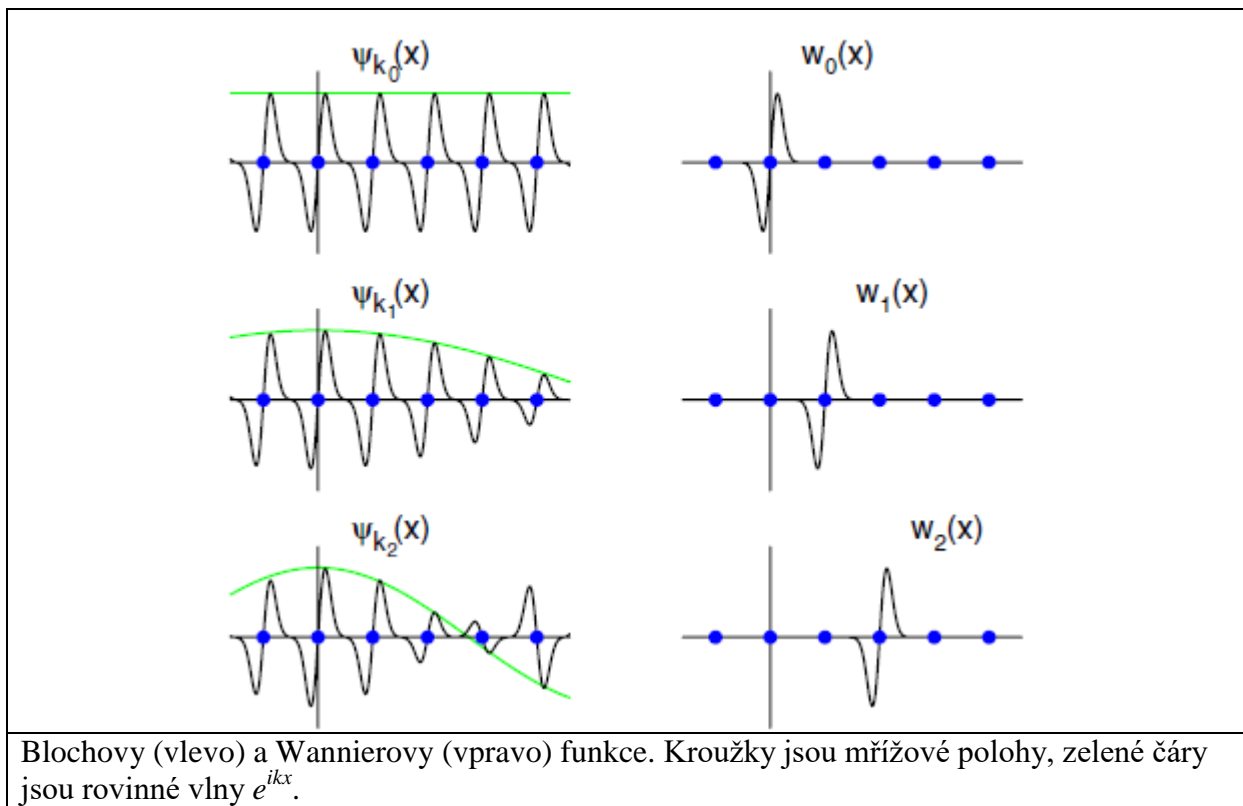
$$(\hat{H}^0 - |e|\hat{V}_d)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (7.2)$$

kde H^0 je jednoelektronový Hamiltonián neporušeného krystalu.

Wannierovy funkce jsou definovány pomocí diskrétní Fourierovy transformace Blochových funkcí (vlastních funkcí jednoelektronového Hamiltoniánu); pro n -tý pás je tato a zpětná Fourierova transformace

$$\begin{aligned} a_n(\vec{r} - \vec{R}_j) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}_l} \exp(-i\vec{k}_l \vec{R}_j) \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}), \\ \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_j} \exp(i\vec{k} \vec{R}_j) a_n(\vec{r} - \vec{R}_j). \end{aligned} \quad (7.3)$$

Ve výrazu pro Wannierovu funkci a_n sčítáme přes kvazikontinuum vlnových vektorů z první Brillouinovy zóny, ve zpětné transformaci pak přes mřížové vektory základní Bornovy-Kármánovy oblasti krystalu, viz definici (1.13); $N=N_1N_2N_3$ je počet primitivních buněk v této oblasti.



Wannierovy funkce jsou lokalizovány kolem mřížových bodů, jak je schematicky znázorněno v hořejším obrázku. Lokalizace může být velmi výrazná (exponenciální, pro jednodimenzionální případ: W. Kohn, Phys. Rev. 115, 809 (1959)), viz také Marzari et al., REVIEWS OF MODERN PHYSICS, VOLUME 84, OCTOBER–DECEMBER 2012.

Wannierovy funkce $a_n(\vec{r} - \vec{R}_j)$ jsou vlastními funkcemi vektorového operátoru \hat{R} , příslušné k vlastní hodnotě R_j (t.j. k j -tému mřížovému vektoru):

$$\hat{R}a_n(\vec{r} - \vec{R}_j) = R_j a_n(\vec{r} - \vec{R}_j) . \quad (7.4)$$

Vyjádríme-li obecnou vlnovou funkci jako lineární kombinaci stacionárních stavů jednoelektronového Hamiltoniánu bez příměsi, tedy Blochových funkcí,

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{n, \vec{k}_l} A_n(\vec{k}_l) \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{n, \vec{k}_l} A_n(\vec{k}_l) \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_j} \exp(i\vec{k}_l \vec{R}_j) a_n(\vec{r} - \vec{R}_j) , \quad (7.5)$$

najdeme výsledek působení operátoru \hat{R} na ni ve tvaru

$$\begin{aligned}
\hat{R}\psi(\vec{r}) &= \sum_{n, \vec{k}_l} A_n(\vec{k}_l) \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_j} \exp(i\vec{k}_l \vec{R}_j) \vec{R}_j a_n(\vec{r} - \vec{R}_j) \\
&= \sum_{n, \vec{k}_l} A_n(\vec{k}_l) \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_j} (-i\nabla_{\vec{k}}) \exp(i\vec{k}_l \vec{R}_j) a_n(\vec{r} - \vec{R}_j) .
\end{aligned} \tag{7.6}$$

V posledním vztahu aproximujeme kvazikontinuum možných hodnot vektoru k_l spojitou množinou; v této limitě nekonečného krystalu používáme operátor gradientu tak, že

$$\nabla_{\vec{k}} \exp(i\vec{k}_l \vec{R}_j) = i\vec{R}_j \exp(i\vec{k}_l \vec{R}_j) \tag{7.7}$$

pro každý vektor k_l . Formulí (7.6) můžeme ještě upravit do následujícího tvaru:

$$\begin{aligned}
\hat{R}\psi(\vec{r}) &= \sum_{n, \vec{k}_l} (-i\nabla_{\vec{k}}) \left[A_n(\vec{k}_l) \psi_{n\vec{k}_l}(\vec{r}) \right] - \sum_{n, \vec{k}_l} \left[-i\nabla_{\vec{k}} A_n(\vec{k}_l) \right] \psi_{n\vec{k}_l}(\vec{r}) \\
&= \sum_{n, \vec{k}_l} \left[i\nabla_{\vec{k}} A_n(\vec{k}_l) \right] \psi_{n\vec{k}_l}(\vec{r}) .
\end{aligned} \tag{7.8}$$

První suma v horním řádku formule (7.8) je nulová; v aproximaci nekonečného krystalu přejde totiž sumace přes k na objemový integrál přes Brillouinovu zónu a ve výsledku jsou rozdíly součinů $A\psi$ v ekvivalentních bodech na opačných stěnách BZ.

Vlnovou funkci (7.5) můžeme také vyjádřit jako lineární kombinaci Wannierových funkcí,

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{n, \vec{R}_j} C_n(\vec{R}_j) a_n(\vec{r} - \vec{R}_j) ; \tag{7.9}$$

koeficienty C_n se označují jako obálkové funkce. S pomocí vztahu (7.5) dostáváme

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{n, \vec{R}_j} \left[\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}_l} A_n(\vec{k}_l) \exp(i\vec{k}_l \vec{R}_j) \right] a_n(\vec{r} - \vec{R}_j) , \tag{7.10}$$

koeficienty C_n jsou tedy Fourierovou transformací koeficientů A_n . Použijeme analogii vztahu (7.7) pro sledování změn našich funkcí na vzdálenostech mnohem větších než jsou vzdálenosti nejbližších sousedů v krystalové mříži,

$$\nabla_{\vec{R}} \exp(i\vec{k}_l \vec{R}_j) = i\vec{k}_l \exp(i\vec{k}_l \vec{R}_j) . \tag{7.11}$$

V hledání elektronové struktury krystalu s poruchou, tedy řešení vlnové rovnice (7.2), vyjdeme z elektronové struktury neporušeného krystalu. Vybereme n -tý pás energií, s Blochovými vlastními funkcemi a disperzní závislostí energie $E_n^0(\vec{k})$:

$$\hat{H}^0 \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_n^0(\vec{k}) \psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) . \quad (7.12)$$

S uvážením vztahu (7.11) můžeme operátor energie, působící na obálky Wannierových funkcí příslušných k n -tému pásu, vyjádřit ve tvaru

$$\hat{H}_w^0 = E_n^0 \left(-i \nabla_{\vec{R}} \right) . \quad (7.13)$$

Dále je třeba přidat poruchu; jednoduchý popis elektronové struktury krystalu s příměsí vychází z předpokladu, že se potenciál (7.1) mění málo na vzdálenosti mřížkové konstanty. V tomto případě totiž nahradíme polohovou závislost \hat{V}_d ve vztahu (7.2) závislostí na vektoru R a rovnici pro obálkovou funkci a příslušné vlastní hodnoty energie E dostaneme ve tvaru

$$\left[E_n^0 \left(-i \nabla_{\vec{R}} \right) + V_d(\vec{R}) \right] C_n(\vec{R}) = E C_n(\vec{R}) . \quad (7.14)$$

Abychom ji mohli použít, musíme vzít konkrétní funkční závislost $E_n^0(\vec{k})$ disperzní relace n -tého pásu energií, do které vložíme vektorový operátor gradientu. Zde zvolíme jednoduchou parabolickou závislost pro izotropní nedegenerovaný pás (typicky kolem minima vodivostního pásu ve středu Brillouinovy zóny, jako např. v GaAs):

$$E_n^0(\vec{k}) = E_c(0) + \frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2m^*} . \quad (7.15)$$

Rovnice (7.14) pro obálky Wannierových funkcí je pak

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta_{\vec{R}} + V_d(\vec{R}) \right] C(\vec{R}) = [E - E_c(0)] C(\vec{R}) . \quad (7.16)$$

Má tvar Schroedingerovy rovnice pro částici s hmotností m^* , pohybující se v potenciálu V_d s tím, že její energie odečítáme od energie dna vodivostního pásu. Vlnovou funkci dostaneme vynásobením obálkové funkce a Wannierových funkcí podle vztahu (7.9). Tento přístup k řešení daného problému se označuje jako aproximace efektivní hmotnosti.

Rovnice (7.16) s centrálně symetrickým potenciálem (7.1) je ekvivalentní kvantovému popisu elektronu v atomu vodíku. Rozdíl je v tom, že musíme počítat s efektivní hmotností elektronu a Coulombovské přitahování ke kladnému iontu příměsí je zeslabeno stíněním elektrony v hostitelském krystalu, které se projevuje dělením permitivitou ve vztahu (7.1). Stacionární

stavy jsou diskrétní (vázané) i kontinuální (delokalizované), ve kterých se elektron dostává do delokalizovaných stavů hostitelského krystalu nad dnem vodivostního pásu. Z analogie s atomem vodíku můžeme energii E_n vázaných stavů napsat jako

$$E_n - E_c(0) = -\frac{m^*}{m_0} \frac{1}{\varepsilon_r^2} \frac{e^4 m_0}{2\hbar^2 (4\pi\varepsilon_0)^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{R}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (7.17)$$

kde n je hlavní kvantové číslo, e je elementární náboj a m_0 klidová hmotnost volného elektronu; symbolem R jsme označili Rydbergovu konstantu donorového elektronu. Pro $m^* = \varepsilon_r = 1$ (izolovaný atom vodíku) je $R = 13.6$ eV, pro $m^* \approx 0.1$ a $\varepsilon_r \approx 10$ se tato hodnota zmenší na zhruba 14 meV.

Bohrův poloměr donorového stavu je v našem modelu

$$a^* = \frac{\varepsilon_r m_0}{m^*} \frac{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2}{e^2 m_0}, \quad (7.18)$$

s obálkovou vlnovou funkcí nejnižšího stavu (1s)

$$C_{1s}(R) = \frac{1}{\sqrt{\pi(a^*)^3}} e^{-\frac{R}{a^*}}. \quad (7.19)$$

Bohrův poloměr (7.18) je proti hodnotě pro izolovaný vodíkový atom (0.0529 nm) mnohem větší díky typicky velkým hodnotám relativní permitivity a malým efektivním hmotnostem. Obálky Wannierových funkcí (koeficienty C) jsou tedy typicky významně odlišné od nuly pro velký počet uzlů mříže. Naopak, koeficienty A ze vztahu (7.5) u Blochových funkcí jsou významně odlišné od nuly pouze pro malý počet (diskrétních) hodnot vlnového vektoru. Tuto souvislost můžeme vysvětlit tím, že oba systémy koeficientů jsou navzájem vázány Fourierovou transformací (jsou v tomto smyslu sdružené), viz (7.9) a (7.10). Pro posouzení dopadu exponenciálního poklesu obálky C můžeme využít Fourierovy kosinové transformace

$$A(k) = \int_0^{\infty} e^{-\frac{R}{a^*}} \cos(kR) dR = \frac{a^*}{1 + (a^*k)^2} = \frac{1/a^*}{k^2 + (1/a^*)^2}. \quad (7.20)$$

Pro $k = 1/a^*$ poklesne hodnota A na jednu polovinu svého maxima (v $k = 0$) a tato funkce je tím „užší“, čím „širší“ je obálka C . Hořejší vztah (7.20) je speciálním případem obecnějšího principu neurčitosti pro funkci f a její Fourierův obraz F :

$$F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} f(t) dt, \quad f(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} F(\omega) d\omega; \quad (7.21)$$

pro dvě reálná čísla T a W , definovaná jako

$$T^2 = \frac{1}{E} \int_{-\infty}^{\infty} t^2 |f(t)|^2 dt, \quad W^2 = \frac{1}{E} \int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 |F(\omega)|^2 d\omega, \quad (7.22)$$

kde

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} |f(t)|^2 dt = \int_{-\infty}^{\infty} |F(\omega)|^2 d\omega, \quad (7.23)$$

totiž platí nerovnost

$$TW \geq \frac{1}{2}. \quad (7.24)$$

Tento výsledek znamená, že funkce f a F nemohou být obě malé, zároveň také fakt, že „zúžování“ jedné z nich znamená současné „rozšiřování“ druhé. Toto je užitečné zjištění i v našem konkrétním problému donorových stavů; se zvětšováním n klesá vazební energie úměrně $1/n^2$, vlnová funkce tedy zaujímá objem úměrný n^2 . Vyšší excitované stavy tedy mohou být lépe popisovány hořejším modelem než stav základní.

Prakticky velmi důležité jsou donorové stavy v případě anizotropních vodivostních pásů hostitelských krystalů (např. Si, Ge, GaP). Díky krystalové symetrii jsou navíc minima vodivostního pásu degenerovaná a započtení polohové závislosti interakce v bezprostředním okolí donoru vede k tzv. „valley-orbit coupling“. Předchozí aproximaci efektivní hmotnosti je třeba modifikovat.

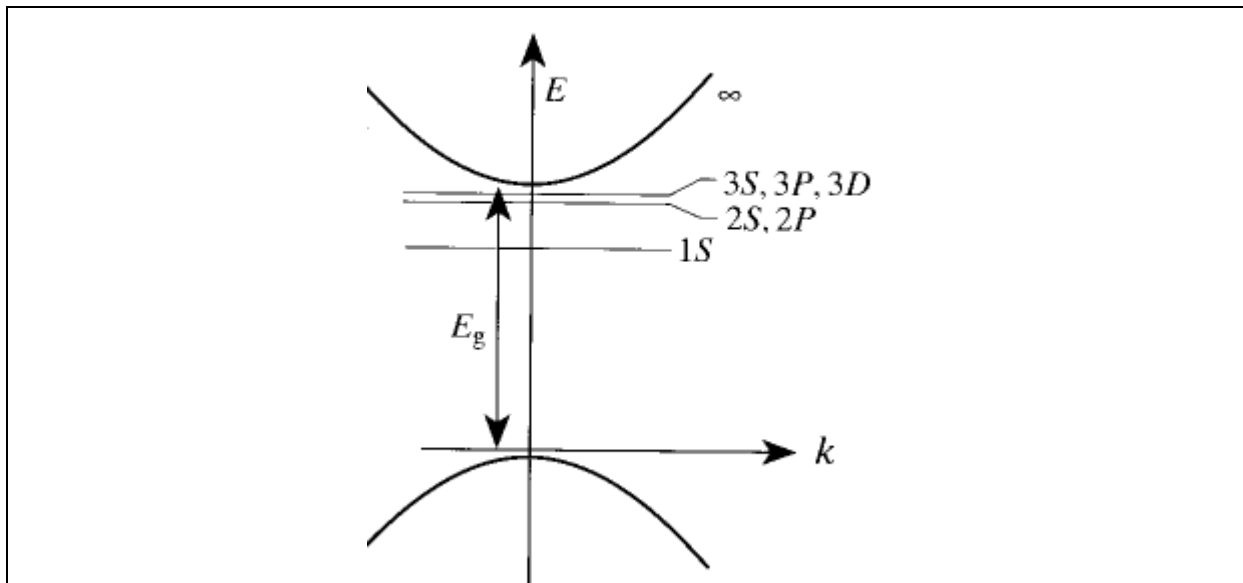
Posoudíme podrobněji případ křemíku, s šesti ekvivalentními minimy vodivostního pásu poblíž okraje Brillouinovy zóny X (směr $[100]$ neboli Δ). V prvním kroku je třeba modifikovat rovnici (7.16) pro obálkové funkce; ke každému minimu s $j = 1, \dots, 6$ máme

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{2\Delta_t}{m_t} + \frac{\Delta_l}{m_l} \right) + V_d(\vec{R}) \right] \Phi_j(\vec{R}) = [E - E_c(\vec{k}_0)] \Phi_j(\vec{R}), \quad (7.25)$$

kde m_t a m_l jsou po řadě transversální a longitudinální efektivní hmotnosti ($0.19m_0$ a $0.92m_0$ pro Si). Přibližné řešení této rovnice je možné hledat variačně, s vhodnou volbou parametrizované zkušební funkce, která respektuje snížení symetrie z kulové na válcovou. Známé jsou práce Kohna a Luttingera z roku 1955, používající funkci

$$\Phi_x(\vec{R}) = e^{\sqrt{-a(y^2+z^2)-bx^2}}, \quad (7.25)$$

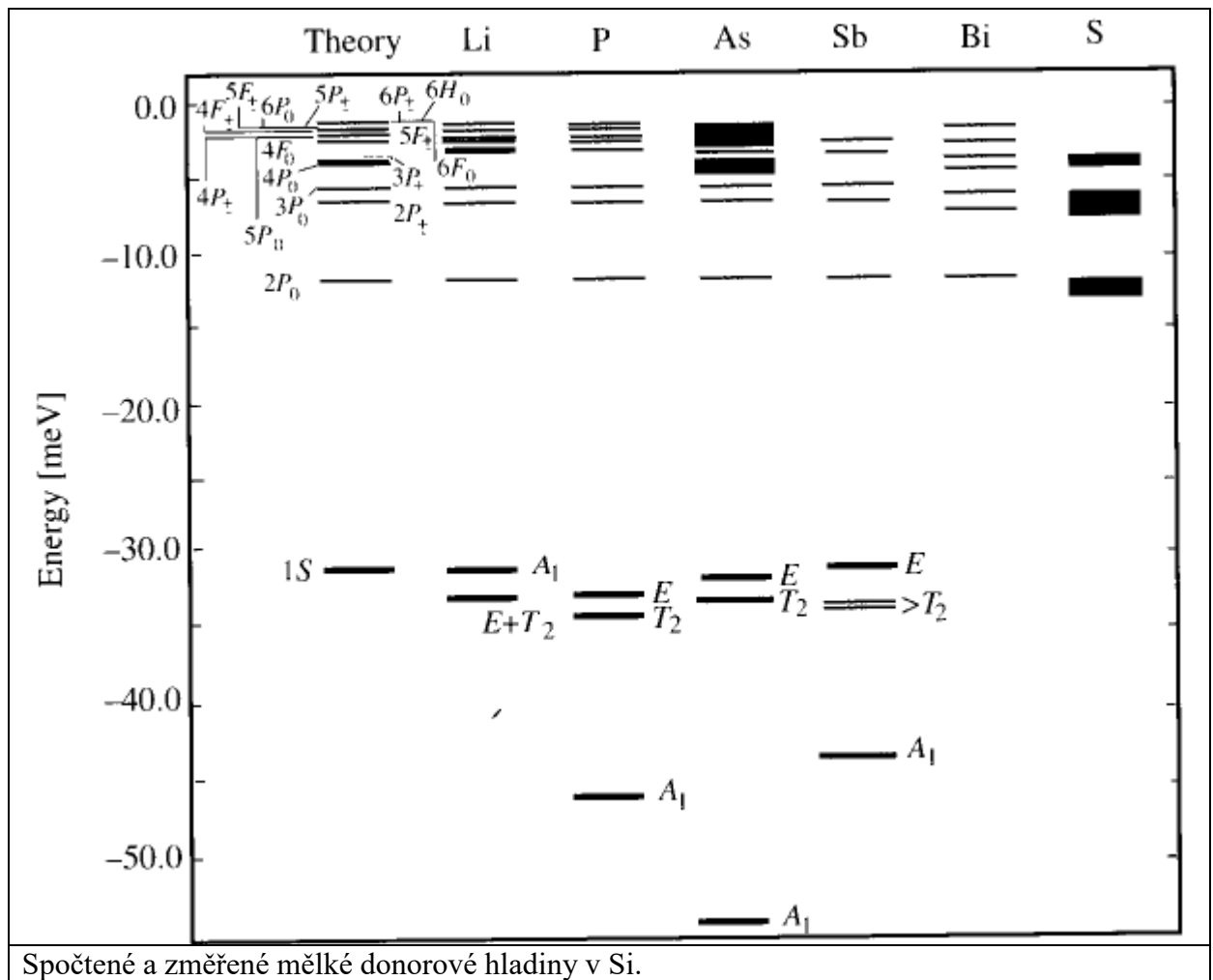
kde směr x je zvolen podél longitudinální osy příslušného minima.



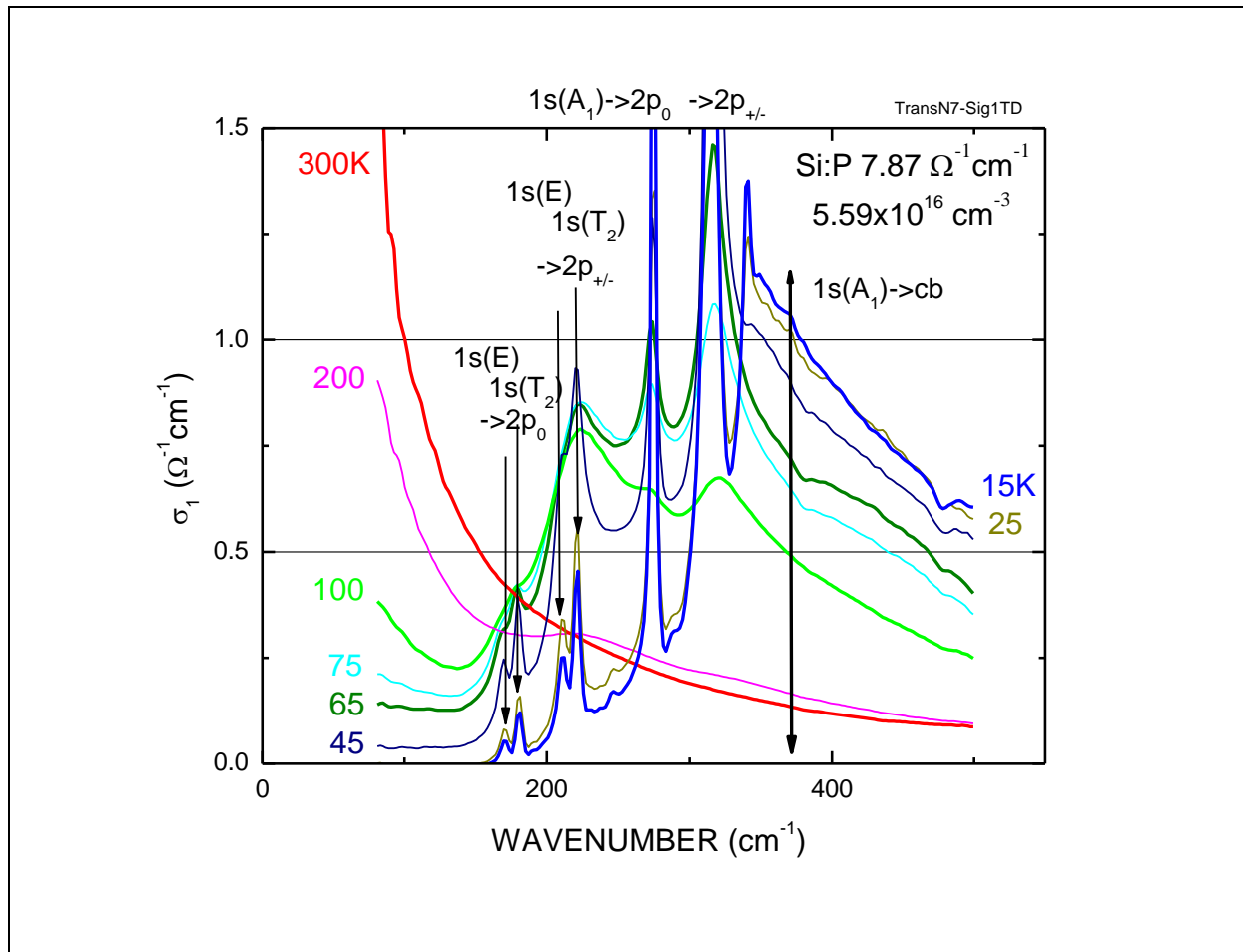
Schematická pásová struktura přímého polovodiče s donorovými stavy s $n=1,2$ a 3 .

GaAs	5.72	Si _{Ga} (5.84); Ge _{Ga} (5.88) S _{As} (5.87); Se _{As} (5.79)
InP	7.14	7.14
InSb	0.6	Te _{Sb} (0.6)
CdTe	11.6	In _{Cd} (14); Al _{Cd} (14)
ZnSe	25.7	Al _{Zn} (26.3); Ga _{Zn} (27.9) F _{Se} (29.3); Cl _{Se} (26.9)

Vazebná energie (stavu s $n=1$) mělkých donorů v několika polovodičích se strukturou ZnS, v meV. V prostředním sloupci je hodnota spočtená ze vztahu (6.17), v pravém jsou experimentální data pro obvyklé donorové příměsi.



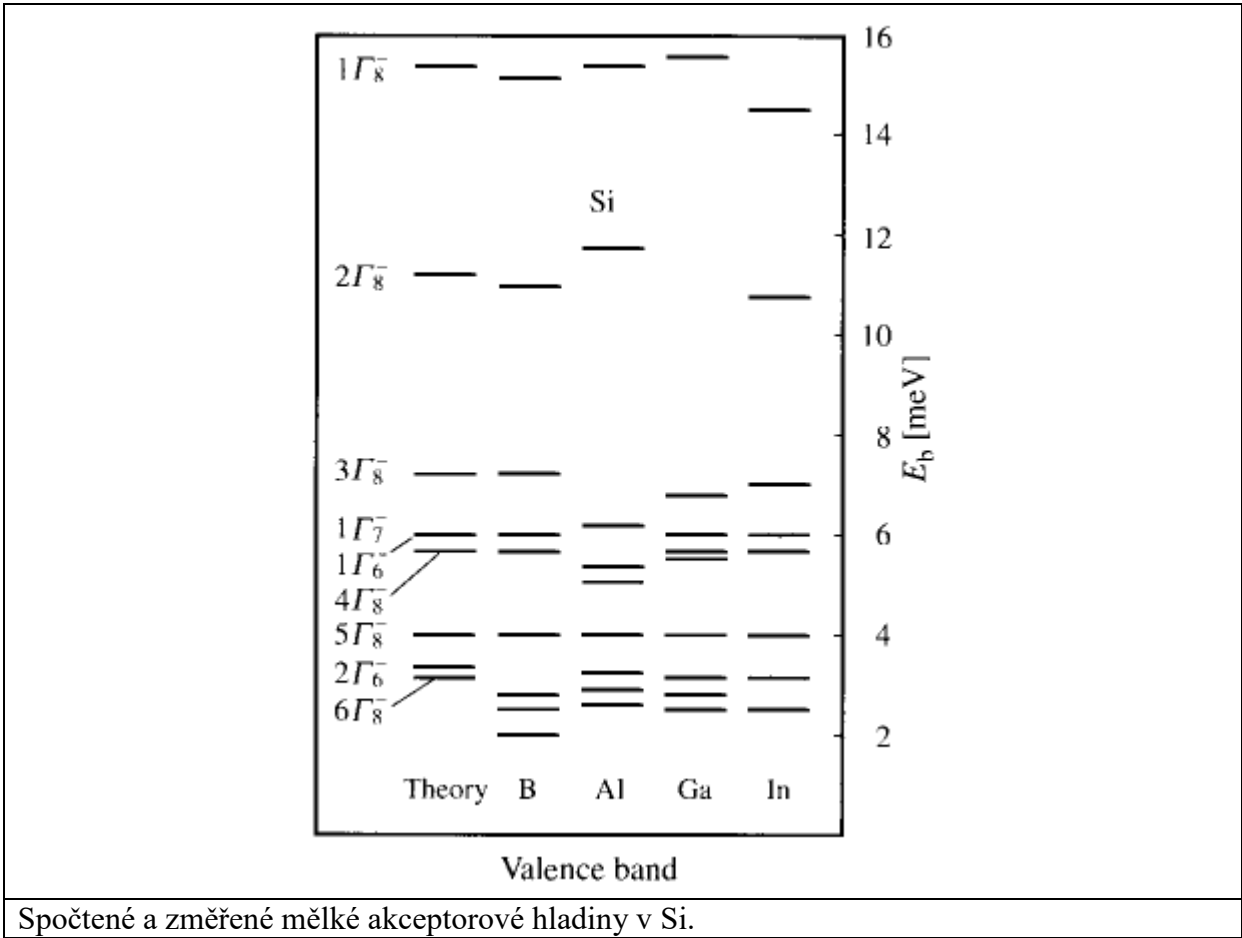
Spočtené a změřené mělké donorové hladiny v Si.



Reálná část vodivosti spočtená z transmisního spektra Si:P (5.59E16 cm⁻³) při různých teplotách.

	Experiment	1S _{3/2}	2S _{3/2}	2P _{1/2}	2P _{3/2}	2P _{5/2}
Si	45, 68.9	31.6	8.6	4.2	11.2	7.6
Ge	10.8	9.8	2.9	0.6	4.2	2.5
GaP	57-64	47.5	13.7	4.2	19.1	11.7
GaAs	31	25.6	7.6	1.6	11.1	6.5
GaSb	13-15	12.5	3.8	0.65	5.6	3.2
InP	31, 56.3	35.2	10.5	2	15.5	8.9
InAs	10-20	16.6	5.1	0.4	7.9	4.4
InSb	≈10	8.6	2.7	0.2	4.2	2.3
ZnS		175.6	52	11.7	75.1	44.1
ZnSe	114	110.1	33	6.1	48.6	28
ZnTe	≈30	77.7	23	5.1	33.4	19.6
CdTe	≈30	87.4	26.5	3.7	39.9	22.6

Nejnižší vázaný stav akceptoru (v meV) porovnaný s výsledkem výpočtu se sférickou symetrií.



Spočtené a změřené mělké akceptorové hladiny v Si.