

# Ηλεκτρονικές και Οπτικές Ιδιότητες

## Υπερδομών Si/Ge

Ι.Α. Παπαδόγγονας



29/09/1996

Διδακτορική Διατριβή  
που υποβλήθηκε στο Φυσικό Τμήμα  
του Πανεπιστημίου Κρήτης

Φυσικό Τμήμα, Πανεπιστήμιο Κρήτης

71003, Ηράκλειο

Σεπτέμβριος, 1996

REF-300  
ND=8744

# Electronic and Optical Properties of Si/Ge Superlattices

I.A. Papadogonas

A thesis presented for the degree  
of Doctor of Philosophy  
at the University of Crete

Department of Physics, University of Crete

71003, Heraklion, Greece

September, 1996

---

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

---

Η διατριβή αυτή είναι βασισμένη σε εργασία που έγινε στο διάστημα μεταξύ Μαρτίου 1993 και Σεπτεμβρίου 1996 στο Πανεπιστήμιο Κρήτης και υποστηρίχτηκε από υποτροφίες του Υπουργείου Παιδείας της Ελλάδας και του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας (ΕΚΕΚ) και εν μέρει από τα προγράμματα ECUS 007-9825 και ESPRIT-7128 της Ευρωπαϊκής Κοινότητας.

Την εποπτεία της διατριβής είχαν ο Δρ. Α. Ανδριώτης και ο καθηγητής Ε. Οικονόμου τους οποίους ευχαριστώ θερμά για την ενθάρρυνση και καθοδήγησή τους. Ευχαριστώ επίσης τον Γ. Στρατόπουλο για τη γενικότερη βοήθειά του στη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών στην Κρήτη. Ιδιαίτερα, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την πλήρη και καθοριστική συμπαράστασή της σ' όλη τη διάρκεια αυτής της προσπάθειάς μου.

# Ηλεκτρονικές και Οπτικές Ιδιότητες Υπερδομών Si/Ge

Ι.Α. Παπαδόγγονας  
Διδακτορική Διατριβή, 1996

## Περίληψη

Στόχος της διατριβής είναι η μελέτη της ηλεκτρονικής δομής και των οπτικών ιδιοτήτων παραμορφωμένων υπερδομών (ΥΔ) Si/Ge. Η ηλεκτρονική δομή εξετάζεται με τη μέθοδο Ισχυρής Δέσμευσης στην οποία ενσωματώνεται η περιγραφή της παραμόρφωσης ώστε να υπάρχει συμφωνία με πειραματικά αποτελέσματα για τα δυναμικά παραμόρφωσης των κρυσταλλικών υλικών Si και Ge. Με την Προσέγγιση Σύμφωνου Δυναμικού υπολογίζεται η διηλεκτρική συνάρτηση κραμάτων Si/Ge. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης ηλεκτρονικής δομής των ΥΔ η πύκνωση των ζωνών δημιουργεί νέες οπτικές μεταβάσεις σε ενέργειες μικρότερες από 1.0 eV. Κάτω από κατάλληλες συνθήκες παραμόρφωσης οι ΥΔ  $\text{Si}_n\text{Ge}_m$  με  $n + m = 10$  εμφανίζουν ευθύ κάσμα. Η διάχυση των ατόμων στη διεπιφάνεια των ΥΔ με ευθύ κάσμα δημιουργεί αταξία η οποία αίρει τη διατήρηση της κρυσταλλικής ορμής κατά της οπτικές μεταβάσεις και προκαλεί α) τη διεύρυνση του ενεργειακού κάσματος β) τη μεταβολή της συναρτησιακής συμπεριφοράς του συντελεστή απορρόφησης και γ) τη δραστική μείωση του σθένους των οπτικών μεταβάσεων.

# Electronic and Optical Properties of Si/Ge Superlattices

I.A. Papadogonas  
Ph.D Thesis, 1996

## Abstract

The purpose of this thesis is the study of electronic structure and optical properties of strained Si/Ge superlattices (SLs). The electronic structure is studied with the Tight Binding method and the description of strain is incorporated in order to obtain good agreement with experimental results for deformation potentials of bulk Si and Ge. With the application of the Coherent Potential Approximation the dielectric function of Si/Ge alloys is calculated. According to the results of the electronic structure of the SLs the zone folding causes new optical transitions at energies below 1.0 eV. Under the appropriate strain conditions  $\text{Si}_n\text{Ge}_m$  SLs with  $n + m = 10$  exhibit direct energy gap. The diffusion of the atoms at the direct gap SLs interface creates disorder which removes the crystal momentum conservation and causes a) widening of the energy gap b) change of the functional behaviour of the absorption coefficient and c) drastic reduction of the strength of the optical transitions.

# Περιεχόμενα

<b>Εισαγωγή</b>	<b>3</b>
<b>Κεφάλαιο 1 : Θεωρητικό πρότυπο</b>	<b>7</b>
1.1 Εισαγωγή . . . . .	7
1.2 Μέθοδος Γραμμικού Συνδυασμού Ατομικών Τροχιακών . . . . .	8
1.2.1 Δομή Ηλεκτρονικών Ζωνών . . . . .	8
1.2.2 Προσαρμογή των Παραμέτρων . . . . .	9
1.3 Η Συνάρτηση Green . . . . .	11
1.3.1 Ορισμός και χρήση της συνάρτησης Green . . . . .	11
1.3.2 Η συνάρτηση Green για τη Χαμιλτονιανή Ισχυρής Δέσμευσης : Περιοδικά Συστήματα . . . . .	13
1.4 Ατακτα Συστήματα: Η Προσέγγιση Σύμφωνου Δυναμικού . . . . .	15
1.4.1 Περίπτωση Μίας Ατέλειας : Πίνακας Σκέδασης $t$ . . . . .	15
1.4.2 Δύο ή περισσότερες ατέλειες : Ατακτα Συστήματα . . . . .	17
1.5 Οι εξισώσεις της CPA . . . . .	19
<b>Κεφάλαιο 2 : Στοιχειακά Υλικά, Κράματα και Παραμόρφωση</b>	<b>24</b>
2.1 Εισαγωγή . . . . .	25
2.2 Στοιχειακά Υλικά και Κράματα: Si, Ge και $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . . . . .	26

2.2.1	Ηλεκτρονική Δομή . . . . .	26
2.2.2	Πυκνότητα Καταστάσεων . . . . .	28
2.2.3	Διηλεκτρική Συνάρτηση . . . . .	28
2.2.4	Κράματα $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ : Διηλεκτρική Συνάρτηση . . . . .	30
2.3	Παραμόρφωση . . . . .	32
2.3.1	Προσαρμογή των Παραμέτρων Αλληλεπίδρασης . . . . .	32
2.3.2	Παραμορφωμένα Υλικά . . . . .	35
2.3.3	Κράματα και παραμόρφωση . . . . .	37
2.4	Συμπεράσματα . . . . .	39
<b>Κεφάλαιο 3 : Υπερδομές : Ηλεκτρονική Δομή.</b>		<b>40</b>
3.1	Εισαγωγή . . . . .	41
3.2	Γενικά Χαρακτηριστικά. . . . .	43
3.2.1	Συμμετρία. . . . .	43
3.2.2	Δομή. . . . .	44
3.2.3	Ζώνες Brillouin. . . . .	46
3.3	$\text{Si}_4\text{Ge}_4$ . . . . .	47
3.3.1	Ηλεκτρονική Δομή. . . . .	47
3.3.2	Εντοπισμός των καταστάσεων. . . . .	49
3.3.3	Επίδραση της τάσης σε διάφορες ενεργειακές στάθμες . . . . .	52
3.3.4	Σύγκριση με Θεωρία και Πείραμα. . . . .	53
3.4	$\text{Si}_5\text{Ge}_5$ . . . . .	55
3.4.1	Ηλεκτρονική Δομή. . . . .	55
3.4.2	Ενεργειακές Μεταβάσεις - Σύγκριση. . . . .	57
3.5	$\text{Si}_6\text{Ge}_4$ . . . . .	59
3.5.1	Ηλεκτρονική Δομή. . . . .	59
3.5.2	Ενεργειακές Μεταβάσεις - Σύγκριση. . . . .	61

	3
3.6 Si <sub>4</sub> Ge <sub>6</sub> . . . . .	62
3.6.1 Ηλεκτρονική Δομή. . . . .	62
3.6.2 Ενεργειακές μεταβάσεις - Σύγκριση . . . . .	64
3.7 Si <sub>3</sub> Ge <sub>7</sub> και Si <sub>7</sub> Ge <sub>3</sub> . . . . .	65
3.8 Επίδραση της σύστασης στο ενεργειακό χάσμα . . . . .	68
3.9 Συμπεράσματα . . . . .	71
<b>Κεφάλαιο 4 : Υπερδομές : Οπτικές Ιδιότητες</b>	<b>71</b>
4.1 Εισαγωγή . . . . .	72
4.2 Si <sub>5</sub> Ge <sub>5</sub> : Τέλεια Διεπιφάνεια . . . . .	73
4.3 Si <sub>5</sub> Ge <sub>5</sub> : Ατακτη Διεπιφάνεια . . . . .	77
4.3.1 Εισαγωγή της τυχαιότητας . . . . .	77
4.3.2 Εφαρμογή της Π.Σ.Δ. . . . .	78
4.3.3 Επίδραση της αταξίας στο ενεργειακό χάσμα . . . . .	79
4.3.4 Συντελεστής απορρόφησης : εξάρτηση από την αταξία . . . . .	80
4.3.5 Οπτικές μεταβάσεις - Στοιχεία Πίνακα . . . . .	87
4.4 Συμπεράσματα . . . . .	90
<b>Παράρτημα</b>	<b>91</b>



## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Την τελευταία δεκαετία οι υπερδομές (ΥΔ) Si/Ge, που συνίστανται από διαδοχικά υπερτιθέμενα στρώματα Si και Ge, έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον στην έρευνα των ημιαγωγών. Ένας βασικός λόγος γι' αυτό υπήρξε η ταχεία εξέλιξη των τεχνικών ανάπτυξης όπως η μοριακή επιταξία (MBE), χάρη στην οποία έγινε δυνατή η κατασκευή τεχνητών ετεροδομών, δηλ. δομών που συνδυάζουν δύο ή περισσότερα υλικά [1, 2, 3, 4]. Το ενδιαφέρον αυτό τροφοδοτείται κυρίως από τη δυνατότητα της μεταβολής των ηλεκτρονικών και οπτικών ιδιοτήτων του περισσότερο διαδομένου ημιαγωγίμου υλικού, που είναι το Si. Πρωταρχικός στόχος στην έρευνα των ΥΔ είναι η δημιουργία υλικών ευθέος χάσματος, μέσω της πύκνωσης των ενεργειακών ζωνών, που προκαλεί η τεχνητή περιοδικότητα. Αυτή η δυνατότητα είχε προβλεφθεί ήδη από το 1974 από τους Gnutzmann και Clausecker [5]. Η τεχνολογική σπουδαιότητα έγκειται στη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν οι ΥΔ ευθέος χάσματος σε στοιχεία οπτοηλεκτρονικών διατάξεων, που βασίζονται στην ήδη ανεπτυγμένη τεχνολογία του Si. Μέσω διαφόρων παραμέτρων υπάρχει η ευχέρεια να τροποποιηθούν σε σημαντικό βαθμό τα χαρακτηριστικά των ΥΔ ώστε να ανταποκρίνονται σε συγκεκριμένες ανάγκες.

Σημαντικός παράγοντας, που επιδρά στις ιδιότητες των ΥΔ Si/Ge, είναι η διαφορά στις πλεγματικές σταθερές των δύο υλικών (περισσότερο από 4%), που δημιουργεί

δυσκολίες στην ανάπτυξη ετεροδομών και ΥΔ υψηλής ποιότητας. Η διαφορά αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση τάσης, η ασύμμετρη κατανομή της οποίας προκαλεί ενεργειακή αστάθεια (το καθαρό Ge μπορεί να αναπτυχθεί σε υπόστρωμα Si μόνο μέχρι 6 μονοστρώματα [3] ενώ οι ΥΔ Si/Ge με ίσο αριθμό στρωμάτων Si και Ge σε υπόστρωμα Si μπορούν να αναπτυχθούν μέχρι ένα κρίσιμο πάχος 10 nm [4]). Για συμμετρικά παραμορφωμένες ΥΔ [1, 2] όμως μπορεί να υπάρξει ψευδομορφική ανάπτυξη (όπου η πλεγματική σταθερά διατηρείται σταθερή στο επίπεδο κάθετα στον άξονα ανάπτυξης ενώ αυτή παράλληλα στον άξονα μεταβάλλεται ανάλογα με τις ελαστικές σταθερές των δύο υλικών) σε απεριόριστο πάχος, παρουσιάζοντας έτσι σαφώς μεγαλύτερο ενδιαφέρον για τεχνολογικές εφαρμογές. Η κατανομή της τάσης στα στρώματα των ΥΔ μπορεί να ρυθμιστεί από το υπόστρωμα στο οποίο αναπτύσσονται [1, 2, 3, 6] (με τρόπο που περιγράφει ικανοποιητικά η ελαστική θεωρία [7]) και να αποτελέσει έτσι έναν επιπλέον παράγοντα ο οποίος επιδρά στις ιδιότητες τους. Για συμμετρική παραμόρφωση των ΥΔ η πλεγματική σταθερά του υποστρώματος πρέπει να είναι μεταξύ εκείνων των καθαρών υλικών Si και Ge. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση κράματος  $Si_{1-x}Ge_x$  σαν υπόστρωμα.

Ο κύριος όγκος της θεωρητικής μελέτης των ΥΔ αναφέρεται σε τέλειες, περιοδικές δομές [8, 9, 10, 11]. Παρ' ότι η εξέλιξη της μοριακής επιταξίας επιτρέπει την ανάπτυξη ετεροδομών με καλές διεπιφάνειες, υπάρχουν αρκετές πειραματικές [12, 13, 14, 15, 16] και θεωρητικές [17, 18] ενδείξεις για ανάμιξη των ειδών στις ενδοεπιφάνειες των ΥΔ. Αυτή προκαλείται από διάχυση των ατόμων των διαφορετικών στρωμάτων της ΥΔ στη διεπιφάνεια μεταξύ τους και μπορεί να οδηγήσει είτε στη δημιουργία σύνθετων περιοδικών δομών είτε στην εμφάνιση τυχαιότητας. Ένα αποτέλεσμα αυτής της ανάμιξης είναι να δυσχεραίνεται η ερμηνεία πειραματικών αποτελεσμάτων και η σύγκρισή τους με τα αποτελέσματα θεωρητικών μελετών, που υποθέτουν τέλεια περιοδικότητα. Αν και η ανάπτυξη θεωρητικών προτύπων για τη μελέτη της ανάμιξης των ειδών μπορεί να είναι ιδιαίτερα απαιτητική υπολογιστικά (αφού μπορεί να απαιτεί την κατασκευή υπερκυψελίδων με περίοδο πολλαπλάσια της αρχικής) είναι αναμφίβολα αναγκαία για την καλύτερη κατανόηση των ιδιοτήτων των πραγματικών ΥΔ. Απ' την άλλη μεριά, η μελέτη της ανάμιξης που οδηγεί σε τυχαιότητα και όχι στην εμφάνιση σύνθετων περιοδικών δομών, μπορεί να ενσωματωθεί στη θεωρητική προσέγγιση με σημαντικά μικρότερες απαιτήσεις και να δώσει εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Σ' αυτή την εργασία θα ασχοληθούμε με τη μελέτη των ηλεκτρονικών και οπτικών ιδιοτήτων ΥΔ Si/Ge και την επίδραση της αταξίας σ' αυτές τις ιδιότητες. Η δομή της εργασίας έχει ως εξής :

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια σχετικά συνοπτική ανάπτυξη της θεωρητικής μεθόδου, που έχει χρησιμοποιηθεί. Αυτή περιλαμβάνει την παρουσίαση της μεθόδου του Γ.Σ.Α.Τ. (Γραμμικού Συνδυασμού Ατομικών Τροχιακών) για τη μελέτη της ηλεκτρονικής δομής κρυσταλλικών υλικών και της Π.Σ.Δ. (Προσέγγιση Σύμφωνου Δυναμικού) για τη μελέτη της αταξίας και της τυχαιότητας. Επίσης παρουσιάζεται η εφαρμογή της Π.Σ.Δ. για την περίπτωση του κράματος  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ .

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται η εφαρμογή της θεωρίας του κεφαλαίου 1 για τη μελέτη της ηλεκτρονικής δομής των κρυσταλλικών υλικών Si και Ge και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τη διηλεκτρική συνάρτηση των δύο υλικών και διαφόρων κραμάτων  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . Επίσης γίνεται η παρουσίαση της προσαρμογής των παραμέτρων της μεθόδου Γ.Σ.Α.Τ. ώστε να περιγράφει επαρκώς τα αποτελέσματα της παραμόρφωσης στις ηλεκτρονικές ιδιότητες των δύο υλικών, κάτι απαραίτητο για τη μελέτη των παραμορφωμένων ΥΔ. Η μελέτη του κράματος  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  επίσης χρησιμεύει για την κατανόηση της επίδρασης της αταξίας στις ιδιότητες των ΥΔ.

Το τρίτο κεφάλαιο περιλαμβάνει τη μελέτη της ηλεκτρονικής δομής των τέλειων ΥΔ. Παρουσιάζονται τα γενικά χαρακτηριστικά, που αφορούν τη συμμετρία και τη δομή, που καθορίζονται από την περιοδικότητα και την κατανομή της τάσης. Ακόμα αναλύονται τα χαρακτηριστικά των ηλεκτρονικών καταστάσεων στα όρια των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας και εξετάζεται η επίδραση της τάσης σε σημαντικές ενεργειακές στάθμες, που καθορίζουν το χαρακτήρα του ενεργειακού χώματος. Ιδιαίτερη έμφαση έχει δοθεί στη μελέτη των ΥΔ  $\text{Si}_n\text{Ge}_m$  με  $n + m = 10$ , καθώς, όπως θα φανεί, αυτές είναι αναμενόμενο, υπό κατάλληλες συνθήκες ανάπτυξης, να εμφανίσουν ευθύ χώρο. Επίσης γίνεται η σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας μεθόδου με υπάρχοντα πειραματικά δεδομένα (ώστε να ελεγχθεί η επάρκεια της μεθόδου για τη μελέτη των ΥΔ) και η μελέτη των ενεργειακών χώματων (άμεσου και έμμεσων) σε συνάρτηση του αριθμού  $n$ , των μονοστρωμάτων Si στις ΥΔ με  $n + m = 10$ .

Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται η μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων για τέλειες και άτακτες ΥΔ. Η προσομοίωση της τυχαιότητας γίνεται με ένα πρότυπο κράματος  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  στα πλεγματικά επίπεδα κάθετα στον άξονα ανάπτυξης της ΥΔ, κάτι που επιτρέπει να εξετάσουμε συστήματα με διαφορετικό βαθμό τυχαιότητας και βάθος ανάμιξης των δύο υλικών. Η εισαγωγή της αταξίας στην παρούσα μέθοδο γίνεται μέσω της Π.Σ.Δ. και μελετάται κυρίως η συναρτησιακή σχέση του συντελεστή οπτικής απορρόφησης με την ενέργεια φωτονίων και η μεταβολή της συμπεριφοράς του σε συνάρτηση της τυχαιότητας. Τέλος εξετάζεται η εξάρτηση του στοιχείου πίνακα για οπτικές μεταβάσεις στην αρχή του φάσματος απορρόφησης από το βαθμό αταξίας.

---

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## Θεωρητικό πρότυπο

---

### 1.1 Εισαγωγή

Η μελέτη της ηλεκτρονικής δομής των στερεών μπορεί να γίνει με διάφορες μεθόδους. Στην εργασία αυτή έχουμε χρησιμοποιήσει τη μέθοδο του Γραμμικού Συνδυασμού Ατομικών Τροχιακών - Γ.Σ.Α.Τ. (Linear Combination of Atomic Orbitals - L.C.A.O.) ή μέθοδος Ισχυρής Δέσμευσης - Ι.Δ. (Tight Binding - T.B.), η οποία δεν είναι υπερβολικά απαιτητική υπολογιστικά και παράλληλα μπορεί να τροποποιηθεί ώστε να περιγράψει επαρκώς παραμορφωμένα συστήματα (πράγμα αναγκαίο στις Υπερδομές (ΥΔ)), όπως φαίνεται στα επόμενα κεφάλαια. Σ' αυτό το κεφάλαιο δίνεται μια συνοπτική ανασκόπηση του θεωρητικού προτύπου και ταυτόχρονα εισάγεται η έννοια της συνάρτησης Green, στα πλαίσια της μεθόδου Γ.Σ.Α.Τ., ο υπολογισμός της οποίας δίνει την πυκνότητα καταστάσεων του συστήματος και είναι ιδιαίτερα χρήσιμος στη μελέτη οπτικών ιδιοτήτων. Επιπλέον αναλύεται η προσέγγιση, που είναι αναγκαία για τη μελέτη άτακτων συστημάτων και περιγράφεται η εφαρμογή της σε ένα συγκεκριμένο σύστημα.

## 1.2 Μέθοδος Γραμμικού Συνδυασμού Ατομικών Τροχιακών

### 1.2.1 Δομή Ηλεκτρονικών Ζωνών

Μια από τις καθιερωμένες μεθόδους υπολογισμού της δομής των ενεργειακών ζωνών (band structure) των στερεών είναι η μέθοδος του Γ.Σ.Α.Τ., που προτάθηκε αρχικά από τον Bloch [19]. Πρόκειται ουσιαστικά για μια μέθοδο παρεμβολής (interpolation), ιδιαίτερα εύχρηστης υπολογιστικά, που έχει το χαρακτηριστικό να δίνει λύσεις, που έχουν τις σωστές ιδιότητες συμμετρίας των ενεργειακών ζωνών και να μπορεί να εφαρμοστεί εύκολα σε οποιοδήποτε σημείο της Ζώνης Brillouin - Z.B. (Brillouin Zone - B.Z.).

Σύμφωνα με τη μέθοδο του Γ.Σ.Α.Τ., η λύση της μονοηλεκτρονικής εξίσωσης του Schrödinger

$$H\Psi_{\vec{k}} = E\Psi_{\vec{k}} \quad (1.1)$$

μπορεί να αναπτυχθεί σε μια βάση αποτελούμενη από αθροίσματα Bloch, της μορφής

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = 1/\sqrt{N} \sum_{\vec{R}_\nu} e^{i\vec{k}\vec{R}_\nu} \varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_\nu) \quad (1.2)$$

όπου τα  $\varphi_n(\vec{r} - \vec{R}_\nu)$  είναι ατομικά τροχιακά εντοπισμένα στο άτομο με άνωμα θέσης  $\vec{R}_\nu$ , και το άθροισμα εκτείνεται σε όλες τις ισοδύναμες θέσεις του κρυστάλλου. Θεωρούμε περιοδικές συνοριακές συνθήκες (Born-van Karman) όπου ο αριθμός των θεμελιωδών κυψελίδων είναι  $N$  και  $1/\sqrt{N}$  είναι ο παράγοντας κανονικοποίησης. Η μορφή των  $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$  ικανοποιεί τη συνθήκη Bloch. Τέτοια αθροίσματα μπορούν να κατασκευαστούν για κάθε ατομικό τροχιακό και κάθε άτομο της βάσης στη μοναδιαία κυψελίδα. Μπορεί να δειχθεί πως τα στοιχεία πίνακα της Χαμιλτονιανής μεταξύ τέτοιων αθροισμάτων Bloch είναι μηδέν για διαφορετικά  $\vec{k}$ , δηλ. σ' αυτή τη βάση η Χαμιλτονιανή έχει διαγώνια μορφή. Υπάρχουν όμως, εν γένει, μη μηδενικά στοιχεία πίνακα μεταξύ αθροισμάτων, που αντιστοιχούν σε διαφορετικά τροχιακά ή άτομα βάσης στο ίδιο  $\vec{k}$ .

Αναπτύσσοντας τη λύση της εξ. Schrödinger σ' αυτή τη βάση, δηλ. θέτοντας  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_n c_n \psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$  και αντικαθιστώντας στην εξίσωση (1.1) καταλήγουμε σε μια εξίσωση πίνακα για κάθε σημείο  $\vec{k}$ . Η λύση της εξίσωσης αυτής απαιτεί το μηδενισμό της οριζουσάς του πίνακα (secular equation), δηλαδή

$$|H_{\alpha\beta}^{(\vec{k})} - ES_{\alpha\beta}^{(\vec{k})}| = 0 \quad (1.3)$$

Η λύση της εξ. (1.3) μας δίνει τη δομή των ηλεκτρονικών ζωνών (band structure)  $E = E(\vec{k})$ . Η τάξη της εξίσωσης ισούται βέβαια με τον ολικό αριθμό των τροχιακών (αθροισμάτων Bloch) της βάσης. Τα στοιχεία πίνακα της Χαμιλτονιανής  $H_{\alpha\beta}^{(\vec{k})}$  έχουν τη μορφή

$$H_{\alpha\beta}^{(\vec{k})} = N^{-1} \sum_{\vec{R}_\nu, \vec{R}_\mu} e^{i\vec{k}(\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu)} \int \varphi_\alpha^*(\vec{r} - \vec{R}_\nu) H \varphi_\beta(\vec{r} - \vec{R}_\mu) dv \quad (1.4)$$

όπου το  $\vec{R}_\nu$  εκτείνεται σε όλες τις ισοδύναμες θέσεις όπου το τροχιακό  $\varphi_\alpha$  είναι εντοπισμένο και αντίστοιχα το  $\vec{R}_\mu$  για το  $\varphi_\beta$ . Μπορούμε να αφαιρέσουμε τη μία άθροιση στη σχέση (1.4) παρατηρώντας ότι εισάγει απλώς έναν παράγοντα  $N$  που απαλείφεται από το  $N^{-1}$ . Έτσι έχουμε:

$$H_{\alpha\beta}^{(\vec{k})} = \sum_{\vec{R}_\mu} e^{i\vec{k}(\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu)} \int \varphi_\alpha^*(\vec{r} - \vec{R}_\nu) H \varphi_\beta(\vec{r} - \vec{R}_\mu) dv \quad (1.5)$$

όπου πλέον το  $\vec{R}_\nu$  είναι το άνωμα θέσης οποιουδήποτε ισοδύναμου ατόμου όπου το  $\varphi_\alpha$  είναι εντοπισμένο. (Στην πραγματικότητα η κατάσταση απλουστεύεται υποθέτοντας πως μπορούμε να αγνοήσουμε όλα τα ολοκληρώματα που αναφέρονται σε άτομα που απέχουν περισσότερο από κάποια απόσταση).

Τα ολοκληρώματα επικάλυψης είναι αντίστοιχα:

$$S_{\alpha\beta}^{(\vec{k})} = \sum_{\vec{R}_\mu} e^{i\vec{k}(\vec{R}_\mu - \vec{R}_\nu)} \int \varphi_\alpha^*(\vec{r} - \vec{R}_\nu) \varphi_\beta(\vec{r} - \vec{R}_\mu) dv \quad (1.6)$$

Μια σημαντική απλοποίηση που μπορεί να γίνει είναι να κατασκευάσουμε γραμμικούς συνδυασμούς των αρχικών τροχιακών που να είναι ορθογώνιοι μεταξύ τους ώστε  $S_{\alpha\beta}^{(\vec{k})} = \delta_{\alpha\beta}$ . Τα νέα αυτά τροχιακά,  $\Phi_\alpha$ , μπορούν να κατασκευαστούν με τη μέθοδο του Löwdin (οι γνωστές συναρτήσεις Löwdin [20]), και έχουν την ίδια συμμετρία με τα αρχικά από τα οποία προέκυψαν (π.χ. ξεκινώντας από ένα  $p_x$  ατομικό τροχιακό, η συνάρτηση Löwdin,  $\Phi_{p_x}$ , εξακολουθεί να έχει  $p_x$  συμμετρία).

### 1.2.2 Προσαρμογή των Παραμέτρων

Η αυστηρή εφαρμογή του προτύπου Γ.Σ.Α.Τ. προϋποθέτει τον υπολογισμό ενός μεγάλου αριθμού ιδιαίτερα δύσκολων ολοκληρωμάτων. Αρχικά πρέπει να υπολογιστούν οι ορθογώνιες συναρτήσεις Löwdin,  $\Phi_\alpha$ , από τα ατομικά τροχιακά  $\varphi_\alpha$ . Έτσι

κάθε ολοκλήρωμα στη σχέση (1.5) αναπτύσσεται σε γραμμικός συνδυασμός ανάλογων ολοκληρωμάτων με ατομικά τροχιακά. Η κρυσταλλική Χαμιλτονιανή αποτελείται από τον όρο της κινητικής ενέργειας και του περιοδικού δυναμικού, που είναι ένα άθροισμα σφαιρικών δυναμικών εστιασμένων στα άτομα του κρυστάλλου. Έτσι το στοιχείο πίνακα της εξίσωσης (1.5) είναι ένα άθροισμα ολοκληρωμάτων συναρτήσεων που εδρεύουν εν γένει σε τρία κέντρα (3-center integrals):  $\vec{R}_\nu$ ,  $\vec{R}_\mu$  και  $\vec{R}_\lambda$  ( $\vec{R}_\lambda$  είναι το άνωμα θέσης του ατόμου στο οποίο εστιάζεται το σφαιρικό δυναμικό). Ο αναλυτικός υπολογισμός τέτοιων ολοκληρωμάτων είναι πολύ δύσκολος και, επιπλέον, υπάρχουν πάρα πολλοί τέτοιοι όροι, που συνδυάζονται με περίπλοκους τρόπους. Έτσι είναι απαραίτητο να γίνουν δραστικές απλοποιήσεις στη μέθοδο Γ.Σ.Α.Τ. για να είναι εφαρμόσιμη σε πραγματικά συστήματα.

Η πιο σημαντική απλοποίηση είναι η αντικατάσταση των ολοκληρωμάτων της σχ. (1.5) από προσαρμόσιμες (adjustable) παραμέτρους, που επιλέγονται ώστε οι ενέργειες που προκύπτουν σε συγκεκριμένα σημεία  $\vec{k}$  υψηλής συμμετρίας να συμπίπτουν με αυτές που υπολογίζονται από ακριβέστερες μεθόδους υπολογισμού ενεργειακών ζωνών (APW, KKR, Εμπειρικών Ψευδοδυναμικών). Ο αριθμός των σημείων στα οποία γίνεται η προσαρμογή, και άρα ο αριθμός των προσαρμόσιμων παραμέτρων, καθορίζεται από την ακρίβεια που επιδιώκεται. Όπως αναφέρθηκε μπορούμε να αγνοήσουμε ολοκληρώματα που αναφέρονται σε άτομα που απέχουν περισσότερο από κάποια απόσταση καταλήγοντας έτσι σε πεπερασμένο αριθμό παραμέτρων. Μπορούμε π.χ. να διατηρήσουμε αλληλεπιδράσεις μόνο πλησιέστερων γειτόνων ή και πλησιέστερων δευτέρων γειτόνων (αυξάνοντας τον αριθμό των παραμέτρων) κ.τ.λ.

Πολλά από τα απαραίτητα ολοκληρώματα της εξ. (1.5) συνδέονται μεταξύ τους λόγω των απαιτήσεων κρυσταλλικής συμμετρίας, που μπορούν να βρεθούν χρησιμοποιώντας θεωρία ομάδων. Για παράδειγμα σε έναν κυβικό κρύσταλλο τα ολοκληρώματα αλληλεπίδρασης μεταξύ  $s$  τροχιακών στην αρχή των αξόνων και  $s$  τροχιακών σε άτομα που απέχουν ίσες αποστάσεις στις  $\pm x$ ,  $\pm y$  και  $\pm z$  κατευθύνσεις πρέπει να είναι ίσα. Έτσι ο αριθμός των αναγκαίων παραμέτρων μειώνεται σημαντικά.

Ο αριθμός των ατομικών τροχιακών που θα χρησιμοποιηθούν μπορεί να μειωθεί αν χρησιμοποιήσουμε μόνο τροχιακά ενέργειας συγκρίσιμης με αυτή των ζωνών που μας ενδιαφέρουν. Για παράδειγμα για το διαμάντι μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα  $2s$  και  $2p$  τροχιακά και ανάλογα για όλα τα στοιχεία της ομάδας 4A του περιοδικού πίνακα (όπως C, Si, Ge, Sn). Για τα στοιχεία μετάβασης της ομάδας 3d τα  $3d$ ,  $4s$  και  $4p$  τροχιακά είναι αρκετά.

Επιπλέον μπορούμε να αγνοήσουμε κατ' αρχήν τους όρους που περιέχουν ολοκληρώματα τριών κέντρων, διατηρώντας μόνο όσα ολοκληρώματα αναφέρονται σε δύο

κέντρα, δηλ. τους όρους  $\vec{R}_\lambda = \vec{R}_\nu$  και  $\vec{R}_\lambda = \vec{R}_\mu$  στην εξ. (1.5) των οποίων η συνεισφορά στο στοιχείο πίνακα είναι σαφώς μεγαλύτερη. Τα ολοκληρώματα που απομένουν είναι παρόμοια με αυτά που αναφέρονται σε διατομικά μόρια [20, 21, 22]. Τα ολοκληρώματα  $\int \Phi_\alpha^*(\vec{r} - \vec{R}_\nu) H \Phi_\beta(\vec{r} - \vec{R}_\mu) dv$ , που συμβολίζονται σαν  $E_{\alpha\beta}(\vec{R}_\nu - \vec{R}_\mu)$ , μπορούν λοιπόν να γραφούν συναρτήσει ολοκληρωμάτων διατομικών μορίων της μορφής  $V_{ss\sigma}, V_{sp\sigma}, V_{pp\sigma}$  κ.τ.λ. και των συνημιτόνων κατεύθυνσης  $l, m, n$  του  $\vec{R}_\nu - \vec{R}_\mu$  εκφράζοντας τις  $\Phi$  σαν άθροισμα συναρτήσεων χωρικά κβαντωμένων (space quantized) ως προς τον άξονα  $\vec{R}_\nu - \vec{R}_\mu$  που συνδέει τα δύο άτομα (βλ. [21]). Για παράδειγμα ένα τροχιακό  $p_x(\vec{R})$  μπορεί να αναλυθεί σε  $\sigma$  και  $\pi$  συνιστώσες. Το στοιχείο πίνακα ανάμεσα στην  $\pi$  συνιστώσα και σε ένα τροχιακό  $s$  στην αρχή των αξόνων είναι μηδέν οπότε έχουμε :

$$E_{sx}(\vec{R}) = l \langle s | H | p\sigma(\vec{R}) \rangle + (1 - l^2) \langle s | H | p\pi(\vec{R}) \rangle = lV_{sp\sigma} + (1 - l^2)0 = lV_{sp\sigma}$$

όπου  $l$  το συνημίτονο κατεύθυνσης στον  $x$ -άξονα. Ετσι τα διάφορα  $E_{\alpha\beta}$  μπορούν να εκφραστούν συναρτήσει ενός μικρότερου πλήθους στοιχείων  $V_{ijk}$ .

Οι Slater και Koster [20] δίνουν τις σχέσεις μεταξύ των στοιχείων πίνακα  $H_{\alpha\beta}$  και των  $E_{\alpha\beta}$  για κάποιες κατηγορίες πλεγμάτων (για παραδείγματα υπολογισμού βλ. [21]). Ο Parakonstantopoulos [23] δίνει αριθμητικές τιμές για σύνολα παραμέτρων αλληλεπίδρασης (ορθογώνια ή μη, δύο ή τριών κέντρων), προσαρμοσμένα σε υπολογισμούς APW ή Εμπειρικών Ψευδοδυναμικών για 53 στοιχεία του περιοδικού συστήματος.

Συμπερασματικά, στους υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής με τη μέθοδο Γ.Σ.Α.Τ. οι τιμές των ολοκληρωμάτων  $V_{ss\sigma}, V_{sp\sigma}, \dots$  καθώς και η κρυσταλλική γεωμετρία θεωρούνται ως δεδομένα εισόδου, με βάση τα οποία κατασκευάζουμε τη Χαμιλιτονιακή μέσω της σχέσης (1.5) και υπολογίζουμε τη δομή των ενεργειακών ζωνών.

## 1.3 Η Συνάρτηση Green

### 1.3.1 Ορισμός και χρήση της συνάρτησης Green

Εστω  $L$  ένας κρονοανεξάρτητος, γραμμικός, ερμιτιανός, διαφορικός τελεστής, που διαθέτει ένα πλήρες σύνολο ιδιοκαταστάσεων  $|\phi_n\rangle$  (στο συμβολισμό του Dirac), που επιπλέον θεωρούνται ορθοκανονικές, δηλ.

$$L|\phi_n\rangle = \lambda_n|\phi_n\rangle \quad (1.7)$$

$$\langle \phi_n | \phi_m \rangle = \delta_{nm} \quad (1.8)$$



$$\sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n| = \sum'_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n| + \int dn |\phi_n\rangle\langle\phi_n| = 1 \quad (1.9)$$

όπου με το σύμβολο  $\sum_n$  εννοούμε  $\sum'_n + \int dn$  δηλ. άθροιση και ολοκλήρωση για το διάκριτο και το συνεχές φάσμα του  $L$  αντίστοιχα. Η συνάρτηση Green, που σχετίζεται με τον  $L$  ορίζεται από τη σχέση:

$$(z - L)G(z) = 1 \quad (1.10)$$

όπου  $z$ -μιγαδικός. Αν το  $z$  δεν ανήκει στο φάσμα του  $L$ , δηλ.  $z \neq \{\lambda_n\}$ , τότε η  $G(z)$  αναπτύσσεται σαν:

$$G(z) = \sum'_n \frac{|\phi_n\rangle\langle\phi_n|}{z - \lambda_n} + \int dn \frac{|\phi_n\rangle\langle\phi_n|}{z - \lambda_n} \quad (1.11)$$

Δεδομένου ότι ο  $L$  είναι ερμιτιανός οι ιδιοτιμές  $\lambda_n$  είναι πραγματικές άρα για  $z \neq \lambda_n$  (δηλ. σε όλο το μιγαδικό επίπεδο  $z$  εκτός από τα σημεία ή τα τμήματα του πραγματικού άξονα που αντιστοιχούν στις ιδιοτιμές του  $L$ ) η  $G(z)$  είναι αναλυτική. Στις θέσεις του διάκριτου φάσματος του  $L$  η  $G(z)$  εμφανίζει απλούς πόλους, ενώ για  $z = \lambda$ , όπου  $\lambda$  ανήκει στο συνεχές, η  $G(z)$ , αν και δεν ορίζεται λόγω του πόλου στο ολοκλήρωμα της εξ. (1.11), μπορεί να οριστεί μέσω των ορίων της,  $\lim_{s \rightarrow 0^+} G(\lambda \pm is)$ , που σε συνήθη συστήματα υπάρχουν αλλά είναι διαφορετικά. Έτσι όταν το  $\lambda$  ανήκει στο συνεχές φάσμα του  $L$  ορίζουμε τις  $G^+(\lambda)$  και  $G^-(\lambda)$  ως:

$$G^\pm(\lambda) = \lim_{s \rightarrow 0^+} G(\lambda \pm is) \quad (1.12)$$

Εν συνεχεία μπορεί να δειχθεί πως:

$$Im[TrG^\pm(\lambda)] = \mp\pi \sum_n \delta(\lambda - \lambda_n) \quad (1.13)$$

όπου  $TrG^\pm(\lambda)$  είναι το ίχνος (trace) της  $G^\pm(\lambda)$  (άθροισμα των διαγωνίων στοιχείων). Η ποσότητα  $\sum_n \delta(\lambda - \lambda_n)$  είναι η πυκνότητα καταστάσεων (Density of States - DOS) στην τιμή  $\lambda$ ,  $N(\lambda)$ , δηλ. ο αριθμός καταστάσεων στο διάστημα  $[\lambda, \lambda + d\lambda]$  είναι  $N(\lambda)d\lambda$ . Από την εξ. (1.13) έχουμε:

$$N(\lambda) = \mp \frac{1}{\pi} Im[TrG^\pm(\lambda)] \quad (1.14)$$

Συνεπώς η γνώση της  $G(z)$  μας δίνει πληροφορίες για τις ιδιοτιμές του  $L$ , δηλ. για το διάκριτο φάσμα (πόλοι της  $G(z)$ ) και την πυκνότητα καταστάσεων στο συνεχές.

### 1.3.2 Η συνάρτηση Green για τη Χαμιλτονιανή Ισχυρής Δέσμευσης : Περιοδικά Συστήματα

Η Χαμιλτονιανή  $H$  μπορεί να γραφτεί στη βάση των ατομικών τροχιακών  $|i, \nu, \alpha\rangle$ , όπου

$$\langle \vec{r} | i, \nu, \alpha \rangle = \phi_\alpha(\vec{r} - \vec{r}_i - \vec{R}_\nu) \quad (1.15)$$

είναι το  $\alpha$ -ατομικό τροχιακό εστιασμένο στο  $i$ -άτομο της μοναδιαίας κυψελίδας, που αντιστοιχεί στην πλεγματική θέση  $\vec{R}_\nu$ . Εάν τα  $|i, \nu, \alpha\rangle$  υποτεθούν ορθοκανονικά έχουμε:

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i, \nu, \alpha} |i, \nu, \alpha\rangle \langle i, \nu, \alpha| H \sum_{j, \mu, \beta} |j, \mu, \beta\rangle \langle j, \mu, \beta| \\ &= \sum_{i, \nu, \alpha, j, \mu, \beta} |i, \nu, \alpha\rangle \langle j, \mu, \beta| H_{\alpha\beta}(i\nu, j\mu) \\ &= \sum_{i, \nu, \alpha, \beta} \epsilon_{\alpha\beta}^i |i, \nu, \alpha\rangle \langle i, \nu, \beta| + \sum'_{i, \nu, \alpha, j, \mu, \beta} U_{\alpha\beta}(i\nu, j\mu) |i, \nu, \alpha\rangle \langle j, \mu, \beta| \end{aligned} \quad (1.16)$$

όπου ο πρώτος όρος αντιστοιχεί στο λεγόμενο 'διαγώνιο' κομμάτι της Χαμιλτονιανής (μεταξύ τροχιακών του ίδιου ατόμου) και το δεύτερο στο μη διαγώνιο ενώ το σύμβολο  $\sum'$  αποκλείει τους όρους του διαγώνιου μέρους, δηλ.

$$\epsilon_{\alpha\beta}^i = \langle i, \nu, \alpha | H | i, \nu, \beta \rangle \quad (1.17)$$

$$U_{\alpha\beta}(i\nu, j\mu) = \langle i, \nu, \alpha | H | j, \mu, \beta \rangle \quad (i, \nu) \neq (j, \mu) \quad (1.18)$$

Τα αθροίσματα Bloch της σχέσης (1.2) γράφονται :

$$|\psi_{i\alpha\vec{k}}\rangle = 1/\sqrt{N} \sum_{\vec{R}_\nu} e^{i\vec{k}(\vec{R}_\nu - \vec{r}_i)} |i, \nu, \alpha\rangle \quad (1.19)$$

για να περιγράψουμε την περίπτωση περισσοτέρων του ενός ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα. Η  $|\psi_{i\alpha\vec{k}}\rangle$  είναι περιοδική στον αντίστροφο χώρο και άρα έχουμε εύκολα πως:

$$|i, \nu, \alpha\rangle = 1/\sqrt{N} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}(\vec{R}_\nu - \vec{r}_i)} |\psi_{i\alpha\vec{k}}\rangle \quad (1.20)$$

όπου το άθροισμα εκτείνεται στα ανύσματα της Ζ.Β. Άρα για το διαγώνιο στοιχείο πίνακα της συνάρτησης Green έχουμε:

$$G_{\alpha\alpha}^i(z) = \langle i, 0, \alpha | G(z) | i, 0, \alpha \rangle$$

$$= 1/N \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}_i} \langle \psi_{i\alpha\vec{k}} | G | \psi_{i\alpha\vec{k}'} \rangle \quad (1.21)$$

Εφ' όσον η Χαμιλτονιανή έχει διαγώνια μορφή στη βάση  $\psi_{i\alpha\vec{k}}$  και η συνάρτηση Green είναι μια συνάρτηση της Χαμιλτονιανής, στη σχέση (1.21) επιβιώνουν οι όροι με  $\vec{k} = \vec{k}'$  και άρα:

$$G_{\alpha\alpha}^i(z) = 1/N \sum_{\vec{k}} \langle \psi_{i\alpha\vec{k}} | G | \psi_{i\alpha\vec{k}} \rangle \quad (1.22)$$

Το άθροισμα για όλα τα  $\vec{k}$  μπορεί να μετατραπεί σε ολοκλήρωμα με τη γνωστή αντιστοιχία  $\sum_{\vec{k}} \rightarrow V/(2\pi)^3 \int d\vec{k}$ . Άρα:

$$\begin{aligned} G_{\alpha\alpha}^i(z) &= 1/N \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{1Z.B.} d\vec{k} \langle \psi_{i\alpha\vec{k}} | G | \psi_{i\alpha\vec{k}} \rangle \\ &= \frac{\int_{1Z.B.} d\vec{k} \langle \psi_{i\alpha\vec{k}} | G | \psi_{i\alpha\vec{k}} \rangle}{\int_{1Z.B.} d\vec{k}} \end{aligned} \quad (1.23)$$

αφού ο όγκος της Z.B. είναι  $(2\pi)^3/v$ , όπου  $v$  ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας και  $V$  ο ολικός (ώστε  $V/N = v$ ).

Το όριο  $G^+$  της συνάρτησης Green μπορεί λοιπόν να γραφτεί σαν:

$$G_{\alpha\alpha}^{+i}(E) = \lim_{s \rightarrow 0^+} \frac{\int_{1Z.B.} d\vec{k} \{ [I(E + is) - H(\vec{k})]^{-1} \}_{i\alpha i\alpha}}{\int_{1Z.B.} d\vec{k}} \quad (1.24)$$

(όπου  $I$  είναι ο μοναδιαίος πίνακας διαστάσεων  $i\alpha \times i\alpha$ ) και άρα για να υπολογιστεί πρέπει για κάθε  $\vec{k}$  στην Z.B. να κατασκευάσουμε τον πίνακα  $I(E + is) - H(\vec{k})$  (με  $s \rightarrow 0^+$ ) όπου τα στοιχεία του  $H(\vec{k})$  έχουν τη μορφή της εξ. (1.4), να τον αντιστρέψουμε και να βρούμε το στοιχείο της στήλης  $i\alpha$  και της γραμμής  $i\alpha$  και να ολοκληρώσουμε στην Z.B. Στην πράξη παίρνουμε ένα πεπερασμένο σύνολο από  $\vec{k}$ -σημεία και βρίσκουμε το σταθμισμένο άθροισμα (weighted sum).

Τελικά η πυκνότητα καταστάσεων στην ενέργεια  $E$ , ανά μοναδιαία κυψελίδα για το  $i$ -άτομο της βάσης δίνεται από τη σχέση:

$$\rho^i(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\alpha} G_{\alpha\alpha}^{+i}(E) \quad (1.25)$$

και η ολική  $\rho(E)$  ανά μοναδιαία κυψελίδα από τη σχέση:

$$\rho(E) = \sum_i \rho^i(E) \quad (1.26)$$

## 1.4 Ατακτα Συστήματα: Η Προσέγγιση Σύμφωνου Δυναμικού

Μια συνηθισμένη κατηγορία άτακτων συστημάτων είναι τα κράματα αντικατάστασης (substitutional alloys), δηλαδή συστήματα όπου η γεωμετρία του κρυσταλλικού πλέγματος είναι αναλλοίωτη, αλλά δύο διαφορετικά άτομα Α και Β, καταλαμβάνουν ισοδύναμες πλεγματικές θέσεις με τυχαίο τρόπο. Στη συνέχεια θα περιγράψουμε με συντομία την περίπτωση της μίας ατέλειας, για να εισαγάγουμε την έννοια του πίνακα σκέδασης,  $t$ , και την περίπτωση του κράματος αντικατάστασης.

### 1.4.1 Περίπτωση Μίας Ατέλειας : Πίνακας Σκέδασης $t$

Η περίπτωση όπου ένα μόνο άτομο Α στον τέλειο κρύσταλλο έχει αντικατασταθεί από ένα άτομο Β (σκέδαση απλής ατέλειας - single impurity scattering) έχει μελετηθεί αναλυτικά στο [24] για την περίπτωση όπου σε κάθε πλεγματική θέση αντιστοιχεί ένα ατομικό τροχιακό. Θα περιγράψουμε με συντομία την επέκταση σε μια βάση περισσότερων του ενός τροχιακών ανά άτομο και ενός ατόμου ανά κυψελίδα (η γενίκευση για πολλά άτομα ανά κυψελίδα είναι εύκολο να γίνει αλλά θα την αποφύγουμε για να απλουστεύσουμε σχετικά το συμβολισμό).

Η Χαμιλτονιανή Ισχυρής Δεύσμευσης για τον τέλειο κρύσταλλο Α στη βάση των ατομικών τροχιακών έχει τη μορφή:

$$H = \sum_{\nu, \alpha, \alpha'} |\nu, \alpha\rangle \epsilon_{\alpha\alpha'}^0 \langle \nu, \alpha' | + \text{M.}\Delta \quad (1.27)$$

παρόμοια με την εξ. (1.16), όπου σαν Μ.Δ. δηλώνεται το μη διαγώνιο κομμάτι της Χαμιλτονιανής. Η αντικατάσταση ενός ατόμου Α με ένα άτομο Β στην πλεγματική θέση  $\vec{R}_\mu$  αντακαθιστά τα  $\epsilon_{\alpha\alpha'}^0$  σ' αυτή τη θέση με  $\epsilon_{\mu\alpha\alpha'} = \epsilon_{\alpha\alpha'}^0 + \epsilon_{\alpha\alpha'}$ . Η Χαμιλτονιανή μπορεί λοιπόν να γραφτεί :

$$H = H_0 + H_1 \quad (1.28)$$

όπου  $H_1$  η διαταραχή που προκύπτει από την ατέλεια  $\vec{R}_\mu$ :

$$H_1 = \sum_{\alpha, \alpha'} |\mu, \alpha\rangle \epsilon_{\alpha\alpha'} \langle \mu, \alpha' | \quad (1.29)$$

Η συνάρτηση Green του συστήματος,  $G$ , δίνεται από την εξίσωση Dyson :

$$G = G_0 + G_0 T G_0 \quad (1.30)$$

και ο πίνακας  $t$  που σχετίζεται με τη διαταραχή,  $T$ , εκφράζεται από την τελεστική σχέση:

$$T = H_1 + H_1 G_0 H_1 + H_1 G_0 H_1 G_0 H_1 + \dots \quad (1.31)$$

όπου  $G_0$  η συνάρτηση Green που αντιστοιχεί στην αδιατάρακτη Χαμιλτονιανή,  $H_0$ . Αντικαθιστώντας το  $H_1$  από την εξ. (1.29) έχουμε:

$$\begin{aligned} T = & \sum_{\alpha, \alpha'} |\mu, \alpha\rangle \epsilon_{\alpha\alpha'} \langle \mu, \alpha' | + \sum_{\alpha, \alpha', \beta, \beta'} |\mu, \alpha\rangle \epsilon_{\alpha\alpha'} \langle \mu, \alpha' | G_0 | \mu, \beta\rangle \epsilon_{\beta\beta'} \langle \mu, \beta' | \\ & + \sum_{\alpha, \alpha', \beta, \beta', \gamma, \gamma'} |\mu, \alpha\rangle \epsilon_{\alpha\alpha'} \langle \mu, \alpha' | G_0 | \mu, \beta\rangle \epsilon_{\beta\beta'} \langle \mu, \beta' | G_0 | \mu, \gamma\rangle \epsilon_{\gamma\gamma'} \langle \mu, \gamma' | + \dots \quad (1.32) \end{aligned}$$

Ο δεύτερος όρος του αναπτύγματος γράφεται σαν

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha, \beta'} |\mu, \alpha\rangle \left( \sum_{\alpha', \beta} \epsilon_{\alpha\alpha'} G_0^{\mu\mu} \epsilon_{\alpha'\beta} \epsilon_{\beta\beta'} \right) \langle \mu, \beta' | \\ = & \sum_{\alpha, \beta'} |\mu, \alpha\rangle (\hat{\epsilon} \hat{G}_0^{\mu\mu} \hat{\epsilon})_{\alpha\beta'} \langle \mu, \beta' | \\ = & \sum_{\alpha, \alpha'} |\mu, \alpha\rangle (\hat{\epsilon} \hat{G}_0^{\mu\mu} \hat{\epsilon})_{\alpha\alpha'} \langle \mu, \alpha' | \end{aligned}$$

όπου με  $\hat{\epsilon}$  δηλώνουμε τον πίνακα με στοιχεία  $\epsilon_{\alpha\beta}$  και  $\hat{G}_0^{\mu\mu}$  ο πίνακας με στοιχεία  $G_0^{\mu\mu}{}_{\alpha\beta} = \langle \mu, \alpha | G_0 | \mu, \beta \rangle$ .

Ανάλογα μπορεί να δειχθεί πως ο τρίτος όρος π.χ. του αναπτύγματος (1.32) γράφεται σαν:

$$\sum_{\alpha, \alpha'} |\mu, \alpha\rangle (\hat{\epsilon} \hat{G}_0^{\mu\mu} \hat{\epsilon} \hat{G}_0^{\mu\mu} \hat{\epsilon})_{\alpha\alpha'} \langle \mu, \alpha' |$$

και παρόμοια για τους ανώτερους όρους. Τέλικά ο πίνακας -  $t$  μπορεί να γραφτεί σαν :

$$\begin{aligned} T & = \sum_{\alpha, \alpha'} |\mu, \alpha\rangle (\hat{\epsilon} + \hat{\epsilon} \hat{G}_0^{\mu\mu} \hat{\epsilon} + \hat{\epsilon} \hat{G}_0^{\mu\mu} \hat{\epsilon} \hat{G}_0^{\mu\mu} \hat{\epsilon} + \dots)_{\alpha\alpha'} \langle \mu, \alpha' | \\ & = \sum_{\alpha, \alpha'} |\mu, \alpha\rangle \{ \hat{\epsilon} [1 + \hat{G}_0^{\mu\mu} \hat{\epsilon} + (\hat{G}_0^{\mu\mu} \hat{\epsilon})^2 + \dots] \}_{\alpha\alpha'} \langle \mu, \alpha' | \\ & = \sum_{\alpha, \alpha'} |\mu, \alpha\rangle \{ \hat{\epsilon} [1 - \hat{G}_0^{\mu\mu} \hat{\epsilon}]^{-1} \}_{\alpha\alpha'} \langle \mu, \alpha' | \\ & = \sum_{\alpha, \alpha'} |\mu, \alpha\rangle \tau_{\alpha\alpha'} \langle \mu, \alpha' | \quad (1.33) \end{aligned}$$

όπου έχουμε ορίσει  $\hat{\tau} = \hat{\epsilon}[1 - \hat{G}_0^{\mu\mu}\hat{\epsilon}]^{-1}$  και μέσω της σχέσης (1.30) μπορούμε να υπολογίσουμε τη συνάρτηση Green του συστήματος.

### 1.4.2 Δύο ή περισσότερες ατέλειες : Ατακτα Συστήματα

Για την περίπτωση όπου δύο άτομα έχουν καταλάβει δύο πλεγματικές θέσεις  $\vec{R}_\mu$  και  $\vec{R}_\xi$ , η Χαμιλτονιανή γράφεται σαν:

$$H = H_0 + H_\mu + H_\xi \quad (1.34)$$

όπου οι  $H_\mu$  και  $H_\xi$  έχουν τη μορφή (1.29)

Αποδεικνύεται πως η συνάρτηση Green του συστήματος μπορεί να εκφραστεί σαν:

$$G = G_0 + G_0(T_\mu + T_\xi + T_\mu G_0 T_\xi + T_\xi G_0 T_\mu)G_0 f_{\mu\xi} \quad (1.35)$$

όπου  $T_\mu$  και  $T_\xi$  οι πίνακες -  $t$  (της μορφής (1.33) που συνδέουν την  $H_0$  με τις διαταραχές  $H_\mu$  και  $H_\xi$  αντίστοιχα.

Η φυσική ερμηνεία που μπορεί να δοθεί στον πίνακα  $\hat{G}^{\kappa\lambda}$  με στοιχεία  $G_{\alpha\alpha'}^{\kappa\lambda} = \langle \kappa, \alpha | G | \lambda, \alpha' \rangle$  είναι πως παριστάνει τη διάδοση ενός σωματίου από τη θέση  $\vec{R}_\lambda$  στην  $\vec{R}_\kappa$ . Ο πρώτος όρος της σχέσης (1.35) αναπαριστά διάδοση χωρίς σκέδαση από  $\vec{R}_\lambda$  σε  $\vec{R}_\kappa$ , ο δεύτερος  $G_0 T_\mu G_0$  διάδοση από  $\vec{R}_\lambda$  σε  $\vec{R}_\mu$ , σκέδαση από την ατέλεια στη θέση  $\vec{R}_\mu$  και διάδοση από  $\vec{R}_\mu$  σε  $\vec{R}_\kappa$  και αντίστοιχα για τους υπόλοιπους όρους. Γι' αυτό το λόγο ο  $\hat{G}^{\kappa\lambda}$  συνηθίζεται να λέγεται διαδότης (propagator) ενώ ο πίνακας -  $t$  πίνακας σκέδασης (scattering matrix).

Στην περίπτωση του κράματος  $A_{1-x}B_x$ , όπου ένα κλάσμα  $1 - x$  των θέσεων του κρυστάλλου καταλαμβάνεται από άτομα A και το υπόλοιπο  $x$  από άτομα B, που χαρακτηρίζονται από  $\epsilon_{\alpha\alpha'}^A$  και  $\epsilon_{\alpha\alpha'}^B$  αντίστοιχα, η ακριβής Χαμιλτονιανή είναι άγνωστη, ενώ ξέρουμε την πιθανότητα κάθε συγκεκριμένης διάταξης (configuration) των A και B. Σε ένα τέτοιο τυχαίο (random) σύστημα ενδιαφερόμαστε για τη μέση τιμή της συνάρτησης Green  $\langle G \rangle$  σε όλες τις διατάξεις.

Μια από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές για τον υπολογισμό της  $\langle G \rangle$  είναι η Προσέγγιση Σύμφωνου Δυναμικού - Π.Σ.Δ. (Coherent Potential Approximation - C.P.A.) [25, 26]. Σύμφωνα μ' αυτή η  $\langle G \rangle$  υπολογίζεται μέσω μιας ενεργού (effective) Χαμιλτονιανής,  $H_e$ , που είναι περιοδική και χαρακτηρίζεται από έναν πίνακα  $\hat{\Sigma}$ , του οποίου τα στοιχεία είναι μιγαδικά και εξαρτώμενα από την ενέργεια. Το

διαγώνιο κομμάτι της  $H_e$  έχει δηλαδή τη μορφή:

$$H_e = \sum_{\nu, \alpha, \alpha'} |\nu, \alpha\rangle \Sigma_{\alpha\alpha'} \langle \nu, \alpha'| \quad (1.36)$$

Η ακριβής Χαμιλτονιανή,  $H$ , έχει βέβαια τη μορφή:

$$H = \sum_{\nu, \alpha, \alpha'} |\nu, \alpha\rangle \epsilon'_{\alpha\alpha'} \langle \nu, \alpha'| \quad (1.37)$$

και άρα η διόρθωση,  $H'$ , της  $H_e$  ως προς την  $H$  είναι:

$$H' = H - H_e = \sum_{\nu, \alpha, \alpha'} |\nu, \alpha\rangle (\epsilon'_{\alpha\alpha'} - \Sigma_{\alpha\alpha'}) \langle \nu, \alpha'| \quad (1.38)$$

Η συνάρτηση Green μπορεί να εκφραστεί μέσω της ενεργού  $G_e = (E - H_e)^{-1}$  και του πίνακα -  $t$  που συνδέει την  $H$  με την  $H_e$  ως:

$$G = G_e + G_e T G_e \quad (1.39)$$

Ο πίνακας -  $t$ ,  $T$ , μπορεί να γραφτεί μέσω των  $T_\nu$ , που συνδέουν την  $H_e$  με τη διαταραχή στην πλεγματική θέση  $\vec{R}_\nu$ :

$$T = \sum_{\nu} T_\nu + \sum_{\mu} \sum_{\mu \neq \nu} T_\nu G_e T_\mu + \sum_{\nu} \sum_{\mu \neq \nu} \sum_{\kappa \neq \mu} T_\nu G_e T_\mu G_e T_\kappa + \dots \quad (1.40)$$

Το  $T_\nu$  έχει τη μορφή (βλ. εξ. 1.33):

$$\begin{aligned} T_\nu &= \sum_{\alpha, \alpha'} |\nu, \alpha\rangle \{ (\hat{\epsilon}' - \hat{\Sigma}) [1 - \hat{G}_e^{\nu\nu} (\hat{\epsilon}' - \hat{\Sigma})]^{-1} \}_{\alpha\alpha'} \langle \nu, \alpha'| \\ &= \sum_{\alpha, \alpha'} |\nu, \alpha\rangle \tau_{\alpha\alpha'}^\nu \langle \nu, \alpha'| \end{aligned} \quad (1.41)$$

Ο πίνακας  $\hat{\tau}^\nu$  περιγράφει τη σκέδαση ενός σωματίου, που κινείται στο ενεργό μέσο (που χαρακτηρίζεται από  $\hat{\Sigma}$ ), από το άτομο στη θέση  $\vec{R}_\nu$ .

Από την εξ. (1.39) έχουμε:

$$\langle G \rangle = G_e + G_e \langle T \rangle G_e \quad (1.42)$$

Η Π.Σ.Δ. προσδιορίζει τον πίνακα  $\hat{\Sigma}$ , που λέγεται και πίνακας ιδιο-ενέργειας (self-energy) απαιτώντας να μηδενίζεται η 'μέση τιμή' του πίνακα  $\hat{\tau}$ , δηλ.

$$\langle \hat{\tau} \rangle = (1 - x) \hat{\tau}^A + x \hat{\tau}^B = 0 \quad (1.43)$$

πράγμα που σημαίνει πως η αντικατάσταση ενός πραγματικού ατόμου σε μια θέση του ενεργού μέσου δεν προκαλεί κατά μέσο όρο επιπλέον σκέδαση.

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (1.42) και (1.40) και παίρνοντας τη μέση τιμή έχουμε:

$$\langle G \rangle = G_e + \sum_{\nu} \sum_{\mu \neq \nu} \sum_{\kappa \neq \mu} \sum_{\lambda \neq \kappa} \langle G_e T_{\nu} G_e T_{\mu} G_e T_{\kappa} G_e T_{\lambda} G_e \rangle + \dots \quad (1.44)$$

(αφού οι τρεις προηγούμενοι όροι είναι ανάλογοι του  $\langle T_{\nu} \rangle$ ) και άρα η πρώτη διόρθωση της  $G_e$  είναι τέταρτης τάξης ως προς  $T_{\nu}$ . Ο πίνακας  $\hat{\Sigma}$  (και άρα και η  $G_e$ ) προσδιορίζεται λύνοντας αυτοσυνεπώς (self-consistently) τις εξισώσεις (1.43) με τον τρόπο που θα περιγράψουμε στην επόμενη ενότητα.

Η Π.Σ.Δ. χρησιμοποιώντας την  $G_e$ , που προσδιορίζεται μέσω των εξ. (1.43), αγνοεί τις συνεισφορές των ανώτερων όρων της εξ. (1.44) στην  $\langle G \rangle$ , δηλαδή όρων ανάλογων με  $\langle \hat{\tau}^n \rangle$ , που αντιστοιχούν σε πολλαπλή σκέδαση από έναν πεπερασμένο αριθμό ατόμων. Αν δεν υπάρχει τάξη μικρής εμβέλειας (short-range order) η πιθανότητα ύπαρξης συσσωματωμάτων (clusters) που μπορούν να δεσμεύσουν ένα σωματίο μέσω πολλαπλών σκεδάσεων είναι μικρή και μειώνεται καθώς οι διαστάσεις του συστήματος αυξάνονται (σε μία π.χ. διάσταση το τοπικό περιβάλλον συνεισφέρει μικρό αριθμό γειτόνων).

Η Π.Σ.Δ., στη μορφή που περιγράψαμε, έχει χρησιμοποιηθεί από τους Faulkner [27], Parakonstantopoulos et al [28] και Parakonstantopoulos και Economou [29] για τη μελέτη ηλεκτρονικών ιδιοτήτων.

## 1.5 Οι εξισώσεις της CPA

Στην περίπτωση του 'αξονικά' παραμορφωμένου κράματος  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  (βλ. Κεφ. 2), χρησιμοποιώντας μια ορθογώνια βάση, που αποτελείται από ένα  $s$  και τρία  $p$  τροχιακά, η  $\hat{G}_e$  έχει διαγώνια μορφή, καθώς και οι πίνακες  $\hat{\epsilon}$  και  $\hat{\Sigma}$ . Η εξίσωση (1.43) γράφεται:

$$(1-x)\hat{U}^a[1-\hat{G}_e\hat{U}^a]^{-1} + x\hat{U}^b[1-\hat{G}_e\hat{U}^b]^{-1} = 0 \quad (1.45)$$

όπου:

$$\hat{U}^a = \hat{\epsilon}^a - \hat{\Sigma} = \begin{pmatrix} \epsilon_s^a - \Sigma_s & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{p_x}^a - \Sigma_{p_x} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{p_x}^a - \Sigma_{p_x} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_{p_z}^a - \Sigma_{p_z} \end{pmatrix} \quad (1.46)$$



$$\hat{U}^b = \hat{\epsilon}^b - \hat{\Sigma} = \begin{pmatrix} \epsilon_s^b - \Sigma_s & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{p_x}^b - \Sigma_{p_x} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{p_x}^b - \Sigma_{p_x} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_{p_z}^b - \Sigma_{p_z} \end{pmatrix} \quad (1.47)$$

$$\hat{G}_e = \begin{pmatrix} G_{e1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & G_{e2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & G_{e2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & G_{e4} \end{pmatrix} \quad (1.48)$$

όπου με  $a$  συμβολίζουμε το Si και με  $b$  το Ge. Σε ό,τι ακολουθεί συμβολίζουμε  $U_n^i = U_{nn}^i$  με  $i = a, b$  και  $n = 1, 2, 3, 4$ .

Από την (1.45) προκύπτουν τέσσερις εξισώσεις, εκ των οποίων οι τρεις είναι γραμμικά ανεξάρτητες:

$$\begin{aligned} f_s(\Sigma_s, \Sigma_{p_x}, \Sigma_{p_z}) &= 0 \\ f_{p_x}(\Sigma_s, \Sigma_{p_x}, \Sigma_{p_z}) &= 0 \\ f_{p_z}(\Sigma_s, \Sigma_{p_x}, \Sigma_{p_z}) &= 0 \end{aligned} \quad (1.49)$$

όπου:

$$f_s(\Sigma_s, \Sigma_{p_x}, \Sigma_{p_z}) = (1-x) \frac{U_1^a}{1 - G_{e1}U_1^a} + x \frac{U_1^b}{1 - G_{e1}U_1^b} \quad (1.50)$$

$$f_{p_x}(\Sigma_s, \Sigma_{p_x}, \Sigma_{p_z}) = (1-x) \frac{U_2^a}{1 - G_{e2}U_2^a} + x \frac{U_2^b}{1 - G_{e2}U_2^b} \quad (1.51)$$

$$f_{p_z}(\Sigma_s, \Sigma_{p_x}, \Sigma_{p_z}) = (1-x) \frac{U_4^a}{1 - G_{e4}U_4^a} + x \frac{U_4^b}{1 - G_{e4}U_4^b} \quad (1.52)$$

όπου οι  $G_{ei}$  εξαρτώνται από τα  $\Sigma_s, \Sigma_{p_x}, \Sigma_{p_z}$  δηλ.

$$G_{ei} = G_{ei}(\Sigma_s, \Sigma_{p_x}, \Sigma_{p_z}) \quad (1.53)$$

Οι εξισώσεις (1.49) λύνονται με την επαναληπτική μέθοδο Newton-Raphson και έτσι υπολογίζονται τα  $\Sigma_s, \Sigma_{p_x}, \Sigma_{p_z}$ . Για την εφαρμογή της μεθόδου είναι απαραίτητος ο υπολογισμός των παραγώγων των ποσοτήτων  $f_s, f_{p_x}, f_{p_z}$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_s}{\partial \Sigma_s} = & -\frac{1-x}{1-G_{e1}U_1^a} + \frac{(1-x)U_1^a}{(1-G_{e1}U_1^a)^2} \left( \frac{\partial G_{e1}}{\partial \Sigma_s} U_1^a - G_{e1} \right) \\ & -\frac{x}{1-G_{e1}U_1^b} + \frac{xU_1^b}{(1-G_{e1}U_1^b)^2} \left( \frac{\partial G_{e1}}{\partial \Sigma_s} U_1^b - G_{e1} \right) \end{aligned} \quad (1.54)$$

$$\frac{\partial f_s}{\partial \Sigma_{p_x}} = \frac{(1-x)U_1^a}{(1-G_{e1}U_1^a)^2} U_1^a \frac{\partial G_{e1}}{\partial \Sigma_{p_x}} + \frac{xU_1^b}{(1-G_{e1}U_1^b)^2} U_1^b \frac{\partial G_{e1}}{\partial \Sigma_{p_x}} \quad (1.55)$$

$$\frac{\partial f_s}{\partial \Sigma_{p_z}} = \frac{(1-x)U_1^a}{(1-G_{e1}U_1^a)^2} U_1^a \frac{\partial G_{e1}}{\partial \Sigma_{p_z}} + \frac{xU_1^b}{(1-G_{e1}U_1^b)^2} U_1^b \frac{\partial G_{e1}}{\partial \Sigma_{p_z}} \quad (1.56)$$

$$\frac{\partial f_{p_x}}{\partial \Sigma_s} = \frac{(1-x)U_2^a}{(1-G_{e2}U_2^a)^2} U_2^a \frac{\partial G_{e2}}{\partial \Sigma_s} + \frac{xU_2^b}{(1-G_{e2}U_2^b)^2} U_2^b \frac{\partial G_{e2}}{\partial \Sigma_s} \quad (1.57)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{p_x}}{\partial \Sigma_{p_x}} = & -\frac{1-x}{1-G_{e2}U_2^a} + \frac{(1-x)U_2^a}{(1-G_{e2}U_2^a)^2} \left( \frac{\partial G_{e2}}{\partial \Sigma_{p_x}} U_2^a - G_{e2} \right) \\ & -\frac{x}{1-G_{e2}U_2^b} + \frac{xU_2^b}{(1-G_{e2}U_2^b)^2} \left( \frac{\partial G_{e2}}{\partial \Sigma_{p_x}} U_2^b - G_{e2} \right) \end{aligned} \quad (1.58)$$

$$\frac{\partial f_{p_x}}{\partial \Sigma_{p_z}} = \frac{(1-x)U_2^a}{(1-G_{e2}U_2^a)^2} U_2^a \frac{\partial G_{e2}}{\partial \Sigma_{p_z}} + \frac{xU_2^b}{(1-G_{e2}U_2^b)^2} U_2^b \frac{\partial G_{e2}}{\partial \Sigma_{p_z}} \quad (1.59)$$

$$\frac{\partial f_{p_z}}{\partial \Sigma_s} = \frac{(1-x)U_4^a}{(1-G_{e4}U_4^a)^2} U_4^a \frac{\partial G_{e4}}{\partial \Sigma_s} + \frac{xU_4^b}{(1-G_{e4}U_4^b)^2} U_4^b \frac{\partial G_{e4}}{\partial \Sigma_s} \quad (1.60)$$

$$\frac{\partial f_{p_z}}{\partial \Sigma_{p_x}} = \frac{(1-x)U_4^a}{(1-G_{e4}U_4^a)^2} U_4^a \frac{\partial G_{e4}}{\partial \Sigma_{p_x}} + \frac{xU_4^b}{(1-G_{e4}U_4^b)^2} U_4^b \frac{\partial G_{e4}}{\partial \Sigma_{p_x}} \quad (1.61)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{p_z}}{\partial \Sigma_{p_z}} &= -\frac{1-x}{1-G_{e4}U_2^a} + \frac{(1-x)U_4^a}{(1-G_{e4}U_4^a)^2} \left( \frac{\partial G_{e4}}{\partial \Sigma_{p_z}} U_4^a - G_{e4} \right) \\ &\quad -\frac{x}{1-G_{e4}U_2^b} + \frac{xU_4^b}{(1-G_{e4}U_4^b)^2} \left( \frac{\partial G_{e4}}{\partial \Sigma_{p_z}} U_4^b - G_{e4} \right) \end{aligned} \quad (1.62)$$

Ο υπολογισμός της  $\partial G_{ei}/\partial \Sigma_j$  έχει ως εξής: Το  $\hat{G}_e$  μπορεί να γραφτεί σαν:

$$\hat{G}_e = \sum_{\vec{k}} \hat{G}_e^{(\vec{k})} = \sum_{\vec{k}} (E - \hat{\Sigma} - \hat{H}_0^{(\vec{k})})^{-1} \quad (1.63)$$

όπου το άθροισμα στα σημεία- $\vec{k}$  εννοείται σταθμισμένο, άρα:

$$\frac{\partial \hat{G}_e}{\partial \Sigma_j} = \sum_{\vec{k}} \frac{\partial \hat{G}_e^{(\vec{k})}}{\partial \Sigma_j} \quad (1.64)$$

Για να υπολογίσουμε το  $\partial \hat{G}_e^{(\vec{k})}/\partial \Sigma_j$  έχουμε:

$$\begin{aligned} \hat{G}_e^{(\vec{k})} (E - \hat{\Sigma} - \hat{H}_0^{(\vec{k})}) &= 1 \quad (1.65) \\ \Rightarrow \frac{\partial \hat{G}_e^{(\vec{k})}}{\partial \Sigma_j} (E - \hat{\Sigma} - \hat{H}_0^{(\vec{k})}) + \hat{G}_e^{(\vec{k})} \frac{\partial (-\hat{\Sigma})}{\partial \Sigma_j} &= 0 \\ \Rightarrow \frac{\partial \hat{G}_e^{(\vec{k})}}{\partial \Sigma_j} (E - \hat{\Sigma} - \hat{H}_0^{(\vec{k})}) &= \hat{G}_e^{(\vec{k})} \frac{\partial (\hat{\Sigma})}{\partial \Sigma_j} \\ \Rightarrow \frac{\partial \hat{G}_e^{(\vec{k})}}{\partial \Sigma_j} &= \hat{G}_e^{(\vec{k})} \frac{\partial (\hat{\Sigma})}{\partial \Sigma_j} \hat{G}_e^{(\vec{k})} \end{aligned} \quad (1.66)$$

Τελικά:

$$\frac{\partial \hat{G}_e}{\partial \Sigma_j} = \sum_{\vec{k}} \hat{G}_e^{(\vec{k})} \frac{\partial (\hat{\Sigma})}{\partial \Sigma_j} \hat{G}_e^{(\vec{k})} \quad (1.67)$$

Για παράδειγμα για τον υπολογισμό του  $\partial \hat{G}_e^{(\vec{k})}/\partial \Sigma_s$ , έστω:

$$\hat{G}_e^{(\vec{k})} = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} & g_{14} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} & g_{24} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} & g_{34} \\ g_{41} & g_{42} & g_{43} & g_{44} \end{pmatrix} \quad (1.68)$$

Ο πίνακας  $\partial\hat{\Sigma}/\partial\Sigma_s$  έχει ως εξής:

$$\frac{\partial}{\partial\Sigma_s} \begin{pmatrix} \Sigma_s & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Sigma_{p_x} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Sigma_{p_x} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Sigma_{p_z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.69)$$

Αρα ο πίνακας  $\hat{G}_e^{(\vec{k})} \frac{\partial(\hat{\Sigma})}{\partial\Sigma_s} \hat{G}_e^{(\vec{k})}$  έχει τη μορφή:

$$\hat{G}_e^{(\vec{k})} \frac{\partial(\hat{\Sigma})}{\partial\Sigma_j} \hat{G}_e^{(\vec{k})} = \begin{pmatrix} g_{11}^2 & g_{11}g_{12} & g_{11}g_{13} & g_{11}g_{14} \\ g_{21}g_{11} & g_{21}g_{12} & g_{21}g_{13} & g_{21}g_{14} \\ g_{31}g_{11} & g_{31}g_{12} & g_{31}g_{13} & g_{31}g_{14} \\ g_{41}g_{11} & g_{41}g_{12} & g_{41}g_{13} & g_{41}g_{14} \end{pmatrix}. \quad (1.70)$$

Τελικά για το  $\partial G/\partial\Sigma_s$  έχουμε:

$$\frac{\partial G_{e1}}{\partial\Sigma_s} = \sum_{\vec{k}} (G_{e11}^{(\vec{k})})^2 \quad (1.71)$$

$$\frac{\partial G_{e4}}{\partial\Sigma_s} = \sum_{\vec{k}} G_{e21}^{(\vec{k})} G_{e12}^{(\vec{k})} \quad (1.72)$$

$$\frac{\partial G_{e2}}{\partial\Sigma_s} = \sum_{\vec{k}} G_{e41}^{(\vec{k})} G_{e14}^{(\vec{k})} \quad (1.73)$$

Με ανάλογο τρόπο καταλήγουμε στις εξής σχέσεις:

$$\frac{\partial G_{e1}}{\partial\Sigma_{p_x}} = \sum_{\vec{k}} [G_{e21}^{(\vec{k})} G_{e12}^{(\vec{k})} + G_{e31}^{(\vec{k})} G_{e13}^{(\vec{k})}] \quad (1.74)$$

$$\frac{\partial G_{e2}}{\partial\Sigma_{p_x}} = \sum_{\vec{k}} [(G_{e22}^{(\vec{k})})^2 + G_{e32}^{(\vec{k})} G_{e23}^{(\vec{k})}] \quad (1.75)$$

$$\frac{\partial G_{e4}}{\partial \Sigma_{p_x}} = \sum_{\vec{k}} [G_{e42}^{(\vec{k})} G_{e24}^{(\vec{k})} + G_{e43}^{(\vec{k})} G_{e34}^{(\vec{k})}] \quad (1.76)$$

και τέλος:

$$\frac{\partial G_{e1}}{\partial \Sigma_{p_z}} = \sum_{\vec{k}} G_{e41}^{(\vec{k})} G_{e14}^{(\vec{k})} \quad (1.77)$$

$$\frac{\partial G_{e2}}{\partial \Sigma_{p_z}} = \sum_{\vec{k}} [G_{e42}^{(\vec{k})} G_{e24}^{(\vec{k})} + G_{e43}^{(\vec{k})} G_{e34}^{(\vec{k})}] \quad (1.78)$$

$$\frac{\partial G_{e4}}{\partial \Sigma_{p_z}} = \sum_{\vec{k}} (G_{e44}^{(\vec{k})})^2 \quad (1.79)$$

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### Στοιχειακά Υλικά, Κράματα και Παραμόρφωση

---

#### 2.1 Εισαγωγή

Η μελέτη των ιδιοτήτων των ΥΔ Si/Ge προϋποθέτει την ικανοποιητική περιγραφή των στοιχειακών υλικών Si και Ge μέσω των παραμέτρων αλληλεπίδρασης, που υπεισέρχονται στη μέθοδο Γ.Σ.Α.Τ. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την ηλεκτρονική δομή και τις οπτικές ιδιότητες των δύο υλικών, όπως υπολογίζονται με το παρόν πρότυπο, τα οποία συγκρίνονται με τα αντίστοιχα πειραματικά. Η μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων γίνεται με τη σχέση Kubo-Greenwood και επεκτείνεται και σε κράματα  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . Εν συνεχεία αναλύεται η τροποποίηση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης ώστε η μέθοδος να περιγράφει ικανοποιητικά τα φαινόμενα παραμόρφωσης, που εμφανίζονται στην επιταξιακή ανάπτυξη των ΥΔ και σχετίζονται με τη διαφορά των πλεγματικών σταθερών στα δύο υλικά. Η επάρκεια της χρησιμοποιούμενης μεθόδου για την περιγραφή της παραμόρφωσης ελέγχεται με τη σύγκριση των δυναμικών παραμόρφωσης, που προκύπτουν με το παρόν πρότυπο με αντίστοιχες πειραματικές τιμές. Επιπλέον γίνεται η εφαρμογή της μεθόδου στα παραμορφωμένα κράματα των δύο υλικών.

## 2.2 Στοιχειακά Υλικά και Κράματα: Si, Ge και $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

### 2.2.1 Ηλεκτρονική Δομή

Για τον υπολογισμό της ηλεκτρονικής δομής των στοιχειακών (bulk) υλικών, Si και Ge, έχουμε χρησιμοποιήσει τη θεωρία της §1.1 και τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης των Tserbak et al [30]. Το σύνολο των παραμέτρων δίνεται στον Πίνακα 2.I.

Παράμετροι Αλλ/σης (eV)	Silicon	Germanium
$E_{ss}(000)$	-6.3043	-7.1114
$E_{pp}(000)$	2.2644	1.7376
$E_{ss}(111)$	-1.8376	-1.3711
$E_{sx}(111)$	1.0087	0.9127
$E_{xx}(111)$	0.3209	0.2979
$E_{xy}(111)$	1.4889	1.2935
$E_{ss}(220)$	0.1940	0.1150
$E_{sx}(022)$	-0.0395	0.0250
$E_{sx}(220)$	-0.1840	-0.0724
$E_{xx}(220)$	0.0626	0.0710
$E_{xx}(022)$	-0.2646	-0.1683
$E_{xy}(220)$	-0.0378	-0.0748
$E_{xy}(022)$	-0.0829	-0.1298
$E_{ss}(311)$	-0.0674	-0.1036
$E_{sx}(311)$	-0.2717	-0.1710
$E_{sx}(113)$	0.1262	0.0432
$E_{xx}(311)$	0.0869	0.1287
$E_{xx}(113)$	0.0094	-0.0092
$E_{xy}(311)$	-0.0152	0.0076
$E_{xy}(113)$	-0.0952	-0.0659

Πίνακας 2.I : Παράμετροι αλληλεπίδρασης για το πρότυπο Γ.Σ.Α.Τ. με το συμβολισμό του Parakonstantopoulos [23].

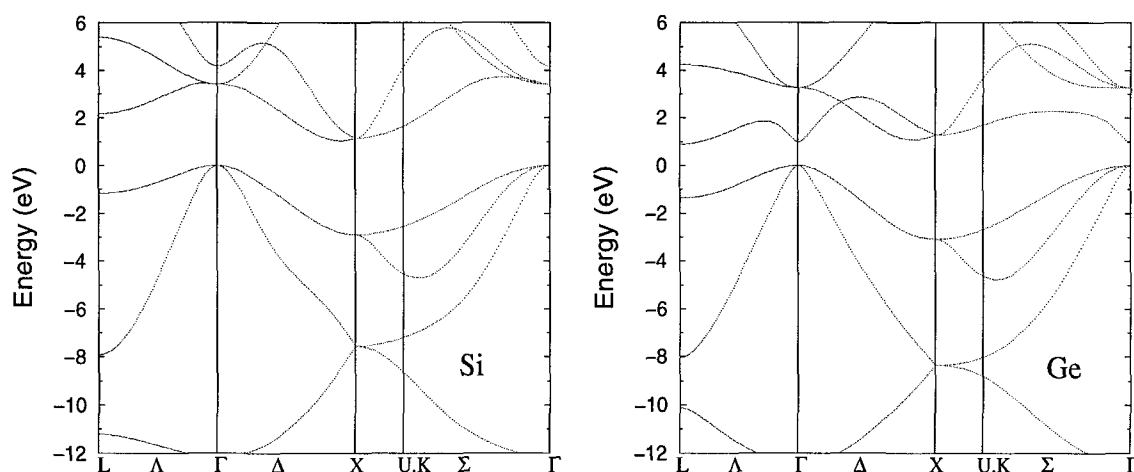
Αυτές προκύπτουν από το ορθογώνιο σύνολο παραμέτρων τριών κέντρων του Parakonstantopoulos [23] (στη βάση ενός s και τριών p τροχιακών με αλληλεπιδράσεις μέχρι

και τρίτων γειτόνων) με κάποιες τροποποιήσεις ώστε να υπάρξει συμφωνία με αποτελέσματα υπολογισμών μη τοπικών εμπειρικών ψευδοδυναμικών (nonlocal empirical pseudopotential) των Chelicowsky και Cohen [31]. Επειδή έχουμε αγνοήσει την αλληλεπίδραση spin-τροχιάς έχουμε μεταβάλει τα διαγώνια στοιχεία πίνακα ώστε οι κορυφές της ζώνης σθένους των δύο υλικών να συμπίπτουν (αφού η αλληλεπίδραση spin-τροχιάς διαφέρει μεταξύ των δύο υλικών). Τα αποτελέσματα για τα θεμελιώδη (fundamental) και τα άμεσα χάσματα (direct gaps) δίνονται στον Πίνακα 2.Π ενώ στο σχ. 2.1 φαίνεται η ηλεκτρονική δομή για τα δύο υλικά.

	Παρούσα Θεωρία	Πείραμα
	Silicon	
$E_0(\Gamma^v - \Gamma^c)$	3.41	3.40 <sup>a</sup>
$E_g^i(\Gamma^v - \Delta^c)$	1.05	1.13 <sup>b</sup>
	Germanium	
$E_0(\Gamma^v - \Gamma^c)$	0.99	0.90 <sup>c</sup>
$E_g^i(\Gamma^v - \Lambda^c)$	0.89	0.76 <sup>d</sup>

*a* : Zucca and Shen [32]    *b* : Jellison and Modine [33]  
*c* : Zwerdling et al [34]    *d* : Harrison [22]

**Πίνακας 2.Π :** Θεμελιώδες και ευθύ χάσμα για Si και Ge (σε eV) υπολογισμένα με το παρόν πρότυπο συγκρινόμενα με τα πειραματικά.



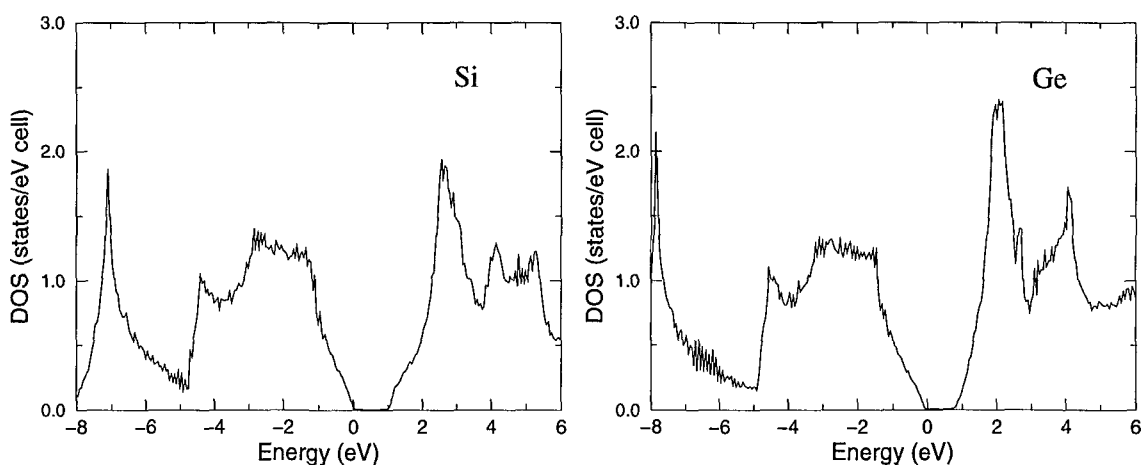
**Σχ. 2.1 :** Η ηλεκτρονική δομή του Si και του Ge όπως υπολογίζονται με το μέθοδο Γ.Σ.Α.Τ.



Για το Si η ανώτερη Ζώνη Σθένους (ΖΣ) και η κατώτερη Ζώνη Αγωγιμότητας (ΖΑ) είναι παράλληλες στην κατεύθυνση  $\Lambda$ , κάτι ουσιώδες για τον προσδιορισμό της διηλεκτρικής συνάρτησης. Το ελάχιστο της ΖΑ εμφανίζεται στην κατεύθυνση  $\Delta$  και σε απόσταση  $0.89 \times \frac{2\pi}{a}$ , όπου  $a$  είναι η πλεγματική σταθερά. Για το Ge τα αποτελέσματα επίσης συμφωνούν με τους υπολογισμούς εμπειρικών ψευδοδυναμικών. Το ελάχιστο της ΖΑ εμφανίζεται στο σημείο L και σε ενέργεια 0.76 eV.

### 2.2.2 Πυκνότητα Καταστάσεων

Η Πυκνότητα Καταστάσεων (ΠΚ) για τα δύο υλικά έχει υπολογιστεί μέσω των σχέσεων 1.24-1.26. Το άθροισμα στα σημεία  $\vec{k}$  έχει γίνει σε 14826 σημεία στο μη αναγώγιμο κομμάτι της ζώνης Brillouin (που λόγω κυβικής συμμετρίας είναι το 1/48). Αυτός ο αριθμός σημείων είναι αρκετά μεγάλος για να αποφευχθούν οι διακυμάνσεις, που προκαλούνται από το μικρό φανταστικό μέρος της ενέργειας  $s$ , που στην περίπτωση αυτή έχουμε πάρει ίσο με 0.008 eV. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχ. 2.2 για τα δύο υλικά.



Σχ. 2.2 : Πυκνότητα καταστάσεων για Si και Ge.

### 2.2.3 Διηλεκτρική Συνάρτηση

Η διηλεκτρική συνάρτηση  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  σχετίζεται με πολλές οπτικές ιδιότητες των κρυσταλλικών υλικών ανινακλώντας τα χαρακτηριστικά της ηλεκτρονικής τους δομής και μπορεί να μετρηθεί με ακρίβεια μέσω φασματοσκοπικής ελλειψομε-

τριάς (spectroscopic ellipsometry). Το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης,  $\epsilon_2$ , μπορεί να υπολογιστεί, ώστε να συγκριθεί με τα πειραματικά αποτελέσματα. Κατ' αρχήν μέσω της σχέσης των Kubo και Greenwood [35, 24] μπορεί να υπολογιστεί η οπτική αγωγιμότητα:

$$\sigma(\hbar\omega) = \frac{2e^2}{\pi\Omega m^2\omega} \sum_{\vec{k}} \int_{E_F - \hbar\omega}^{E_F} dE \text{Tr}\{\tilde{p}_x \text{Im}[G_{\vec{k}}(E + i0)] \tilde{p}_x \text{Im}[G_{\vec{k}}(E + \hbar\omega + i0)]\} \quad (2.1)$$

όπου  $\Omega$  είναι ο όγκος κανονικοποίησης και η  $x$  συνιστώσα του τελεστή της ορμής. Ο πίνακας της ορμής δίνεται από τη σχέση:

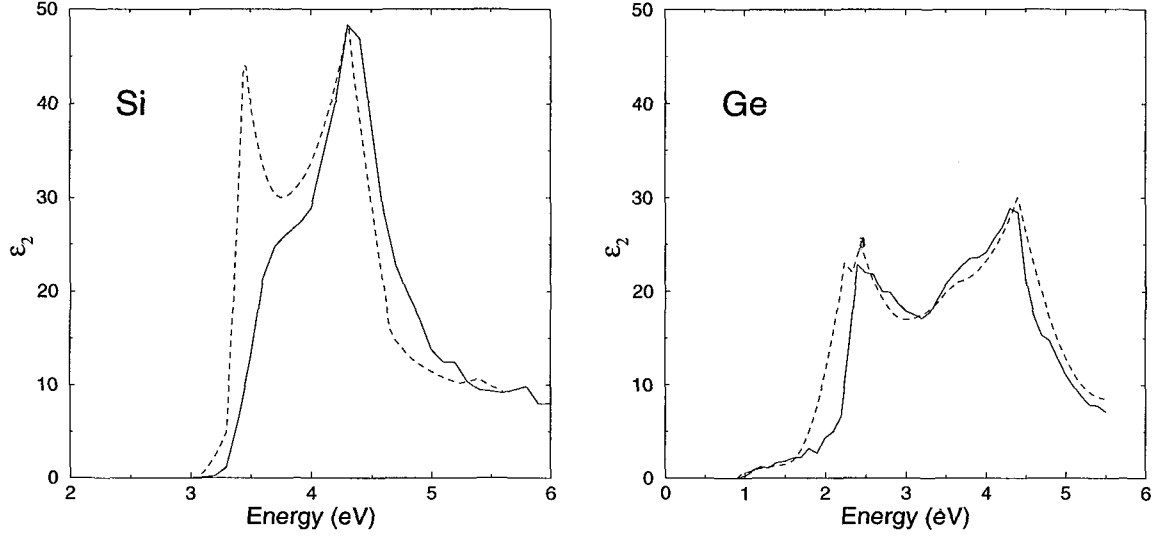
$$\tilde{p}_x = \frac{d\tilde{H}(\vec{k})}{dk_x} \quad (2.2)$$

και εν τέλει η  $\epsilon_2$  προκύπτει από τη σχέση:

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi\sigma}{\omega} \quad (2.3)$$

Οι υπολογισμοί για τα στοιχειακά υλικά Si και Ge έγιναν για τρεις διαφορετικές τιμές του φανταστικού μέρους της ενέργειας,  $s$ , της σχέσης (1.24):  $s=0.05$  eV, 0.04 eV και 0.03 eV. Η άθροιση στη ZB έγινε για 3345, 5430 και 8240 σημεία  $\vec{k}$  αντίστοιχα στο μη αναχώγιμο τμήμα της ζώνης. Το όριο της  $\epsilon_2$  στο  $s \rightarrow 0$  έχει υπολογιστεί με γραμμική παρεμβολή, που είναι αρκετά ακριβής, δεδομένου ότι οι τιμές της  $\epsilon_2$  είναι σχεδόν ταυτόσημες για διαφορετικά  $s$ . Μ' αυτό τον τρόπο αποφεύγουμε την άθροιση σε πολύ περισσότερα σημεία  $\vec{k}$ , που θα επέβαλε η χρησιμοποίηση ενός μικρότερου  $s$ .

Τα αποτελέσματα για την  $\epsilon_2$  σε συνάρτηση της ενέργειας φωτονίων φαίνονται στο σχ. 2.3 μαζί με τα πειραματικά [36, 37]. Για το Si η αρχή του φάσματος βρίσκεται σε ενέργεια 3.3 eV, που αντιστοιχεί στη μετάβαση του σημείου L και η απότομη αύξηση της  $\epsilon_2$  οφείλεται στις παράλληλες ζώνες σθένους και αγωγιμότητας στην κατεύθυνση  $\Lambda$ . Η κορυφή  $E_1$  εμφανίζεται σημαντικά υψηλότερη στα πειραματικά αποτελέσματα, κάτι που οφείλεται σε φαινόμενα πολλών σωμάτων (many-body) και εξιτονικά (excitonic), που δεν έχουν συμπεριληφθεί στους υπολογισμούς μας. Αλλά θεωρητικά αποτελέσματα παρουσιάζουν την ίδια διαφωνία [30, 38]. Τα γενικά χαρακτηριστικά των πειραματικών και θεωρητικών αποτελεσμάτων βρίσκονται σε ικανοποιητική συμφωνία. Για το Ge η αρχή του φάσματος εμφανίζεται σε ενέργεια 0.9 eV, που αντιστοιχεί στη μετάβαση στο κέντρο της ZB ενώ η απότομη αύξηση σε ενέργεια  $\approx 2.0$  eV οφείλεται στις παράλληλες ζώνες σθένους και αγωγιμότητας στην  $\Lambda$  κατεύθυνση.



**Σχ. 2.3 :** Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης για το Si και το Ge όπως υπολογίζεται με την παρούσα μέθοδο (συνεχής γραμμή) και πειραματικά αποτελέσματα (διακεκομμένη γραμμή) [66, 67].

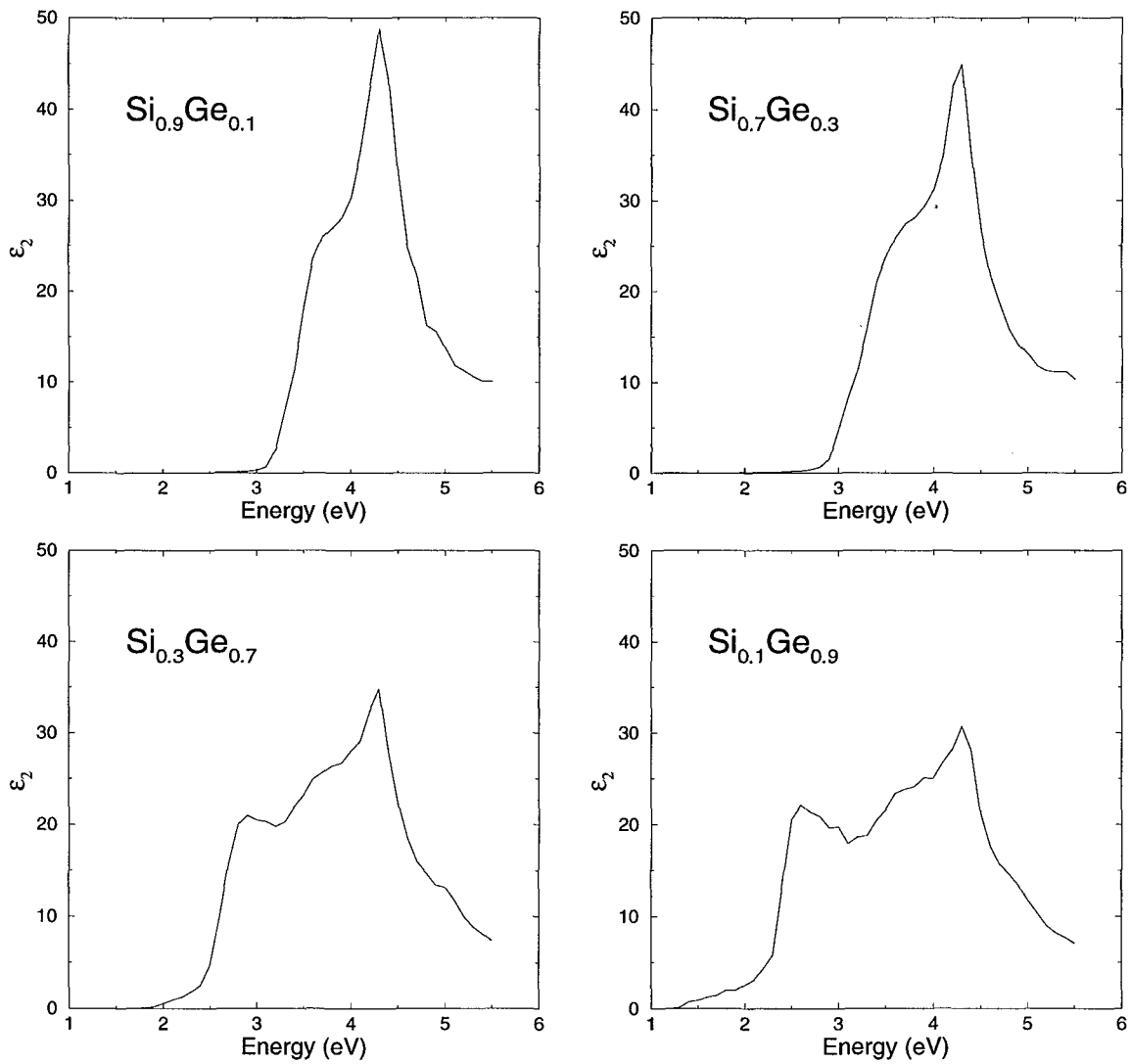
#### 2.2.4 Κράματα $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ : Διηλεκτρική Συνάρτηση

Για τον αντίστοιχο υπολογισμό της  $\epsilon_2$  του κράματος  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί η μέση τιμή της ολοκληρωτέας ποσότητας στη σχέση (2.1) για όλες τις δυνατές διατάξεις (configurations) του συστήματος. Αγνοώντας vertex corrections [24, 39, 40] μπορούμε να υπολογίσουμε την οπτική αγωγιμότητα από την προσεγγιστική σχέση:

$$\sigma(\hbar\omega) \approx \frac{2e^2}{\pi\Omega m^2\omega} \sum_{\vec{k}} \int_{E_F-\hbar\omega}^{E_F} dE \text{Tr} \tilde{p}_x \langle \text{Im}[G_{\vec{k}}(E+i0)] \rangle \tilde{p}_x \langle \text{Im}[G_{\vec{k}}(E+\hbar\omega+i0)] \rangle \quad (2.4)$$

όπου ο πίνακας  $\tilde{p}_x$  ορίζεται από τη σχέση (2.2) και  $\tilde{H}$  η Χαμιλτονιανή στην Προσέγγιση Μέσου Κρυστάλλου - Π.Μ.Κ. (Virtual Crystal Approximation - V.C.A.). Για τη συνάρτηση Green,  $G$ , χρησιμοποιούμε την  $G_e$ , που προκύπτει από τις εξισώσεις της Π.Σ.Δ., αντικαθιστώντας τα διαγώνια στοιχεία της Χαμιλτονιανής με τις ιδιοενέργειες  $\Sigma_i(E)$ ,  $i = s, p_x$ , που προκύπτουν από τη λύση των εξισώσεων της Π.Σ.Δ. Στις υπόλοιπες παραμέτρους αλληλεπίδρασης έχουμε εφαρμόσει την Π.Μ.Κ. Η πλεγματική σταθερά υπολογίζεται παρεμβάλλοντας γραμμικά τις σταθερές του Si και του Ge (Vegard's law). Οι υπολογισμοί, όπως και στα στοιχειακά υλικά, έχουν γίνει για

τρεις τιμές του φανταστικού μέρους της ενέργειας,  $s=0.05$  eV,  $0.04$  eV και  $0.03$  eV και για 2304, 3966 και 5430 σημεία  $\vec{k}$  αντίστοιχα στο μη αναγώγιμο τμήμα της ΖΒ. Τα αποτελέσματα για τέσσερα κράματα  $Si_{1-x}Ge_x$  ( $x = 0.1, 0.3, 0.7, 0.9$ ) φαίνονται στο σχ. 2.4. Στους υπολογισμούς αυτούς θεωρήσαμε ότι οι παράμετροι αλληλεπίδρασης του Πίνακα 2.1 δε μεταβάλλονται με τη μεταβολή της σταθεράς του πλέγματος, αφού οι υπολογισμοί μας έδειξαν πως η επίδραση μιας τέτοιας μεταβολής στα αποτελέσματα είναι ουσιαστικά αμελητέα.



Σχ. 2.4 : Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης για κράμα  $Si_{1-x}Ge_x$  για  $x=0.1, 0.3, 0.7$  και  $0.9$  αντίστοιχα.

## 2.3 Παραμόρφωση

### 2.3.1 Προσαρμογή των Παραμέτρων Αλληλεπίδρασης

Για τη μελέτη ΥΔ ανεπτυγμένων στη [001] διεύθυνση είναι απαραίτητο να εξετάσουμε τι επίδραση έχει η τάση (strain) στις ενεργειακές ζώνες των δύο υλικών και πώς πρέπει να τροποποιηθούν οι παράμετροι της μεθόδου Γ.Σ.Α.Τλ για να περιγραφεί το αποτέλεσμα της τάσης. Ας θεωρήσουμε παραμόρφωση τέτοια, ώστε η πλεγματική σταθερά  $\alpha_{\perp}$ , στην [001] διεύθυνση είναι διάφορη της σταθεράς,  $\alpha_{\parallel}$ , στο κάθετο επίπεδο της [001] διεύθυνσης και οι δύο αυτές διαφέρουν από τη σταθερά ισορροπίας του πλέγματος,  $\alpha$ . Ο τανυστής της τάσης,  $\vec{\epsilon}$ , έχει σ' αυτή την περίπτωση διαγώνια μορφή και δύο ανεξάρτητες συνιστώσες:

$$\begin{aligned}\epsilon_{\parallel} &= (\alpha_{\parallel} - \alpha)/\alpha \\ \epsilon_{\perp} &= (\alpha_{\perp} - \alpha)/\alpha\end{aligned}\quad (2.5)$$

Η τάση μπορεί να αναλυθεί σε μία υδροστατική (hydrostatic) και μια αξονική (uniaxial) συνιστώσα,  $\epsilon_h$  και  $\epsilon_u$  αντίστοιχα, ώστε:

$$\vec{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\perp} \end{pmatrix} = \epsilon_h \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \epsilon_u \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}\quad (2.6)$$

Οι ηλεκτρονικές καταστάσεις που επηρεάζουν το χαρακτήρα του ενεργειακού χώματος είναι το μέγιστο της ΖΣ στο σημείο  $\Gamma$  και τα ελάχιστα της ΖΑ στην κατεύθυνση  $\Delta$  και το σημείο L. Το τριπλά εκφυλισμένο μέγιστο της ΖΣ μετασχηματίζεται σαν τη  $\Gamma'_{25}$  αναπαράσταση της ομάδας  $O_h$ , δηλαδή σαν  $x, y, z$  υπό τις διαδικασίες συμμετρίας του τετραέδρου. Γι' αυτές τις καταστάσεις μπορεί να δειχθεί [41] πως η διαταραχή που προκαλεί η τάση σε πρώτη τάξη ως προς  $\epsilon_{ij}$  μπορεί να εκφραστεί από τη Χαμιλτονιανή  $H_{st}$ :

$$H_{st} = C_1 Tr[\epsilon] + C_2 [\epsilon_{xx}(L_x^2 - 1/3L^2) + \epsilon_{yy}(L_y^2 - 1/3L^2)]\quad (2.7)$$

$$+ \epsilon_{zz}(L_z^2 - 1/3L^2) + C_3 \{ [L_x, L_y]\epsilon_{xy} + [L_y, L_z]\epsilon_{yz} + [L_z, L_x]\epsilon_{zx} \}\quad (2.8)$$

όπου  $L_i$  οι συνιστώσες της τροχιακής στροφορμής και  $C_1, C_2, C_3$  σταθερές (στην περίπτωση μας ο τρίτος όρος είναι μηδέν). Παίρνοντας σα βάση συναρτήσεις, που μετασχηματίζονται σαν  $p_i$  ατομικά τροχιακά ( $i = x, y, z$ ), δηλαδή εκφράζοντας τους τελεστές  $L$  σαν πίνακες σ' αυτή τη βάση καταλήγουμε σε μια διαγώνια μορφή για την  $H_{st}$ . Τα αποτελέσματα για την ενεργειακή μετατόπιση των σταθμών στην κορυφή

της  $Z\Sigma$ ,  $E_{v_i}$ ,  $i = 1, 2, 3$ , είναι:

$$\delta E_{v_{1,2}} = a_v Tr[\epsilon] - b(\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel}) \quad (2.9)$$

$$\delta E_{v_3} = a_v Tr[\epsilon] + 2b(\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel}) \quad (2.10)$$

όπου  $a_v Tr[\epsilon]$  είναι η μεταβολή εξαιτίας της υδροστατικής συνιστώσας της τάσης,  $a_v$  όντας το δυναμικό παραμόρφωσης (deformation potential) υδροστατικής συμπίεσης για τη  $Z\Sigma$ , και  $b$  είναι το αξονικό δυναμικό παραμόρφωσης για την κορυφή της  $Z\Sigma$ .

Όσον αφορά τα ελάχιστα της ΖΑ, έχει δειχθεί [42] ότι η ενεργειακή μετατόπιση  $\delta E_c^{\vec{k}}$  στην  $\vec{k}$  κατεύθυνση για μία τυχαία παραμόρφωση μπορεί να εκφραστεί σαν:

$$\delta E_c^{\vec{k}} = [\Xi_d \vec{1} + \Xi_u \{\hat{a}_i \hat{a}_i\}] : \vec{\epsilon} \quad (2.11)$$

συναρτήσει των δυναμικών παραμόρφωσης  $\Xi_d$  και  $\Xi_u$  (το  $d$  δηλώνει dilation και το  $u$  uniaxial), όπου με  $\vec{1}$  συμβολίζουμε τον μοναδιαίο ταυσιτή,  $\hat{a}_i$  είναι ένα μοναδιαίο διάνυσμα παράλληλο στο  $\vec{k}$  και  $\hat{a}_i \hat{a}_i$  συμβολίζει το δυαδικό γινόμενο. Άρα η ενεργειακή μετατόπιση των σταθμών της ΖΑ στην κατεύθυνση  $\Delta$  εκφράζεται σαν:

$$\delta E_{\Delta_{xy}} = (\Xi_d^{\Delta} + \frac{1}{3}\Xi_u^{\Delta})Tr[\epsilon] + \frac{1}{3}\Xi_u^{\Delta}(\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) \quad (2.12)$$

$$\delta E_{\Delta_z} = (\Xi_d^{\Delta} + \frac{1}{3}\Xi_u^{\Delta})Tr[\epsilon] - \frac{2}{3}\Xi_u^{\Delta}(\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) \quad (2.13)$$

όπου ο πρώτος όρος είναι η μετατόπιση της μέσης ενέργειας των ακροτάτων της ζώνης και ο δεύτερος ο 'αξονικός' διαχωρισμός στην  $\Delta$  κατεύθυνση. Ομοίως η μεταβολή στην ενέργεια του σημείου L δίνεται σαν:

$$\delta E_L = (\Xi_d^L + \frac{1}{3}\Xi_u^L)Tr[\epsilon] \quad (2.14)$$

Θέλοντας να ενσωματώσουμε στη μέθοδο Ι.Δ. τα αποτελέσματα της παραμόρφωσης θα πρέπει να τροποποιήσουμε τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης με σκοπό να πετύχουμε, για τα δυναμικά παραμόρφωσης, ικανοποιητική συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα. Κατ' αρχήν η αξονική τάση αίρει τον εκφυλισμό μεταξύ των  $x, y$  και  $z$  τροχιακών και τα διαγώνια στοιχεία πίνακα για τα τροχιακά παίρνουν (στη γραμμική προσέγγιση) τη μορφή [43]:

$$\begin{aligned} E_p^{x,y} &= E_p + b_p(\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) \\ E_p^z &= E_p - 2b_p(\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) \end{aligned} \quad (2.15)$$

όπου  $E_p$  είναι το αδιατάρακτο διαγώνιο στοιχείο πίνακα και  $b_p$  κάποια σταθερά. Εν συνεχεία τα ολοκληρώματα τριών κέντρων μεταξύ πρώτων γειτόνων μπορούν να

αναχθούν σε γινόμενα ολοκληρωμάτων δύο κέντρων με συνημίτονα κατεύθυνσης [20]:

$$E_{s,x} = lV_{sp\sigma} \quad (2.16)$$

$$E_{x,x} = l^2V_{pp\sigma} + (1 - l^2)V_{pp\pi} \quad (2.17)$$

$$E_{x,y} = lmV_{pp\sigma} + lmV_{pp\pi} \quad (2.18)$$

Υποθέτουμε πως τα πιο απομακρυσμένα ολοκληρώματα τριών κέντρων είναι ανεξάρτητα από αλλαγές στη διεύθυνση. Για αυτά τα ολοκληρώματα δύο και τριών κέντρων, όπως προκύπτει από διάφορους υπολογισμούς [22], μπορούμε να δεχτούμε μια εξάρτηση της μορφής

$$E_{\alpha\beta} = E_{\alpha\beta}^0 \left(\frac{d_0}{d}\right)^{\nu_{\alpha\beta}} \quad (2.19)$$

όπου  $\alpha, \beta$  δηλώνουν ατομικά τροχιακά και  $d_0, d$  είναι οι ατομικές αποστάσεις σε ισορροπία και υπό παραμόρφωση αντίστοιχα. Η προσαρμογή των εκθειών  $\nu_{\alpha\beta}$  καθώς και της σταθεράς  $b_p$ , ώστε να υπάρξει ικανοποιητική συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα, δίνει τις τιμές [30]  $\nu_{\alpha\beta}=3$  για  $\alpha\beta = ss$  και  $\nu_{\alpha\beta}=1.8$  για  $\alpha\beta=sp, pp$ , ενώ  $b_p=2$  για Si και  $b_p=1$  για Ge.

Οι τιμές που προκύπτουν για τα δυναμικά παραμόρφωσης δίνονται στον Πίνακα 2.III μαζί με τις μετρημένες πειραματικά. Τα δυναμικά παραμόρφωσης  $a_c - a_v$  αναφέρονται σε μεταβάσεις από την κορυφή της ΖΣ στην  $\Gamma_2'$  ΖΑ. Η συμφωνία είναι ικανοποιητική με εξαίρεση το  $\Xi_d^\Delta + \frac{1}{3}\Xi_u^\Delta$  για το Si, το οποίο όμως δεν αναμένεται να επηρεάσει σημαντικά το ελάχιστο της ΖΑ του Si, καθώς στον καθορισμό του κυριαρχεί το αισθητά μεγαλύτερο δυναμικό παραμόρφωσης  $\Xi_u^\Delta$ .

	Si(Θεωρία)	Si(Πείραμα)	Ge(Θεωρία)	Ge(Πείραμα)
$a_c - a_v$	-10.4	-	-7.81	-9.2 <sup>a</sup> , -9.5 <sup>b</sup>
$b$	-1.74	-2.1±0.1 <sup>c</sup>	-2.63	-2.86±0.15 <sup>d</sup>
$\Xi_d^\Delta + \frac{1}{3}\Xi_u^\Delta$	-1.77	1.41 <sup>b</sup> , 1.50±0.3 <sup>c</sup>	0.22	-
$\Xi_u^\Delta$	8.74	8.77 <sup>b</sup>	7.01	-
$\Xi_d^L + \frac{1}{3}\Xi_u^L$	-	-	-1.63	-2.0±0.5 <sup>e</sup>

$a$  : Goni et al [44]

$b$  : Landolt Börnstein [45]

$c$  : Laude et al [46]

$d$  : Chandrasekhar and Pollak [47]

$e$  : Balslev [48]

**Πίνακας 2.III :** Θεωρητικές (όπως προκύπτουν από την παρούσα μέθοδο) και πειραματικές τιμές δυναμικών παραμόρφωσης (σε eV) για Si και Ge.

### 2.3.2 Παραμορφωμένα Υλικά

Για αξονική παραμόρφωση κατά την  $[001]$  διεύθυνση ο ολικός διαχωρισμός του τριπλά εκφυλισμένου μεγίστου της  $Z\Sigma$ , απουσία του διαχωρισμού spin-τροχιάς, όπως φαίνεται από τις εξ. (2.9-2.10) είναι  $\frac{3}{2}|\delta E_{001}|$ , όπου  $\delta E_{001} = 2b(\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel})$ . Επιπλέον οι έξι ισοδύναμες καταστάσεις στη  $Z\Lambda$  κατά μήκος της  $\Delta$  κατεύθυνσης διασπώνται σε δύο  $[001]$  και τέσσερις  $[010]$ ,  $[100]$  καταστάσεις, διαχωρισμένες κατά [49, 8, 46, 47] :

$$\delta E_x = \Xi_u^{\Delta}(\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel}) \quad (2.20)$$

όπου το  $\Xi_u^{\Delta}$  είναι θετικό και για τα δύο υλικά [7, 50]. Συγκεκριμένα ο διαχωρισμός των ζωνών ως προς τη μέση ενέργειά τους είναι:

$$\frac{2}{3}\Xi_u^{\Delta}(\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel})$$

για καταστάσεις με κυματόνισμα κατά μήκος του z-άξονα και

$$-\frac{1}{3}\Xi_u^{\Delta}(\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel})$$

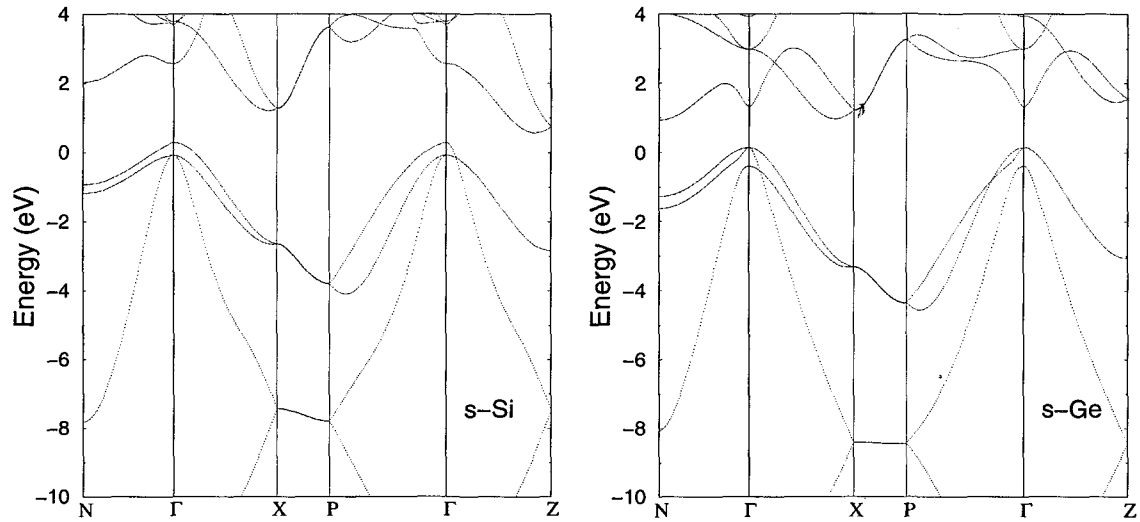
για τον x και τον y άξονα. Καταστάσεις που αντιστοιχούν σε κυματόνισμα στην  $[111]$  κατεύθυνση δεν διαχωρίζονται αλλά μετακινούνται ομοιόμορφα [47, 51]. Για την περίπτωση επιταξιακής ανάπτυξης Si ή Ge σε υπόστρωμα κράματος  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  η τάση έχει αντίστροφα αποτελέσματα στα ελάχιστα της  $\Delta$  κατεύθυνσης για τα δύο υλικά:

Στο Si το τριπλά εκφυλισμένο μέγιστο της  $Z\Sigma$  διασπάται σε μια ανώτερη απλή  $\Gamma_v^{\perp}$  κατάσταση και μια κατώτερη διπλή  $\Gamma_v^{\parallel}$ . Επιπλέον, αφού ο όρος στην παρένθεση της εξ. (2.9-2.10) είναι αρνητικός, τα ελάχιστα της  $Z\Lambda$  στο x-y επίπεδο  $\Delta_{xy}$  βρίσκεται σε υψηλότερη ενέργεια από το αντίστοιχο στη z κατεύθυνση  $\Delta_z$ . Αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία για το χαρακτήρα του ενεργειακού κάσματος των  $\Upsilon\Delta$ , αφού το ελάχιστο στην διεύθυνση ανάπτυξης, που διπλώνεται στο κέντρο της ζώνης Brillouin όπως θα δούμε, πρέπει να βρίσκεται σε κατώτερη ενέργεια από τα ελάχιστα στο επίπεδο για να υπάρχει πιθανότητα για ευθύ κάσμα [52]. Για το Ge η σειρά αντιστρέφεται και για την  $Z\Sigma$  και για την  $Z\Lambda$ .

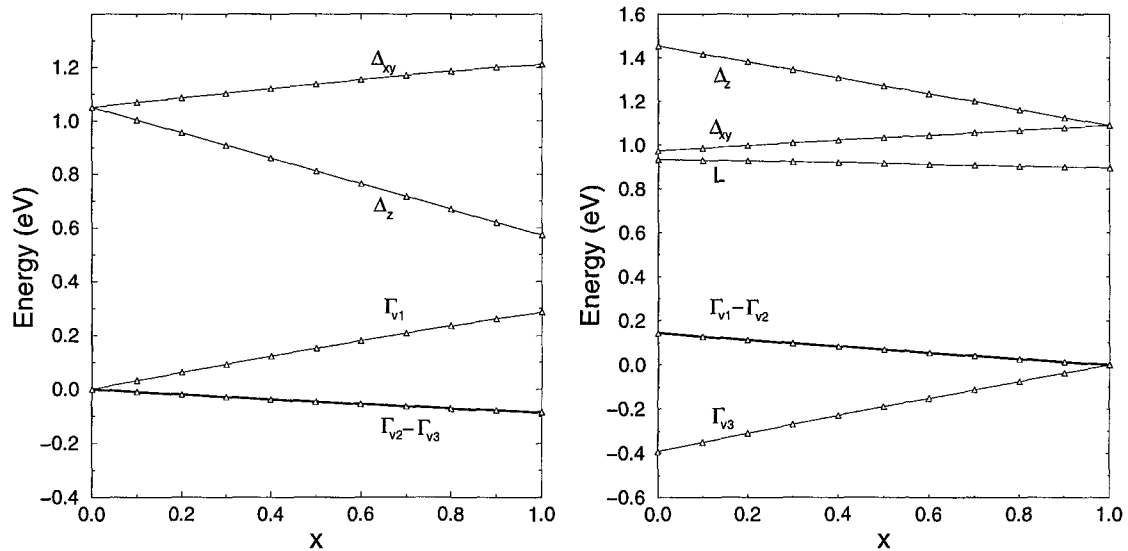
Για να εκτιμήσουμε αυτά τα αποτελέσματα υπολογίσαμε την ηλεκτρονική δομή του Si ανεπτυγμένου σε υπόστρωμα Ge[001] και Ge σε υπόστρωμα Si[001], έχοντας προσαρμόσει τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης σύμφωνα με τα προηγούμενα. Η ηλεκτρονική δομή των παραμορφωμένων υλικών φαίνεται στο σχ. 2.5 απ' όπου μπορούν



(συγκρίνοντας με το σχ. 2.1) να επιβεβαιωθούν τα σημεία που αναφέρθηκαν. Επιπλέον στο σχ. 2.6 φαίνεται η εξάρτηση από το  $x$  των ακροτάτων της ΖΣ και της ΖΑ για Si και Ge ανεπτυγμένων σε κράμα  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ .



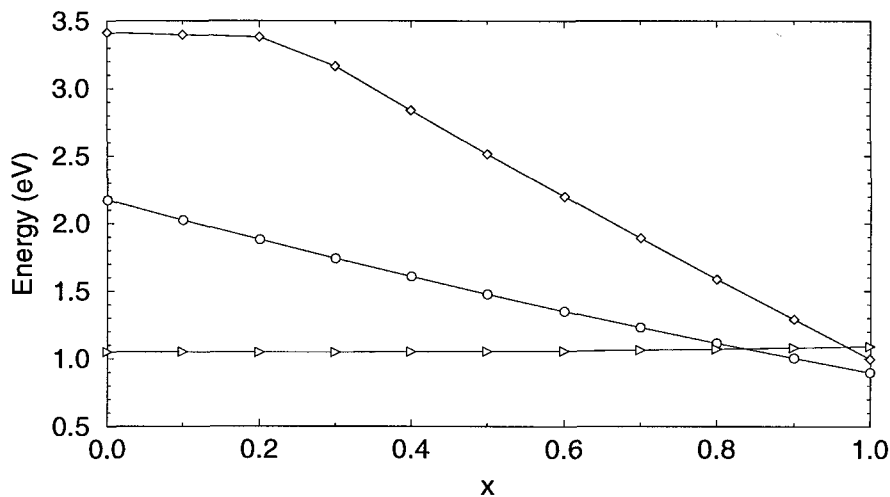
Σχ. 2.5 : Ηλεκτρονική δομή παραμορφωμένου Si (*s-Si*) ανεπτυγμένου σε Ge(001) και παραμορφωμένου Ge (*s-Ge*) ανεπτυγμένου σε Si(001)).



Σχ. 2.6 : Η εξάρτηση από το  $x$  των ακροτάτων της ΖΣ και της ΖΑ για Si και Ge ανεπτυγμένων σε κράμα  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . Η έντονη γραμμή χρησιμοποιείται για τη διπλά εκφυλισμένη στάθμη της ΖΣ στο σημείο  $\Gamma$ .

### 2.3.3 Κράματα και παραμόρφωση

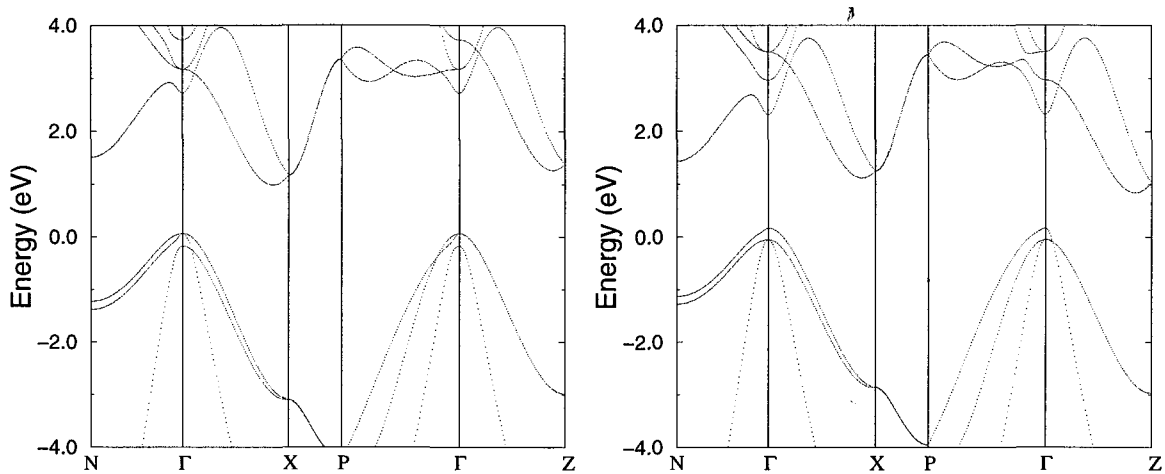
Για τη μελέτη της διάχυσης και της ανάμιξης των ειδών στη διεπιφάνεια των ΥΔ είναι χρήσιμο να εξετάσουμε το αποτέλεσμα της ανάμιξης των δύο υλικών, για τη δημιουργία κράματος  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , για διάφορες τιμές του  $x$ . Για μια ποιοτική εκτίμηση έχουμε χρησιμοποιήσει την προσέγγιση μέσου κρυστάλλου στον υπολογισμό της ηλεκτρονικής δομής του κράματος, υπολογίζοντας την πλεγματική σταθερά με γραμμική παρεμβολή. Στο σχ. 2.7 φαίνεται η εξάρτηση, από το  $x$ , των κατώτερων ενεργειακών σταθμών στη ΖΑ, στα σημεία  $\Gamma$  και  $L$  και στη  $\Delta$  κατεύθυνση. Για  $x < 0.85$  το θεμελιώδες χάσμα (που είναι πάντα έμμεσο) εμφανίζεται στη  $\Delta$  κατεύθυνση ενώ για  $x > 0.85$  στο σημείο  $L$ . Το έμμεσο χάσμα στη  $\Delta$  κατεύθυνση παραμένει πρακτικά σταθερό αφού στα καθαρά υλικά βρίσκεται στην ίδια περίπου ενέργεια (1.05 eV για  $\text{Si}$  και 1.09 eV για  $\text{Ge}$ ).



Σχ. 2.7 : Εξάρτηση από το  $x$  του ευθέος στο σημείο  $\Gamma$  ( $\diamond$ ) και των έμμεσων χασμάτων στα σημεία  $L$  ( $\circ$ ) και  $\Delta$  ( $\triangleright$ ) του κράματος  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ .

Είναι επίσης σκόπιμο να μελετήσουμε τη συμπεριφορά των καταστάσεων του κράματος  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  υπό συνθήκες παραμόρφωσης, που ισχύουν στις ΥΔ, δηλ. ανεπτυγμένου σε διάφορα υποστρώματα. Ο υπολογισμός έχει γίνει παρόμοια με τα μη παραμορφωμένα κράματα και για τον προσδιορισμό της πλεγματικής σταθεράς παράλληλα στη διεύθυνση ανάπτυξης οι λόγοι των ελαστικών σταθερών των δύο υλικών (βλ. Κεφ. 3) έχουν θεωρηθεί ίσοι (η διαφορά είναι μικρότερη από 4%). Η ηλεκτρονική δομή

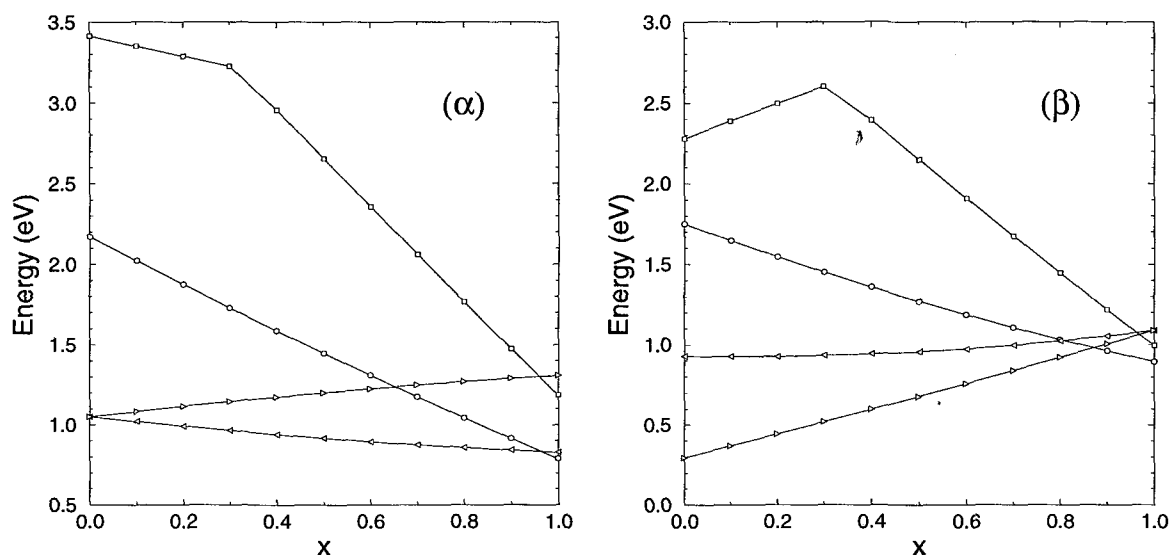
του  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  ανεπτυγμένου σε υπόστρωμα  $\text{Si}(\text{Ge})(001)$  φαίνεται στο σχ. 2.8. Τα ελάχιστα της ΖΑ στην (001) κατεύθυνση βρίσκονται σε υψηλότερη (χαμηλότερη) ενέργεια από τα αντίστοιχα στις (100) και (010) κατευθύνσεις, ενώ το διπλά εκφυλισμένο μέγιστο της ΖΣ σε υψηλότερη (χαμηλότερη) ενέργεια από το απλά εκφυλισμένο. Το ενεργειακό χάσμα είναι έμμεσο στην  $\Delta_{xy}$  ( $\Delta_z$ ) κατεύθυνση και έχει την τιμή 0.92 eV (0.68 eV).



**Σχ. 2.8 :** Ηλεκτρονική δομή του παραμορφωμένου κράματος  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  για ανάπτυξη σε  $\text{Si}(001)$  και  $\text{Ge}(001)$ .

Στο σχ. 2.9α φαίνεται η εξάρτηση από το  $x$  του ευθέος και των έμμεσων κασμάτων στα σημεία  $N$ ,  $\Delta_{xy}$  και  $\Delta_z$  του  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ανεπτυγμένου σε  $\text{Si}(001)$ . Το ενεργειακό χάσμα είναι έμμεσο για όλες τις τιμές του  $x$  και εμφανίζεται στη  $\Delta_{xy}$  κατεύθυνση για  $x < 0.97$ . Η τιμή του χάσματος στο σημείο  $N$ , αν και φθίνει πολύ ταχύτερα της αντίστοιχης στο  $\Delta_{xy}$ , μόνο για  $x > 0.97$  γίνεται μικρότερη. Το χάσμα στο  $\Delta_{xy}$  έχει φθίνουσα συμπεριφορά, λόγω και της αύξησης της ενέργειας του διπλά εκφυλισμένου μεγίστου της ΖΣ ενώ αυτό του  $\Delta_z$  αύξουσα και συμπίπτει με το χάσμα του σημείου  $N$  για  $x \simeq 0.65$ . Οι καταστάσεις της ΖΑ του σημείου  $\Gamma$  βρίσκονται πάντα σε υψηλότερη ενέργεια από τα σημεία  $\Delta_x$  και  $N$  και η μεταβολή στην κλίση του ευθέος χάσματος οφείλεται στη διασταύρωση των σταθμών για  $x \simeq 0.3$ . Το σχ. 2.9β είναι το αντίστοιχο του σχ. 2.9α για ανάπτυξη σε  $\text{Ge}(001)$ . Το (έμμεσο) χάσμα εμφανίζεται στο σημείο  $\Delta_z(N)$  για  $0. < x < 0.85$  ( $0.85 < x < 1.$ ). Το χάσμα στην (100) κατεύθυνση έχει αύξουσα συμπεριφορά με το  $x$  λόγω της ταχύτερης αύξησης του απλά εκφυλισμένου

μεγίστου της ΖΣ.



Σχ. 2.9 : Εξάρτηση από το  $x$  του ευθέος ( $\square$ ) και των έμμεσων χαρμάτων στα σημεία  $N$  ( $\circ$ ),  $\Delta_{xy}$  ( $\triangleleft$ ) και  $\Delta_z$  ( $\triangleright$ ) του παραμορφωμένου κράματος  $Si_{1-x}Ge_x$  για ανάπτυξη σε α)  $Si(001)$  και β)  $Ge(001)$ .

## 2.4 Συμπεράσματα

Όπως αναπτύχθηκε αναλυτικά στα παραπάνω η παρούσα θεωρητική μέθοδος προβλέπει επαρκώς τα γενικά χαρακτηριστικά των κρυσταλλικών υλικών, όπως τα ενεργειακά χάσματα και η μορφή των ενεργειακών ζωνών. Η χρήση της θεωρίας Kubo-Greenwood στα πλαίσια της μεθόδου Γ.Σ.Α.Τ. δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα για τη διηλεκτρική συνάρτηση των υλικών, αν εξαίρεσει κανείς τα μη προβλέψιμα από τη θεωρία εξιτονικά φαινόμενα, και μπορεί, στην προσεγγιστική της μορφή (εξ. 2.4), να επεκταθεί για τη μελέτη κραμάτων αντικατάστασης.

Ιδιαίτερη σημασία για τη μελέτη των παραμορφωμένων ΥΔ έχει η προσαρμογή των παραμέτρων της μεθόδου Γ.Σ.Α.Τ ώστε να ενσωματωθεί η όσο γίνεται πιο ακριβής περιγραφή της παραμόρφωσης. Ο τρόπος να ελεγχθεί αυτή η προσαρμογή είναι η σύγκριση των αποτελεσμάτων της θεωρίας με τα πειραματικά δεδομένα για τα δυναμικά παραμόρφωσης που δείχνουν το βαθμό της μετατόπισης των ενεργειακών σταθμών

υπό συνθήκες παραμόρφωσης σε συγκεκριμένα σημεία της ΖΒ. Τα αποτελέσματα της προσαρμογής είναι σε εξαιρετική συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα για συγκεκριμένες καταστάσεις που επηρεάζουν δραστικά, όπως θα δούμε, το χαρακτήρα του ενεργειακού χώματος των ΥΔ.

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### Υπερδομές : Ηλεκτρονική Δομή.

---

#### 3.1 Εισαγωγή

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει εκδηλωθεί πρόσφατα στην έρευνα των ημιαγωγών γύρω από τις παραμορφωμένες ΥΔ (Strained Layer Superlattices - SLS). Πρόκειται για δομές, που αποτελούνται από υπερτιθέμενα διαδοχικά στρώματα διαφορετικών υλικών με σταθερή περίοδο επανάληψης, πολλαπλάσια της φυσικής περιόδου των υλικών, πάνω σε κάποιο υποστρώμα, π.χ. μια ΥΔ  $\text{Si}_n\text{Ge}_m$  αποτελείται από  $n$  μονοστρώματα (monolayers) Si και  $m$  μονοστρώματα Ge διαδοχικά υπερτιθέμενα. Η κατασκευή τέτοιων ΥΔ έγινε εφικτή μέσω της εξέλιξης της μοριακής επιταξίας (Molecular Beam Epitaxy - MBE), που προσφέρει τη δυνατότητα ανάπτυξης ετεροδομών (heterostructures) σε διάφορα υποστρώματα.

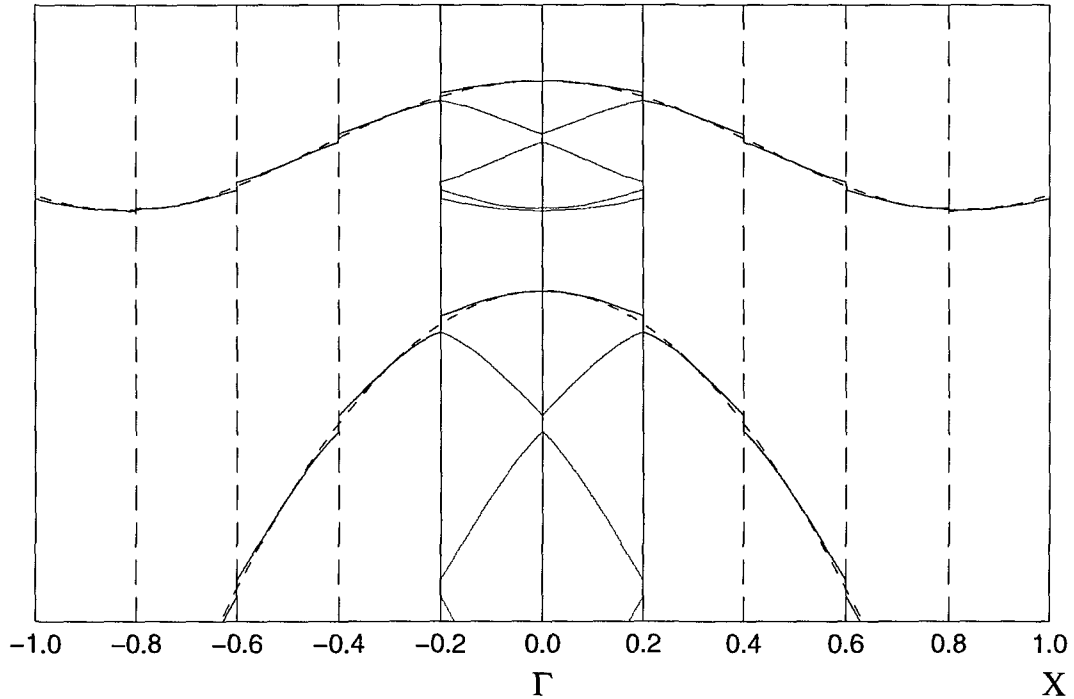
Οι ΥΔ μπορούν να παρουσιάσουν νέες ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες, που είναι δυνατό σε ένα βαθμό να καθοριστούν από μια ποικιλία παραμέτρων, που ρυθμίζονται κατά την ανάπτυξή τους. Τέτοιες παράμετροι είναι η περίοδος των ΥΔ ( $n + m$ ), η σύστασή τους ( $n/m$ ) και η κατανομή της παραμόρφωσης, που εξαρτάται από την τάση (strain) που προκαλείται λόγω της διαφοράς στις πλεγματικές σταθερές των δύο υλικών και σε αυτήν του υποστρώματος.

Η κύρια επιδίωξη στην ανάπτυξη ΥΔ είναι η κατασκευή υλικών ευθέος χάσματος (direct gap), που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για εκπομπή ή απορρόφηση

φωτός στην περιοχή του υπέρυθρου ( $\hbar\omega \approx 0.8$  eV), συνδυάζοντας δύο υλικά έμμεσου χάσματος. Η μετατροπή του έμμεσου σε ευθύ χάσμα, που είχε προβλεφθεί θεωρητικά από το 1974 [5], επιτυγχάνεται μέσω της πτύκωσης των ζωνών (zone folding) σα συνέπεια της υπερπεριόδου του υλικού. Στο σχ. 3.1 φαίνεται το αποτέλεσμα της πτύκωσης σε μια ηλεκτρονική δομή παρόμοια με του Si. Αν η περίοδος του υλικού στη  $z$  π.χ. κατεύθυνση, όπου αναπτύσσεται η ΥΔ, πενταπλασιαστεί η ΖΒ σ' αυτή την κατεύθυνση συρρικνώνεται στο 1/5 της αρχικής, δηλ.

$$-k_0 < k_{x,y} < k_0 \quad , \quad -\frac{k_0}{5} < k_z < \frac{k_0}{5}$$

όπου  $k_0$  το όριο της ΖΒ στα καθαρά κρυσταλλικά υλικά. Σαν αποτέλεσμα η αρχική πρώτη ΖΒ μετασχηματίζεται στις πέντε πρώτες ΖΒ στο νέο υλικό. Στο σχήμα 3.1 φαίνεται πως αυτές ανάγονται στην πρώτη ΖΒ, μεταφέροντας το ελάχιστο της ΖΑ στη  $\Delta$  κατεύθυνση (που αρχικά βρισκόταν σε  $4k_0/5$ ) στο κέντρο της ζώνης, μετατρέποντας το έμμεσο σε ευθύ χάσμα.



Σχ. 3.1 : Πτύκωση των ζωνών σε υλικό με ηλεκτρονική δομή παρόμοια με αυτή του Si.

Ετσι διαπιστώνεται εύκολα [8, 52] πως οι ΥΔ, που είναι πιο πιθανό να εμφανίσουν ευθύ χάσμα είναι αυτές με συνολικό αριθμό 10 μονοστρωμάτων δηλ.  $\text{Si}_n\text{Ge}_m$  με  $n + m = 10$ . Γι' αυτό το λόγο στην παρούσα εργασία έχει δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στη μελέτη αυτών των ΥΔ. Μεγάλη σημασία έχει και η κατανομή της παραμόρφωσης, που μετατοπίζοντας διάφορες ενεργειακές στάθμες προσφέρει πολλές δυνατότητες στο σχεδιασμό των ΥΔ. Η παραμόρφωση επηρεάζει δραστικά τη διάταξη των ελακίστων της ΖΑ στις  $x, y$  κατευθύνσεις, που δεν υφίστανται πύκωση και αυτού στη  $z$  κατεύθυνση, που διπλώνεται στο σημείο Γ. Αυτό όπως θα δούμε είναι συνέπεια του εντοπισμού των καταστάσεων στις περιοχές Si ή Ge.

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα γενικά χαρακτηριστικά των ΥΔ με τέλειες διεπιφάνειες, που αφορούν τη συμμετρία και τη δομή τους, που καθορίζεται από την ελαστική θεωρία. Μελετάται επίσης η ηλεκτρονική δομή διαφόρων ΥΔ με τη μέθοδο που έχει περιγραφεί στα προηγούμενα, καθώς και η μεταβολή των γενικών χαρακτηριστικών αυτής της δομής με τις διαφορετικές συνθήκες παραμόρφωσης, οι οποίες καθορίζονται από το υπόστρωμα στο οποίο οι ΥΔ αναπτύσσονται. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στη μελέτη ηλεκτρονικών καταστάσεων που επηρεάζουν άμεσα το χαρακτήρα του ενεργειακού χάσματος των ΥΔ και στην ανάλυση των συνθηκών που είναι αναγκαίες για την ύπαρξη ευθέος χάσματος. Οι πειραματικές μέθοδοι της ηλεκτρο- και φωτο-ανάκλασης επιτρέπουν τη μέτρηση της ενέργειας χαρακτηριστικών οπτικών μεταβάσεων. Η διάκριση των ΥΔ ως προς τις ομάδες σημείου που τις χαρακτηρίζουν δίνει, σε συνδυασμό με τη χρήση της θεωρίας ομάδων, πληροφορίες σχετικά με τις επιτρεπόμενες ή μη (λόγω συμμετρίας) οπτικές μεταβάσεις και επιτρέπει τη σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας με τα υπάρχοντα πειραματικά αποτελέσματα. Η συγκριτική μελέτη που γίνεται για τις ΥΔ  $\text{Si}_n\text{Ge}_m$ , για  $n + m = 10$ , με διαφορετική σύσταση (αριθμό μονοστρωμάτων Si ή Ge) οδηγεί σε ενδιαφέροντα συμπεράσματα για το χαρακτήρα του ενεργειακού χάσματος και το εύρος του.

## 3.2 Γενικά Χαρακτηριστικά.

### 3.2.1 Συμμετρία.

Οι ιδιότητες συμμετρίας των ΥΔ  $\text{Si}_n\text{Ge}_m$  ανεπτυγμένων στην [001] διεύθυνση εξαρτώνται από τον αριθμό των μονοστρωμάτων (monolayers)  $n$  και  $m$  κάθε υλικού [53, 54]. Στην περίπτωση όπου τα  $n$  και  $m$  είναι και τα δύο άρτια οι δεσμοί Si-Ge κατευθύνονται όλοι παράλληλα σε ένα επίπεδο και δεν υπάρχει άξονας περιστροφής τέταρτης τάξης στην διεύθυνση ανάπτυξης. Ετσι αυτές οι δομές έχουν ορθορομβική και όχι



τετραγωνική συμμετρία. Συγκεκριμένα αν  $n + m = 4k$  η συμμετρία είναι απλή και αν  $n + m = 4k + 2$  κωροκεντρωμένη (body-centered) ορθορομβική.

Αν τουλάχιστον ένα από τα  $n$  και  $m$  είναι περιττό η συμμετρία είναι τετραγωνική αφού υπάρχει τέταρτης τάξης άξονας περιστροφής. Όταν  $n$  και  $m$  είναι και τα δύο περιττά η συμμετρία είναι απλή τετραγωνική για  $n + m = 4k$  και κωροκεντρωμένη (body-centered) τετραγωνική για  $n + m = 4k + 2$ . Αν τουλάχιστον ένα από τα  $n$  και  $m$  είναι άρτιο υπάρχει κέντρο αντιστροφής. Οι ομάδες σύμμετρίας χώρου (space groups) και σημείου (point groups) για κάθε περίπτωση φαίνονται στον Πίνακα 3.1.

	Ομάδα Χώρου	Ομάδα Σημείου	Σύστημα
$n = m = 1$	$\overline{F}43m(T_d^2)$	$\overline{4}3m(T_d)$	Κυβικό
$n, m$ άρτια, $n + m = 4k$	$Pmma(D_{2h}^5)$	$mmm(D_{2h})$	Ορθορομβικό
$n, m$ άρτια, $n + m = 4k + 2$	$Imma(D_{2h}^{28})$	$mmm(D_{2h})$	Ορθορομβικό
$n, m$ περιττά, $n + m = 4k$	$P\overline{4}m2(D_{2d}^5)$	$\overline{4}2m(D_{2d})$	Τετραγωνικό
$n, m$ περιττά, $n + m = 4k + 2$	$I\overline{4}m2(D_{2d}^9)$	$\overline{4}2m(D_{2d})$	Τετραγωνικό
$n + m =$ περιττό	$I4_1/amd(D_{4h}^{19})$	$42m(D_{4h})$	Τετραγωνικό

**Πίνακας 3.1 :** Ομάδες Χώρου και Σημείου για διάφορες υπερδομές  $Si_n Ge_m$  ανεπτυγμένες κατά μήκος της  $[001]$  διεύθυνσης σε διεθνή και σε (παρενθέσεις) συμβολισμό *Schönflies*.

### 3.2.2 Δομή.

Εξ' αιτίας της διαφοράς των πλεγματικών σταθερών των δύο υλικών οι ΥΔ Si/Ge βρίσκονται κάτω από εσωτερική πίεση (stress). Όταν υπάρχει ψευδομορφική ανάπτυξη, κάτι εφικτό για λεπτές ΥΔ, τα υλικά είναι παραμορφωμένα. Η μικροσκοπική δομή των ΥΔ  $Si_n Ge_m$  καθορίζεται από την παραμόρφωση των δύο υλικών. Υπολογισμοί πρώτων αρχών (ab-initio) της ολικής ενέργειας [7] έχουν δείξει πως η παραμόρφωση μπορεί να προσδιοριστεί ελαχιστοποιώντας την μακροσκοπική ελαστική ενέργεια υπό την (απαραίτητη για να υπάρχει ψευδομορφική ανάπτυξη) συνθήκη πως η πλεγματική σταθερά στο επίπεδο,  $\alpha_{||}$ , παραμένει αναλλοίωτη σε όλη τη δομή. Αν θεωρήσουμε μια δομή αποτελούμενη από δύο διαδοχικά υλικά, πλεγματικών σταθερών  $\alpha_1$  και  $\alpha_2$  και αντίστοιχου πάχους (των μη παραμορφωμένων υλικών)  $h_1$  και  $h_2$ , η  $\alpha_{||}$  δίνεται από

[7]:

$$\alpha_{\parallel} = \frac{\alpha_1 G_1 h_1 + \alpha_2 G_2 h_2}{G_1 h_1 + G_2 h_2} \quad (3.1)$$

όπου  $G_i$ ,  $i = 1, 2$  είναι η διατμητική τάση (shear modulus). Στο όριο  $h_1/h_2 \rightarrow \infty$  έχουμε  $\alpha_{\parallel} = \alpha_1$  και άρα η σταθερά στο επίπεδο  $\alpha_{\parallel}$  μιας ΥΔ με πεπερασμένο πάχος είναι αυτή του υποστρώματος όπου έχει αναπτυχθεί. Οι πλεγματικές σταθερές  $\alpha_{i\perp}$  κάθετα στη διεπιφάνεια για το κάθε υλικό της ΥΔ δίνονται από τη σχέση [7] :

$$\alpha_{i\perp} = \alpha_i [1 - D_i (\frac{\alpha_{\parallel}}{\alpha_i} - 1)] \quad (3.2)$$

όπου το  $i$  δηλώνει Si ή Ge,  $\alpha_i$  είναι η πλεγματική σταθερά ισορροπίας και  $D = \frac{2c_{12}}{c_{11}}$  για ανάπτυξη στην [001] διεύθυνση,  $c_{11}$  και  $c_{12}$  όντας οι ελαστικές σταθερές. Για ανάπτυξη σε κράμα  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  η  $\alpha_{\parallel}$  δίνεται από το νόμο του Vegard:

$$\alpha_{\parallel} = (1-x)\alpha_{Si} + x\alpha_{Ge} \quad (3.3)$$

Οι συνιστώσες της τάσης παράλληλα και κάθετα στη διεπιφάνεια δίνονται από το λόγο των  $\alpha_{\parallel}$  και  $\alpha_{i\perp}$  προς τις σταθερές ισορροπίας:

$$\begin{aligned} \epsilon_{i,\parallel} &= (\alpha_{\parallel} - \alpha_i)/\alpha_i \\ \epsilon_{i,\perp} &= (\alpha_{i\perp} - \alpha_i)/\alpha_i \end{aligned} \quad (3.4)$$

Όσον αφορά τη διαμήκη πλεγματική σταθερά στη διεπιφάνεια, δηλ. αυτή μεταξύ των στρωμάτων Si και Ge, υπολογισμοί πεδίου δύναμης σθένους (valence force field - VFF) βασισμένοι σε σταθερές δύναμης από πρώτες αρχές [55] και πειραματικές [56, 8] καθώς και αυτοσυνεπείς υπολογισμοί ψευδοδυναμικών ολικής ενέργειας [7, 9, 57] συμφωνούν πως είναι σε πολύ καλή προσέγγιση ίση με τη μέση σταθερά των παραμορφωμένων στρωμάτων Si και Ge.

Υπερδομές σε υποστρώματα Si ή Ge μπορούν να αναπτυχθούν μέχρι κάποιο περιορισμένο κρίσιμο πάχος αφού η μη συμμετρική κατανομή της τάσης οδηγεί σε ενεργειακή αστάθεια. Η συμμετρικοποίηση της τάσης όμως, που προτάθηκε από τους Kasper et al [1, 2] επιτρέπει ανάπτυξη ΥΔ με απεριόριστο πάχος. Η συνθήκη για σταθερότητα (συμμετρική τάση) προβλέπει ότι  $\epsilon_{Si\parallel} d_{Si} + \epsilon_{Ge\parallel} d_{Ge} = 0$ , όπου  $\epsilon_{Si\parallel}$  και  $\epsilon_{Ge\parallel}$  ορίζονται από την εξ.(3.4) και  $d_{Si}$ ,  $d_{Ge}$  είναι το αντίστοιχο πάχος για κάθε στρώμα υλικού.

Στον Πίνακα 3.Π είναι καταχωρημένες οι πλεγματικές σταθερές παράλληλα και κάθετα στη διεπιφάνεια (μεταξύ Si-Si, Ge-Ge και Si-Ge) υπολογισμένες ακολουθώντας την παραπάνω ανάλυση για ανάπτυξη σε διαφορετικά υποστρώματα (το υπόστρωμα  $\text{Si}_{0.56}\text{Ge}_{0.44}$  αντιστοιχεί σε συμμετρική παραμόρφωση για τις ΥΔ με  $n = m$ ).

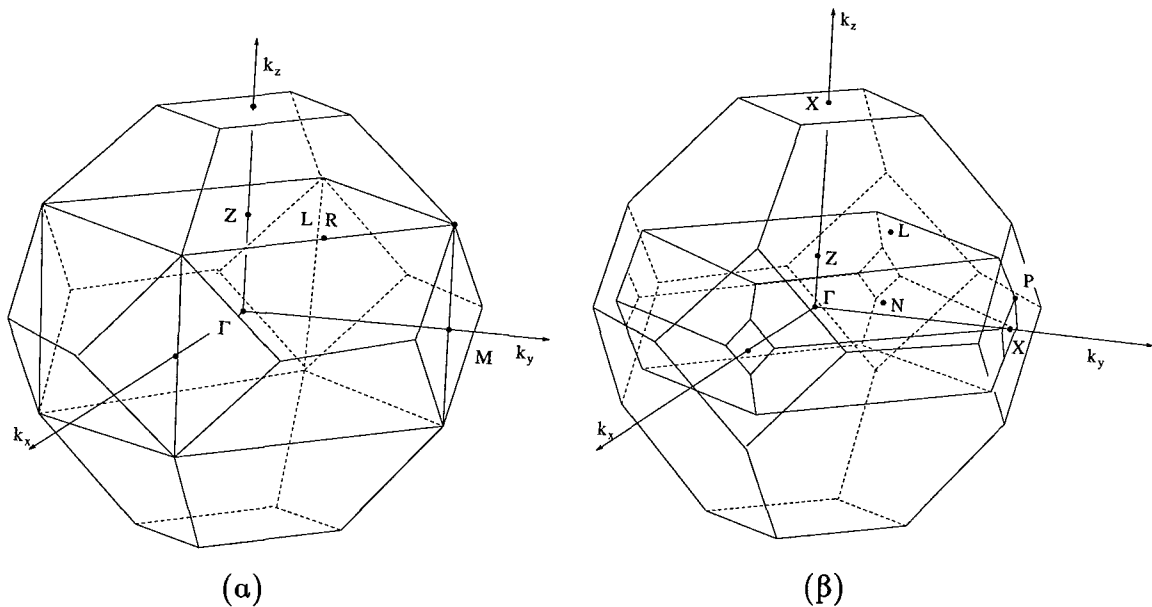
Οι τιμές που δίνονται αντιστοιχούν στη συμβατική κυβική κυψελίδα στη δομή διαμαντιού.

Υπόστρωμα	$\alpha_{\parallel}$	$\alpha_{\perp}$		
		Si-Si	Ge-Ge	Si-Ge
Si	5.43	5.43	5.625	5.82
Ge	5.65	5.26	5.455	5.65
$\text{Si}_{0.56}\text{Ge}_{0.44}$	5.53	5.36	5.555	5.75

**Πίνακας 3.II :** Πλεγματικές σταθερές (σε Å) για διαφορετικά υποστρώματα που αντιστοιχούν σε διαφορετικές συνθήκες παραμόρφωσης.

### 3.2.3 Ζώνες Brillouin.

Στο σχ. 3.2 φαίνονται οι ζώνες Brillouin για ΥΔ με  $n + m = 4k$  και  $n + m = 4k + 2$  όπως και τα σημεία υψηλής συμμετρίας μαζί με την ζώνη Brillouin της δομής διαμαντιού.



Σχ. 3.2 : Ζώνη Brillouin για ΥΔ  $\text{Si}_n\text{Ge}_m$  με (α)  $n+m = 4k$  και (β)  $n+m = 4k+2$ .

### 3.3 $Si_4Ge_4$ .

#### 3.3.1 Ηλεκτρονική Δομή.

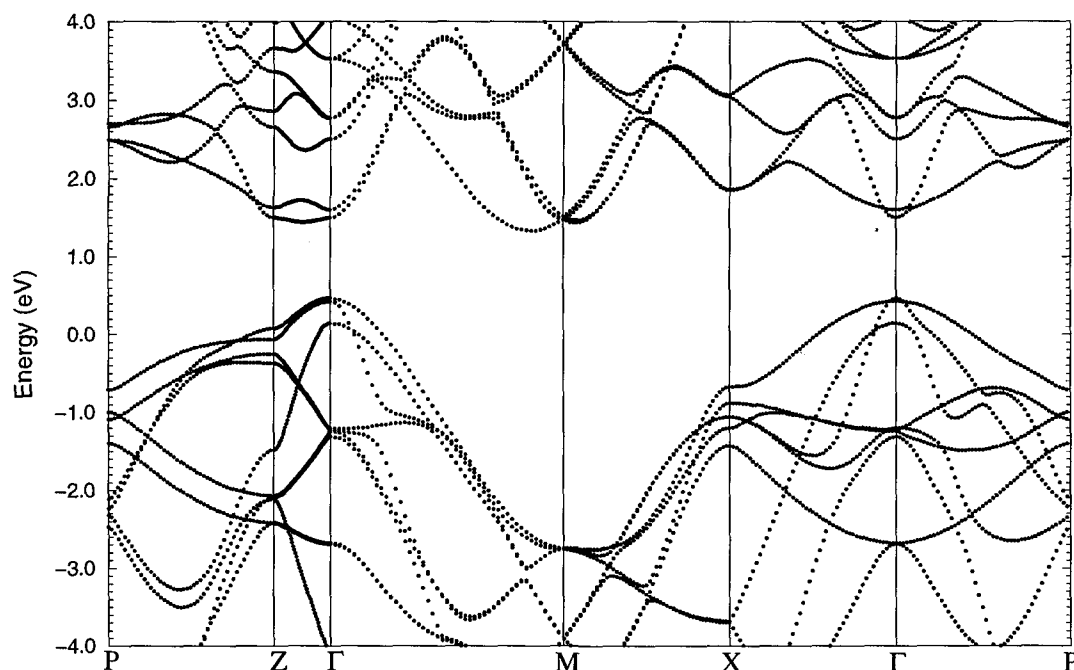
Για την ηλεκτρονική δομή των ΥΔ χρησιμοποιούμε, όπως και στο Κεφ. 2, τη Χαμιλτονιανή του προτύπου Γ.Σ.Α.Τ. με αλληλεπιδράσεις μέχρι τρίτων γειτόνων, στη βάση ενός  $s$  και τριών  $p$  τροχιακών. Η μεταβολή των αποστάσεων μεταξύ των ατόμων και των γωνιών των δεσμών, σα συνέπεια της παραμόρφωσης του πλέγματος, έχει ληφθεί υπόψη με τον τρόπο, που έχει περιγραφεί στο Κεφ. 2. Για την κατασκευή της Χαμιλτονιανής για μια ΥΔ χρειάζεται η γνώση μιας επιπλέον παραμέτρου : της σχετικής θέσης των κορυφών της ΖΣ των δύο υλικών στη διεπιφάνεια της ΥΔ (Valence Band Offset - V.B.O.). Αυτή μπορεί να εισαχθεί σα μια προσθετική σταθερά στις παραμέτρους αυτο-αλληλεπίδρασης (self-interaction)  $E_{ss}(000)$  και  $E_{pp}(000)$  του Πίνακα 2.1. Το αποτέλεσμα της τροποποίησης αυτών των παραμέτρων για ένα καθαρό υλικό θα είναι η ενιαία μετατόπιση όλων των ενεργειακών ζωνών, χωρίς να μεταβληθούν οι σχετικές τους θέσεις και άρα οι ενεργειακές διαφορές. Οι παράμετροι αυτές όπως δίνονται στον Πίνακα 2.1 είναι τέτοιες ώστε η κορυφή της ΖΣ για τα δύο καθαρά υλικά να βρίσκεται στο μηδέν της ενεργειακής κλίμακας. Σε μια ΥΔ η ασυνέχεια του ορίου της ζώνης (bandedge discontinuity), δηλ. το VBO, καθορίζεται από τα σχετικά επίπεδα των ζωνών στα δύο υλικά. Έτσι, προσθέτοντας μια σταθερά στο τμήμα της διαγωνίου της Χαμιλτονιανής, που περιγράφει το ένα από τα δύο υλικά (μέσω της μεταβολής των αντίστοιχων  $E_{ss}(000)$  και  $E_{pp}(000)$ ) μπορούμε να ενσωματώσουμε το VBO στη μέθοδο Ι.Δ. [58]. Η εξάρτηση της παραμέτρου VBO από το υπόστρωμα, στο οποίο αναπτύσσονται οι ΥΔ, υπολογίζεται με τη μέθοδο της παρεμβολής μεταξύ της τιμής του VBO για παραμορφωμένο Ge ανεπτυγμένου σε Si(001),  $\Delta E_v(Si)$ , και της τιμής του VBO για παραμορφωμένο Si ανεπτυγμένου σε Ge(001),  $\Delta E_v(Ge)$ :

$$\Delta E_v(x) = (1 - x)\Delta E_v(Si) + x\Delta E_v(Ge) \quad (3.5)$$

για ανάπτυξη σε κράμα  $Si_{1-x}Ge_x$ , όπου σαν  $\Delta E_v$  εννοούμε τη διαφορά μεταξύ της κορυφής της ΖΣ του Ge,  $E_v^{Ge}$ , και αυτής του Si,  $E_v^{Si}$  (δηλ.  $\Delta E_v = E_v^{Ge} - E_v^{Si}$ ). Για τον υπολογισμό των τιμών των  $\Delta E_v(Si)$  και  $\Delta E_v(Ge)$  έχουν χρησιμοποιηθεί τα αποτελέσματα των Van der Walle και Martin [7] ( $\Delta E_v(Si)=0.84$  eV και  $\Delta E_v(Ge)=0.31$  eV), που έχουν τροποποιηθεί κατάλληλα (αφού εμπεριέχουν και το αποτέλεσμα της μετατόπισης που εισάγει η παραμόρφωση, το οποίο περιγράφεται επαρκώς με την παρούσα μέθοδο όπως αναφέρθηκε στα προηγούμενα). Το αποτέλεσμα της μετατόπισης της κορυφής της ΖΣ λόγω σύζευξης spin-τροχιάς έχει συμπεριληφθεί στον υπολογισμό του VBO ώστε να υπάρξει μεγαλύτερη ακρίβεια στον υπολογισμό των θεμελιωδών

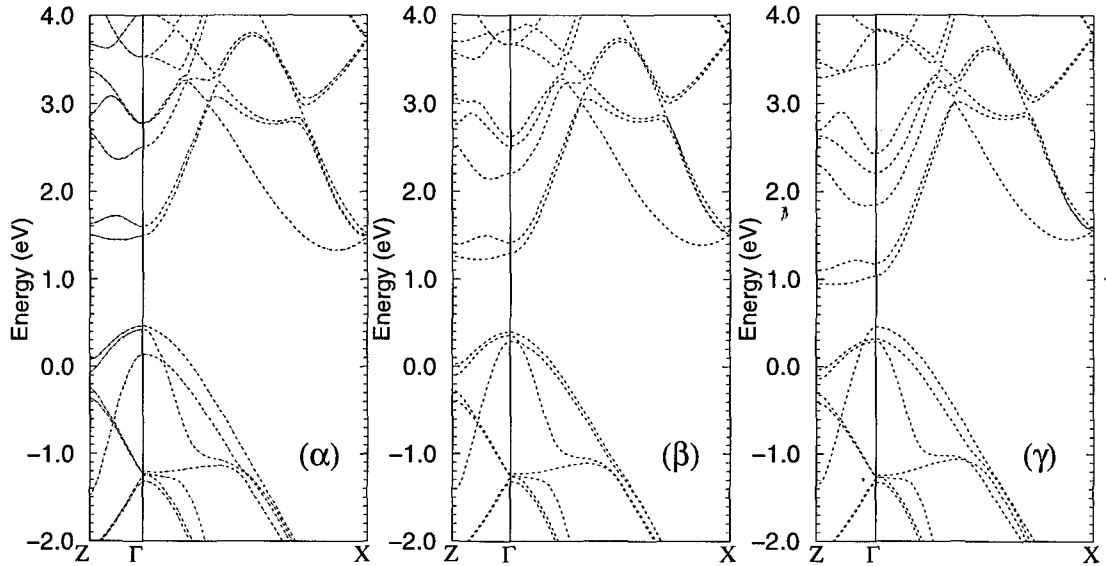
ενεργειακών κασμάτων.

Στο σχ. 3.3 φαίνεται η ηλεκτρονική δομή του  $\text{Si}_4\text{Ge}_4$  ανεπτυγμένου σε Si. Τα γενικά σημεία της πύκωσης των ζωνών που έχουν περιγραφεί παραπάνω εξηγούν τα χαρακτηριστικά της ηλεκτρονικής δομής, δεδομένης της μεγάλης ομοιότητας των ζωνών στα κρυσταλλικά υλικά.



Σχ. 3.3 : Η ηλεκτρονική δομή της ΥΔ  $\text{Si}_4\text{Ge}_4$  ανεπτυγμένης σε (001) Si.

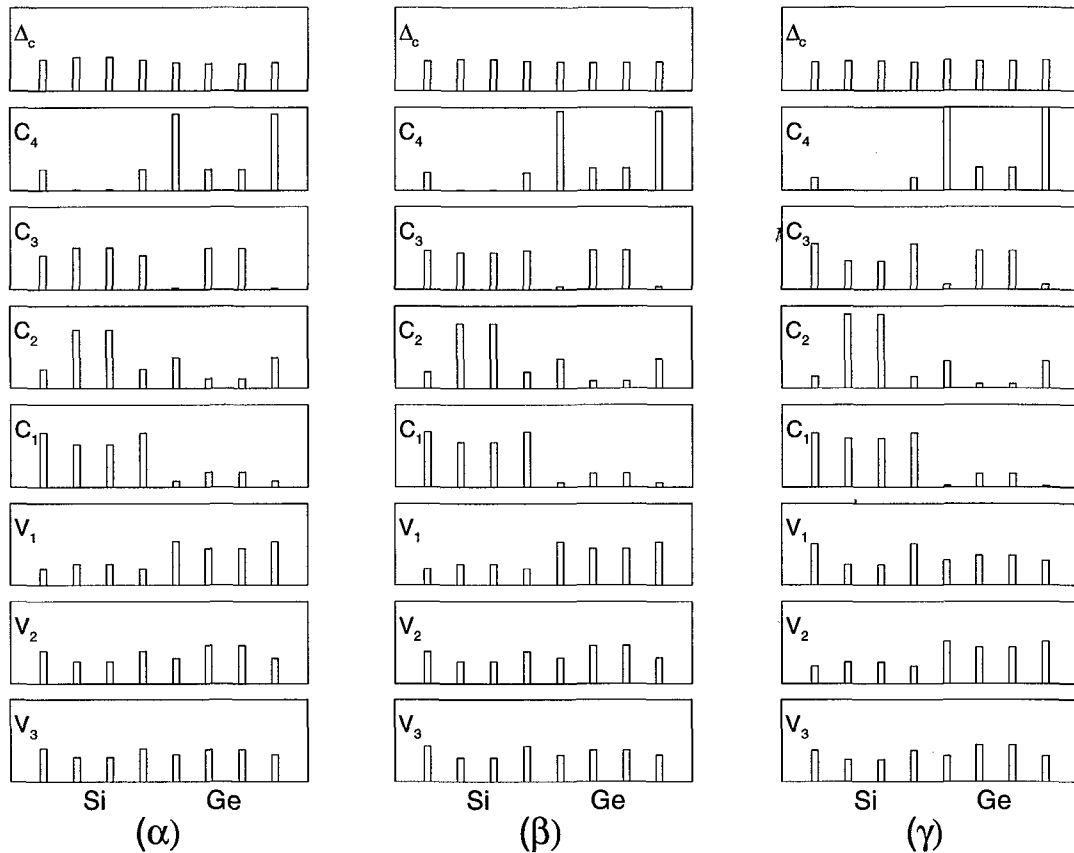
Τα έξι ελάχιστα της ZA στη  $\Delta$  κατεύθυνση διαχωρίζονται σε τέσσερα  $\Delta_c^{\parallel}$  που εμφανίζονται σε κατευθύνσεις  $k$  παράλληλα στη διεπιφάνεια και δύο  $\Delta_c^{\perp}$  σε κατευθύνσεις  $k$  παράλληλα στον άξονα ανάπτυξης. Τα τελευταία δεν διπλώνονται ακριβώς στο σημείο  $\Gamma$  όπως φαίνεται από την προς τα κάτω διασπορά των ζωνών στην ΓZ κατεύθυνση. Στο σχ. 3.4 φαίνεται ο τρόπος με τον οποίο η παραμόρφωση επηρεάζει τη σχετική θέση των ελαχίστων της ZA στις κατευθύνσεις  $\Delta_{xy}$  και  $\Delta_z$ .



Σχ. 3.4 : Η ηλεκτρονική δομή του  $\text{Si}_4\text{Ge}_4$  α) ανεπτυγμένου σε Si, β) συμμετρικά παραμορφωμένου και γ) ανεπτυγμένου σε Ge.

### 3.3.2 Εντοπισμός των καταστάσεων.

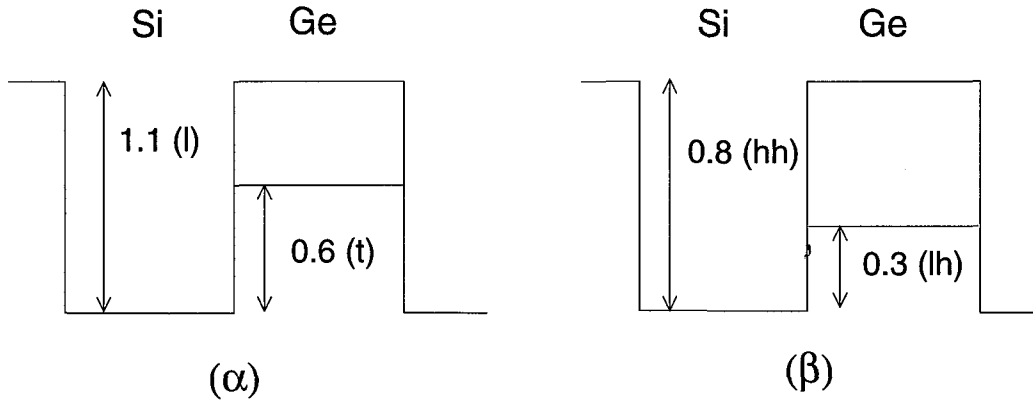
Στο σχ. 3.5 φαίνεται η ανάλυση διαφόρων καταστάσεων της ΥΔ  $\text{Si}_4\text{Ge}_4$  σε υπόστρωμα Si στις θέσεις των ατόμων της θεμελιώδους κυψελίδας (πλάτος πιθανότητας  $|\psi|^2$ ), όπως προκύπτει από τους υπολογισμούς μας μέσω της Χαμιλτονιανής Ι.Δ. Οι καταστάσεις, που φαίνονται στο σχήμα είναι οι καταστάσεις σθένους (αγωγιμότητας)  $V_1, V_2, V_3$  ( $C_1, C_2, C_3, C_4$ ) στο σημείο  $\Gamma$  (η αρίθμηση ξεκινάει από την υψηλότερη (χαμηλότερη) ενέργεια) και η κατάσταση στο ελάχιστο της ΖΑ στη  $\Delta_{xy}$  κατεύθυνση. Το κύριο γνώρισμα είναι ο απεντοπισμός των καταστάσεων σθένους (που είναι εστιασμένες σε μικρό βαθμό στην περιοχή του Ge) και ο σχεδόν πλήρης εντοπισμός των χαμηλότερων καταστάσεων αγωγιμότητας του σημείου  $\Gamma$  στα στρώματα του Si (στην ενότητα αυτή καθώς και στη συνέχεια με τον όρο 'εντοπισμός' εννοούμε τη μεγαλύτερη συμμετοχή των ατομικών τροχιακών ατόμων κάποιου από τα δύο στρώματα των υλικών στην κατασκευή της κυματοσυνάρτησης). Αυτό είναι αναμενόμενο αφού η ΥΔ είναι τύπου II και μπορεί να ερμηνευτεί εξετάζοντας τις διαφορετικές ενεργούς μάζες και τα φράγματα εντοπισμού (confinement barriers) για τις διάφορες καταστάσεις, χρησιμοποιώντας τη θεωρία ενεργού μάζας μέσω του απλού μοντέλου Kronig-Penney.



Σχ. 3.5 : Ανάλυση των καταστάσεων της ΥΔ  $Si_4Ge_4$  α) ανεπτυγμένης σε Si, β) συμμετρικά παραμορφωμένης και γ) ανεπτυγμένης σε Ge.

Συγκεκριμένα, μπορούμε να θεωρήσουμε τη μονοδιάστατη κίνηση (στον άξονα ανάπτυξης της ΥΔ) σωματίου με μάζα  $m^*$  (η ενεργός μάζα στην κατεύθυνση ανάπτυξης, που είναι περίπου ίδια και στα δύο υλικά για τις καταστάσεις που εξετάζουμε) σε ένα τετραγωνικό δυναμικό τύπου Kronig-Penney, όπου το φράγμα εντοπισμού καθορίζεται από τη διαφορά στην ενέργεια, που έχουν οι καταστάσεις που εξετάζουμε στα δύο καθαρά υλικά υπό τις ίδιες συνθήκες παραμόρφωσης (δηλ. ίδιο υπόστρωμα) όπως και στις ΥΔ, καθώς και από το VBO. Εκτιμήσεις για αυτά τα φράγματα εντοπισμού μπορούν να γίνουν από το σχ. 2.6 σε συνδυασμό με τις τιμές τις οποίες έχουμε χρησιμοποιήσει για το VBO.

Όπως φαίνεται στο σχ. 3.6 το φράγμα εντοπισμού για τις χαμηλότερες δύο στάθμες αγωγιμότητας, που προκύπτουν από την πύκνωση των  $\Delta$  είναι περίπου 1.1 eV,



**Σχ. 3.6 :** Φράγματα εντοπισμού α) για τις καταστάσεις ηλεκτρονίων στη  $\Delta_c^\perp$  κατεύθυνση (l) και στη  $\Delta_c^\parallel$  κατεύθυνση (t) και β) για τις καταστάσεις βαρέων (hh) και ελαφρών (lh) οπών όπως προκύπτουν από τα δεδομένα του σχ. 2.6 και τις τιμές του VBO.

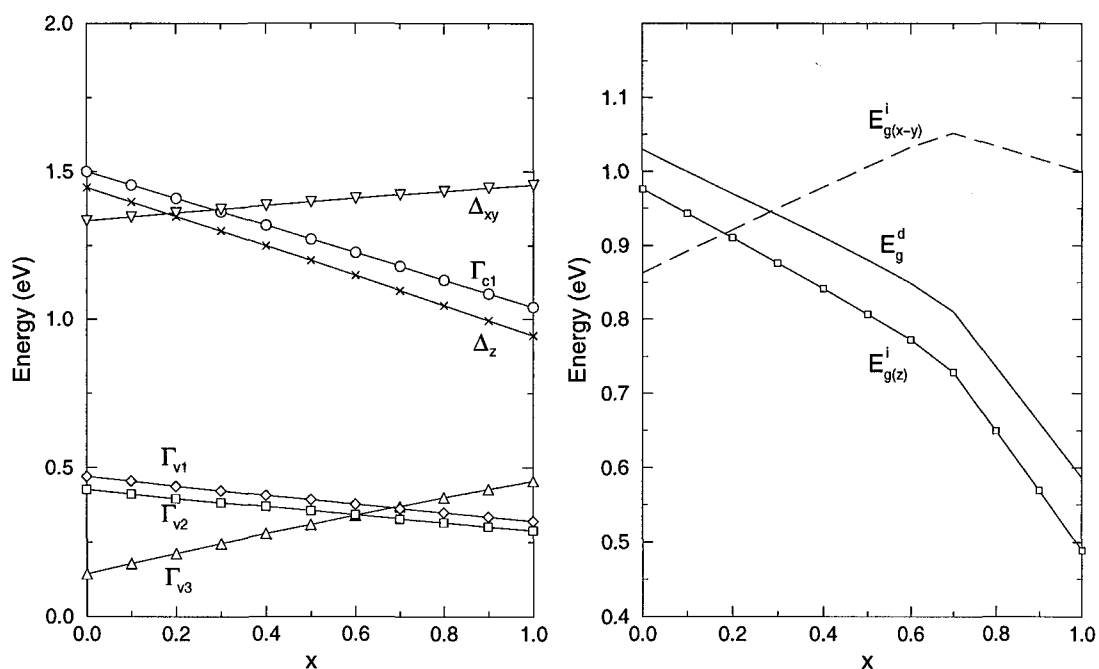
ενώ η διαμήκης ενεργός μάζα είναι της τάξης της  $1.0 m_e$  [60]. Αρα αυτές οι καταστάσεις είναι ισχυρά εντοπισμένες στο Si. Τα ελάχιστα στο επίπεδο  $\Delta_c^\parallel$ , αντιθέτως, είναι απεντοπισμένα αφού το φράγμα εντοπισμού είναι ιδιαίτερα μειωμένο (περίπου 0.6 eV) και επιπλέον η εγκάρσια ενεργός μάζα για το  $\Delta$  ελάχιστο των κρυσταλλικών υλικών (κατάλληλη για κίνηση παράλληλα στον άξονα ανάπτυξης) είναι μόνο  $0.2 m_e$  [60]. Από την άλλη μεριά το μεγάλο ύψος του φράγματος (περίπου 0.8 eV) για τις καταστάσεις των βαρέων οπών ( $m_{hh}^*[100] = 0.284m_e$  για το Ge [59]) τείνει να τις περιορίσει στην περιοχή Ge (ο εντοπισμός είναι αντίστροφος στις οπές λόγω της αρνητικής ενεργού μάζας). Αντιθέτως το σημαντικά μικρότερο ύψος του φραγμού (0.3 eV) καθώς και η αισθητά μικρότερη ενεργός μάζα για τις καταστάσεις ελαφρών οπών ( $m_{lh}^*[100] = 0.044m_e$  για το Ge [59]) συντελούν στον πλήρη απεντοπισμό τους.

Για τις περιπτώσεις  $\text{Si}_4\text{Ge}_4$  συμμετρικά παραμορφωμένων και ανεπτυγμένων σε Ge ο εντοπισμός των καταστάσεων που προαναφέρθηκαν είναι ουσιαστικά αναλλοίωτος όπως φαίνεται στα σχ. 3.5β,γ (η σειρά των καταστάσεων της ΖΣ αλλάζει για ανάπτυξη σε Ge όπως θα αναλυθεί στη συνέχεια). Ο εντοπισμός για τις καταστάσεις  $\Delta$ -πύκωσης και τις  $\Delta_c^\parallel$  καθώς και για τις καταστάσεις μεγίστου της ΖΣ είναι αμετάβλητος, αφού οι ευθείες στο σχ. 2.6, που αντιπροσωπεύουν την μεταβολή στην ενέργεια αυτών των καταστάσεων, είναι σχεδόν παράλληλες.



### 3.3.3 Επίδραση της τάσης σε διάφορες ενεργειακές στάθμες

Όπως ήδη αναφέρθηκε η κατανομή της τάσης στις ΥΔ είναι καθοριστική για το χαρακτήρα του ενεργειακού χάσματος. Στο κεφ. 2 έχει δειχθεί πως η αξονική τάση κατά μήκος του άξονα ανάπτυξης χωρίζει τα έξι ελάχιστα της ΖΑ στην Δ κατεύθυνση σε δύο και τέσσερα ισοδύναμα ελάχιστα. Απ' αυτά τα  $\Delta_c^{\parallel}$  ελάχιστα μένουν σχεδόν ανεπηρέαστα από τη σύσταση του υποστρώματος της ΥΔ, αφού η μικρή αύξηση στην ενέργεια αυτών των σταθμών (σχ. 2.6) αντισταθμίζεται από την ελάττωση του VBO. Απ' την άλλη πλευρά οι καταστάσεις  $\Delta_c^{\perp}$  επηρεάζονται αισθητά από το υπόστρωμα της ΥΔ και η ενέργειά τους μειώνεται κατά τρόπο παρόμοιο με αυτό του σχ. 2.6, αφού είναι πλήρως εντοπισμένες στα στρώματα του Si. Στο σχ. 3.7 φαίνεται η εξάρτηση της ενέργειας των καταστάσεων στο μέγιστο της ΖΣ και το ελάχιστο της ΖΑ από τη σύσταση του υποστρώματος, καθώς και η μεταβολή του ευθέως και των έμμεσων χάσμάτων στις  $\Delta_c^{\parallel}(x-y)$  και  $\Delta_c^{\perp}(z)$  κατευθύνσεις.



**Σχ. 3.7 :** Μεταβολή των ενεργειακών ζωνών και του ευθέως ( $E_g^d$ ) και έμμεσου χάσματος στη  $\Delta_c^{\parallel}$  ( $E_{g(x-y)}^i$ ) και  $\Delta_c^{\perp}$  κατεύθυνση ( $E_{g(z)}^i$ ) της ΥΔ  $Si_4Ge_4$  ανεπτυγμένης σε κράμα  $Si_{1-x}Ge_x$ .

Σε όλες τις περιπτώσεις το χάσμα της ΥΔ είναι έμμεσο και εμφανίζεται στη  $\Delta_c^{\parallel}$  κατεύθυνση για  $x \leq 0.2$  (όπου x είναι η συγκέντρωση του Ge στο υπόστρωμα) και

στη  $\Delta_c^\perp$  κατεύθυνση για  $x \geq 0.2$ . Το μέγιστο της ΖΣ απαρτίζεται από δύο σχεδόν εκφυλισμένες καταστάσεις και μία απλή. Η ενεργειακή τους διάταξη εξαρτάται από το υπόστρωμα, κάτι που εξηγείται από την μεταβολή των καταστάσεων ΖΣ των παραμορφωμένων υλικών που φαίνεται στο σχ. 2.6. Η αλλαγή στην κλίση στη μεταβολή των κασμάτων οφείλεται στη διασταύρωση των σταθμών της ΖΣ για  $x \approx 0.7$ .

### 3.3.4 Σύγκριση με Θεωρία και Πείραμα.

Για τη σύγκριση των ενεργειών των οπτικών μεταβάσεων, που προκύπτουν με την παρούσα μέθοδο, με τις πειραματικές, είναι αναγκαίο να διευκρινιστεί ποιές μεταβάσεις επιτρέπονται από τη συμμετρία του συστήματος και ποιές όχι. Η συμμετρία της ομάδας σημείου για το  $\text{Si}_4\text{Ge}_4$  είναι  $D_{2h}$ . Αν οι  $x - y$  άξονες περιστραφούν κατά  $45^\circ$  ως προς τους συμβατικούς άξονες του κυβικού πλέγματος οι διαδικασίες συμμετρίας είναι  $E, C_{2x}(f), C_{2y}(f), C_{2z}, I(f), IC_{2x}, IC_{2y}, IC_{2z}(f)$ , όπου η αρχή των αξόνων έχει τοποθετηθεί σε άτομο ενός από τα δύο κεντρικά μονοστρώματα οποιουδήποτε στρώματος και οι μη συμμορφικές (nonsymmorphic) διαδικασίες περιλαμβάνουν τη μετατόπιση  $f = (\alpha_{\parallel}/4, \alpha_{\parallel}/4, \alpha_{\perp}/4)$  αναφερόμενοι στους κυβικούς άξονες αν η αρχή τοποθετηθεί στο δεύτερο μονοστρώμα ή  $f = (\alpha_{\parallel}/4, -\alpha_{\parallel}/4, -\alpha_{\perp}/4)$  αν τοποθετηθεί στο τρίτο ( $\alpha_{\parallel}$  και  $\alpha_{\perp}$  είναι οι πλεγματικές σταθερές στο μονοστρώμα που έχει επιλεγεί). Υπάρχουν οκτώ απλές αναπαραστάσεις, όλες απλά εκφυλισμένες. Ο πίνακας χαρακτήρων δίνεται στον Πίνακα 3.III.

	$E$	$C_{2z}$	$C_{2x}$	$C_{2y}$	$I$	$IC_{2z}$	$IC_{2x}$	$IC_{2y}$
$\Gamma_1$	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$\Gamma_3$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
$\Gamma_4$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
$\Gamma'_2$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
$\Gamma'_1$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
$\Gamma'_4$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1
$\Gamma'_3$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1

Πίνακας 3.III : Πίνακας χαρακτήρων για την ομάδα σημείου  $D_{2h}$ .

Η τριπλά εκφυλισμένη  $\Gamma'_{25}$  κατάσταση, που σχηματίζει το όριο της ΖΣ χωρίζεται σε τρεις καταστάσεις, που έχουν συμμετρία  $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$  (στο συμβολισμό των Bouckaert-Smolukowski-Wigner-Elliot [61, 62]). Για ανάπτυξη σε Si οι ανώτερες στάθμες έχουν  $\Gamma_3$  και  $\Gamma_2$  συμμετρία και  $p_x, p_y$  χαρακτήρα ενώ η κατώτερη  $\Gamma_1$  έχει  $p_z$  χαρακτήρα. Οι

στάθμες αγωγιμότητας έχουν συμμετρία  $\Gamma_1, \Gamma'_3, \Gamma'_3, \Gamma'_3, \Gamma_1$  ξεκινώντας από την κατώτερη. Οπτικές μεταβάσεις που είναι επιτρεπτές διπολικά έχουν μη μηδενικό στοιχείο πίνακα  $\langle \psi_i | \vec{r} | \psi_f \rangle$ . Για πεδίο (φως) πολωμένο παράλληλα στον άξονα της ΥΔ είναι επιτρεπτές οι  $z$  μεταβάσεις. Οι συνιστώσες  $x, y, z$  του  $\vec{r}$  μετασχηματίζονται σαν  $\Gamma'_3, \Gamma'_4, \Gamma'_3$  αντίστοιχα. Οι μεταβάσεις που επιτρέπονται λόγω συμμετρίας για το  $\text{Si}_4\text{Ge}_4$  είναι καταχωρημένες στον Πίνακα 3.IV.

x,y πόλωση	z πόλωση
$\Gamma_1 \leftrightarrow \Gamma'_1, \Gamma'_4$	$\Gamma_1 \leftrightarrow \Gamma'_3$
$\Gamma_2 \leftrightarrow \Gamma'_2, \Gamma'_3$	$\Gamma_2 \leftrightarrow \Gamma'_4$
$\Gamma_3 \leftrightarrow \Gamma'_2, \Gamma'_3$	$\Gamma_3 \leftrightarrow \Gamma'_1$
$\Gamma_4 \leftrightarrow \Gamma'_1, \Gamma'_4$	$\Gamma_4 \leftrightarrow \Gamma'_2$

**Πίνακας 3.IV :** Επιτρεπόμενες λόγω συμμετρίας μεταβάσεις για την ομάδα σημείου  $D_{2h}$ .

Οι ενέργειες μετάβασης στο σημείο  $\Gamma$  για  $x - y$  πόλωση όπως προκύπτουν με το παρόν πρότυπο, καθώς και το ενεργειακό χάσμα  $E_g$  φαίνονται στον Πίνακα 3.V μαζί με πειραματικά και άλλα θεωρητικά αποτελέσματα.

	Θεωρία						Πείραμα	
	TB <sup>a</sup>	LDA <sup>b</sup>	LDA <sup>c</sup>	EP <sup>d</sup>	TB <sup>e</sup>	QP <sup>f</sup>	ER <sup>g</sup>	ER <sup>h</sup>
$E_g$	0.86	0.99	0.92			0.85	0.76	
ZF	1.13-1.18	1.29	1.27	0.9	1.1-1.2	1.24	1.25	1.1-1.25
ZF	2.03-2.08	1.78	1.75	1.4	1.5-1.6	1.76	(1.7)	1.8
$E_0$	2.3-2.35	2.43	2.6	2.3	2.2	2.4	2.31	2.2-2.31

a: Γ.Σ.Α.Τ., παρούσα εργασία

b: Local Density [8]

c: Local Density [51]

d: Εμπειρικά Ψευδοδυναμικά [11]

e: Γ.Σ.Α.Τ. [10]

f: Quasiparticle [9]

g: Ηλεκτροανάκλαση [3, 6]

h: Ηλεκτροανάκλαση [57]

**Πίνακας 3.V :** Ενέργειες μετάβασης (σε eV) για την ΥΔ  $\text{Si}_4\text{Ge}_4$  ανεπτυγμένη σε Si.

Η ελάχιστη μετάβαση που έχει βρεθεί σε 0.76 eV από τους Pearsall et al [3, 6] και Benk et al [63] με φασματοσκοπία ηλεκτροανάκλασης (electroreflectance spectroscopy) και σε 0.78 από τους Hybertsen et al [57] με μετρήσεις φωτονικού ρεύματος (photo-current) χαρακτηρίζεται σαν έμμεση στο  $\Delta_c^{\parallel}$ . Αυτό είναι συνεπές με την προσαρμογή

των δεδομένων φωτονικού ρεύματος στη συναρτησιακή μορφή  $(E - E_0)^{3/2}$ , που αντιστοιχεί σε δεύτερης τάξης διαδικασία, ενώ για μια επιτρεπόμενη ευθεία μετάβαση αναμένεται μια μορφή  $(E - E_0)^{1/2}$  [57]. Είναι επίσης σύμφωνο με άλλους θεωρητικούς υπολογισμούς [30, 64, 8, 51, 9]. Μια άλλη έμμεση μετάβαση που έχει μετρηθεί από τους Hybertsen et al [57] σε 0.9 eV μπορεί να αναγνωριστεί σα μετάβαση στο  $\Delta_c^\perp$  ελάχιστο. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο αυτών σταθμών έχει υπολογιστεί σε 0.97 eV με το παρόν πρότυπο. Έμμεσες μεταβάσεις μπορούν να γίνουν δυνατές λόγω της ύπαρξης βαθμίδων (steps) στη διεπιφάνεια που καταστρέφουν τη μεταφορική συμμετρία και αίρουν έτσι το νόμο διατήρησης του  $\vec{k}$ . Η μετάβαση ελάχιστης ενέργειας στο σημείο  $\Gamma$  που εμφανίζεται σε 1.03 eV είναι απαγορευμένη λόγω συμμετρίας ενώ η πρώτη επιτρεπόμενη μετάβαση είναι σε καταστάσεις πτύκωσης (ZF : Zone Folded) της ΥΔ. Τα ζεύγη τιμών που εμφανίζονται στον Πίνακα 3.V στα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας αναφέρονται σε μεταβάσεις από τις δύο ανώτερες καταστάσεις καταστάσεις σθένους προς τις καταστάσεις αγωγιμότητας στο σημείο  $\Gamma$ . Η δομή κοντά στα 2.3 eV, που εμφανίζεται στο φάσμα της ηλεκτροανάκλασης αποδίδεται στη μετάβαση  $E_0$ . Πρέπει να τονιστεί πως ευθεία σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα πιθανόν να είναι παρακινδυνευμένη αφού στα θεωρητικά πρότυπα οι ΥΔ αντιμετωπίζονται σαν άπειρες δομές με τέλει διεπιφάνειες, ενώ τα δείγματα των μετρήσεων έχουν περιορισμένη έκταση (περίπου πέντε περιόδους) και, επιπλέον, η τραχύτητα (roughness) στη διεπιφάνεια αναμένεται να διαταράσσει σημαντικά την δομή της ΥΔ. Παρ' όλα αυτά η σύγκριση είναι ικανοποιητική βεβαιώνοντας πως η μέθοδος είναι επαρκής για την περιγραφή των ηλεκτρονικών και οπτικών ιδιοτήτων των ΥΔ.

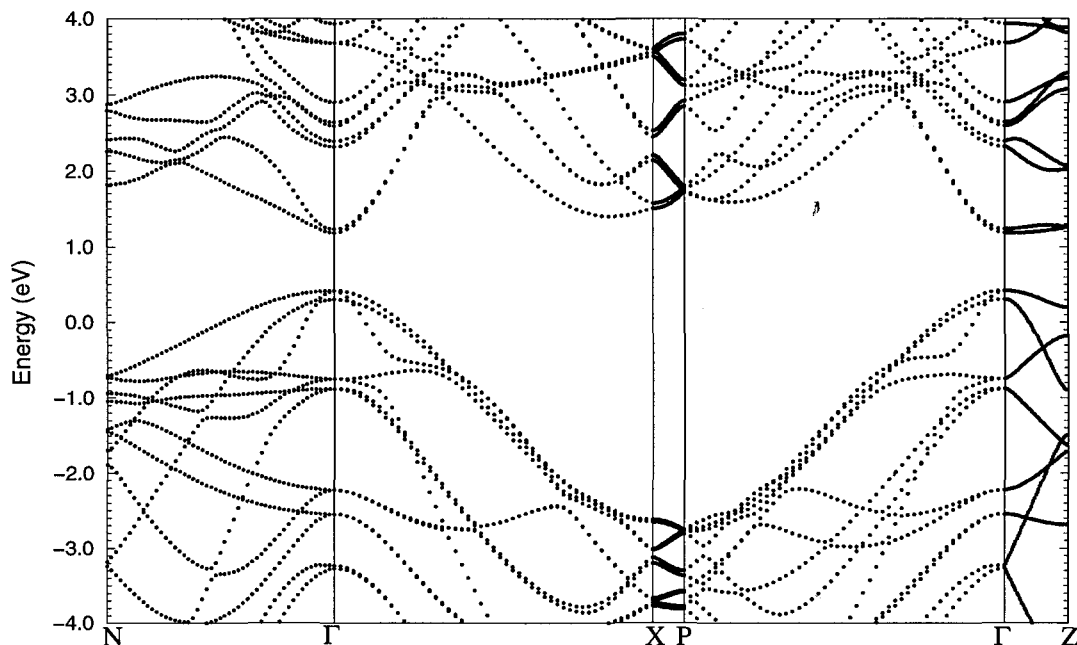
Τα αποτελέσματα της LDA πάσχουν από το γνωστό πρόβλημα του ενεργειακού χάσματος, υποτιμώντας τις ενέργειες στη ζώνη αγωγιμότητας, και έχουν υποστεί διορθώσεις για το σφάλμα της LDA. Προβλέπουν σωστά τις ενέργειες των καταστάσεων πτύκωσης αλλά όχι και το ενεργειακό χάσμα. Η μέθοδος Εμπειρικών Ψευδοδυναμικών δεν περιγράφει καλά τις καταστάσεις πτύκωσης. Οι άλλες μέθοδοι συμφωνούν σε γενικές γραμμές.

## 3.4 $\text{Si}_5\text{Ge}_5$

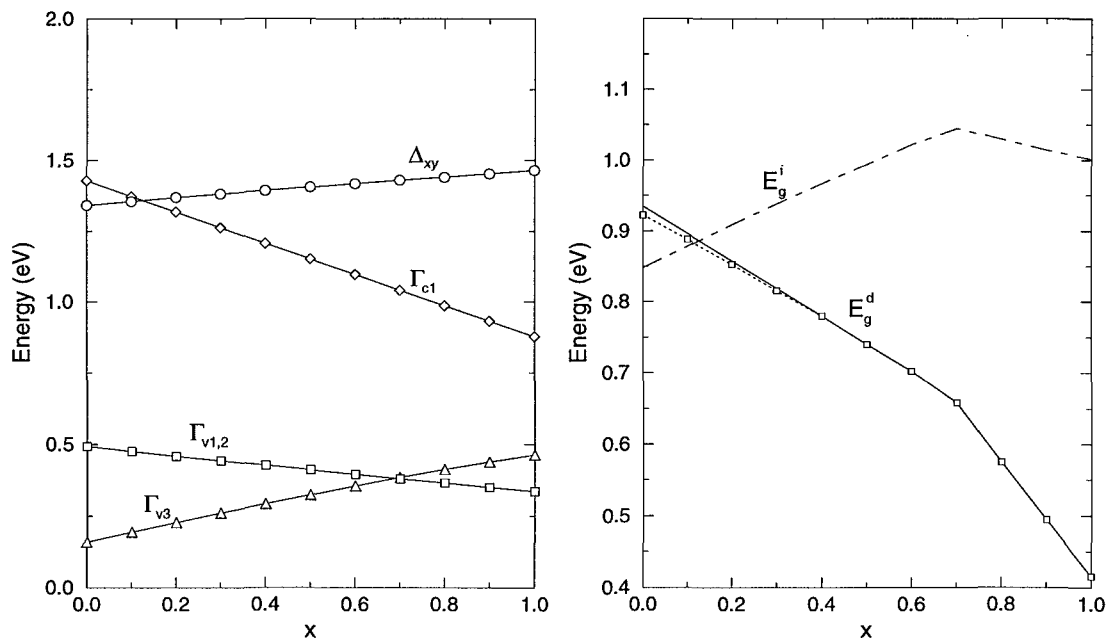
### 3.4.1 Ηλεκτρονική Δομή.

Στο σχ. 3.8 φαίνεται η ηλεκτρονική δομή του συμμετρικά παραμορφωμένου  $\text{Si}_5\text{Ge}_5$  όπως υπολογίζεται με το παρόν πρότυπο. Η πτύκωση της ΖΒ μεταφέρει το ελάχιστο

της ΖΑ στο σημείο  $\Gamma$  μετατρέποντας το κάσμο σε ευθύ. Η εξάρτηση των σταθμών από την παραμόρφωση φαίνεται στο σχ. 3.9. Η ΥΔ  $\text{Si}_5\text{Ge}_5$  ανεπτυγμένη σε κράμα

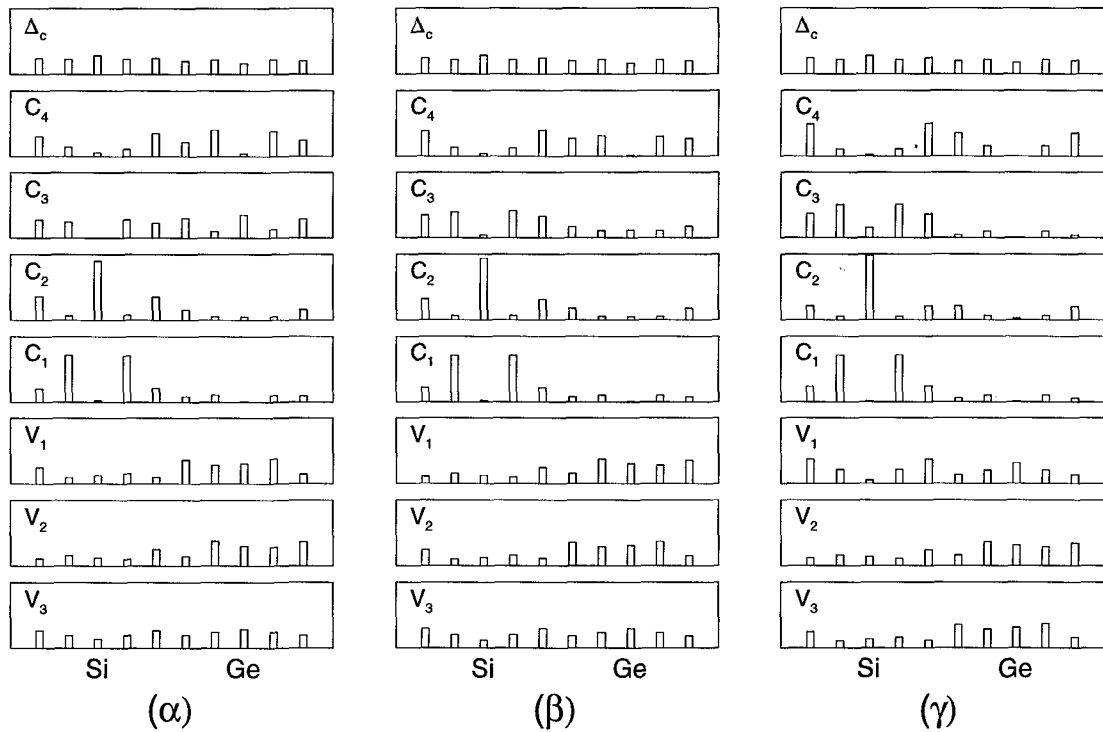


Σχ. 3.8 : Η ηλεκτρονική δομή της ΥΔ  $\text{Si}_5\text{Ge}_5$  συμμετρικά παραμορφωμένης.



Σχ. 3.9 : Μεταβολή των ενεργειακών ζωνών και του ευθέος (συνεχής γραμμή) και έμμεσων κασμάτων στη  $\Delta_c^{\parallel}$  (διακεκομμένη γραμμή) και  $\Delta_c^{\perp}$  (εστιαγμένη γραμμή-□) κατεύθυνση της ΥΔ  $\text{Si}_5\text{Ge}_5$  ανεπτυγμένης σε κράμα  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ .

$Si_{1-x}Ge_x$  εμφανίζει ευθύ κάσμα για  $x \geq 0.4$  ενώ το κάσμα είναι έμμεσο στην  $\Delta_{||}^c$  κατεύθυνση για  $x \leq 0.1$  και στην  $\Delta_{\perp}^c$  κατεύθυνση για  $0.1 \leq x \leq 0.4$ . Η ανάλυση των καταστάσεων στο σημείο  $\Gamma$  στις θέσεις των ατόμων της θεμελιώδους κυψελίδας φαίνεται στο σχ. 3.10 για διαφορετικά υποστρώματα και είναι εν γένει κατανοητή με βάση την ανάλυση, που έχει προηγηθεί για το  $Si_4Ge_4$ . Το ελάχιστο της ΖΑ είναι ισχυρά εντοπισμένο στην περιοχή του Si και η παραμόρφωση σ' αυτά τα στρώματα είναι τέτοια ώστε να βρίσκονται σε χαμηλότερη ενέργεια από τα ελάχιστα στη  $\Delta_{||}^c$  κατεύθυνση.



Σχ. 3.10 : Ανάλυση των καταστάσεων της ΥΔ  $Si_5Ge_5$  α) ανεπτυγμένης σε Si, β) συμμετρικά παραμορφωμένης και γ) ανεπτυγμένης σε Ge.

### 3.4.2 Ενερειακές Μεταβάσεις - Σύγκριση.

Για την ΥΔ  $Si_5Ge_5$  η ομάδα σημείου είναι η  $D_{2d}$  και οι διαδικασίες συμμετρίας είναι  $E, C_{2z}, IC_{4z}, IC_{4z}^{-1}, C_{2x}, C_{2y}, IC_{2c}, IC_{2d}$ . Η αρχή των αξόνων τοποθετείται σε άτομο του κεντρικού μονοστρώματος σε οποιοδήποτε στρώμα και οι  $c$  και  $d$  άξονες είναι παράλληλοι στις  $[110]$  και  $[\bar{1}\bar{1}0]$  κατευθύνσεις αντίστοιχα ενώ οι  $x, y, z$  είναι οι

συμβατικοί άξονες του κύβου. Η ομάδα σημείου  $D_{2d}$  έχει πέντε απλές αναπαραστάσεις εκ των οποίων η μία είναι διπλά εκφυλισμένη. Ο πίνακας χαρακτήρων δίνεται στον Πίνακα 3.VI [65].

$E$	$C_{2z}$	$IC_{4z}, IC_{4z}^{-1}$	$IC_{2c}, IC_{2d}$	$C_{2x}, C_{2y}$
$\Gamma_1$	1	1	1	1
$\Gamma'_2$	1	1	1	-1
$\Gamma_2$	1	1	-1	-1
$\Gamma'_1$	1	1	-1	1
$\Gamma_3$	2	-2	0	0

**Πίνακας 3.VI :** Πίνακας χαρακτήρων για την ομάδα σημείου  $D_{2d}$ .

Η κατάσταση  $\Gamma'_{25}$  του Si αναλύεται σε  $\Gamma_3 + \Gamma'_2$  και για συμμετρικά παραμόρφωμένη ΥΔ  $Si_5Ge_5$  η ανώτερη κατάσταση της ΖΣ είναι διπλά εκφυλισμένη με συμμετρία  $\Gamma_3$  και χαρακτήρα  $p_x, p_y$ , ενώ η κατώτερη έχει  $\Gamma'_2$  συμμετρία και  $p_z$  χαρακτήρα. Οι συνιστώσες  $x, y, z$  του  $\vec{r}$  μετασχηματίζονται σαν  $\Gamma_3 (x, y)$  και  $\Gamma'_2 (z)$ . Βάσει του Πίνακα 3.VI βρίσκονται εύκολα οι επιτρεπόμενες μεταβάσεις για κάθε πόλωση, που είναι καταχωρημένες στον Πίνακα 3.VII.

x,y πόλωση	z πόλωση
$\Gamma_1 \leftrightarrow \Gamma_3$	$\Gamma_2 \leftrightarrow \Gamma'_1$
$\Gamma'_1 \leftrightarrow \Gamma_3$	$\Gamma_1 \leftrightarrow \Gamma'_2$
$\Gamma_2 \leftrightarrow \Gamma_3$	$\Gamma_3 \leftrightarrow \Gamma_3$
$\Gamma'_2 \leftrightarrow \Gamma_3$	

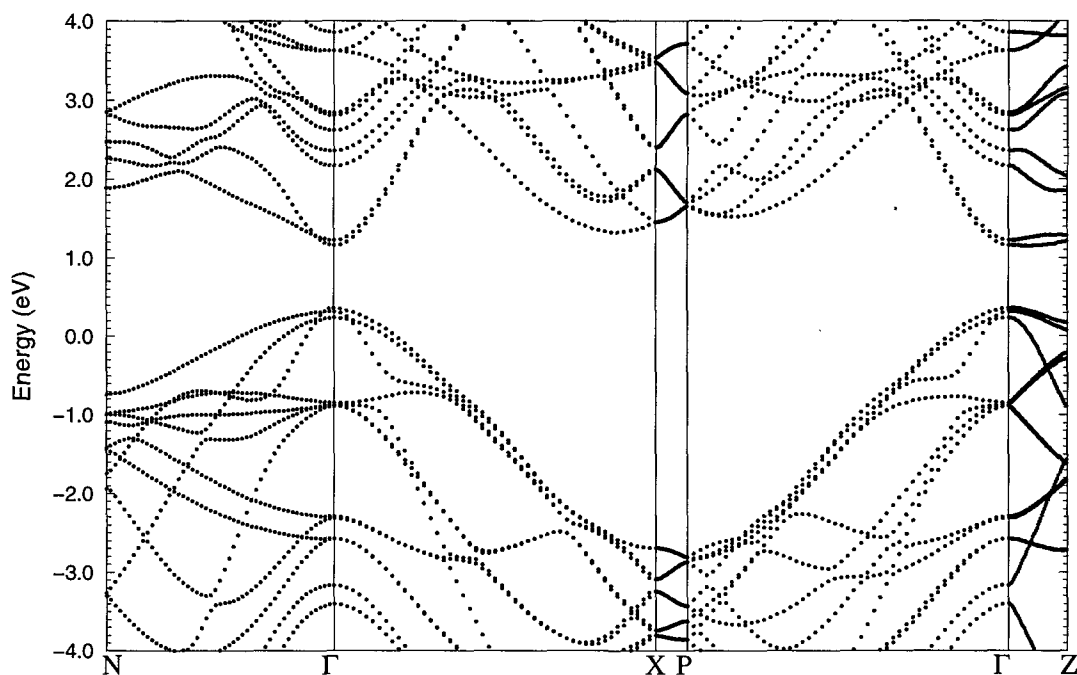
**Πίνακας 3.VII :** Επιτρεπόμενες λόγω συμμετρίας μεταβάσεις για την ομάδα σημείου  $D_{2d}$ .

Οι καταστάσεις της ΖΑ στο σημείο  $\Gamma$  έχουν συμμετρία  $\Gamma_1, \Gamma'_2, \Gamma'_2, \Gamma_1, \Gamma_1$  ξεκινώντας από την κατώτερη. Άρα η μετάβαση  $V_1 \leftrightarrow C_1$  είναι επιτρεπτή με  $x - y$  πόλωση και σύμφωνα με τους υπολογισμούς μας [66] αντιστοιχεί σε ενέργεια 0.76 eV ( $E_g^d$ ), σε εξαιρετική συμφωνία με τα αποτελέσματα των Presting et al [52] σε πειράματα φωτοφωταύγειας (photoluminescence) και των Olajos et al [67, 68] σε πειράματα απορρόφησης. Ανάλογα αποτελέσματα έχουν βρεθεί από τους Turton και Jaros με τη μέθοδο των εμπειρικών ψευδοδυναμικών [69]. Αντίθετα οι Schmid et al [8] υπολογίζουν το ενεργειακό χάσμα  $E_g \approx 1.1$  eV με τη μέθοδο LDA.

### 3.5 $\text{Si}_6\text{Ge}_4$ .

#### 3.5.1 Ηλεκτρονική Δομή.

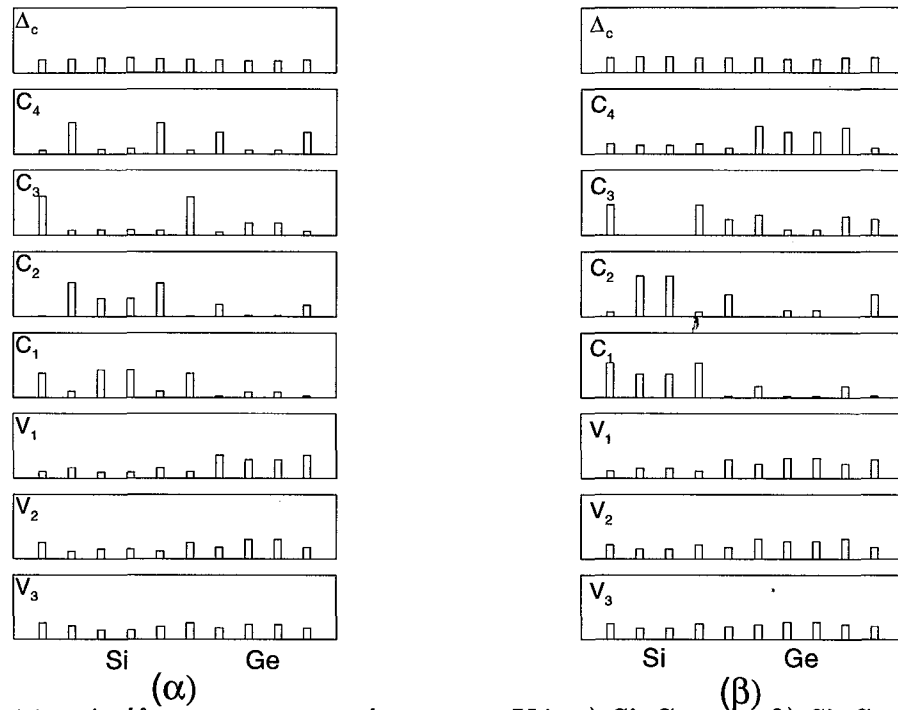
Η ηλεκτρονική δομή του  $\text{Si}_6\text{Ge}_4$  ανεπτυγμένου σε κράμα  $\text{Si}_{0.65}\text{Ge}_{0.35}$ , που αντιστοιχεί σε συμμετρική παραμόρφωση, φαίνεται στο σχ. 3.11 όπως υπολογίζεται με το παρόν πρότυπο.



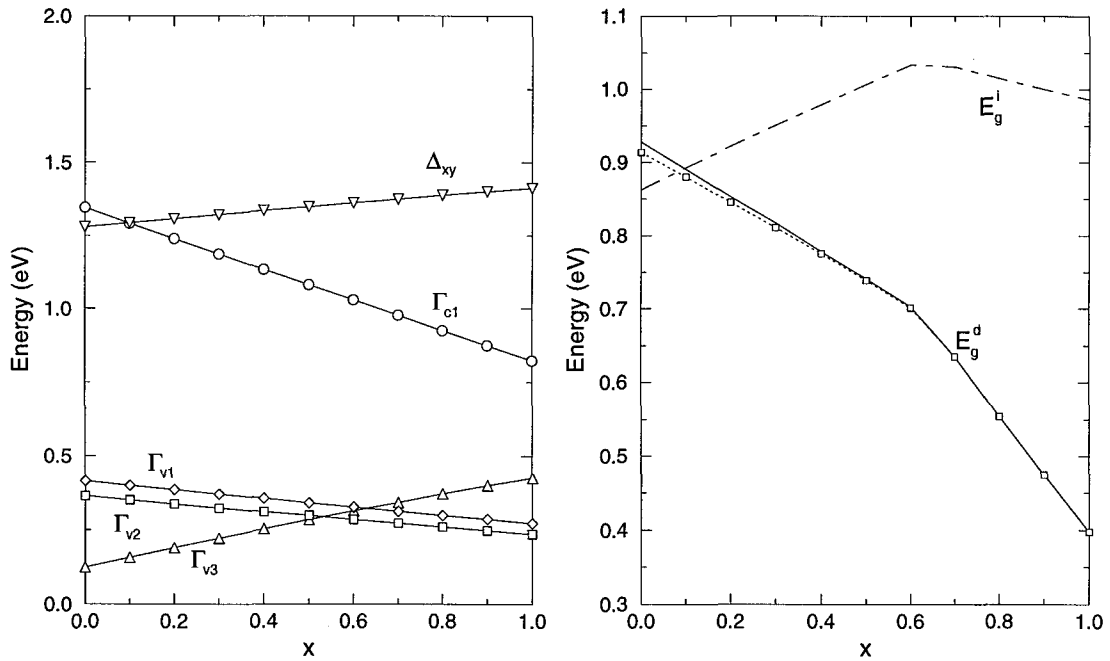
Σχ. 3.11 : Η ηλεκτρονική δομή της ΥΔ  $\text{Si}_6\text{Ge}_4$  συμμετρικά παραμορφωμένης.

Το χάσμα είναι έμμεσο στη  $\Delta_{\perp}^c$  κατεύθυνση, αλλά η ενεργειακή διαφορά με το ευθύ χάσμα στο σημείο  $\Gamma$  είναι πολύ μικρή ( $\approx 4 \text{ meV}$ ). Η ανάλυση των καταστάσεων, στο κέντρο της ΖΒ και στο ελάχιστο στη  $\Delta_{\parallel}^c$  κατεύθυνση στις ατομικές θέσεις φαίνεται στο σχ. 3.12α, όπου είναι σαφής ο ισχυρός εντοπισμός της κατώτερης ΖΑ στην περιοχή του Si και ο σχετικός απεντοπισμός των καταστάσεων σθένους. Η εξάρτηση των σταθμών από την παραμόρφωση φαίνεται στο σχ. 3.13. Για ανάπτυξη σε κράμα  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  με  $0.1 < x < 0.6$  το ενεργειακό χάσμα είναι έμμεσο στη  $\Delta_{\perp}^c$  κατεύθυνση αλλά η προς τα κάτω διασπορά σ' αυτή την κατεύθυνση είναι πολύ μικρή και μόνο για  $x \leq 0.1$  το χάσμα είναι έμμεσο στην  $\Delta_{\parallel}^c$  κατεύθυνση, ενώ για  $x > 0.6$  το θεμελιώδες χάσμα είναι ευθύ.





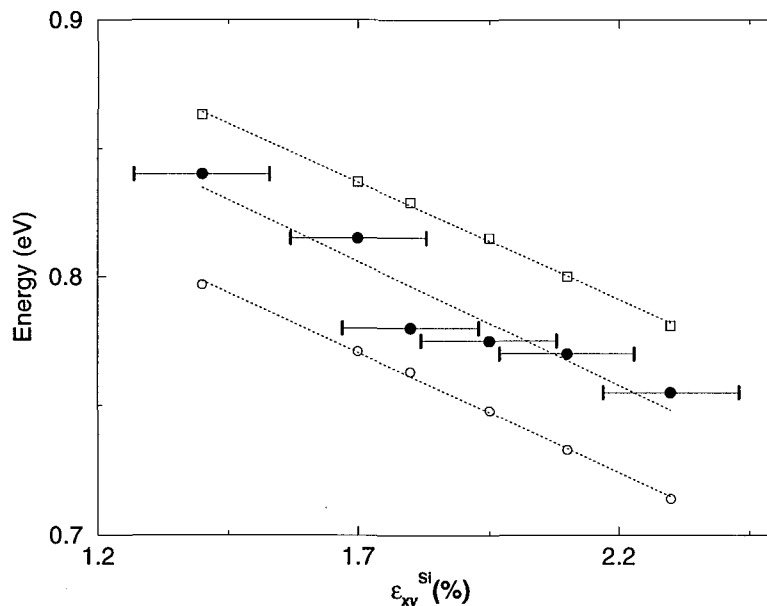
Σχ. 3.11 : Ανάλυση των καταστάσεων των ΥΔ α)  $Si_6Ge_4$  και β)  $Si_4Ge_6$  συμμετρικά παραμορφωμένων.



Σχ. 3.13 : Μεταβολή των ενεργειακών ζωνών και του ευθέος (συνεχής γραμμή) και έμμεσων χαρμάτων στη  $\Delta_c^{\parallel}$  (διακεκομμένη γραμμή) και  $\Delta_c^{\perp}$  (εστιαγμένη γραμμή-□) κατεύθυνση της ΥΔ  $Si_6Ge_4$  ανεπτυγμένης σε κράμα  $Si_{1-x}Ge_x$ .

### 3.5.2 Ενεργειακές Μεταβάσεις - Σύγκριση.

Η ομάδα σημείου της ΥΔ  $\text{Si}_6\text{Ge}_4$  είναι η  $D_{2h}$  όπως και για το  $\text{Si}_4\text{Ge}_4$  και άρα για τις αναπαραστάσεις και τις επιτρεπόμενες μεταβάσεις ισχύουν οι Πίνακες 3.III και 3.IV. Για ανάπτυξη σε κράμα  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  με  $x < 0.5$  οι ανώτερες καταστάσεις της ΖΣ στο σημείο  $\Gamma$  έχουν συμμετρία  $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$  ξεκινώντας από την υψηλότερη ενέργεια και οι καταστάσεις στη ΖΑ  $\Gamma'_3, \Gamma_1, \Gamma_1, \Gamma'_3$  ξεκινώντας από τη χαμηλότερη ενέργεια ενώ για  $x > 0.6$  η σειρά των καταστάσεων σθένους γίνεται  $\Gamma_3, \Gamma_1, \Gamma_2$ . Με αυξανόμενη τάση στα στρώματα του Si,  $\epsilon_{\parallel}^{\text{Si}}$ , το ενεργειακό χάρμα αυξάνεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των Zachai et al [70, 52] από πειράματα φωτοφωταύγειας. Στο σχ. 3.14 φαίνεται η εξάρτηση της ενέργειας μετάβασης ανάμεσα στις δύο ανώτερες ΖΣ και την κατώτερη ΖΑ στο σημείο  $\Gamma$  από την τάση στο στρώμα Si παράλληλα στα επίπεδα Si-Ge, όπως υπολογίζεται με την παρούσα μέθοδο, μαζί με τα πειραματικά αποτελέσματα των Zachai et al [70]. Με τις εστιγμένες γραμμές φαίνονται τα αποτελέσματα της προσαρμογής των δεδομένων με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων. Μπορούμε να παρατηρήσουμε πως η κλίση των ευθειών που προκύπτουν είναι ίδια και τα αποτελέσματα κατά μέσο όρο διαφέρουν κατά λιγότερο από 0.04 eV.



Σχ. 3.14 : Ενέργειες μετάβασης για την ΥΔ  $\text{Si}_6\text{Ge}_4$  όπως υπολογίζονται θεωρητικά (λευκοί κύκλοι και τετράγωνα) με τα πειραματικά αποτελέσματα των Zachai et al [10] (μαύροι κύκλοι).

Στον Πίνακα 3.VIII φαίνονται οι ενέργειες μετάβασης, που υπολογίζονται με το παρόν πρότυπο Γ.Σ.Α.Τ. μαζί με τα αποτελέσματα των Asami et al [71] από πειράματα ηλεκτρο- και φωτοανάκλασης. Δεν είναι σαφές αν η μετάβαση ελάχιστης ενέργειας (0.85 eV) που εμφανίζεται στα πειραματικά αποτελέσματα πρέπει να αποδοθεί στην πρώτη επιτρεπόμενη μετάβαση (0.92 eV σύμφωνα με τους υπολογισμούς μας) ή στην έμμεση μετάβαση στο  $\Delta_c^{\parallel}$  ελάχιστο (0.86 eV) αφού όπως έχει προαναφερθεί οι ατέλειες στην ανάπτυξη των ΥΔ μπορούν να κάγουν δυνατές κάποιες έμμεσες μεταβάσεις. Στα πειράματα φωτοφωταύγειας των Menczigar et al [12] για ανάπτυξη της ΥΔ  $\text{Si}_6\text{Ge}_4$  σε υπόστρωμα πλεγματικής σταθεράς 5.5 Å (που αντιστοιχεί σε κράμα  $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ ) εμφανίζονται μεταβάσεις σε ενέργεια 0.825 eV και 0.877 eV, ενώ οι προβλεπόμενες μεταβάσεις ελάχιστης ενέργειας με το παρόν πρότυπο Γ.Σ.Α.Τ. εμφανίζονται σε 0.82 eV και 0.86 eV αντίστοιχα.

Πειραμ.	Θεωρητικά	Μετάβαση
0.85	0.86-0.92	$E_g - V_1 \rightarrow C_1$
1.02	0.98	$V_2 \rightarrow C_1$
1.22	1.22	$V_3 \rightarrow C_1$
2.10	2.07-2.13	$V_{1,2} \rightarrow C_4$
2.40	2.37	$V_3 \rightarrow C_4$

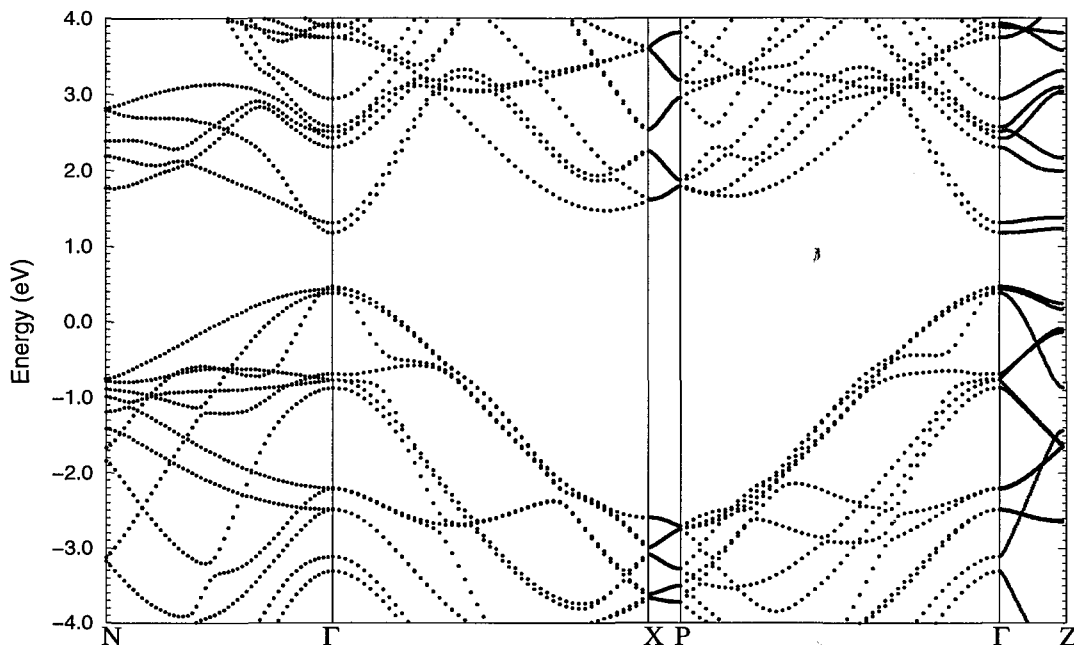
**Πίνακας 3.VIII :** Επιτρεπόμενες μεταβάσεις (σε eV) στο σημείο Γ για την ΥΔ  $\text{Si}_6\text{Ge}_4$  ανεπτυγμένη σε Si, όπως προβλέπονται από την παρούσα μέθοδο, μαζί με τα αποτελέσματα των Asami et al [71].

Οι Tserbak et al [72] και Schmid et al [8] υπολογίζουν το ευθύ χάσμα της ΥΔ  $\text{Si}_6\text{Ge}_4$  (μετάβαση  $V_1 \rightarrow C_1$ ) ανεπτυγμένης σε Si σε 0.93 eV και 1.13 eV αντίστοιχα.

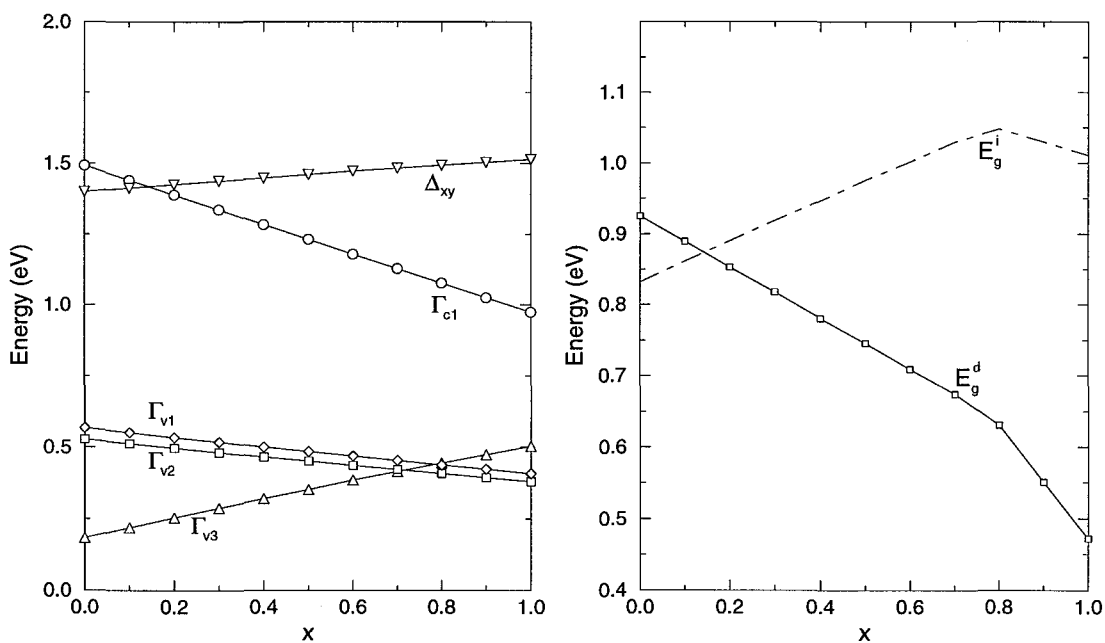
## 3.6 $\text{Si}_4\text{Ge}_6$ .

### 3.6.1 Ηλεκτρονική Δομή.

Στο σχ. 3.15 φαίνεται η ηλεκτρονική δομή της ΥΔ  $\text{Si}_4\text{Ge}_6$  για συμμετρική παραμόρφωση (ανάπτυξη σε κράμα  $\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$ ). Το ενεργειακό χάσμα είναι ευθύ και ίσο με 0.71 eV. Η ανάλυση των καταστάσεων του σημείου Γ στις ατομικές θέσεις φαίνονται στο σχ. 3.12(β). Οι κατώτερες στάθμες της ΖΑ είναι εντοπισμένες στην περιοχή του Si, ενώ οι στάθμες της ΖΣ, είναι σε μικρότερο βαθμό, εντοπισμένες στην περιοχή Ge. Η μεταβολή στην ενέργεια των σταθμών με την παραμόρφωση φαίνεται στο σχ. 3.16.



Σχ. 3.15 : Η ηλεκτρονική δομή της ΥΔ  $\text{Si}_4\text{Ge}_6$  συμμετρικά παραμορφωμένης.



Σχ. 3.16 : Μεταβολή των ενεργειακών ζωνών και του ευθέος (συνεχής γραμμή) και έμμεσων χαρμάτων στη  $\Delta_c^{\parallel}$  (διακεκομμένη γραμμή) και  $\Delta_c^{\perp}$  (εοτιγμένη γραμμή-□) κατεύθυνση της ΥΔ  $\text{Si}_4\text{Ge}_6$  ανεπτυγμένης σε κράμα  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ .

Το ενεργειακό χάσμα είναι άμεσο και μόνο για ανάπτυξη σε κράμα  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  με  $x < 0.15$  το ελάχιστο στη  $\Delta_{xy}$  κατεύθυνση βρίσκεται σε χαμηλότερη ενέργεια από το αντίστοιχο της  $\Delta_z$ , που υφίσταται πύκωση στο σημείο  $\Gamma$ .

### 3.6.2 Ενεργειακές μεταβάσεις - Σύγκριση

Η ΥΔ  $\text{Si}_4\text{Ge}_6$  έχει ως ομάδα σημείου τη  $D_{2h}$  όπως και οι  $\text{Si}_4\text{Ge}_4$  και  $\text{Si}_6\text{Ge}_4$ . Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας μεθόδου, για ανάπτυξη σε κράμα  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  με  $x \leq 0.7$  ( $x \geq 0.8$ ) οι ανώτερες στάθμες της ΖΣ έχουν συμμετρία  $\Gamma_3, \Gamma_2, \Gamma_1$  ( $\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_2$ ) αριθμώντας από την κατάσταση υψηλότερης ενέργειας, ενώ οι κατώτερες στάθμες αγωγιμότητας έχουν συμμετρία  $\Gamma_1, \Gamma'_3, \Gamma'_3, \Gamma'_3$  ξεκινώντας από τη χαμηλότερη. Η μετάβαση ελάχιστης ενέργειας δεν επιτρέπεται λόγω συμμετρίας για οποδήποτε υπόστρωμα, ενώ η πρώτη επιτρεπόμενη μετάβαση έχει  $x, y(z)$  πόλωση για  $x \leq 0.8$  ( $x \geq 0.8$ ). Για ανάπτυξη σε  $\text{Si}(001)$  η αντίστοιχη ενέργεια, όπως προβλέπει η παρούσα μέθοδος, είναι 1.03 eV ενώ στο φάσμα της ηλεκτροανάκλασης στα πειράματα των Asami et al [71] η κατώτερη ενέργεια εμφανίζεται σε 0.87 eV. Τα θεωρητικά αποτελέσματα, όμως, αναφέρονται σε άπειρες, περιοδικές δομές, ενώ κάποια απόκλιση από την περιοδικότητα μπορεί να μετατρέψει μια απαγορευμένη μετάβαση σε επιτρεπτή. Σ' αυτή την περίπτωση τα πειραματικά αποτελέσματα θα πρέπει να συγκριθούν με την ενέργεια της μετάβασης  $V_1 \rightarrow C_1$ , που υπολογίζεται με την παρούσα μέθοδο σε 0.92 eV ενώ μια έμμεση μετάβαση στο  $\Delta_c^{\parallel}$  ελάχιστο υπολογίζεται σε ενέργεια 0.83 eV. Για ανάπτυξη, που αντιστοιχεί σε τάση  $\epsilon_{\parallel}^{\text{Si}} \approx 3\%$  στα στρώματα του Si η χαμηλότερη μετάβαση σύμφωνα με τα αποτελέσματά μας εμφανίζεται σε 0.79 eV (με  $z$  πόλωση) ενώ στις μετρήσεις φωτοφωταύγειας των Zachai et al [70] η αντίστοιχη ενέργεια είναι 0.75 eV. Στον Πίνακα 3.IX φαίνονται οι ενέργειες μετάβασης, που υπολογίζονται με το παρόν πρότυπο Γ.Σ.Α.Τ. μαζί με τα αποτελέσματα των Asami et al.

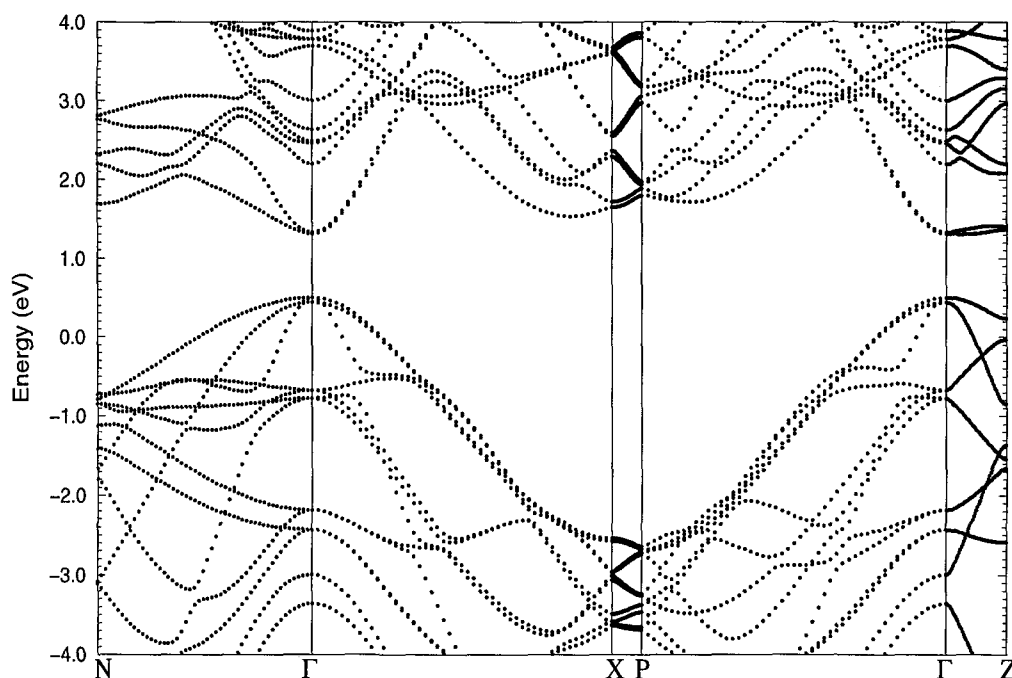
Πειραμ.	Θεωρητικά	Μετάβαση
0.87	0.83-0.92	$E_g - V_1 \rightarrow C_1$
1.02	1.04-1.08	$V_{1,2} \rightarrow C_2$
1.25	1.43	$V_3 \rightarrow C_2$
2.10	2.05-2.09	$V_{1,2} \rightarrow C_4$
2.42	2.34-2.44	$V_3 \rightarrow C_{3,4}$

**Πίνακας 3.IX :** Επιτρεπόμενες μεταβάσεις (σε eV) στο σημείο  $\Gamma$  για την ΥΔ  $\text{Si}_4\text{Ge}_6$  ανεπτυγμένη σε Si, όπως υπολογίζονται με την παρούσα μέθοδο, μαζί με τα αποτελέσματα των Asami et al [71].

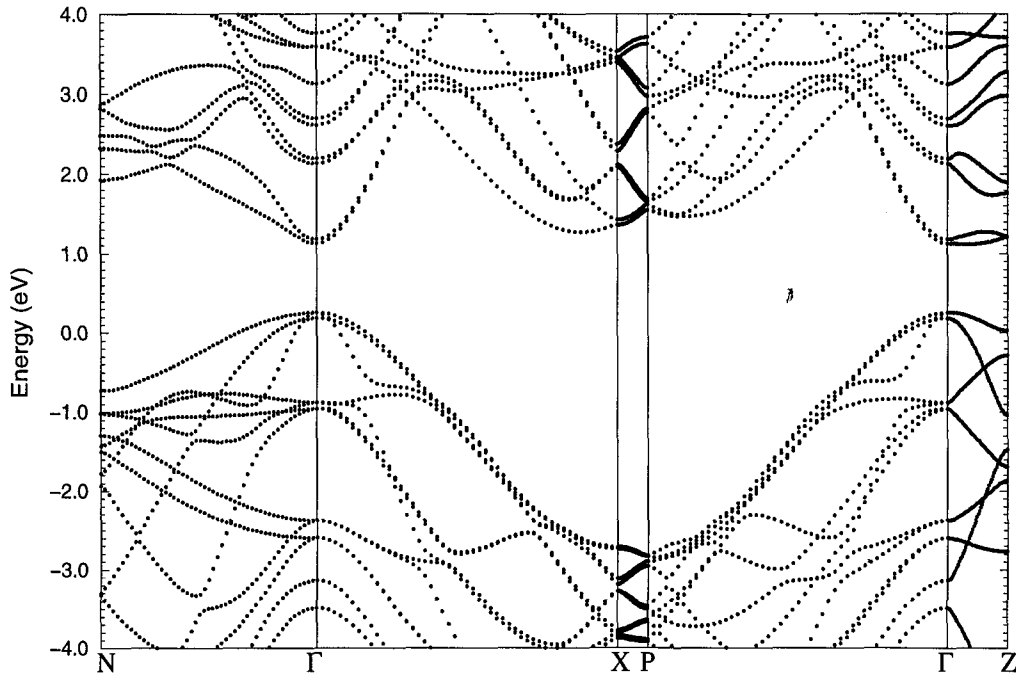
Η ενέργεια της πρώτης επιτρεπόμενης μετάβασης υπολογίζεται από τους Tserbak et al [72] και Schmid et al [8] σε 0.96 eV και 1.09 eV αντίστοιχα για ανάπτυξη σε Si(001).

### 3.7 $Si_3Ge_7$ και $Si_7Ge_3$

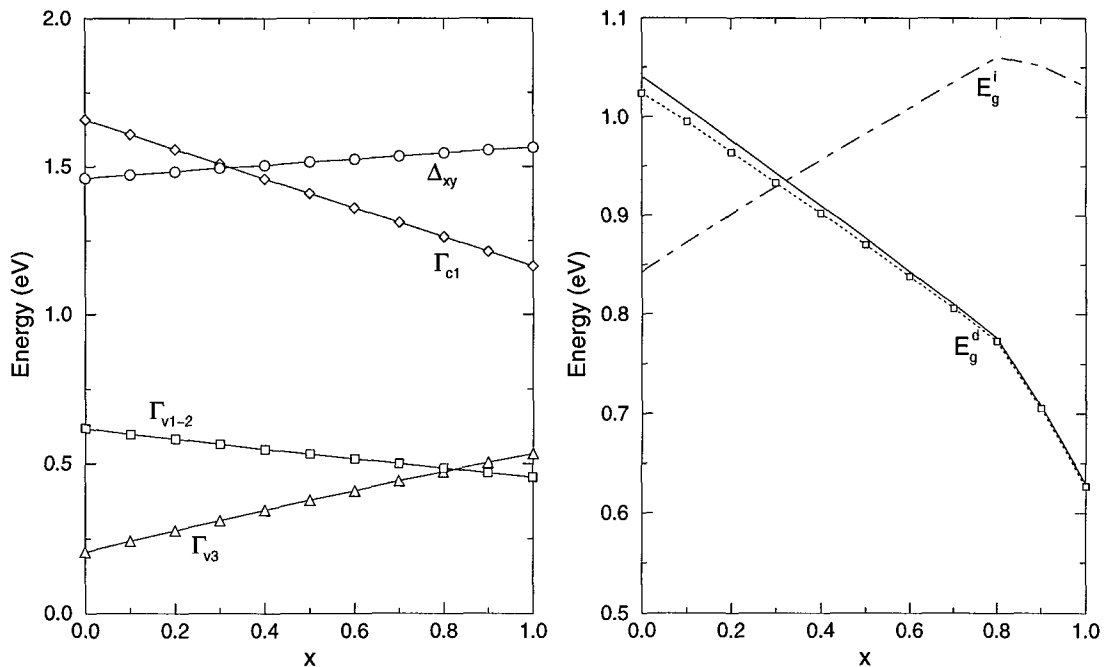
Η ηλεκτρονική δομή των ΥΔ  $Si_3Ge_7$  και  $Si_7Ge_3$  ανεπτυγμένων σε κράματα  $Si_{0.3}Ge_{0.7}$  και  $Si_{0.7}Ge_{0.3}$  (συμμετρικά παραμορφωμένων) φαίνεται στα σχ. 3.17 και 3.18. Και για τις δύο ΥΔ, ενώ το ελάχιστο  $\Delta_{xy}$  βρίσκεται σε υψηλότερη ενέργεια από τη χαμηλότερη στάθμη αγωγιμότητας, το ενεργειακό χάσμα είναι έμμεσο στη  $\Delta_z$  κατεύθυνση αν και η διαφορά με το ευθύ χάσμα είναι πολύ μικρή ( $\approx 0.02$  eV). Η μεταβολή των ενεργειακών σταθμών σε συνάρτηση της τάσης φαίνεται στα σχ. 3.19 και 3.20. Για ανάπτυξη σε κράμα  $Si_{1-x}Ge_x$  το έμμεσο χάσμα του  $Si_3Ge_7$  ( $Si_7Ge_3$ ) εμφανίζεται στη  $\Delta_{xy}$  κατεύθυνση για  $x \leq 0.3$  ( $x \leq 0.1$ ). Οι κατώτερες στάθμες της ΖΑ εμφανίζουν ισχυρό εντοπισμό στην περιοχή Si, όπως φαίνεται στο σχ. 3.21.



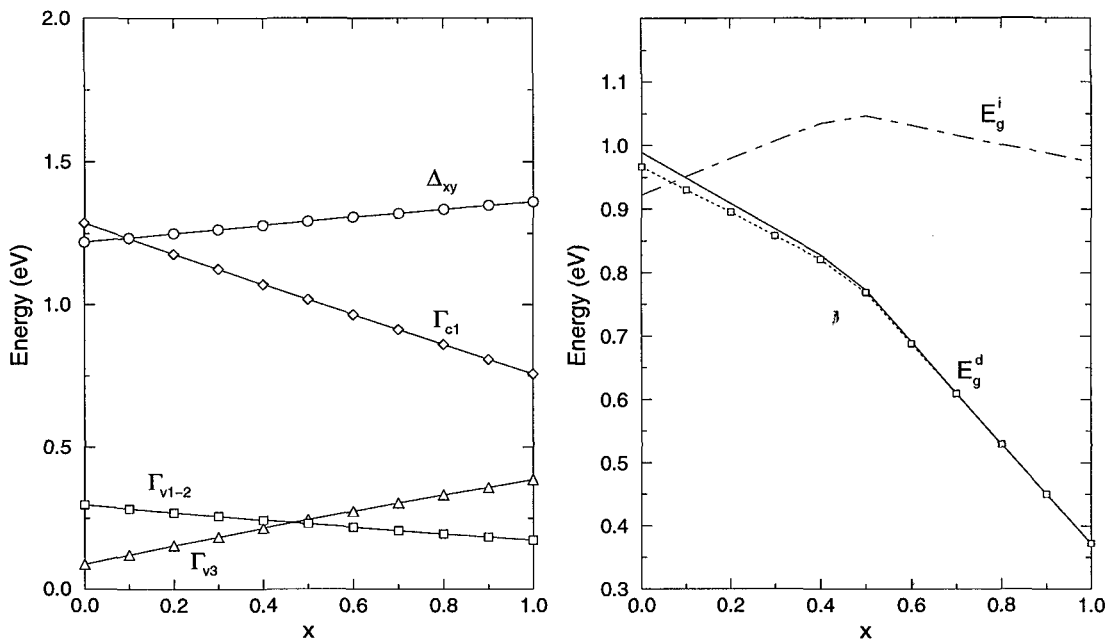
Σχ. 3.17 : Η ηλεκτρονική δομή της ΥΔ  $Si_3Ge_7$  συμμετρικά παραμορφωμένης.



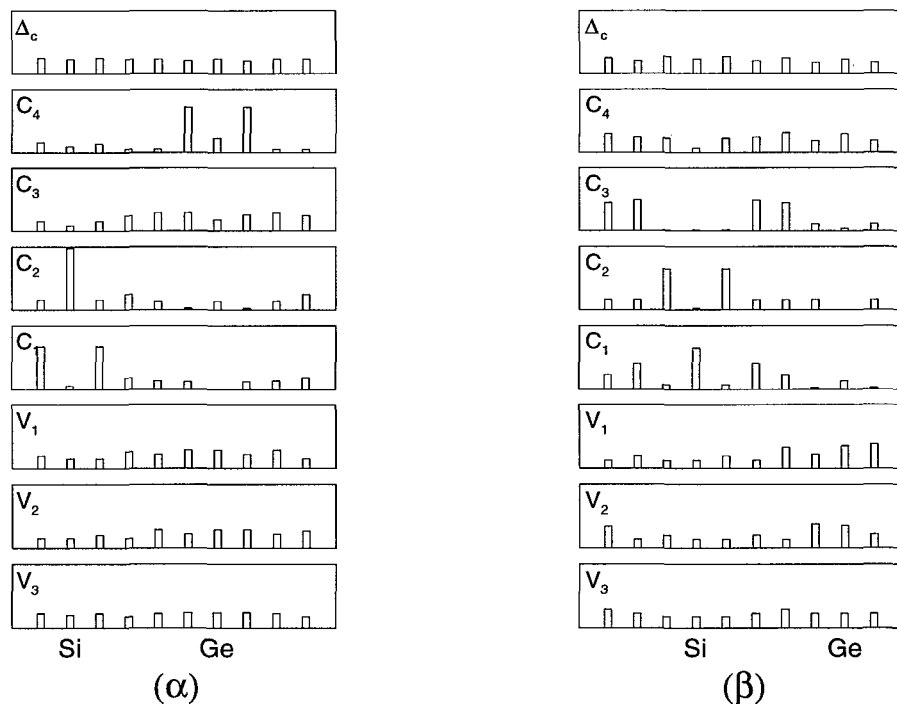
Σχ. 3.18 : Η ηλεκτρονική δομή της ΥΔ  $Si_7Ge_3$  συμμετρικά παραμορφωμένης.



Σχ. 3.19 : Μεταβολή των ενεργειακών ζωνών και του ευθέος (συνεχής γραμμή) και έμμεσων χασμάτων στη  $\Delta_c^{\parallel}$  (διακεκομμένη γραμμή) και  $\Delta_c^{\perp}$  (εστιγμένη γραμμή-□) κατεύθυνση της ΥΔ  $Si_3Ge_7$  ανεπτυγμένης σε κράμα  $Si_{1-x}Ge_x$ .



Σχ. 3.20 : Μεταβολή των ενεργειακών ζωνών και του ευθέος (συνεχής γραμμή) και έμμεσων κασμάτων στη  $\Delta_c^{\parallel}$  (διακεκομμένη γραμμή) και  $\Delta_c^{\perp}$  (εστιγμένη γραμμή-□) κατεύθυνση της ΥΔ  $\text{Si}_7\text{Ge}_3$  ανεπτυγμένης σε κράμα  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ .



Σχ. 3.21 : Ανάλυση των καταστάσεων των ΥΔ α)  $\text{Si}_3\text{Ge}_7$  και β)  $\text{Si}_7\text{Ge}_3$  συμμετρικά παραμορφωμένων.



Η συμμετρία για τις δύο ΥΔ είναι  $D_{2d}$  όπως και του  $Si_5Ge_5$  και οι Πίνακες 3.VI και 3.VII ισχύουν για τους χαρακτήρες και τις επιτρεπόμενες μεταβάσεις. Για την ΥΔ  $Si_3Ge_7$  η ανώτερη στάθμη της ΖΣ είναι η διπλά εκφυλισμένη  $\Gamma_3$  και η αμέσως κατώτερη έχει συμμετρία  $\Gamma'_2$ , ενώ οι καταστάσεις της ΖΑ έχουν συμμετρία  $\Gamma_1, \Gamma'_2, \Gamma_1, \Gamma_1$  αρχίζοντας από την ελάχιστη ενέργεια. Οι επιτρεπόμενες μεταβάσεις με τις αντίστοιχες ενέργειες φαίνονται στον Πίνακα 3.X. Για την ΥΔ  $Si_7Ge_3$  η συμμετρία των ανώτερων σταθμών σθένους είναι επίσης  $\Gamma_3, \Gamma'_2$  ενώ για τις στάθμες της ΖΑ η σειρά είναι  $\Gamma_1, \Gamma'_2, \Gamma'_2, \Gamma_1$ . Οι επιτρεπόμενες μεταβάσεις, όπως προκύπτουν με την παρούσα μέθοδο, φαίνονται στους Πίνακες 3.X και 3.XI.

Ενέργεια	Μετάβαση	Πόλωση
0.81	$V_1 \rightarrow C_1$	$x - y$
0.83	$V_1 \rightarrow C_2$	$x - y$
0.87	$V_2 \rightarrow C_1$	$z$
1.70	$V_1 \rightarrow C_3$	$x - y$
1.76	$V_2 \rightarrow C_3$	$z$
1.96	$V_1 \rightarrow C_4$	$x - y$
2.02	$V_2 \rightarrow C_4$	$z$

**Πίνακας 3.X :** Μεταβάσεις στο σημείο  $\Gamma$  (σε eV) για την ΥΔ  $Si_3Ge_7$  ανεπτυγμένη σε κράμα  $Si_{0.3}Ge_{0.7}$  όπως προκύπτουν από την παρούσα μέθοδο.

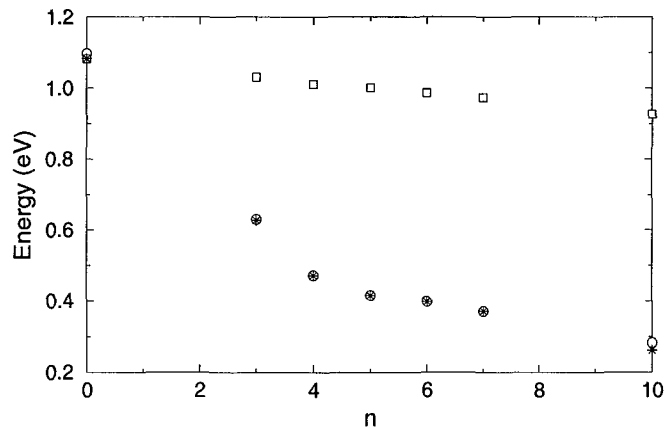
Ενέργεια	Μετάβαση	Πόλωση
0.87	$V_1 \rightarrow C_1$	$x - y$
0.92	$V_1 \rightarrow C_2$	$x - y$
0.94	$V_2 \rightarrow C_1$	$z$
1.88	$V_1 \rightarrow C_3$	$x - y$
1.93	$V_1 \rightarrow C_4$	$x - y$
2.01	$V_2 \rightarrow C_4$	$z$

**Πίνακας 3.XI :** Μεταβάσεις στο σημείο  $\Gamma$  (σε eV) για την ΥΔ  $Si_7Ge_3$  ανεπτυγμένη σε κράμα  $Si_{0.7}Ge_{0.3}$ , όπως προκύπτουν από την παρούσα μέθοδο.

### 3.8 Επίδραση της σύστασης στο ενεργειακό χάσμα

Η επίδραση της σύστασης των ΥΔ  $Si_nGe_{10-n}$  σε χαρακτηριστικές τιμές των ενεργειακών ζωνών, και κατά συνέπεια στα ενεργειακά χάσματα είναι ιδιαίτερα σημαντική και

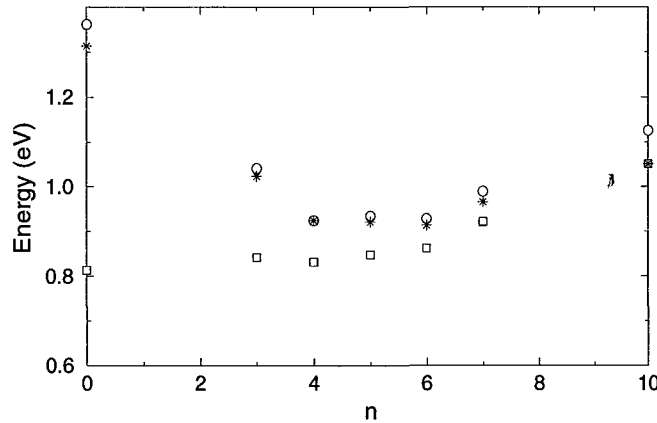
εξαρτάται καθοριστικά από τις συνθήκες παραμόρφωσης. Για ανάπτυξη σε Ge(001) η μεταβολή του άμεσου και των έμμεσων κασμάτων, με τον αριθμό των μονοστρωμάτων Si φαίνεται στο σχ. 3.22. Τα ακραία σημεία αντιστοιχούν σε απλό Ge ( $n = 0$ ) και παραμορφωμένο Si σε υπόστρωμα Ge ( $n = 10$ ) και οι τιμές για το ευθύ χάσμα αντιστοιχούν στις ζώνες των υλικών, που διπλώνονται στο σημείο  $\Gamma$  της  $Y\Delta$ . Τα γενικά χαρακτηριστικά μπορούν να εξηγηθούν συναρτήσει του εντοπισμού των καταστάσεων, του VBO και της επίδρασης της παραμόρφωσης. Η κατάσταση της μέγιστης ενέργειας της ΖΣ (που για ανάπτυξη σε Ge είναι η "απλά εκφυλισμένη") μένει σχεδόν ανεπηρέαστη από το  $n$ , καθώς, όντας σχεδόν ισομερώς εντοπισμένη στα δύο υλικά, η τάση να αυξηθεί καθώς το  $n$  αυξάνει λόγω της παραμόρφωσης του Si (βλ. σχ. 2.6), εξισορροπείται από τη χαμηλότερη ενέργεια του μεγίστου ΖΣ του Si λόγω VBO. Από την άλλη η κατώτερη στάθμη της ΖΑ στο σημείο  $\Gamma$  καθώς το  $n$  αυξάνει παρουσιάζει ισχυρότερο εντοπισμό στην περιοχή Si και συνεπώς εμφανίζει περισσότερο χαρακτηριστικά παραμορφωμένου Si (φθίνουσα συμπεριφορά). Το ελάχιστο στη  $\Delta_{xy}$  κατεύθυνση, όντας ισομερώς εντοπισμένο στα δύο υλικά, πηγαίνει ομαλά από την τιμή του στο κρυσταλλικό Ge (αυξημένη κατά VBO) σ' αυτήν για παραμορφωμένο Si.



Σχ. 3.22 : Μεταβολή του ευθέος χάσματος στο σημείο  $\Gamma$  (o) και των έμμεσων χάσματος στη  $\Delta_z$  (\*) και στη  $\Delta_{xy}$  ( $\square$ ) κατεύθυνση συναρτήσει του  $n$  για τις  $Y\Delta$   $Si_n Ge_{10-n}$  ανεπτυγμένες σε Ge(001).

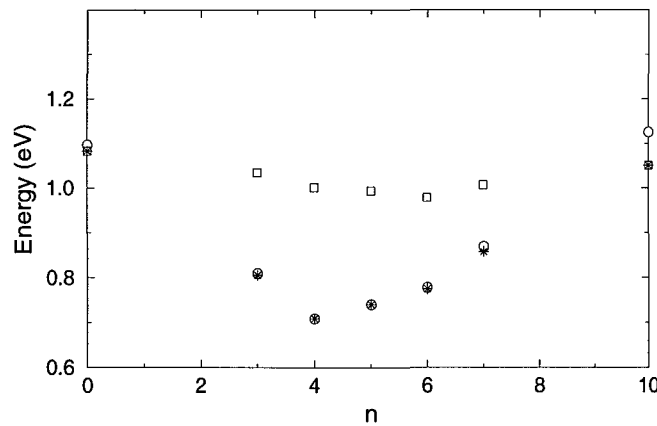
Για ανάπτυξη σε Si(001) (σχ. 3.23) το μέγιστο της ΖΣ ("διπλά εκφυλισμένο") καθώς το  $n$  αυξάνει έχει φθίνουσα συμπεριφορά εξαιτίας της προοδευτικά μικρότερης συμμετοχής της αντίστοιχης στάθμης του Ge, που βρίσκεται σε υψηλότερη ενέργεια λόγω του VBO και της επίδρασης της παραμόρφωσης. Η κατώτερη στάθμη αγωγιμότητας και το ελάχιστο  $\Delta_{xy}$ , καθώς το  $n$  αυξάνει, κυμαίνονται από την τιμή τους για παραμορφωμένο Ge (προσαυξημένη κατά το VBO) σ' αυτή του κρυσταλλικού Si έχοντας φθίνουσα συμπεριφορά. Εξαιτίας της παρόμοιας μεταβολής των δύο αυτών

σταθμών το ενεργειακό χάσμα για  $3 \leq n \leq 7$  κυμαίνεται σε αρκετά μικρότερο εύρος απ' ό,τι για ανάπτυξη σε Ge ( $\simeq 0.15$  eV αντι  $\simeq 0.3$  eV).



**Σχ. 3.23 :** Μεταβολή του ευθέος χάσματος στο σημείο  $\Gamma$  ( $\circ$ ) και των έμμεσων χάσματος στη  $\Delta_z$  ( $*$ ) και στη  $\Delta_{xy}$  ( $\square$ ) κατεύθυνση συναρτήσει του  $n$  για τις ΥΔ  $Si_n Ge_{10-n}$  ανεπτυγμένες σε  $Si(001)$ .

Τέλος οι συμμετρικά παραμορφωμένες ΥΔ (σχ. 3.24) σε γενικές γραμμές για μικρά (μεγάλα)  $n$  παρουσιάζουν τα γενικά χαρακτηριστικά ανάπτυξης σε Ge(Si). Τα ακραία σημεία στο σχ. 3.24 αντιστοιχούν σε κρυσταλλικό Ge ( $n = 0$ ) και Si ( $n = 10$ ) ενώ τα ενδιάμεσα αντιστοιχούν σε ΥΔ  $Si_n Ge_{10-n}$  σε υπόστρωμα κράματος  $Si_{n/10} Ge_{(10-n)/10}$ , που πρακτικά ισοδυναμεί με συμμετρική παραμόρφωση.



**Σχ. 3.24 :** Μεταβολή του ευθέος χάσματος στο σημείο  $\Gamma$  ( $\circ$ ) και των έμμεσων χάσματος στη  $\Delta_z$  ( $*$ ) και στη  $\Delta_{xy}$  ( $\square$ ) κατεύθυνση συναρτήσει του  $n$  για τις ΥΔ  $Si_n Ge_{10-n}$  ανεπτυγμένες σε κράμα  $Si_{n/10} Ge_{(10-n)/10}$ .

### 3.9 Συμπεράσματα

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μεθόδου Γ.Σ.Α.Τ. η περίοδος των ΥΔ  $\text{Si}_n\text{Ge}_m$  (συνολικός αριθμός μονοστρωμάτων Si και Ge,  $n + m$ ) έχει μεγάλη σημασία για το χαρακτήρα του ενεργειακού χάσματος. Οι ΥΔ με  $n + m = 10$  ανεπτυγμένες στο κατάλληλο υπόστρωμα προβλέπεται να εμφανίζουν πρακτικά ευθύ χάσμα (μηδενική ή πολύ μικρή προς τα κάτω διασπορά των ενεργειακών ζωνών στη  $\Gamma Z$  κατεύθυνση). Αν και για ανάπτυξη σε Si το ενεργειακό χάσμα εμφανίζεται έμμεσο, ένα υπόστρωμα κράματος Si/Ge με αρκετή περιεκτικότητα Ge ωθεί τις καταστάσεις πύκωσης σε χαμηλότερες ενέργειες από τα  $\Delta_c^{\parallel}$  ελάχιστα. Ο εντοπισμός των καταστάσεων ηλεκτρονίων και οπών είναι χαρακτηριστικός ενός ημιαγωγού τύπου II (ηλεκτρόνια εντοπισμένα στο στρώμα Si και οπές λιγότερο εντοπισμένες στο στρώμα Ge). Η σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα για τις ενέργειες οπτικών μεταβάσεων είναι ικανοποιητική αν και οι ατέλειες των πραγματικών ΥΔ δεν επιτρέπουν να εξαγάγουμε σαφή συμπεράσματα. Παρ' όλα αυτά η ποιοτική συμφωνία για τη μεταβολή του ενεργειακού χάσματος της ΥΔ  $\text{Si}_6\text{Ge}_4$  σε συνάρτηση της τάσης στο στρώμα του Si (σχ. 3.14) είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντική αφού τα δείγματα στα οποία αναφέρονται έχουν παρασκευαστεί υπό τις ίδιες συνθήκες και μια συγκριτική εκτίμηση έχει περισσότερο νόημα απ' ό,τι για ΥΔ με διαφορετικές συνθήκες ανάπτυξης και διαφορετική ποιότητα.

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### Υπερδομές : Οπτικές Ιδιότητες.

---

#### 4.1 Εισαγωγή

Από πρόσφατες πειραματικές αναφορές σχετικά με τις οπτικές ιδιότητες των ΥΔ  $\text{Si}_n\text{Ge}_m$  έχει γίνει σαφές πως δε μπορεί να υπάρξει ικανοποιητική ερμηνεία των αποτελεσμάτων προσεγγίζοντας τις ΥΔ με θεωρητικά πρότυπα, που υποθέτουν τέλειες διεπιφάνειες Si-Ge. Συγκεκριμένα οι Olajos et al [67] σε μετρήσεις του συντελεστή οπτικής απορρόφησης,  $a(\hbar\omega)$ , έχουν βρει μια συναρτησιακή εξάρτηση από τη συχνότητα,  $\omega$ , της μορφής  $a(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_g)^2$  για ενέργειες,  $\hbar\omega$ , κοντά στην αρχή του φάσματος,  $E_g$ , διαφορετική από την αναμενόμενη για ΥΔ με τέλειες διεπιφάνειες. Άλλες ενδείξεις, που ενισχύουν την υπόθεση της ανάμιξης των δύο υλικών στη διεπιφάνεια, υπάρχουν σε διάφορα αποτελέσματα, που έχουν αναφερθεί. Η ομοιότητα στο φάσμα της φωτοφωταύγειας για τη συμμετρικά παραμορφωμένη ΥΔ  $\text{Si}_3\text{Ge}_2$  και το κράμα  $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$  στα αποτελέσματα των Menczigar et al [12] υποδεικνύει την ανάμιξη των δύο υλικών. Το φάσμα φωνονίων στα αποτελέσματα των Schorer et al [13] μπορεί να αποδοθεί σε τραχύτητα στη διεπιφάνεια και να περιγραφεί ικανοποιητικά από ένα απλό πρότυπο κράματος στη διεπιφάνεια. Επίσης οι μετρήσεις των Jackman et al [14] αποδεικνύουν τη θερμική αστάθεια των ΥΔ. Τέλος από τα πειράματα των Jesson et al [15] και Müller et al [16] έχει επιβεβαιωθεί η ύπαρξη δομών διατεταγμένης ανάμιξης στη διεπιφάνεια.

Η διάχυση και ανάμιξη των υλικών στη διεπιφάνεια των ΥΔ και η επίδραση στις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητές τους έχει γίνει πρόσφατα αντικείμενο έρευνας σε διάφορες θεωρητικές μελέτες [17, 18, 74]. Τα αποτελέσματα του Kelires [18] δείχνουν πως η ανάμιξη των δύο υλικών έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία άτακτων ή περιοδικών σύνθετων δομών στη διεπιφάνεια, και καταλήγει σε συστήματα πιο σταθερά από τις τέλειες ΥΔ. Ακόμα από τα θεωρητικά αποτελέσματα [17, 74] φαίνεται πως η διάχυση στη διεπιφάνεια ελαττώνει το συντελεστή οπτικής απορρόφησης εν συγκρίσει με τις ιδανικές περιοδικές ΥΔ.

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων για τέλειες και άτακτες ΥΔ. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στη μελέτη της συναρτησιακής σχέσης του συντελεστή οπτικής απορρόφησης,  $a(\hbar\omega)$ , από τη συχνότητα,  $\omega$ , και στην επίδραση της αταξίας στο ενεργειακό χάσμα και τα στοιχεία πίνακα για τις οπτικές μεταβάσεις στην αρχή του φάσματος απορρόφησης. Για τη μελέτη της αταξίας και την επίδρασή της στις οπτικές ιδιότητες των ΥΔ έχουμε χρησιμοποιήσει την Π.Σ.Δ. με τρόπο που θα εξηγηθεί στη συνέχεια. Στα συστήματα, που εξετάζουμε η αταξία εισάγεται μέσω της ανάμιξης των υλικών για τη δημιουργία κραμάτων  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  στη διεπιφάνεια. Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι αρκετά εύχρηστη υπολογιστικά (κάποια τεχνικά προβλήματα, που δημιουργούνται μπορούν να αντιμετωπιστούν ικανοποιητικά) και πιθανόν ακριβέστερη, για τη μελέτη της πλήρους τωχαιότητας, από τις τεχνικές που απαιτούν τη δημιουργία τεχνητών υπερ-κυψελίδων (supercells).

## 4.2 $\text{Si}_5\text{Ge}_5$ : Τέλεια Διεπιφάνεια

Για τον υπολογισμό του συντελεστή οπτικής απορρόφησης,  $a(\hbar\omega)$ , χρησιμοποιήσαμε τη σχέση των Kubo-Greenwood (εξ. 2.1) για την οπτική αγωγιμότητα. Απ' αυτήν ο συντελεστής οπτικής απορρόφησης προκύπτει μέσω της σχέσης

$$a(\hbar\omega) = \frac{4\pi\sigma(\hbar\omega)}{nc} \quad (4.1)$$

όπου  $n$  είναι ο δείκτης διάθλασης και  $c$  η ταχύτητα του φωτός (στους υπολογισμούς μας έχουμε δεχθεί  $n = 1$ ).

Ο υπολογισμός του  $a(\hbar\omega)$  μέσω των σχέσεων 2.1 και 4.1 παρουσιάζει αρκετές δυσκολίες υπολογιστικά, που σχετίζονται με τη διαδικασία του προσδιορισμού του ορίου  $s \rightarrow 0$  στο φανταστικό μέρος της ενέργειας στην εξίσωση 2.1 (κατά τρόπο ανάλογο με τη σχέση 1.24). Η χρησιμοποίηση ενός πεπερασμένου  $s$  εμφανίζει κάποια τεχνητή ηλεκτρονική πυκνότητα καταστάσεων στο ενεργειακό χάσμα και εισάγει σφάλματα

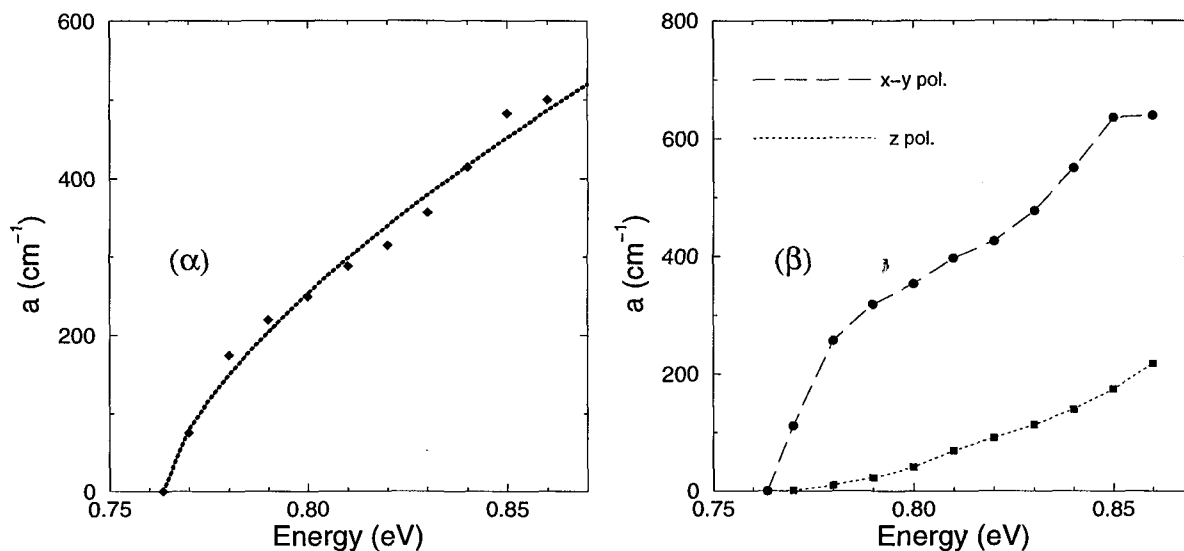
στον υπολογισμό. Τα σφάλματα αυτά, αν και για κατάλληλα μικρό  $s$  μπορούν να θεωρηθούν αμελητέα σε μεγάλες ενέργειες φωτονίων, στην αρχή του φάσματος (δηλ. για μικρές τιμές του  $a(\hbar\omega)$ ) γίνονται πιο σημαντικά ακόμα και για μικρές τιμές του  $s$ . Η επιλογή ενός πολύ μικρού  $s$ , απ' την άλλη, δημιουργεί προβλήματα σύγκλισης στην  $\vec{k}$  ολοκλήρωση της εξ. (2.1). Για να ξεπεράσουμε αυτά τα προβλήματα, έχουμε χρησιμοποιήσει διαφορετική πυκνότητα σημείων  $\vec{k}$  σε δύο περιοχές της Ζ.Β. για την  $\vec{k}$  ολοκλήρωση. Όπως φαίνεται από την ηλεκτρονική δομή της συμμετρικά παραμορφωμένης ΥΔ Si<sub>5</sub>Ge<sub>5</sub> στο σχ. 3.8 και όπως προκύπτει από τους υπολογισμούς μας οι οπτικές μεταβάσεις, που συμμετέχουν στην απορρόφηση για ενέργειες  $\hbar\omega \approx E_g$ , είναι μεταξύ καταστάσεων κοντά στο σημείο Γ. Η υπορουτίνα, που χρησιμοποιούμε για την παραγωγή των σημείων  $\vec{k}$  παράγει σημεία με μεγαλύτερη πυκνότητα (μικρότερη διαμέριση στη ΖΒ) σε μια περιοχή κοντά στο σημείο Γ και μικρότερη πυκνότητα έξω από αυτή την περιοχή (τα όρια των δύο περιοχών προσδιορίζονται με υπολογισμούς της 'συνελιγμένης' πυκνότητας καταστάσεων (convoluted DOS), και η σύγκλιση έχει ελεγχθεί και για τις δύο περιοχές).

Στο σχ. 4.1α φαίνεται ο συντελεστής οπτικής απορρόφησης συναρτήσει της ενέργειας φωτονίων στην αρχή του φάσματος ( $\hbar\omega \approx E_g$ ) για τη συμμετρικά παραμορφωμένη ΥΔ Si<sub>5</sub>Ge<sub>5</sub>. Οι υπολογισμοί έχουν γίνει με  $s = 0.0025$  eV. Το βήμα της ενεργειακής ολοκλήρωσης είναι 0.005 eV (αρκετά μικρό ώστε να επιτευχθεί σύγκλιση). Η ολοκλήρωση στη ΖΒ έχει γίνει με  $\approx 17000$  σημεία. Η εστιγμένη γραμμή στο σχήμα προκύπτει από την προσαρμογή (fitting) των δεδομένων σε μια καμπύλη της μορφής:

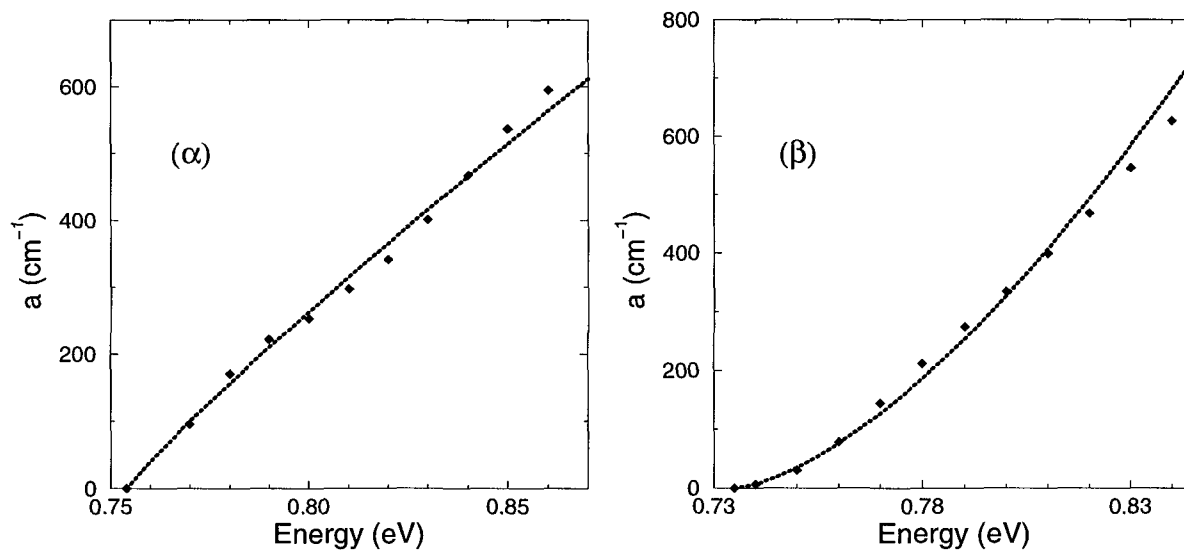
$$a(\hbar\omega) = \text{constant} \times (\hbar\omega - E_g)^\kappa \quad (4.2)$$

αφού λογαριθμήσουμε και εφαρμόσουμε τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων για τον προσδιορισμό της σταθεράς αναλογίας και του εκθέτη,  $\kappa$ . Στο σχ. 4.1β φαίνεται η ανάλυση του  $a(\hbar\omega)$  για διαφορετικές πολώσεις προσπίπτοντος φωτός (παράλληλα και κάθετα στη διεπιφάνεια).

Ανάλογοι υπολογισμοί έχουν γίνει για διαφορετικές τιμές του  $s$ . Στο σχ. 4.2α φαίνονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα για  $s = 0.005$  eV και  $s = 0.01$  eV όπου ο απαιτούμενος αριθμός σημείων  $\vec{k}$  για να επιτευχθεί σύγκλιση είναι  $\approx 7500$  και 2500 και το ενεργειακό βήμα 0.005 eV και 0.01 eV αντίστοιχα (η ολοκληρωτέα ποσότητα στη σχέση (2.1) γίνεται πιο ομαλή καθώς το  $s$  αυξάνει, αφού απομακρυνόμαστε από τον άξονα των πραγματικών, όπου η συνάρτηση Green εμφανίζει πόλους, κι έτσι η σύγκλιση επιτυγχάνεται με μικρότερο βήμα). Η αρχή του φάσματος εμφανίζεται σταδιακά σε μικρότερες ενέργειες λόγω της τεχνητής Π.Κ. που εισάγει το προοδευτικά μεγαλύτερο φανταστικό μέρος της ενέργειας.



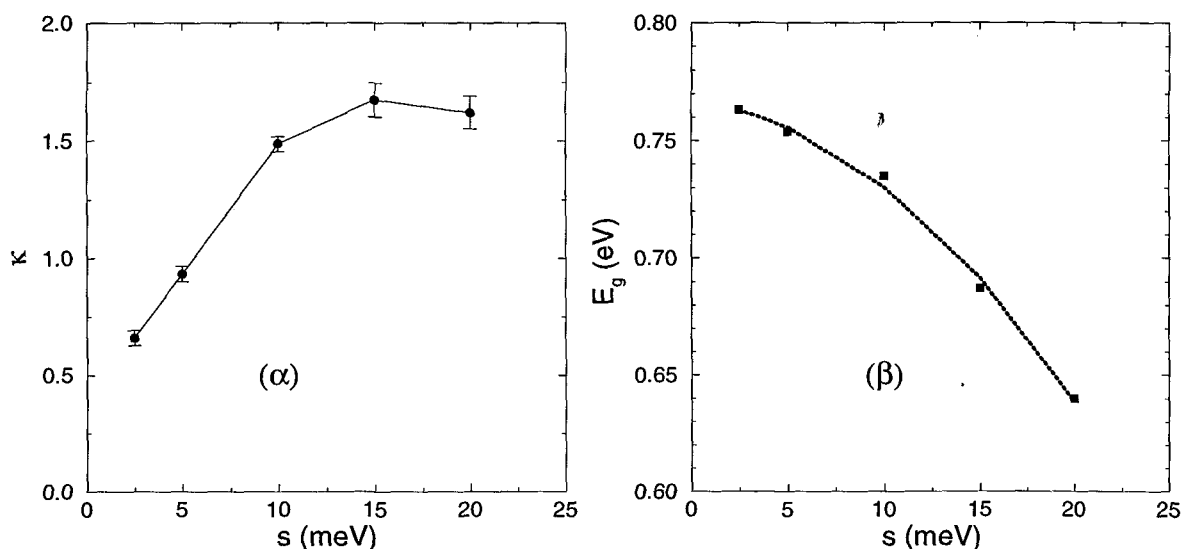
Σχ. 4.1 : α) Συντελεστής οπτικής απορρόφησης για την τέλεια ΥΔ  $\text{Si}_5\text{Ge}_5$  με  $s = 0.0025$  eV (μέση τιμή για τις τρεις πολώσεις). β) Ανάλυση σε διαφορετικές πολώσεις προσπίπτοντος φωτός.



Σχ. 4.2 : Συντελεστής οπτικής απορρόφησης για την τέλεια ΥΔ  $\text{Si}_5\text{Ge}_5$  με  $s = 0.005$  eV και β)  $s = 0.010$  eV.



Στα σχ. 4.3α και 4.3β φαίνεται η εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος και του εκθέτη,  $\kappa$ , από το  $s$  (στις τιμές για το  $\kappa$  φαίνεται και το αντίστοιχο σφάλμα όπως προκύπτει από τη διαδικασία προσαρμογής των δεδομένων).



Σχ. 4.3 : Η εξάρτηση α) του εκθέτη,  $\kappa$ , στη σχέση (4.2) και β) του ενεργειακού χάσματος από το φανταστικό μέρος της ενέργειας,  $s$ , για την τέλεια ΥΔ  $\text{Si}_5\text{Ge}_5$ .

Η οριακή τιμή του  $\kappa$  για  $s \rightarrow 0$  είναι  $\kappa = 0.48$  σύμφωνα με τους υπολογισμούς μας. Η συμπεριφορά αυτή είναι χαρακτηριστική για απορρόφηση μέσω ευθέων μεταβάσεων (direct ή vertical transitions) σε υλικά με παραβολικές ζώνες της μορφής:

$$E_v = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_v} \quad , \quad E_c = E_g - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c} \quad (4.3)$$

αν θεωρηθεί πως το στοιχείο πίνακα της ορμής είναι σταθερό για όλες τις μεταβάσεις. Μπορεί να δειχθεί (βλ. Παράρτημα, [22, 17]) πως σ' αυτή την περίπτωση ο συντελεστής απορρόφησης μεταβάλλεται σαν:

$$a(\hbar\omega) \propto \omega^{-1}(\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad (4.4)$$

όπου ο παράγοντας  $\omega^{-1}$  μεταβάλλεται βέβαια πολύ πιο αργά από τον όρο  $(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$ . Αν η πιθανότητα μετάβασης θεωρηθεί σταθερή για όλες τις μεταβάσεις, για κάποιο υλικό με τα χαρακτηριστικά που αναφέραμε η σχέση γίνεται [76]:

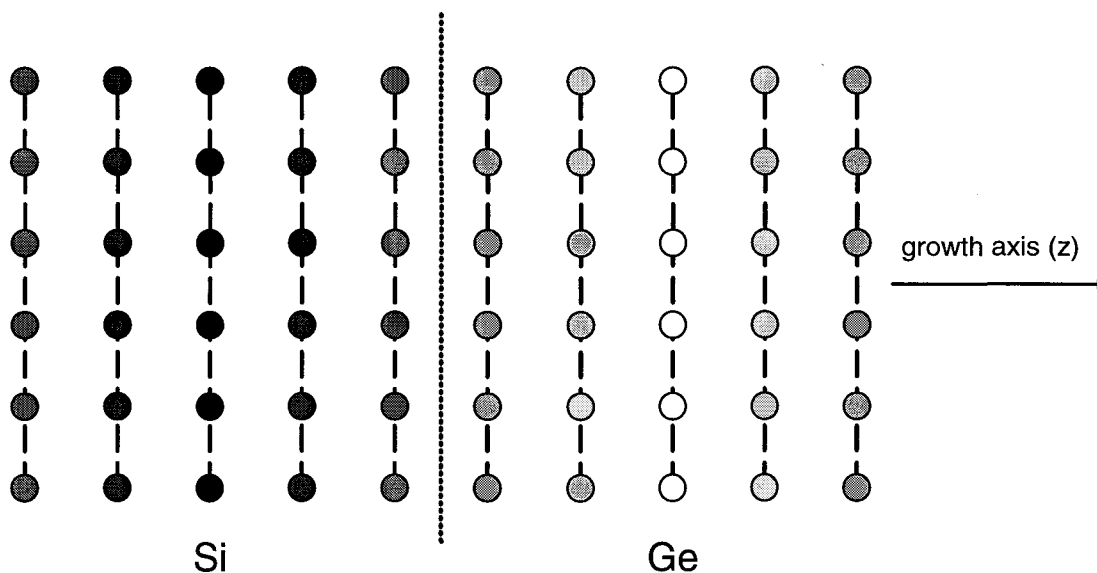
$$a(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad (4.5)$$

Οι σχέσεις αυτές ισχύουν στο ενεργειακό διάστημα, όπου η προσέγγιση των παραβολικών ζωνών είναι ικανοποιητική.

### 4.3 $Si_5Ge_5$ : Ατακτη Διεπιφάνεια

#### 4.3.1 Εισαγωγή της τυχαότητας

Για τη μελέτη της επίδρασης, που έχει η ανάμιξη των δύο υλικών στις ΥΔ Si-Ge, στις οπτικές τους ιδιότητες, έχουμε θεωρήσει ένα πρότυπο, όπου στα πλεγματικά επίπεδα, εκατέρωθεν της διεπιφάνειας που διαχωρίζει τα δύο στρώματα, τα καθαρά υλικά έχουν αντικατασταθεί από κράμα  $Si_{1-x}Ge_x$ . Μια σχηματική αναπαράσταση της δομής, που προκύπτει φαίνεται στο σχ. 4.4.



Σχ. 4.4 : Σχηματική απεικόνιση των διαφορετικών διατάξεων στα πλεγματικά επίπεδα της ΥΔ  $Si_5Ge_5$  κάθετα στον άξονα ανάπτυξης. Οι λευκοί κύκλοι συμβολίζουν άτομα Ge, οι μαύροι άτομα Si και οι σκούροι κράμα  $Si_{1-x}Ge_x$  με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση Si (ή Ge).

Υποθέτουμε πως η ανάμιξη των υλικών δε μεταβάλλει τη γεωμετρία του πλέγματος, θεωρώντας απλή αντικατάσταση των ατόμων Si από άτομα Ge και αντίστροφα. Μ' αυτόν τον τρόπο μπορούμε να μελετήσουμε συστήματα με διαφορετικούς βαθμούς

αταξίας μεταβάλλοντας τη σύσταση του κράματος ή επεκτείνοντας την ανάμιξη σε περισσότερα από ένα πλεγματοειδή επίπεδα εκατέρωθεν της διαχωριστικής επιφάνειας. Για το χαρακτηρισμό της τυχαιότητας εισάγουμε μια παράμετρο αταξίας (disorder parameter),  $d$ , ανάλογα με τους Turton και Jaros [12] ως:

$$d = 2 \times \frac{\text{αριθμός ατόμων που έχουν αντικατασταθεί}}{\text{ολικός αριθμός ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα}} \quad (4.6)$$

όπου ο αριθμός των ατόμων, που έχουν αντικατασταθεί είναι ο ολικός αριθμός ατόμων Si, που υπάρχουν στο στρώμα του Ge και αντίστροφα. Ο παράγοντας 2 μπαίνει ώστε η παράμετρος αταξίας για το τυχαίο κράμα  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  να ισούται με 1.0. Η παράμετρος αταξίας δεν καθορίζει μονοσήμαντα το σύστημα, αφού διαφορετικές διατάξεις μπορούν να αντιστοιχούν στο ίδιο  $d$ , αλλά δίνει μια ένδειξη του βαθμού τυχαιότητας.

Εχουμε εξετάσει ένα σύστημα όπου η αταξία εισάγεται σε  $\pm 1$  μονοστρώμα εκατέρωθεν της διαχωριστικής επιφάνειας και δύο συστήματα με  $\pm 2$  μονοστρώματα. Αναλυτικά οι διαφορετικές διατάξεις φαίνονται στον Πίνακα 4.Ι.

$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$	$x_6$	$x_7$	$x_8$	$x_9$	$x_{10}$	$d$
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.00
0.2	0.0	0.0	0.0	0.2	0.8	1.0	1.0	1.0	0.8	0.16
0.3	0.1	0.0	0.1	0.3	0.7	0.9	1.0	0.9	0.7	0.32
0.4	0.2	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	0.8	0.6	0.48

**Πίνακας 4.Ι :** Συγκέντρωση σε Ge του κράματος  $\text{Si}_{1-x_n}\text{Ge}_{x_n}$  για τα διαδοχικά στρώματα  $n = 1, \dots, 10$  της ΥΔ  $\text{Si}_5\text{Ge}_5$  για τις διαφορετικές διατάξεις, που έχουμε εξετάσει και η αντίστοιχη παράμετρος αταξίας  $d$ .

### 4.3.2 Εφαρμογή της Π.Σ.Δ.

Η μελέτη της αταξίας στις ΥΔ έχει γίνει με την Π.Σ.Δ. ως εξής: σύμφωνα με τα προηγούμενα, το  $n$ -οστό πλεγματοειδές επίπεδο της ΥΔ κάθετα στον άξονα ανάπτυξης σχετίζεται με ένα κράμα  $\text{Si}_{1-x_n}\text{Ge}_{x_n}$ . Γι' αυτό το κράμα, παραμορφωμένο ώστε οι πλεγματοειδείς σταθερές  $\alpha_{\perp}$  και  $\alpha_{\parallel}$  να αντιστοιχούν στο δεδομένο στρώμα της ΥΔ υπολογίζουμε τις ιδιο-ενέργειες  $\Sigma_j(x_n; E)$ ,  $j = s, p_{xy}, p_z$ , που προκύπτουν από τη λύση των εξισώσεων της Π.Σ.Δ. (βλ. Κεφ. 1). Στον υπολογισμό αυτό η επίδραση της παραμόρφωσης εισάγεται στα διαγώνια στοιχεία της Χαμιλτονιανής σύμφωνα με την εξ. (2.15), ενώ τα μη διαγώνια στοιχεία δεν τροποποιούνται (σύμφωνα με τους

υπολογισμούς μας η προσαρμογή των μη διαγώνιων στοιχείων έχει αμελητέα επίδραση στα αποτελέσματα). Εν συνεχεία τα διαγώνια στοιχεία της Χαμιλτονιανής για την ΥΔ αντικαθίστανται από τις ιδιοενέργειες  $\Sigma_j(x_n; E)$  και αυτή η Χαμιλτονιανή  $H_{\Sigma(E)}$  χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της συνάρτησης Green,  $G(E)$ , του συστήματος, σύμφωνα με τη σχέση :

$$G(E) = [E - H_{\Sigma(E)}]^{-1} \quad (4.7)$$

Για τα μη διαγώνια στοιχεία πίνακα χρησιμοποιείται η Προσέγγιση Μέσου Κρυστάλλου. Συγκεκριμένα για το στοιχείο πίνακα μεταξύ δύο τροχιακών  $|\varphi_1^n\rangle$  και  $|\varphi_2^m\rangle$  στα  $n$  και  $m$  πλεγματικά επίπεδα, που αντιστοιχούν σε κράμα  $\text{Si}_{1-x_n}\text{Ge}_{x_n}$  και  $\text{Si}_{1-x_m}\text{Ge}_{x_m}$  έχουμε :

$$\langle \varphi_1^n | H | \varphi_2^m \rangle = (1-x_n)(1-x_m) \langle \varphi_1^{Si} | H | \varphi_2^{Si} \rangle + x_n x_m \langle \varphi_1^{Ge} | H | \varphi_2^{Ge} \rangle + [(1-x_n)x_m + x_n(1-x_m)] \langle \varphi_1^{Si} | H | \varphi_2^{Ge} \rangle \quad (4.8)$$

όπου για το  $\langle \varphi_1^{Si} | H | \varphi_2^{Ge} \rangle$  έχει χρησιμοποιηθεί ο αριθμητικός μέσος όρος για τα δύο υλικά :

$$\langle \varphi_1^{Si} | H | \varphi_2^{Ge} \rangle = \frac{1}{2} (\langle \varphi_1^{Si} | H | \varphi_2^{Si} \rangle + \langle \varphi_1^{Ge} | H | \varphi_2^{Ge} \rangle) \quad (4.9)$$

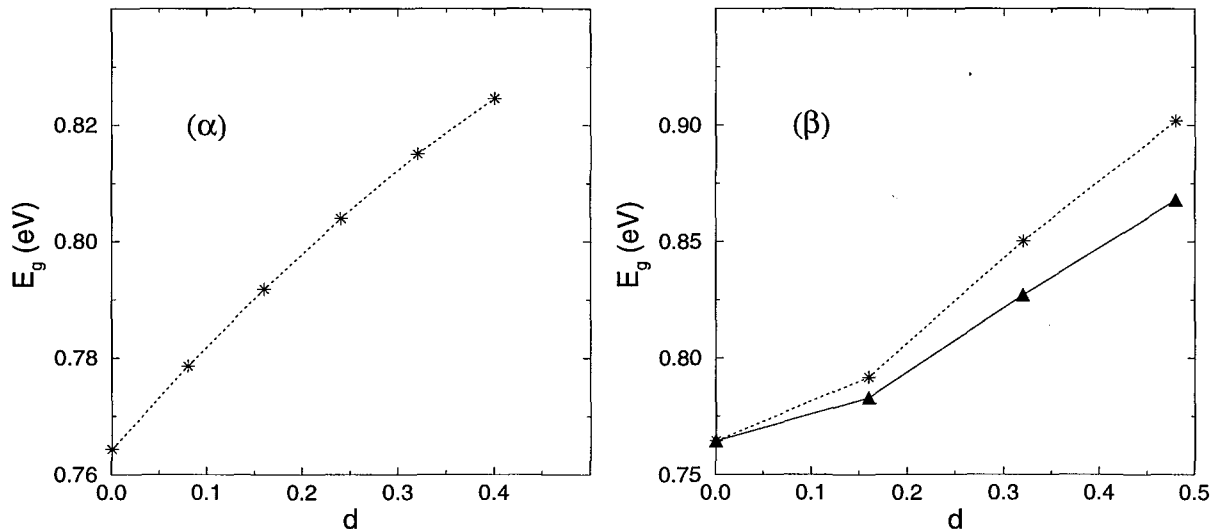
Τα στοιχεία πίνακα, που χρησιμοποιούνται στους υπολογισμούς είναι προσαρμοσμένα σύμφωνα με τις εξισώσεις (2.16-2.19) για ληφθεί υπόψη η μεταβολή των ατομικών αποστάσεων στις ΥΔ λόγω της παραμόρφωσης.

### 4.3.3 Επίδραση της αταξίας στο ενεργειακό χάσμα

Η εισαγωγή της αταξίας έχει σημαντική επίδραση στο ενεργειακό χάσμα των ΥΔ, γεγονός που οφείλεται στο χαρακτήρα των ακροτάτων της ΖΣ και της ΖΑ, που καθορίζουν το χάσμα. Συγκεκριμένα, αφού το ελάχιστο της ΖΑ είναι σαφώς εντοπισμένο στην περιοχή Si, το αποτέλεσμα της διάχυσης των ατόμων Ge στα στρώματα του Si θα είναι να μεταβάλλει τις στάθμες της ΖΑ ώστε να προσεγγίσουν τη ΖΑ του Ge μετακινούμενα σε υψηλότερες ενέργειες (βλ. σχ. 2.9). Αντίστοιχα, η διάχυση ατόμων Si στα στρώματα του Ge θα αλλοιώσει τη ΖΣ προς την κατεύθυνση της ΖΣ του Si, ελαττώνοντας την ενέργεια του μεγίστου της ζώνης, σε μικρότερο όμως βαθμό, αφού αυτές οι καταστάσεις δεν είναι τόσο ισχυρά εντοπισμένες στα στρώματα Ge (βλ. σχ. 3.9). Κατα συνέπεια το αποτέλεσμα της διάχυσης των υλικών στην ΥΔ είναι η διεύρυνση του ενεργειακού χάσματος σε βαθμό, που εξαρτάται από το βαθμό ανάμιξης των δύο υλικών.

Η συμπεριφορά του ενεργειακού χάσματος σε συνάρτηση της αταξίας φαίνεται στο σχ. 4.5α για τη συμμετρικά παραμορφωμένη ΥΔ  $\text{Si}_5\text{Ge}_5$  θεωρώντας ότι η ανάμιξη των υλικών συμβαίνει σε  $\pm 1$  μονοστρώμα από τη διαχωριστική επιφάνεια και όπου το στρώμα Si αντικαθίσταται από ένα κράμα  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  και του Ge αντίστοιχα με  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ . Οι υπολογισμοί έχουν γίνει με την προσέγγιση μέσου κρυστάλλου.

Η εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος για την ίδια ΥΔ από την παράμετρο αταξίας,  $d$ , φαίνεται στο σχ. 4.5β όπως προκύπτει από τον υπολογισμό της Πυκνότητας Καταστάσεων μέσω της Π.Σ.Δ., που έχει αναπτυχθεί στην προηγούμενη ενότητα (τα αποτελέσματα, που φαίνονται στο σχήμα αναφέρονται στις διατάξεις του Πίνακα 4.1). Στο ίδιο σχήμα φαίνονται τα αποτελέσματα για τις ίδιες τιμές του  $d$ , όπως προκύπτουν από την προσέγγιση μέσου κρυστάλλου.



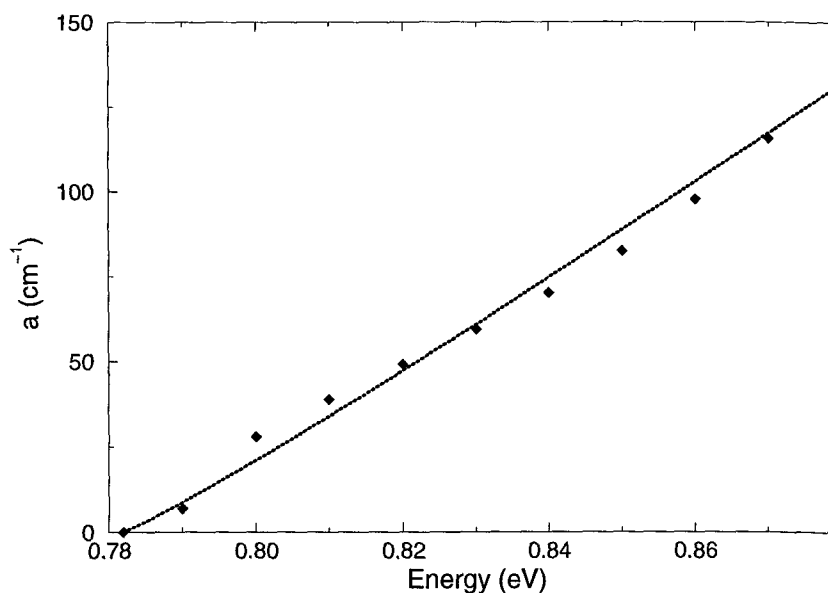
Σχ. 4.5 : Η εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος από την αταξία α) για διάχυση σε ένα  $\pm 1$  μονοστρώμα εκατέρωθεν της διεπιφάνειας και β) για τις διατάξεις του Πίνακα 4.1 για τη συμμετρικά παραμορφωμένη ΥΔ  $\text{Si}_5\text{Ge}_5$ . Τα αποτελέσματα της Π.Μ.Κ. συμβολίζονται με εστιγμένη γραμμή και της Π.Σ.Δ. με συνεχή.

#### 4.3.4 Συντελεστής απορρόφησης : εξάρτηση από την αταξία

Στα αποτελέσματα των Olajos et al [67] για το συντελεστή απορρόφησης της συμμετρικά παραμορφωμένης ΥΔ  $\text{Si}_5\text{Ge}_5$ , τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόζονται σε μια σχέση της μορφής  $a(\hbar\omega) \propto (\hbar\omega - E_g)^2$ . Όπως φαίνεται στο Παράρτημα η συμπεριφορά αυτή δε μπορεί να ερμηνευτεί ικανοποιητικά για ένα υλικό με τα χαρακτηριστικά αυτής της ΥΔ (ευθύ χάσμα, παραβολικές ζώνες) υποθέτοντας πως διατηρούνται μόνο

οι μεταβάσεις, που διατηρούν το άνωσμα  $\vec{k}$ . Αντιθέτως, μια τέτοια συναρτησιακή εξάρτηση του  $a(\hbar\omega)$  από τη συχνότητα,  $\omega$ , είναι αναμενόμενη για υλικά με αυτά τα χαρακτηριστικά αν επιτρέπονται και οι μεταβάσεις, που δεν διατηρούν το  $\vec{k}$ . Η μελέτη τέτοιων μεταβάσεων, που μπορούν να είναι επιτρεπόμενες λόγω της ύπαρξης της αταξίας, μπορεί να γίνει αποτελεσματικά με την Π.Σ.Δ., η οποία, περιγράφοντας την αταξία μέσω της μιγαδικής ποσότητας  $\Sigma$ , επιτρέπει την παραβίαση της διατήρησης του  $\vec{k}$  κατά μια μικρή ποσότητα  $\Delta\vec{k}$ . Μ' αυτό τον τρόπο μπορούν να εισαχθούν ημι-άμεσες μεταβάσεις με κάποια αβεβαιότητα  $\Delta\vec{k}$  στο κυματόνυσμα  $\vec{k}$ .

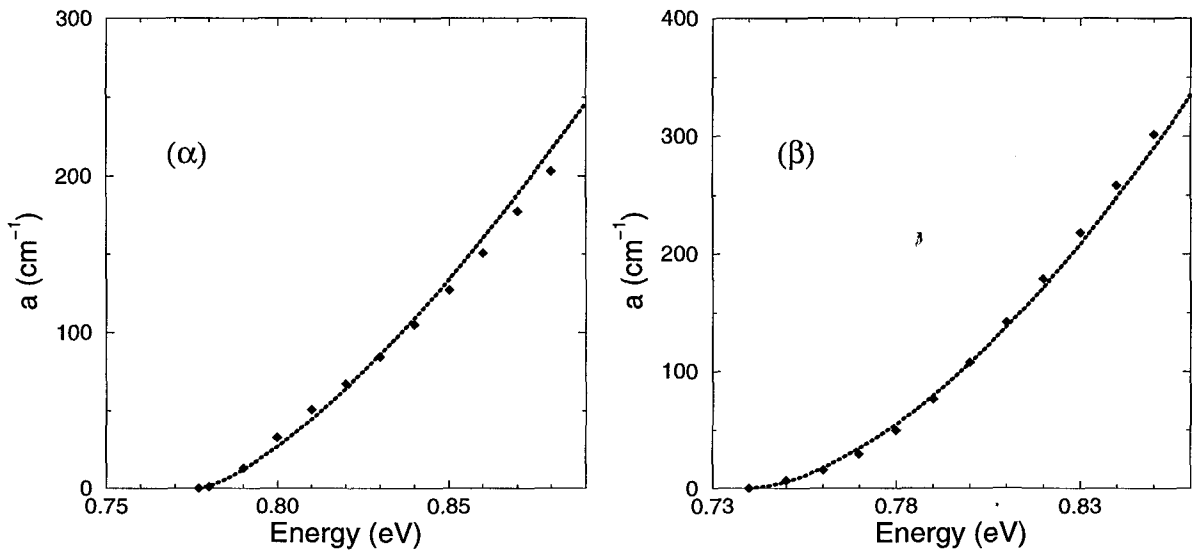
Ο υπολογισμός του συντελεστή οπτικής απορρόφησης έχει γίνει για τις διατάξεις, που φαίνονται στον Πίνακα 4.1. Στο σχ. 4.6 φαίνεται το  $a(\hbar\omega)$  συναρτήσει της συχνότητας (μέση τιμή στις τρεις πολώσεις) για  $d = 0.16$ . Ο υπολογισμός, όπως και στην περίπτωση της τέλει  $Y\Delta$ , έχει γίνει με διαφορετική πυκνότητα σημείων  $\vec{k}$  σε δύο περιοχές της ΖΒ, για ένα σύνολο  $\approx 7500$  σημείων. Το ενεργειακό βήμα είναι  $0.005$  eV και το φανταστικό μέρος της ενέργειας είναι  $0.0025$  eV. Με τη εστιγμένη γραμμή φαίνεται το αποτέλεσμα της προσαρμογής των δεδομένων στη σχέση 4.2 όπως έχει περιγραφεί προηγουμένως.



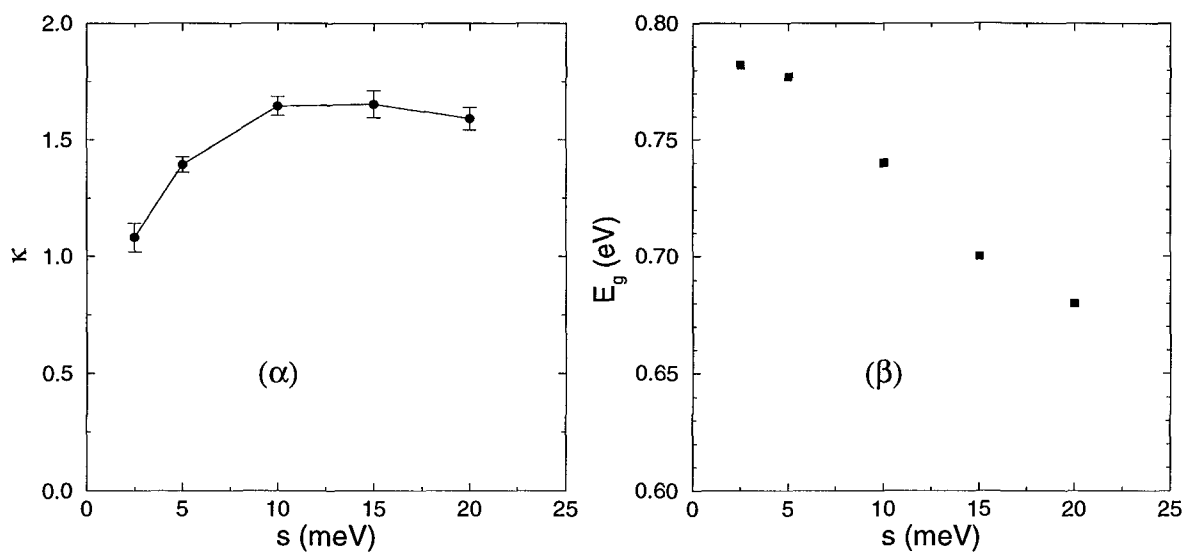
Σχ. 4.6 : Συντελεστής οπτικής απορρόφησης για την περίπτωση  $d = 0.16$  του Πίνακα 4.1 με  $s = 0.0025$  eV (μέση τιμή για τις τρεις πολώσεις).

Ενας ανάλογος υπολογισμός για  $s = 0.005$  eV και  $s = 0.01$  eV με ένα σύνολο  $\approx 7500$  και  $\approx 2500$  σημείων αντιστοίχα φαίνεται στο σχ. 4.7. Η εξάρτηση του εκθέτη,  $\kappa$ , στη σχέση από το  $s$  καθώς και η μεταβολή του ενεργειακού χάσματος φαίνεται στο

σχ. 4.8. Η οριακή τιμή για  $s \rightarrow 0$  είναι  $\kappa = 0.66$ .



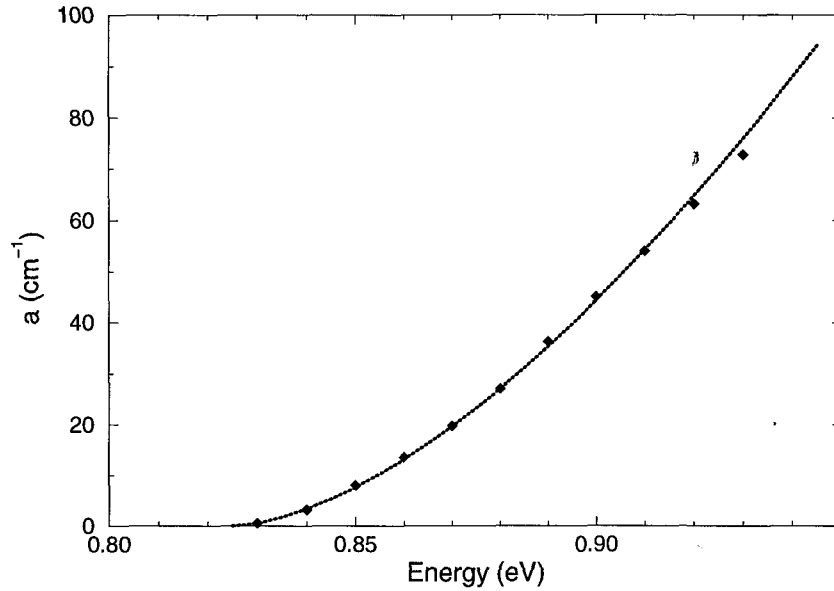
Σχ. 4.7 : Συντελεστής οπτικής απορρόφησης για  $d = 0.16$  με  $s = 0.005$  eV και  $\beta$ )  $s = 0.010$  eV.



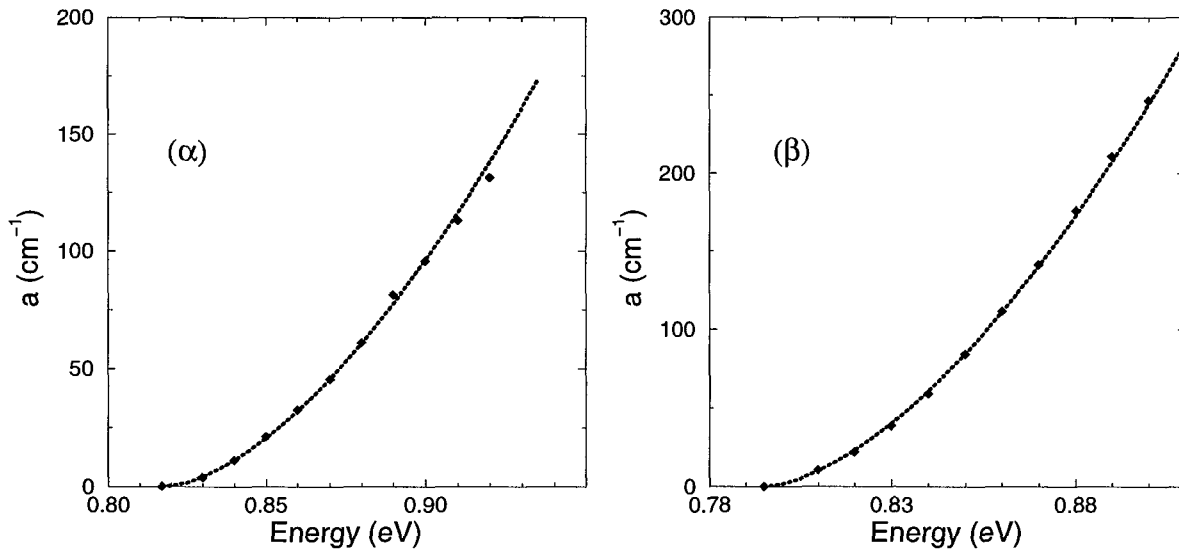
Σχ. 4.8 : Η εξάρτηση α) του εκθέτη,  $\kappa$ , στη σχέση (4.2) και β) του ενεργειακού χάσματος από το φανταστικό μέρος της ενέργειας,  $s$ , για την περίπτωση  $d = 0.16$  του Πίνακα 4.1.

Τα αποτελέσματα του αντίστοιχου υπολογισμού για  $d = 0.32$  φαίνονται στο σχ. 4.9 για  $s = 0.0025$ . Το σύνολο των σημείων  $\vec{k}$ , που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι  $\approx 7500$  και ο υπολογισμός έχει γίνει με ενεργειακό βήμα 0.005 eV. Το αποτέλεσμα της

προσαρμογής στη σχέση φαίνεται με τη εστιγμένη γραμμή. Ανάλογοι υπολογισμοί με  $s = 0.005$  eV και  $s = 0.01$  eV για  $\approx 2500$  και  $\approx 1300$  σημεία παρουσιάζονται στο σχ. 4.10.



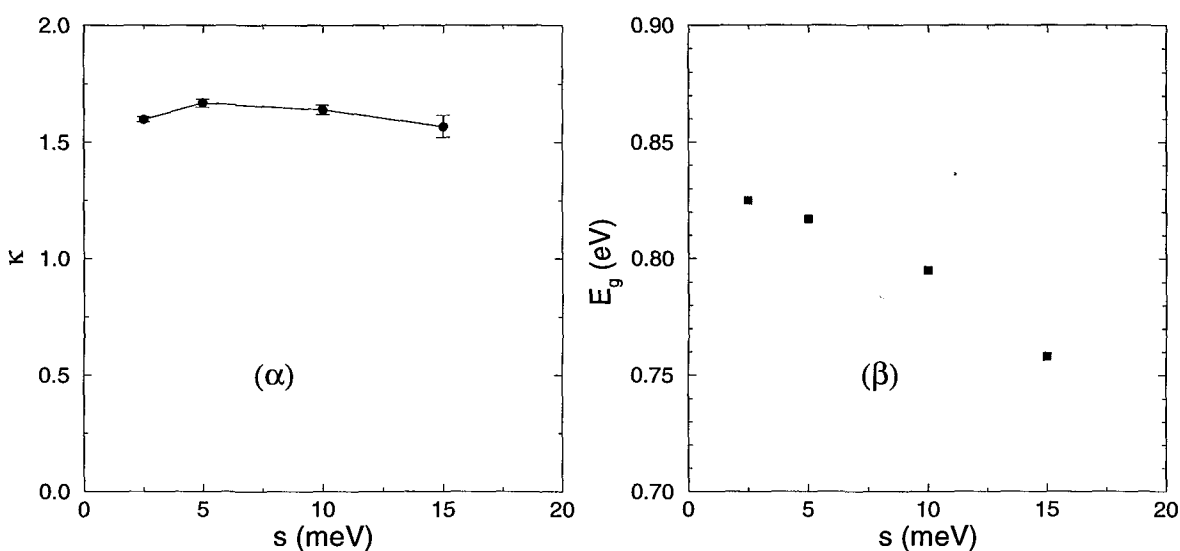
Σχ. 4.9 : Συντελεστής οπτικής απορρόφησης για την περίπτωση  $d = 0.32$  του Πίνακα 4.1 με  $s = 0.0025$  eV (μέση τιμή για τις τρεις πολώσεις).



Σχ. 4.10 : Συντελεστής οπτικής απορρόφησης για  $d = 0.32$  με  $s = 0.005$  eV και β)  $s = 0.010$  eV.

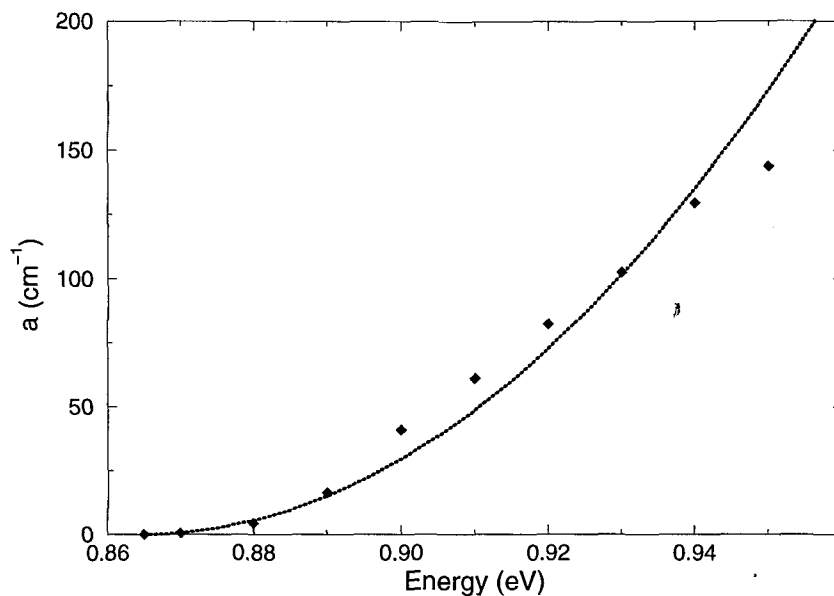


Η εξάρτηση του εκθέτη,  $\kappa$ , από το  $s$ , καθώς και η μεταβολή του ενεργειακού χάσματος φαίνονται στο σχ. 4.11. Η οριακή τιμή του  $\kappa$  για  $s \rightarrow 0$  είναι  $\kappa = 1.54$ . Η αισθητή αύξηση του  $\kappa$ , σε σχέση με την περίπτωση  $d = 0.16$ , που μπορεί να ερμηνευτεί σύμφωνα με τα προηγούμενα, οφείλεται όχι μόνο στην αύξηση του παράγοντα αταξίας,  $d$ , αλλά και στην επέκταση της αταξίας σε δύο πλεγματικά επίπεδα εκατέρωθεν της διαχωριστικής επιφάνειας.

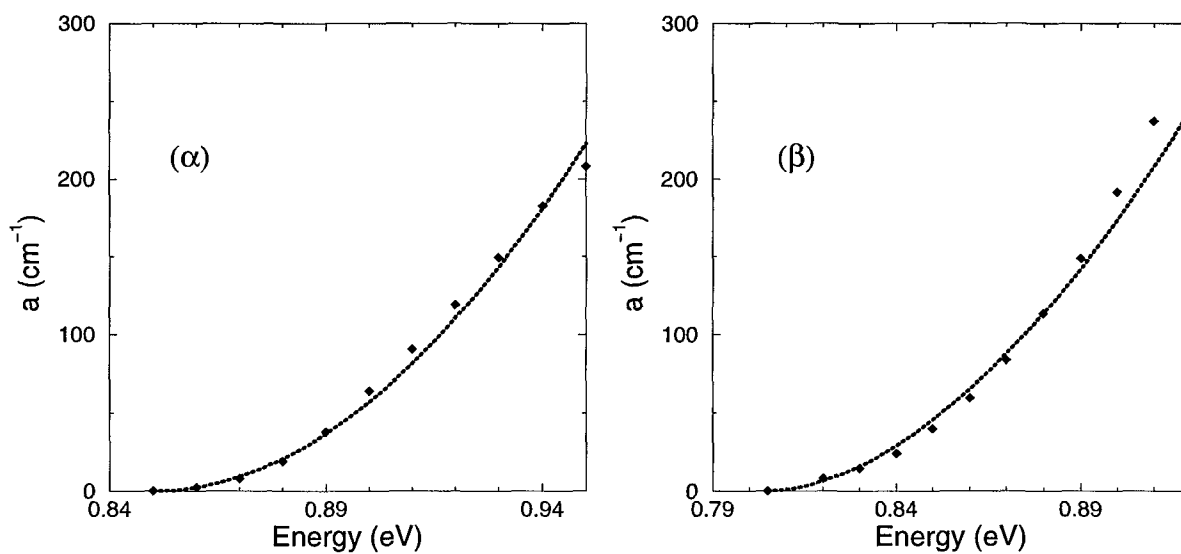


Σχ. 4.11 : Η εξάρτηση α) του εκθέτη,  $\kappa$ , στη σχέση (4.2) και β) του ενεργειακού χάσματος από το φανταστικό μέρος της ενέργειας,  $s$ , για την περίπτωση  $d = 0.32$  του Πίνακα 4.1.

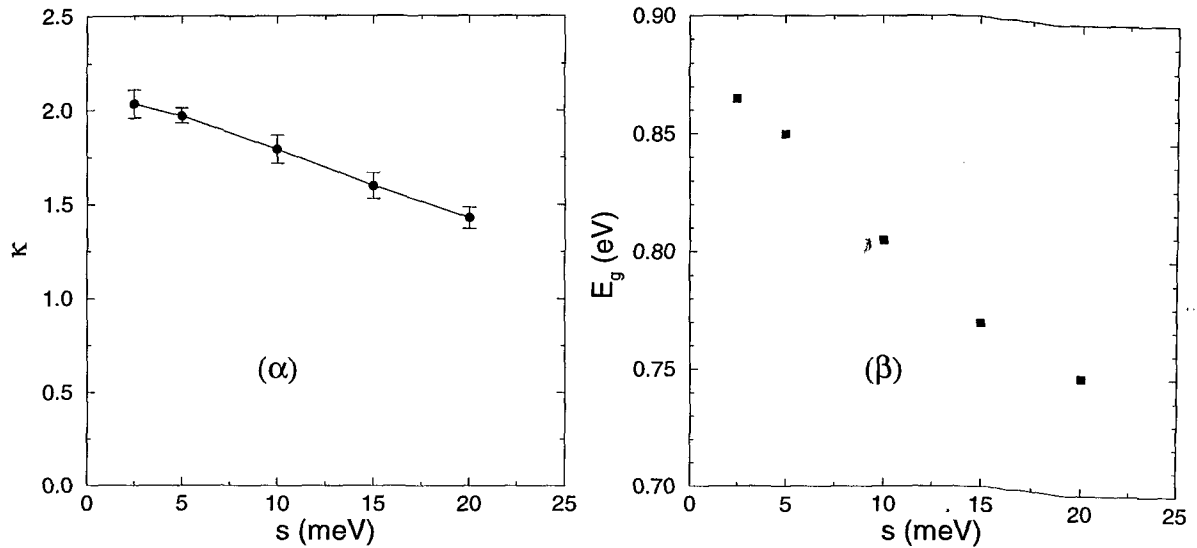
Στο σχ. 4.12 φαίνονται τα αποτελέσματα για το συντελεστή οπτικής απορρόφησης για  $d = 0.48$  με  $s = 0.0025$  eV. Ο υπολογισμός έχει γίνει για  $\approx 2500$  σημεία με ενεργειακό βήμα 0.005 eV και με την εστιγμένη γραμμή φαίνεται το αποτέλεσμα της προσαρμογής στη σχέση 4.2. Ανάλογα αποτελέσματα με  $s = 0.005$  eV και  $s = 0.01$  eV φαίνονται στο σχ. 4.13 (για  $\approx 1300$  σημεία). Η εξάρτηση του εκθέτη  $\kappa$ , και του ενεργειακού χάσματος από το  $s$  φαίνονται στο σχ. 4.14. Η οριακή τιμή του  $\kappa$  για  $s \rightarrow 0$  είναι  $\kappa = 2.1$ .



Σχ. 4.12 : Συντελεστής οπτικής απορρόφησης για την περίπτωση  $d = 0.48$  του Πίνακα 4.1 με  $s = 0.0025$  eV (μέση τιμή για τις τρεις πολώσεις).



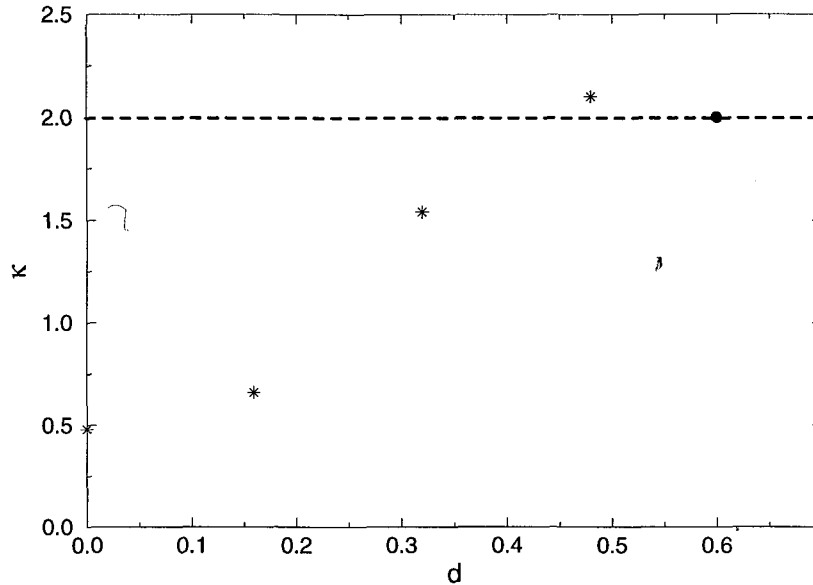
Σχ. 4.13 : Συντελεστής οπτικής απορρόφησης για  $d = 0.48$  με  $s = 0.005$  eV και  $\beta$ )  $s = 0.010$  eV.



Σχ. 4.14 : Η εξάρτηση α) του εκθέτη,  $\kappa$ , στη σχέση (4.2) και β) του ενεργειακού χάσματος από το φανταστικό μέρος της ενέργειας,  $s$ , για την περίπτωση  $d = 0.48$  του Πίνακα 4.1.

Στο σχ. 4.15 φαίνεται η μεταβολή του εκθέτη,  $\kappa$ , για την προσαρμογή των δεδομένων στη σχ. 4.2 (όριο για  $s \rightarrow 0$ ) καθώς αυξάνεται ο παράγοντας αταξίας,  $d$ . Από το σχήμα είναι εμφανές πως η ποιότητα της διεπιφάνειας στις ΥΔ επηρεάζει ιδιαίτερα τη συμπεριφορά του συντελεστή απορρόφησης. Ο εκθέτης,  $\kappa$ , αυξάνεται δραστικά, ιδιαίτερα αν θεωρήσουμε πως η ανάμιξη των δύο υλικών επεκτείνεται σε δύο επίπεδα εκατέρωθεν της διαχωριστικής επιφάνειας. Αν και μια καθολική σχέση,  $\kappa = \kappa(d)$ , μπορεί να μην υφίσταται, εντούτοις είναι φανερό πως η αύξηση της αταξίας επιδρά προς στην κατεύθυνση αύξησης του εκθέτη,  $\kappa$ , στη σχέση 4.2 αίροντας την απαίτηση διατήρησης του  $\vec{k}$  στις οπτικές μεταβάσεις. Γι' αυτό το λόγο, αν και είναι αναμενόμενη κάποια μεταβολή των αποτελεσμάτων καθώς μεταβάλλεται η διάταξη στις συγκεντρώσεις των δύο υλικών διατηρώντας το  $d$  σταθερό, δεν περιμένουμε ουσιώδεις ποιοτικές διαφορές.

Στο ίδιο σχήμα φαίνονται τα αποτελέσματα των Theodorou και Tserbak [74], (που αντιστοιχούν σε  $d = 0.6$ ) καθώς και των Olajos et al [67]. Μπορεί να διαπιστωθεί πως, αν και τα αποτελέσματα περιορίζονται σε μια μόνο τιμή του  $d$ , υπάρχει ποιοτική συμφωνία. Παρ' όλα αυτά, οι υπολογισμοί των Theodorou et al έχουν γίνει με τη μέθοδο της υπερ-κυψελίδας, χρησιμοποιώντας μόνο 40 ή 90 άτομα, ενώ με την Π.Σ.Δ. η 'προσομοίωση' της αταξίας γίνεται με ενιαίο τρόπο, που δεν εξαρτάται από το πλήθος των ατόμων στην υπερ-κυψελίδα και τη συγκεκριμένη διάταξή τους.



Σχ. 4.15 : Μεταβολή του εκθέτη,  $\kappa$ , στη σχέση 4.2 με τον παράγοντα αταξίας σύμφωνα με τους υπολογισμούς μας (\*) και αντίστοιχα αποτελέσματα των Theodorou *et al* [17] (●) και Olajos *et al* [67] (διακεκομμένη γραμμή).

#### 4.3.5 Οπτικές μεταβάσεις - Στοιχεία Πίνακα

Η διάχυση των ατόμων στη διεπιφάνεια Si-Ge στις ΥΔ επηρεάζει το συντελεστή οπτικής απορρόφησης, τόσο μέσω της μεταβολής της πυκνότητας καταστάσεων, όσο και λόγω της μεταβολής του σθένους των 'οπτικών' μεταβάσεων, που εκφράζεται από το στοιχείο πίνακα της ορμής,  $|\hat{e} \cdot \vec{p}|$ , για μια δεδομένη μετάβαση. Οι Turton και Jaros [17] συγκεκριμένα έχουν βρει πως η αταξία μειώνει σημαντικά το στοιχείο πίνακα για τη μετάβαση μεταξύ του μεγίστου της ΖΣ και του ελαχίστου της ΖΑ, που υφίσταται πύκωση στο σημείο Γ και την ΥΔ Si<sub>5</sub>Ge<sub>5</sub>. Η ελάττωση αυτή είναι πιο δραστική στην περίπτωση, που η αταξία οφείλεται στη δημιουργία τυχαίου κράματος στη διεπιφάνεια απ' ότι για τη δημιουργία περιόδων σύνθετων δομών Si-Ge.

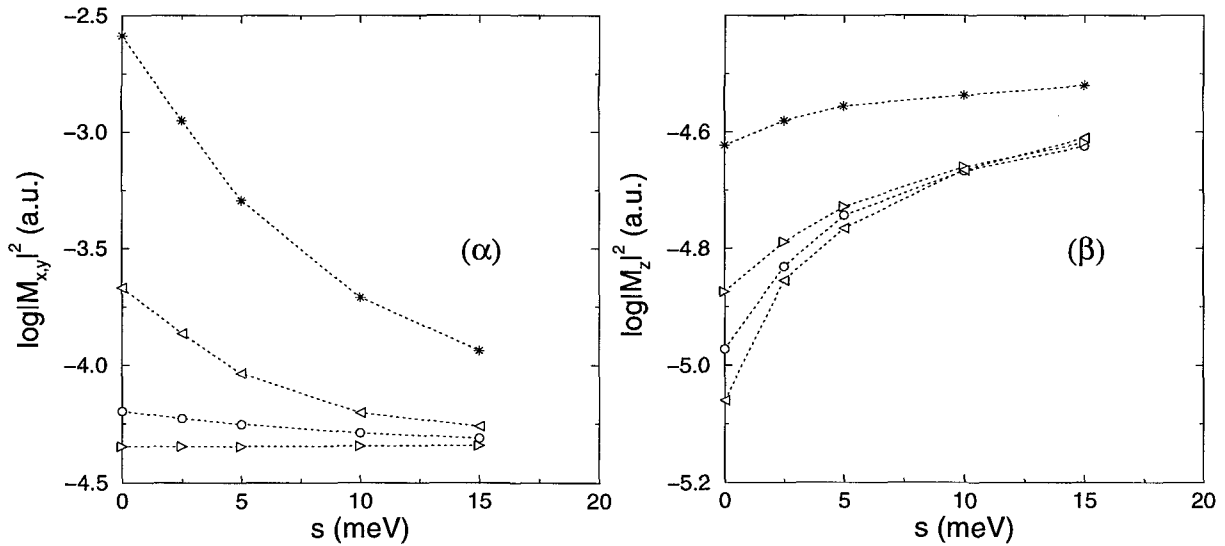
Αν και η μελέτη των στοιχείων πίνακα για συγκεκριμένες μεταβάσεις δεν είναι δυνατή με την Π.Σ.Δ., μπορεί να γίνει μια ποιοτική εκτίμηση για τη μετάβαση ελάχιστης ενέργειας. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιώντας τις σχέσεις (4,10,12) του Παραρτήματος η οπτική αγωγιμότητα μπορεί να εκφραστεί σαν :

$$\sigma_1(\omega) \propto \omega^{-1} |\hat{e} \cdot \vec{p}|^2 \int_{E_F - \hbar\omega}^{E_F} dE N_v(E) N_c(E + \hbar\omega) \quad (4.10)$$

όπου το στοιχείο πίνακα  $|\hat{e} \cdot \vec{p}|$  της ορμής έχει θεωρηθεί σταθερό για όλες τις μεταβάσεις. Καταλήγουμε λοιπόν στη σχέση :

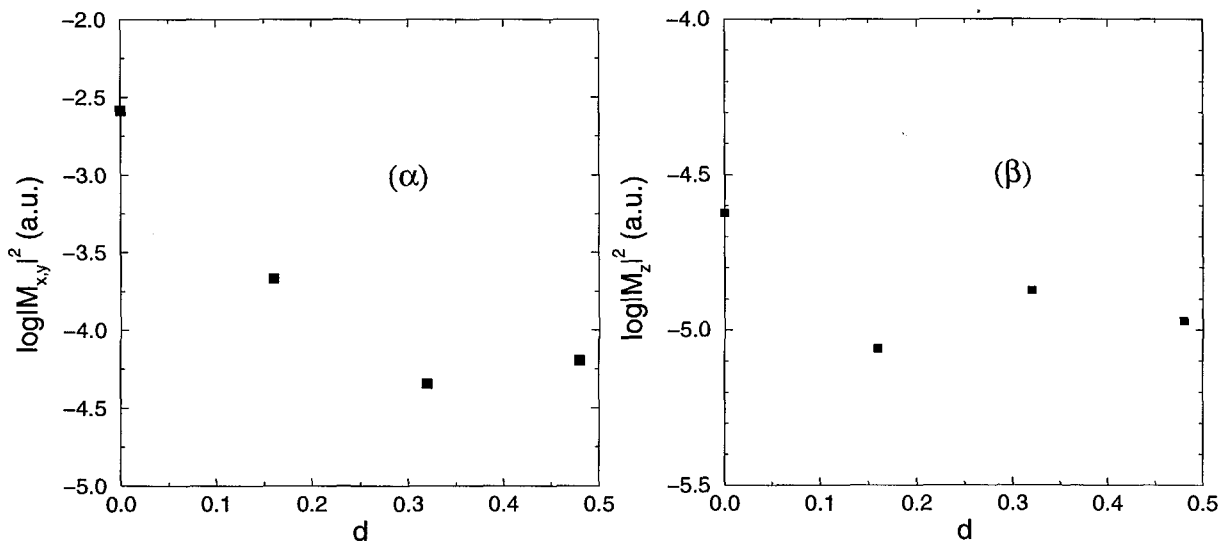
$$|\hat{e} \cdot \vec{p}|^2 \propto \frac{\omega \sigma_1(\omega)}{\int_{E_F - \hbar\omega}^{E_F} dE N_v(E) N_c(E + \hbar\omega)} \quad (4.11)$$

όπου το ολοκλήρωμα στον παρανομαστή είναι η συνελιγμένη πυκνότητα καταστάσεων. Για τη συμμετρικά παραμορφωμένη ΥΔ  $\text{Si}_5\text{Ge}_5$  (όπου η μετάβαση ελάχιστης ενέργειας εμφανίζεται στο κέντρο της ΖΒ) το στοιχείο πίνακα μπορεί να υπολογιστεί αν ο υπολογισμός περιοριστεί σε ενέργειες πολύ κοντά στο ενεργειακό κάσμα ( $\hbar\omega \approx E_g$ ) ώστε να απομονωθεί ουσιαστικά η μετάβαση ελάχιστης ενέργειας. Στους υπολογισμούς μας έχουμε περιοριστεί σε εύρος 0.01 eV. Στο σχ. 4.16 φαίνονται τα αποτελέσματα για το στοιχείο πίνακα στην περίπτωση της τέλει ΥΔ  $\text{Si}_5\text{Ge}_5$  για διαφορετικές τιμές του  $s$  καθώς και τα αντίστοιχα αποτελέσματα για τις τρεις περιπτώσεις άτακτων συστημάτων, μαζί με τις οριακές τιμές για  $s \rightarrow 0$ .



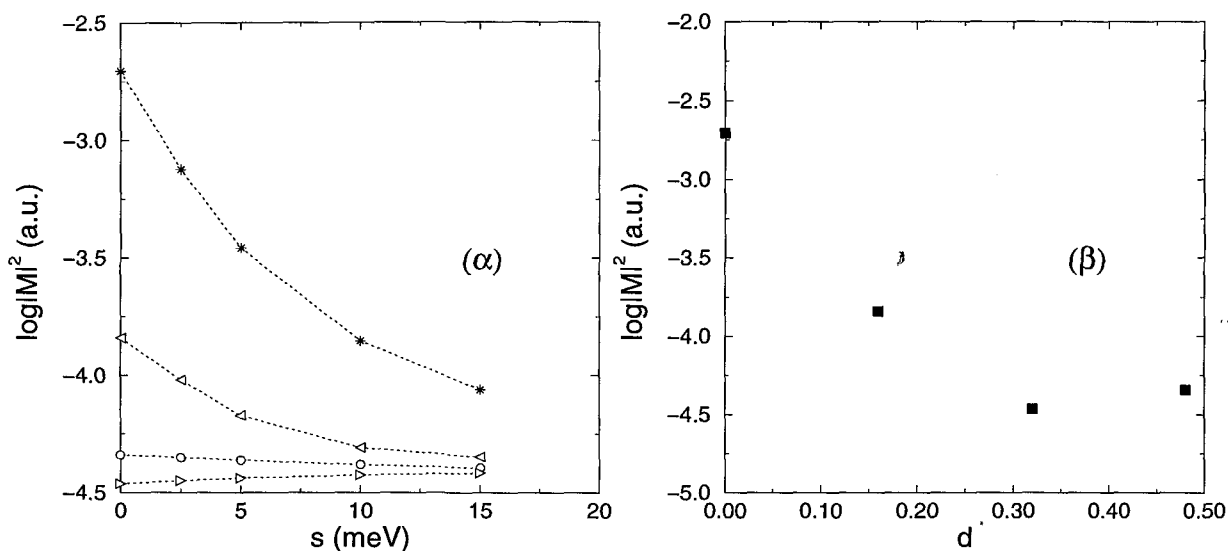
Σχ. 4.16 : Η μεταβολή του στοιχείου πίνακα με το  $s$  για τη μετάβαση ελάχιστης ενέργειας στην ΥΔ  $\text{Si}_5\text{Ge}_5$  όπως υπολογίζεται με τη σχ. (4.12) για  $d = 0.00$  (\*),  $d = 0.16$  (◁),  $d = 0.32$  (▷) και  $d = 0.48$  (○) για α)  $x - y$  και β)  $z$  πόλωση.

Το σθένος της ισχυρής μετάβασης ελάχιστης ενέργειας με  $x-y$  πόλωση μειώνεται κατά 2 περίπου τάξεις μεγέθους καθώς αυξάνεται η παράμετρος αταξίας από  $d = 0.0$  σε  $d = 0.48$  σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των Turton και Jaros [17]. Η ίδια μετάβαση με  $z$  πόλωση εμφανίζεται αισθητά ασθενέστερη (κατά δύο περίπου τάξεις μεγέθους) αφού είναι απαγορευμένη λόγω συμμετρίας (βλ. Κεφ. 3) (το πεπερασμένο εύρος της ενεργειακής ολοκλήρωσης δεν επιτρέπει να απομονωθεί στους υπολογισμούς μας μόνο η μετάβαση ελάχιστης ενέργειας όπου θα έπρεπε  $|M_z| = 0$ ). Στο σχ. 4.17 φαίνονται οι οριακές τιμές (για  $s \rightarrow 0$ ) γι' αυτή τη μετάβαση σε συνάρτηση του  $d$  για δύο διαφορετικές πολώσεις και στο σχ. 4.18 η εξάρτηση του στοιχείου πίνακα από το  $s$  για όλες τις τιμές του  $d$  και οι οριακές τιμές για  $s \rightarrow 0$  για κάθε τιμή του  $d$  (μέση τιμή στις τρεις πολώσεις).



Σχ. 4.17 : Η εξάρτηση από την παράμετρο αταξίας,  $d$ , του στοιχείου πίνακα για τη μετάβαση ελάχιστης ενέργειας στο όριο  $s \rightarrow 0$  για α)  $x-y$  και β)  $z$  πόλωση.

Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε ποιοτική συμφωνία με αυτά των Turton και Jaros [17]. Αν και τα τελευταία αναφέρονται στην ΥΔ  $\text{Si}_5\text{Ge}_5$  ανεπτυγμένη σε Si ή Ge και δε μπορεί να γίνει απ' ευθείας σύγκριση η εκτίμηση είναι πως η παρουσία της αταξίας μειώνει δραστικά το σθένος των οπτικών μεταβάσεων για ενέργειες κοντά στην αρχή του φάσματος απορρόφησης.



Σχ. 4.18 : α) Η μεταβολή του στοιχείου πίνακα με το  $s$  (ο συμβολισμός είναι όπως στο σχ. 4.16) και β) η εξάρτηση του από την παράμετρο αταξίας,  $d$ , στο όριο  $s \rightarrow 0$  (μέση τιμή για τις δύο πολώσεις).

## 4.4 Συμπεράσματα

Από τη μελέτη της αταξίας όπως αυτή εισάγεται στο συγκεκριμένο θεωρητικό πρότυπο μπορούμε να καταλήξουμε σε τρία βασικά συμπεράσματα για τα αποτελέσματα της ανάμιξης των υλικών στη διεπιφάνεια των ΥΔ Si/Ge στην οπτική συμπεριφορά :

I) Η διεύρυνση του ενεργειακού χώματος είναι μια συνέπεια του χαρακτήρα των καταστάσεων της κορυφής της ΖΣ και του ελαχίστου της ΖΑ. Η αντικατάσταση των καθαρών υλικών από κράμα  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ωθεί αυτές τις καταστάσεις σε χαμηλότερες και υψηλότερες αντίστοιχα ενέργειες.

II) Η ενσωμάτωση της αταξίας στις ΥΔ μεταβάλλει τη συναρτησιακή σχέση του συντελεστή απορρόφησης από τη συχνότητα, από μια συμπεριφορά χαρακτηριστική ενός υλικού με άμεσο χάσμα και παραβολικές ζώνες και επιτρεπόμενες μεταβάσεις που διατηρούν το κυματόνισμα  $\vec{k}$  (vertical transitions), σε μια συμπεριφορά που χαρακτηρίζει έμμεσες μεταβάσεις. Αυτό μπορεί να εκτιμηθεί σε μια συνέπεια της αβεβαιότητας στην ενέργεια (και άρα στο  $\vec{k}$ ), που εισάγει η αταξία μέσω της Π.Σ.Δ.

III) Η αταξία έχει σα συνέπεια τη δραστική μείωση της απορρόφησης στην αρχή του φάσματος, κάτι που μπορεί να εκτιμηθεί και από τη μείωση του σθένους των οπτικών μεταβάσεων σ' αυτή την ενεργειακή περιοχή.



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Για ένα υλικό με ευθύ χάσμα και παραβολικές ζώνες σθένους και αγωγιμότητας γύρω από το σημείο  $\vec{k} = 0$  η σχέση διασποράς για τη ΖΣ και τη ΖΑ θα είναι αντίστοιχα :

$$E_v(\vec{k}) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_v} = -c_v k^2 \quad , \quad E_c(\vec{k}) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c} = E_g + c_c k^2 \quad (0.1)$$

Η αγωγιμότητα σε συνάρτηση της συχνότητας,  $\omega$ , δίνεται από τη σχέση [6, εξ. 7.82] :

$$\sigma_1(\omega) \propto \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} |\langle \psi_{\vec{k}} | \hat{e} \cdot \vec{p} | \psi'_{\vec{k}'} \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - (E'_{\vec{k}'} - E_{\vec{k}})) \frac{f_{E_{\vec{k}}} - f_{E'_{\vec{k}'}}}{\omega_{\vec{k}'\vec{k}}} \quad (0.2)$$

όπου  $\hat{e}$  είναι το άνωσμα πόλωσης του Η/Μ πεδίου και  $f_{E_{\vec{k}}}$  η κατανομή Fermi. Με την αντικατάσταση [6, εξ. 7.91] :

$$\frac{f_{E_{\vec{k}}} - f_{E'_{\vec{k}'}}}{\omega_{\vec{k}'\vec{k}}} \delta(\hbar\omega - (E'_{\vec{k}'} - E_{\vec{k}})) = \int dE \delta(E - E_{\vec{k}}) \delta(E - E'_{\vec{k}'} + \hbar\omega) \frac{f(E) - f(E + \hbar\omega)}{\omega} \quad (0.3)$$

έχουμε :

$$\sigma_1(\omega) \propto \omega^{-1} \times \int_{E_F - \hbar\omega}^{E_F} dE \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} |\langle \psi_{\vec{k}} | \hat{e} \cdot \vec{p} | \psi'_{\vec{k}'} \rangle|^2 \delta(E - E_{\vec{k}}) \delta(E - E'_{\vec{k}'} + \hbar\omega) \quad (0.4)$$

αφού :

$$f(E) - f(E + \hbar\omega) = \begin{cases} 0, & E < E_F - \hbar\omega \\ 1, & E > E_F \\ 1, & E_F - \hbar\omega < E < E_F \end{cases} \quad (0.5)$$

Θεωρώντας μόνο ευθείες μεταβάσεις με σταθερό στοιχείο πίνακα για την ορμή δηλ.  $\langle \psi_{\vec{k}} | \hat{e} \cdot \vec{p} | \psi'_{\vec{k}'} \rangle = \text{const.} \times \delta_{\vec{k}\vec{k}'}$  και αντικαθιστώντας  $E_{\vec{k}} = E_v(\vec{k})$ ,  $E'_{\vec{k}'} = E_c(\vec{k}')$  μέσω των σχέσεων (0.1) έχουμε :

$$\sigma_1(\omega) \propto \omega^{-1} \times \int_{E_F - \hbar\omega}^{E_F} dE \sum_{\vec{k}} \delta(E + c_v k^2) \delta(E + \hbar\omega - E_g - c_c k^2) \quad (0.6)$$

$$\propto \omega^{-1} \times \sum_{\vec{k}} \delta(E_g - \hbar\omega + (c_v + c_c)k^2) \quad (0.7)$$

Μετατρέποντας το άθροισμα σε ολοκλήρωμα με απλή άλγεβρα καταλήγουμε στη σχέση :

$$\sigma_1(\omega) \propto \omega^{-1} \int \sqrt{x} \delta(E_g - \hbar\omega + x) dx \quad (0.8)$$

$$\propto \omega^{-1} (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \quad (0.9)$$

Αν άρουμε τον περιορισμό για τη διατήρηση του  $\vec{k}$  θεωρώντας  $\langle \psi_{\vec{k}} | \hat{e} \cdot \vec{p} | \psi'_{\vec{k}'} \rangle = \text{const.}$  από τη σχέση (0.4) έχουμε :

$$\sigma_1(\omega) \propto \omega^{-1} \times \int_{E_F - \hbar\omega}^{E_F} dE \sum_{\vec{k}} \delta(E - E_{\vec{k}}) \sum_{\vec{k}'} \delta(E + \hbar\omega - E'_{\vec{k}'}) \quad (0.10)$$

Αντικαθιστώντας

$$\sum_{\vec{k}} \delta(E - E_{\vec{k}}) \propto N(E) \quad (0.11)$$

όπου  $N(E)$  η πυκνότητα καταστάσεων σε ενέργεια  $E$  έχουμε [40] :

$$\sigma_1(\omega) \propto \omega^{-1} \int_{E_F - \hbar\omega}^{E_F} dE N_v(E) N_c(E + \hbar\omega) \quad (0.12)$$

όπου οι δείκτες  $v$  και  $c$  δηλώνουν ΖΣ και ΖΑ αντίστοιχα. Για παραβολικές ζώνες όπως στην εξ. (0.1) η εξ. (0.11) γίνεται για τη ΖΑ :

$$N_c(E) \propto \int \sqrt{x} \delta(E - E_g - x) dx = \sqrt{E - E_g} \quad (0.13)$$

και αντίστοιχα :

$$N_v(E) \propto \sqrt{-E} \quad (0.14)$$

οπότε καταλήγουμε στη σχέση :

$$\sigma_1(\omega) \propto \omega^{-1} \times \int_{E_F - \hbar\omega}^{E_F} dE \sqrt{-E} \sqrt{E + \hbar\omega - E_g} \quad (0.15)$$

$$\propto \omega^{-1} (\hbar\omega - E_g)^2 \quad (0.16)$$



# Βιβλιογραφία

- [1] E. Kasper, H. Kibbel, H. Jorke, H.Brugger, E. Friessand G. Abstreiter *Phys. Rev* **B38**, 3599(1988)
- [2] E. Kasper, H.-J. Herzog, H. Dambkes and G. Abstreiter in *Layered Structures and Epitaxy*, edited by M. Gibson, G.C. Osbourne and R.M. Tromp, Materials Research Society Proceedings, vol.56 (MRS, Pittsburg, 1986) p.347
- [3] T.P. Pearsall, J. Bevk, L.C. Feldman, J.M. Bonar, and J.P. Mannaerts, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 729(1987)
- [4] J. Bevc, J.P. Mannaerts, L.C. Feldman, B.A. Davidson and A. Ourmazd, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 286(1985)
- [5] U. Gnutzmann and K. Clausecker, *Appl. Phys.* **3**, 9(1974)
- [6] T.P. Pearsall, J. Bevk, J.C. Bean, J. Bonar, J.P. Mannaerts and A. Ourmazd, *Phys. Rev.* **39**, 3741(1989)
- [7] C.G. Van der Walle and R.M. Martin, *Phys. Rev.* **B34**, 5621(1989)
- [8] U. Schmid, N.E. Christensen, M. Alouani and M. Cardona, *Phys. Rev.* **B43**, 14597(1991)
- [9] M. Hybertsen and M. Schluter, *Phys. Rev.* **B36**, 9683(1987)
- [10] L. Brey and C. Tejedor, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1022(1987)
- [11] K.B. Wong, M. Jaros, I. Morrison, J.P. Hagon, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 2221(1988)
- [12] U. Menczigar, G. Abstreiter, J. Olajos, H. Grimmeiss, H. Kibbel, H.Presting and F. Kasper *Phys. Rev.* **B47**, 4099(1993)

- [13] R. Schorer, G. Abstreiter, S. de Gironcoli, E. Molinari, H. Kibbel and H. Presting, *Phys. Rev.* **B49**, 5406(1994)
- [14] T.E. Jackman, J.-M. Maribeau, D.J. Lockwood, P. Aebi, T. Tyliczszak and A.D. Hitchcock, *Phys. Rev.* **B45**, 13591(1992)
- [15] D.E. Jesson, S.J. Pennycook and J.-M. Maribeau, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 750(1991)
- [16] E. Müller, H.-U. Nissen, M. Ospelt and H. von Känel, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1819(1989)
- [17] R.J. Turton and M. Jaros, *Semicond. Sci. Techn.* **8**, 2003(1993)
- [18] P.C. Kelires, *Phys. Rev.* **B49**, 11496(1994)
- [19] F. Bloch, *Z. Physik* **52**, 555(1928)
- [20] J.C. Slater and G.F. Coster, *Phys. Rev* **94**, 1498(1954)
- [21] Α. Ν. Ανδριώτης, *Υπολογιστική Φυσική*, Αθήνα (1995)
- [22] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, Dover Publications, INC., New York, 1989
- [23] Papakonstantopoulos, *Handbook of the band structure of elemental solids*, Plenum Press, New York, 1986
- [24] E.L. Economou, *Green's functions in quantum theory*, 2nd ed., Springer-Heildeberd, 1983
- [25] P. Soven, *Phys. Rev* **156**, 809(1967)
- [26] D.W. Taylor, *Phys. Rev* **156**, 1017(1967)
- [27] J.C. Faulkner, *Phys. Rev.* **B13**, 2391(1976)
- [28] D.A. Papakonstantopoulos, B.M. Klein, J.C. Faulkner and I.L. Boyer, *Phys. Rev.* **B18**, 2784(1978)
- [29] D.A. Papakonstantopoulos and E.N. Economou, *Phys. Rev.* **B24**, 7233(1981)
- [30] C. Tserbak, H.M. Polatoglou and A. Theodorou, *Phys. Rev.* **B47**, 7104(1993)
- [31] J.R. Chelicowsky and M.L. Cohen, *Phys. Rev.* **B14**, 556(1976)

- [32] R.R.L. Zucca and Y.R. Shen, *Phys. Rev.* **B1**, 2668(1970)
- [33] G.E. Jellison and F.A. Modine, *Phys. Rev.* **B27**, 7466(1989)
- [34] S. Zwerdling, B. Lax, L.M. Roth and K.J. Button, *Phys. Rev.* **114**, 80(1959)
- [35] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan*, **12**, 570(1957); D.A. Greenwood, *Proc. R. Soc. London*, **71**, 585(1958)
- [36] P. Lautenschlager, M. Garriga, L. Vina and M. Cardona, *Phys. Rev.* **B36**, 4821(1987)
- [37] L. Vina, S. Logothetidis and M. Cardona, *Phys. Rev.* **B30**, 1979(1984)
- [38] M. Alouani, L. Brey and N.E. Christensen, *Phys. Rev.* **B37**, 1167(1988)
- [39] B. Velicky, *Phys. Rev.* **184**, 614(1969)
- [40] W.E. Pickett, D.A. Papakonstantopoulos and E.N. Economou, *Phys. Rev.* **B28**, 2232(1983)
- [41] E. Pikus, *Sov. Phys. JETP* **14**, 898(1962); J.C. Hensel and G. Feher *Phys. Rev* **129**, 1041(1963)
- [42] C. Herring and E. Vogt, *Phys. Rev.* **101**, 944(1956)
- [43] H. Rucker, R. Enderlein and F. Bechstedt, *Phys. Stat. Solidi (b)* **153**, 595(1989)
- [44] A.R. Goni, K. Syassen, M. Cardona, *Phys. Rev.* **B37**, 12921(1989)
- [45] Landolt Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, edited by O. Madelung (Springer-Verlag, Berlin 1982), Group III, vol. 17a
- [46] L.D. Laude, F.H. Pollak and M. Cardona, *Phys. Rev.* **3**, 2623(1971)
- [47] M. Chandrasekhar and F.H. Pollak, *Phys. Rev.* **15**, 2127(1977)
- [48] I. Balslev, *Phys. Rev.* **143**, 636(1966)
- [49] F.H. Pollak and M. Cardona, *Phys. Rev.* **172**, 816(1968)
- [50] U. Schmid, N.E. Christensen and M. Cardona, *Solid State Comm.* **75**, 39(1990)

- [51] S. Froyen, D.M. Wood and A. Zunger, *Phys. Rev.* **B37**, 6893(1988)
- [52] H. Presting, H. Kibbel, M. Jaros, R.M. Turton, U. Menczigar, G. Abstreiter and H.G. Grimmeiss, *Semicond. Sci. Techn.* **7**, 1127(1992)
- [53] M.I. Alonso, M. Cardona and G. Kanellis, *Solid State Comm.* **69**, 479(1989)
- [54] S. Satpathy, R.M. Martin and C.G. Van de Walle, *Phys. Rev.* **B38**, 13237(1988)
- [55] S. Froyen, D.M. Wood and A. Zunger, *Phys. Rev.* **B36**, 4547(1987)
- [56] J. Zi, K. Zhang and X. Xie *Appl. Phys. Lett.* **57**, 165(1990)
- [57] M. Hybertsen, M. Schluter, R. People, S.A. Jackson, D.V. Lang, T.P. Pearsall, J.C. Bean, J.M. Vandenberg and J. Bevk, *Phys. Rev.* **B37**, 10195(1988)
- [58] Jasprit Singh, *Physics of Semiconductors and their Heterostructures*, McGraw-Hill, 1993
- [59] R.N. Dexter, H.J. Zeiger and B. Lax, *Phys. Rev.* **104**, 637(1956)
- [60] J.C. Hensel, H. Hasegawa and M. Wakayama, *Phys. Rev.* **138**, A225(1965)
- [61] L.P. Bouckaert, R. Smolukowski and E. Wigner, *Phys. Rev.* **50**, 58(1936)
- [62] R.J. Elliott, *Phys. Rev.* **96**, 280(1954)
- [63] J. Bevk, A. Ourmazd, L.C. Feldman, T.P. Pearsall, J. Bonar, B.A. Davidson and J.P. Mannaerts, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 760(1987)
- [64] S. Ciraci, A. Baratoff and I.P. Batra, *Phys. Rev.* **B41**, 6069(1990)
- [65] J. F. Cornwell, *Group Theory and Electronic Energy Bands in Solids*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam - London, 1969 ; F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 2nd ed., Wiley, 1971
- [66] I.A. Papadogonas, A.N. Andriotis and E.N. Economou, *Europh. Lett.* **31**, 113(1995)
- [67] J. Olajos, J. Engvall, G. Grimmeiss, H. Kibbel, E. Kasper and H. Presting, *Thin Solid Films* **222**, 243(1992)
- [68] J. Olajos, J. Engvall, G. Grimmeiss, U. Menczigar, G. Abstreiter, H. Kibbel, E. Kasper and H. Presting, *Phys. Rev.* **B46**, 12857(1992)

- [69] R. J. Turton and M. Jaros, *Mater. Sci. Eng.* **B7**, 37(1990)
- [70] R. Zachai, K. Eberl, G. Abstreiter, E. Kasper and H. Kibbel, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1055(1990)
- [71] K. Asami, K. Miki, K. Sakamoto, T. Sakamoto and S. Gonda, *Jap. J. of Appl. Phys.* **29**, L381(1990)
- [72] C. Tserbak, H.M. Polatoglou and G. Theodorou, *Europh. Lett.* **18**, 451(1992)
- [73] F.H. Pollak and M. Cardona, *Phys. Rev.* **172**, 816(1968)
- [74] G. Theodorou and C. Tserbak, *Phys. Rev.* **B51**, 4723(1995)
- [75] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York and London, 1972
- [76] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications, New York, 1971
- [77] I.A. Papadogonas, A.N. Andriotis and E.N. Economou, (submitted for publication)