Fizica solidului - tematica pentru examenul de licență

Lucian ION

Universitatea din București, Facultatea de Fizică

14 iunie 2021

Cuprins

- Semiconductori intrinseci (caseta I)
- Modelul electronilor strâns legați (caseta II)

Cuprins

Benzi de energie. Funcții Bloch

Spectrul energetic uniparticulă electronic este descris de:

$$\begin{cases} \epsilon_{n\sigma}(\vec{k}) \\ \psi_{n\vec{k}\sigma}(\vec{r}) \end{cases} \tag{1}$$

- funcții Bloch:

$$\psi_{n\vec{k}\sigma}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} u_{n\vec{k}\sigma}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \tag{2}$$

cu $u_{n\vec{k}\sigma}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}\sigma}(\vec{r} + \vec{R})$, $(\forall)\ \vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$,
$n_i \in \mathbb{Z},\ i = 1 \div 3$

- vectorul de undă $\vec{k}$:

$$k_i = \frac{2\pi}{N_i a_i} s_i,\ s_i \in \left[-\frac{N_i}{2}, \frac{N_i}{2}\right) \cap \mathbb{Z}, \tag{3}$$

Benzi de energie. Funcții Bloch

- Densitatea de stări este constantă în spațiul reciproc:

$$g_{\vec{k}} = \frac{1}{\Delta^3 k} = \frac{V}{(2\pi)^3}. \tag{4}$$

- $2N$ stări într-o bandă (N - numărul total de celule primitive)
- starea fundamentală - cum se distribuie $N_e \gg N$ electroni pe stările din benzi?
- Solidele cristaline sunt
  - metale
  - izolatori

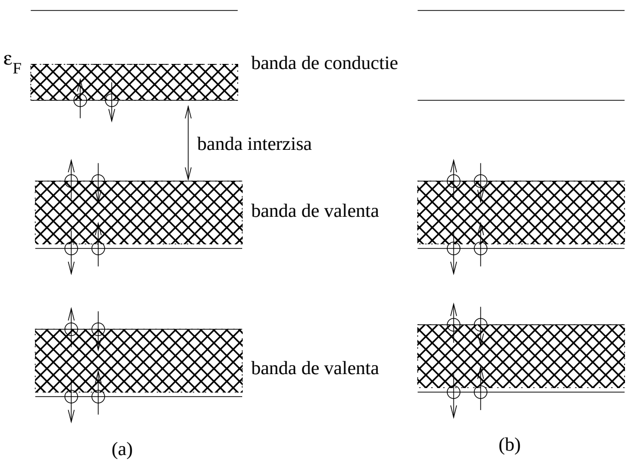

Figura: Structura stării fundamentale a spectrului energetic uniparticulă al solidelor cristaline.

- Semiconductori: $\epsilon_g < 3.5eV$.
- $n, p(T \neq 0) > 0$ (fluctuații statistice de echilibru termodinamic - cuplaj electron-fonon)
- $n, p(T \neq 0) \ll$ numărul de stări disponibile pe unitatea de volum
- Cunoașterea structurii BV și BC în vecinătatea punctelor de extrem este suficientă

$$\epsilon_{c\sigma}(\vec{k}) = \epsilon_c + \frac{\hbar^2}{2}\sum_{\alpha,\beta}\frac{1}{m^{(n)}_{\alpha\beta}}(k_\alpha - k_{0c\alpha})(k_\beta - k_{0c\beta}) \quad (5)$$

$$\epsilon_{v\sigma}(\vec{k}) = \epsilon_v - \frac{\hbar^2}{2}\sum_{\alpha,\beta}\frac{1}{m^{(p)}_{\alpha\beta}}(k_\alpha - k_{0v\alpha})(k_\beta - k_{0v\beta}) \quad (6)$$

- Masa efectivă: tensor simetric de ordinul II

$$\frac{1}{m_{\alpha\beta}^{(n)}} = \frac{1}{\hbar^2} \left.\frac{\partial^2 \epsilon_c}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}\right|_{\vec{k}_{0c}} \tag{7}$$

$$\frac{1}{m_{\alpha\beta}^{(p)}} = \frac{1}{\hbar^2} \left.\frac{\partial^2 \epsilon_v}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}\right|_{\vec{k}_{0v}} . \tag{8}$$

Cuprins

- Densitatea de stări în benzile de conducție, respectiv de valență, pe stare de spin:

$$g_\sigma(\epsilon) = \frac{1}{V} \left. \frac{dN}{d\epsilon} \right|_\sigma , \tag{9}$$

dN: numărul de stări disponibile în intervalul energetic $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$.

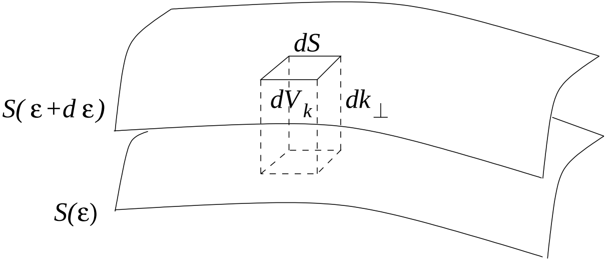

Figura: Ilustrare a suprafețelor izoenergetice $\epsilon_{(c,v)\sigma}(\vec{k}) = \epsilon$ și $\epsilon_{(c,v)\sigma}(\vec{k}) = \epsilon + d\epsilon$ în spațiul reciproc.

- Densitatea de stări:

$$g_\sigma(\epsilon) = \frac{1}{(2\pi)^3} \oiint_{S(\epsilon)} \frac{dS_\epsilon}{|\nabla_{\vec{k}} \epsilon_\sigma(\vec{k})|}. \tag{10}$$

- Semiconductor izotrop (cristal cubic) și benzi de conducție și de valență parabolice și izotrope (cazul GaAs, InP, etc.):

$$\epsilon_c\sigma(\vec{k}) = \epsilon_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n} \tag{11}$$

$$\epsilon_v\sigma(\vec{k}) = \epsilon_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p}, \tag{12}$$

$$g_{c\sigma}(\epsilon) = \frac{(2m_n)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3}\sqrt{\epsilon - \epsilon_c}. \tag{13}$$

$$g_{v\sigma}(\epsilon) = \frac{(2m_p)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3}\sqrt{\epsilon_v - \epsilon}. \tag{14}$$

Cuprins

- Electroni în banda de conducție

$$n(T) = \sum_{\sigma} \int_{\epsilon_c}^{\epsilon_c^{(max)}} f_0(\epsilon) g_{c\sigma}(\epsilon) d\epsilon, \tag{15}$$

Probabilitatea de ocupare a unei stări în BC - funcția de distribuție Fermi-Dirac:

$$f_0(\epsilon_{c\sigma}(\vec{k}), T) = \frac{1}{1 + exp\left(\frac{\epsilon_{c\sigma}(\vec{k}) - \mu}{k_B T}\right)}, \tag{16}$$

- Goluri în banda de valență

$$p(T) = \sum_{\sigma} \int_{\epsilon_v^{(min)}}^{\epsilon_v} f_{0p}(\epsilon) g_{v\sigma}(\epsilon) d\epsilon, \tag{17}$$

unde $f_{0p}(\epsilon) = 1 - f_0(\epsilon) = \frac{1}{1+e^{\frac{\mu-\epsilon}{k_B T}}}$ este probabilitatea ca starea de energie ϵ din banda de valență să fie liberă

Legi de dispersie parabolice și izotrope:

$$
\begin{aligned}
n(T) &= 2\frac{(2m_n)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3}\int_{\epsilon_c}^{\infty}\frac{\sqrt{\epsilon-\epsilon_c}\,d\epsilon}{1+e^{\frac{\epsilon-\epsilon_F}{k_BT}}} \\
&= 2\frac{(2m_nk_BT)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3}\int_0^{\infty}\frac{x_c^{1/2}dx_c}{1+e^{x_c-y_c}} \qquad (18)\\
p(T) &= 2\frac{(2m_p)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3}\int_{-\infty}^{\epsilon_v}\frac{\sqrt{\epsilon_v-\epsilon}\,d\epsilon}{1+e^{\frac{\epsilon_F-\epsilon}{k_BT}}} \\
&= 2\frac{(2m_pk_BT)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3}\int_0^{\infty}\frac{x_v^{1/2}dx_v}{1+e^{x_v-y_v}} \qquad (19)\\
& \qquad (20)
\end{aligned}
$$

cu schimbările de variabilă $x_c=\frac{\epsilon-\epsilon_c}{k_BT}$, $x_v=\frac{\epsilon_v-\epsilon}{k_BT}$ și notațiile $y_c=\frac{\epsilon_F-\epsilon_c}{k_BT}$, $y_v=\frac{\epsilon_v-\epsilon_F}{k_BT}$.

- Integrale Fermi:

$$F_\nu(y) = \frac{1}{\Gamma(\nu+1)} \int_0^\infty \frac{x^\nu dx}{1+e^{x-y}}, \tag{21}$$

$\Gamma(z) = \int_0^\infty x^{z-1} e^{-x} dx$ este funcția Γ a lui Euler, cu proprietățile $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$, $\Gamma(n+1) = n!$, $\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$.

- Expresii asimptotice:

$$F_\nu(y) \approx e^y, \text{ dacă } y \ll -1 \tag{22}$$

$$F_\nu(y) \approx \frac{y^{\nu+1}}{\Gamma(\nu+2)}, \text{ dacă } y \gg 1 \tag{23}$$

- Concentrațiile de purtători liberi:

$$n(T) = N_c F_{\frac{1}{2}}(y_c) \text{ cu } N_c = 2\left(\frac{2\pi m_n k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \tag{24}$$

$$p(T) = N_v F_{\frac{1}{2}}(y_v) \text{ cu } N_v = 2\left(\frac{2\pi m_p k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \tag{25}$$

- Semiconductorii au sisteme electronice nedegenerate:

$$n(T) = N_c e^{y_c} = N_c e^{\frac{\epsilon_F - \epsilon_c}{k_B T}} \tag{26}$$

$$p(T) = N_v e^{y_p} = N_v e^{\frac{\epsilon_v - \epsilon_F}{k_B T}}. \tag{27}$$

- Produsul densităților de electroni și goluri la echilibru termodinamic nu depinde de energia Fermi:

$$np = N_c N_v e^{-\frac{\epsilon_g}{k_B T}} = n_i^2. \tag{28}$$

cu $n_i(T) = \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{\epsilon_g}{2k_B T}}$.

- Semiconductor intrinsec - purtătorii de sarcină liberi există în perechi (condiția de neutralitate electrică):

$$n(T) = p(T) = n_i. \tag{29}$$

$n_i(T)$ - *densitate de purtători intrinsecă*.

- Condiția de neutralitate electrică (29) definește poziția energiei Fermi în spectrul uniparticulă al semiconductorilor intrinseci:
$$\epsilon_F = \frac{\epsilon_c + \epsilon_v}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \frac{m_p}{m_n}. \tag{30}$$
- Energia Fermi se află în vecinătatea mijlocului benzii interzise și are o dependență liniară slabă de temperatură: cu creșterea temperaturii se apropie de banda cu masă efectivă mai mică.

Aplicații

Aplicații

(1) Densitatea de stări și concentrația de purtători în banda de conducție a unui sistem semiconductor 2D cu benzi parabolice și izotrope.

$$\epsilon_c(\vec{k}) = \epsilon_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n},\ k^2 = k_x^2 + k_y^2 \tag{31}$$

"Suprafața" izoenergetică: cercul $L(\epsilon)$ de rază $k = \frac{2m_n}{\hbar^2}\sqrt{\epsilon - \epsilon_c}$.

$$g_c(\epsilon) = \frac{1}{(2\pi)^2}\sum_{\sigma}\oint_{L(\epsilon)}\frac{dl_\epsilon}{|\nabla_{\vec{k}}\epsilon|}. \tag{32}$$

...

Aplicații

Aplicații

(2) Densitatea de stări și concentrația de purtători în banda de conducție a unui sistem semiconductor 1D cu benzi parabolice și izotrope.

$$g_c(\epsilon) = \frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} \frac{1}{\left|\frac{d\epsilon}{dk}\right|}. \tag{33}$$

...

Cuprins

Hamiltonianul electronic

- Atomul izolat: $H_{at} = \frac{p^2}{2m_0} + V(r)$, $\vec{p} = -i\hbar\nabla$, $V(r) < 0$,

$$H_{at}\chi(\vec{r}) = \epsilon_{at}\chi(\vec{r}). \tag{34}$$

- Hamiltonianul electronic în cristal:

$$H = \frac{p^2}{2m_0} + \sum_{\vec{R}} V(\vec{r} - \vec{R}) = \frac{p^2}{2m_0} + \sum_{\vec{R}} V_{\vec{R}}, \tag{35}$$

cu spectrul energetic definit de:

$$H\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon(\vec{k})\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \tag{36}$$

Funcția de undă - combinație liniară de orbitali atomici:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} \chi(\vec{r} - \vec{R}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}. \tag{37}$$

Funcție Bloch - funcție proprie a operatorilor de translație:

$$\begin{aligned} T_{\vec{R}}\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}'} \chi(\vec{r} + \vec{R} - \vec{R}') e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}'} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \sum_{\vec{R}''} \chi(\vec{r} - \vec{R}'') e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}), \end{aligned} \tag{38}$$

Notație Dirac:

$$|\psi_{\vec{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} |\vec{R}\rangle e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}. \tag{39}$$

cu $\langle \vec{r}|\psi_{\vec{k}}\rangle = \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ și $\langle \vec{r}|\vec{R}\rangle = \chi(\vec{r} - \vec{R})$.
Ecuația Schrödinger staționară:

$$\sum_{\vec{R}'} \langle \vec{R}|H - \epsilon(\vec{k})|\vec{R}'\rangle e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}'} = 0 \tag{40}$$

Aproximația interacțiilor între vecinii de ordin I:

$$\langle \vec{R}|H - \epsilon(\vec{k})|\vec{R}'\rangle \neq 0 \text{ numai dacă } \vec{R}' = \vec{R} \text{ sau } \vec{R}' = \vec{R} + \vec{\Delta} \tag{41}$$

Rezultă

$$\langle \vec{R}|H - \epsilon(\vec{k})|\vec{R}\rangle + \sum_{\vec{\Delta}} \langle \vec{R}|H - \epsilon(\vec{k})|\vec{R} + \vec{\Delta}\rangle e^{i\vec{k}\cdot\vec{\Delta}} \approx 0. \tag{42}$$

Cuprins

Termenul $\langle\vec{R}|H-\epsilon(\vec{k})|\vec{R}\rangle$ conține integrale de tipul $\langle\vec{R}|V_{\vec{R}'}|\vec{R}\rangle = \int_V \chi^*(\vec{r}-\vec{R})V(\vec{r}-\vec{R}')\chi(\vec{r}-\vec{R})d^3r$, importante numai dacă $\vec{R}'=\vec{R}$ sau $\vec{R}'=\vec{R}+\vec{\Delta}$:

$$\begin{aligned}\langle\vec{R}|H-\epsilon(\vec{k})|\vec{R}\rangle &\approx \langle\vec{R}|\frac{p^2}{2m_0}+V_{\vec{R}}-\epsilon(\vec{k})|\vec{R}\rangle + \sum_{\vec{\Delta}}\langle\vec{R}|V_{\vec{R}+\vec{\Delta}}|\vec{R}\rangle \\ &= \epsilon_{at}-\epsilon(\vec{k})+C, \end{aligned} \tag{43}$$

cu

$$C = \sum_{\vec{\Delta}}\langle\vec{R}|V_{\vec{R}+\vec{\Delta}}|\vec{R}\rangle = \sum_{\vec{\Delta}}\int|\chi(\vec{r}-\vec{R})|^2V(\vec{r}-\vec{R}-\vec{\Delta})d^3r. \tag{44}$$

Termenul:

$$\langle \vec{R}|H - \epsilon(\vec{k})|\vec{R} + \vec{\Delta}\rangle = \langle \vec{R}|\frac{p^2}{2m_0} + \sum_{\vec{R}'} V_{\vec{R}'} - \epsilon(\vec{k})|\vec{R} + \vec{\Delta}\rangle \quad (45)$$

conține elemente de matrice esențial nenule numai dacă $\vec{R}' = \vec{R}$ și $\vec{R}' = \vec{R} + \vec{\Delta}$ (integrale cu doi centri):

$$\begin{aligned} \langle \vec{R}|H - \epsilon(\vec{k})|\vec{R} + \vec{\Delta}\rangle &\approx \langle \vec{R}|\frac{p^2}{2m_0} + V_{\vec{R}} + V_{\vec{R}+\vec{\Delta}} - \epsilon(\vec{k})|\vec{R} + \vec{\Delta}\rangle \\ &= (\epsilon_{at} - \epsilon(\vec{k}))S(\vec{\Delta}) + I(\vec{\Delta}) \quad (46) \end{aligned}$$

cu $S(\vec{\Delta}) = \langle \vec{R}|\vec{R} + \vec{\Delta}\rangle = \int \chi^*(\vec{r} - \vec{R})\chi(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\Delta})d^3r$ (*integrale de acoperire*) și
$I(\vec{\Delta}) = \langle \vec{R}|V_{\vec{R}}|\vec{R} + \vec{\Delta}\rangle = \int \chi^*(\vec{r} - \vec{R})V(\vec{r} - \vec{R})\chi(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\Delta})d^3r$ (*integrale de transfer*)

Legea de dispersie

$$\epsilon(\vec{k}) = \epsilon_{at} + \frac{C + \sum_{\vec{\Delta}} I(\vec{\Delta}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{\Delta}}}{1 + \sum_{\vec{\Delta}} S(\vec{\Delta}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{\Delta}}} \approx \epsilon_{at} + C + \sum_{\vec{\Delta}} I(\vec{\Delta}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{\Delta}}, \quad (47)$$

- permite evaluarea masei efective de bandă în vecinătatea punctelor de extrem
- permite evaluarea proprietăților de echilibru termodinamic
- de exemplu, în cazul unei structuri cubice simple ($\vec{a}_1 = a\hat{x}$, $\vec{a}_2 = a\hat{y}$, $\vec{a}_3 = a\hat{z}$), $\vec{\Delta} = \pm\vec{a}_1, \pm\vec{a}_2, \pm\vec{a}_3$ și integralele de transfer nu depind de Δ (din cauza simetriei cubice):

$$\begin{aligned} \epsilon(\vec{k}) &= \epsilon_{at} + C + I(e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} + e^{ik_z a} + e^{-ik_z a}) \\ &= \epsilon_{at} + C + 2I(\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)). \qquad (48) \end{aligned}$$

Aplicații

- Legea de dispersie pentru diferite structuri cristaline (1 atom/celulă primitivă, fără degenerare orbitală)
- Caracterizarea benzii energetice
  - lărgime de bandă
  - puncte de extrem
  - masa efectivă
  - densitate de stări

Mulțumesc pentru atenție!