



Министерство образования и науки Российской Федерации



Государственная корпорация  
«Российская корпорация нанотехнологий»



Томский государственный университет  
систем управления и радиоэлектроники

**В.М. Калыгина**

# ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И СТРУКТУР

Учебное пособие

Модуль 1. Физика наноматериалов и физико-химические  
основы нанотехнологий

Томск  
2010

**УДК 539.293**  
**ББК 22.379**

**Калыгина В.М.**

Основные законы физики твердого тела в решении задач моделирования полупроводниковых материалов и структур : Учебное пособие / Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники. – Томск : 2010. – 51 с. : ил.

Для слушателей программы переподготовки в области промышленного производства наногетероструктурных монокристаллических интегральных схем СВЧ диапазона и дискретных полупроводниковых приборов.

В учебном пособии изложены основы зонной теории кристаллических тел. Рассмотрено деление веществ на металлы, диэлектрики и полупроводники с позиции структуры энергетических зон. Движение электронов в кристалле описано в рамках метода эффективной массы

**УДК 539.293**  
**ББК 22.379**

© В.М. Калыгина, 2010  
© Томск.гос.ун-т сист.упр-я и радиоэл-ки, 2010

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Предисловие</b> .....	4
<b>Введение</b> .....	5
Структура кристаллов.....	5
Решетки Бравэ.....	5
Индексы Миллера.....	6
Обратная решетка .....	9
<b>1. Основы зонной теории твердого тела</b> .....	10
1.1. Энергетический спектр электронов в изолированном атоме.....	10
1.2. Уравнение Шредингера для электронов в кристалле .....	13
1.3. Приближения, используемые при решении уравнения Шредингера для электронов в кристалле.....	14
1.4. Функция Блоха .....	18
1.5. Решение уравнения Шредингера методом Кронига-Пени.....	19
1.6. Условие периодичности Кармана – Борна .....	24
1.7. Абсолютно связанные электроны.....	25
1.8. Сильно связанные электроны .....	26
1.9. Зоны разрешенных значений энергии в кристаллах .....	28
1.10. Число энергетических состояний в зоне разрешенных энергий.....	30
1.11. Деление веществ на металлы, диэлектрики и полупроводники .....	31
1.12. Зоны Бриллюэна.....	33
<b>2. Эффективная масса носителей заряда</b> .....	36
2.1. Понятие эффективной массы.....	36
2.2. Физический смысл эффективной массы.....	38
2.3. Связь энергии носителей заряда с эффективной массой .....	39
<b>3. Структура энергетических зон некоторых полупроводников</b> ....	42
<b>4. Плотность квантовых состояний в разрешенных     зонах энергий</b> .....	45
<b>Список литературы</b> .....	49
<b>Приложение</b> .....	50

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебное пособие подготовлено в рамках выполнения проекта ГК «РоснаноТех» «Разработка и апробация программы опережающей профессиональной переподготовки и учебно-методического комплекса (УМК), ориентированных на инвестиционные проекты ГК «РоснаноТех» в области производства конкурентоспособной продукции наноэлектроники на основе наногетероструктурных монокристаллических интегральных схем СВЧ диапазона длин волн и дискретных полупроводниковых приборов». Пособие предназначено для слушателей программы переподготовки, ориентированных на формирование компетенций в области новых технологий формирования кремниевых интегральных схем в промышленность в настоящее время. Целью изучения данного пособия является на основе квантовомеханических представлений дать описание физических процессов в твердых телах. Эти сведения необходимы для последующего изучения курса «Физика полупроводников и полупроводниковых приборов» и курса «Наноэлектроника».

Общий объем аудиторных занятий составляет 6 часов и 6 часов самостоятельной работы. Слушателям рекомендуется в процессе переподготовки по мере освоения учебного модуля пройти самоконтроль по вопросам, сформулированным в Приложении к данному пособию.

К.ф.-м.н. Калыгина В.М.

## ВВЕДЕНИЕ

### Структура кристаллов

Твердые тела могут находиться в одном из двух состояний: аморфном или кристаллическом. В настоящее время практическое использование находят как аморфные, так и кристаллические материалы. Кристаллическим называют твердое тело, в котором пространственное расположение атомов повторяется строго периодически в любом из выбранных направлений. Иными словами, для каждого кристалла можно выбрать три вектора  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ , не лежащих в одной плоскости, таких, что при смещении кристалла как целого на любой из этих векторов, он совмещается сам с собой. Операция перемещения кристалла на вектор  $\vec{T} = n_1 \vec{a}_1 \pm n_2 \vec{a}_2 \pm n_3 \vec{a}_3$  где  $n_1, n_2, n_3$ , – целые числа, называется *трансляцией*. Говорят, что кристалл обладает *трансляционной симметрией*, т.к. при трансляции на вектор  $\vec{T}$  он совмещается сам с собой. Любое перемещение точки отсчета на вектор  $\vec{T}$  оставляет структуру неизменной.

Бесконечная совокупность точек, возникающая при действии на данную точку трехмерной трансляции, образует пространственную кристаллическую решетку.

Если в трехмерном пространстве на векторах  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  построить фигуру, то она будет представлять параллелепипед. Это и будет элементарная ячейка кристалла.

Элементарная ячейка минимального объема называется примитивной ячейкой, а вектора  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ , называются основными. Совокупность атомов, составляющих элементарную ячейку, называется базисом. Таким образом, кристалл можно представить как многократное повторение базиса в пространстве. Если базис примитивной решетки состоит из одного атома, то такая решетка называется простой. Если в элементарной ячейке имеется два или более атомов, то такая решетка называется сложной.

### Решетки Бравэ

Все кристаллические вещества, известные в природе или полученные искусственным путем, можно объединить в 230 пространственных структур. В 1848 г. французский физик Огюст Бравэ показал, что несмотря на многообразие кристаллических структур типы структур просты и немногочисленны. В зависимости от величины и взаимной ориентации векторов Бравэ выделил 14 типов решеток, отличающихся друг от друга трансляционной симметрией. В дальнейшем мы будем пользоваться в основном только кубической системой решеток, которая включает: простую кубическую решетку, гранецентрированную (ГЦ) и объемцентрированную решетку (ОЦ) (рис. 1)

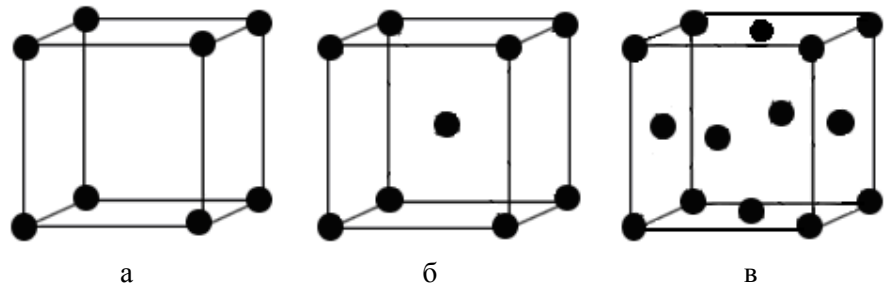


Рис. 1. Три типа кубической решетки

### Индексы Миллера

Кристаллографические плоскости принято описывать *индексами Миллера* - набором трех целых чисел, заключенных в круглые скобки  $(h, k, l)$ . Знак минус отрицательного индекса принято ставить над ним. Эти индексы имеют простой геометрический смысл. Если вдоль трех координатных осей, заданных векторами  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  и  $\vec{a}_3$ , отложить соответственно отрезки ОА, ОВ и ОС с длинами  $n_1a$ ,  $n_2a$  и  $n_3a$  (рис. 2), то получившиеся три точки однозначно зададут проходящую через них плоскость  $(h, k, l)$ . Индексы Миллера находят как отношения

$$h : k : l = n_1^{-1} : n_2^{-1} : n_3^{-1}. \quad (1)$$

Дроби в левой части уравнения (1) приводят к общему знаменателю и полученные значения числителей являются индексами Миллера. При этом в качестве индексов  $(h, k, l)$  выбирают наименьшие целые числа, удовлетворяющие уравнению (1). Например, пусть  $n_1 = 2$ ,  $n_2 = 3$ , а  $n_3 = 6$ . Тогда  $h : k : l = 2^{-1} : 3^{-1} : 6^{-1}$ . Общий знаменатель равен шести и дополнительные множители будут, соответственно, 3, 2 и 1. Тогда  $h : k : l = 3 : 2 : 1$ , т.е. выбранная плоскость имеет индексы (321).

В кристаллах с кубической ячейкой индексы Миллера плоскости совпадают с координатами направления вектора нормали к ней, в случае других ячеек это, как правило, не так. Перпендикуляр к плоскости называется кристаллографическим направлением, при этом индексы для кристаллов с кубической решеткой остаются теми же самыми, что и для плоскости. Чтобы различить обозначение плоскости и направления, индексы кристаллографического направления принято указывать в квадратных скобках. Выше выбранная плоскость имеет кристаллографическое направление [321].

На рис. 3 показаны плоскости (100), (010), (001) и (111). Заметим, что параллельно изображенной на рис. 2 плоскости можно провести много параллельных плоскостей, проходящих через узлы кристаллической решетки, откладывая по осям отрезки с длинами, соответствующими целым значениям  $n$ . На рис. 4 показаны некоторые кристаллографические плоскости для кристаллов с кубической решеткой.

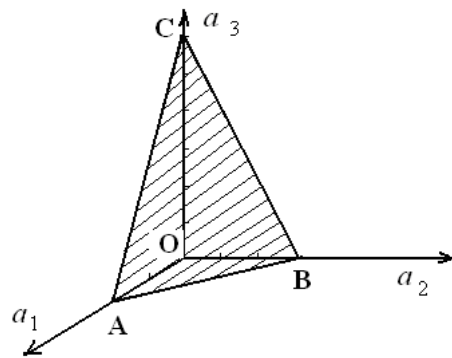


Рис. 2. Геометрический смысл индексов Миллера

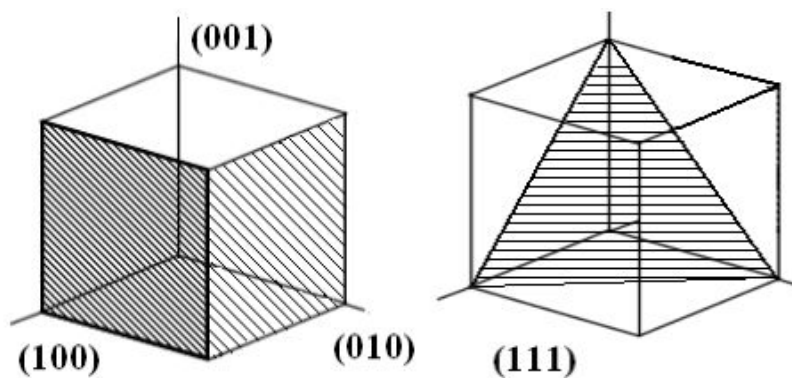


Рис. 3. Плоскости в кристалле

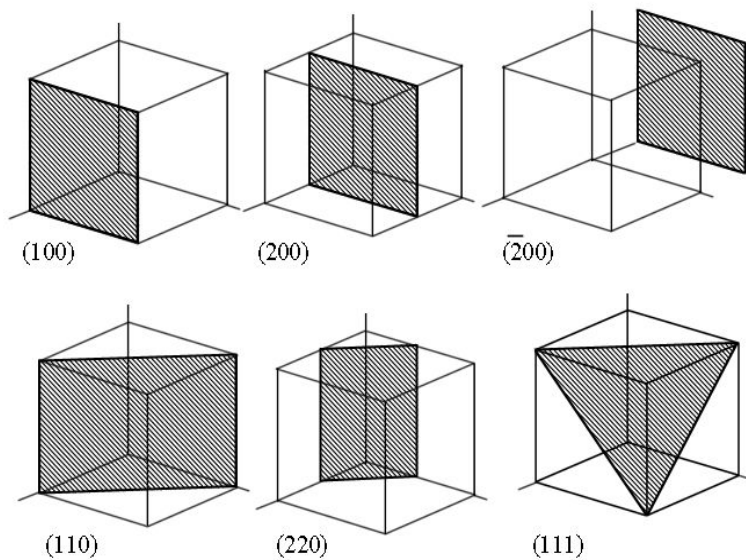


Рис. 4. Некоторые кристаллографические плоскости кубической решетки.

Рассмотрим наиболее часто встречающиеся структуры.

Гранецентрированная кубическая решетка характеризуется ячейкой, изображенной на рис. 1в. Узлы расположены по углам куба и в центрах его граней. Такую решетку имеют многие металлы (железо, кобальт, медь и многие другие).

Структура алмаза (рис. 5) может быть представлена как две ГЦ решетки, вставленные одна в другую и смещенные относительно первой вдоль пространственной диагонали. В решетке алмаза каждый атом углерода окружен четырьмя ближайшими соседями на расстоянии  $1/4$  длины пространственной диагонали. Помимо углерода (алмаза) такую структуру имеют одноатомные полупроводники, имеющие по четыре валентных электрона на внешней электронной оболочке (кремний и германий).

Структура типа сульфида цинка – ZnS – (кубическая модификация) получается из структуры алмаза если атомы цинка поместить в "несмещенную решетку", а атомы серы - в "смещенную" (рис. 6). В такой структуре каждый атом одного сорта (серы, например) находится рядом с четырьмя ближайшими соседями – атомами другого сорта (атомы цинка), с которыми он соединен ковалентными связями, образующими равные углы друг с другом.

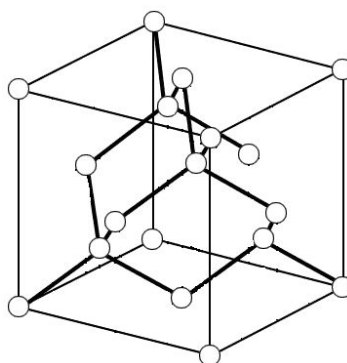


Рис. 5. Элементарная ячейка алмаза

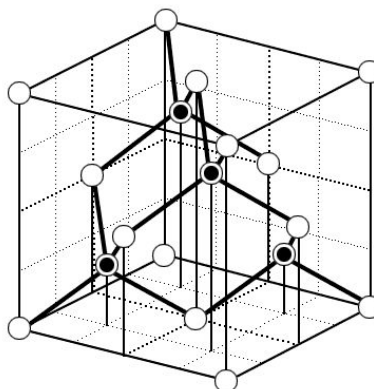


Рис. 6. Элементарная ячейка сульфида цинка  
темные кружочки – атомы S, светлые кружочки - атомы Zn



## Обратная решетка

Иногда физические процессы целесообразно рассматривать не в прямом, а в обратном пространстве. Естественно считать, что обратное пространство – это некоторое абстрактное представление, используемое для упрощения некоторых рассмотрений. Для идеального кристалла обратная решетка представляет бесконечное трехмерное распределение точек, расстояния между которыми обратно пропорциональны расстояниям между плоскостями в прямой решетке. В реальном пространстве векторы имеют размерность длины, векторы обратной решетки имеют размерность (длина)<sup>-1</sup>. В качестве примера обратного пространства можно привести пространство волновых векторов  $\vec{k}$  ( $\vec{k}$  – пространство). В пространстве волновых векторов обычно описывают движение свободного электрона, фотона, фонона и т.д. По аналогии с макромиром электрону, движущемуся в кристаллической решетке, приписывают наличие импульса, но называют его квазиимпульс  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ . Пространство квазиимпульсов также является обратным. Все свойства прямого пространства характерны и для обратного пространства, в том числе и существование трансляционной симметрии. Иными словами, если для прямой решетки существует некоторый вектор  $\vec{T} = n_1\vec{a}_1 \pm n_2\vec{a}_2 \pm n_3\vec{a}_3$ , то он будет также определять положение узлов в обратной решетке. Но для обратной решетки вектор трансляции будет иметь вид:  $\vec{G} = n_1\vec{b}_1 \pm n_2\vec{b}_2 \pm n_3\vec{b}_3$ , где векторы  $\vec{b}_1, \vec{b}_2$  и  $\vec{b}_3$  – основные векторы обратной решетки, которые можно получить из векторов прямой решетки, используя соотношения, предложенные Лауэ:

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= 2\pi \left[ \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3 \right] / \left( \vec{a}_1 \cdot \left[ \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3 \right] \right) \\ \vec{b}_2 &= 2\pi \left[ \vec{a}_3 \cdot \vec{a}_1 \right] / \left( \vec{a}_1 \cdot \left[ \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3 \right] \right) \\ \vec{b}_3 &= 2\pi \left[ \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \right] / \left( \vec{a}_1 \cdot \left[ \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3 \right] \right) \end{aligned} \quad (2)$$

Для прямой кубической решетки обратная решетка также будет кубической. Объем параллелепипеда  $V_a = \vec{a}_1 \cdot \left[ \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3 \right]$ , построенного на векторах  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  и  $\vec{a}_3$ , представляет объем элементарной ячейки в прямом пространстве. Элемент ячейки обратной решетки представляет параллелепипед, построенный на векторах  $\vec{b}_1, \vec{b}_2$  и  $\vec{b}_3$ . С учетом формул (2) объем элементарной ячейки в обратном пространстве

$$V_b = \vec{b}_1 \cdot \left[ \vec{b}_2 \cdot \vec{b}_3 \right] = 8\pi^3 / V_a \quad (3)$$

# 1. ОСНОВЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Основная задача зонной теории – определение возможных значений энергии электрона в твердом теле.

## 1.1. Энергетический спектр электронов в изолированном атоме

Из квантовой механики известно, что спектр электронов в изолированном атоме можно охарактеризовать четырьмя квантовыми числами:  $n$ ,  $l$ ,  $m$  и  $j$ . Главное квантовое число  $n$  характеризует энергию электрона, определяет номер электронной оболочки и принимает значения: 1, 2, 3, 4, ... и т.д. В атомной физике электронные оболочки принято обозначать заглавными буквами латинского алфавита.

- $n = 1$  –  $K$  – оболочка;
- $n = 2$  –  $L$  – оболочка;
- $n = 3$  –  $M$  – оболочка;
- $n = 4$  –  $N$  – оболочка и т.д.

Квантовые числа  $l$  и  $m$  характеризуют пространственную конфигурацию орбиты, по которой движется электрон или форму электронного облака.  $l$  – орбитальное квантовое число определяет орбитальный момент движения электрона по орбите и может изменяться от 0 до  $(n - 1)$ . Состояния с различными  $l$  принято обозначать малыми буквами латинского алфавита. Если  $n = 1$ , то  $l$  имеет единственное значение:  $l = 0$ . Это  $s$  – состояние. В этом состоянии может находиться не больше двух электронов с противоположными спинами. Если  $n = 2$ , то  $l$  имеет значения  $l = 0$  и  $l = 1$ . Значениям  $l = 1$  соответствуют  $p$  – состояния электрона. Максимально возможное количество электронов в  $p$  – состоянии равно шести. При  $n = 3$  орбитальное число плотности  $l$  имеет значения  $l = 0$ ,  $l = 1$  и  $l = 2$ . Значениям  $l = 2$  соответствуют  $d$  – состояния электрона. Максимально возможное количество электронов в  $d$  – состоянии равно десяти.

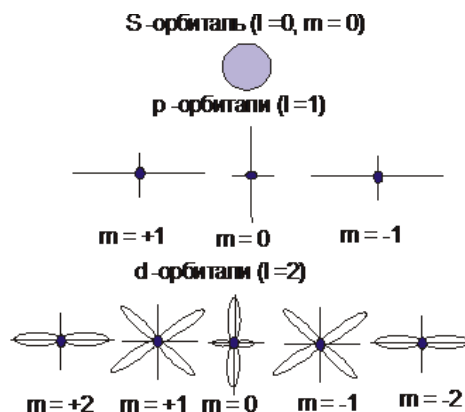


Рис. 1.1. Формы распределения электронной плотности для нескольких соотношений значений квантовых чисел  $l$  и  $m$

Магнитное квантовое число  $m$  определяет величину проекции орбитального момента на произвольно выбранное направление и принимает значения:  $m = 0; \pm 1; \pm 2; \pm 3; \pm 4; \pm \dots \pm l$ , всего  $2l + 1$  значений.

С учетом соотношений значений квантовых чисел  $l$  и  $m$  на рис. 1.1 показано распределение электронной плотности. Для  $s$ -состояния электронное облако обладает сферической симметрией. Для  $p$ - и  $d$ -состояний распределение электронной плотности различно в разных направлениях, не зависит знака  $m$  и определяется его абсолютным значением.

Четвертое квантовое число  $j$  – спиновое. Согласно принципу Паули на одном энергетическом уровне может находиться не больше двух электронов, при этом с противоположными спинами:  $j_1 = l + 1/2$  и  $j_2 = l - 1/2$ .

Энергетический спектр электронов в изолированном атоме в стационарном случае находят из решения уравнения Шредингера

$$\hat{H} \Psi = E \cdot \Psi, \quad (1.1)$$

где  $\hat{H}$  – оператор всех видов энергии,  $\psi$  – волновая функция,  $E$  – собственные значения энергии электрона. Наиболее простой вид уравнение Шредингера имеет для электрона в атоме водорода. Волновая функция  $\psi$  является функцией координаты электрона  $r$  относительно положительно заряженного ядра. Волновая функция – комплексное число, физического смысла не имеет. Физический смысл имеет выражение  $\int_v |\Psi|^2 dv = 1$  – вероятность обнаружить

электрон в кристалле,  $|\Psi|^2$  – плотность вероятности нахождения частицы в заданном объеме.

Оператор энергии  $\hat{H}$  представляет сумму операторов кинетической энергии движения электрона по орбите ( $\hat{T}$ ) и потенциальной энергии взаимодействия электрона с ядром атома  $\hat{U}(r)$ . Задавая конкретный вид операторов и квантовомеханические граничные условия, можно получить выражения для волновой функции  $\Psi(r)$  и собственные значения энергии электрона.

Оператор кинетической энергии имеет вид:

$$\hat{T} = (\hbar^2 / 2m_0) \Delta, \quad (1.2)$$

где  $\Delta = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$  – оператор Лапласа,  $\hbar = h/2\pi$  – приведенная постоянная Планка,  $m_0$  – масса свободного электрона. Потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром атома описывается выражением:

$$U_a = -Ze^2 / 4\pi\epsilon_0 r, \quad (1.3)$$

где  $e$  заряд электрона,  $Z$  – номер элемента в таблице Д.И. Менделеева,  $Ze$  – заряд ядра атома,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная. В трехмерном пространстве зависимость, описываемая выражением (6), можно представить в виде некоторой воронки (рис. 1.2)

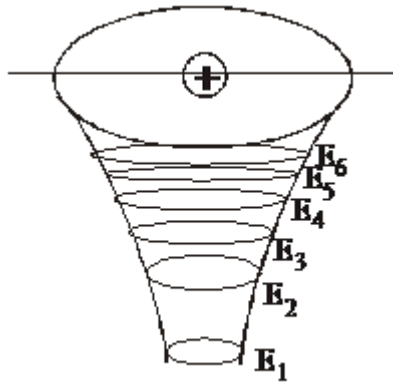


Рис. 1.2. Зависимость потенциальной энергии электрона от расстояния до ядра атома.  $E_1$ -  $E_6$  – собственные значения энергии электрона

Решение уравнения Шредингера для электронов в изолированном атоме имеет следующий вид:

$$E = -\frac{Z^2 e^4 m_0}{2(4\pi \epsilon_0)^2 \hbar^2} \cdot 1/n^2. \quad (1.4)$$

Из выражения (1.4) следует:

- 1) энергия электрона в изолированном атоме дискретна;
- 2) зазор между энергетическими уровнями уменьшается с увеличением главного квантового числа  $n$  (рис. 1.3).

$$|\Delta E| \sim (n_i^{-2} - n_{i+1}^{-2}). \quad (1.5)$$

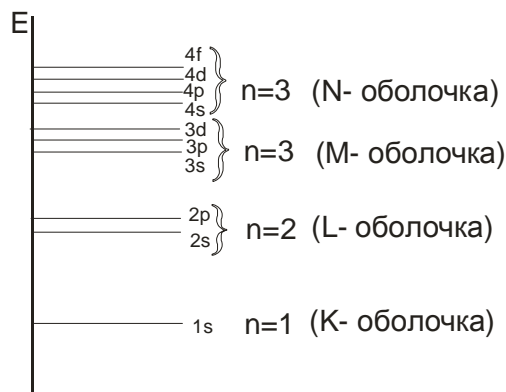


Рис. 1.3. Схематичное представление спектра электронов в изолированном атоме

## 1.2. Уравнение Шредингера для электронов в кристалле

Твердое тело представляет совокупность большого числа атомных ядер и электронов. В общем случае уравнение Шредингера для электронов в кристалле определяется формулой (1.1). Но в отличие от случая “электроны в изолированном атоме” волновая функция  $\psi$  зависит от координат всех электронов и координат всех ядер в кристалле, т.е.

$$\Psi = \psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n, R_1, R_2, R_3, \dots, R_N), \quad (1.6)$$

где  $r_i$  – координат  $i$ -го электрона, а  $R_\alpha$  – координат  $\alpha$ - ядра,  $n$  – полное число электронов в кристалле,  $N$  – число всех атомов в кристалле.

Оператор  $\hat{H}$  представляет сумму операторов все видов энергии частиц в кристалле:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_{ez} + \hat{U}_{ez}. \quad (1.7)$$

В формуле (1.7)  $\hat{T}_e$  – оператор кинетической энергии всех электронов в кристалле:

$$\hat{T}_e = \sum_i^n \hat{T}_i = \sum_i^n [(-\hbar^2/2m_0)\Delta_i], \quad (1.8)$$

$$\Delta_i = \frac{d^2}{dx_i^2} + \frac{d^2}{dy_i^2} + \frac{d^2}{dz_i^2}. \quad (1.9)$$

Оператор кинетической энергии всех ядер

$$\hat{T}_z = \sum_a^N \hat{T}_a = \sum_a^N [(-\hbar^2/2M_\alpha)\Delta_\alpha], \quad (1.10)$$

где  $M_\alpha$  – масса  $\alpha$ - ядра, если в кристалле несколько сортов атомов.

Оператор потенциальной энергии попарного взаимодействия электронов друг с другом:

$$\hat{U}_e = 1/2 \sum_i \sum_j U_{ij} = 1/2 \sum_i \sum_j \frac{e^2}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0 |\vec{r}_{ij}|} \quad (1.11)$$

при  $i \neq j$ . В формуле (1.11)  $|\vec{r}_{ij}|$  – модуль радиус-вектора между  $i$  и  $j$ - электронами,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость вещества.

Оператор потенциальной энергии попарного взаимодействия ядер друг с другом:

$$\hat{U}_z = 1/2 \sum_a \sum_\beta U_{\alpha\beta} = 1/2 \sum_\alpha \sum_\beta \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0 |\vec{R}_{\alpha\beta}|}, \quad (1.12)$$

$Z$  – порядковый номер атома в таблице Д.И. Менделеева,  $R_{\alpha\beta}$  – модуль радиус-вектора между  $\alpha$  и  $\beta$ - ядрами атомов.

Оператор потенциальной энергии взаимодействия электронов и ядер:

$$\hat{U}_{ez} = \sum_i \sum_a \hat{U}_{i\alpha} = - \sum_i \sum_a \frac{e^2 Z_\alpha}{4\pi \varepsilon \varepsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|}, \quad (1.13)$$

где  $|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|$  – расстояние между  $i$ - электроном и ядром атома с номером  $\alpha$ . В формуле (1.13) перед двойной суммой стоит знак минус, который обычно используют при описании энергии взаимодействия противоположно заряженных частиц.

Оператор  $\hat{V}$  – оператор энергий внешних воздействий – является функцией координат всех частиц в кристалле:

$$\hat{V} = \hat{V}((r_1, r_2, r_3, \dots, r_n, R_1, R_2, R_3, \dots, R_N)). \quad (1.14)$$

С учетом всех операторов уравнение Шредингера для электронов в кристалле принимает вид:

$$[\hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_{ez} + \hat{V}] \psi = E \psi. \quad (1.15)$$

Число независимых переменных в уравнении (1.15) определяется полным числом частиц в кристалле, которое в  $1 \text{ см}^3$  вещества примерно составляет  $10^{23}$ . В общем виде решить уравнение (1.15) в настоящее время не удается, и, чтобы упростить решение, используют ряд приближений.

### 1.3. Приближения, используемые при решении уравнения Шредингера для электронов в кристалле

1. Кристалл изолирован от внешних воздействий:  $\hat{V} = 0$ .
2. Адиабатическое приближение.

Суть этого приближения заключается в следующем. Систему всех частиц в кристалле условно можно разделить на две подсистемы: легкие электроны и тяжелые ядра атомов. Так как масса ядер много больше массы электрона, то скорости движения ядер примерно на два порядка меньше скорости электронов. При каждом изменении положения ядер практически мгновенно устанавливается пространственное распределение электронов, соответствующее новому положению ядер. Поэтому движение электронов можно считать независимым от движения атомных ядер. Иными словами, обе подсистемы (электронная и ядерная) практически не обмениваются энергией между собой. Из этого следует важный вывод: движение электронов можно рассматривать как движение частиц в потенциальном поле фиксированных ядер. В этом случае волновая функция и энергия электронов будут некоторыми функциями постоянных значений координат ядер. При рассмотрении движения ядер учитывается не мгновенное положение электронов, а поле, создаваемое их средним пространственным распределением. Такой подход к описанию движения электронов в поле, создаваемому всеми ядрами, получил название *адиабатического* или приближения Борна-Оппенгеймера.

Чтобы упростить задачу, будем рассматривать движение электронов в поле покоящихся ядер атомов. Тогда кинетическая энергия ядер будет равняться нулю и  $\hat{T}_z = 0$ , а потенциальную энергию взаимодействия между ядрами можно считать постоянной величиной ( $\hat{U}_z = \text{const.}$ ). Выбирая соответствующим образом начало отсчета энергии системы, можно сделать ее равной нулю. С учетом выше принятых предположений уравнение (1.15) упрощается и записывается в следующем виде

$$[\hat{T}_e + \hat{U}_e + \hat{U}_{ez}] \psi = E \psi. \quad (1.16)$$

### 3. Валентная аппроксимация.

Известно, что электрические свойства кристаллов, типы химических связей в основном определяются валентными электронами. Поэтому можно учитывать движение только валентных электронов в электрическом поле покоящихся ядер атомов.

### 4. Одноэлектронное приближение.

Одним из наиболее распространенных методов решения задачи для взаимодействующих между собой частицах в кристалле является метод Хартри-Фока, позволяющий многоэлектронную задачу свести к одноэлектронной. Идея заключается в том, что энергия попарного взаимодействия электронов заменяется энергией взаимодействия каждого электрона с усредненным полем, созданным всеми остальными электронами за вычетом фиксированного. Обозначим потенциальную энергию  $i$ -того электрона в таком поле  $\Omega_i$ . Эта энергия зависит от движения не только всех электронов за вычетом  $i$ -того, но и от движения данного электрона, так как его движение, в свою очередь, оказывает влияние на поле, создаваемое остальными электронами. Поскольку поле определяет не только движение фиксированного электрона, но и само зависит от его движения, то такой подход к рассмотрению поведения электрона в кристаллической решетке получил название самосогласованного потенциала. Использование идеи самосогласованного потенциала позволяет

оператор с двойной суммой  $\hat{U}_e = 1/2 \sum_i \sum_j \frac{e^2}{4\pi \epsilon \epsilon_0 |\vec{r}_{ij}|}$  заменить на сумму

$\sum_i \Omega_i(\vec{r}_i)$ , каждый член которой зависит от координаты одного электрона  $\vec{r}_i$ .

$$\hat{U}_e = \sum_i \Omega_i(\vec{r}_i), \quad (1.17)$$

где  $\Omega_i(r_i)$  – потенциальная энергия  $i$ -того электрона в поле всех остальных электронов. Аналогично потенциальную энергию взаимодействия электронов

с ядрами атомов  $\hat{U}_{ez} = - \sum_i \sum_\alpha \frac{e^2 Z_\alpha}{4\pi \epsilon \epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|}$  можно заменить на потен-

циальную энергию взаимодействия  $i$ -того электрона с полем, создаваемым всеми ядрами атомов в кристалле  $U_i(\vec{r}_i)$ , т.е.

$$U_{ez} = \sum_i U_i(\vec{r}_i). \quad (1.18)$$

Тогда уравнение Шредингера принимает вид:

$$\left\{ \sum_i^n (-\hbar^2/2m_0)\Delta_i + \sum_i \Omega_i(\vec{r}_i) + \sum_i U_i(\vec{r}_i) \right\} \psi = E \psi. \quad (1.19)$$

Поскольку теперь задача будет решаться для  $i$ -того электрона, то можно записать, что

$$\left( \sum_i \hat{H}_i \right) \psi = E \psi, \quad (1.20)$$

где

$$\hat{H}_i = -\hbar^2/2m_0)\Delta_i + \Omega_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i). \quad (1.21)$$

Из выражений (1.20) и (1.21) следует, что электроны движутся независимо друг от друга в некотором самосогласованном поле  $\Omega(\vec{r}) + U(\vec{r})$ . Это позволяет рассматривать электроны в кристалле как систему независимых частиц. Из соотношения (1.20) видно, что оператор энергии представляет собой сумму операторов, каждый из которых зависит от координат одной частицы.

В квантовой механике доказывается, что для системы, состоящей из Ферми частиц с полуцелым спином в случае отсутствия взаимодействия между ними, волновая функция приближенно может быть представлена произведением волновых функций отдельных частиц системы, т.е.

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \cdot \psi_3(\vec{r}_3) \cdot \dots \cdot \psi_n(\vec{r}_n) = \prod_i \psi_i(\vec{r}_i). \quad (1.22)$$

Тогда уравнение Шредингера можно записать в виде

$$\left( \sum_i \hat{H}_i \right) \prod_i \psi_i(\vec{r}_i) = E \prod_i \psi_i(\vec{r}_i). \quad (1.23)$$

Обозначим как  $\prod_{i_1} \psi_i(\vec{r}_i)$  – произведение всех волновых функций кроме  $\psi_1$ ; через  $\prod_{i_2} \psi_i(\vec{r}_i)$  – произведение всех волновых функций кроме  $\psi_2$  и т.д.

Тогда

$$\prod_i \psi_i = \left[ \prod_{i_1} \psi_i(\vec{r}_i) \right] \psi_1 = \left[ \prod_{i_2} \psi_i(\vec{r}_i) \right] \hat{H}_{i_1} \psi_1 = \dots = \left[ \prod_{i_n} \psi_i(\vec{r}_i) \right] \psi_n. \quad (1.24)$$



Учитывая, что оператор  $\hat{H}_i$  действует только на функцию с соответствующим индексом  $\psi_i$ , уравнение (1.23) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} & [\prod_{i_1} \psi_i(\vec{r}_i)] \hat{H}_1 \psi_1 + [\prod_{i_2} \psi_i(\vec{r}_i)] \hat{H}_2 \psi_2 + \dots + \\ & [\prod_{i_n} \psi_i(\vec{r}_i)] \hat{H}_n \psi_n = E \prod_i \psi_i(\vec{r}_i). \end{aligned} \quad (1.25)$$

Разделим обе части уравнения (1.25) на  $\prod_i \psi_i(\vec{r}_i)$  и учтем, что полная энергия системы не взаимодействующих между собой частиц равна сумме их энергий. Тогда

$$\frac{1}{\psi_1} \hat{H}_1 \psi_1 + \frac{1}{\psi_2} \hat{H}_2 \psi_2 + \dots + \frac{1}{\psi_n} \hat{H}_n \psi_n = E_1 + E_2 + \dots + E_n. \quad (1.26)$$

Уравнение (1.26) представляет суперпозицию одноэлектронных уравнений, каждое из которых зависит от координаты одного электрона.

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 \psi_1 &= E_1 \psi_1 \\ \hat{H}_2 \psi_2 &= E_2 \psi_2 \\ &\dots\dots\dots \\ \hat{H}_n \psi_n &= E_n \psi_n, \end{aligned} \quad (1.27)$$

или в общем случае  $\hat{H} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$ , где

$$\hat{H} = (-\hbar^2/2m_0)\Delta + \Omega(r) + U(\vec{r}). \quad (1.28)$$

Обозначим сумму потенциальных энергий как  $V(\vec{r})$ , т.е.

$$V(\vec{r}) = \Omega(r) + U(\vec{r}). \quad (1.29)$$

– это потенциальная энергия системы в поле всех электронов и ядер. Таким образом, после всех приближений и преобразований уравнение Шредингера для электронов в кристалле сводится к виду:

$$[(-\hbar^2/2m_0)\Delta + V(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}). \quad (1.30)$$

Подводя итог выше изложенному, приходим к выводу, что введение самосогласованного потенциала позволило решить задачу о нахождении энергии системы взаимодействующих между собой частиц свести к решению задачи для одной частицы.

Существуют различные способы рационального выбора вида функции  $V(\vec{r})$ . Наиболее часто для этой цели используют состояния электрона, находящегося в потенциальном поле всех ионов решетки, заряд которых в сред-

нем скомпенсирован зарядом валентных электронов. Иными словами,  $V(\vec{r})$  есть полный потенциал кристалла, обладающий трехмерной периодичностью решетки. Схематично зависимость  $V(\vec{r})$  в одномерном случае показана на рис. 1.4.

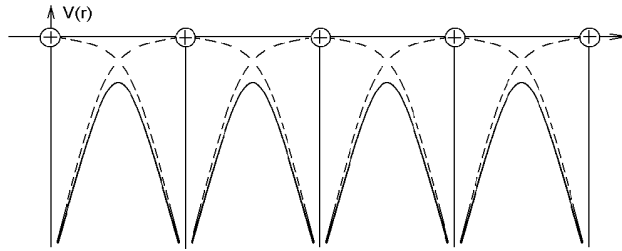


Рис. 1.4. Схематическое изображение периодического потенциала одномерной решетки. Сплошная кривая – потенциал решетки  $V(r)$ ; пунктирная – атомный потенциал  $U_a(r)$

#### 1.4. Функция Блоха

Чтобы, используя уравнение Шредингера, определить значения энергии электрона в кристалле, необходимо правильно выбрать вид функций  $\psi(\vec{r})$  и  $V(\vec{r})$ . Ранее отмечалось, что энергия электрона в изолированном атоме описывается соотношением (1.3), и зависимость  $U_a(\vec{r})$  в трехмерном пространстве показана на рис. 1.2. Самый верхний уровень, заполненный электронами, называется валентным, т.е. на нем находятся валентные электроны. Каждому значению энергии  $E$  соответствует своя определенная волновая функция  $\psi_a(\vec{r})$ . Таким образом, зависимость  $U_a(\vec{r})$  определяет поведение  $\psi_a(\vec{r})$ .

Если расстояние между атомами велико, то их волновые функции не перекрываются, и в каждой точке  $\vec{r}$  зависимость  $U_a(\vec{r})$  определяется только потенциальной энергией электрона в изолированном атоме. В кристалле атомы расположены близко друг к другу, и волновые функции соседних атомов сильно перекрываются. Причем перекрытие волновых функций происходит не только для двух ближайших соседей, но и для волновых функций более удаленных атомов на несколько расстояний  $R$  по отношению к фиксированному, где  $R$  расстояние между ядрами атомов.

Из рис. 1.4 видно, что  $V(\vec{r})$  – периодическая функция, повторяющая период кристаллической решетки. Блох показал, что если электрон движется в периодическом потенциальном поле, то его волновая функция может быть представлена выражением:

$$\psi(\vec{r}) = U_{\kappa}(\vec{r}) \exp\{i(\vec{\kappa}, \vec{r})\}, \quad (1.31)$$

где  $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ ,  $\lambda$  – длина волны электрона,  $U_k(\vec{r})$  – периодическая функция, повторяющая период кристаллической решетки. Выражение (1.31) называется функцией Блоха.

### 1.5. Решение уравнения Шредингера методом Кронига-Пени

Существует несколько способов решения уравнения Шредингера. Все они не дают точного количественного описания поведения электрона в кристалле, но достаточно правильно иллюстрируют общие закономерности этого поведения. Рассмотрим решение уравнения Шредингера методом Кронига-Пени с волновой функцией Блоха. В данном методе используются следующие приближения:

1. Решается одномерная задача, т.е. рассматривается движение электрона только в одном направлении, например, в направлении  $-x$ . Такой подход к решению задачи возможен в том случае, если считать, что движение электрона во всех направлениях одинаково. Тогда уравнение Шредингера и выражение (1.31) запишутся в следующем виде

$$(-\hbar^2/2m_0)\frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x), \quad (1.32)$$

$$\psi(x) = U(x)\exp(ik_x x), \quad (1.33)$$

где  $k_x$  – проекция волнового вектора на ось  $x$ .

1. Сложная форма потенциального барьера (рис. 1.4) заменяется на прямоугольную, так как  $V(x)$  – быстро спадающая функция с координатой  $x$ .

2. Для упрощения задачи соответствующим выбором координат перенесем  $V(x)$  на ось положительных значений энергии.

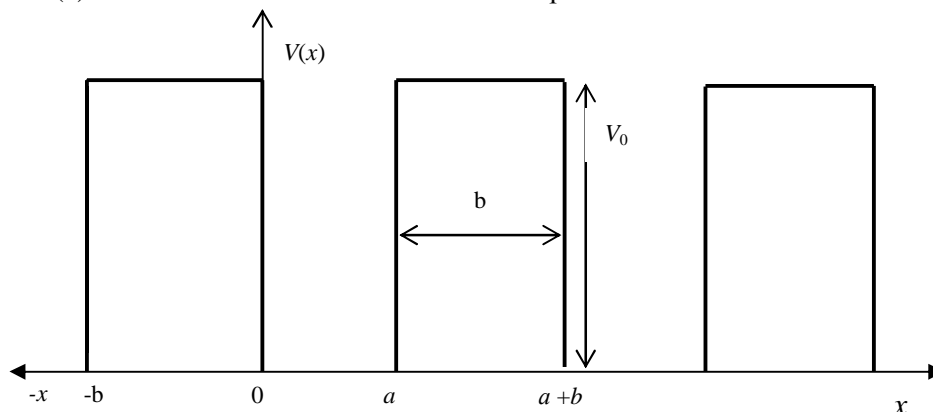


Рис. 1.5. Модель потенциального барьера, используемая в методе Кронига-Пени

С учетом выше сделанных упрощений зависимость потенциальной энергии электрона от координаты имеет вид, показанный на рис. 1.5.

На рис. 1.5 приняты следующие обозначения:  $a$  – ширина потенциальной ямы;  $b$  – ширина потенциального барьера;  $(a + b)$  – период кристаллической

решетки. В формуле (1.33)  $U(x)$  – периодическая функция с периодом равным периоду решетки:

$$U(x) = U(x + a + b). \quad (1.34)$$

Перенесем в уравнении (1.32) произведение  $E \psi(x)$  в левую часть и разделим на множитель  $(-\hbar^2/2m_0)$ . Тогда получим

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + (2m_0/\hbar^2)[E - V(x)]\psi(x) = 0. \quad (1.35)$$

Получили однородное уравнение второго порядка. Вторая производная от волновой функции с использованием уравнения (1.33) имеет вид:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{d^2U}{dx^2} \exp(ik_x x) + 2ik_x \frac{dU}{dx} \exp(ik_x x) - k_x^2 U(x) \exp(ik_x x). \quad (1.36)$$

После подстановки уравнения (1.36) в (1.35) и сокращения последнего на множитель  $\exp(ik_x x)$  получим:

$$\frac{d^2U}{dx^2} + 2ik_x \frac{dU}{dx} + \{2m_0/\hbar^2[E - V(x)] - k_x^2\}U(x) = 0. \quad (1.37)$$

Решение уравнения (1.37) зависит от вида функции  $V(x)$ . Рассмотрим два случая:

1. Электрон находится в потенциальной яме ( $0 \leq x \leq a$ ). В этом случае  $V(x) = 0$ . Обозначим  $U(x) = U_1(x)$  для выбранного интервала значений  $x$ . Уравнение Шредингера для этого случая принимает вид:

$$\frac{d^2U_1}{dx^2} + 2ik_x \frac{dU_1}{dx} + [(2m_0/\hbar^2)E - k_x^2]U_1(x) = 0. \quad (1.38)$$

Решение однородного дифференциального уравнения запишется в виде

$$U_1(x) = A \exp(y_1 x) + B \exp(y_2 x), \quad (1.39)$$

где  $y_1$  и  $y_2$  – корни характеристического уравнения

$$y^2 + 2ik_x y + [2m_0/\hbar^2 E - k_x^2] = 0. \quad (1.40)$$

Корни характеристического уравнения:

$$y_{1,2} = -ik_x \pm [- (2m_0/\hbar^2)E]^{1/2}. \quad (1.41)$$

Обозначим

$$(2m_0/\hbar^2)E = \alpha^2. \quad (1.42)$$

Тогда  $y_1 = i(\alpha - k_x)$ ;  $y_2 = -i(\alpha + k_x)$  и

$$U_1(x) = A \exp[i(\alpha - k_x)x] + B \exp[-i(\alpha + k_x)x]. \quad (1.43)$$

Получили выражение для  $U(x)$ , когда электрон находится в потенциальной яме.

2. Электрон в потенциальном барьере ( $a \leq x \leq a + b$ ).

Обозначим  $U(x) = U_2(x)$  для выбранного интервала значений  $x$ . Уравнение Шредингера для этого случая принимает вид:

$$\frac{d^2 U_2}{dx^2} + 2ik_x \frac{dU_2}{dx} + \{2m_0/\hbar^2[E - V_0] - k_x^2\} U_2(x) = 0. \quad (1.44)$$

Решение этого уравнения запишется как

$$U_2(x) = C \exp(\gamma_1 x) + D \exp(\gamma_2 x), \quad (1.45)$$

где  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  – корни характеристического уравнения:

$$\gamma_{1,2} = -ik_x \pm [(2m_0/\hbar^2)(V_0 - E)]^{1/2} \quad (1.46)$$

Обозначим

$$[(2m_0/\hbar^2)(V_0 - E)] = \beta^2. \quad (1.47)$$

Тогда  $\gamma_1 = (\beta - ik_x)$ ,  $\gamma_2 = -(\beta + ik_x)$ , и

$$U_2(x) = C \exp[(\beta - ik_x)x] + D \exp[-(\beta + ik_x)x]. \quad (1.48)$$

Чтобы найти константы  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$ , воспользуемся следующими условиями:

1. Функция  $U(x)$  – непрерывна во всех точках. Последнее означает, что в точках  $x = 0$ ,  $x = a$ ,  $x = -b$  функции  $U_1(x)$  и  $U_2(x)$  имеют одинаковые значения:  $U_1(0)$  и  $U_2(0)$ .

2. Функция  $U(x)$  должна иметь непрерывную первую производную в этих точках:  $\frac{dU_1}{dx} \Big|_{x=0} = \frac{dU_2}{dx} \Big|_{x=0}$

3. Функция  $U(x)$  – периодическая функция с периодом равным периоду решетки  $(a + b)$ , т.е.  $U_1(a) = U_2(-b)$ .

4. Производные  $\frac{dU_1}{dx}$ ,  $\frac{dU_2}{dx}$  – периодические функции с периодом равным постоянной решетки, т.е.  $\frac{dU_1}{dx} \Big|_{x=a} = \frac{dU_2}{dx} \Big|_{x=-b}$ .

Согласно условию (1)

$$A + B = C + D, \text{ и } A + B - C - D = 0. \quad (1.49)$$

Из условия (2)

$$\frac{dU_1}{dx} = Ai(\alpha - k_x) - Bi(\alpha + k_x); \quad \frac{dU_2}{dx} = C(\beta - ik_x) - D(\beta + ik_x);$$

получим второе уравнение

$$Ai(\alpha - k_x) - Bi(\alpha + k_x); -C(\beta - ik_x) + D(\beta + ik_x) = 0. \quad (1.50)$$

Из условия (3) найдем

$$A \cdot \exp[i(\alpha - k_x)a] + B \cdot \exp[-i(\alpha + k_x)a] - C \cdot \exp[-(\beta - ik_x)b] - D \cdot \exp[(\beta + ik_x)b] = 0, \quad (1.51)$$

а из условия (4)

$$Ai(\alpha - k_x) \cdot \exp[i(\alpha - k_x)a] - Bi(\alpha + k_x) \exp[-i(\alpha + k_x)a] - C(\beta - ik_x) \exp[-(\beta - ik_x)b] + D(\beta + ik_x) \exp[(\beta + ik_x)b] = 0. \quad (1.52)$$

Уравнения (1.49) – (1.52) представляют систему однородных уравнений относительно неизвестных  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$ . Система однородных уравнений будет иметь решение, если определитель системы равен нулю. Составим определитель для данной системы и приравняем его нулю.

$$\text{Det} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ i(\alpha - k_x) & i(\alpha + k_x) & -(\beta - ik_x) & (\beta + ik_x) \\ \exp[i(\alpha - k_x)a] \cdot \exp[-i(\alpha + k_x)a] & -\exp[-(\beta - ik_x)b] & -\exp[(\beta + ik_x)b] & \\ i(\alpha - k_x) \cdot e^{i(\alpha - k_x)a} & -i(\alpha + k_x) e^{-i(\alpha + k_x)a} & -(\beta - ik_x) e^{-(\beta - ik_x)b} & +(\beta + ik_x) e^{(\beta + ik_x)b} \end{vmatrix}$$

$$\text{Det} = 8 i \alpha \beta \exp[ik_x(b - a)] [\cos k_x(a + b) - \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \text{sh}\beta \cdot \text{sin}\alpha a - \text{ch}\beta \cdot \text{cos}\alpha a] = 0. \quad (1.53)$$

Чтобы  $\text{Det} = 0$ , необходимо потребовать

$$[\cos k_x(a + b) - \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \text{sh}\beta \cdot \text{sin}\alpha a - \text{ch}\beta \cdot \text{cos}\alpha a] = 0,$$

или

$$\text{ch}\beta \cdot \text{cos}\alpha a + \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \text{sh}\beta \cdot \text{sin}\alpha a = \cos[k_x(a + b)]. \quad (1.54)$$

Уравнение (1.54) определяет условие, при котором существуют ненулевые значения постоянных  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$ . Последнее означает, что при этом условии существуют ненулевые значения функций  $U(x)$  и  $\psi(x)$ .

Так как  $\alpha$  и  $\beta$  зависят от энергии, то задавая различные значения волнового вектора  $k$ , можно получить энергетический спектр электронов в кристалле. Однако решение трансцендентного уравнения (1.54) затруднительно. Рассмотрим это уравнение в предельном случае. Будем уменьшать ширину барьера  $b$ , одновременно увеличивая его высоту  $V_0$  так, чтобы произведение  $b V_0$  оставалось постоянной величиной. Обозначим это постоянное значение как  $b V_0 = \hbar^2 P / (a m_0)$  или  $P = b V_0 \cdot (a m_0) / \hbar^2$ , где  $1/P$  определяет прозрачность потенциального барьера. Потребовав  $b V_0 = \text{const.}$ , мы тем самым сохраняем эффективность потенциального барьера по отношению к проходящему через него электрону. С учетом соотношения (1.47)

$$P = \lim_{\beta \rightarrow \infty, \beta \rightarrow 0} \left( \frac{\beta^2 ab}{2} \right) = \lim_{\beta \rightarrow \infty, \beta \rightarrow 0} (\beta b) \cdot \lim_{\beta \rightarrow \infty} \left( \frac{\beta a}{2} \right).$$

Так как  $\frac{\beta a}{2}$  стремится к бесконечности при  $\beta \rightarrow \infty$ , то, чтобы  $P$  оставалась постоянной величиной, необходимо, чтобы  $\lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{\beta b}{2} = 0$ , т.е.  $\beta \cdot b = 0$ .

При этом условии в уравнении (1.54)  $\lim_{\beta b \rightarrow 0} \left| \lim_{b \rightarrow 0} chb\beta \right| \rightarrow 1$ , и  $\lim_{\beta b \rightarrow 0} \left| \lim_{b \rightarrow 0} shb\beta/b\beta \right| \rightarrow 1$ . Если теперь перейти к пределам в правой и левой частях уравнения (1.54) при условиях  $\beta \cdot b \rightarrow 0$ ,  $b \rightarrow 0$ , то в итоге получим:

$$\cos \alpha a + (P \sin \alpha a)/\alpha a = \cos(k_x a). \quad (1.55)$$

Полученное уравнение (1.55) в неявном виде является дисперсионным уравнением, представляющим энергетический спектр электронов в кристалле, так как в левой части уравнения содержатся функции энергии, а в правой – функция волнового вектора. Однако в таком виде из этого уравнения не возможно получить наглядное представление о характере энергетического спектра.

Обозначим  $\alpha a = a(2m_0 E/\hbar^2)^{1/2} = \mu$ , тогда уравнение (1.55) сведется к виду

$$\cos \mu + (P \sin \mu)/\mu = \cos(k_x a). \quad (1.56)$$

Уравнение (1.56) также является трансцендентным уравнением, и получить зависимость  $E$  от  $\vec{k}$  можно только в некоторых частных случаях. Рассмотрим их:

1. *Случай абсолютно свободных электронов* – прозрачность потенциальных барьеров  $(1/P) = \infty$ , т. е.  $P = 0$ .
2. *Случай абсолютно связанных электронов* – прозрачность потенциальных барьеров  $(1/P) = 0$ , т. е.  $P = \infty$ .
3. *Случай сильно связанных электронов* – прозрачность потенциальных барьеров  $(1/P) \ll 1$ , т. е.  $P \gg 1$ .

Проведем анализ уравнения (1.56) отдельно для каждого случая.

*Случай абсолютно свободных электронов*

Из уравнения (1.56) получим:  $\cos \mu = \cos(k_x a)$  или  $\mu = k_x a$  и учитывая, что  $\mu = a(2m_0 E/\hbar^2)^{1/2}$ , находим

$$E = \hbar^2 k_x^2 / 2m_0. \quad (1.57)$$

Таким образом, получили известную из квантовой механики формулу для энергии свободного электрона. В трехмерном пространстве  $k^2 = (\vec{k} \cdot \vec{k}) = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$  и

$$E = \hbar^2 k^2 / 2m_0. \quad (1.58)$$

Из уравнения (1.58) следует, что энергия электрона  $E$  не зависит от направления волнового вектора. Все электроны, находящиеся на одинаковом расстоянии от начала координат в положительных и отрицательных направлениях будут иметь одну и ту же энергию  $E$ .

Уравнение  $E(\vec{k}) = E(-\vec{k}) = \text{const.}$  определяет изоэнергетическую поверхность в  $\vec{k}$  – пространстве. В квантовой механике при движении квазичастицы (это возбужденная частица – электрон, фонон, экситон и другие) в потенциальном поле ей приписывают физическую величину, называемую *квазиим-*

нульс  $\vec{p} = \hbar \cdot \vec{k}$  по аналогии с классической механикой. В пространстве квази-импульсов

$$E = p^2/2m_0, \quad (1.59)$$

и условие изоэнергетической поверхности определяется выражением  $E(\vec{p}) = E(-\vec{p}) = const.$

### 1.6. Условие периодичности Кармана – Борна

Уравнение (1.58) описывает только зависимость энергии свободного электрона от волнового вектора, но не определяет характер спектра. Учтем, что в периодическом поле кристалла волновая функция электрона тоже оказывается периодической.

Рассмотрим кристалл с кубической решеткой, длина ребер которого  $L_x, L_y, L_z$ , межатомное расстояние равно  $a$ . Обозначим  $N_x$  – число атомов в кристалле вдоль направления  $x$ ;  $N_y$  – число атомов в кристалле вдоль направления  $y$  и  $N_z$  – в направлении  $z$ . Тогда  $L_x = a \cdot N_x$ ;  $L_y = a \cdot N_y$ ;  $L_z = a \cdot N_z$ . Потребуем, чтобы функция  $\psi(\vec{r})$  была периодичной с периодом  $L$ .

$$\Psi(x, y, z) = \Psi(x + L_x, y, z) = \Psi(x, y + L_y, z) = \Psi(x, y, z + L_z). \quad (1.60)$$

или  $\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{L})$ , где  $\vec{L}$  – вектор трансляции. Это условие называется условием периодичности Кармана-Борна. Оно необходимо при рассмотрении уравнения Шредингера для ограниченного кристалла. Согласно условию Кармана-Борна волновая функция должна иметь одинаковые значения на противоположных гранях кубического кристалла. Применим условие Кармана-Борна к волновой функции Блоха:

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) &= U_{\kappa}(\vec{r}) \exp\{i(\vec{\kappa}, \vec{r})\} = U_{\kappa}(\vec{r} + \vec{L}) \cdot \exp\{i[\vec{\kappa}(\vec{r} + \vec{L})]\} = \\ &= U_{\kappa}(\vec{r} + \vec{L}) \cdot \exp\{i(\vec{\kappa}, \vec{r})\} \cdot \exp\{i(\vec{\kappa}, \vec{L})\}. \end{aligned} \quad (1.61)$$

В формуле (1.61)  $U_{\kappa}(\vec{r})$  – периодическая функция с периодом равным постоянной решетки, поэтому, чтобы выполнялось уравнение (1.61), нужно, чтобы  $\exp[i(\vec{\kappa}, \vec{L})] = 1$  или

$$\exp[i(\vec{\kappa}, \vec{L})] = \exp[i(k_x \cdot L_x)] \cdot \exp[i(k_y \cdot L_y)] \cdot \exp[i(k_z \cdot L_z)] = 1. \quad (1.62)$$

Иными словами, каждый сомножитель в формуле (1.62) должен равняться единице.

Согласно формуле Эйлера

$$\exp[i(k \cdot L)] = i \sin(k \cdot L) + \cos(k \cdot L) = 1.$$

Последнее условие выполняется, если  $(k \cdot L) = 2\pi j$ , где  $j$  – произвольные целые числа:  $j = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \pm \dots$ . С учетом выше сказанного уравнение (1.61) справедливо, если  $k_x \cdot L_x = 2\pi j_1$ ;  $k_y \cdot L_y = 2\pi j_2$ ;  $k_z \cdot L_z = 2\pi j_3$ , т.е.  $k = 2\pi j/L$ . Таким об-



разом, компоненты волнового вектора изменяются не непрерывно, а принимают дискретные значения.

Подставим выражение  $k = 2\pi j/L$  в формулу (1.58)

$$E = 2\pi^2 \hbar^2 j^2 / 2m_0 L^2. \quad (1.63)$$

Из выражения (1.63) следует, что энергия абсолютно свободных электронов дискретна, но так как энергетический зазор между двумя ближайшими уровнями мал, то спектр называется квазинепрерывным. Поскольку  $k$  принимает дискретные значения, то волновая функция также оказывается дискретной.

$$\Psi(x, y, z) = A \cdot \exp[(i2\pi/L)(j_1x + j_2y + j_3z)], \quad (1.64)$$

где:  $A$  – некоторая постоянная.

При разных значениях  $j_1, j_2, j_3$  можно получить одинаковые значения  $E$ , но волновые функции при этом будут разные. Зависимость  $E$  от  $j$  изображается параболой. (рис. 1.6, кривая 1).

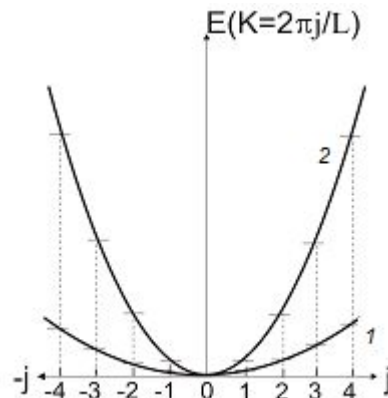


Рис. 1.6. Зависимость энергии электрона от волнового вектора:

1 – абсолютно свободные электроны;

2 – абсолютно связанные электроны

### 1.7. Абсолютно связанные электроны

В случае абсолютно связанных электронов прозрачность потенциального барьера  $(1/P) = 0$ , т. е.  $P = \infty$  и уравнение (1.56) принимает вид

$$\cos \mu / P + \sin \mu / \mu = \cos(k_x a) / P. \quad (1.65)$$

При  $P = \infty$  отношение  $(\sin \mu / \mu) \rightarrow 0$ . Так как  $\mu$  – конечная величина, то это возможно только в том случае, если  $\mu = \pi j$ , где  $j = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \pm \dots$  – целые числа. Тогда с учетом выражения  $aa = a(2m_0 E / \hbar^2)^{1/2} = \mu$ , находим, что

$$E = \pi^2 \hbar^2 j^2 / 2m_0 a^2. \quad (1.66)$$

Таким образом, для абсолютно связанных электронов энергия квантована, т.е. принимает дискретные значения.

Сопоставляя выражения для энергии в случае абсолютно свободных и связанных электронов, приходим к выводу, что в обоих случаях:

1 – значения энергии дискретны;

2– с изменением  $j$  энергия изменяется по параболическому закону.

Однако, в силу того, что  $L \gg a$ , раствор параболы в случае абсолютно связанных электронов будет значительно уже (рис. 1.6, кривая 2). В результате энергетический зазор между двумя соседними уровнями для свободных электронов будет значительно меньше, чем для абсолютно связанных электронов. Спектр абсолютно связанных электронов напоминает спектр электронов в изолированном атоме.

### 1.8. Сильно связанные электроны

В случае сильно связанных электронов  $(1/P) \ll 1$ , т. е.  $P \gg 1$ . Рассмотрим уравнение (1.56) при этих условиях. В разделе 1.7 показано, что при  $P \rightarrow \infty$   $\mu$  равно целому числу  $\pi$ . Предположим, что при  $P \gg 1$  значения  $\mu$  будут мало отличаться от ранее полученных. Будем искать решение уравнения (1.56) для случая сильно связанных электронов в виде

$$\mu = n\pi + \Delta \mu, \quad (1.67)$$

где:  $\Delta \mu$  – пока неизвестная величина, а  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Подставим соотношение (1.67) в уравнение (1.56), тогда

$$\cos(n\pi + \Delta \mu) + [P \sin(n\pi + \Delta \mu)] / (n\pi + \Delta \mu) = \cos(k_x a). \quad (1.68)$$

В уравнении (1.68)

$$\cos(n\pi + \Delta \mu) = \cos(n\pi) \cdot \cos(\Delta \mu) - \sin(n\pi) \cdot \sin(\Delta \mu) \approx (-1)^n,$$

$$\sin(n\pi + \Delta \mu) = \sin(n\pi) \cdot \cos(\Delta \mu) + \cos(n\pi) \cdot \sin(\Delta \mu) \approx \Delta \mu (-1)^n.$$

Подставим эти выражения в уравнение (1.68) и найдем, что

$$(-1)^n + [(-1)^n \Delta \mu P] / n\pi = \cos(k_x a).$$

Тогда

$$\Delta \mu = \frac{n\pi}{P(-1)^n} [\cos(k_x a) - (-1)^n] = \frac{n\pi}{P} [(-1)^n \cos(k_x a) - 1] \quad (1.69)$$

Подставим  $\Delta \mu$  в формулу (1.67) и получим

$$\mu = n\pi \left[ 1 + \frac{(-1)^n}{P} \cos(k_x a) - 1/P \right]. \quad (1.70)$$

Учтем, что  $\mu = a a = a(2m_0 E / \hbar^2)^{1/2}$  или  $\mu^2 = a^2 (2m_0 E / \hbar^2)$ . С учетом зависимости энергии от волнового вектора найдем

$$E_n(k_x) = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2m_0 a^2} \left[ 1 + \frac{(-1)^n}{P} \cos(k_x a) - 1/P \right]^2. \quad (1.71)$$

Поскольку  $(1/P) \ll 1$ , учтем, что члены, содержащие множитель  $1/P^2$  в уравнении (1.71), оказываются второго порядка малости, и зависимость  $E_n(k_x)$  принимает вид:

$$E_n(k_x) = A_n + (-1)^n B_n \cos(k_x a), \quad (1.72)$$

где

$$A_n = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2m_0 a^2}; \quad (1.73)$$

$$B_n = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{m_0 a^2 P}. \quad (1.74)$$

Из уравнения (1.72) следует, что энергия электронов в кристалле имеет периодическую зависимость от волнового вектора. Используя условие периодичности Кармана-Борна, мы показали, что волновой вектор принимает дискретные значения

$$k = 2\pi j/L, \quad (1.75)$$

где:  $L$  – длина ребра кристалла,  $j = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ . Подставим выражение для  $k$  в формулу (1.72)

$$E_n(k_x) = A_n + (-1)^n B_n \cos(2\pi a j/L) \quad (1.76)$$

и проведем анализ полученного выражения. Пусть  $n = 1$ , будем задавать такие значения  $j$ , при которых функция  $\cos(2\pi a j/L)$  принимает экстремальные значения:

$$\begin{aligned} j = 0, & \quad E_1(0) = A_1 - B_1; \\ j = L/2 a, & \quad E_1(L/2 a) = A_1 + B_1 \\ j = 2L/2 a, & \quad E_1(2L/2 a) = A_1 - B_1 \\ j = 3L/2 a, & \quad E_1(3L/2 a) = A_1 + B_1 \end{aligned}$$

и т. д.

Все значения энергии электронов при  $n = 1$  оказываются в интервале от минимального значения  $(A_1 - B_1)$  до максимального –  $(A_1 + B_1)$ . Аналогичные значения энергии получим, если задавать отрицательные значения  $j$ .

При  $n = 2$  получим

$$\begin{aligned} j = 0, & \quad E_2(0) = A_2 - B_2; \\ j = L/2 a, & \quad E_2(L/2 a) = A_2 + B_2 \\ j = 2L/2 a, & \quad E_2(2L/2 a) = A_2 - B_2 \\ j = 3L/2 a, & \quad E_2(3L/2 a) = A_2 + B_2 \end{aligned}$$

и т. д.

При  $n = 3$  получим

$$\begin{aligned} j = 0, & \quad E_3(0) = A_3 - B_3; \\ j = L/2 a, & \quad E_3(L/2 a) = A_3 + B_3 \\ j = 2L/2 a, & \quad E_3(2L/2 a) = A_3 - B_3 \\ j = 3L/2 a, & \quad E_3(3L/2 a) = A_3 + B_3 \end{aligned}$$

и т. д.

Графическое изображение проведенных расчетов показано на рис. 1.7.

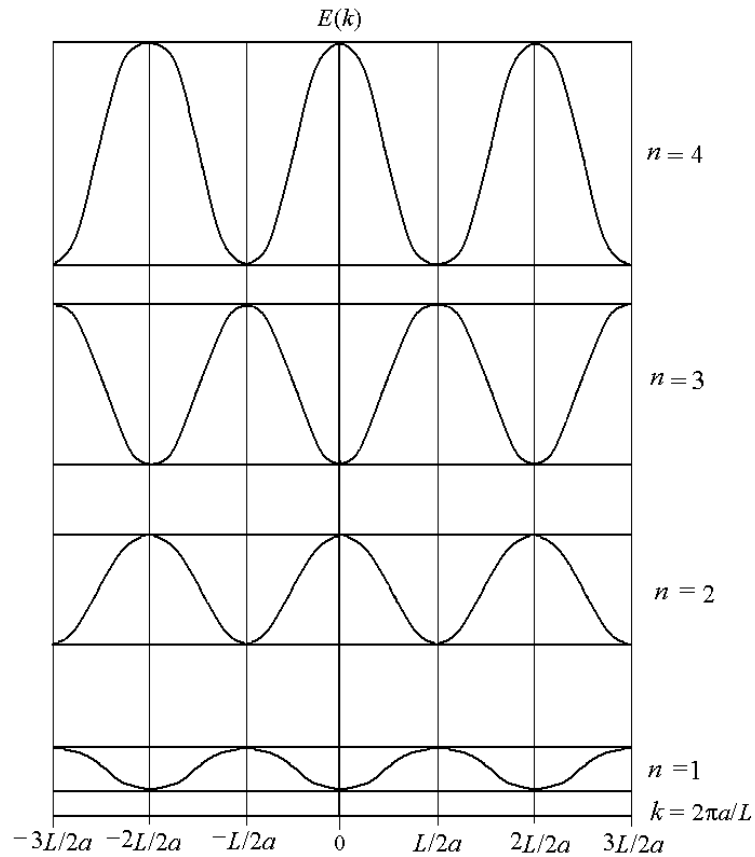


Рис. 1.7. Энергетический спектр электронов в кристалле

### 1.9. Зоны разрешенных значений энергии в кристаллах

Из проведенного анализа и рис. 1.7 следует:

1. В отличие от изолированного атома энергетические уровни в кристалле в случае сильно связанных электронов оказываются расщепленными в зону. Иными словами энергетический спектр электронов в кристалле имеет зонный характер и представляет последовательное чередование разрешенных и запрещенных зон.

2. В каждой разрешенной зоне энергия электронов зависит от волнового вектора по закону  $\cos(ka)$ .

3. В разрешенных зонах каждому значению  $E$  соответствуют два значения волнового вектора,  $E(+k) = E(-k)$ , т.е. одному значению  $E$  соответствуют две волновые функции. Это двух кратное квантово механическое вырождение.

4. Внутри каждой разрешенной зоны энергетический спектр электрона дискретен, но энергетическое расстояние между двумя ближайшими уровнями оказывается небольшим.

Ширина разрешенной зоны определяется разностью максимальной и минимальной энергий, т.е.

$$E_{n \max} - E_{n \min} = A_n + B_n - (A_n - B_n) = 2 B_n = 2 \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{m_0 a^2 P}. \quad (1.77)$$

Таким образом, ширина разрешенной зоны увеличивается с повышением  $n$  – номера разрешенной зоны. Наибольшую ширину зоны разрешенных состояний имеют валентные электроны, т.е. валентная зона оказывается самой широкой.

Кроме номера ширина разрешенной зоны определяется прозрачностью барьера  $1/P$ . Чем больше  $P$ , тем уже ширина зоны (формула (1.77)). В случае абсолютно связанных электронов  $P \rightarrow \infty$ , и ширина зоны стремится к нулю. Зоны вырождаются в энергетические уровни.

Подводя итог вышесказанному, приходим к заключению:

1. При объединении атомов в кристалл дискретные энергетические уровни отдельных атомов расщепляются в зоны (рис. 1.8).
2. Зоны разрешенных значений энергии электронов разделены зонами запрещенных энергий
3. В пределах каждой разрешенной зоны электроны обладают дискретными значениями энергии.

Зависимость энергии электрона в кристалле как функция межатомного расстояния имеет сложный вид. Это связано с тем, что расщепление дискретных уровней изолированных атомов в зону определяется сложной зависимостью  $P$  от межатомного расстояния и  $E$ . Однако из проведенного анализа следует, что с повышением энергии снижается ширина запрещенной зоны из-за сильного расщепления выше лежащих уровней. При достаточно сильном расщеплении выше лежащих уровней выше и ниже лежащие разрешенные зоны могут перекрываться и ширина запрещенной зоны  $E_g$  становится равной нулю.

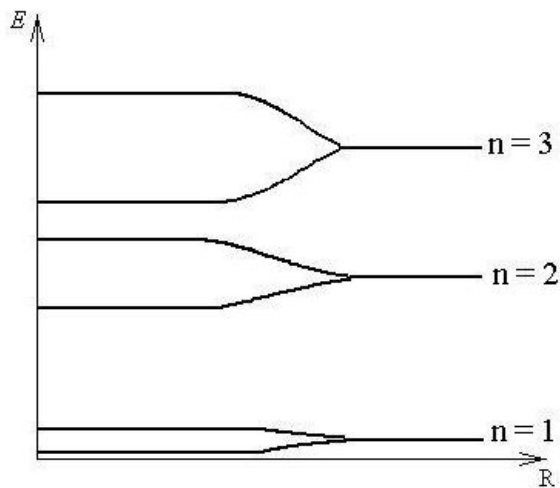


Рис. 1.8. Энергетический спектр электронов в зависимости от расстояния между атомами

## 1.10. Число энергетических состояний в зоне разрешенных энергий

Чтобы получить все возможные энергетические состояния в разрешенной зоне с учетом вырождения, необходимо менять значения  $j$  от  $-L_x/2a$  до  $+L_x/2a$ , т.е. в одномерном случае получим  $L_x/a$ . В кубическом кристалле полное число энергетических состояний будет  $(L_x/a) \cdot (L_y/a) \cdot (L_z/a) = (L/a)^3$  или  $V/V_a$ ,  $V = L_x \cdot L_y \cdot L_z$  – объем кристалла,  $V_a = a^3$  – объем элементарной ячейки. Отношение  $V/V_a$  определяет число элементарных ячеек в кристалле. Так как  $L_x = aN_x$ ,  $L_y = aN_y$ ,  $L_z = aN_z$ , то  $V = aN_x \cdot aN_y \cdot aN_z$ ,  $V = a^3 \cdot N$ , где  $N$  – полное число атомов в кристалле. Тогда  $V/V_a = N$ , т.е. число элементарных ячеек в кристалле равняется числу атомов нем. Таким образом, в кристалле будет  $N$  энергетических состояний по числу элементарных ячеек. Согласно принципу Паули на них можно разместить  $2N$  электронов.

Оценим, сколько энергетических состояний может находиться в разрешенной зоне кристалла с объемом  $1 \text{ см}^3$ . Пусть постоянная решетки  $a = 4 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ .

$N = 1/64 \cdot 10^{-24} = 1,5 \cdot 10^{22} \text{ ат./см}^3$ , максимальное количество электронов будет  $3 \cdot 10^{22}$ . Оценим среднее расстояние между соседними энергетическими уровнями в разрешенной зоне, например, шириной  $1,5 \text{ эВ}$ . Среднее расстояние между соседними уровнями будет  $1 \cdot 10^{-22} \text{ эВ}$ .

Тепловая энергия электронов  $E_T = 3/2 KT$  ( $K = 8,65 \cdot 10^{-5} \text{ эВ/К.}$ ) и при  $T = 4 \text{ К}$  составляет  $5 \cdot 10^{-4} \text{ эВ}$ . Таким образом, можно считать, что энергетические уровни в разрешенной зоне расположены непрерывно, т.е. даже при очень низкой температуре тепловая энергия электронов оказывается достаточной для преодоления энергетического интервала между двумя ближайшими уровнями. Отсюда следует:

1. В результате теплового возбуждения электроны могут переходить на более высокие энергетические уровни, если на этих уровнях нет электронов. При наложении электрического поля возникнет направленное движение электронов, т.е. будет протекать электрический ток.

2. Если в зоне нет ни одного электрона, то при наложении электрического поля эта зона не дает вклад в электропроводность кристалла.

3. Если в зоне все возможные состояния заполнены электронами, то никакие переходы в ней не возможны, и эта зона также не будет давать вклад в электропроводность.

Итак, электроны можно считать электронами проводимости только в том случае, если они находятся в частично заполненной разрешенной зоне. Иными словами, электропроводность кристалла определяется степенью заполнения электронами валентной зоны или ее расстоянием до следующей незаполненной зоны.

Это условие лежит в основе деления веществ на металлы, диэлектрики и полупроводники.

## 1.11. Деление веществ на металлы, диэлектрики и полупроводники

Попытаемся объяснить различную способность материалов проводить электрический ток с точки зрения зонной теории.

### 1. Металлы

В качестве примера выберем натрий. Заряд ядра Na  $ez = 11$ , следовательно, в атоме натрия имеется 11 электронов. Они следующим образом заполняют орбитали:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1.$$

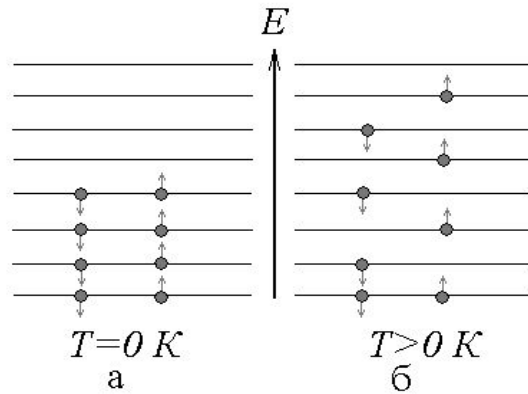


Рис. 1.9. Энергия электрона в разрешенной зоне

Первая и вторая оболочки заполнены полностью, а в третьей оболочке имеется лишь один электрон. При образовании кристалла из  $N$  атомов натрия орбитали расщепляются в зоны. С точки зрения электропроводности наибольший интерес в данном случае представляет  $3s$  орбиталь – валентная. Она расщепляется в зону, в которой будет  $N$  энергетических уровней, на которых можно разместить  $2N$  электронов. Но реально имеется только  $N$  – электронов, которые с учетом принципа Паули занимают  $N/2$  состояний с наименьшей энергией при температуре  $0\text{ K}$  (рис. 1.9а). В результате в разрешенной зоне имеются электроны и имеются свободные энергетические уровни. При  $T > 0\text{ K}$  электроны за счет теплового возбуждения способны переходить на уровни с более высокой энергией (рис. 1.9б). При отсутствии электрического поля они движутся хаотически, и их средняя скорость равна нулю. В электрическом поле электроны приобретут составляющую скорости, направленную против электрического поля. Результирующая скорость электронов будет отличной от нуля, и через кристалл потечет электрический ток. Это типичный механизм электропроводности металлов.

Другим примером образования металлической проводимости может служить проводимость кристаллов Mg. Заряд ядра Mg  $ez = 12$ , двенадцать электронов заполняют орбитали следующим образом:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2.$$

В кристаллах магния зона, состоящая из  $3s$  орбиталей, оказывается полностью заполненной электронами. Казалось бы, что такие кристаллы не должны обладать металлическим типом проводимости. Но элементы II группы таблицы Д.И. Менделеева являются хорошими металлами. Дело в том, что кристаллическая решетка этих элементов построена так, что выше лежащая полностью свободная от электронов зона из  $3p$  орбиталей, перекрывается с зоной, состоящей из  $3s$  орбиталей. Образуется смешанная зона, в которой имеются электроны и энергетические состояния, свободные от электронов (рис.1.10).

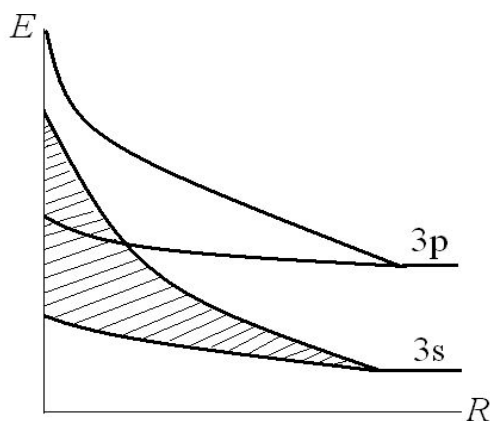


Рис.1.10. Схематичное представление зависимости энергии электрона от расстояния между атомами магния

Выше приведенные примеры объясняют металлический тип проводимости во многих простых веществах и соединениях. Иными словами, чтобы какое-либо вещество обладало металлической проводимостью необходимо, чтобы в разрешенной зоне имелись электроны и энергетические состояния, не заполненные электронами.

## 2. Полупроводники и диэлектрики

Особенности энергетического спектра полупроводниковых и диэлектрических материалов рассмотрим на примере Si. Заряд ядра Si  $eZ = 14$ , четырнадцать электронов заполняют орбитали следующим образом:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2.$$

Третья электронная оболочка в атомах кремния не завершена, в ней имеются 4 валентных электрона, IV-я группа таблицы Д.И. Менделеева. Атомы в таких кристаллах образуют ковалентные связи: каждый атом на связь с соседними отдает по одному электрону и сам получает по одному электрону от четырех соседних атомов. При сближении атомов энергетические зоны, образованные  $3s$ - и  $3p$ -орбиталями, перекрываются. Так как  $3p$ -уровень трехкратно вырожден, то во вновь образованная зона состоит из  $4N$  состояний ( $1N + 4N$ ), в которых можно разместить  $8N$  электронов. Имеющиеся  $4N$  занимают  $2N$  наиболее низкие энергетические уровни, и согласно ранее



проведенным оценкам такой кристалл должен обладать металлическим типом проводимости.

Если бы постоянная решетки кремния равнялась  $r_1$ , то кристаллы обладали бы металлической проводимостью. Однако структура решетки Si такова, что вновь образованная зона при некотором параметре  $r = a$  на две зоны, которые разделены запрещенной зоной  $E_g$ . (рис. 1.11). При образовании кристалла степень вырождения  $3p$ - уровней снижается до двукратного вырождения, а для  $3s$ - уровней повышается, и они становятся также двукратно вырожденными. В итоге вновь имеется  $4N$  энергетических состояний:  $2N$  – в нижней, и  $2N$  в верхней зонах. При температуре 0 К  $4N$  валентных электронов занимают нижнюю разрешенную зону, в верхней разрешенной зоне нет ни одного электрона. Полностью заполненная электронами при температуре 0 К нижняя разрешенная зона называется *валентной зоной*, а верхняя разрешенная зона свободная от электронов – *зоной возбужденных состояний* или *зоной проводимости*. В идеальном кристалле электроны в этой зоне появляются за счет возбуждения. Для этого электроны в валентной зоне должны получить энергию  $E \geq E_g$ . Только электроны в зоне проводимости называются *свободными электронами* и определяют электропроводность кристаллов.

Таким образом, электропроводность неметаллических кристаллов зависит от ширины запрещенной зоны  $E_g$ , разделяющей валентную зону и зону проводимости. Условно к полупроводникам относят материалы с  $E_g \leq 2 - 3$  эВ, а к диэлектрикам - с  $E_g \geq 3$  эВ.

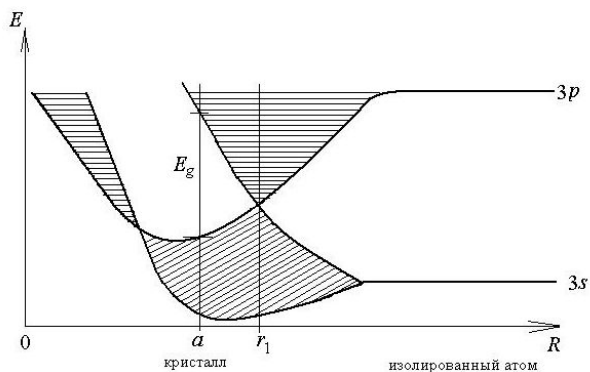


Рис. 1.11. Схематичное представление зависимости энергии электрона от расстояния между атомами кремния

## 1.12. Зоны Бриллюэна

Согласно уравнению (1.72) энергия электронов в разрешенной зоне зависит от волнового вектора по закону  $\cos(ka)$ , т.е. является периодической функцией  $\vec{k}$ . Необходимо знать, в каких пределах нужно задавать значения волнового вектора, чтобы получить полный набор неповторяющихся значений энергии электрона в кристалле. Обычно при рассмотрении энергетического спектра электронов в кристалле вводят понятие о зонах *Бриллюэна*.

Рассмотрим вначале одномерный случай. Из рис. 1.7 следует, что все возможные не повторяющиеся значения энергии электрона можно получить, изменяя значения  $j_x$  в интервале

$$-L_x/2a \leq j_x < +L_x/2a. \quad (1.78)$$

Второе равенство не ставим, потому что  $-L_x/2a$  эквивалентно  $+L_x/2a$ . Из условия Кармана-Борна  $k_x = 2\pi j/L_x$  находим, что  $j_x = k_x L_x/2\pi$  и подставим  $j_x$  в неравенство (1.78):

$$-\pi/a \leq k_x < +\pi/a. \quad (1.79)$$

Таким образом, чтобы получить все возможные значения энергии электрона в кристалле, необходимо задавать значения волнового вектора от  $-\pi/a$  до  $\pi/a$ . В случае трехмерного рассмотрения нужно задавать изменения компонент волнового вектора по каждому из направлений:

$$-\pi/a \leq k_x < +\pi/a; \quad -\pi/a \leq k_y < +\pi/a; \quad -\pi/a \leq k_z < +\pi/a.$$

Для простой кубической решетки все возможные энергетические состояния электрона будут заключены в кубе с ребром  $2\pi/a$  (рис. 1.12). Это первая или основная зона Бриллюэна. Таким образом, *первой или основной зоной Бриллюэна называется наименьший по объему многогранник, построенный вокруг начала координат и содержащий все возможные состояния электрона.*

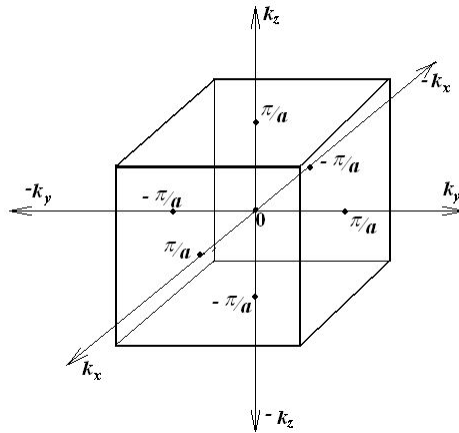


Рис. 1.12. Изображение первой или основной зоны Бриллюэна для простой кубической решетки

Объем первой или основной зоны Бриллюэна  $V_B = \left| \frac{2\pi}{a} \right|^3 = \frac{8\pi^3}{a^3}$ . Определим, сколько различных состояний электрона содержится в этой зоне. Для этого  $V_B$  нужно разделить на объем элементарной ячейки  $V_b = (\vec{b}_1 | \vec{b}_2 | \vec{b}_3) = 8\pi^3/V_a$  в пространстве волновых векторов, где  $V_a = aN_x \cdot aN_y \cdot aN_z = a^3 \cdot N$ , – объем кристалла в прямом пространстве.

Число элементарных ячеек в первой зоне Бриллюэна равно  $N$ . Итак:

1) число элементарных ячеек в первой зоне Бриллюэна равно числу энергетических состояний в разрешенной зоне –  $N$ ;

2) так как электронов в разрешенной зоне будет  $2N$ , то и число электронов в первой зоне Бриллюэна будет также  $2N$ .

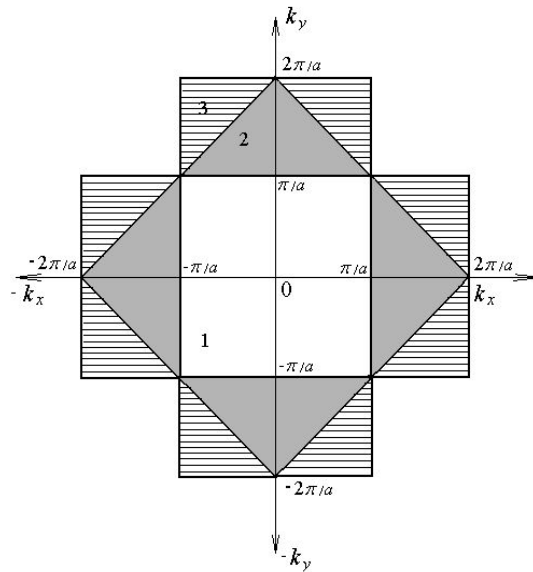


Рис. 1.13. Двумерное изображение 1-ой, 2-ой и 3-ей зон Бриллюэна для простой кубической решетки

Легко показать, что меняя  $j$  в интервалах от  $-2L_x/2a \leq j_x < -L_x/2a$  и  $L_x/2a \leq j_x < 2L_x/2a$ , получим такое же количество электронных состояний. В этом случае волновой вектор изменяется в интервалах от  $-2\pi/a \leq k_x < -\pi/a$  и  $\pi/a \leq k_x < 2\pi/a$ . (1.80)

Тогда говорят, что состояния электрона находятся в пространстве, ограниченными значениями волнового вектора, которые определяются неравенствами (1.80). Это вторая зона Бриллюэна. Все состояния электрона, обнаруженные в первой зоне, будут содержаться во второй зоне и т.д. (рис. 1.13) Задавая другие пределы изменений волнового вектора, мы не получим новых значений энергии электронов. Рассматривая последующие зоны Бриллюэна, находим значения энергии электронов, эквивалентные  $E$  в первой или основной зоне Бриллюэна.

На этом основании при изучении движения электрона в  $k$ - пространстве можно рассматривать его траекторию в пределах первой зоны. Для этого используют понятие *приведенной зоны Бриллюэна*. Суть подхода состоит в следующем. Пусть электрон, движущийся из точки А по траектории 1, доходит до границы первой зоны (точка Б). Далее он должен продолжить движение во второй зоне Бриллюэна. Но значения энергии, эквивалентные во второй зоне, можно найти в первой зоне, если точку Б спроектируем на противоположную границу зоны (точка В) и, не изменяя направления движения, продолжим рассматривать движение электрона в первой зоне Бриллюэна и т.д. (рис 1.14).

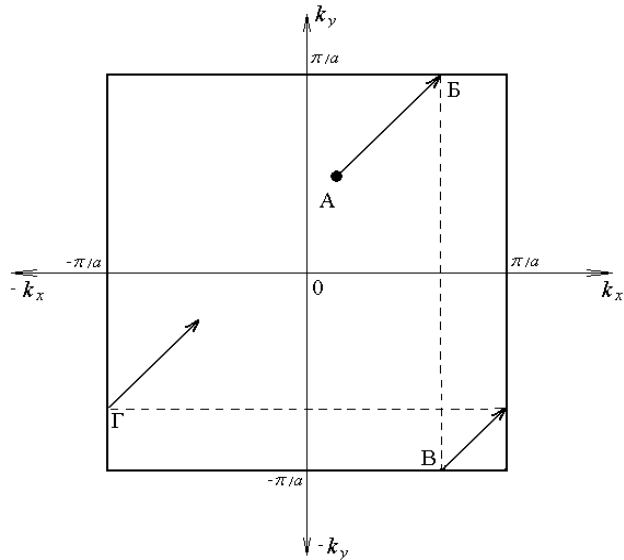


Рис. 1.14. Пример рассмотрения движения электрона в приведенной зоне Бриллюэна

## 2. ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

### 2.1. Понятие эффективной массы

Энергия электрона в кристалле в случае сильной связи описывается уравнением

$$E_n(k) = A_n + (-1)^n B_n \cos(ka). \quad (2.1)$$

Рассмотрим это выражение в окрестности центра зоны Бриллюэна, т.е.  $k = 0$ , где  $E_n(k)$  принимает экстремальные значения. Разложим  $\cos(ka)$  в ряд и ограничимся первыми двумя членами в силу малых значений  $k$ :  $\cos(ka) \approx 1 - (ka)^2/2$ . После подстановки полученного разложения в уравнение (1.1) найдем

$$E_n(k) = A_n + (-1)^n B_n - (-1)^n B_n (ka)^2/2. \quad (2.2)$$

Обозначим члены, не содержащие волнового вектор как  $E_0$ . Тогда с учетом обозначений  $B_n$  (1.74) получим

$$E_n(k) = E_0 + (-1)^{n+1} \cdot \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2 m_0 P} k^2. \quad (2.3)$$

Если начало отсчета энергии перенести в начало координат, то

$$E_n(k) = (-1)^{n+1} \cdot \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2 m_0 P} k^2. \quad (2.4)$$

Формула (2.4) выражает зависимость энергии электрона в кристалле от волнового вектора вблизи экстремальной точки – либо в окрестности минимума, либо максимума. Сопоставим полученное выражение (2.4) с формулой

(1.58) для энергии свободного электрона  $E(k) = \frac{\hbar^2}{2m_0} k^2$ . Энергии электрона

в кристалле вблизи экстремальной точки также как и для свободного электрона зависит от волнового вектора по параболическому закону. Поэтому будем рассматривать электрон в кристалле как движение свободного электрона, но с другой массой, которую назовем *эффективной массой*  $m^*$ . Из сравнения выражений (1.58) и (2.4) получим

$$1/m^* = \frac{(-1)^{n+1} n^2 \pi^2}{P m_0} \quad \text{или} \quad m^* = \frac{P(-1)^{n+1}}{n^2 \pi^2} m_0. \quad (2.5)$$

Таким образом движение электрона в периодическом поле кристаллической решетки можно рассматривать как движение свободного электрона с массой, отличающейся от массы свободного электрона на множитель

$$\frac{P(-1)^{n+1}}{n^2 \pi^2}.$$

Выше изложенный анализ движения электрона в кристалле получил название *метода эффективной массы*, а величина  $m^*$  называется *эффективной массой носителей заряда в кристалле*.

Из выражения (2.5) следует:

1. Энергия электронов увеличивается с повышением номера разрешенной зоны и с уменьшением  $P$ .

2. Для нечетной зоны ( $n = 1, 3, 5, \dots$ ) эффективная масса положительна и соответствует энергетическим состояниям вблизи дна разрешенной зоны; эффективная масса имеет отрицательные значения для зон с четным номером ( $n = 2, 4, 6, \dots$ ) и соответствует энергетическим состояниям вблизи вершины разрешенной зоны.

Рассмотрим второе положение более подробно, используя представление о движении частицы в электрическом поле. В электрическом поле электрон приобретает ускорение  $\vec{a}$  противоположное направлению электрического поля:  $\vec{a}_e = (-e \cdot \vec{\xi}) / m^*$ . Для частицы с отрицательной эффективной массой ускорение будет совпадать с направлением электрического поля, и ее движение можно рассматривать как *движение частицы с положительной эффективной массой и положительным зарядом численно равным заряду электрона*. Такую частицу называют *дыркой*.

Таким образом, используя понятие эффективной массы, пришли к выводу, что в кристалле существует два типа носителей заряда: вблизи дна разрешенной зоны движутся электроны с эффективной массой  $m_n^*$ , а вблизи вершины зоны движется дырка с положительным зарядом и эффективной массой  $m_p^*$ .

Эффективная масса имеет размерность массы в классической механики, но на этом ее сходство с массой как меры инерции заканчивается.

## 2.2. Физический смысл эффективной массы

Каков физический смысл эффективной массой? Чтобы ответить на этот вопрос, вспомним, что мы определили  $m^*$  как коэффициент пропорциональности между силой и ускорением, т.е.  $\vec{a}_e = \vec{F} / m^*$ . Ускорение электрона во внешнем поле представим как  $\vec{a}_e = \frac{d\vec{v}}{dt}$ , но скорость электрона зависит от квазиимпульса  $\vec{p}$ , и тогда  $\vec{a}_e = \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{\partial \vec{v}}{\partial \vec{p}} \frac{\partial \vec{p}}{\partial t}$ . Воспользуемся соотношениями:  $p = mv = mva/a = F \cdot t$ ;  $\frac{dp}{dt} = F$ ;  $E = F \cdot x = F \cdot xt/t = p \cdot v$ ;  $\frac{dE}{dp} = v$ . Тогда  $\frac{\partial \vec{p}}{\partial t}$  есть ни что иное, как сила, а  $\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{p}^2}$ . В результате  $\vec{a}_e = \vec{F} / m^* = \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{p}^2} \vec{F}$

и

$$(m^*)^{-1} = \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{p}^2}. \quad (2.6)$$

Таким образом, эффективная масса – это коэффициент пропорциональности между силой, действующей на электрон во внешнем электрическом поле и его ускорением. Смысл введения эффективной массы заключается в том, что с ее помощью учитывают совместное действие периодического потенциала кристаллической решетки и внешнего электрического поля. Необходимо помнить, что использование метода эффективной массы справедливо только для описания движения носителей заряда вблизи краев разрешенных зон.

Представим уравнение (2.6) в виде *тензора обратной эффективной массы*. Для кубического кристалла

$$(m^*)^{-1} = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial p_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial p_x \partial p_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial p_x \partial p_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial p_y \partial p_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial p_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial p_y \partial p_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial p_z \partial p_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial p_z \partial p_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial p_z^2} \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

В данном случае производные  $\frac{\partial^2 E}{\partial p_i \partial p_j}$  называются элементами тензо-

ра. Учтем, что  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ , и тот факт, что смешанные производные равны и тензор симметричен относительно главной диагонали. Тогда

$$(m^*)^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{vmatrix} \quad (2.8)$$

или

$$(m^*)^{-1} = \begin{vmatrix} (m_x^*)^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & (m_y^*)^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & (m_z^*)^{-1} \end{vmatrix} \quad (2.9)$$

где

$$(m_x^*)^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2}; \quad (m_y^*)^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2}; \quad (m_z^*)^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \quad (2.10)$$

компоненты тензора обратной эффективной массы и в общем случае зависят направления движения электрона. Если в кристалле все направления эквивалентны, то эффективная масса будет скалярной величиной

$$m^* = \hbar^2 / \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}. \quad (2.11)$$

В выше приведенных выражениях вторая производная от энергии по волновому вектору характеризует кривизну энергетических зон – зависимость  $E(k)$ . Из уравнения (2.5) следует, что выше номер зоны, тем меньше эффективная масса, т.е.  $m_n^* < m_p^*$ . Учитывая соотношение (2.11), приходим к выводу, что кривизна зависимости  $E(k)$  для зоны проводимости должна быть больше, чем для валентной зоны. Для электронов  $m_n^* > 0$  и  $\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} > 0$  – усло-

вие минимума – дно зоны проводимости. Для дырок  $m_p^* < 0$  и  $\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} < 0$  – условие максимума – вершина валентной зоны.

### 2.3. Связь энергии носителей заряда с эффективной массой

1. Электроны в зоне проводимости.

Рассмотрим зависимость энергии электрона в произвольном случае, т.е. для неэквивалентных направлений волнового вектора:  $E(k) = E(k_1, k_2, k_3)$ . Ранее было показано, что  $E(k)$  – непрерывная функция и принимает экстремальные значения при  $k_{0i} = l \frac{\pi}{a}$ , где  $l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ ;  $i = 1, 2, 3$  – выбран-

ные кристаллографические направления. Представим  $E(k)$  в виде разложения в ряд Тейлора в окрестности экстремальной точки  $k_0$ :

$$E(k_1, k_2, k_3) = E(k_{01}, k_{02}, k_{03}) + \sum_i \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial k_i} \right)_{k_{0i}} (k_i - k_{0i}) \right] + \\ + 1/2 \sum_{i,j} \left[ \left( \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \right)_{k_{0i}, k_{0j}} (k_i - k_{0i}) (k_j - k_{0j}) \right] + \dots,$$

где:  $i, j = 1, 2, 3$  кристаллографические направления. Если учесть, что тензор эффективных масс имеет диагональный вид и в экстремальных точках первые производные  $\frac{\partial E}{\partial k_i} = 0$ , то

$$E(k) = E(k_0) + 1/2 \sum_i \left[ \left( \frac{\partial^2 E}{\partial k_i^2} \right)_{k_{0i}} (k_i - k_{0i})^2 \right]. \quad (2.12)$$

Используя выражение (2.11) и обозначив  $E(k_0) = E_c$ , получим

$$E(k) = E_c + \sum_i \left[ \hbar^2 \cdot (k_i - k_{0i})^2 / 2 m^*_{i} \right], \quad (2.13)$$

где:  $m^*_i$  – эффективная масса в  $i$  – направлении. Энергетическая поверхность в пространстве волновых векторов представляет эллипсоид, который в канонической форме имеет вид

$$\frac{(k_1 - k_{01})^2}{a^2} + \frac{(k_2 - k_{02})^2}{b^2} + \frac{(k_3 - k_{03})^2}{c^2} = 1, \\ a^2 = \frac{2m^*_1(E - E_c)}{\hbar^2}; b^2 = \frac{2m^*_2(E - E_c)}{\hbar^2}; c^2 = \frac{2m^*_3(E - E_c)}{\hbar^2}, \quad (2.14)$$

$a, b, c$  – полуоси эллипсоида. Зависимость  $E(k)$  в разрешенных зонах называется законом дисперсии, что связано с волновыми представлениями об электроны. В общем случае в уравнении (2.13) все три массы  $m^*$  не равны, и уравнение (2.13) представляет анизотропный закон дисперсии. Изоэнергетические поверхности представляют эллипсоиды.

В некоторых частных случаях возможно выполнение условия: две какие-либо массы равны между собой, но не равны третьей массе. Примером являются кристаллы германия и кремния. Симметрия их такова, что  $m^*_1 = m^*_2 \neq m^*_3$ . Две одинаковые по величине массы обозначают  $m^*_t$ , т.е.  $m^*_1 = m^*_2 = m^*_t$ . Масса  $m^*_t$  называется поперечной эффективной массой. Третья масса  $m^*_3$  обозначается  $m^*_l$  и называется продольной эффективной массой. Дисперсионное уравнение для таких кристаллов запишется в следующем виде

$$E(k) = E_c + \hbar^2 \cdot [(k_1 - k_{01})^2 + (k_2 - k_{02})^2] / 2 m^*_t + \hbar^2 (k_3 - k_{03})^2 / 2 m^*_l. \quad (2.15)$$

Изоэнергетические поверхности представляют эллипсоиды вращения.



Для ряда кристаллов выполняется условие равенства всех трех эффективных масс  $m^*_{1} = m^*_{2} = m^*_{n}$ . К ним относятся GaAs, InSb и другие. В этом случае эффективная масса не зависит от кристаллографического направления и является изотропной скалярной величиной.

$$E(k) = E_c + \hbar^2 \cdot [(k_1 - k_{01})^2 + (k_2 - k_{02})^2 + \hbar^2 (k_3 - k_{03})^2] / 2 m^*_n. \quad (2.16)$$

Изоэнергетические поверхности в пространстве волновых векторов представляют сферы

$$E(k) = E_c + \hbar^2 \cdot (k - k_0)^2 / 2 m^*_n. \quad (2.17)$$

## 2. Дырки в валентной зоне.

Теоретические расчеты показали, что для дырок в валентной зоне имеется три ветви зависимости  $E(k)$ , т.е валентная зона состоит из трех подзон. Дисперсионное уравнение для первых двух подзон описывается уравнением

$$E_{1,2}(k) = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \left[ A \pm \sqrt{B^2 + \frac{C^2}{5}} \right], \quad (2.18)$$

где:  $E_v$  – максимальная энергия электрона в вершине разрешенной зоны – потолок валентной зоны,  $A$ ,  $B$  и  $C$  – безразмерные постоянные, которые определяют экспериментально. Сопоставим выражение  $\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \left[ A \pm \sqrt{B^2 + \frac{C^2}{5}} \right]$  с

формулой энергии абсолютно свободного электрона и будем отсчитывать значения энергии от уровня  $E_v$ . Из уравнения (2.18) следует, что существуют два значения эффективной массы для дырок

$$m^*_{пр} = \frac{m_0}{A - \sqrt{B^2 + \frac{C^2}{5}}} \quad \text{и} \quad m^*_{пл} = \frac{m_0}{A + \sqrt{B^2 + \frac{C^2}{5}}}, \quad (2.19)$$

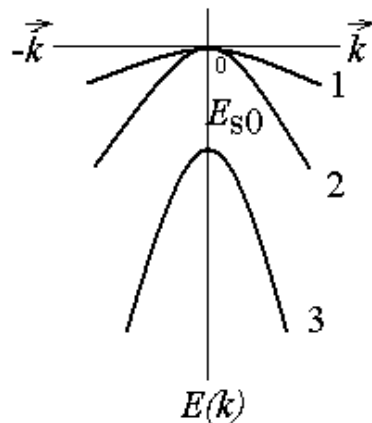


Рис. 2.1. Зависимости энергии от волнового вектора для тяжелых (1), легких (2) и дырок третьего сорта (3)

которые соответствуют двум сортам дырок: тяжелые - с эффективной  $m_{pt}^*$  и легкие - с эффективной массой  $m_{pl}^*$  (рис. 1.15). Таким образом, для дырок выполняется изотропный закон дисперсии и изоэнергетические поверхности

$$E_{1,2}(\vec{k}) = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^*}. \quad (2.20)$$

В точке  $\vec{k} = 0$   $E_1(\vec{k}) = E_2(\vec{k})$ , т.е. уровни энергий тяжелых и легких дырок дважды вырождены, изоэнергетические поверхности представляют сферы, которые соприкасаются в точке  $\vec{k} = 0$ .

Для третьей подзоны закон дисперсии имеет вид

$$E_3(k) = E_v - E_{s0} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} A, \quad (2.21)$$

где:  $E_{s0}$  – смещение третьей подзоны относительно первых двух в точке  $\vec{k} = 0$  (рис. 2.1, кривая 3). Эффективная масса дырок в третьей подзоне  $m_{p3}^* = m_0/A$  – скалярная величина.

### 3. СТРУКТУРА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН НЕКОТОРЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Чтобы рассчитать  $E(k)$ , необходимо задавать значения волнового вектора в первой или основной зоне Бриллюэна. Многие полупроводниковые материалы кристаллизуются в решетки типа алмаза или сфалерита, в основе которых лежит гранецентрированная кубическая решетка. Расчеты показывают, что для гранецентрированной решетки первая зона Бриллюэна представляет 14-тигранник. Шесть граней имеют форму квадрата и расположены в направлении  $[100]$  и ему эквивалентных. Координаты центров граней  $[\pi/a, 0, 0]$ ,  $[0, \pi/a, 0]$  и т.д. Восемь граней шестиугольной формы расположены в направлении  $[111]$  и ему идентичных. Координаты центров граней  $[\pi/2a, \pi/2a, \pi/2a]$ ,  $[-\pi/2a, \pi/2a, \pi/2a]$  и т.д. (рис.3.1)

В полупроводниках IV группы таблицы Д.И. Менделеева верхние разрешенные зоны (зона проводимости и валентная зона) образуются за счет перемешивания  $s$ - и  $p$ -орбиталей ( $sp^3$ -гибридизация). Поэтому при решении уравнения Шредингера необходимо использовать волновые функции  $p$ -состояний. В изолированном атоме  $p$ -состояния трижды вырождены. В кристалле за счет межатомного взаимодействия вырождение снимается и образуются по три подзоны  $E(k)$  в зоне проводимости и валентной зоне.

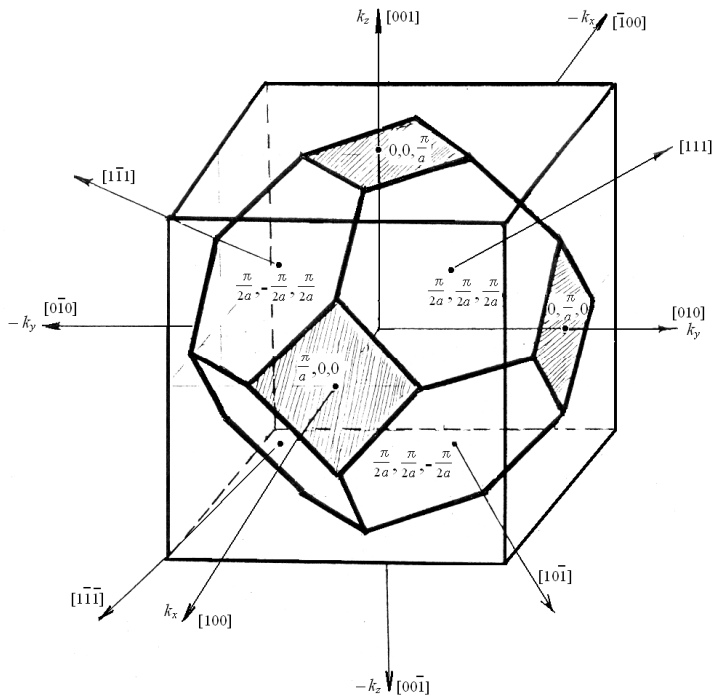


Рис. 3.1. Первая или основная зона Бриллюэна для полупроводников с решеткой типа алмаза

### Si

В зоне проводимости кремния одна из ветвей зависимости  $E(k)$  на оси энергий расположена ниже других. Положение абсолютного минимума энергии определяет дно зоны проводимости ( $E_c$ ).

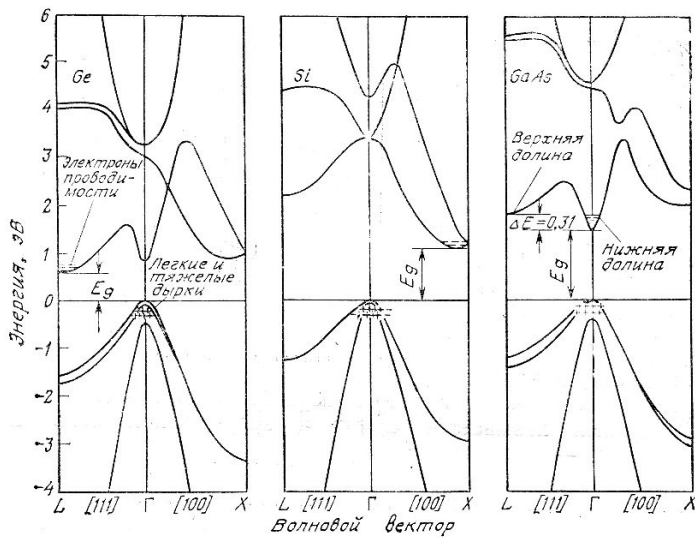


Рис.3.2. Форма изоэнергетической поверхности в зоне проводимости кремния

Минимумы энергии называются долинами. В кремнии абсолютный минимум лежит в направлении  $[100]$  в пределах зоны Бриллюэна на расстоянии  $\frac{3}{4}$  от центра ( $\vec{k} = 0$ ) и таких минимумов будет шесть (по числу граней куба).

Изоэнергетические поверхности – эллипсоиды вращения (рис. 3.2).

Поперечная эффективная масса  $m^*_t = 0,19 m_0$ ; продольная эффективная масса  $m^*_l = 0,98 m_0$ ; отношение  $m^*_l / m^*_t = 5,16$  характеризует анизотропию изоэнергетических поверхностей.

Дырки сосредоточены у потолка валентной зоны ( $E_v$ ). Для тяжелых дырок зависимость  $E(k)$  изображается кривой с большим радиусом, а для легких - кривой с меньшим радиусом:  $m^*_{рт} = 0,52 m_0$ ;  $m^*_{рл} = 0,16 m_0$ .

Минимальное расстояние между дном зоны проводимости и потолком валентной зоны  $E_g$  называют шириной запрещенной зоны. Ширина запрещенной зоны в кремнии при 300 К равна 1,12 эВ.

Третья ветвь  $E(k)$  отстоит от первых двух на  $E_{s0} = 0,035$  эВ и имеет массу  $m^*_{р3} = 0,16 m_0$ .

### Ge

В германии основной минимум энергии в зоне проводимости расположен на границе зоны Бриллюэна в направлении  $[111]$ , поэтому таких минимумов будет 8. Изоэнергетические поверхности – эллипсоиды вращения, но в зоне Бриллюэна находятся только половинки таких эллипсоидов (рис. 3.3) и поэтому полных эллипсоидов будет 4.

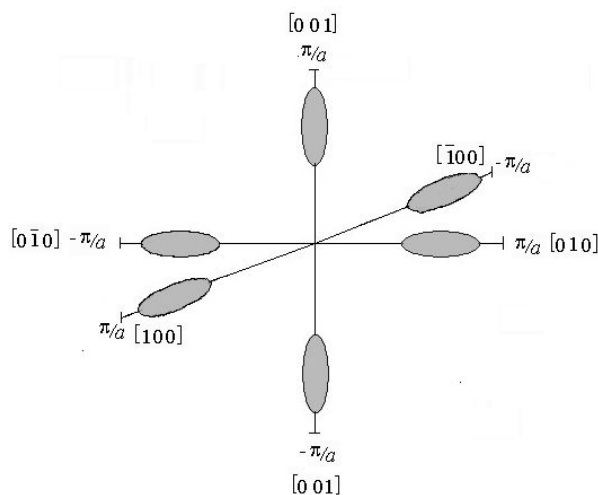


Рис. 3.3. Форма изоэнергетической поверхности в зоне проводимости кремния

Поперечная эффективная масса  $m^*_t = 0,082 m_0$ ; продольная эффективная масса  $m^*_l = 1,58 m_0$ . Коэффициент анизотропии, определяемый отношением  $m^*_l / m^*_t = 19,3$ , т.е. в Ge анизотропные свойства выражены гораздо больше, чем в Si.

Структура валентной зоны германия примерно такая же как в кремнии; эффективные массы тяжелых и легких дырок соответственно равны:  $m^*_{рт} =$

0,33  $m_0$ ;  $m^*_{рл} = 0,04 m_0$ . Для третьей ветви зависимости  $E(k)$  эффективная масса  $m^*_{р3} = 0,07 m_0$  и энергетический зазор, отделяющий ее от первых двух  $E_{s0}$ , равен 0,28 эВ.

Ширина запрещенной зоны в кремнии при 300 К равна 0,69 эВ.

### GaAs

В арсениде галлия основной минимум энергии в зоне проводимости находится в центре зоны Бриллюэна в точке  $\vec{k} = 0$ . Зависимости  $E(k)$  для трех основных направлений совпадают, т.е.

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*}, \quad (3.1)$$

где:  $m_n^*$  – скалярная величина. Энергетическая зона в окрестности основного минимума имеет малый радиус кривизны, в результате эффективная масса оказывается достаточно малой  $m_n^* = 0,066 m_0$ . Характерной особенностью зоны проводимости арсенида галлия является наличие двух боковых минимумов, отделенных от основного энергетическими зазорами 0,31 и 0,36 эВ (рис.3.4).

В валентной зоне изоэнергетические поверхности представляют сферы, эффективные массы тяжелых и легких дырок соответственно равны:  $m^*_{рл} = 0,68 m_0$ ;  $m^*_{рл} = 0,13 m_0$ . При 300 К ширина запрещенной зоны  $E_g = 1,43$  эВ.

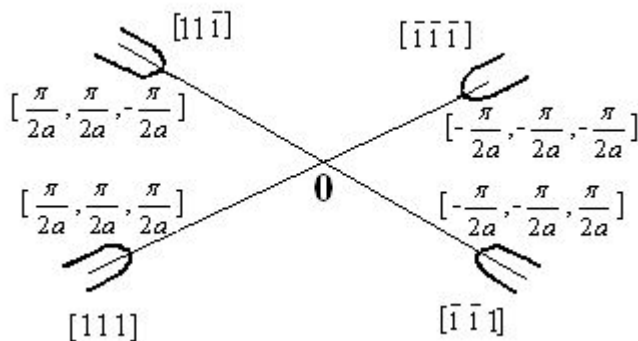


Рис. 3.4. Форма изоэнергетической поверхности в зоне проводимости германия

## 4. ПЛОТНОСТЬ КВАНТОВЫХ СОСТОЯНИЙ В РАЗРЕШЕННЫХ ЗОНАХ ЭНЕРГИЙ

Плотность квантовых состояний  $N(E)$  – это число энергетических состояний в единичном интервале энергий для единичного объема кристалла.

$$N(E) = \frac{dz}{dE}. \quad (4.1)$$

Определим зависимость плотности энергетических состояний для нескольких типов изоэнергетических поверхностей в окрестности экстремальных точек.

### 1. Зона проводимости.

В общем случае зависимость  $E(k)$  в зоне проводимости имеет минимальные значения при  $\vec{k} \neq 0$  (Ge, Si). При условии  $m^*_1 \neq m^*_2 \neq m^*_3$  изоэнергетические поверхности представляют эллипсоиды, и зависимость  $E(k)$  описывается уравнением (2.13). Рассчитаем плотность состояний в некотором объеме энергий, заключенной между двумя эллипсоидами с объемами  $V_1$  и  $V_2$ .

Используя уравнение (2.14), найдем объем первого эллипсоида

$$V_1 = \frac{4\pi}{3} abc = \frac{4\pi}{3\hbar^3} (8m^*_1 m^*_2 m^*_3)^{1/2} (E - E_c)^{3/2}, \quad (4.2)$$

объем второго эллипсоида

$$V_2 = \frac{4\pi}{3\hbar^3} (8m^*_1 m^*_2 m^*_3)^{1/2} (E - E_c + dE)^{3/2}, \quad (4.3)$$

где

$$dE \ll (E - E_c). \quad (4.4)$$

Разница между объемами  $V_2$  и  $V_1$

$$V_2 - V_1 = \frac{4\pi}{3\hbar^3} (8m^*_1 m^*_2 m^*_3)^{1/2} (E - E_c)^{3/2} \left[ \left(1 + \frac{dE}{E - E_c}\right)^{3/2} - 1 \right]$$

ряд  $\left(1 + \frac{dE}{E - E_c}\right)^{3/2} \approx 1 + 3/2 \frac{dE}{E - E_c}$ , получим

$$dV = \frac{2\pi}{\hbar^3} (8m^*_1 m^*_2 m^*_3)^{1/2} (E - E_c)^{1/2} dE. \quad (4.5)$$

Число энергетических состояний в объеме  $dV$  можно получить как отношение  $dV/V_k$ , где  $V_k = \frac{8\pi^3}{a^3 N} = \frac{8\pi^3}{V}$  – объем элементарной ячейки в пространстве волновых векторов,  $V$  – объем кристалла в прямом пространстве. Число квантовых состояний с учетом принципа Паули в объеме  $dV$  *вблизи одного минимума* будет

$$dz = \frac{4\pi}{h^3} (8m^*_1 m^*_2 m^*_3)^{1/2} (E - E_c)^{1/2} dE. \quad (4.6)$$

С учетом сложной структуры зон и, обозначив число минимумов  $M$ , получим полное число квантовых состояний в зоне проводимости:

$$dz = \frac{4\pi}{h^3} (8)^{1/2} (M^2 m^*_1 m^*_2 m^*_3)^{1/2} (E - E_c)^{1/2} dE. \quad (4.7)$$

Используя соотношения (4.1), найдем плотность квантовых состояний

$$N(E) = \frac{dz}{dE} = \frac{4\pi}{h^3} (8)^{1/2} (M^2 m_1^* m_2^* m_3^*)^{1/2} (E - E_c)^{1/2}. \quad (4.8)$$

Обозначим  $(M^2 m_1^* m_2^* m_3^*) = (m_{nd}^*)^3$ , тогда

$$m_{nd}^* = (M^2 m_1^* m_2^* m_3^*)^{1/3} \quad (4.9)$$

Эффективная масса плотности состояний для электронов в зоне проводимости.  $m_{nd}^*$  – среднее геометрическое значение эффективных масс  $m_1^*, m_2^*, m_3^*$  с весовым коэффициентом  $M^{2/3}$ .

В результате проведенного рассмотрения эллипсоидальные изоэнергетические поверхности заменили сферой, которой соответствует изотропная эффективная масса  $m_{nd}^*$ .

$$N(E) = \frac{4\pi}{h^3} (2m_{nd}^*)^{3/2} (E - E_c)^{1/2}. \quad (4.10)$$

Уравнение (4.10) определяет в общем случае зависимость плотности квантовых состояний от энергии электронов в зоне проводимости.

Для сферических изоэнергетических поверхностей с минимумом в точке  $\vec{k}_0$  (GaP) эффективная масса изотропна:  $m^*_{1} = m^*_{2} = m^*_{3}$  и оказывается скалярной величиной. Тогда  $m_{nd}^{*3} = M^2 m_n^{*3}$ ;  $m_{nd}^* = M^{2/3} m_n^*$ ;

$$N(E) = \frac{4\pi}{h^3} M (2m_{nd}^*)^{3/2} (E - E_c)^{1/2}. \quad (4.11)$$

Если центр сферической изоэнергетической поверхности совпадает с центром зоны Бриллюэна (GaAs, InSb..), то  $M = 1$  и

$$N(E) = \frac{4\pi}{h^3} (2m_{nd}^*)^{3/2} (E - E_c)^{1/2}. \quad (4.12)$$

## 2. Валентная зона

Изоэнергетические поверхности представляют сферы с максимальной энергией в центре зоны Бриллюэна и изотропной эффективной массой. Для дырок в валентной зоне

$$E(\vec{k}) = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^*}. \quad (4.13)$$

В каноническом виде уравнение сферы представляется соотношением запишется  $\frac{k_1^2}{r} + \frac{k_2^2}{r} + \frac{k_3^2}{r} = 1$ , где  $r = \frac{[(E_v - E) \cdot 2m_p^*]^{1/2}}{\hbar}$ . Подход к решению задачи такой же, что и в предыдущем случае. В пространстве волновых векторов находим объем первой сферы  $V_1 = \frac{4\pi}{3\hbar^3} [2m_p^* (E_v - E)]^{3/2}$ , и второй –  $V_2 =$

$\frac{4\pi}{3h^3} [2m_p^* (E_v - E + dE)]^{3/2}$ , где  $dE \ll (E_v - E)$ , элементарный объем  $dV$ , заключенный между ними и рассчитываем плотность энергетических состояний. Для одного сорта дырок

$$N(E) = \frac{4\pi}{h^3} (2m_p^*)^{3/2} (E_v - E)^{1/2}.$$

С учетом тяжелых и легких дырок полная плотность квантовых состояний в валентной зоне равна

$$N(E) = \frac{4\pi}{h^3} (2)^{3/2} (m_{pt}^{*3/2} + m_{pl}^{*3/2}) (E_v - E)^{1/2}.$$

Обозначим  $(m_{pt}^{*3/2} + m_{pl}^{*3/2}) = m_{pd}^{*3/2}$ , тогда

$$(m_{pt}^{*3/2} + m_{pl}^{*3/2})^{2/3} = m_{pd}^* \quad (4.14)$$

эффективная масса плотности квантовых состояний для дырок в валентной зоне. В результате две сферы с разными эффективными массами заменили одной сферой с массой  $m_{pd}^*$  и

$$N(E) = \frac{4\pi}{h^3} (2m_{pd}^*)^{3/2} (E_v - E)^{1/2}. \quad (4.15)$$

Таким образом, как для зоны проводимости, так и для валентной зоны  $N(E)$  имеет параболическую зависимость от энергии, “раствор” параболы будет разным в силу различия  $m_{nd}^*$  и  $m_{pd}^*$  (рис.4.1).

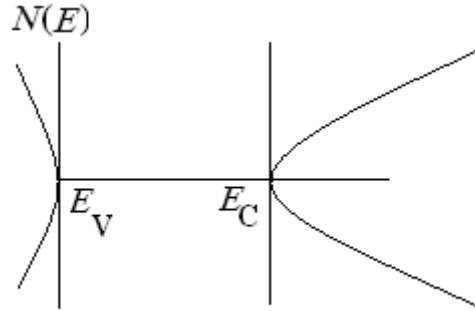


Рис. 4.1. Зависимость плотности квантовых состояний от энергии



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шалимова К.В. Физика полупроводников: 3-е изд. – М.: Энергоатомиздат, 1985 – 392 с.
2. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. – М.: Наука, 1990. - 688 с.
3. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники: Учеб. для студ. вузов по спец. электронной техники. 5-е изд. – СПб.: Лань, 2003. – 368 с.
4. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела: Учебник для вузов. 3-е изд. – М.: Высшая школа, 2000. - 494 с.
5. В.А. Гуртов. Твердотельная электроника. – М.: Техносфера, 2005, 408 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОТЕСТИРОВАНИЯ

1. Что собой представляет энергетический спектр электронов в изолированном атоме? Каков его характер, от чего зависит энергия электронов в изолированном атоме?
2. Записать уравнение Шредингера для электронов в изолированном атоме. Пояснить смысл операторов энергий.
3. Записать в общем виде оператор  $\hat{H}$  в уравнении Шредингера для электронов в кристалле.
4. Какой вид функции  $\Psi$  обычно используют при решении уравнения Шредингера для электронов в кристалле? Какими свойствами она обладает?
5. Дать характеристику спектра электронов в кристалле.
6. Что такое дырка, как носитель заряда?
7. Что собой представляют зоны Бриллюэна?
8. Физический смысл эффективной массы. Зависимость эффективной массы носителей заряда от номера разрешенной зоны.
9. Плотность квантовых состояний в разрешенных зонах. В чем сходство и различие зависимости плотности квантовых состояний в валентной зоне и зоне проводимости?

Учебное пособие

**Калыгина В.М.**

**ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА В РЕШЕНИИ  
ЗАДАЧ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
МАТЕРИАЛОВ И СТРУКТУР**

Коррекция, верстка - СКБ «Смена» им. Т.И. Семеновой (ТУСУР)  
Дизайн обложки - А.И. Секачёва