

2.9-1st Brillouin zone, dispersion curves of real SC and special points

A situação dos SC reais é bem mais complicada!!!!!!

2.9.1-Semicondutores típicos

-Elementares (grupo IV da tabela periódica)

- o germânio (Ge) e
- o silício (Si)
- o diamante (que é uma modificação do carbono (C),
- estanho (Sn- só estável a baixas temperaturas),...

Todos os SC do grupo IV cristalizam numa estrutura denominada **“estrutura de diamante”**. Nesta estrutura os átomos vizinhos estão arrançados numa simetria tetraédrica.

Semicondutores típicos -elementares

(outros grupos da tabela periódica)

- O boro (B) do grupo III,
- O selênio (Se) do grupo VI
- O telúrio (Te) do grupo VI

Semicondutores típicos - compostos

- **Compostos III-V**

- GaAs (arseneto de gálio),
- InSb (antimónio de índio)

- **Compostos II-VI**

- ZnS (sulfureto de zinco)

- **Outros compostos**

- SiC, Ge_xSi_y .

Estes compostos SC cristalizam não na estrutura de diamante mas na **estrutura “Zinc Blend”**
(estrutura de diamante mas com a substituição alternada dos átomos)

Semicondutores típicos – óxidos e sulforetos

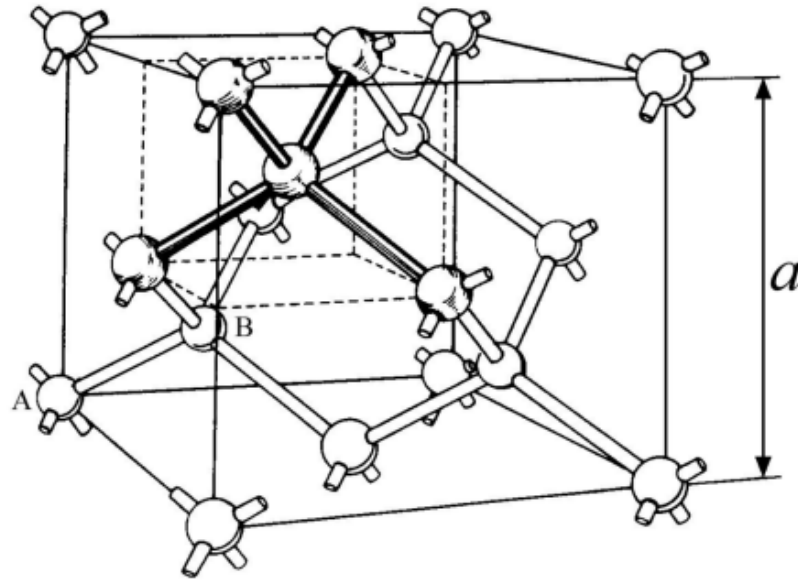
- PbS (sulfureto de chumbo) que é empregue como detetores de IV (exército),
- ZnO (óxido de zinco) como camada transparente condutora em FET,
- Cu_2O (óxido de cobre) usado como rectificador.

Tabela resumindo os diferentes materiais SC

Cristalinos	Elementares		Si, Ge , S, Se, B, P,...
	Compostos binários	III-V	GaAs , InP, GaN,...
		II-VI	CdS, CdTe, ZnSe, ...
		IV-VI	PbS, PbTe,
		IV-IV	SiC
	Óxidos		CuCo, Cu ₂ O
	Soluções sólidas		Si _x Ge _{1-x} (x=0-1) Al _x Ga _{1-x} As, ZnS _x Se _{1-x}
Não cristalinos	Amorfos		Si amorfo, TiO ₂
	Orgânicos		Polímeros “conjugados” (MEH-PPV)

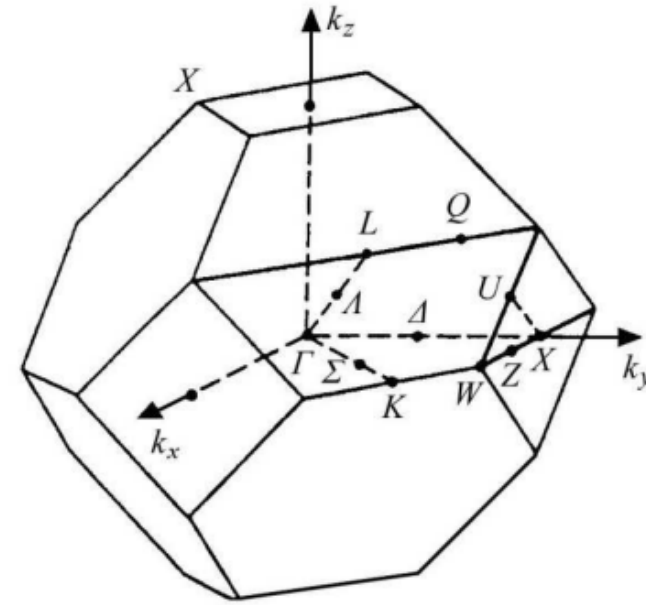
Os SC importantes cristalizam na estrutura de diamante

Si, Ge (diamond), III-V e II-VI (zinc blend or wurtzite)



Diamond structure: A, B=Si or A, B=Ge
Zinc-blend structure: e.g. A=Ga, B=As or A=Cd, B=Te

Lattice constant: $a=0.5-0.6$ nm



First Brillouin
zone (b.c.c.)

- A 1ª Z.B. da estrutura do diamante e Zinc Blend (III-V) é

Is composed by: **eight hexagonal faces** arise from the planes halfway to the atoms at the corners, and **six smaller square faces** are halfway to the atoms in the middle of the next cells.

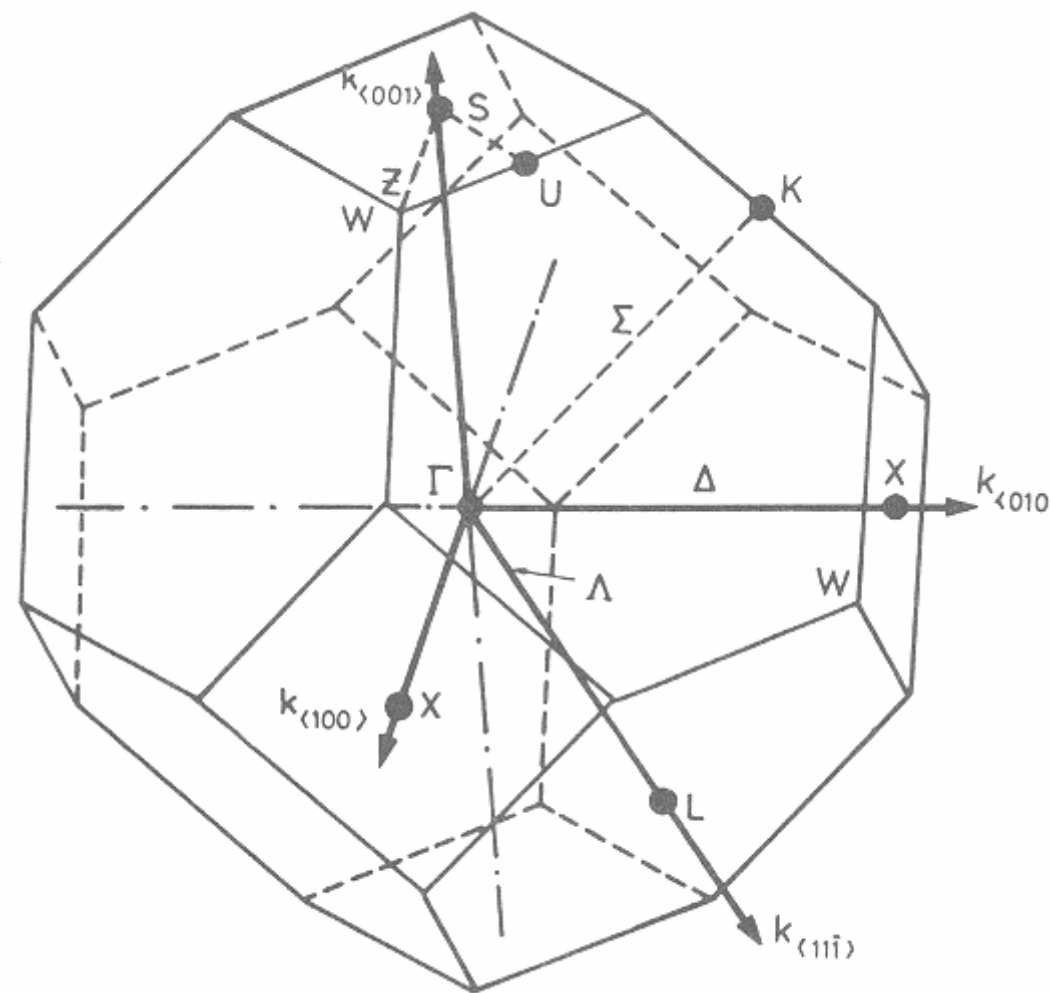
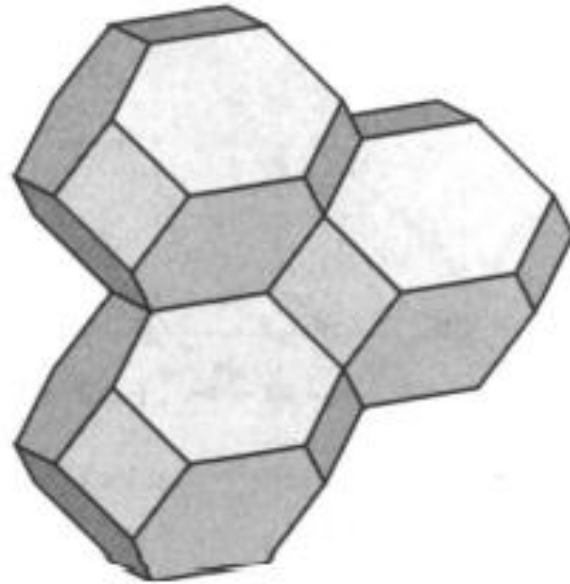


Figure shows how these unlikely unit cells fit together to fill space.



2.9.2 -Estrutura de bandas e pontos mais importantes na ZB

1ra Z. Brillouin (fcc)
Special points and directions

Estrutura de bandas

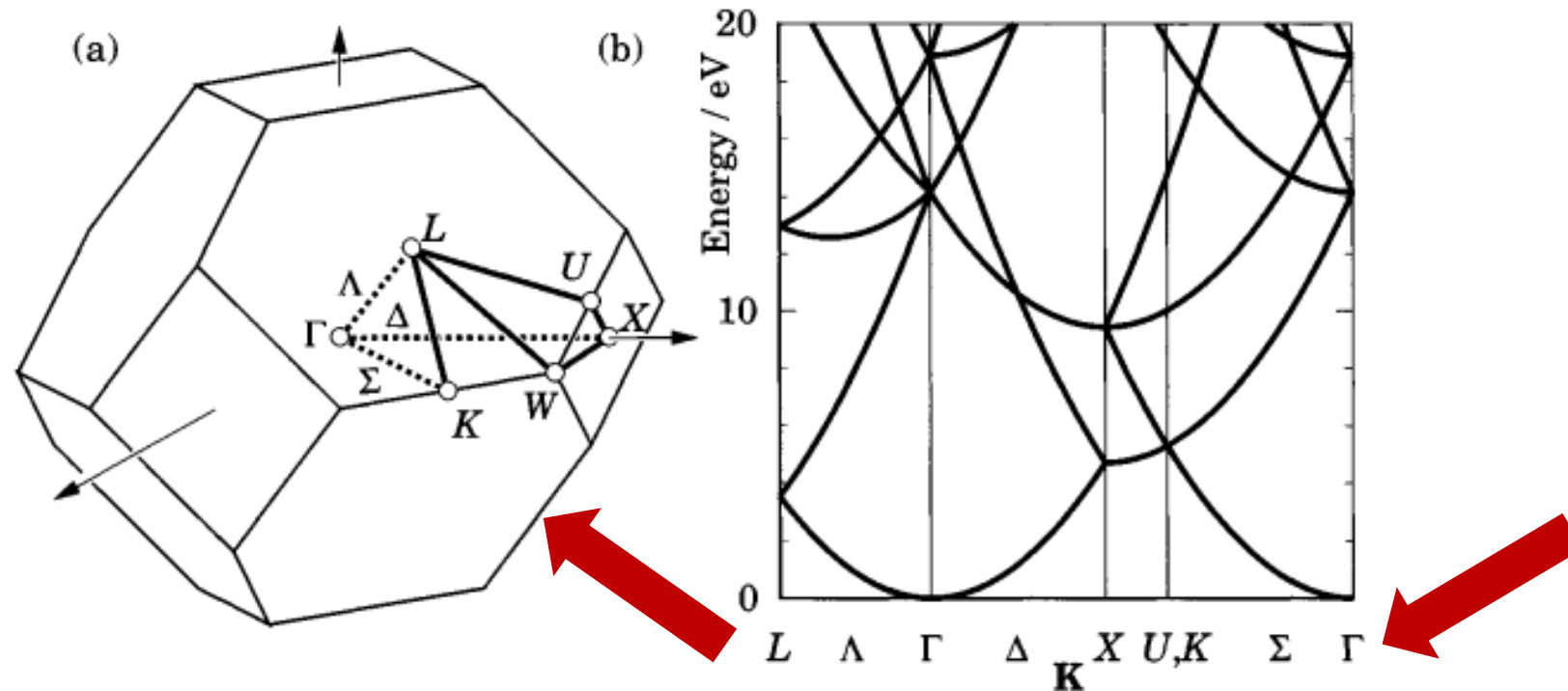


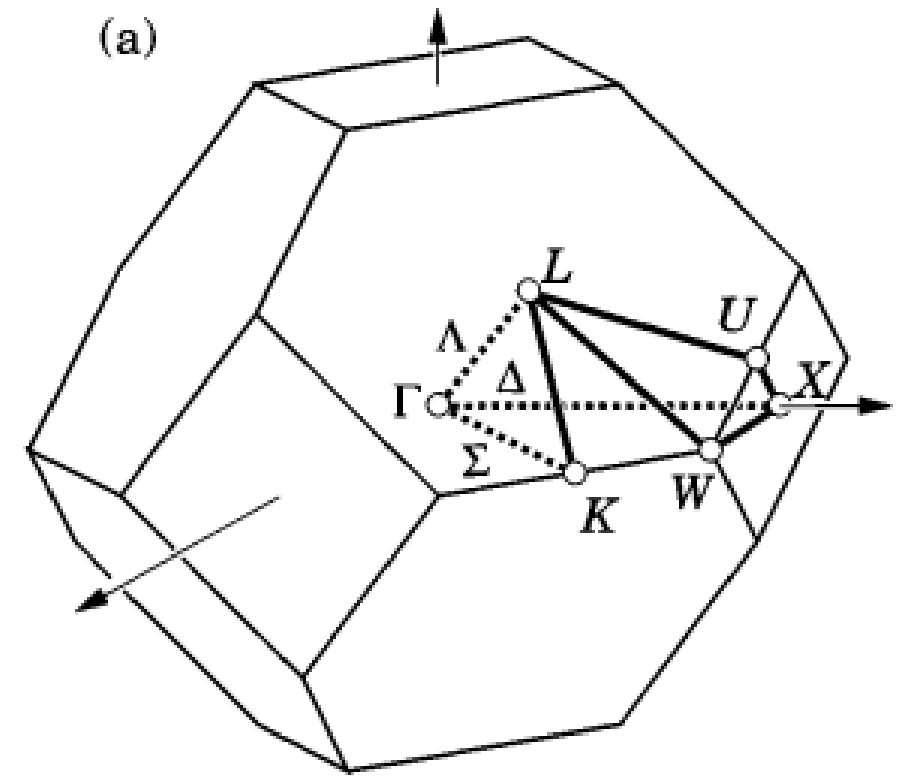
FIGURE 2.15. (a) Brillouin zone for a face-centred cubic crystal, showing the notation for special points and directions. Solid lines are on the surface with broken lines inside the zone. (b) Band structure in the free-electron model, showing the effect of folding back the parabola into the reduced zone.

Pontos mais importantes na ZB

Generally, **Greek letters** are used to denote **points inside the zone**, with **Roman letters** for the **surface**.

The most important points are as follows:

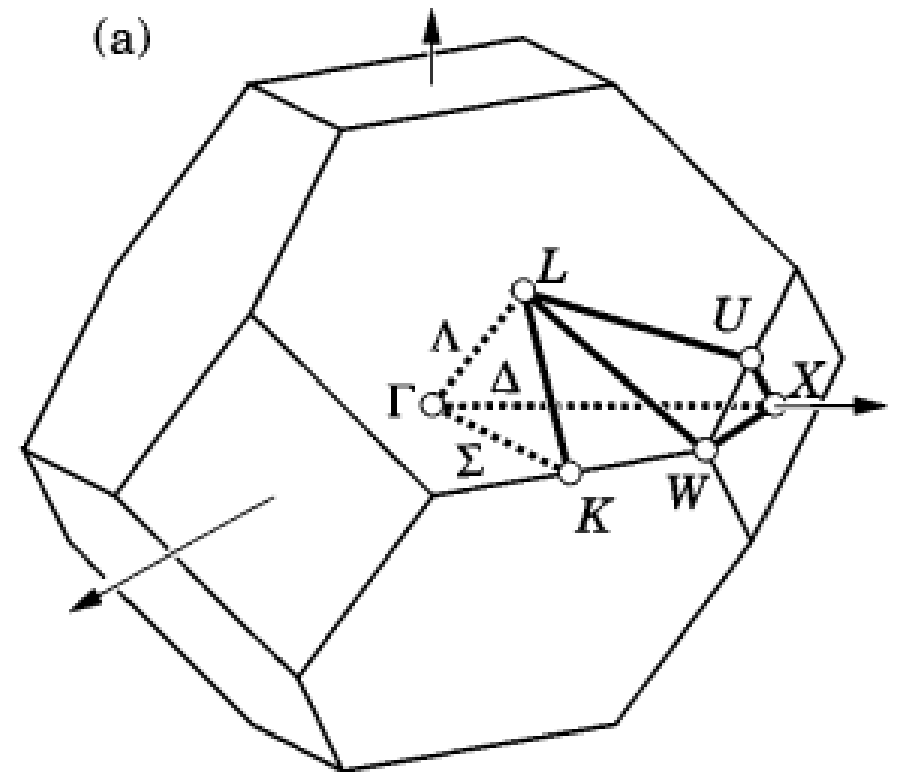
- **Γ is the origin of K-space: $(0,0,0)$.**
- Δ is a direction such as $[100]$ and meets the zone boundary at **X**, in the middle of a square face, with coordinates such as $(2\pi/a)(1, 0, 0)$.
- Λ is a direction such as $[111]$, normal to the close-packed planes of the face-centred structure. It cuts the middle of the hexagonal faces of the zone at **L**, with coordinates such as $(2\pi/a)(1/2, 1/2, 1/2)$



- Σ is a direction such as $[110]$ and meets the boundary at K
- U lies in **the middle of edges shared by a hexagon and a square**
- W lies at the **vertices, each shared by two hexagons and a square**

- U lies in the middle of edges shared by a hexagon and a square

- W lies at the **vertices**, each **shared by two hexagons and a square**



Coordenadas dos pontos mais importantes: Γ , X e L

Pontos importantes de alta simetria:

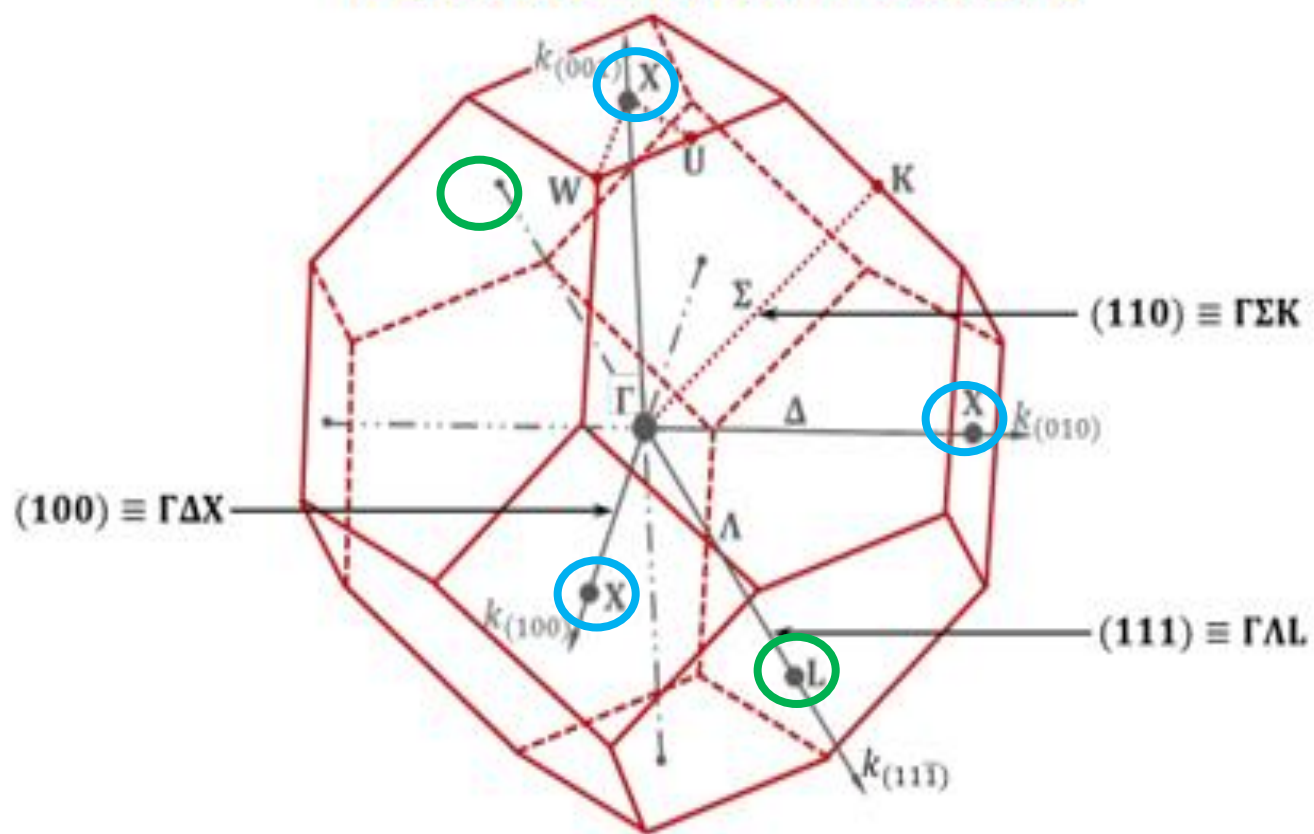
Ponto Γ : $k_x = k_y = k_z = 0$

Ponto X : $k_x = \frac{2\pi}{a}$; $k_y = k_z = 0$

Ponto L : $k_x = k_y = k_z = \frac{\pi}{a}$

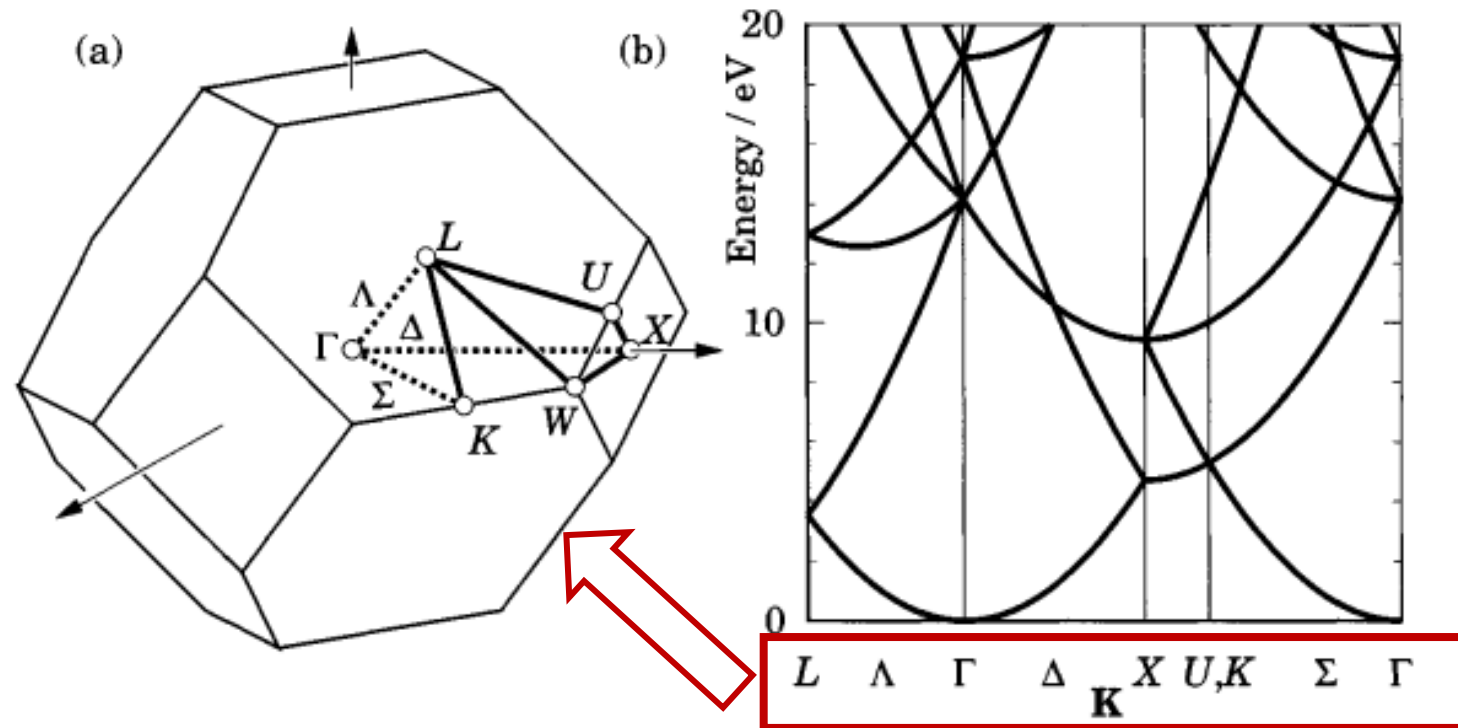
(a = constante da rede)

1ª Zona de Brillouin da rede CFC



Estrutura de bandas e pontos mais importantes na ZB

These labels are needed to interpret the standard plots of band structure



A situação real da estrutura de bandas ($E(K)$) é bem mais complicada...

No entanto, as propriedades dos materiais (ópticas, transporte, ...) são essencialmente função do que **ocorre na vizinhança dos máximo e mínimos das bandas**, ou seja em torno de:

E_V -máximo da Banda de valência e

E_C -mínimo da banda de condução

ou seja, nos limites inferior e superior do gap.

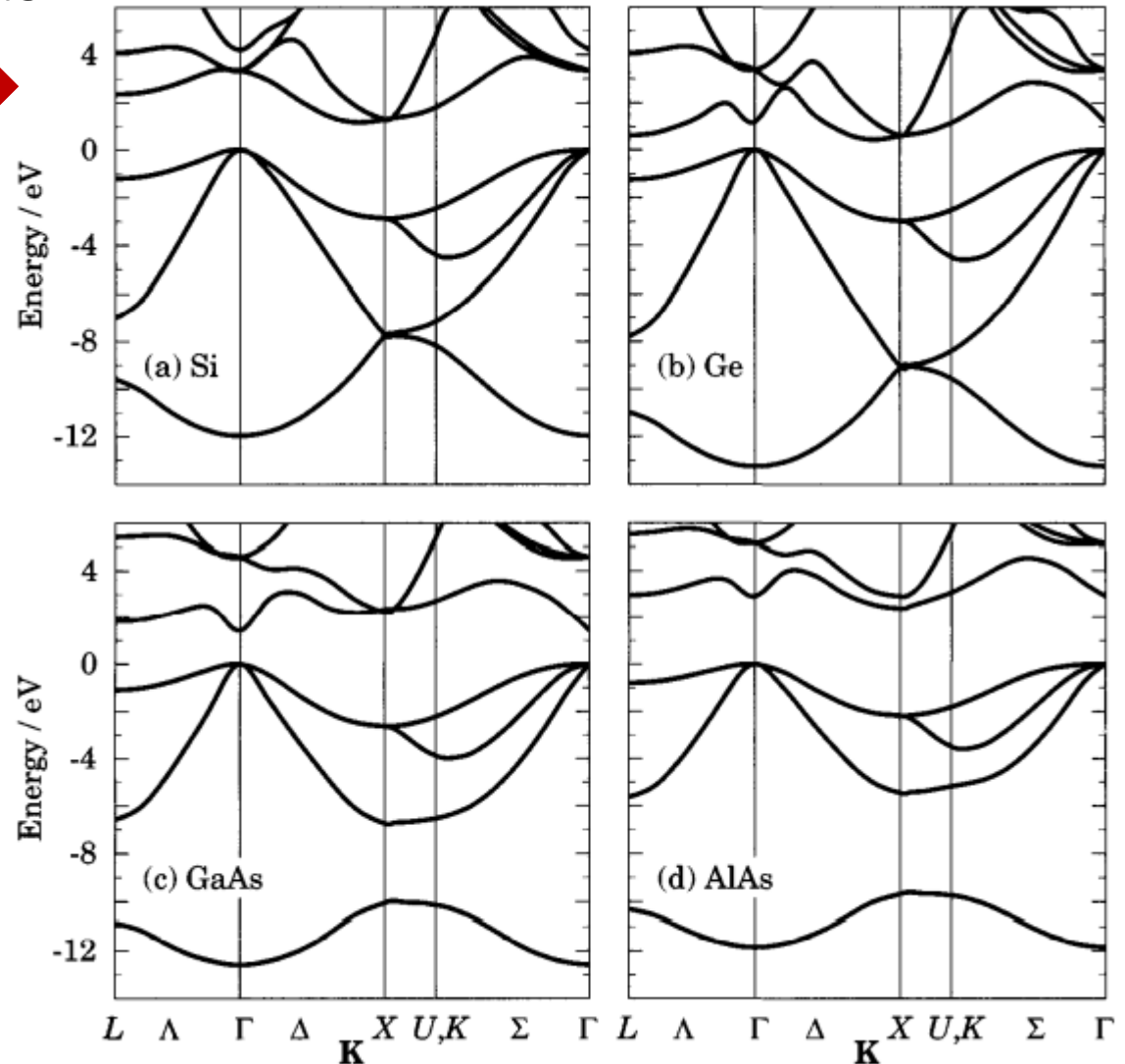
Estrutura de bandas dos SC mais comuns

Band structures for Si, Ge, GaAs, and AlAs →

The general feature is:

- a set of valence bands, which are full in a pure semiconductor at $T = 0$,
- separated by a band gap from
- the empty conduction bands above.

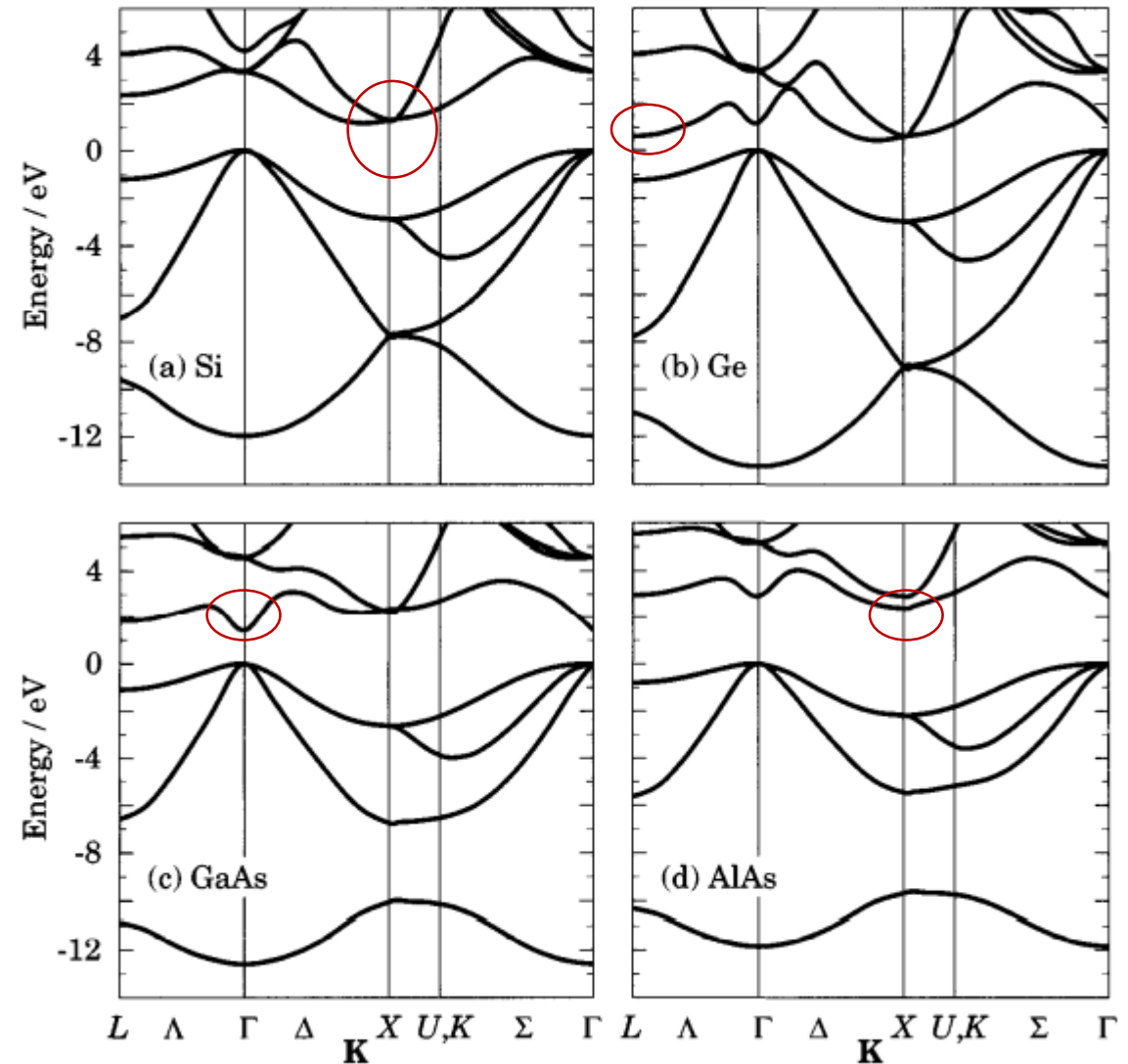
The zero of energy is conventionally taken as the top of the valence band.



Qualitatively, the bands of all four materials are similar in shape, as expected from their common crystal structure and close positions in the periodic table.

Although qualitatively, the bands of Si, Ge,... are similar in shape, small differences in energy **change the order of the bands, particularly the low-lying conduction bands**. This has profound consequences for their electronic properties.

Most interest is focused on the **small regions of the conduction and valence bands that border the band gap**, so we shall now concentrate on these.



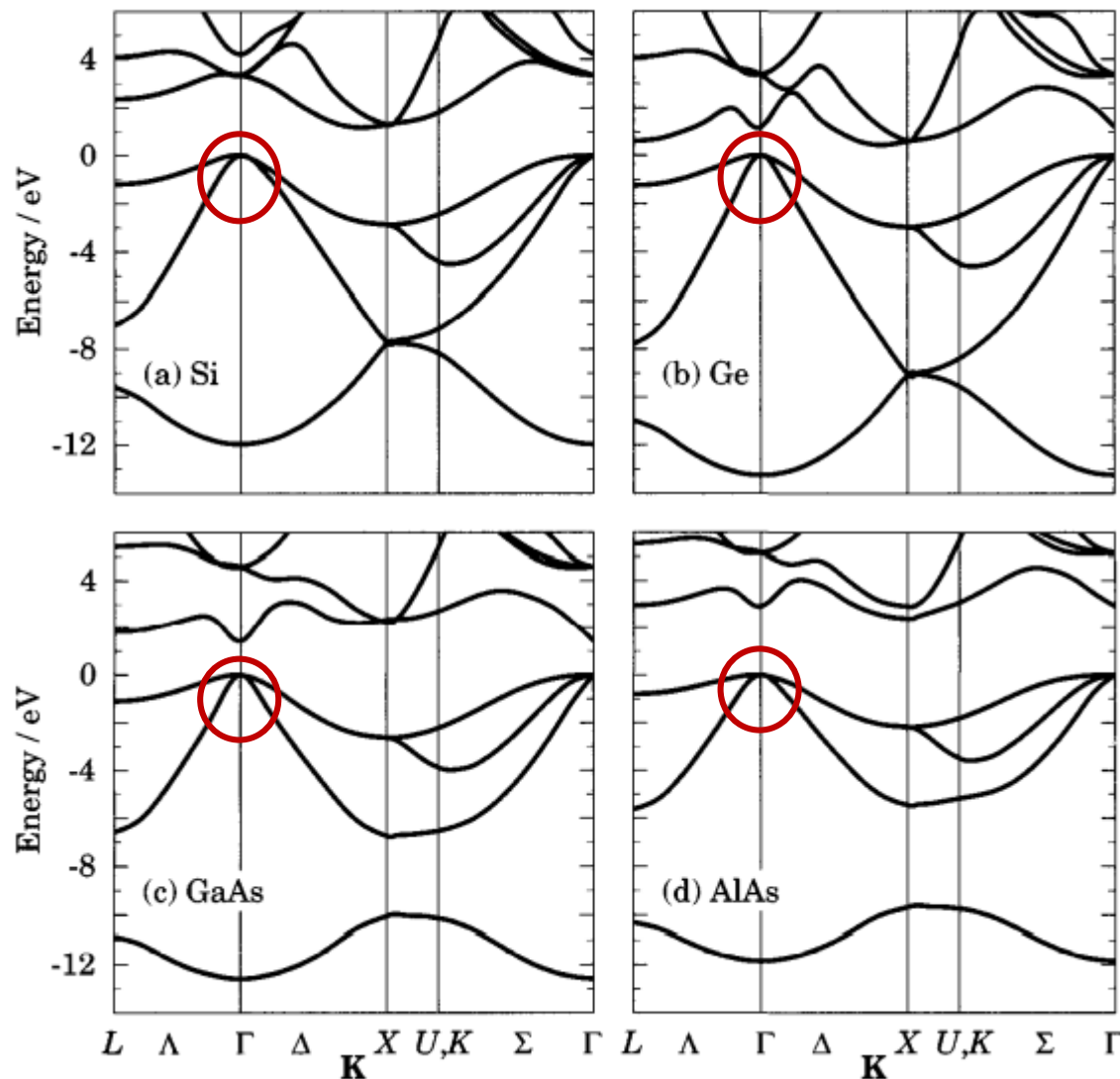
Valence band

Tipicamente o máximo da BV ocorre no ponto Γ , ou seja a $k=0$.

A BV é equivalente para a maior parte dos SC.

Existem algumas diferenças para $k \neq 0$, mas é $k=0$ é a região de interesse nas propriedades dos SC.

Tipicamente a BV é degenerada a $k=0$.



Γ : $k=0$

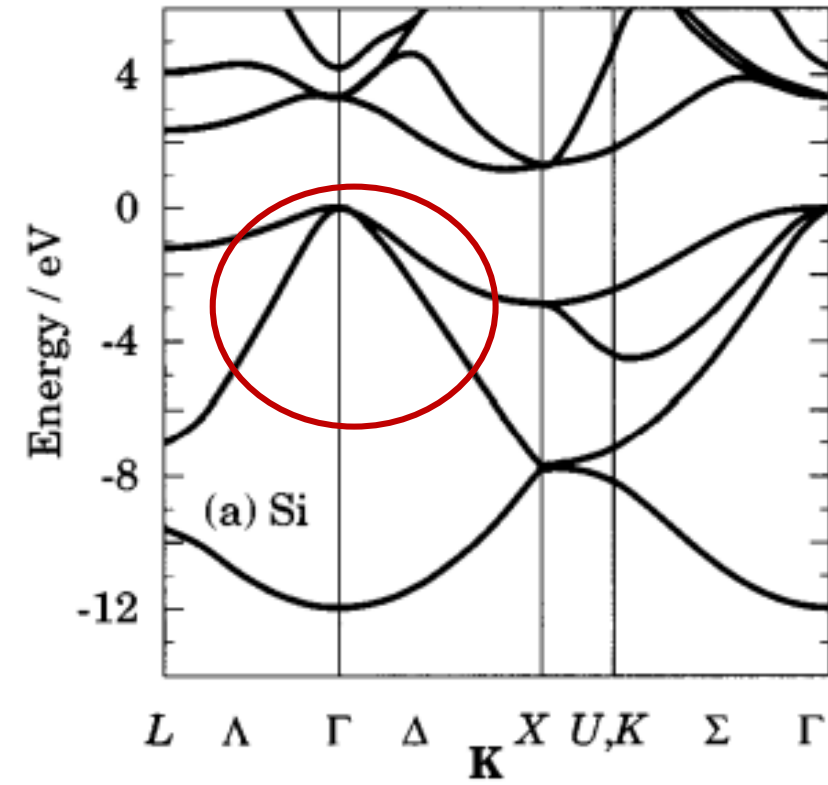
Tipicamente a BV é degenerada a $k=0$

Esta degenerescência deve-se à simetria das orbitais que lhe dão origem.

- Na maioria dos SC cristalinos,
 - a BV, tem origem nos estados atômicos do tipo p - com o número quântico orbital $l=1$
- Os estados da BV, são assim 6x degenerados (pois o número quântico magnético, m , pode tomar os valores 0,+1 e -1, e para cada estado destes ocorre o spin $\pm 1/2$).
- Num cristal estes estados degenerados originam 3 bandas sobrepostas (cada uma 2x degenerada-devido ao spin)

Assim, o estado $E(k=0)$ (no topo da BV) será ser 6x degenerado (contando com o spin).

The top branch is double, so there are four branches to the valence band.



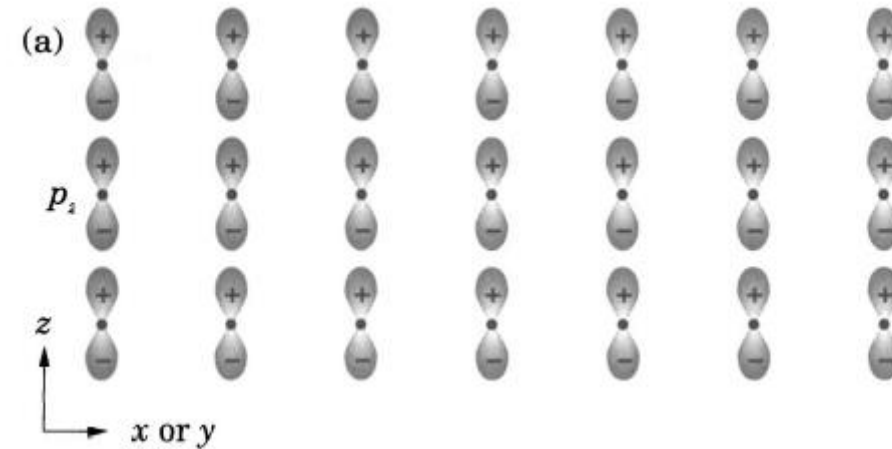
The wave functions at the top of the valence band have the **symmetry of p orbitals**.



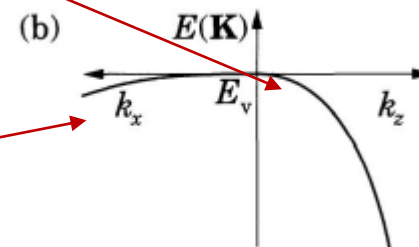
Let's suppose for simplicity that the crystal has a simple cubic structure, and consider the **p_z orbitals**.

The **wave functions** are highly anisotropic and **overlap strongly in the z -direction**.

This makes it easy for electrons to travel from atom to atom along z , so the **effective mass in this direction is low**.

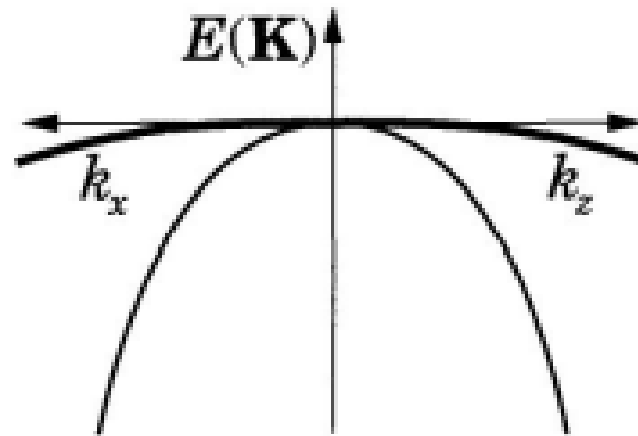


The overlap is much weaker in the x - y -plane, so electrons travel less freely and the effective mass is higher.



The other two orbitals behave in a similar way about their polar axis.

Adding all three gives the bands



There is a **single 'light' band**, whose energy (from the point of view of the holes) increases rapidly with K , and a **doubly degenerate 'heavy' band**.

Orbital	Kx	ky	kz
px	l	h	h
py	h	l	h
pz	h	h	l

3-fold degenerate at $k=0$

PS: $v_g = \frac{2\pi}{h} \frac{dE}{dk}$

However, this if spin is considered

Acoplamento spin-orbita:

interação entre o spin do elétron e o campo magnético gerado pelo seu movimento em torno do núcleo.

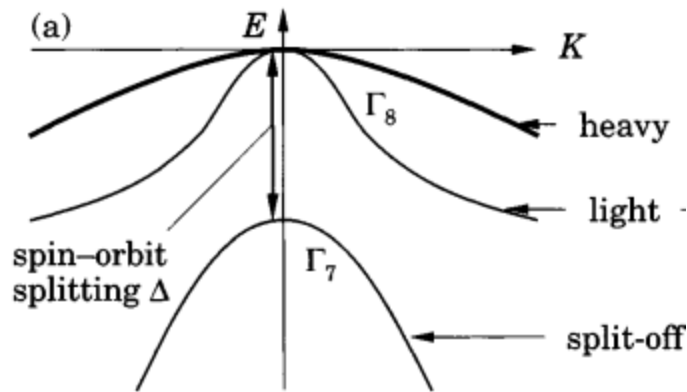
Conservação do momento angular total:

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$$

$$J = \frac{1}{2} \text{ e } \frac{3}{2}$$

Projeções : $J_z = \pm 1/2$ e $J_z = \pm 3/2$

Then, if spin is considered:
The spin orbit interaction.....

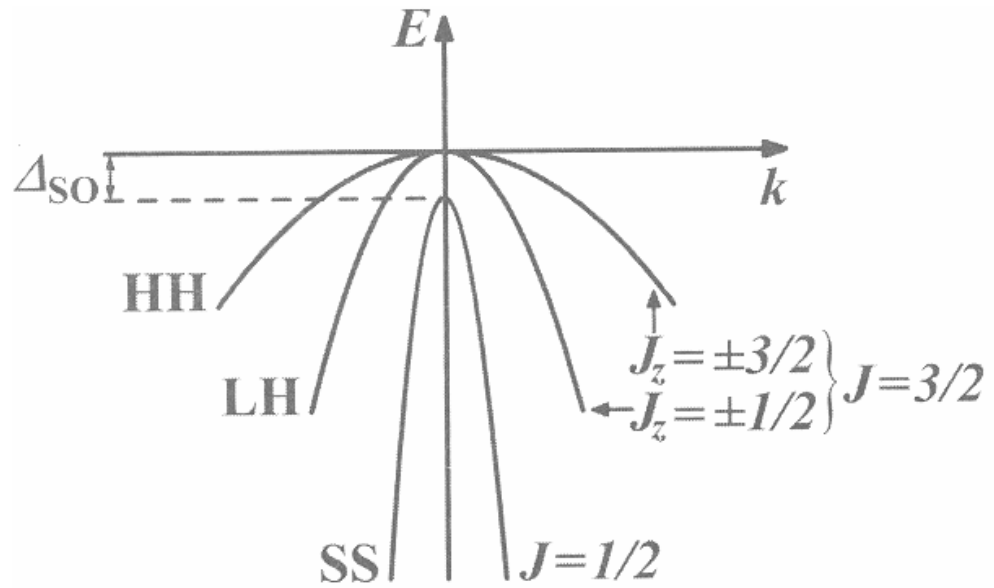


- A tripla degenerescência (sem considerar spin) a $k=0$ é levantada:
ficando, a $k=0$:
- uma banda 2x degenerada (hh e lh)- (degenerescência 4 com spin) e
 - uma banda (split-off) deslocada para menores energias- (degenerescência 2 com spin)

The spin-orbit splitting is a relativistic effect ...

Spin-orbit interaction splits bands that would be otherwise degenerate.

In Solids, the spin-orbit interaction is still **a small perturbation**: around 0.29 eV for Ge but only 0.044 eV for Si



Para os estados p ($l = 1$) e $s = \pm 1/2$ existem os estados $J = 1/2$ e $3/2$
 Logo $j_z = -j, \dots, +j$.

$j_z = \pm 3/2$ e $\pm 1/2$ (para $J=3/2$) é de **dimensão 4 x degenerado (hh e lh)**
 e $j_z = \pm 1/2$ (para $J=1/2$) é de **dimensão 2 x degenerado (SO)**

No ponto Γ

Genericamente, **na vizinhança de $k=0$** a relação de dispersão é dada por:

$$E(K) = E_v - \frac{h^2 k^2}{(4\pi^2) 2m_h^*}$$

Onde

$m_h^* = m_{lh}^*$ Para heavy holes

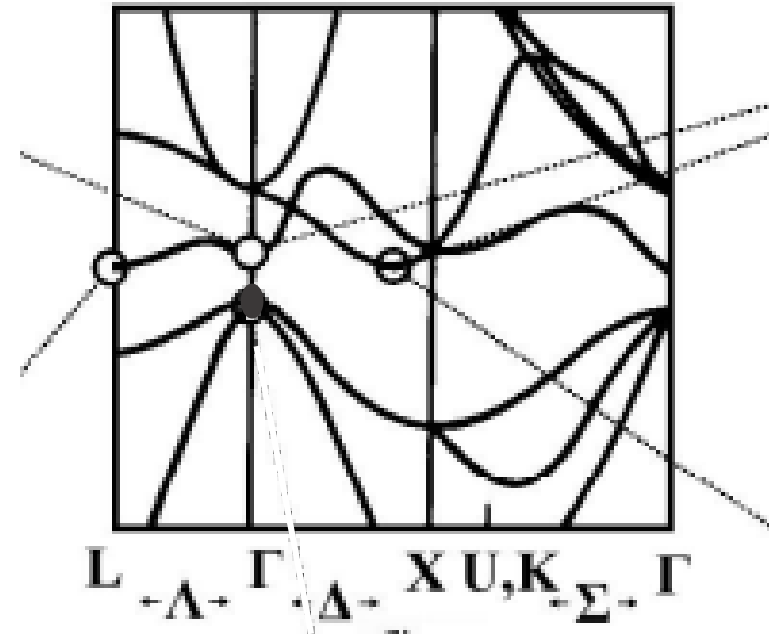
$m_h^* = m_{hh}^*$ Para ligh holes

Conduction band

Ao contrário da BV, a BC não é qualitativamente equivalente para os SC mais importantes.

As 3 situações mais comuns são:

- Mínimo da BC no ponto Γ
- Mínimo da BC perto do ponto X (ao longo de Δ)
- Mínimo da BC no ponto L



Na maioria dos SC cristalinos, a BC tem origem nos estados atômicos do **tipo s** - com o número quântico orbital $l=0$

- **Mínimo da BC no ponto Γ**

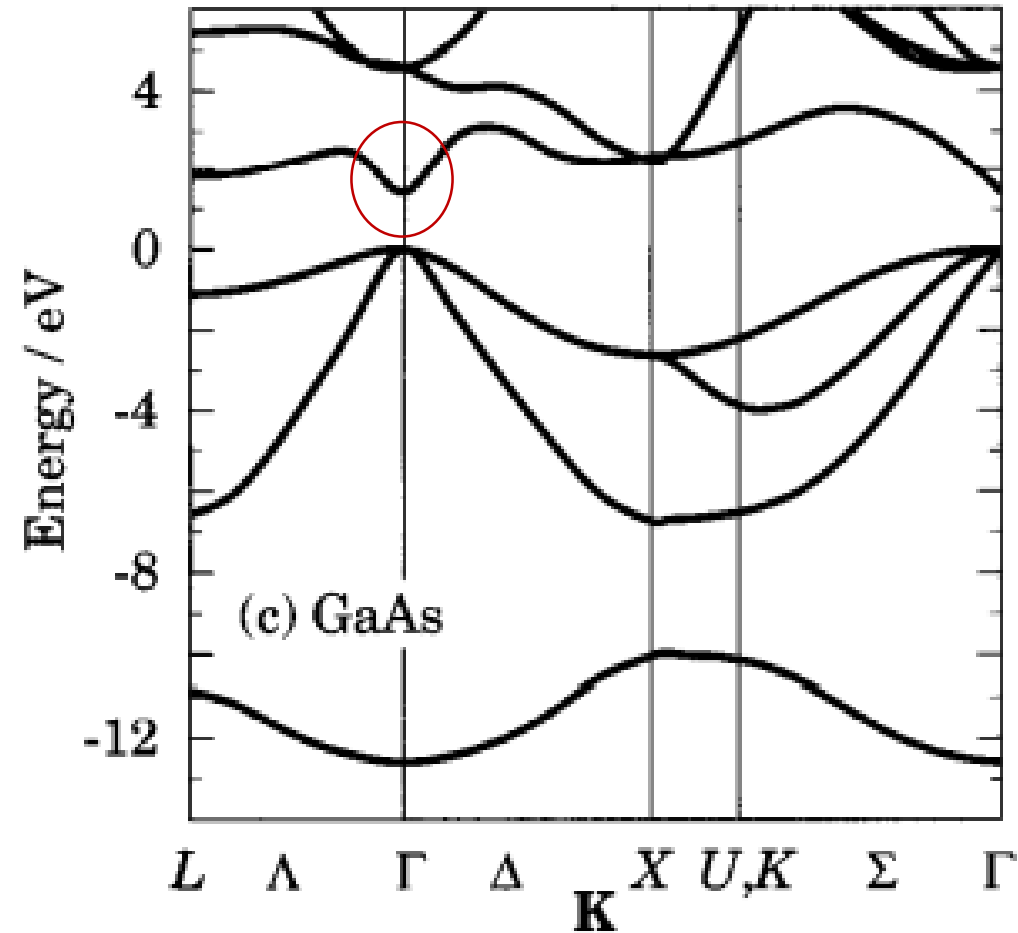
EX: GaAs-SC de gap directo

Na vizinhança de $k=0$ a relação de dispersão é dada por:

$$E(K) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}$$

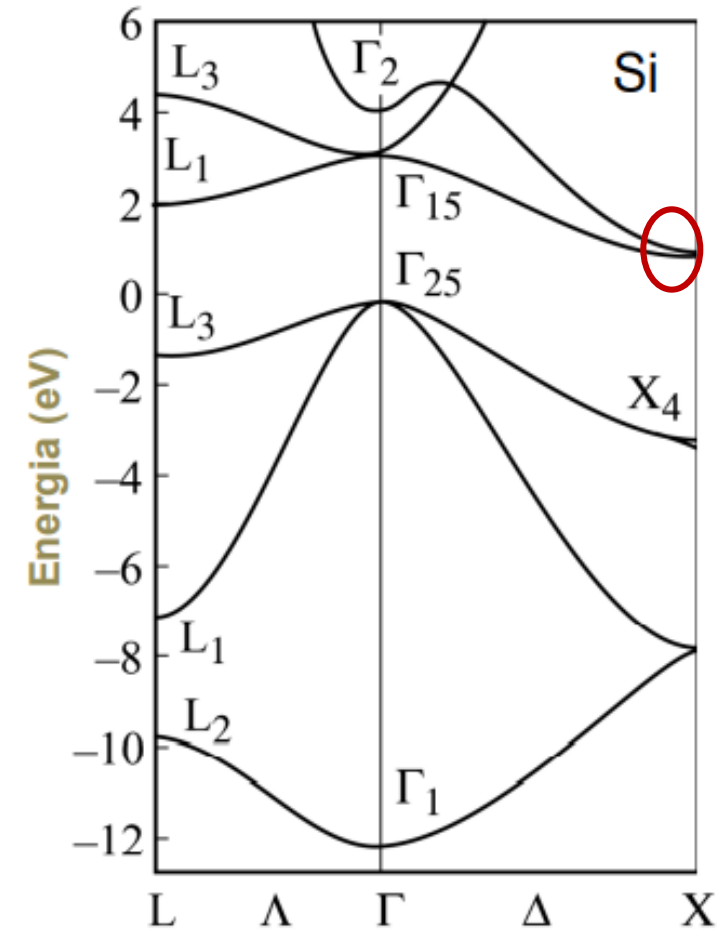
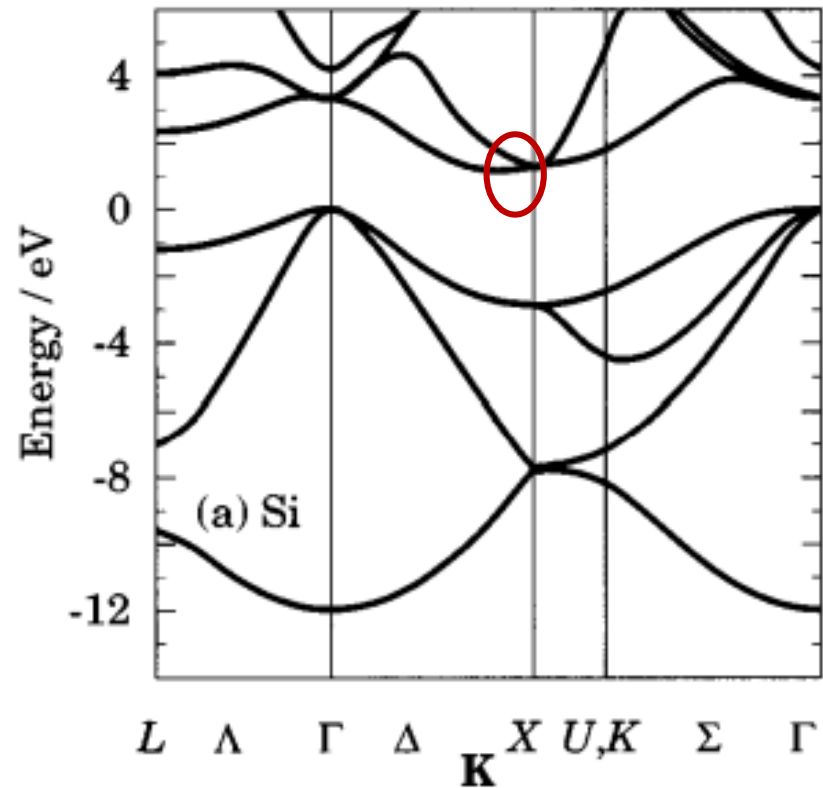
$$m_e^* = 0.067m_0$$

GaAs



- Mínimo da BC perto do ponto X (ao longo de Δ)

EX: Si e AlAs-SC de gap indirecto



- Mínimo da BC perto do ponto X (ao longo de Δ)

Mínimo da BC fica ao longo de Δ perto do ponto X, a cerca de 85% do caminho entre o ponto Γ e o ponto X (limite da ZB)

Coordenadas do ponto X: $\frac{2\pi}{a}(1, 0, 0) = \left(\frac{2\pi}{a}, 0, 0\right)$

Coordenadas do ponto Γ : $\frac{2\pi}{a}(0, 0, 0) = (0, 0, 0)$

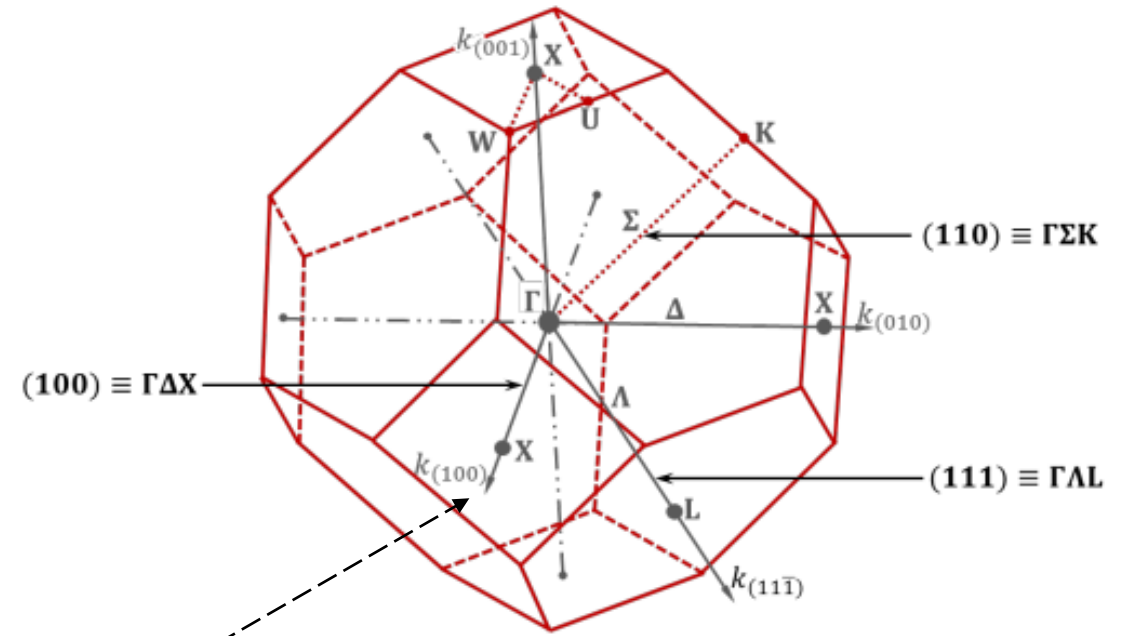


Coordenadas do mínimo da BC (segundo 100): $\frac{2\pi}{a}(0.85, 0, 0)$

Segundo (100), o mínimo da BC fica a $\vec{k} = 0.85 \vec{k}_x$

a: constante da rede

1ª Zona de Brillouin da rede CFC



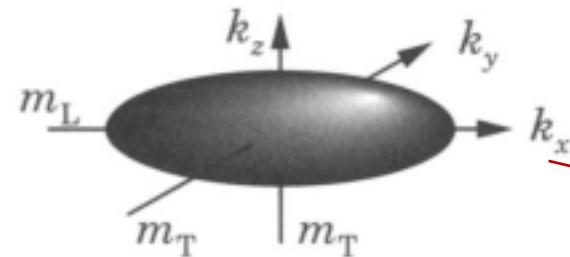
No entanto, **existem 6 direções Δ** e como tal, **6 mínimos equivalentes na BC**,
ou seja 6 vales:

(100) , (010) , (001) , (-100) , $(0-10)$, $(00-1)$,

ou seja: $\frac{2\pi}{a}(\pm 0.85, 0, 0)$; $\frac{2\pi}{a}(0, \pm 0.85, 0)$, $\frac{2\pi}{a}(0, 0, \pm 0.85)$

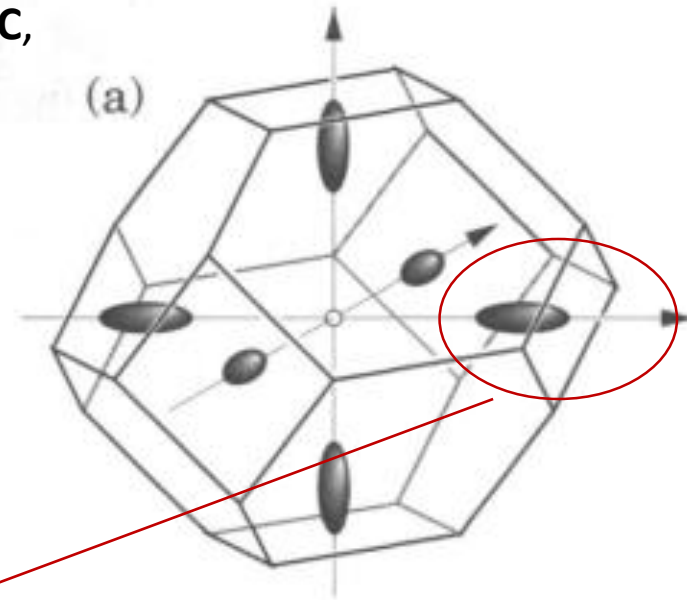
A aproximação parabólica pode ser utilizada, mas o sistema:

- **não é isotrópico**



Vista da superfície de energia constante (**elipsoide**)
em torno do mínimo da BC
Kx: direção de maior massa

- **e não está centrado em $k=0$**



Assim:

Para o vale segundo (100) a relação de dispersão é dada por:

$$E(k) = E_c + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{(kx - kx_0)^2}{m_l^*} + \frac{(ky)^2}{m_t^*} + \frac{(kz)^2}{m_t^*} \right)$$

Para o vale segundo (010) a relação de dispersão é dada por:

$$E(k) = E_c + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{(ky - ky_0)^2}{m_l^*} + \frac{(kx)^2}{m_t^*} + \frac{(kz)^2}{m_t^*} \right)$$

Para o vale segundo (001) a relação de dispersão é dada por:

$$E(k) = E_c + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{(kz - kz_0)^2}{m_l^*} + \frac{(kx)^2}{m_t^*} + \frac{(ky)^2}{m_t^*} \right)$$

SEND0 (para o Si):

$$kx_0 = \frac{2\pi}{a} (\pm 0.85, 0, 0); ky_0 = \frac{2\pi}{a} (0, \pm 0.85, 0), kz_0 = \frac{2\pi}{a} (0, 0, \pm 0.85,)$$

e

$$m_l^* = 0.98 m_0$$

$$m_t^* = 0.19 m_0$$

$$E(K) = 6x (E_c + \cdots \dots)$$

- **Mínimo da BC no ponto L**

EX: Ge-SC de gap indireto

O ponto L fica na direção (1,1,1): **8 mínimos equivalentes- 8 semi-elipsóides** - (considerando as outras faces da ZB)

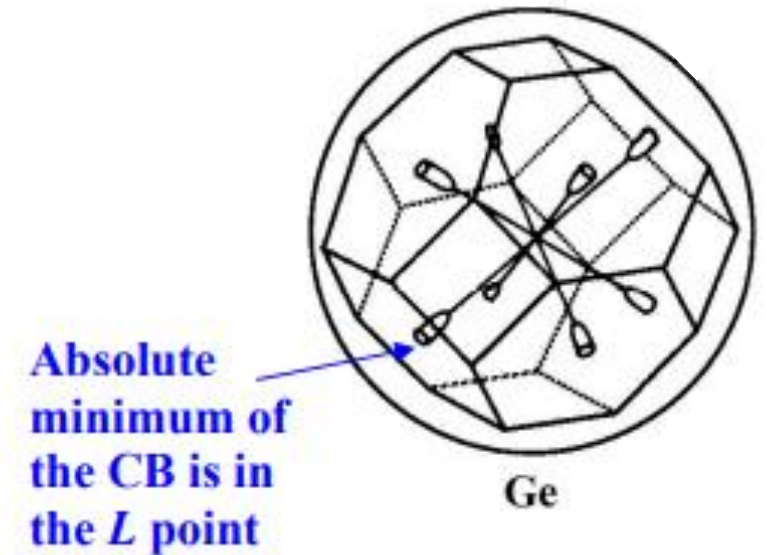
Coordenadas de L: $\left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$

A relação de dispersão é dada por:

$$E(K) = E_c + \frac{h^2}{2(2\pi)^2} \left(\frac{(kx)^2}{m_l^*} + \frac{(ky)^2}{m_t^*} + \frac{(kz)^2}{m_t^*} \right)$$

$$m_l^* = 1.64 m_0$$

$$m_t^* = 0.082 m_0$$



2.9.3-Densidade de Estados para as bandas

Já referimos que um dos parâmetros importantes é a **DOS**- ou seja o **número de estados eletrónicos disponíveis, por unidade de volume e por unidade de energia, em torno da energia E.**

DOS é importante para o estudo das propriedades dos SC: óticas, transporte,...

Vimos que a DOS só depende da energia:

$$DOS = \frac{m}{\pi^2 \hbar^3} (2m)^{1/2} (E)^{1/2}$$



$$DOS = \frac{(m)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} (2)^{1/2} (E)^{1/2}$$

Tendo partido de

$$E_n = E_0(k_n) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Como nos SC mais comuns a relação $E(k)$ é ligeiramente diferente:

Banda de valência:

$$E(K) = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{m_h^*}$$

$$m_h^* = m_{lh}^*$$

Para heavy holes

$$m_h^* = m_{hh}^*$$

Para ligh holes

Banda de condução: (Silício) para o mínimo segundo (100) a relação de dispersão é dada por:

$$E(K) = E_c + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{(kx - kx_0)^2}{m_l^*} + \frac{(ky)^2}{m_t^*} + \frac{(kz)^2}{m_t^*} \right)$$

A expressão da DOS aplicada a semicondutores será um pouco alterada devido a:

- i) Nos SC temos que considerar duas bandas (BV e BC)
- ii) Na BV a entidade importante é a lacuna
- iii) Na BC a entidade importante é o eletrão
- iv) Nas bandas o eletrão e a falta do eletrão (lacuna) possuem uma massa efetiva que pode ser diferente do eletrão no espaço livre

As principais alterações são:

- i) A DOS para cada uma das bandas não iniciará em $E=0$ mas em E_c (para a BC) e E_v (para a BV)
- ii) A massa do eletrão livre terá que ser substituída pela m^*



Sendo que a massa efetiva depende do tipo de banda (BV ou BC) e do tipo de partícula (eletrão, lacuna) e dependendo da anisotropia dos mínimos de energia. (m^* : m_{lh}^* , m_{hh}^* , m_{el}^* , m_{et}^*)

$$DOS = \frac{(m)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} (2)^{1/2} (\mathbf{E})^{1/2}$$

Conduction band density of states

$$DOS = \frac{(m_{dos}^*)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} (2)^{1/2} (\mathbf{E} - \mathbf{Ec})^{1/2}$$

Valence band density of states

$$DOS = \frac{(m_{dos}^*)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} (2)^{1/2} (\mathbf{Ev} - \mathbf{E})^{1/2}$$

Surge então o conceito de “Massa efetiva da DOS: Conduction/Valence band density of states mass (m_{dos}^*)

Conduction band density of states mass (for Silicon)

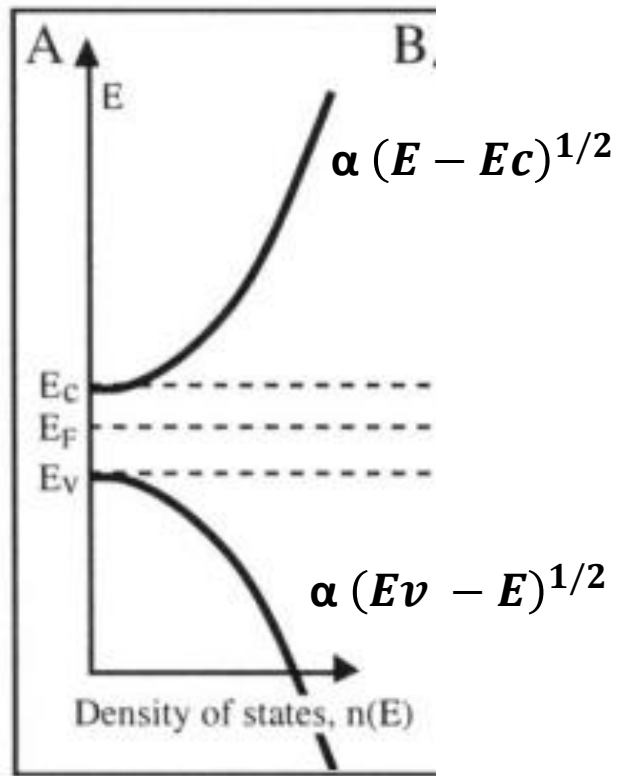
$$m_{dos}^* = (6^2 m_l m_t^2)^{1/3} = 6^{2/3} (m_l m_t^2)^{1/3}$$


nº de vales

Valence band density of states mass (for typical SC)

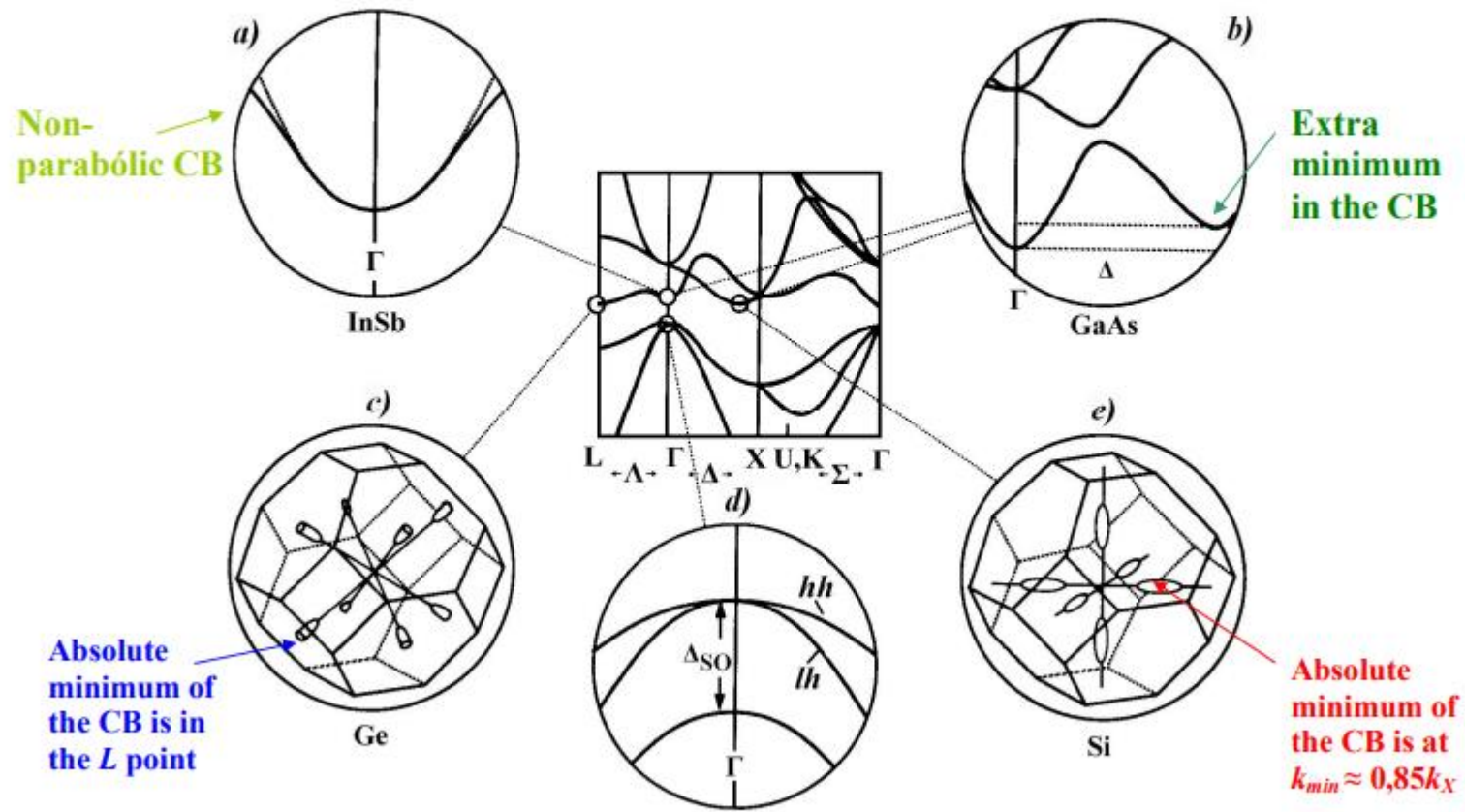
$$m_{dos}^{*3/2} = (m_{hh}^{*3/2} + m_{lh}^{*3/2})$$

Esquema ilustrando a DOS de SC; DOS para BV e DOS para BC

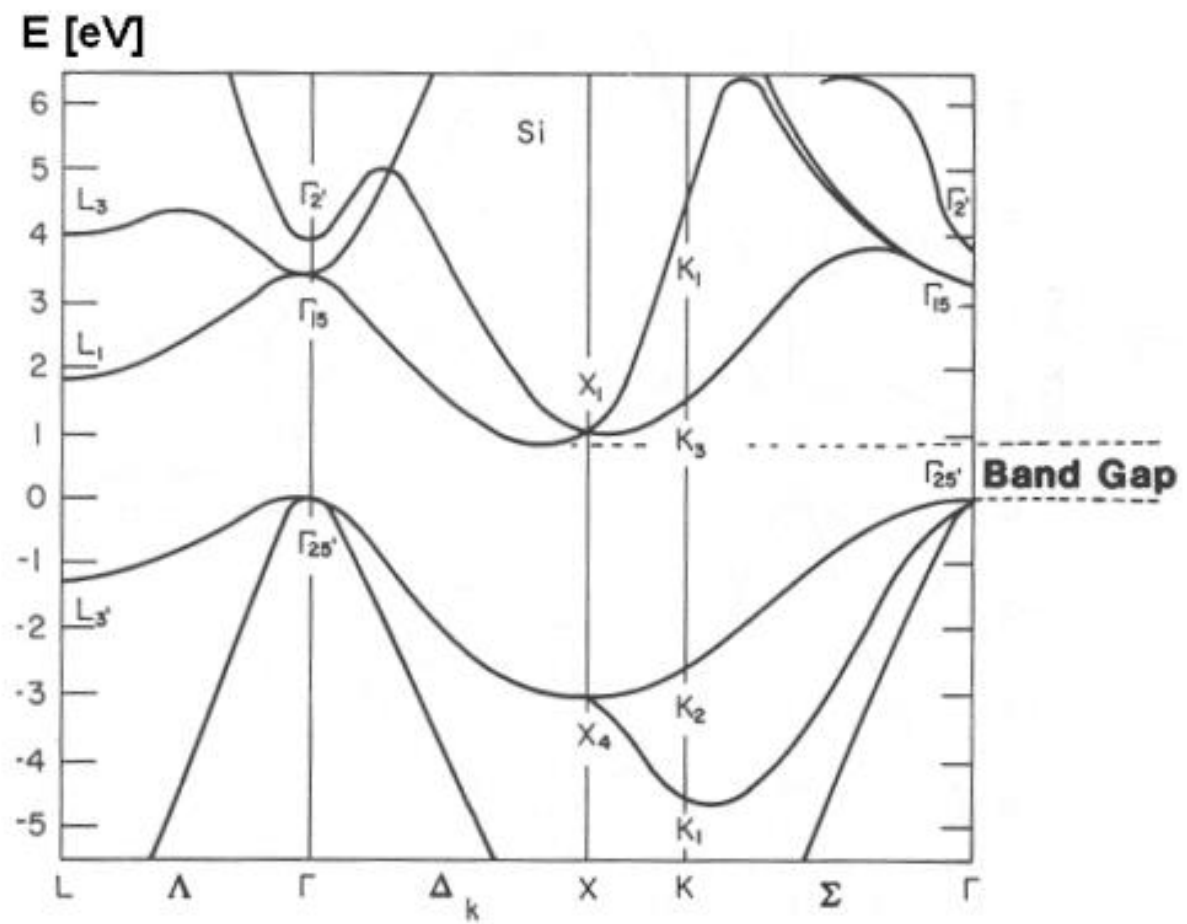


RESUMO

Electronic band structure of the most important semiconductors



Silicio



2.9.4- Superfície de Fermi

A situação dos SC reais é bem mais complicada!!!!!!

A superfície de Fermi só forma uma esfera de FERMI se a valência dos átomos for 1.



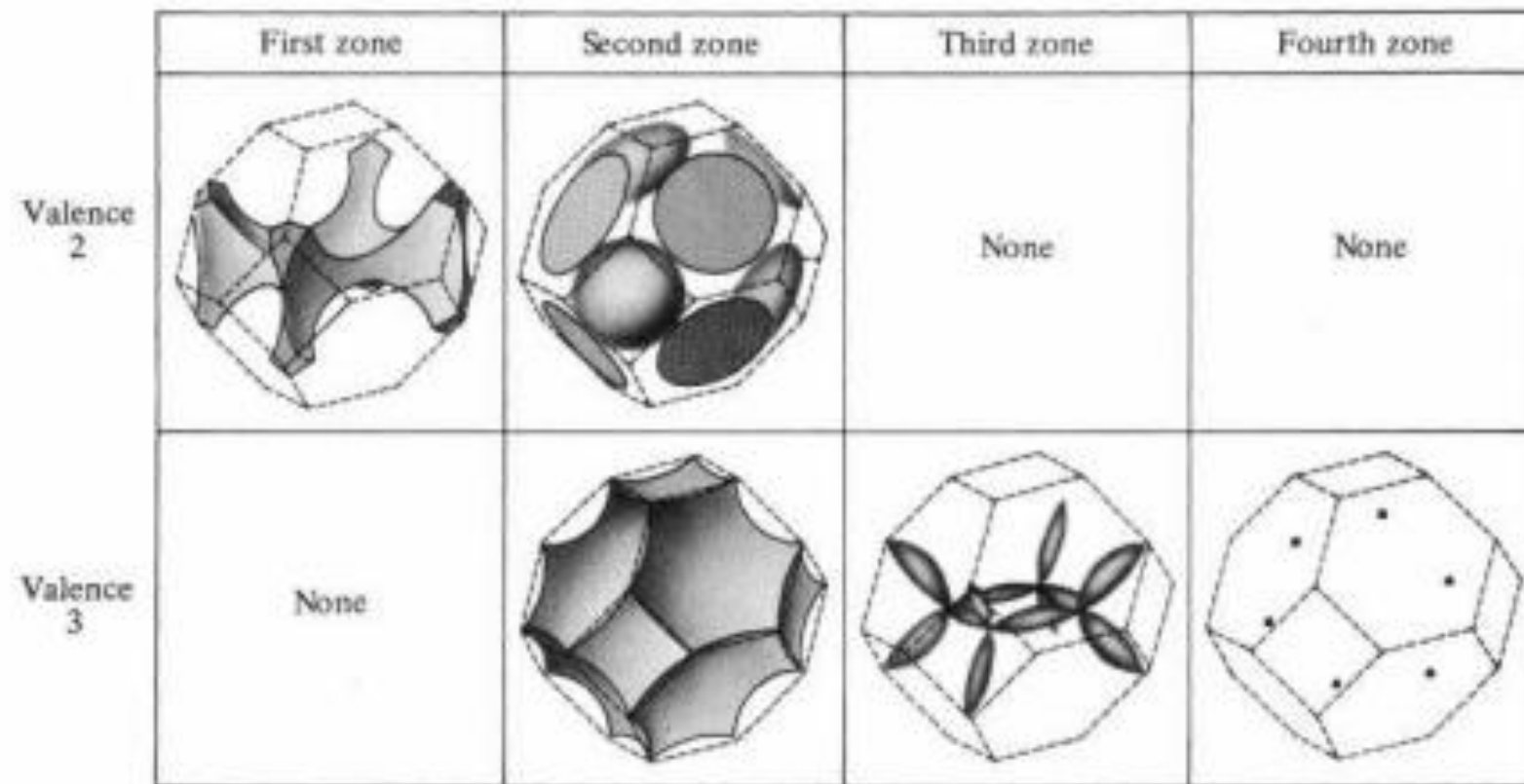


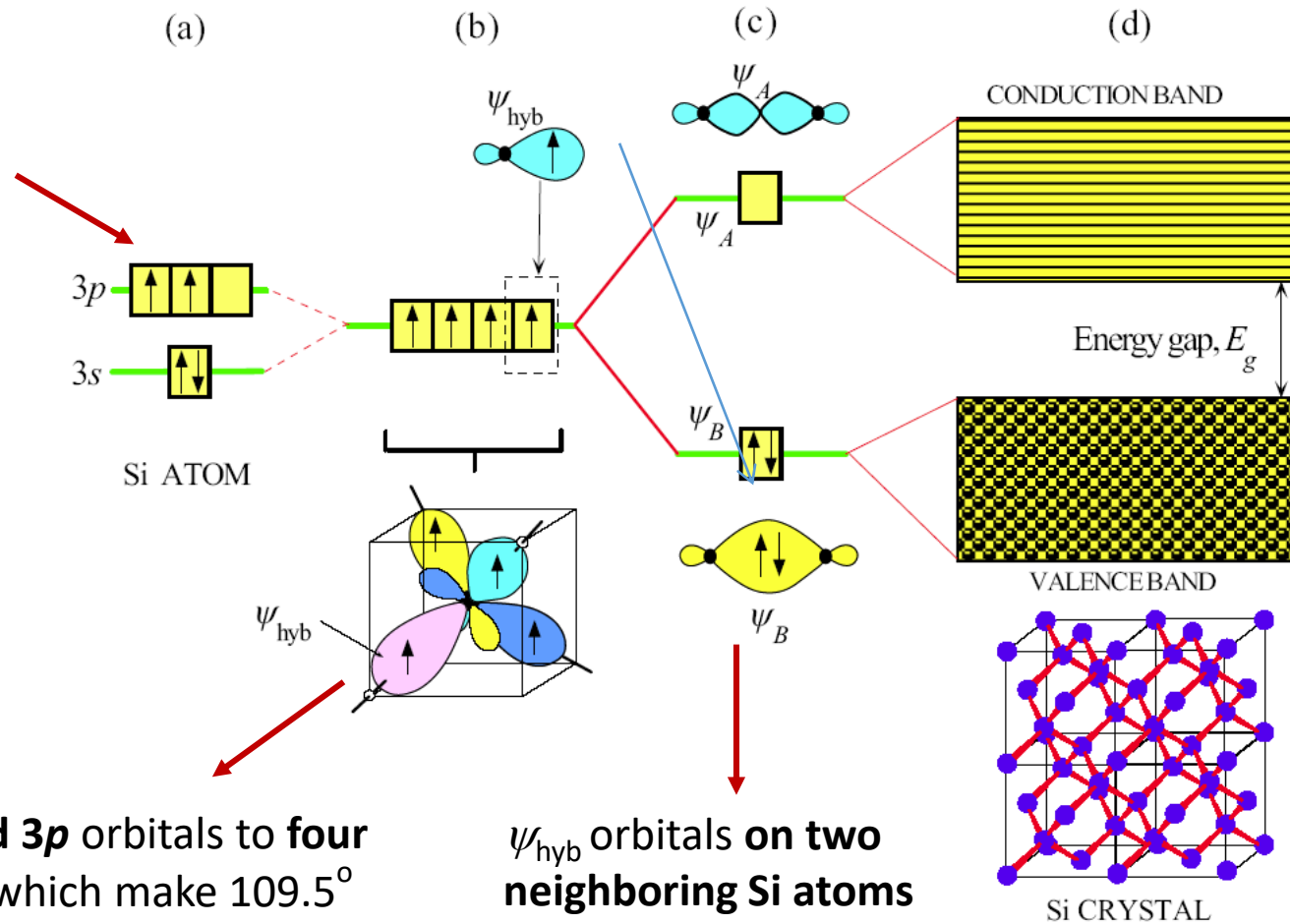
Fig.9 The free electron Fermi surfaces for face-centered cubic metals of valence 2 and 3. (For valence 1 the surface lies entirely within the interior of the first zone and therefore remains a sphere to lowest order) All branches of the Fermi surface are shown. The primitive cells in which they are displayed have the shape and orientation of the first Brillouin zone.

2.9.5 - Efeito da temperatura na energia de gap: Variação dos parâmetros da estrutura de bandas com a temperatura

As energias de gap são função da temperatura, essencialmente devido à **expansão térmica dos materiais**.

Na maioria dos SC a BV tem origem nas orbitais ligantes e a BV nas orbitais anti-ligantes de um par de átomos que são a base do cristal.

Silicon atom has four valence electrons, two in a filled s orbital and two in the three p orbitals (which can accommodate a total of six).



This elementary picture can be related to the bands of Si:

- the valence band as being made from 'bonding' combinations of sp^3 orbitals and
- the conduction band from 'antibonding' combinations.

hybridization of $3s$ and $3p$ orbitals to four identical ψ_{hyb} orbitals which make 109.5° with each other. These orbitals stick out like legs to the corners of a tetrahedron and join to form the diamond lattice.

ψ_{hyb} orbitals on two neighboring Si atoms can overlap to form ψ_B or ψ_A . The first is a bonding orbital (full) and the second is an antibonding orbital (empty)

In the crystal ψ_B overlap to give the valence band (full) and ψ_A overlap to give the conduction band (empty).

O desdobramento ligante/anti-ligante diminui com o aumento da constante de rede (pois os átomos ficam mais afastados).

Ora como com o aumento da temperatura a constante de rede aumenta (expansão térmica), isso leva a que a separação entre a BV e a BC diminui, ou seja o **gap diminui**.

Para $T \geq 200K$ a variação com a temperatura é linear e pode ser aproximada a:

$$E_g(T) = E_g(0) - \delta T$$

A energia de gap pode variar na ordem de alguns meV, assim, é importante referir sempre a Temperatura associada ao valor de E_g

O coeficiente δ é:

$$\delta_{Si} = 2.84 \times 10^{-4} \text{ eV K}^{-1}$$

$$\delta_{Ge} = 3.90 \times 10^{-4} \text{ eV K}^{-1}$$

2.9.6- Níveis de energia devidos a impurezas

A presença de átomos estranhos (**impurezas**) num cristal (SC) **perturba o potencial cristalino** e frequentemente origina o aparecimento de

NIVEIS LOCAIS de energia.

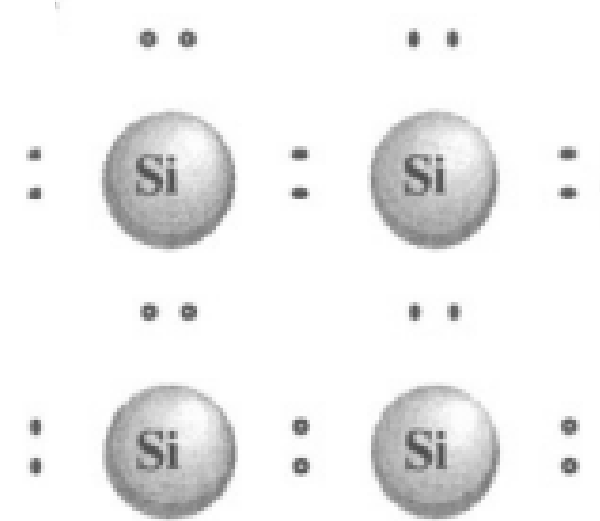
Estes níveis locais de energia situam-se no gap entre a BV e a BC.

As impurezas de maior importância são aquelas que originam níveis locais próximos (em energia) dos extremos da Bv e BC. Estes níveis são denominados de rasantes (**shallow levels**)

Consideremos o Silício:

Cada átomo de Si faz 4 ligações covalentes com 4 vizinhos.

Supondo que átomos de fosforo (valência 5) são introduzidos na rede. Um dos 5 elétrons de valência não participará nas ligações covalentes e como tal fica relativamente “livre” (apenas ligado ao seu átomo pela atração de Coulomb).



Em geral esta interação (energia potencial) é do tipo (equivalente ao átomo de hidrogénio):

$$V_{imp}(\vec{r}) = V(\vec{r}) - \frac{e^2}{\epsilon_0 r^2}$$

Interação de Coulomb

Descreve a interação de curto-alcance

Os níveis de energia são obtidos resolvendo a eq. de Schrodinger

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

....

E são dados por:

$$E_n = E_c - \frac{m^* e^4}{2\epsilon_0 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$



$$E_n = E_c - E_D$$

Energia de ligação do eletrão (que não está a fazer ligação covalente) ao seu núcleo.

Ou seja

Energia necessária para um eletrão transitar para a BC

Com $n=1, 2, \dots$ - $n=1$ corresponde ao estado fundamental do eletrão ligado ao átomo da impureza

Com um raio de Bohr:

$$a_B = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{m^* e^2}$$

Se a impureza for Boro (3 elétrons de valência), a situação é um pouco mais complicada, pois na BV existem lh e hh. Os níveis de energia, considerando unicamente os hh são:

$$E_n = E_v + \frac{e^2}{2\epsilon_0} \frac{\epsilon}{a_{hh}} \quad \longrightarrow \quad E_n = E_v + E_A$$

a_{hh} – raio de Bohr para heavy holes

Energia correspondente à falta de um elétron
Ou seja
Energia necessária para um elétron
(vindo da BV) ocupar estes níveis

A DOS dos níveis locais, ou seja o número de estados por unidade de volume, é igual à concentração de átomos de impureza (N_{imp}):

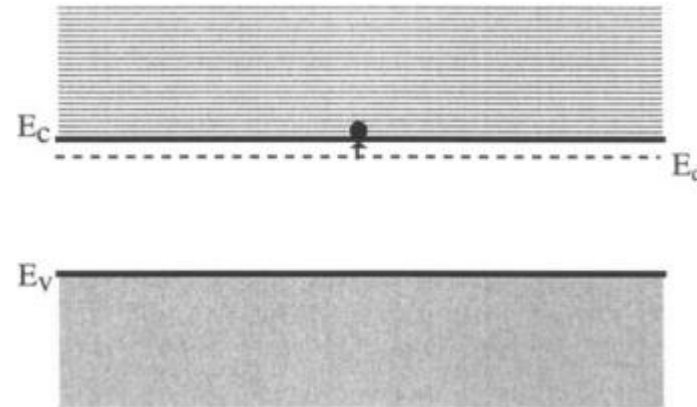
$$DOS = g(E) = N_{imp} \delta(E - E_{imp})$$

↓
Nível de energia da impureza (estado fundamental do elétron ligado ao seu átomo- ex: do fosforo))

Tipicamente a distância entre átomos de impureza é $\approx N_{imp}^{-\frac{1}{3}} \gg a_B$

↘
Raio de Bohr efetivo

Ex para o fosforo em Si



No entanto se a distância entre átomos de impureza diminuir (fiando $\approx a_B$):

Cada átomo de impureza sente a presença dos outros átomos de impureza, ou seja ocorre interação entre elétrons localizados nos diferentes átomos, originando a **formação de uma banda de impurezas**.

