



Fisica dello Stato Solido

Elettroni e lacune in bande di energia

Corso di Laurea Specialistica

Ingegneria Elettronica

a.a.07-08

Prof. Mara Bruzzi

http://www.de.unifi.it/FISICA/Bruzzi/bruzzi_dida_fss.html

Sommario

velocità - massa efficace – elettroni e lacune – conduzione nel metallo - raffigurazione delle bande nello spazio k in tre dimensioni: esempi di metalli, semiconduttori, isolanti – semiconduttori a gap diretto e indiretto.

Superfici a energia costante nei semiconduttori – masse efficaci in banda di conduzione e valenza – densità di stati - concentrazione di portatori liberi – livello di Fermi

Elettrone in banda energetica: Velocità

Torniamo ad analizzare l'elettrone nel cristallo come pacchetto d'onda (vedere appendice 1). La funzione d'onda elettronica è data dallo sviluppo:

$$\varphi(\underline{r}) = \sum_{\underline{k}} C_{\underline{k}} e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}}$$

La velocità del pacchetto d'onda elettronico sarà la velocità di gruppo:

$$\underline{v}_g = \frac{\partial \omega}{\partial \underline{k}} \quad \text{e ricordando che: } \mathcal{E} = \hbar \omega \quad \text{allora:}$$

$$\underline{v}_g = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \underline{k}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\underline{k}} \mathcal{E}$$

Considero un elettrone nel cristallo soggetto alla forza \underline{F}

Utilizzando la legge di Newton l'espressione della forza diviene:

$$F = ma = m \frac{dv_g}{dt} = m \frac{dv_g}{dt} \frac{d\underline{k}}{d\underline{k}} = m \frac{dv_g}{d\underline{k}} \frac{d\underline{k}}{dt} = \frac{m}{\hbar} \frac{d^2 \mathcal{E}}{d\underline{k}^2} \frac{d\underline{k}}{dt} = \frac{m}{\hbar^2} \frac{d^2 \mathcal{E}}{d\underline{k}^2} \frac{d\hbar \underline{k}}{dt}$$

Elettrone in banda energetica: massa

Poiché deve valere: $\underline{F} = m a = \frac{d \underline{p}}{dt}$ (legge di Newton)

Se vogliamo mantenere l'espressione per il momento:

$$\underline{p} = \hbar \underline{k} \quad (*)$$

Dobbiamo porre: $1 = \frac{m}{\hbar^2} \frac{d^2 \mathcal{E}}{d \underline{k}^2}$ e quindi otteniamo: $m = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{d^2 \mathcal{E}}{d \underline{k}^2} \right)}$

chiamo $m = m^*$ = massa efficace dell'elettrone nel cristallo, generalmente diversa dalla massa dell'elettrone libero, $m_e = 0.911 \times 10^{-30} \text{kg}$. Utilizzando il concetto di massa efficace posso scrivere, per l'elettrone nel cristallo:

$$\underline{F} = m^* a = \frac{d \hbar \underline{k}}{dt}$$

Momento lineare e Momento cristallino

Notiamo che l'espressione del momento dell'elettrone utilizzata nella trasparenza 7 (*) non è autovalore dell'autofunzione d'onda di Bloch per l'operatore quantistico momento lineare.

La definizione dell'operatore quantistico MOMENTO è infatti: $\underline{p} = \frac{\hbar}{i} \underline{\nabla}$

tale che: $\frac{\hbar}{i} \underline{\nabla} \varphi(\underline{r}) = \underline{p} \varphi(\underline{r})$

Per l'onda piana dell'elettrone libero: $\varphi_k(x) = Ae^{ikx}$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \varphi(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} (Ae^{ikx}) = \frac{\hbar}{i} ikAe^{ikx} = \hbar kAe^{ikx} = \hbar k \varphi(x)$$

Quindi $p = \hbar k$ è autovalore dell'onda piana per l'operatore momento.

Per l'onda dell'elettrone di Bloch: $\varphi_k(\underline{r}) = u_k(\underline{r})e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}}$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \varphi(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} (u_k e^{ikx}) = \frac{\hbar}{i} i k u_k e^{ikx} + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial u_k}{\partial x} e^{ikx} = \hbar k \varphi(x) + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial u_k}{\partial x} e^{ikx}$$

Quindi $\underline{p} = \hbar \underline{k}$ **NON** è autovalore della funzione di Bloch per l'operatore momento. Per questo lo indichiamo con un'altra denominazione, **MOMENTO CRISTALLINO** appunto, dato che comunque esso mantiene il significato dinamico di quantità di moto definita dalla relazione di Newton:

$$\underline{F} = \frac{d\underline{p}}{dt} \quad \longrightarrow \quad F = \frac{d\hbar k}{dt}$$

Lacune

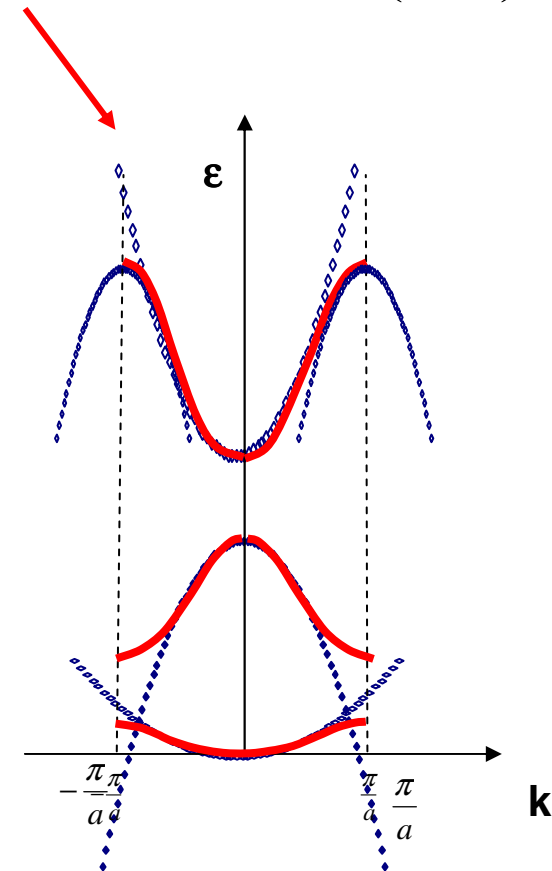
Discutiamo ora il legame tra m^* e andamento delle funzione $\varepsilon(k)$:
$$m^* = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{d^2 \varepsilon}{dk^2} \right)}$$

Secondo il modello del potenziale periodico debole è possibile approssimare la banda di energia in funzione di k come una parabola con concavità negativa o positiva. Nelle regioni in cui questo vale la massa efficace non risulta dipendere da k e si può scrivere:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$

Dalla discussione precedente abbiamo visto come la massa efficace potrebbe essere interpretata come coefficiente di proporzionalità tra forza applicata ed accelerazione : $F = m^* a$.

Poiché però m^* è legata alla concavità della curva $\varepsilon(k)$ essa in questa definizione può essere sia negativa che positiva.

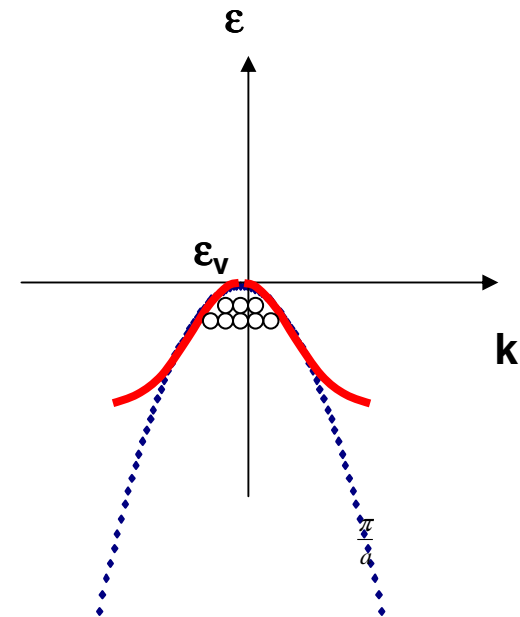


Lacune in banda di valenza

Quindi in questa descrizione ho un elettrone, particella di carica $q = -e$ che risponde alla sollecitazione del campo applicato:

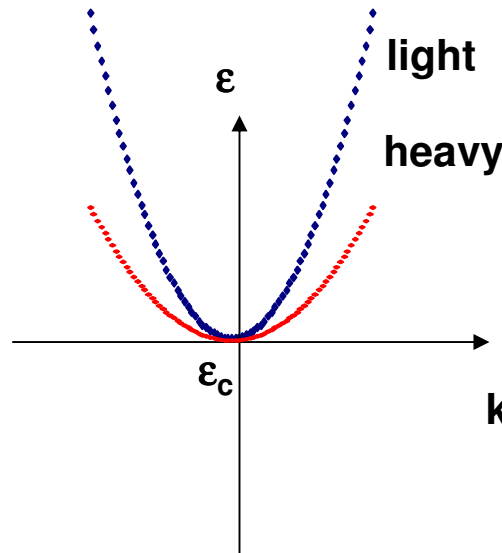
$$\underline{F} = q (\underline{E} + \underline{v} \times \underline{B}) = m^* \underline{a}$$

con massa negativa m^* ! Interpreto questo risultato considerando che l'effetto dinamico è lo stesso che se avessi una carica positiva $q = +e$ con massa positiva $m = -m^* > 0$. Chiamo questa 'particella' LACUNA. Le lacune coincidono in realtà con gli stati elettronici vacanti in una banda. Nei semiconduttori si tratta tipicamente della banda di valenza, all'equilibrio le lacune si posizionano in prossimità dell'orlo di massima energia della banda.



Elettroni e lacune pesanti o leggere

Bande ‘strette’ presentano masse efficaci piccole (light) bande più larghe masse efficaci grandi (heavy).



Osserviamo inoltre che la massa efficace in generale è anisotropa:

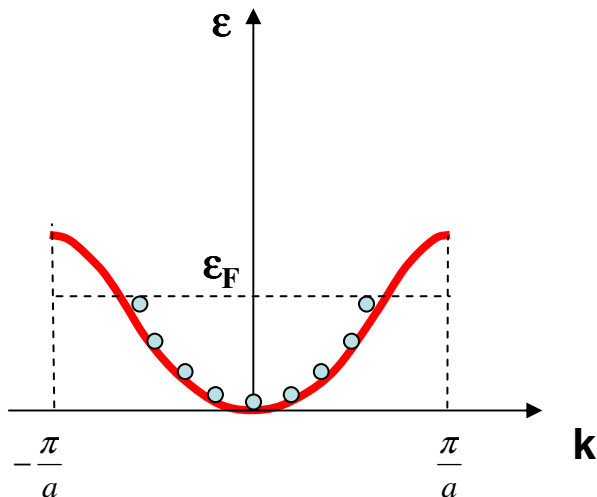
$$m_{ij} = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_i \partial k_j}} \quad i, j = x, y, z$$

Tabella Riassuntiva

	Sommerfeld	Bloch
Numeri quantici	\underline{k}	n, \underline{k}
valori dei n. quantici	$k = \frac{2\pi}{a} \frac{m}{N} \quad (1)$	$n = \text{set infinito di interi positivi}$ $\underline{k} = \text{tutti i valori permessi dalla (1) entro la 1 zona di Brillouin}$
Funzione d'onda	$\varphi_k(\underline{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}}$	$\varphi_k(\underline{r}) = u_k(\underline{r}) e^{i\underline{k} \cdot \underline{r}}$ $u_k(\underline{r}) = u_k(\underline{r} + \underline{R})$ con \underline{R} vettore di reticolo cristallino
Energia	$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$	$\varepsilon_n(\underline{k}) = \varepsilon_n(\underline{k} + \underline{G})$ con \underline{G} vettore di reticolo cristallino
momento	$\hbar k$ momento elettronico	$\hbar \underline{k}$ momento cristallino
massa	$m_e = 0.911 \cdot 10^{-30} \text{ kg}$	$m = \frac{\hbar^2}{\left(\frac{d^2 \varepsilon}{d\underline{k}^2} \right)}$
Velocità	$\underline{v} = \frac{\hbar \underline{k}}{m}$	$\underline{v}_g = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\underline{k})}{\partial \underline{k}}$

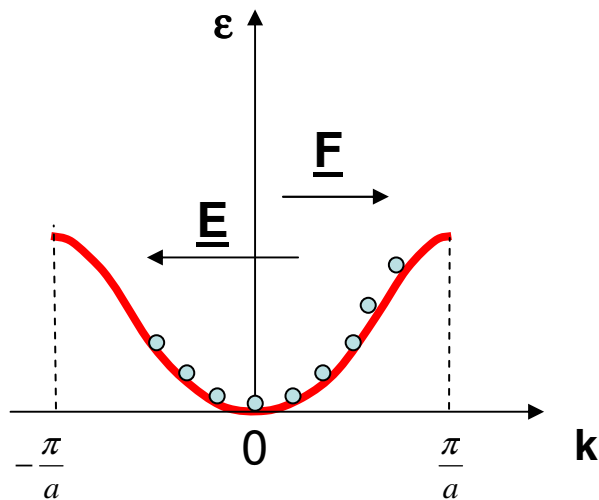
Osservazioni sui meccanismi di conduzione nel metallo

All'equilibrio, con campo applicato nullo $\underline{E} = 0$



Gli elettroni occupano gli stati più bassi della I zona di Brilluoin in modo simmetrico. Non si ha corrente netta perché le onde piane progressive ($k > 0$) e regressive ($k < 0$) danno contributo uguale e opposto alla corrente.

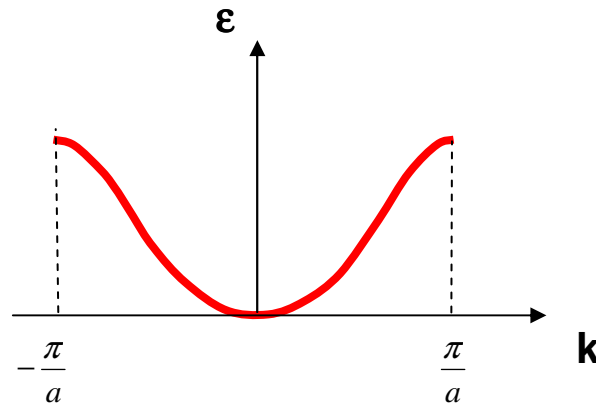
Applico $\underline{E} \neq 0$



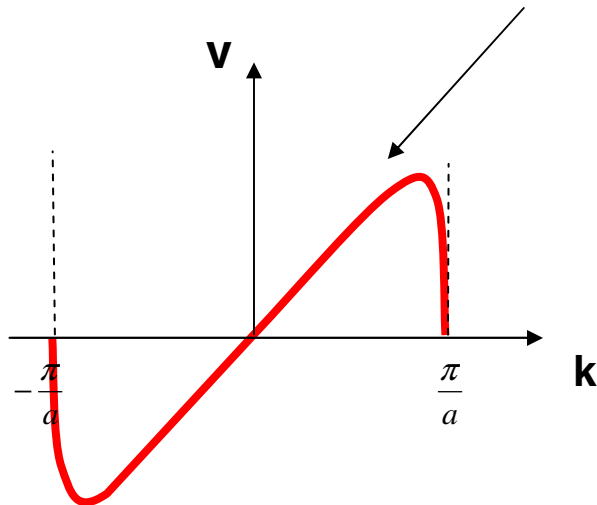
Si ha forza : $\underline{F} = -e\underline{E} = \hbar \frac{d\underline{k}}{dt}$

Gli elettroni aumentano \underline{k} in direzione di \underline{F} . Ne risulta una distribuzione asimmetrica degli elettroni nella banda. C'è corrente elettrica poiché si hanno più elettroni che si muovono in una direzione che in quella opposta.

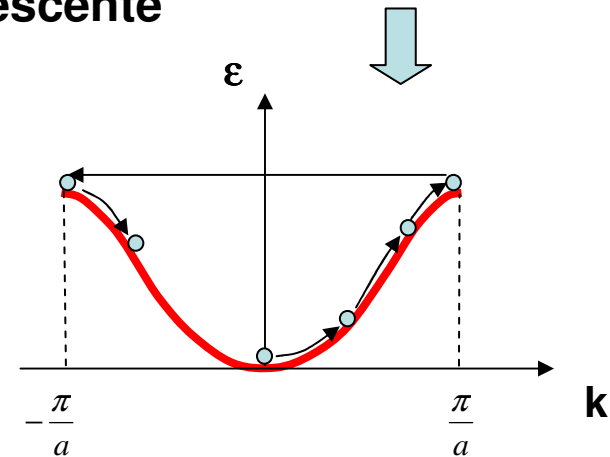
Poiché:
$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k}$$



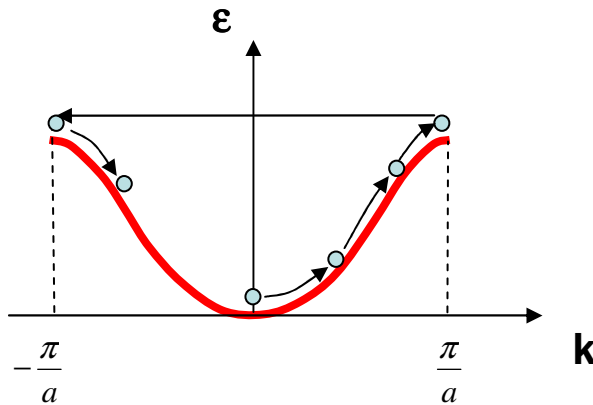
Derivando la funzione $\varepsilon(k)$ otteniamo



A bordo zona la velocità dell'elettrone è nulla. Questo è dovuto alla riflessione di Bragg (scattering a bordo zona). L'elettrone subisce riflessione passando da $k = \pi/a$ a $k = -\pi/a$ e quindi procedendo per k crescente



L'elettrone rimane perciò nella stessa banda fino a che non interviene un altro fenomeno che fornendo sufficiente energia gli fa superare il gap proibito.



Umklapp (turn down)

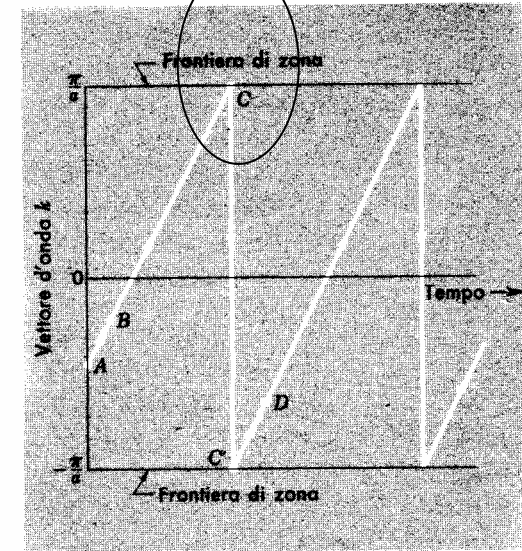


Figura 8 Moto nello spazio k del valore del vettore d'onda di un elettrone in un cristallo lineare in un campo elettrico esterno, in assenza di processi di collisione. Un elettrone con vettore d'onda inizialmente in A sarà accelerato dal campo fino a B e poi a C sul bordo-zona. Ma C equivale, per un vettore del reticolo reciproco, a C' sul bordo opposto della zona. Dopo un ulteriore intervallo l'elettrone raggiungerà D da C' , e il processo si ripeterà.

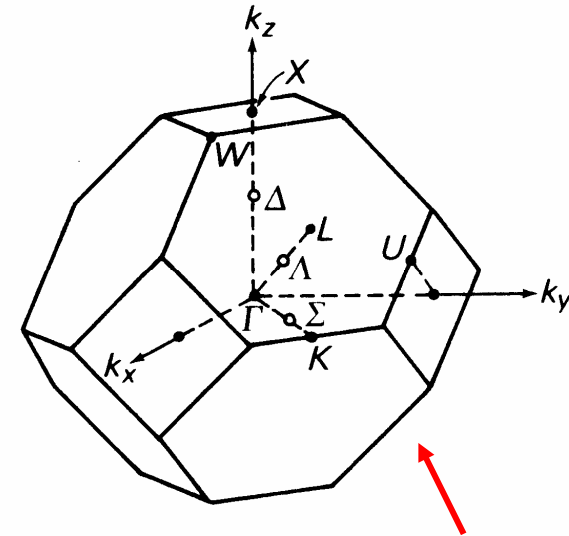
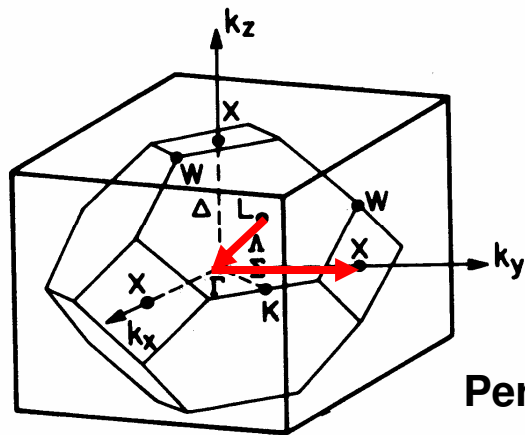
Bande di energia in tre dimensioni nello spazio \underline{k}

Raffiguriamo le bande di energia nel caso reale in cui $\underline{k} = (k_x, k_y, k_z)$. Per tracciare il grafico di $\varepsilon_n(\underline{k})$ è necessario scegliere un cammino significativo nello spazio \underline{k} . Scegliamo alcuni punti particolari.

$\Gamma = (0;0;0)$ centro della I zona di Brilluoin

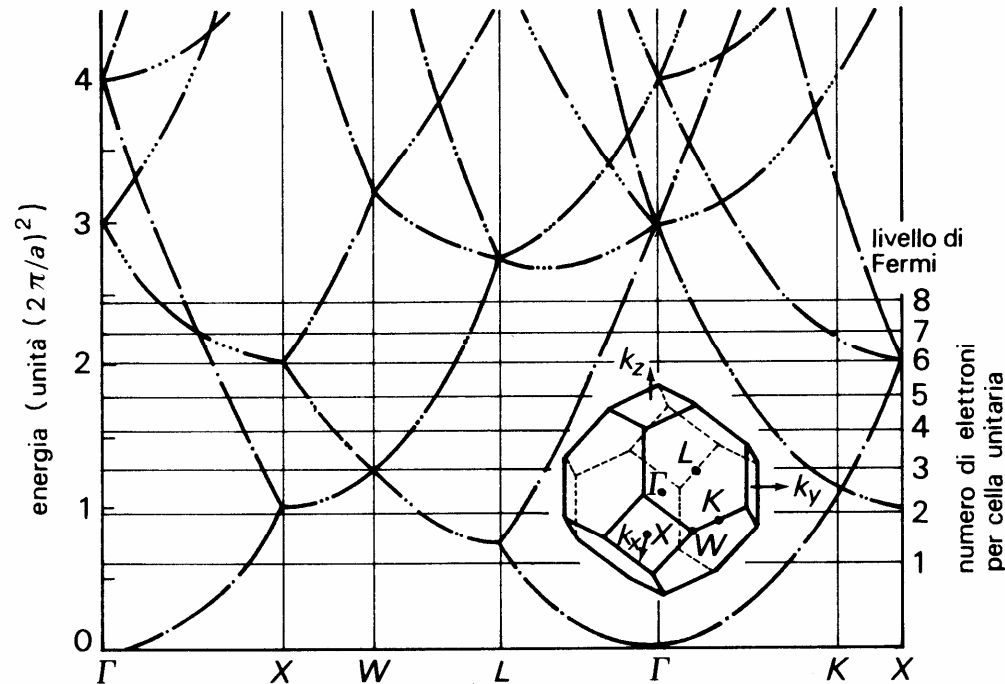
$L = \frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$ bordo della I zona di Brilluoin lungo la diagonale di corpo [111]

$X = \frac{2\pi}{a}(0;0;1)$ bordo della I zona di Brilluoin lungo lato k_z [001]



I zona di Brilluoin per fcc con indicati i punti contraddistinti da particolari proprietà di simmetria

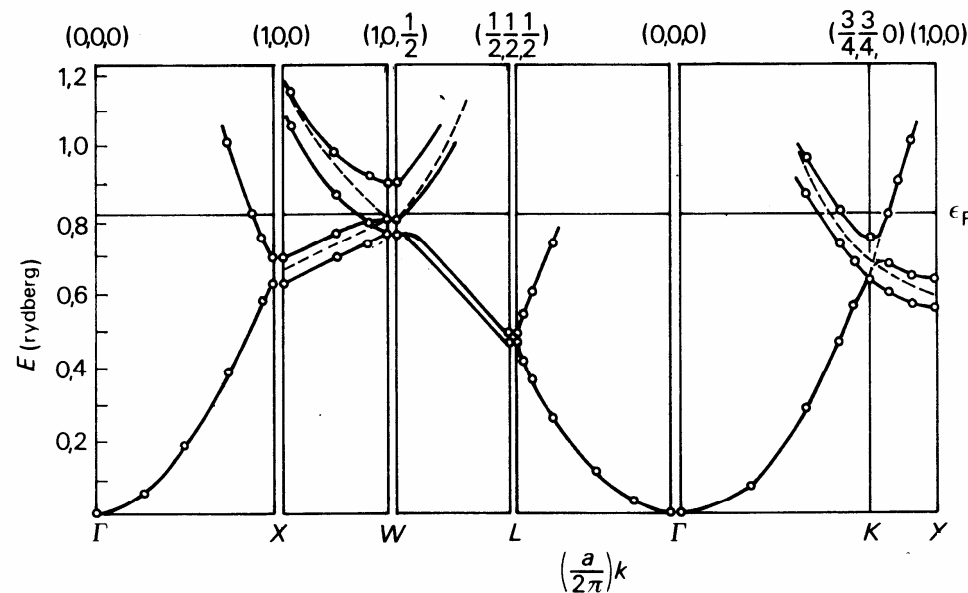
Bande di Energia di un metallo



Struttura a bande nell'approssimazione degli elettroni liberi per un metallo a struttura fcc (valido per Al, Cu, Ag, ..). a è costante reticolare. Il livello di Fermi è mostrato per diverse quantità di elettroni nella shell esterna per cella primitiva. La degenerazione di ogni segmento di banda (oltre a quella di spin) è indicata dal numero di punti sul segmento.

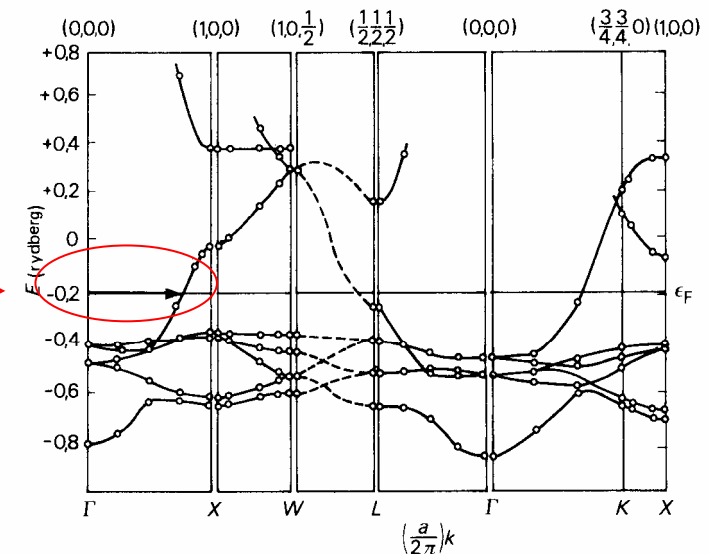
Da: F. Herman, Atomic Structure, in Atomistic Approach to the Nature and Properties of Materials, Wiley, NY, 1967

Struttura delle bande di energia dell' alluminio



livello di Fermi ϵ_F

Struttura delle bande di energia del rame

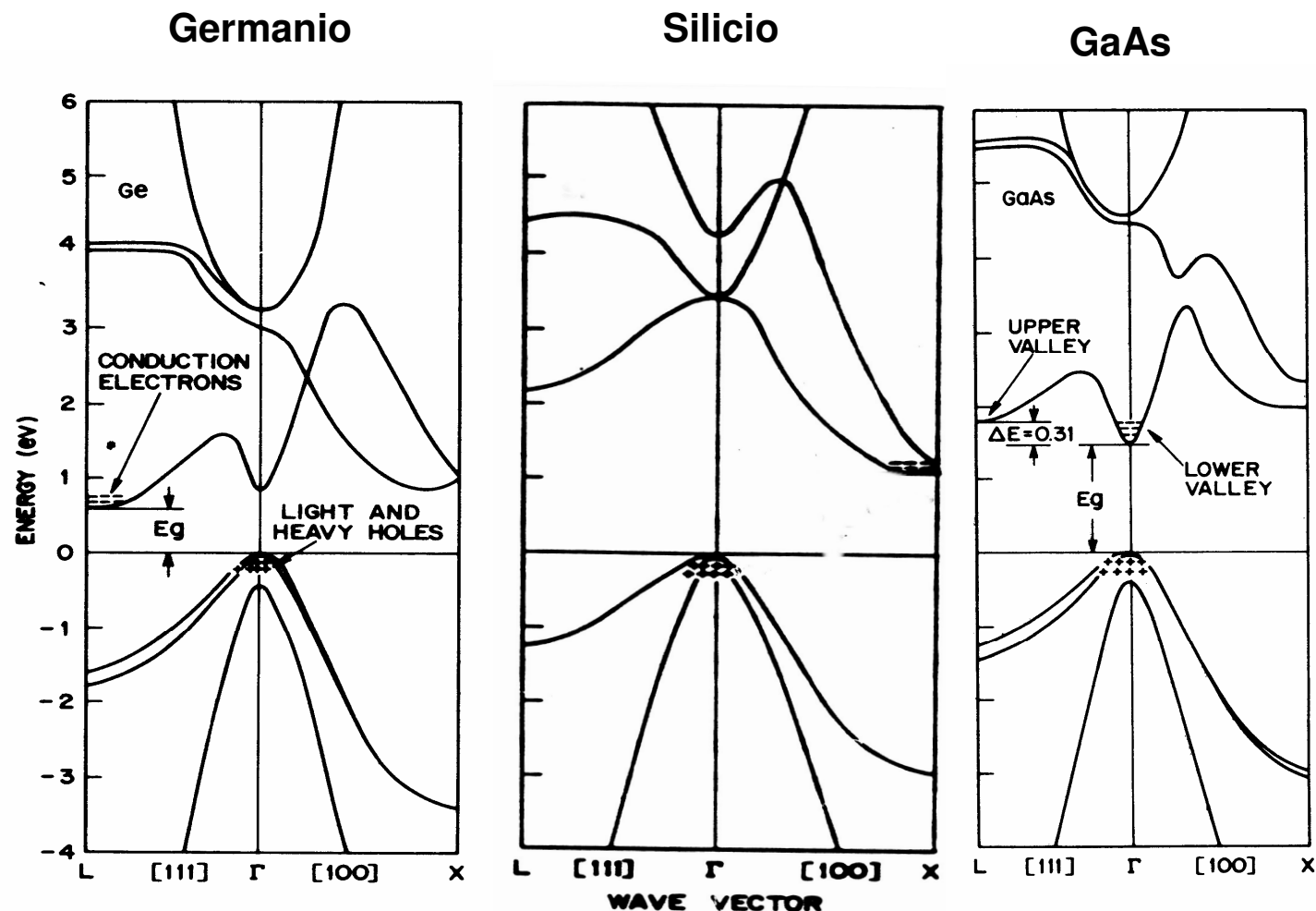


Rydberg = 13.53eV

Vettor d'onda di Fermi k_F nella direzione Γ X

B. Segall, Phys Rev 125, (1962) 109

Bande di energia dei semiconduttori



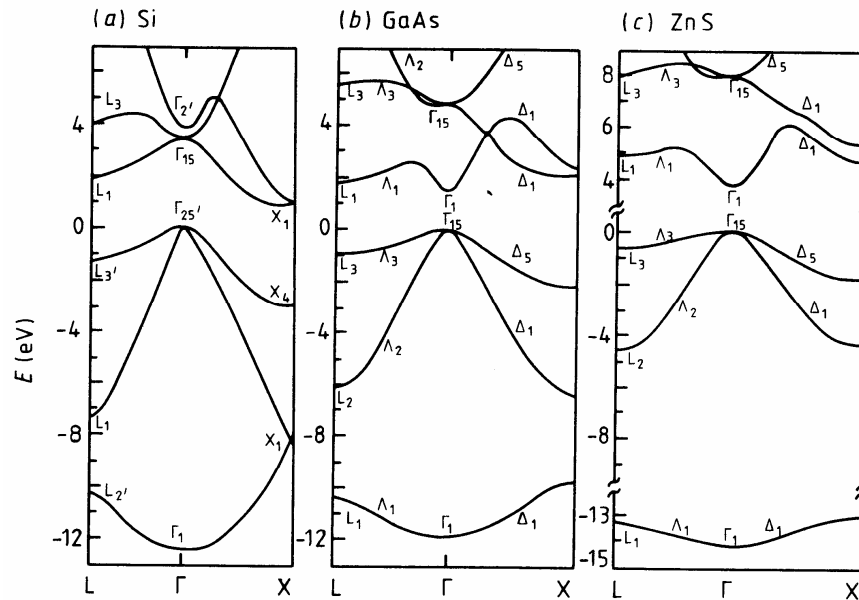
Chelikowsky & Cohen, Phys Rev B14, 556 (1976)

In Si il minimo della banda di conduzione si trova vicino a X, in Ge si trova nella posizione L mentre in GaAs si trova in Γ . Per tutti e tre i materiali la banda di valenza è doppia: due bande con stesso massimo posizionato in Γ ma di diversa curvatura.

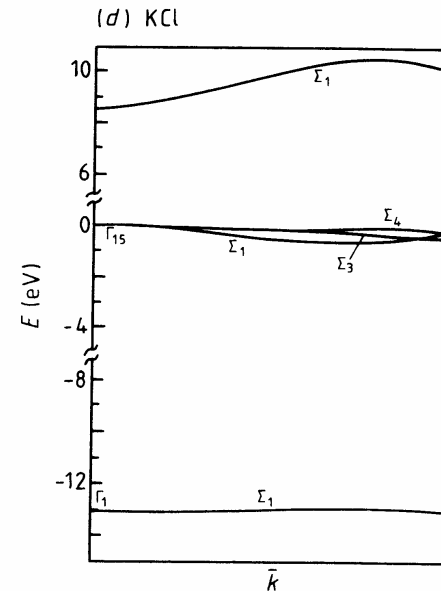
Confronto tra bande di energia in semiconduttori ed isolanti

Nei cristalli covalenti come il Si le bande sono estese e del tipo ad elettroni liberi. Il gap principale è piccolo se confrontato con la larghezza della banda di valenza.

Carattere di ionicità
frazionario dei legami



semiconduttore



isolante

Cohen & Heine, Solid State Physics 24, 38 (1970)

Si	0.00
Ge	0.00
GaAs	0.32
ZnS	0.62

L'andamento da Si a KCl è fortemente legato all'aumento della ionicità del materiale. Nel KCl la completezza del trasferimento elettronico da un atomo (K) all'altro (Cl) porta a potenziale ionico molto elevato, quindi elevato bandgap (circa 10eV per KCl contro circa 1eV per Si) ed ad un elevato appiattimento delle bande .

Osservazioni

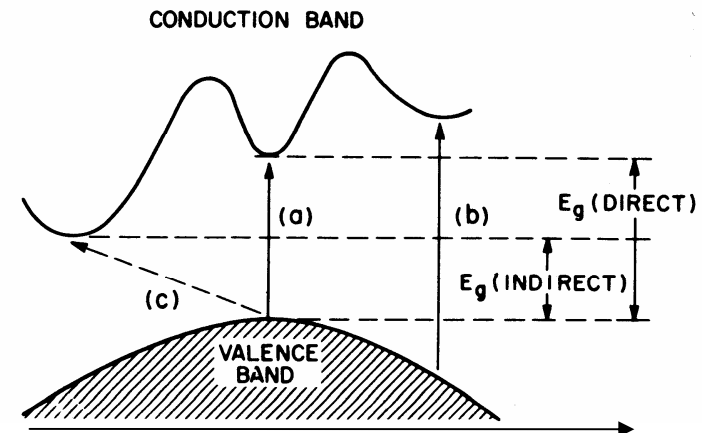
Nei metalli la correzione di potenziale periodico debole (apertura dei gaps in corrispondenza del bordo zona) è molto piccola (vedi caso dell'alluminio alla trasparenza 24). La correzione dovuta al potenziale periodico diventa forte nei semiconduttori ed isolanti, in particolare dipende dalla ionicità del legame.

In generale nell'intorno del massimo della banda di valenza e del minimo della banda di conduzione le bande paraboliche sono in accordo con l'approssimazione di potenziale periodico debole.

Nell'intorno del bordo zona le bande tendono ad avere pendenza nulla, in accordo con il modello di potenziale periodico debole.

GAP Diretto ed Indiretto

Nel caso il massimo della banda di valenza (E_v) ed il minimo della banda di conduzione (E_c) si trovi stesso k il materiale si dice a **GAP DIRETTO** (GaAs) altrimenti è a **GAP INDIRETTO** (Si, Ge). Il gap del semiconduttore è definito come $E_g = E_c - E_v$



Superfici ad energia costante nei semiconduttori.

Nel caso dei semiconduttori a $T > 0K$ la conduzione è data da quegli elettroni che vengono promossi dalla banda di valenza alla banda di conduzione. In questo processo essi lasciano degli stati vacanti, le lacune, in banda di valenza, che anch'esse contribuiscono alla conduzione. Il livello di Fermi si trova all'interno del gap proibito. In questo caso perciò, per studiare le proprietà di trasporto, siamo interessati alle superfici ad energia costante nelle vicinanze del minimo della banda di conduzione e del massimo della banda di valenza.

Ge: Minimo della banda di conduzione in L

Si: Minimo della banda di conduzione vicino X

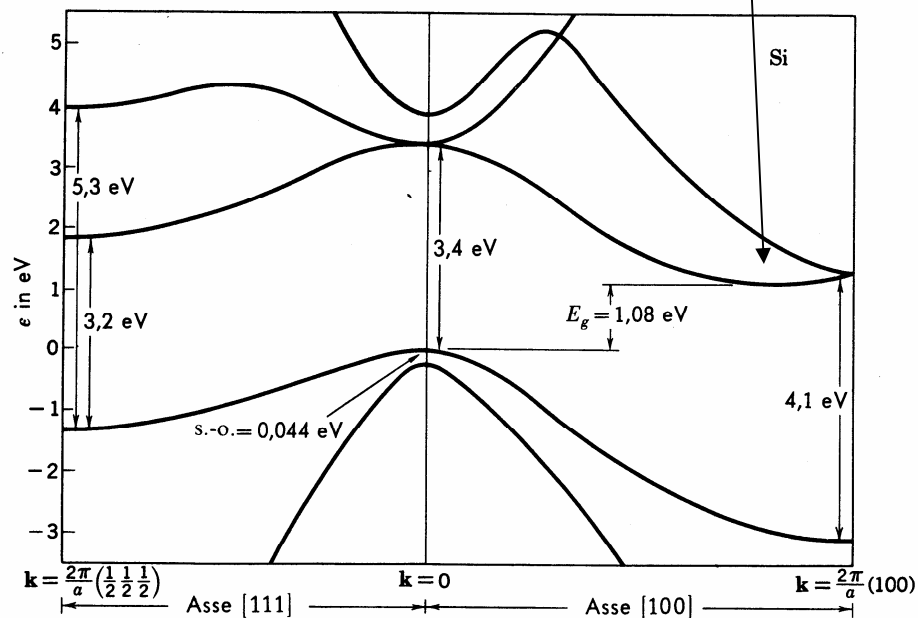


Figura 12 La struttura a bande del silicio vicino al gap. La separazione spin-orbita (s.-o.) della banda di valenza a $k=0$ è dilatata rispetto alla scala. La struttura a bande calcolata da M. L. Cohen e T. K. Bergstresser è stata lievemente modificata per potersi accordare con i valori sperimentali delle separazioni. Lo zero dell'energia è stato posto sulla cima della banda di valenza.

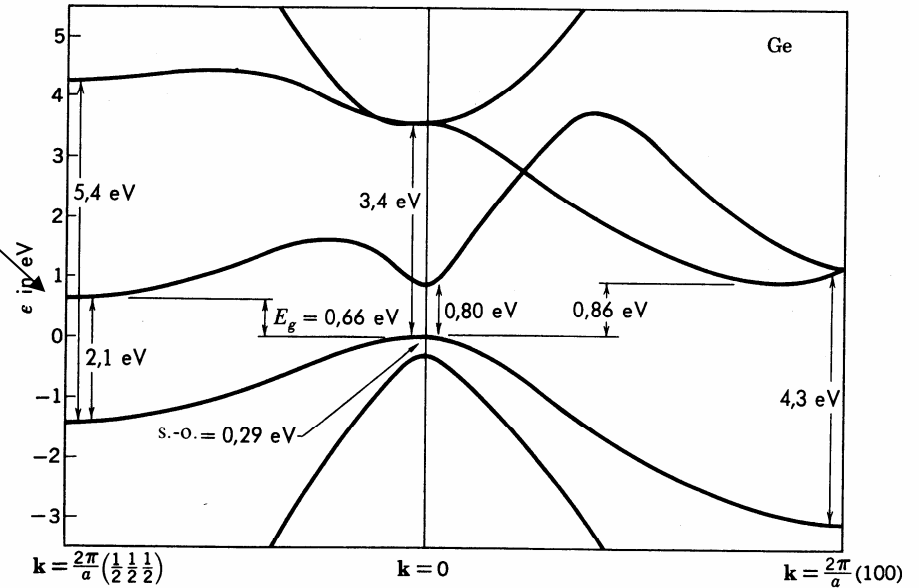


Figura 13 La struttura a bande del germanio vicino al gap. La separazione spin-orbita (s.-o.) della banda di valenza a $k=0$ è anch'essa mostrata. La struttura a bande calcolata da M. L. Cohen e T. K. Bergstresser è stata adattata lievemente per accordarsi con le separazioni sperimentali note.

**Bande di energia per Si e Ge
con valori dei gap diretti ed indiretti**

Superfici ad energia costante nei pressi del minimo della banda di conduzione per Ge, Si, GaAs

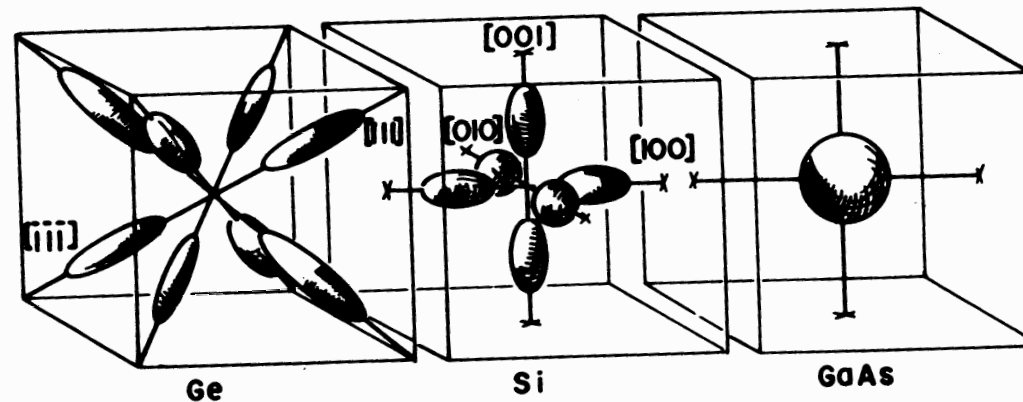


Fig. 7 Shapes of constant energy surfaces in Ge, Si, and GaAs. For Ge there are eight half-ellipsoids of revolution along the $\langle 111 \rangle$ axes, and the Brillouin zone boundaries are at the middle of the ellipsoids. For Si there are six ellipsoids along the $\langle 100 \rangle$ axes with the centers of the ellipsoids located at about three-fourths of the distance from the Brillouin zone center. For GaAs the constant energy surface is a sphere at zone center. (After Ziman, Ref. 19.)

GaAs: la BC è in $k = 0$ quindi la superficie a energia costante è una sfera. In Si la superficie a energia costante è localizzata un po' prima dei punti X lungo le direzioni $\{100\}$, in Ge essa è localizzata sugli otto punti L. Sia per Ge che per Si si tratta di ellissoidi di rotazione.

Masse efficaci degli elettroni in BC

La massa efficace per il GaAs è unica per le tre direzioni di k : $m = 0.067m_e$.
Per Si e Ge si hanno due valori di massa efficace: la massa longitudinale m_l e quella trasversale m_t .

Posso scrivere perciò, per Si e Ge:

$$\mathcal{E}(\underline{k}) = \hbar^2 \left(\frac{k_x^2 + k_y^2}{2m_t} + \frac{k_z^2}{m_l} \right)$$

Si

$$m_l = 0.98m_e$$

$$m_t = 0.19m_e$$

Ge

$$m_l = 1.59m_e$$

$$m_t = 0.089m_e$$

Masse efficaci delle lacune in BV

Le bande di valenza di Si, Ge, GaAs, sono centrate in $K = 0$. La massa efficace è la stessa nelle tre direzioni k_x , k_y , k_z . E la superficie a energia costante è una sfera. In tutti e tre i materiali le bande di valenza sono due, avremo quindi due masse efficaci, una pesante e l'altra leggera.

Ge	Si	GaAs
$m_{lh} = 0.16m_e$	$m_{lh} = 0.044m_e$	$m_{lh} = 0.082m_e$
$m_{hh} = 0.48m_e$	$m_{hh} = 0.28m_e$	$m_{hh} = 0.45m_e$