

Veera Kaatrasalo

YHDISTEPUOLIJOHTEET JA NIIDEN MALLINTAMINEN

Kandidaatintyö
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Tarkastajat: Dos. Sami Paavilainen
2021

TIIVISTELMÄ

Veera Kaatrasalo: Yhdistepuolijohdeet ja niiden mallintaminen
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Tekniikan ja luonnontieteiden kandidaattiohjelma
2021

Puolijohdeet ovat merkittävässä roolissa lähes kaikessa modernissa elektroniikassa. Useat komponentit, kuten diodit, mikropiirit, transistorit ja aurinkokennot, rakentuvat puolijohdeista. Puolijohdeet voivat poiketa ominaisuuksiltaan paljon toisistaan riippuen puolijohdeen materiaalista ja tyypistä.

Tässä kandidaatintyössä tarkoituksena on selvittää puolijohdeiden, erityisesti yhdistepuolijohdeiden, ominaisuuksia ja vyörakennetta. Työ jakautuu kahteen osaan. Ensimmäinen osa käsittelee puolijohdeita, yhdistepuolijohdeita, niiden ominaisuuksia sekä kiderakennetta. Toisessa osassa keskitytään yhdistepuolijohdeiden mallintamiseen ja perehdytään erityisesti tiukan sidoksen approksimaatioon (engl. Tight-binding model). Yhdistepuolijohdeet ovat kahdesta tai useammasta alkuaineesta muodostuvia puolijohdeita. Yhdistepuolijohdeet ovat pääsääntöisesti suora-aukkoisia, minkä ansiosta ne soveltuvat hyvin suuren taajuuden sovelluksiin, kuten tehokkaisiin lasereihin. Erilaisilla yhdisteillä voidaan myös tuottaa laaja skaala erisuuruisia näkyvän valon aallonpituuksia vastaavia energia-aukkoja. Yhdistepuolijohdeita käytetäänkin esimerkiksi erivärisissä ledeissä.

Puolijohdeiden ominaisuudet perustuvat elektronien liikkeeseen materiaalissa, joten vyörakenteen mallintaminen on mielekäästä. Erityisesti mallinnuksessa voidaan selvittää energiavöiden muodon lisäksi energia-aukon suuruutta sekä aukkorakennetta. Mallinnusmenetelmiä on useita, mutta tässä työssä keskitytään tiukan sidoksen approksimaatioon. Siinä ajatellaan koko kiteen muodostavan ikään kuin suuren molekyylin, jolloin orbitaalit saadaan summana kiteessä olevien atomien atomiorbitaaleista. Approksimaatiossa huomioidaan vain atomien uloimman kuoren orbitaalit, sillä sisempien kuorien elektronien ajatellaan olevan sitoutuneen tiukasti atomiin.

Työssä mallinnettiin galliumarsenidin rakennetta huomioimalla vuorovaikutuksissa neljä lähintä naapuriatomia. Mallissa käytettiin semiempiirisiä menetelmiä saatuja vuorovaikutustermejä. Energia-aukoksi saatiin 1,55 eV. Tätä vastaava kirjallisuus arvo on 1,44 eV. Mallinnuksessa tuotettu kaistarakennekuvaaja on samankaltainen kuin tiheysfunktionaaliteoriaan perustuvat kuvaajat. Erityisesti mallinnuksessa ilmenee, että galliumarsenidilla on suora aukkorakenne. Tiukan sidoksen approksimaatioon perustuvan mallin etuna on, että se on yksinkertainen toteuttaa ja laskennallisesti kevyt. Sen avulla voidaan kuvata puolijohdeiden kaistarakennetta hyvinkin tarkasti, kun hyödynnetään sopivia parametrejä. Mallin tarkkuutta voidaan parantaa myös huomioimalla useampia naapuriatomeja. Mallin heikkoutena on, että sitä ei voida käyttää suoraan aukkorakenteen ennustamiseen, vaan lähtökohdaksi tarvitaan tietoa materiaalin kaistarakenteesta. Tiukan sidoksen approksimaatioon perustuvaa mallia voidaankin käyttää yhdessä jonkun toisen mallin kanssa esimerkiksi arvojen interpoloimiseen.

Avainsanat: yhdistepuolijohde, tiukan sidoksen approksimaatio, kaistarakenne, tiheysfunktionaaliteoria

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

1.	Johdanto	1
2.	Puolijohteet ja niiden rakenne.	3
2.1	Yhdistepuolijohteet	4
2.2	Kiderakenne.	6
2.2.1	Käänteisavaruus ja -hila	8
2.2.2	Käänteishilaesitys puolijohteiden mallintamisessa	10
2.3	Brillouinin vyöhykkeet	12
3.	Yhdistepuolijohteiden mallintaminen	13
3.1	Kronig-Penney-malli	13
3.2	Tiukan sitoutumisen malli	15
3.3	Galliumarsenidin kaistarakenteen mallintaminen tiukan sidoksen mallilla	18
3.4	Tulokset ja vertailu	21
4.	Yhteenveto	24
	Lähteet	25
	Liite A: Tiukan sidoksen malli.	27

1. JOHDANTO

Puolijohdeiden tutkiminen alkoi 1800-luvulla, kun tutkijat havaitsivat joidenkin materiaalien sähkönjohtavuuden parantuvan lämmitettäessä. Aiemmin metallien johtavuutta tutkittaessa oli havaittu päinvastaista. Pian huomattiin, että puolijohdeiden johtavuutta voitiin parantaa myös valaisemalla materiaalia. Ilmiöitä voitiin selittää vasta vuosikymmeniä myöhemmin, kun J.J. Thomson löysi elektronin vuonna 1897. Alettiin kehittämään kvanttimekaniikkaa ja teorioita, joilla voitaisiin kuvata elektronien liikettä kiinteässä materiaalissa. Fyysikot kuten Felix Bloch ja Alan Herries Wilson kehittivät puolijohdeille kaistarakenneesityksen, joka on edelleen merkittävässä roolissa puolijohdeiden ominaisuuksia tarkasteltaessa. [1]

Resistiivisyyden lämpöriippuvuuden lisäksi puolijohdeilla on muitakin hyödyllisiä ominaisuuksia kuten johtavuuden riippuvuus virran suunnasta. Olennaista on myös se, että näitä ominaisuuksia voidaan muokata sähkökentän, lämmön ja valon avulla. Suuri osa nykyisestä teknologiasta hyödyntääkin puolijohdekomponentteja: transistoreja, diodeja ja mikropiirejä. Puolijohdeita on paljon erilaisia. Puhtaasta alkuaineesta koostuvia puolijohdeita kutsutaan itseispuolijohdeiksi. Käytännön kannalta hyödyllisempiä ovat kuitenkin seostetut puolijohdeet, joissa puhtaaseen aineseseen on lisätty sopivia määriä epäpuhtauksia. Epäpuhtauksien konsentraatiolla voidaan säädellä puolijohdeiden ominaisuuksia. Yhdistepuolijohdeet ovat kahdesta tai useammasta alkuaineesta muodostuvia puolijohdeita. Ne soveltuvat hyvin esimerkiksi optoelektronisiin laitteisiin. [1]

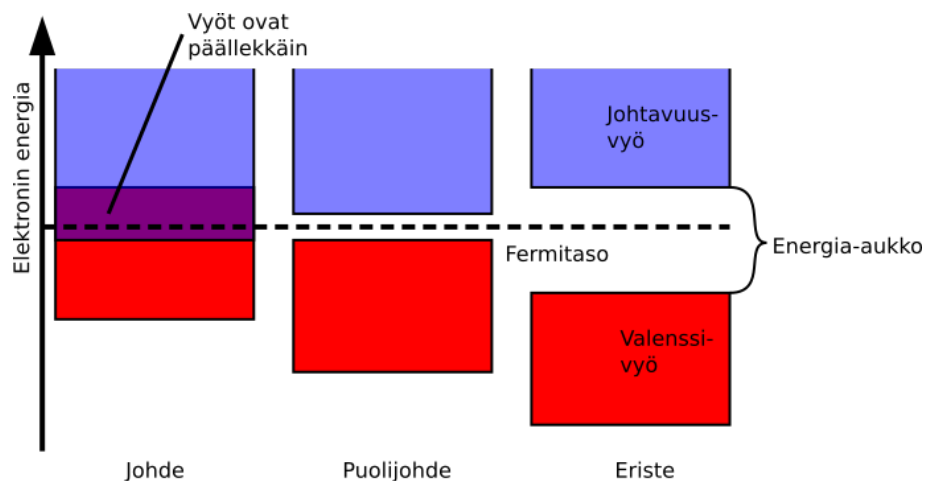
Tämän kandidaatintyön tarkoituksena on selvittää puolijohdeiden, erityisesti yhdistepuolijohdeiden, ominaisuuksia ja vyö- eli kaistarakenne. Lisäksi työssä pohditaan erilaisia menetelmiä mallintaa yhdistepuolijohdeita sekä vertaillaan mallien käyttökelpoisuutta. Osana mallinnusta on myös itse toteutettu yksinkertainen koodi, jonka tarkoitus on toimia johdantona omien mallinnusten luomiseen.

Työ alkaa teoriaosuudella, jossa käsitellään yleisellä tasolla puolijohdeita. Tästä edetään tarkastelemaan yhdistepuolijohdeiden erityispiirteitä sekä niiden hyödyllisyyttä käytännön sovelluksissa. Yleisen kuvaamisen jälkeen perehdytään yksityiskohtaisemmin ja mate-

maattisemmin kiderakenteeseen ja sen esitystapoihin. Työn toinen osuus koskee mallintamista. Sen aluksi pohditaan erilaisia malleja ja verrataan näitä keskenään. Lopuksi perehdytään itse tehdyn koodin tuottamiin tuloksiin ja verrataan niitä monimutkaisempien mallien tarjoamiin tuloksiin.

2. PUOLIJOHTEET JA NIIDEN RAKENNE

Kiinteät aineet voidaan jakaa johteisiin, puolijohteisiin ja eristeisiin kaistarakenteensa perusteella. Kaistarakenne kuvaa aineessa olevan elektronin mahdollisia energiatiloja kuvan 2.1 mukaisesti. Fermitaso merkitsee ylintä absoluuttisessa nollassa miehitettyä energiatasoa. Tason alapuolella oleva valenssivyö kuvaa siis ylimpiä miehitettyjä energiatiloja. Vastaavasti fermitason yläpuolella oleva johtavuusvyö kuvaa alimpia vapaita energiatiloja. Kielletyn energia-alueen eli energia-aukon (engl. band gap), leveys määrittää, mihin kategoriaan aine kuuluu. Tyypillisiä puolijohdemateriaaleja ovat esimerkiksi pii ja germanium.[2]



Kuva 2.1. Fermitaso tarkoittaa ylintä miehitettyä energiatasoa absoluuttisessa nollassa. Kuva perustuu lähteeseen [3].

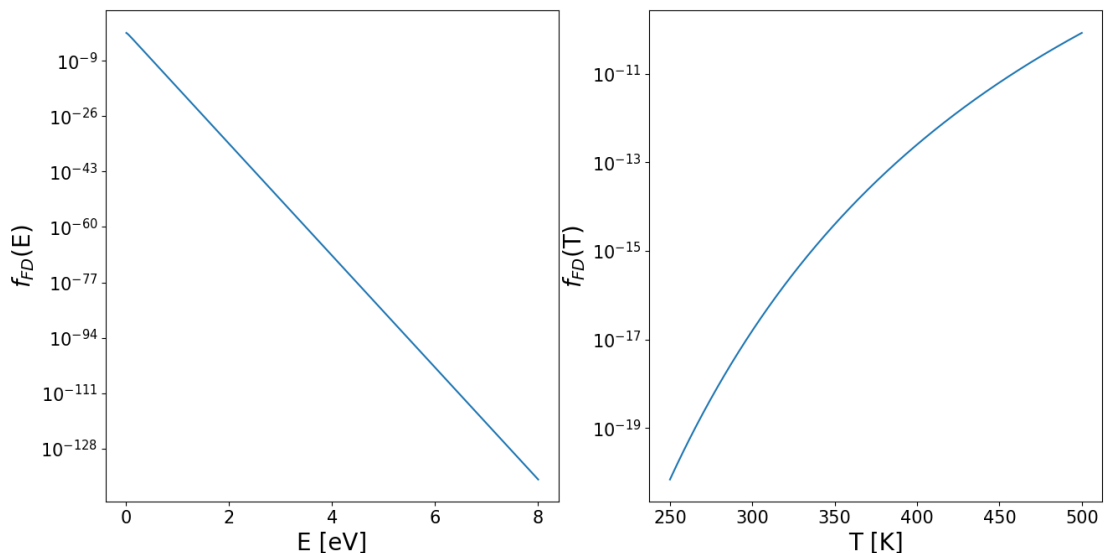
Sähköä johtavilla materiaaleilla, kuten metalleilla, on vapaita elektroneja johtavuusvyöllä tai valenssivyö ja johtavuusvyö ovat päällekkäin. Puolijohdeessa energia-aukko eli välivyö on niin kapea, että elektroneja voidaan siirtää valenssivyöltä johtavuusvyölle esimerkiksi valon tai lämmön avulla. Eristeiden tapauksessa vaadittu energia on hyvin suuri. Esimerkiksi piin energia-aukko vastaa noin 1 elektronivolttia [4]. Puolestaan eristeenä toimivan piioksidin eli kvartsin energia-aukon leveys on noin 9 elektronivolttia [4]. [2]

Fermin–Diracin jakauma kertoo todennäköisyyden, jolla tietty energiatila on miehitetty. Jakauman avulla voidaan arvioida, kuinka monta elektronia aineessa on fermitason ylä-

puolella tietyssä lämpötilassa. Jakauma on mutoa

$$f_{FD} = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_f}{k_B T}}}, \quad (2.1)$$

missä E on sallittu energiataso, E_f on fermitason energia, k_B on Boltzmannin vakio ja T on lämpötila [5]. Kuva 2.2 havainnollistaa jakauman riippuvuutta lämpötilasta ja energia-aukon leveydestä. Jakauman antamia pieniä lukuarvoja tutkittaessa tulee huomioida elektronien suuri määrä aineessa sekä esityksessä käytetyn asteikon logaritmiuus. [2]



Kuva 2.2. Laskemisessa on käytetty lämpötilana 300 kelviniä ja energia-aukon leveytenä 1 elektronivoltia.

Kun valenssivyön elektroni siirtyy johtavuusvyölle, se jättää valenssivyölle aukon. Toinen elektroni voi täyttää aukon ja näin aukko siirtyy eteenpäin. Kun puolijohde asetetaan ulkoiseen sähkökenttään, sähkövirta muodostuu sekä elektronien liikkeestä sähkökentän suuntaan vastaan että aukkojen liikkeestä kentän suuntaisesti. [2]

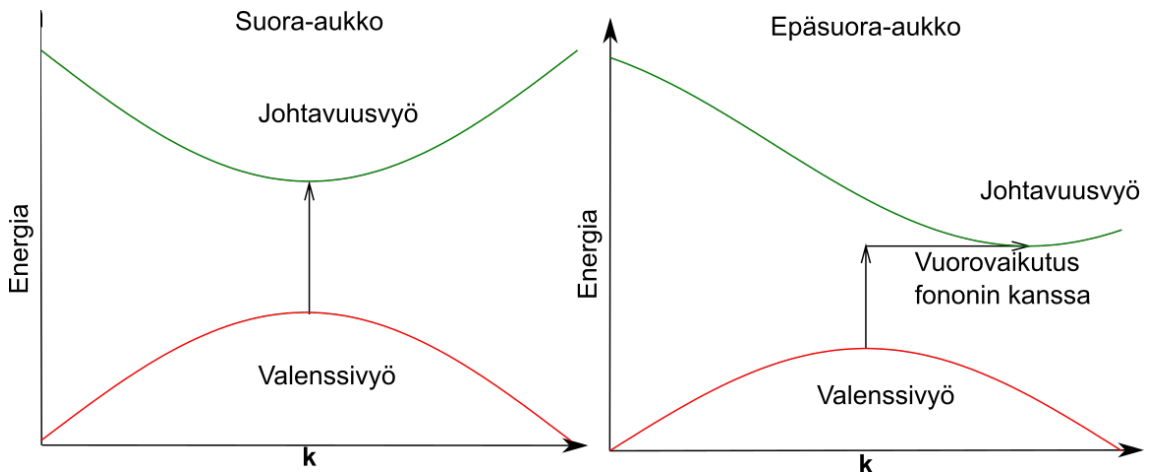
2.1 Yhdistepuolijohteet

Perinteisten alkuainepuolijohteiden lisäksi on olemassa myös erilaisia seos- ja yhdistepuolijohteita. Eri puolijohdetyypit ja -materiaalit poikkeavat ominaisuuksiltaan merkittävästi toisistaan. Tässä luvussa käsitellään, mitä yhdistepuolijohteet ovat ja miten ne eroavat alkuainepuolijohteista kuten piistä.

Yhdistepuolijohteet ovat tyypillisesti joko jaksollisen järjestelmän ryhmien *II* ja *VI* tai ryhmien *III* ja *V* tai ryhmän *IV* alkuaineiden yhdisteitä. Tässä työssä keskitytään vain binääriin eli kahden alkuaineen yhdisteisiin, vaikka on mahdollista muodostaa myös kolmen tai neljän alkuaineen yhdistepuolijohteita. Galliumarsenidi, kemialliselta merkiltään GaAs, on yksi yleisimmin käytetyistä yhdistepuolijohteista. [4]

Yhdistepuolijohteilla on kaksi erittäin hyödyllistä ominaisuutta. Ne ovat tyypillisesti suora-aukkoisia ja erilaisilla yhdisteillä voidaan saada aikaan hyvin laaja skaala eri suuruisia energia-aukon leveyksiä, jotka puolestaan vastaavat eri aallonpituuksia. Käytännössä saavutetut aallonpituudet ovat välillä $3,5 \mu\text{m} - 200 \text{nm}$. Yhdistepuolijohteita voidaan siis hyödyntää esimerkiksi eriväristen ledien valmistamisessa. Ledien toiminta perustuu siihen, että johtavuusvyölle pumpatut elektronit palaavat valenssivyölle emittoiden fotonin. [4]

Kuvassa 2.3 on havainnollistettu suoran aukon käsitettä. Puolijohteiden kaistarakenne esitetään tyypillisesti käyttäen kuvaajaa, jossa pystyakselilla on elektronin energia ja vaakakselilla elektronin aaltovektori. Tähän esitystapaan perehdytään tarkemmin myöhemmissä luvuissa.



Kuva 2.3. Piillä on epäsuora aukkorakenne.

Suora aukkorakenne tarkoittaa, että elektroni voi siirtyä suoraan valenssivyöltä johtavuusvyölle, kun se vastaanottaa sopivan määrän energiaa. Tämä johtuu siitä, että valenssivyön energian maksimi ja johtavuusvyön energian minimi sijaitsevat samalla aaltovektorin arvolla. Epäsuoran aukon tapauksessa elektronin siirtyminen on monimutkaisempaa, sillä energian lisäksi myös elektronin aaltovektorin on muututtava. Tämä tarkoittaa, että elektronin on vuorovaikutettava hilavärähtelyjen eli fononien kanssa siirtyäkseen vyöltä toiselle. Tästä seuraa, että elektronin siirtyminen tilalta toiselle on paljon epätodennäköi-

sempää kuin suoran aukon tapauksessa. Suora-aukkoiset puolijohteet ovat siis tehokkaampia. [4]

Sovelluksissa tyypillisesti elektroni saa siirtymiseen vaaditun määrän energiaa fotonilta eli tapahtuu absorptio. Vastaavasti, jos elektroni palaa johtavuusvyöltä valenssivyölle, elektroni emittoi fotonin, jonka energia vastaa vöiden energioiden erotusta. Koska suora-aukkoiset puolijohteet ovat tehokkaampia, ne soveltuvat epäsuoran aukon puolijohteita paremmin suuren taajuuden sovelluksiin esimerkiksi optoelektronikassa, kuten ledeihin ja laserdiodeihin. Myös esimerkiksi aurinkokennojen tapauksessa suora-aukkoisen galliumarsenidipohjaisen kennon tehokkuus voi olla useita prosenttiyksikköjä parempi kuin vastaavan piipohjaisen. [4] [6]

Yhdistepuolijohteilla on myös tiettyjä heikkouksia. Vaikka ne sopivatkin tehokkaiden komponenttien materiaaleiksi suoran aukkorakenteensa puolesta, materiaaleina ne ovat tyypillisesti kalliita, hauraita, työläitä valmistaa ja vaikeita muokata. Pii on puolestaan suhteellisen edullinen ja helposti muokattava materiaali. Tästä seuraa, että useimmat aurinkokennot ovat piipohjaisia, koska niiden valmistaminen on edullisempaa ja kennojen tehokkuutta voidaan parantaa lisäämällä paksumpi kerros absorboivaa materiaalia. Sen sijaan sateliiteissa käytettävät kennot ovat galliumarsenidipohjaisia, jotta kennoista voidaan tehdä mahdollisimman keveitä, jolloin niiden lähettäminen avaruuteen on halvempaa. [4] [6]

2.2 Kiderakenne

Kiteisillä aineilla on säännöllinen kiderakenne eli atomit ovat järjestyneet aineessa säännöllisesti. Tällaista rakennetta kutsutaan myös hilaksi. Kolmiulotteiset rakenteet voidaan esittää käyttäen kolmea lineaarisesti riippumatonta kantavektoria \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 ja \mathbf{a}_3 [7]. Translaatiosymmetrisiä, periodisia rakenteita voidaan kuvata Bravais'n hilaksi kutsutun esityksen avulla. Tämä tarkoittaa, että kaikki hilapisteen saadaan yhtälöstä

$$\mathbf{T} = u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3, \quad (2.2)$$

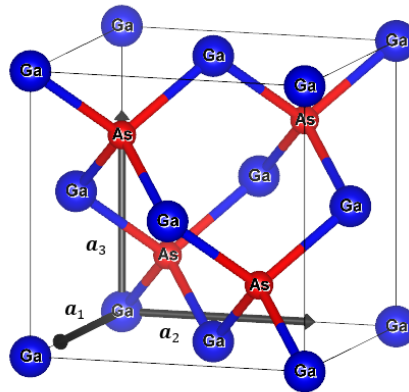
missä \mathbf{T} on hila- eli translaatiovektori, u_1 , u_2 ja u_3 ovat kokonaislukuja. Mitkä tahansa kaksi hilapistettä voidaan siis yhdistää tällaisella hilavektorilla. Tämä tarkoittaa, että kaksi pistettä hilassa, joiden etäisyys vastaa translaatiovektoria, ovat keskenään samanlaiset. Esimerkiksi galliumarsenidissa jokaista arsenidiatomia erottaa tällainen hilavektori. [8] [9]

Kantavektorit määrittävät suuntaissärmiön. Tätä suuntaissärmiötä kutsutaan alkeis- tai

yksikkökopiksi, jos särmiön tilavuus on pienin mahdollinen. Toisin sanoen alkeiskoppi on pienin sellainen suuntaissärmiö, jota toistamalla saadaan esitettyä koko kide. Kuvassa 2.4 on kuvattuna galliumarsenidin yksikkökoppi. Kantavektorit skaalataan usein vastaamaan särmiön sivun pituuksia. Tällöin alkeiskopin sisältämien atomien tai ionien paikat saadaan yhtälöstä

$$\mathbf{r}_l = x_l \mathbf{a}_1 + y_l \mathbf{a}_2 + z_l \mathbf{a}_3, \quad (2.3)$$

missä \mathbf{r}_l on kyseessä olevan atomin keskipisteen sijainti ja luvut x_l , y_l sekä z_l kuuluvat välille $[0,1]$. Alkeiskopin tilavuus saadaan laskettua kaavalla $V_c = |\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3|$. Alkeiskopin atomit tai ionit sijainteineen muodostavat kannan (engl. basis). Kannan ja hilavektorien avulla saadaan esitettyä aineen kiderakenne. [8] [9]



Kuva 2.4. Galliumarsenadilla on sinkkivälkerakenne. [10]

Kolmiulotteisessa tapauksessa on 14 erilaista mahdollista Bravais'n hilatyyppejä, jotka voidaan symmetriaominaisuuksiensa perusteella ryhmitellä 7 kidejärjestelmäksi. Näistä puolijohdeiden kannalta olennaisimmat ovat kuutiollinen ja tetragoninen kidejärjestelmä. Kun tarkastellaan kiteen symmetriaominaisuuksia jonkin pisteen suhteen, voidaan 14 Bravais'n hilatyyppejä jakaa edelleen 32 pistesymmetriaryhmään. Kuutiollisella kidejärjestelmällä on 5 pistesymmetriaryhmää, joita merkitään Schönfliin notaatiossa T , T_h , O , T_d ja O_h . O_h -ryhmä tunnetaan myös timanttirakenteena ja se kuvaa timantin lisäksi myös esimerkiksi piin ja germaniumin rakenteita. Toinen tärkeä ryhmä T_d eli sinkkivälkerakenne vastaa esimerkiksi galliumarsenidin ja indiumfosfidin rakenteita. [8]

2.2.1 Käänteisavaruus ja -hila

Puolijohteiden rakennetta kuvattaessa käytetään usein käänteisavaruutta eli niin sanottua \mathbf{k} -avaruutta. Näin aineen kolmiulotteista rakennetta voidaan mallintaa yksiulotteisilla kuvaajilla, joissa energian arvot ovat pystyakselilla ja aaltovektori \mathbf{k} vaaka-akselilla. Seuraavaksi tarkastellaan, kuinka käänteisavaruusesitys syntyy ja kuinka sitä käytännössä hyödynnetään kaistarakennekuvaajissa.

Bravais'n hilat ovat translaatio symmetrisiä kaavan 2.2 mukaisesti. Tämä tarkoittaa, että hilan ominaisuudet, muun muassa elektronitiheys n , ovat periodisia. Yhtälönä tämä voidaan kirjoittaa

$$n(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = n(\mathbf{r}), \quad (2.4)$$

missä \mathbf{r} kuvaa tarkastelupisteen sijaintia. Tämä periodinen funktio voidaan yhdessä ulottuvuudessa esittää Fourier-sarjana muodossa

$$n(x) = \sum_{p=-\infty}^{\infty} n_p \exp\left(\frac{i2\pi x}{a}\right), \quad (2.5)$$

missä n_p on sarjan kerroin, a on jakso, i on imaginääriyksikkö ja x on poikkeama. Kolmessa ulottuvuudessa sarja on

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}), \quad (2.6)$$

missä \mathbf{G} on joukko vektoreita, jotka täyttävät yhtälön 2.4 mukaisen symmetriaehdon. Voidaan todistaa, että periodista rakennetta kuvaava sarja saa nolasta poikkeavia arvoja vain näillä vektoreilla. Sarjan kerroin saadaan kaavasta

$$n_{\mathbf{G}} = \frac{1}{V_c} \int_{hila} n(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) dV. \quad (2.7)$$

Kerroin kuvaa aallon amplitudia röntgendiffraktiossa. [8]

Fourier-analyysin avulla saadaan muodostettua joukon \mathbf{G} kantavektorit lähtien suoran hilan kantavektoreista. Käänteishilan kantavektorit ovat muotoa

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad (2.8)$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad (2.9)$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}. \quad (2.10)$$

Nimittäjä vastaa alkeiskopin tilavuutta V_c . Kantavektoreiden välillä on myös yhteys

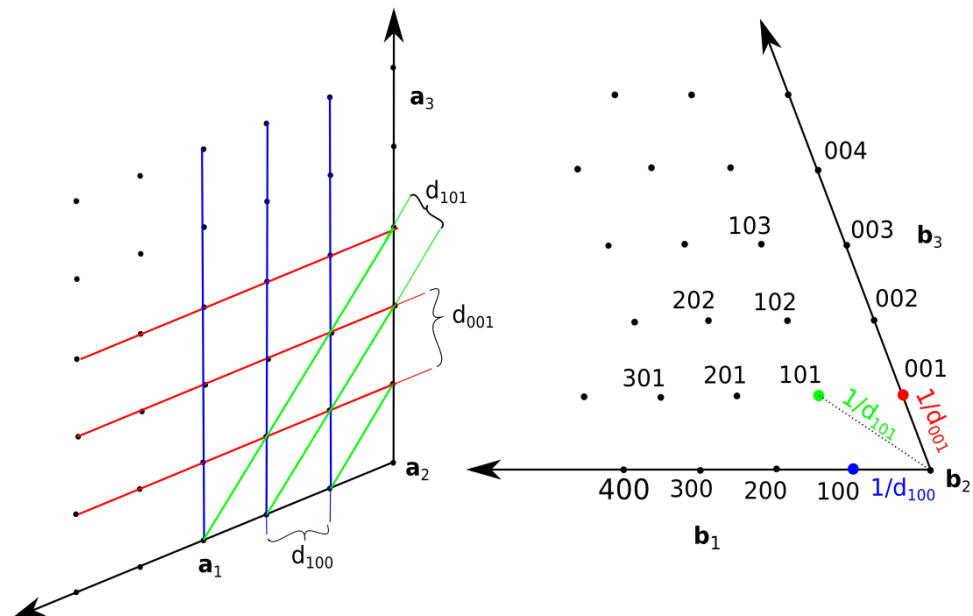
$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad (2.11)$$

missä i ja j vastaavat indeksejä 1,2,3 ja $\delta_{ij} = 1$, jos $i = j$, muuten $\delta_{ij} = 0$. Käänteisavaruuden kantavektorit ovat siis kohtisuorassa kahden alkuperäisen kantavektorin virittämään tasoon nähden.

Analogisesti hilavektorin 2.2 kanssa voidaan muodostaa käänteishilan hilavektori

$$\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3, \quad (2.12)$$

missä v_1 , v_2 ja v_3 ovat kokonaislukuja. Näin saadaan siis muodostettua hilalle käänteishi-laesitys. Kuva 2.5 havainnollistaa hilan ja käänteishilan välistä yhteyttä.



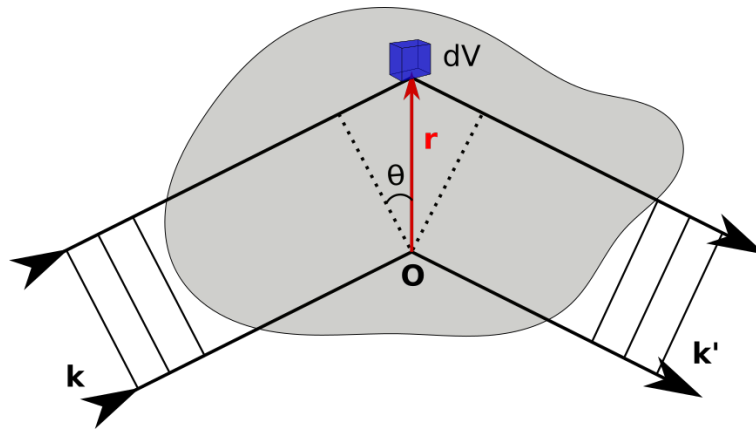
Kuva 2.5. Käänteisavaruuden pisteet vastaavat todellisen avaruuden tasojen joukkoa. Esimerkkitasoja ja niitä vastaavia pisteitä on havainnollistettu väreין. Käänteisavaruudessa etäisyydet vastaavat todellisen avaruuden käänteislukuja.

Kuvassa 2.5 on vasemmalla puolella esitetty suorahilarakenne ja oikealla sitä vastaa-

va käänteishila. Kirjaimella d viitataan tasojen välistä etäisyyttä ja alaindeksillä viitataan joukkoon yhdensuuntaisia tasoja, jotka ovat vakioetäisyyden päässä toisistaan. Käänteisavaruuden kantavektorit ovat kohtisuorassa tasojä vastaan kaavan 2.11 mukaisesti. Käänteisavaruudessa pisteiden etäisyydet origosta vastaavat tasojen välisten etäisyyksien käänteisarvoja. On hyvä huomata, että esimerkiksi käänteisavaruuden piste 200 vastaa suorassa hilassa tasojä, joiden etäisyys toisistaan on pienempi kuin d_{100} . Tarkemmin kidetasojen merkintätavoista voi lukea esimerkiksi Charles Kittelin kirjasta [8].

2.2.2 Käänteishilaesitys puolijohteiden mallintamisessa

Seuraavaksi pohditaan tarkemmin, miksi juuri käänteishilaesitystä käytetään kuvattaessa puolijohteiden kaistarakennetta. Kun tarkastellaan kahden röntgensäteen siroamista kiteestä 2.6 mukaisesti, voidaan todeta, että kiteen eri kohdista sironneiden säteiden välinen vaihe-ero on $\exp(i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r})$, missä \mathbf{k} on alkuperäisen säteen ja \mathbf{k}' heijastuneen säteen aaltovektori ja \mathbf{r} on vektori origosta kappaleeseen dV . Niin sanottu sirontavektori $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ saadaan aaltovektorien erotuksena. [8]



Kuva 2.6. Kappaleeseen dV saapuvan säteen matkaero origoon saapuvaan verrattuna on $r \sin\theta$, joten vaihe-ero on $(2\pi r \sin\theta)/\lambda = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$, missä λ merkitsee aallonpituutta. Vastaavasti taittuneen säteen vaihe-ero on $-\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}$.

Integraalin

$$F = \int n(\mathbf{l}) \exp(-i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}) dV \quad (2.13)$$

arvoa kutsutaan sironta-amplitudiksi. Sironta-amplitudi voidaan esittää käyttäen elektronitiheyden Fourier-sarjaa 2.6

$$F = \int \sum_{\mathbf{G}} n_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{l}) \exp(-i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}) dV, \quad (2.14)$$

$$F = \sum_{\mathbf{G}} \int n_{\mathbf{G}} \exp(i(\mathbf{G} - \Delta\mathbf{k}) \cdot \mathbf{l}) dV. \quad (2.15)$$

Kun $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G}$, sironta-amplitudin lauseke sievenee muotoon

$$F = V n_{\mathbf{G}}. \quad (2.16)$$

Kun sirontavektori poikkeaa merkittävästi käänteishilan hilavektorista, sironta-amplitudin arvo on niin pieni, että se voidaan sivuttaa. Toisin sanoen tarkastelun kannalta olennaisia ovat vain säteet, joille diffraktioehto

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{G} \quad (2.17)$$

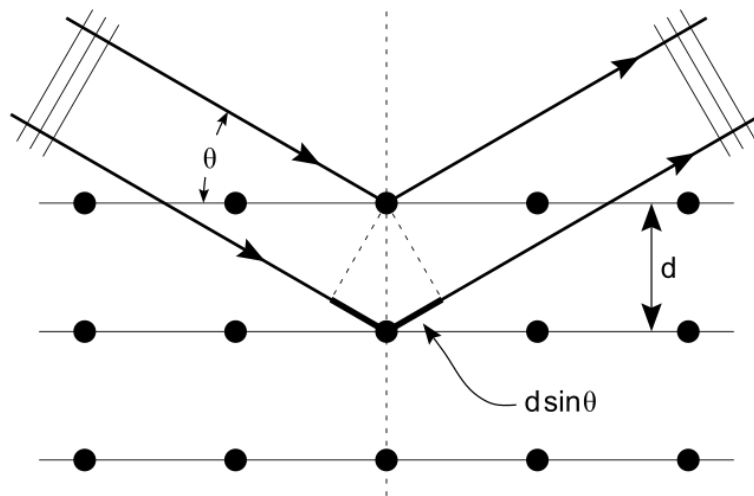
pätee. Tästä voidaan johtaa myös Braggin laki

$$2d \sin(\theta) = n\lambda, \quad (2.18)$$

missä θ on aallon tulokulma tasoon nähden kuvan 2.7 mukaisesti ja λ on aallonpituus. Kvalitatiivisesti energia-aukkojen muodostuminen voidaankin ymmärtää Braggin lain avulla. Aallonpituus aaltoluvun avulla esitettynä on $\lambda = \frac{2\pi}{k}$. Kun tulokulma on 90° eli $\frac{\pi}{2}$, saadaan yhtälöstä ratkaistua

$$k = \frac{n\pi}{d}. \quad (2.19)$$

Tämä tarkoittaa sitä, että aallot joiden aaltoluku on yhtälön 2.19 antamaa muotoa, eivät ole eteneviä vaan seisovia aaltoja. Täten elektronit eivät voi liikkua näissä alueissa.[8]



Kuva 2.7. Braggin laki kuvaa esimerkiksi röntgensäteiden diffraktiota kiteestä. [11]

Diffraaktioehto 2.17 voidaan ilmaista myös Lauen yhtälöiden avulla

$$\mathbf{a}_1 \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi \mathbf{v}_1, \quad (2.20)$$

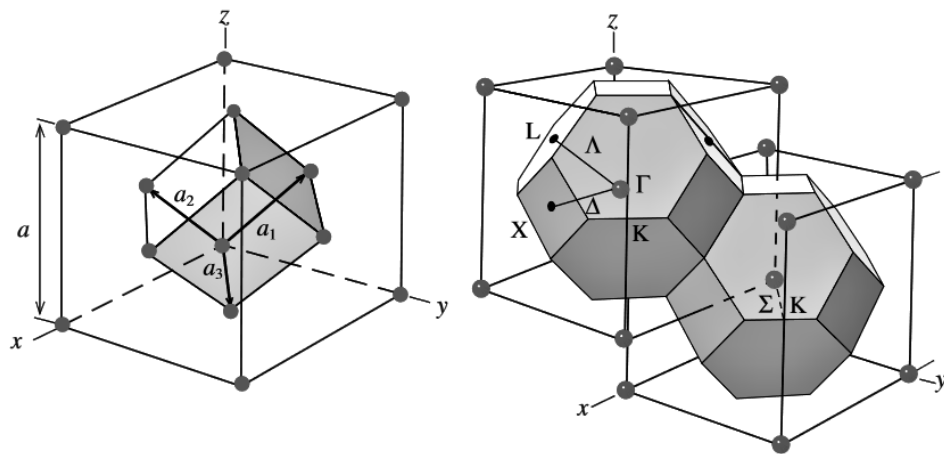
$$\mathbf{a}_2 \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi \mathbf{v}_2, \quad (2.21)$$

$$\mathbf{a}_3 \cdot \Delta \mathbf{k} = 2\pi \mathbf{v}_3. \quad (2.22)$$

Visuaalisesti ajateltuna jokainen näistä ehdoista muodostaa kartion. Heijastuneen siron-tavektorin tulee siis sijaita näiden kartioiden leikkausjanalla.

2.3 Brillouinin vyöhykkeet

Käänteisavaruudessa yksikkökoppia vastaava käsite on ensimmäinen Brillouinin vyöhy-ke. Se on pienin monitahokas, joka muodostuu tasoista, jotka puolittavat käänteishilan kantavektorit. Kuvassa 2.8 on havainnollistettu ensimmäisen Brillouinin vyöhykkeen muo-toa.



Kuva 2.8. Vasemmalla puolella on hila ja oikealla tätä vastaava käänteishila. Käänteishi-laan on merkitty myös ensimmäinen Brillouinin vyöhyke ja tämän symmetriapisteet. [12]

Brillouinin vyöhykettä sisäpuolella olevista symmetriapisteistä käytetään kreikkalaisia kir-jaimia Γ, Δ, Λ ja Σ . Vyöhykkeen pinnalla olevia merkitään roomalaisin kirjaimin X, L ja K . Γ on vyöhykkeen keskipiste. X on pinnan leikkauspiste suunnassa $(1,0,0)$, L suunnassa $(1,1,0)$ ja K suunnassa $(1,1,1)$. Δ vastaa suoraa siirtymää keskipisteestä Γ pisteeseen X , Λ pisteeseen L ja Σ pisteeseen K . [12]

3. YHDISTEPUOLIJOHTEIDEN MALLINTAMINEN

Materiaalien, kuten puolijohdeiden, mallintamiseen voidaan käyttää useita erilaisia malleja tai niiden yhdistelmiä. Puolijohdeiden tapauksessa mallinnuksen kohteena on usein kais-tarakenne, joten olennaista on tarkastella elektronien käytöstä materiaalissa. Elektroneja on kuitenkin hyvin paljon ja Schrödingerin yhtälön ratkaiseminen eksaktisti monimutkai-sille systeemeille on käytännössä mahdotonta ja vaatii paljon laskentatehoa. Onneksi on kuitenkin olemassa erilaisia mallinnustapoja, jotka tuottavat hyviä tuloksia. Mallit perustu-vat aina tietynlaiseen approksimaatioon, joka yleensä koskee elektronin vuorovaikutusta muiden elektronien, atomien ja protonien välillä. Tyypillisiä menetelmiä puolijohdeiden ta-pauksessa ovat esimerkiksi Hartree-Fock, vapaan elektronin malli, tiheysfunktionaaliteo-ria, Kronig-Penney-malli ja tiukan sidoksen approksimaatio (engl. Tight Binding model). Tässä luvussa keskitytään kahteen viimeksi mainittuun malliin. [13] [12]

Ensin perehdytään Kronig-Penney-malliin, jossa tarkastellaan vapaan elektronin käyttä-ytymistä jaksollisessa potentiaalissa. Samalla esitellään myös Blochin teoreema. Toise-na tarkastellaan atomiorbitaalien lineaarikombinaatioihin perustuvaa tiukan sidoksen ap-proksimaatiota.

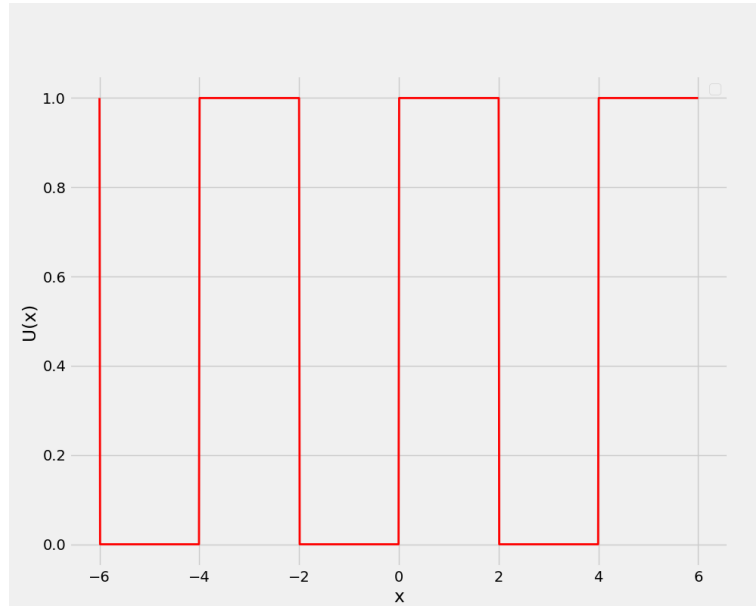
3.1 Kronig-Penney-malli

Puolijohdeiden rakennetta voidaan kuvata mallilla, jossa approksimoidaan atomien va-lenssielektroneja vapaina elektroneina jaksollisessa potentiaalissa. Oletetaan myös, että hila on symmetrinen ja ääretön Bravais'n hila, eivätkä elektronit vuorovaikuta keskenään [8]. Hiloista puhutaan tarkemmin luvuissa 2.2 ja 2.2.1. Olennaista on, että aineen rakenne on jaksollinen, mistä seuraa, että myös potentiaalia voidaan pitää jaksollisena. Mallissa tarkastellaan elektronien aaltofunktioita yhdessä ulottuvuudessa.[2]

Jokaisen elektronin tulee toteuttaa Schrödingerin yhtälö

$$\frac{-\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + U(x)\psi(x) = E\psi(x), \quad (3.1)$$

missä \hbar on redusoitu Planckin vakio, m_e on elektronin massa, $U(x)$ kuvaa jaksollista potentiaalia ja E elektronin energiaa. Kuvassa 3.1 on esitetty eräs jaksollinen potentiaali.



Kuva 3.1. Blochin teoreeman kannalta on tärkeää, että potentiaali on jaksollinen, muodolla ei ole niinkään merkitystä.

Yleisesti tiedetään, että yhden elektronin tapauksessa Schrödingerin yhtälön ratkaisut ovat muotoa

$$\psi_k(x) = Ae^{i(kx-\omega t)} \pm Be^{i(kx-\omega t)}, \quad (3.2)$$

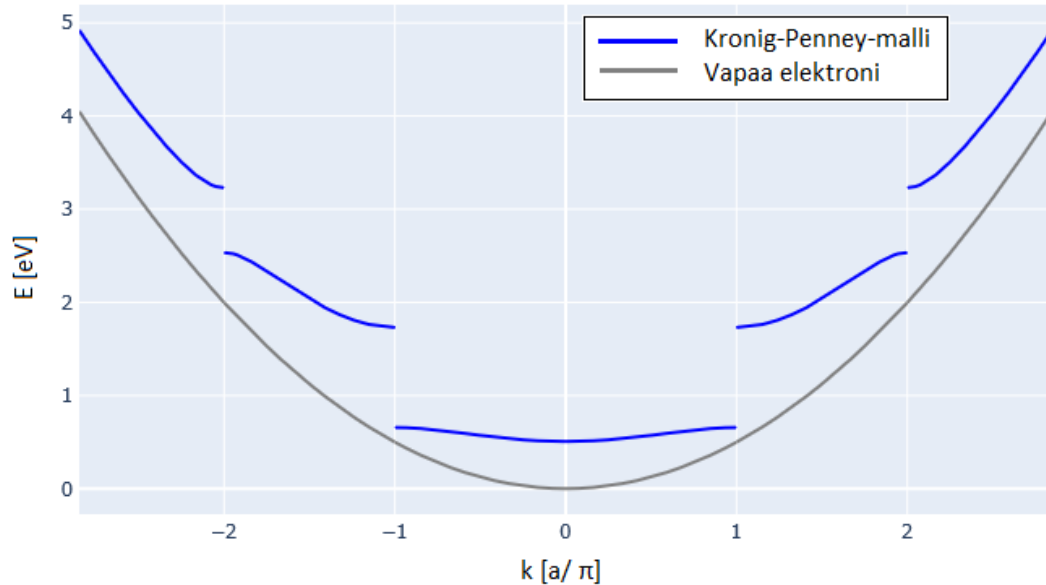
missä A ja B ovat kompleksilukuja, k on aaltoluku, x kuvaa elektronin paikkaa, ω on kulmataajuus ja t on aika.

Felix Bloch todisti, että potentiaalissa jaksollinen, ratkaisut ovat muotoa

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (3.3)$$

Ratkaisut ovat siis tasoaaltoja kerrottuna periodisen potentiaalifunktiolla $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(i\mathbf{r}\cdot\mathbf{T})$, missä T on potentiaalijakso, joka vastaa kaavan 2.2 translaatiovektoria. Yhdessä ulottuvuudessa teoreema saa muodon $\psi_k(x) = u_k(x)e^{ikx}$. [8]

Blochin teoreema kertoo siitä, että ainakin jollakin energian arvoilla elektroni voi edetä kiteessä vapaasti. Tulokseksi saadaankin tietyt jatkuvat energia-alueet eli energiavyöt. Niiden väliin jää kiellettyjä energia-alueita eli välivyöt. Välivyöt ilmenevät aaltoluvun arvoilla $k = \pm \frac{n\pi}{d}$, missä $n \in \mathbb{N}$ ja d on kiteitasojen välinen etäisyys. Kuvassa 3.2 on esitetty jaksollisessa potentiaalissa olevan elektronin energia verrattuna vapaan elektronin energiaan $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.



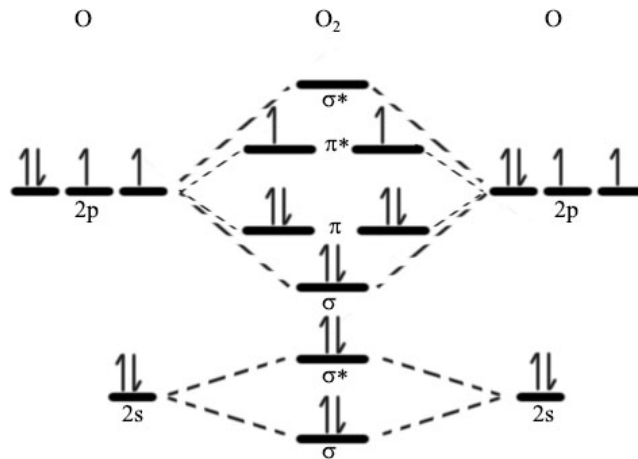
Kuva 3.2. Epäjatkuvuuskohtien ulkopuolella vapaan ja periodisessa potentiaalissa olevan elektronin kuvaajat ovat muodoltaan samankaltaiset. [14]

Epäjatkuvuuskohtien läheisyydessä jaksollisessa potentiaalissa olevan elektronin energian kuvaaja kaartuu voimakkaasti. Alimman energian vyö löytyy aaltoluvun arvoilta $k \in \left(-\frac{a}{\pi}, \frac{a}{\pi}\right)$, joka itseasiassa vastaa ensimmäistä Brillouinin vyöhykettä. Yleensä vyöt esitetäänkin siten, että ne siirretään tälle aaltoluku välille.

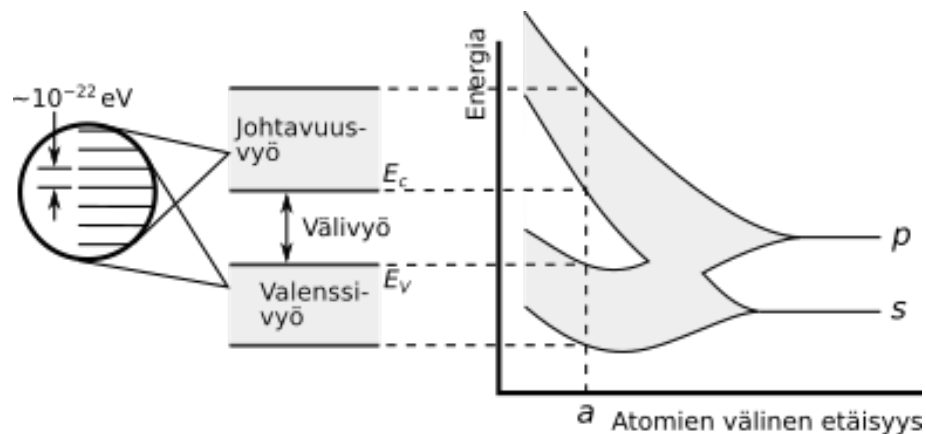
3.2 Tiukan sitoutumisen malli

Molekyyliorbitaaliteoria perustuu ajatukseen, että atomien liittyessä toisiinsa kovalenttisilla sidoksilla syntyvä molekyyliorbitaali voidaan esittää atomiorbitaalien lineaarikombinaationa. Vain uloimman kuoren elektronien katsotaan vaikuttavan orbitaalien syntyyn, sillä sisemmät elektronit ovat tiukasti sitoutuneet atomiin, mihin mallin nimikin viittaa. Tiukan sidoksen approksimaatiossa molekyyliorbitaalin käsite laajennetaan koskemaan kaikkia kiteen atomeja. Syntyvät orbitaalit voivat olla sitovia, hajottavia tai ei-sitovia riippuen aaltofunktioiden vaiheesta. Molekyyliorbitaaleja on yhtä monta kuin atomiorbitaaleja on yhteensä. Tämän seurauksena syntyy siis uusia energiatasoja kuvan 3.3 esimerkin mukaisesti. [13]

Kiteissä on paljon atomeja ja atomiorbitaalien lineaarikombinaatioina syntyykin paljon orbitaaleja. Tällöin energialtaan lähekkäin olevia orbitaaleja voidaan approksimoida energiaväillä diskreettien energiatasojen sijaan, kuten kuvassa 3.4 on tehty. [13]



Kuva 3.3. Happiatomien uloimman elektronikuoren atomiorbitaalit muodostavat sitovia ja hajottavia molekyyliorbitaaleja. Hajottavia orbitaaleja merkitään yläindeksillä *. Hajottavien orbitaalien energia on sitovia suurempi. [15]



Kuva 3.4. Vyöt muodostuvat lähekkäin olevista orbitaaleista. Energia-aukon leveys riippuu kyseessä olevasta atomista, sidostyyppistä ja kiderakenteesta. Kuva perustuu lähteeseen [16].

Tarkastellaan seuraavaksi tiukan sidoksen approksimaatiota matemaattisemmin. Jaetaan kideä kuvaava Hamiltonin operaattori kahteen osaan

$$H = H_{at} + V, \quad (3.4)$$

missä H_{at} vastaa yksittäisten atomien Hamiltonin operaattoreiden summaa ja V kuvaa atomien vuorovaikutuksesta aiheutuvaa häiriötä. [17]

Merkitään atomin l sijaintia kiteessä

$$\mathbf{r}_{jl} = \mathbf{T}_j + \mathbf{r}_l, \quad (3.5)$$

missä j viittaa hilapisteeseen, \mathbf{T}_j on yhtälön 2.2 mukainen translaatiovektori ja \mathbf{r}_l kuvaa atomin paikkaa alkeiskopissa yhtälön 2.3 mukaisesti.

Käytetään yksittäisen atomin l Schrödingerin yhtälölle merkintää

$$h_l \phi_{ml}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{jl}) = E_{ml} \phi_{ml}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{jl}), \quad (3.6)$$

missä h_l on atomia vastaava Hamiltonin operaattori, E_{ml} vastaa tilan m energiaa ja ϕ_{ml} on tilan aaltofunktio. Koko kidettä koskeva H_{at} voidaan siis kirjoittaa muodossa

$$H_{at} = \sum_{j,l} h_l \phi_{ml}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{jl}). \quad (3.7)$$

Aaltofunktioita $\phi_{ml\mathbf{k}}$ kutsutaan Blochin funktioiksi, sillä kiteen symmetrian takia ne täyttävät Blochin ehdon 3.3 ja ovat muotoa

$$\phi_{ml\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{r}_{jl} \cdot \mathbf{k}} \phi_{ml}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{jl}), \quad (3.8)$$

missä N on hilapisteiden j lukumäärä ja kerroin $\frac{1}{\sqrt{N}}$ seuraa summan normeerauksesta. Mallin kannalta on olennaista, että eri atomeihin lokalisoituneet Blochin funktiot ovat ortonormaaleja eli

$$\int \phi_{m'l'\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \phi_{ml\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{jl}) d\mathbf{r} = \begin{cases} 1, & \text{jos } l' = l \text{ ja } \mathbf{T}_j = 0 \\ 0 & \text{muuten,} \end{cases} \quad (3.9)$$

missä yläindeksiä käytetään erottamaan eri atomit toisistaan. Aaltofunktiot voidaan muuttaa ortonormaaliin muotoon esimerkiksi käyttämällä Löwdinin menetelmää [18].

Kiteen Hamiltonin operaattoria H vastaavat aaltofunktiot saadaan Blochin funktioiden 3.8 summana

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{m,l} c_{ml} \phi_{ml\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{jl}). \quad (3.10)$$

Variaatiolaskennan Rayleighin-Ritzin menetelmän mukaisesti sopivimmat aaltofunktiot $\psi_{\mathbf{k}}$ saadaan minimoimalla kertoimia c_{ml} [19]. Tällöin päädytään lopulta yhtälöön

$$\sum_{m,l} c_{m'l'}(\mathbf{k})(H_{ml,m'l'} - \delta_{mm'} \delta_{ll'} E_{\mathbf{k}}) = 0, \quad (3.11)$$

missä Hamiltonin matriisielementit saadaan yhtälöstä

$$H_{ml,m'l'} = \langle \phi_{ml\mathbf{k}} | H | \phi_{m'l'\mathbf{k}} \rangle, \quad (3.12)$$

joka on esitetty käyttäen Diracin merkintätapaa[13]

Kun sijoitetaan Blochin funktioiden lauseke 3.8 yhtälöön 3.12, saadaan matriisielementeille lauseke

$$\begin{aligned} H_{ml,m'l'}(\mathbf{k}) &= \sum_j^N \sum_{j'}^N \frac{e^{i(\mathbf{r}_{j'l'} - \mathbf{r}_{jl}) \cdot \mathbf{k}}}{N} \langle \phi_{ml}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{jl}) | H | \phi_{m'l'}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{j'l'}) \rangle \\ &= \sum_j^N e^{i(\mathbf{T}_j \mathbf{r}_{l'} - \mathbf{r}_l) \cdot \mathbf{k}} \langle \phi_{ml}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{jl}) | H | \phi_{m'l'}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{j'l'}) \rangle. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Yhtälölle 3.11 on olemassa ei-triviaaleja ratkaisuja, kun determinantti on nolla

$$|\mathbf{H} - E(\mathbf{k})\mathbf{I}| = 0, \quad (3.14)$$

missä matriisi \mathbf{H} koostuu elementeistä $H_{ml,m'l'}$ ja \mathbf{I} on yksikkö matriisi.

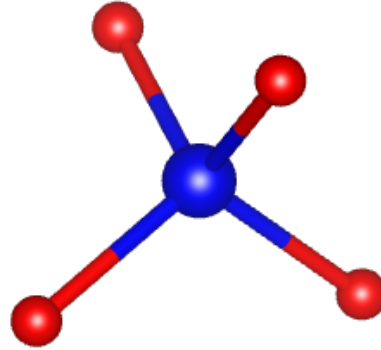
3.3 Galliumarsenidin kaistarakenteen mallintaminen tiukan sidoksen mallilla

Tässä osiossa esitellään edellisessä luvussa esiteltyyn tiukan sidoksen approksimaatioon perustuva mallinnus. Tämän avulla lasketaan GaAs-puolijohteen kaistarakenne. Ensin käydään läpi mallinnuksen teoriataustaa sekä esitellään laskennassa käytetyt arvot. Lopuksi tarkastellaan mallin käyttökelpoisuutta ja verrataan sitä muihin yleisesti käytettyihin malleihin. Laskentaan käytetty koodi löytyy liitteestä A.

Galliumarsenidin kannassa on kaksi atomia [12]. Merkitään galliumia kirjaimella c (kationi, engl. cation) ja arsenidia kirjaimella a (anioni, engl. anion). Luvussa 3.2 esitetty indeksi l vastaa siis näitä atomeja.

Tiukan sidoksen approksimaatiossa huomioidaan vain uloimman elektronikuoren vaikutus orbitaalien muodostumiseen. Galliumin elektronikonfiguraatio on $[Ar]3d^{10}4s^24p^1$ ja arsenidin $[Ar]3d^{10}4s^24p^3$, missä Ar tarkoittaa argonia [13]. Mallissa huomioidaan siis vain neljännen kuoren s - ja p -orbitaalien elektronien vuorovaikutus. Käytetään näistä orbitaaleista merkintöjä s , p_x , p_y ja p_z . Edelleen merkintä sa viittaa galliumin s -orbitaaliin.

Tiukan sidoksen approksimaatiossa oletettiin kiteen aaltofunktioiden muodostuvan summana kaikista kiteen atomeista lausekkeen 3.10 mukaisesti. Mallinnuksessa on kuitenkin päätetty huomioida vain atomin itsensä lisäksi vain lähimmät naapurit. Galliumarsenidin tapauksessa jokaista atomia ympäröi neljä toisen tyyppin atomia säännöllisen tetraedrin muodossa, kuten kuvassa 3.5 on esitetty. Mallinnuksessa indeksi j saa siis arvot 1, 2, 3, 4 ja 5. [12]



Kuva 3.5. Atomin lähimmät naapuriatomit ovat sijoittuneet säännöllisen tetraedrin muotoon. [10]

Luvussa 2.2 esiteltiin tavallisimmat kiderakenteet. Galliumarsenidilla on sinkkivälkerakenne. Tästä seuraa, että alkeiskopissa gallium-atomien paikat ovat (000) , $(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ ja arsenidi-atomien $(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4})$, $(\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4})$ ja $(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4})$ [8]. Mallinnuksessa kulloinkin käsiteltävän atomin on ajateltu sijaitsevan kohdassa (000) , jolloin sen lähimmät naapurit sijaitsevat kohdissa

$$d_1 = \frac{a}{4}(1, 1, 1), \quad (3.15)$$

$$d_2 = \frac{a}{4}(1, -1, -1), \quad (3.16)$$

$$d_3 = \frac{a}{4}(-1, 1, -1) \quad (3.17)$$

ja

$$d_4 = \frac{a}{4}(-1, -1, 1). \quad (3.18)$$

Tällöin yhtälön 3.13 eksponenttiosa, joka johtuu eri pisteissä sijaitsevien atomien vaihe-

eroista, voidaan esittää vaihe-erotermin g_α avulla. Koska mallinnuksessa huomioidaan neljä naapurua ja itsensä kanssa atomilla ei ole vaihe-eroa, vaihe-erotermejä on neljä ja summassa on neljä termiä

$$g_1 = \frac{1}{4}(e^{i(\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{k})} + e^{i(\mathbf{d}_2 \cdot \mathbf{k})} + e^{i(\mathbf{d}_3 \cdot \mathbf{k})} + e^{i(\mathbf{d}_4 \cdot \mathbf{k})}), \quad (3.19)$$

$$g_2 = \frac{1}{4}(e^{i(\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{k})} + e^{i(\mathbf{d}_2 \cdot \mathbf{k})} - e^{i(\mathbf{d}_3 \cdot \mathbf{k})} - e^{i(\mathbf{d}_4 \cdot \mathbf{k})}), \quad (3.20)$$

$$g_3 = \frac{1}{4}(e^{i(\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{k})} - e^{i(\mathbf{d}_2 \cdot \mathbf{k})} + e^{i(\mathbf{d}_3 \cdot \mathbf{k})} - e^{i(\mathbf{d}_4 \cdot \mathbf{k})}), \quad (3.21)$$

ja

$$g_4 = \frac{1}{4}(e^{i(\mathbf{d}_1 \cdot \mathbf{k})}e^{i(\mathbf{d}_2 \cdot \mathbf{k})} - e^{i(\mathbf{d}_3 \cdot \mathbf{k})} + e^{i(\mathbf{d}_4 \cdot \mathbf{k})}). \quad (3.22)$$

Kun tarkastellaan vain ensimmäisessä Brillouin vyöhykkeessä sijaitsevia aaltovektoreita, voidaan aaltovektori kirjoittaa $\mathbf{k} = \frac{2\pi i}{a}(k_1, k_2, k_3)$. Tällöin vaihe-erot voidaan kirjoittaa

$$g_1 = \cos\left(\frac{\pi k_1}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi k_2}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi k_3}{2}\right) - i \sin\left(\frac{\pi k_1}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi k_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi k_3}{2}\right), \quad (3.23)$$

$$g_2 = -\cos\left(\frac{\pi k_1}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi k_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi k_3}{2}\right) + i \sin\left(\frac{\pi k_1}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi k_2}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi k_3}{2}\right), \quad (3.24)$$

$$g_3 = -\sin\left(\frac{\pi k_1}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi k_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi k_3}{2}\right) + i \cos\left(\frac{\pi k_1}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi k_2}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi k_3}{2}\right), \quad (3.25)$$

ja

$$g_4 = -\sin\left(\frac{\pi k_1}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi k_2}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi k_3}{2}\right) + i \cos\left(\frac{\pi k_1}{2}\right) \cos\left(\frac{\pi k_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi k_3}{2}\right). \quad (3.26)$$

Käytetään orbitaalien energioille merkintää

$$\langle \phi_{ml} | H | \phi_{ml} \rangle = E(ml) \quad (3.27)$$

ja merkitään atomien vuorovaikutuksesta johtuvia häiriötermejä

$$\langle \phi_{ml} | H | \phi_{m'l'} \rangle = V(ml, m'l'), \quad (3.28)$$

missä $m \neq m'$ ja $l \neq l'$. Kiteen symmetrian takia vuorovaikutustermit atomin s - ja p -

orbitaalien, sekä eri p -orbitaalien välillä on nolla. [17]

Yllämainittuja approksimaatioita ja merkintöjä soveltaen on saatu galliumarsenidin Hamiltonin matriisille taulukon 3.1 mukainen esitys. Matriisissa toisiaan vastaavat vuorovaikutustermit on korvattu samalla merkinnällä ja eri p -orbitaaleihin on viitattu orbitaalin alaindeksillä merkinnän lyhentämiseksi.

Taulukko 3.1. Taulukko kuvaa galliumarsenidikiteen Hamiltonin matriisia.

ml	sa	sc	$p_x a$	$p_y a$	$p_z a$	$p_x c$	$p_y c$	$p_z c$
sa	$E(sa)$	$V(s,s)g_0$	0	0	0	$V(sa,pc)g_1$	$V(sa,pc)g_2$	$V(sa,pc)g_3$
sc	$V(s,s)g_0^*$	$E(sc)$	$-V(pa,sc)g_1^*$	$-V(pa,sc)g_2^*$	$-V(pa,sc)g_3^*$	0	0	0
$p_x a$	0	$-V(pa,sc)g_1$	$E(pa)$	0	0	$V(x,x)g_0$	$V(x,y)g_3$	$V(x,y)g_2$
$p_y a$	0	$-V(pa,sc)g_2$	0	$E(pa)$	0	$V(x,y)g_3$	$V(x,x)g_0$	$V(x,y)g_1$
$p_z a$	0	$-V(pa,sc)g_3$	0	0	$E(pa)$	$V(x,y)g_2$	$V(x,y)g_1$	$V(x,x)g_0$
$p_x c$	$V(sa,pc)g_1^*$	0	$V(x,x)g_0^*$	$V(x,y)g_3^*$	$V(x,y)g_2^*$	$E(pc)$	0	0
$p_y c$	$V(sa,pc)g_2^*$	0	$V(x,y)g_3^*$	$V(x,x)g_0^*$	$V(x,y)g_1^*$	0	$E(pc)$	0
$p_z c$	$V(sa,pc)g_3^*$	0	$V(x,y)g_2^*$	$V(x,y)g_1^*$	$V(x,x)g_0^*$	0	0	$E(pc)$

Matriisin rivien ja sarakkeiden määrä saadaan kertomalla kannan atomien määrä huomioitujen orbitaalien määrällä. Tämän mallinnuksen tapauksessa rivien määrä on $2 \times 4 = 8$. Huomioitujen naapuriatomien määrällä ei ole merkitystä. Rivien lukumäärä vastaa mallinnuksessa saatavien vöiden lukumäärää. Galliumarsenidin kaistarakenne saadaan ratkaisemalla energiat eli ominaisarvot yhtälöstä 3.14.

Matriisielementtien laskemiseen on olemassa useita eri tapoja. Eräs hyvin käytetty on Slaterin ja Kosterin esittelemä integroimismenetelmä[20]. Tässä mallinnuksessa on kuitenkin päätetty käyttää empiirisin menetelmin saatuja arvoja, jotka on esitetty taulukossa 3.2 [17]. Empiirisen menetelmän tarkoitus on päästä mahdollisimman pienellä määrällä matriisielementtejä hyviin tuloksiin. [17].

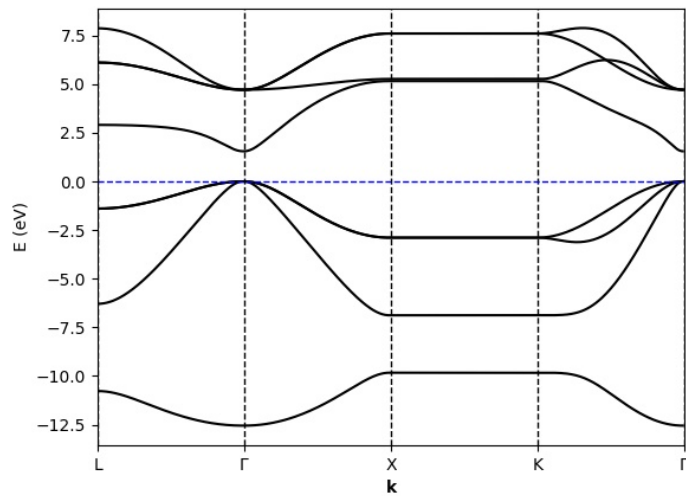
Taulukko 3.2. Taulukko kuvaa galliumarsenidikiteen Hamiltonin matriisia.

$E(sa)$	$E(pa)$	$E(sc)$	$E(pc)$	$V(ss)$	$V(xx)$	$V(xy)$	$V(sa,pc)$	$V(pa,sc)$
-8.3431	1.0414	-2.6569	3.6686	-6.4513	1.9546	5.0779	4.4800	5.7839

Hilavakiona on käytetty arvoa 5.65315 Å [21].

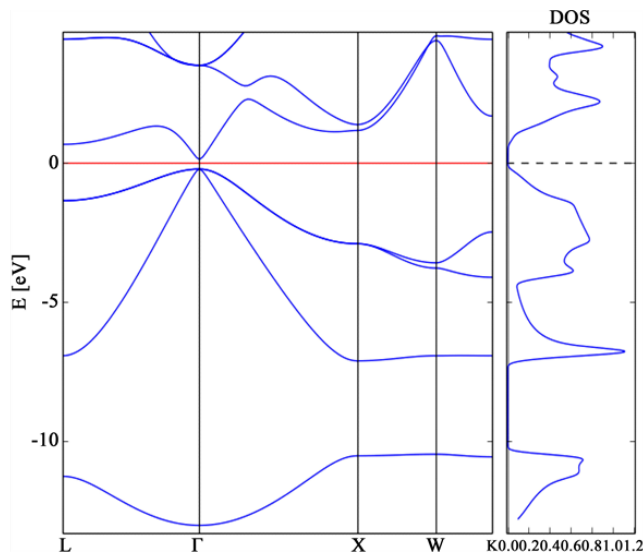
3.4 Tulokset ja vertailu

Lämpötilassa $T = 300$ K galliumarsenidin energia-aukon suuruus on 1,441 eV taulukokirjan mukaan [21]. Mallinnuksessa arvoksi saatiin 1,550 eV. Kuvassa 3.6 on esitetty tiukan sidoksen malliin perustuva kaistarakennekuvaaja.



Kuva 3.6. Galliumarsenidilla on suora-aukkorakenne. Fermitaso sijaitsee sinisen katkoviivan yläpuolella.

Saatua kaistarakennetta voidaan verrata kuvaajaan 3.7, joka on tuotettu tiheysfunktioaaliteoriaan (engl. density functional theory, DFT) perustuvalla mallilla [22].



Kuva 3.7. Tiheysfunktioaaliteorialla saadaan laskettua kaistarakenne tarkasti. Oikealla on kuvattu energiaa vastaavat elektronitiheydet. [22]

Kuvia vertaillessa tulee huomioida hieman eroavat symmetriapisteeet, joissa kaistarakennetta on kuvattu. Kuitenkin voidaan havaita, että energiavöiden rakenne on hyvin samanlainen etenkin alimpien vöiden osalta. Molemmissa kuvaajissa ilmenee hyvin galliumarsenidin suora aukkorakenne, mikä tekee galliumarsenidista erittäin käyttökelpoisen puolijohteen, kuten luvussa 2.1 on kuvattu. Ylempiä johtavuusvöitä voitaisiin mallintaa käyttämällä esimerkiksi periodisen potentiaalinn approksimaatiota [12]. Myöskin huomioitavien naapuriatomien määrän lisääminen parantaisi ylempien vöiden muotoa [17].

Tiukan sidoksen mallia voidaan käyttää yhdessä jonkin tarkemman mallin kanssa interpoloimaan arvoja symmetriapisteen välissä [20]. Yksinkertaisuutensa vuoksi malli on erityisen käyttökelpoinen tapauksissa, joissa halutaan kuvata suuria kiteitä, sillä malli ei vaadi suurta laskentatehoa. Tiukan sidoksen mallia ei kuitenakaan voida yksinään käyttää ennustamaan kiteen kaistarakennetta, vaan se tarvitsee aina tuekseen toisen mallin tai empiirisiin menetelmin saatuja arvoja.

4. YHTEENVETO

Yhdistepuolijohteet toimivat perustana monille nykyisille elektronisille laitteille etenkin optoelektronikassa. Yhdistepuolijohteet ovat alkuainepuolijohteita tehokkaampia suoran kaistarakenteensa takia. Galliumarsenidi on yleisimmin käytettyjä yhdistepuolijohteita juuri tämän ominaisuutensa ansioista. Galliumarsenidipuolijohteisiin liittyy kuitenkin myös paljon haasteita muun muassa materiaalin valmistusmenetelmien ja -kustannusten takia.

Työssä mallinnettiin galliumarsenidin kaistarakennetta tiukan sidoksen mallilla. Mallinnuksesta voidaan todeta, että yksinkertaisuudesta huolimatta tiukan sidoksen approksimaatio kuvaa puolijohteiden rakennetta hyvin. Semiempiiristen lähtöarvojen avulla on päästy hyviin tuloksiin. Energia-aukoksi saatiin 1,550 eV, mikä on melko lähellä kokeellista arvoa 1,441 eV. Kaistarakennekuvaaja vastasi melko hyvin tiheysfunktionaliteettiteorialla saatuja arvoja, etenkin valenssivyön muodon osalta. Mallian voidaan pitää onnistuneena etenkin sen takia, että siinä ilmenee galliumarsenidin suora aukkorakenne.

Mallia voitaisiin edelleen kehittää lisäämällä parametrejä ja sovittamalla nykyisiä vastaamaan paremmin kokeellisia arvoja. Mallin vahvuutena onkin sen muokattavuus. Tiukan sidoksen malliin voidaan helposti lisätä termejä, joilla huomioidaan yksinkertaisessa mallissa sivuutettuja vuorovaikutuksia. Esimerkiksi mallissa voitaisiin huomioida epäpuhtausatomien vaikutuksia. Mallia olisi myös mielenkiintoista testata epäsuora-aukkoisilla puolijohteilla, kuten piillä. Tällöin voitaisiin tarkastella, vaatiiko malli lisää termejä epäsuoran aukon mallintamiseen.

LÄHTEET

- [1] Morris, P. *History of the World Semiconductor Industry*. Peter Peregrinus Ltd., 1990, pp. 12–15.
- [2] Tipler, P. A. and Llewellyn, R. A. *Modern physics*. W. H. Freeman and Company, 2008, pp. 315–466.
- [3] Kuiper, P. *Comparison of the electronic band structures of metals, semiconductors and insulators*. 2007. URL: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Isolator-metal.svg> (viitattu 23.04.2021).
- [4] Kasap, S. and Capper, P. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer International Publishing, 2017, pp. 19–77.
- [5] Blundell, K. M. and Blundell, S. J. *Concepts in Thermal Physics*. Oxford University Press, 2009, pp. 325–336.
- [6] Pankove, J. I. *Optical Processes in Semiconductors*. LISAA SIVUT. Dover, 1975.
- [7] Schäffer, J. J. *Linear Algebra*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2015, pp. 77–83.
- [8] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley Sons, Inc., 1986, pp. 10–205.
- [9] Klingshirn, C. *Semiconductor Optics*. LISAA SIVUT. Springer, 2007.
- [10] Momma, K. and Izumi, F. *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*. J. Appl. Crystallogr. 2011.
- [11] Hydrargyrum. *Bragg diffraction 2*. 2011. URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bragg_diffraction_2.svg (viitattu 12.05.2021).
- [12] Y.Yu, P. and Cardona, M. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. Springer, 2010, pp. 18–96.
- [13] Atkins, P. and Friedman, R. *Molecular quantum mechanics*. Oxford University Press, 2011, pp. 258–292.
- [14] Mejia, D. ja Klimeck, G. *Periodic Potential Lab - Kronig Penney Model - New Interactive Version*. 2019. URL: <https://nanohub.org/resources/kronigpenneylab>.
- [15] TCReuter. *O2 Molecular Diagram CR*. 2016. URL: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:O2MolecularDiagramCR.jpg> (viitattu 05.03.2021).
- [16] Chetvorno. *Solid state electronic band structure*. 2017. URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Solid_state_electronic_band_structure.svg (viitattu 05.03.2021).

- [17] Vogl, P., Hjalmarson, H. P. and Dow, J. D. A Semi-empirical tight-binding theory of the electronic structure of semiconductors. *The Journal of physics and chemistry of solids* 44.5 (1983), pp. 365–378.
- [18] Löwdin, P.-O. On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals. *The Journal of chemical physics* 18.3 (1950), pp. 365–375.
- [19] Griffiths, D. J. and Schroeter, D. F. *Introduction to quantum mechanics*. Cambridge University Press, 2018, pp. 417–439.
- [20] Slater, J. and Koster, G. Simplified LCAO method for the periodic potential problem. *Physical review* 94.6 (1954), pp. 1498–1524.
- [21] J. R. Rumble, ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics (Internet Version 2020)*. CRC Press/Taylor & Francis, 2020.
- [22] Owolabi, J. A., Onimisi, M. Y., Abdu, S. G. and Olowomofe, G. O. Determination of Band Structure of Gallium-Arsenide and Aluminium-Arsenide Using Density Functional Theory. *Computational chemistry (Irvine, Calif.)* 4.3 (2016), pp. 73–82.

LIITE A: TIUKAN SIDOKSEN MALLI

```

1  """
2  Veera Kaatrasalo
3  veera.kaatrasalo@tuni.fi
4  2021
5
6  Simple TB-approximation based calculation for GaAs band structure.
7
8  """
9  import matplotlib.pyplot as plt
10 import numpy as np
11 from math import sin, cos, pi
12
13 # lattice constant at T=300K according to CRC Handbook of Chemistry
14 # and Physics. (1978), (Å)
15 a = 5.65315
16
17 # zincblende structure, neighbour atoms at 4 corners of tetrahedron
18 t1 = a/4*np.array([1,1,1])
19 t2 = a/4*np.array([1,-1,-1])
20 t3 = a/4*np.array([-1,1,-1])
21 t4 = a/4*np.array([-1,-1,1])
22 tau=np.array([t1,t2,t3,t4])
23
24
25 def phase_difference(k):
26     """
27     Calculates phase differences between electrons on different
28     orbitals.
29     :param k: wavevector
30     :return: phase differences
31     """
32     # s-s g0
33     # s-p_x g1
34     # s-p_y g2
35     # s-p_z g3
36
37     kx = k[0]*pi/2
38     ky = k[1]*pi/2
39     kz = k[2]*pi/2
40     g0 = cos(kx)*cos(ky)*cos(kz)-1j*sin(kx)*sin(ky)*sin(kz)
41     g1 = -cos(kx)*sin(ky)*sin(kz)+1j*sin(kx)*cos(ky)*cos(kz)
42     g2 = -sin(kx)*cos(ky)*sin(kz)+1j*cos(kx)*sin(ky)*cos(kz)
43     g3 = -sin(kx)*sin(ky)*cos(kz)+1j*cos(kx)*cos(ky)*sin(kz)
44
45     return g0, g1, g2, g3
46
47 def hamiltonian(k):
48     """
49     First version of Hamiltonian.
50     Values for energy according to TIGHT-BINDING CALCULATIONS OF THE
51     VALENCE
52     BANDS OP DIAMOND AND ZINCBLLENDE CRYSTALS
53     by Chadi, D.J.Cohen, Marvin L (1974)
54     :param k: wavevector
55     :return: hamiltonian matrice
56     """

```



```

57     Es0 = -6.01
58     Es1 = -4.79
59     Ep0 = 0.19
60     Ep1 = 4.59
61     Vss = -7.00
62     Vs0p = 7.28
63     Vs1p = 3.70
64     Vxx = 0.93
65     Vxy = 4.72
66
67     g0,g1,g2,g3=phase_difference(k)
68     g00 = np.conjugate(g0)
69     g11 = np.conjugate(g1)
70     g22 = np.conjugate(g2)
71     g33 = np.conjugate(g3)
72
73     r1 = np.array([Es0, Vss*g0, 0, 0, 0, Vs0p*g1, Vs0p*g2, Vs0p*g3])
74     r2 = np.array([Vss*g00, Es1, -Vs1p*g11, -Vs1p*g22, -Vs1p*g33, 0,
0, 0])
75     r3 = np.array([0, -Vs1p*g1, Ep0, 0, 0, Vxx*g0, Vxy*g3, Vxy*g1])
76     r4 = np.array([0, -Vs1p*g2, 0, Ep0, 0, Vxy*g3, Vxx*g0, Vxy*g1])
77     r5 = np.array([0, -Vs1p*g3, 0, 0, Ep0, Vxy*g1, Vxy*g2, Vxx*g0])
78     r6 = np.array([Vs0p*g11, 0, Vxx*g00, Vxy*g33, Vxy*g11, Ep1, 0, 0
])
79     r7 = np.array([Vs0p*g22, 0, Vxy*g33, Vxx*g00, Vxy*g22, 0, Ep1, 0
])
80     r8 = np.array([Vs0p*g33, 0, Vxy*g11, Vxy*g11, Vxx*g00, 0, 0, Ep1
])
81     H=np.array([r1,r2,r3,r4,r5,r6,r7,r8])
82
83     return H
84
85
86 def hamiltonian2(k):
87     """
88     Second version of Hamiltonian.
89     Values for energy according to A SEMI-EMPIRICAL TIGHT-BINDING
90     THEORY OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF SEMICONDUCTORS
91     by P. VOGL, HAROLD P. HJALMARSONS and JOHN D. DOW (1981)
92     :param k: wavevector
93     :return: hamiltonian matrixe
94     """
95     Esa = -8.3431
96     Epa = 1.0414
97     Esc= -2.6569
98     Epc = 3.6686
99     Vss= -6.4513
100    Vxx = 1.9546
101    Vxy = 5.0779
102    Vsapc = 4.4800
103    Vpasc = 5.7839
104
105
106    # phase differences
107    g0, g1, g2, g3 = phase_difference(k)
108    g0S = np.conjugate(g0)
109    g1S = np.conjugate(g1)
110    g2S = np.conjugate(g2)

```

```

111     g3S = np.conjugate(g3)
112
113     # rows for hamiltonian
114     r1 = np.array([Esa, Vss*g0, 0, 0, 0, Vsapc*g1, Vsapc*g2, Vsapc*g3
115 ])
116     r2 = np.array([Vss*g0S, Esc, -Vpasc*g1S, -Vpasc*g2S, -Vpasc*g3S,
117 0, 0, 0])
118     r3 = np.array([0, -Vpasc*g1, Epa, 0, 0, Vxx*g0, Vxy*g3, Vxy*g2])
119     r4 = np.array([0, -Vpasc*g2, 0, Epa, 0, Vxy*g3, Vxx*g0, Vxy*g1])
120     r5 = np.array([0, -Vpasc*g3, 0, 0, Epa, Vxy*g2, Vxy*g1, Vxx*g0])
121     r6 = np.array([Vsapc*g1S, 0, Vxx*g0S, Vxy*g3S, Vxy*g2S, Epc, 0, 0
122 ])
123     r7 = np.array([Vsapc*g2S, 0, Vxy*g3S, Vxx*g0S, Vxy*g1S, 0, Epc, 0
124 ])
125     r8 = np.array([Vsapc*g3S, 0, Vxy*g2S, Vxy*g1S, Vxx*g0S, 0, 0, Epc
126 ])
127
128     H=np.array([r1,r2,r3,r4,r5,r6,r7,r8])
129
130     return H
131
132 def solve_eigs(H):
133     """
134     Solves energies from Hamiltonian as eigenvalues.
135     :param H: hamiltonian
136     :return: eigen values ie. energies
137     """
138     eigs=np.linalg.eigvals(H)
139     return eigs
140
141 def energy_plot(N,E, bands=0):
142     """
143     Plots band structure.
144     :param N: vector of points for x-axis
145     :param E: vector of energies
146     :param bands: optional, used to choose certain bands to be
147     plotted
148     :return: -
149     """
150     xx = np.linspace(0, N-1, N)
151     r,c = E.shape
152     if bands==0:
153         for i in range(c):
154             plt.plot(xx,E[:,i], 'k')
155     else:
156         for band in bands:
157             plt.plot(xx,E[:,band], 'k')
158
159 def axis_plot(points,N):
160     """
161     Plots symmetry points.
162     :param points: symmetry points which are used.
163     :param N: vector defining x-axis
164     :return: -

```

```

163     """
164     point_names = []
165     loc = []
166     for i in range(len(points)):
167         if (points[i] == [0, 0, 0]):
168             point_names.append( r"$\Gamma$" )
169         elif (points[i] == [1, 0, 0]):
170             point_names.append( 'X' )
171         elif (points[i] == [1, 1, 0]):
172             point_names.append( 'K' )
173         elif (points[i] == [0.5, 0.5, 0.5]):
174             point_names.append( 'L' )
175         else:
176             # not a symmetry point
177             point_names.append( 'NS' )
178     plt.axvline(x=i*N, color='k', linestyle='dashed', linewidth='
1')
179     loc.append(N*i)
180     plt.xticks(loc, point_names)
181     plt.xlim((loc[0],loc[-1]))
182
183
184 def wavevect(N,points):
185     """
186     Creates wavevector according to given (symmetry) points.
187     :param N: Number of points to be created between two points
188     :param points: symmetry points
189     :return: wavevector
190     """
191     x = []
192     y = []
193     z = []
194     for i in range(len(points)-1):
195         p1 = points[i]
196         p2 = points[i+1]
197         x = np.concatenate((x, np.linspace(p1[0],p2[0],N)))
198         y = np.concatenate((y, np.linspace(p1[1], p2[1], N)))
199         z = np.concatenate((z, np.linspace(p1[2], p2[2], N)))
200     x = np.array(x)
201     y = np.array(y)
202     z = np.array(z)
203     return np.array([x,y,z])
204
205
206 def calculate_gap():
207     """
208     Uses the picture to determine energy gap between two chosen
209     points.
210     Prints the result.
211     :return: -
212     """
213     print("Calculate energy gap by choosing two points in the figure
214     .")
215     points=plt.ginput(n=2)
216     gap = np.abs(points[0][1]-points[1][1])
217     print("Energy gap between points is: {:.2f}eV \n".format(gap))

```

```

218
219 def main():
220     # Defining symmetry points
221     # Delta: (0,0,0)->(1,0,0)
222     # Sigma: (0,0,0)->(1,1,0)
223     # Alfa: (0,0,0)->(1,1,1)
224     pT = [0,0,0]
225     pX = [1,0,0]
226     pK = [1,1,0]
227     pL = [0.5,0.5,0.5]
228
229     # CHANGE AS YOU LIKE to make the plot from certain symmetry
points
230     points = [pL,pT,pX,pK,pT]
231
232     # number of poits to be created between two symmetry points
233     N = 100
234     # create wavevector
235     k = wavevect(N, points)
236
237     N2=len(k[0])
238     # initialize
239     eigs = np.zeros((N2,8))
240     # create Hamiltonian and solve bands
241     for i in range(N2):
242         #H = hamiltonian(k[:,i]) # change to use
243         H = hamiltonian2(k[:,i]) # change to use
244         eigs[i] = np.sort(np.real(solve_eigs(H)))
245
246
247     # PLOT ALL BANDS OR JUST CERTAIN ONES (0--7)
248     energy_plot(N2, eigs) # change to use
249     bands=[2,3]
250     #energy_plot(N2, eigs,bands) # change to use
251
252     # plots symmetry points to x-axis
253     axis_plot(points, N)
254
255     #plt.title("Band structure for GaAs")
256     #plt.title("Galliumarsenidin kaistarakenne")
257     # plot fermi level with blue
258     plt.axhline(y=0, color='b', linestyle='dashed', linewidth='1')
259     plt.xlabel('k', fontweight='bold')
260     plt.ylabel('E (eV)')
261     calculate_gap()
262     #minimi 2 ja 3 valissa
263     bg_000=np.min(np.abs(eigs[:, 4]-eigs[:,3]))
264     print("The gap at {} is about {}eV.".format([0,0,0],bg_000))
265     #plt.savefig('GaAs_model.jpg')
266     plt.show()
267
268 if __name__ == '__main__':
269     main()
270
271

```