

## Тема 2. Основы зонной теории твердых тел.

### §1. Уравнение Шредингера для кристалла. Адиабатическое приближение и валентная аппроксимация. Одноэлектронное приближение. Функция (теорема) Блоха.

Твердое тело состоит из системы частиц – ядер и электронов. При этом, если мы имеем дело с монокристаллом, то отрицательные электроны (особенно это относится к валентным) находятся в периодическом потенциальном поле положительных ионов кристаллической решетки. Тогда задача изучения поведения носителей заряда в кристалле сводится к рассмотрению влияния периодического поля решетки на движение (состояние) электронов. Нас с точки зрения физики полупроводников и полупроводниковых приборов интересует в основном состояние (движение) валентных электронов.

Электрон является квантово-механической частицей и его поведение не может быть описано классической физикой даже в свободном состоянии (не говоря уже об изолированном атоме и кристалле). Из-за корпускулярно-волнового дуализма координата и импульс электрона не могут одновременно быть определены с точностью до постоянной Планка ( $\Delta x \Delta p \geq \hbar$ ). Поэтому в квантовой механике вводят статистическое представление электрона и говорят *вероятностном* поведении электрона путем задания некоторой функции, называемой волновой функцией электрона. Она характеризует вероятность нахождения электрона в момент времени  $t$  в точке пространства  $\vec{r}$ . (Если, например, описать движение электрона в виде волны  $\Psi(\vec{r}, t) = e^{2\pi i(\vec{k}\vec{r} - vt)}$ , то квадрат амплитуды этой волны, характеризующий ее интенсивность в данной точке  $\vec{r}$ , и есть вероятность найти электрон в этой точке в данный момент времени). Т.к. невозможно описать поведение электрона с помощью траекторий, получаемых из уравнений Ньютона, и введена вместо этого волновая функция  $\Psi(\vec{r}, t)$ , то естественно теперь ввести некоторое уравнение, эквивалентное уравнениям Ньютона и дающее рецепт нахождения  $\Psi(\vec{r}, t)$  в различных физических задачах. Таким уравнением является уравнение Шредингера, предложенное в 1926 году в качестве одного из постулатов квантовой механики.

Известно, что в изолированном атоме электроны занимают определенные дискретные разрешенные уровни энергии, движутся по квантованным стационарным орбитам (орбиталям). Естественно, что образование твердого тела из больших близко расположенных атомов или молекул не может не сказаться на состоянии электронов и, особенно, валентных и влечет за собой изменение энергетического состояния всех электронов и обобществление валентных электронов. Оказалось (как показывают опыт и теория) при этом каждый энергетический уровень электрона изолированного атома расщепляется в зону – набор близко лежащих энергетических уровней. Так как в изолированном атоме уровни энергий возможных орбиталей разделены участками запрещенных значений энергий (с такой энергией электрон не может находиться ни в основном, ни в возбужденном состоянии атома), то, соответственно, и в твердом теле в общем случае разрешенные зоны энергии разделены промежутками запрещенных значений энергий.

Следует заметить, что в зону расщепляются как занятые электронами энергетические уровни, так и более высоко лежащие (возбужденные, высокоэнергетические) свободные уровни, то есть могут существовать заполненные и свободные разрешенные зоны. Перейдем к теоретическому рассмотрению основ зонной теории.

Для определения стационарных состояний и энергетического спектра совокупности атомных ядер и электронов нужно в общем случае решить стационарное уравнение Шредингера:

$$\hat{H} \Phi = \varepsilon \Phi \quad (1)$$

где  $\hat{H}$  – оператор Гамильтона для кристалла;  $\Phi$  – собственная волновая функция  $\hat{H}$ ;  $\varepsilon$  – полная энергия кристалла (собственное значение оператора  $\hat{H}$ )

$$\Phi = \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots \vec{R}_N)$$

$$\left[ \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i \right) + \sum_\alpha \left( -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{q^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 \vec{r}_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \alpha \neq \beta}} \frac{Z_\alpha Z_\beta q^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 \vec{R}_{\alpha\beta}} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha q^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right] \Phi = \varepsilon \Phi \quad (2)$$

где  $i \neq j, \alpha \neq \beta$

Где  $\sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i \right)$  – оператор кинетической энергии электронов;

$\sum_\alpha \left( -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha \right)$  – оператор кинетической энергии ядер;

$\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{q^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 \vec{r}_{ij}}$  – оператор потенциальной энергии попарного взаимодействия электронов;

$\frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha,\beta \\ \alpha \neq \beta}} \frac{Z_\alpha Z_\beta q^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 \vec{R}_{\alpha\beta}}$  – оператор потенциальной энергии попарного взаимодействия ядер;

$\sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha q^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|}$  – оператор потенциальной энергии попарного взаимодействия электронов с ядрами;

$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$  – оператор Лапласа для  $i$ -го электрона;

$\Delta_\alpha = \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_\alpha^2}$  – оператор Лапласа для  $\alpha$ -го ядра.

Число независимых переменных в (2) определяется полным числом частиц в кристалле ( $\approx 10^{23} \text{ см}^3$ ). Ясно, что такую задачу можно решать только приближенно.

Рассмотрим приближения.

Так как кинетические энергии электронов и ядер в равновесии приблизительно одинаковы, а  $M$  намного больше  $m_0$ ,  $\frac{m_0 v_e^2}{2} = \frac{M v_\alpha^2}{2}$  то  $v_e$  намного больше  $v_\alpha$  (приблизительно в сто раз) и при изменении положения ядер мгновенно устанавливается пространственное расположение электронов. Поэтому можно рассмотреть движение электронов в поле неподвижных ядер, а движение ядер – в поле усредненного (а не мгновенного) пространственного расположения электронов. Это – принцип Борна–Оппенгеймера, или адиабатическое приближение; позволяющее записать отдельно уравнение Шредингера для электронов и ядер.

$$\left[ \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i \right) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_{ij}} + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, R_{10}, \dots, R_{N0}) \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (3)$$

Далее используется валентная аппроксимация в уравнение (3), но только для валентных электронов, движущихся в потенциальном поле неподвижных ионов (атомных остатков).

Далее – одноэлектронное приближение: энергия попарного взаимодействия электронов заменяется взаимодействием  $i$ -го электрона с усредненным полем всех остальных электронов. Поскольку это поле определяет не только движение данного электрона, но и само зависит от его движения, то это поле получило название самосогласованного. Это позволяет видоизменить формулу (3):

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_j \frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_{ij}} = \sum_i \Omega_i(\vec{r}_i) \text{ - потенциальная энергия } i\text{-го электрона в поле всех}$$

остальных электронов.

$$\text{Аналогично: } U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = \sum_i U_i(\vec{r}_i),$$

где  $U_i(\vec{r}_i)$  - потенциальная энергия  $i$ -го электрона в поле всех ядер.

Тогда (3) примет вид:

$$\left\{ \sum_i \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i + \Omega_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \right] \right\} \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (4)$$

или

$$\hat{H} \Psi_e = \left( \sum_i \hat{H}_i \right) \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (5)$$

Из (5) следует, что гамильтониан кристалла – это сумма  $\hat{H}_i$ , каждый из которых зависит от координат одной частицы. В этом случае:

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots = \prod \Psi_i(\vec{r}_i), \quad (6)$$

что означает, что электроны не взаимодействуют и движутся независимо друг от друга, а

$$E_e = E_1 + E_2 + \dots + \sum_i E_i \quad (7)$$

Это позволяет рассматривать электроны проводимости в виде идеального электронного газа.

Пусть  $\prod \Psi_{i(j)}$  - произведение всех  $\Psi$  кроме  $\Psi_j$ . Тогда

$$[\prod \Psi_{i(1)}] \Psi_1 = [\prod \Psi_{i(2)}] \Psi_2 = \dots = \prod \Psi_i \quad (8)$$

Так как  $\hat{H}_i$  действует только на  $\Psi_i$ , то из (5), (6) и (8) получаем:

$$[\prod \Psi_{i(1)}] \hat{H}_1 \Psi_1 + [\prod \Psi_{i(2)}] \hat{H}_2 \Psi_2 + \dots = E_e \prod \Psi_i \quad (9)$$

Разделив (9) на  $\prod \Psi_i$  и учтя (7), получим:

$$\frac{1}{\Psi_1} \hat{H}_1 \Psi_1 + \frac{1}{\Psi_2} \hat{H}_2 \Psi_2 = E_1 + E_2 + \dots = E_e \quad (10)$$

Каждый член в левой части (10) зависит только от координат одного электрона, поэтому (10) эквивалентно системе

$$\left. \begin{aligned} \hat{H}_1 \Psi_1 &= E_1 \Psi_1 \\ \hat{H}_2 \Psi_2 &= E_2 \Psi_2 \end{aligned} \right\} \text{ - одноэлектронные уравнения Шредингера.}$$

То есть введение самосогласованного поля привело к задаче для одного электрона:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (11)$$

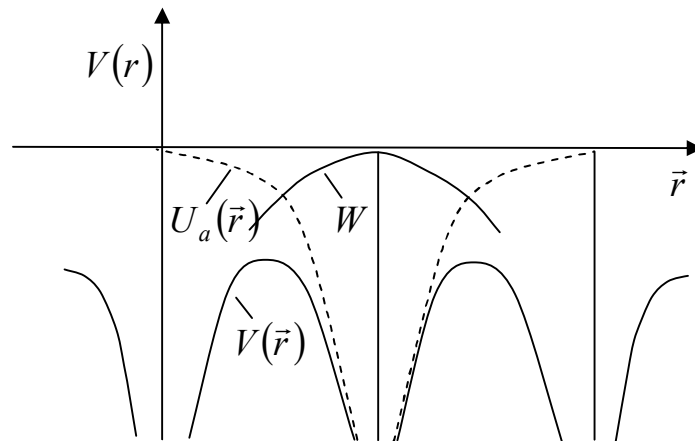
где  $\hat{H}$ ,  $\Psi$  и  $E$  - гамильтониан, волновая функция и энергия электрона в кристалле.

Введем:

$$V(\vec{r}) = U(\vec{r}) + \Omega(\vec{r}) \quad (12)$$

Тогда (11) будет иметь вид:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (13)$$



Значение  $V(\vec{r})$  неизвестно и для нахождения  $\Psi(\vec{r})$  нужно рационально выбрать его вид. Часто (и это естественно) полагают, что  $V(\vec{r})$  обладает трехмерной периодичностью совпадающей с периодичностью кристаллической решетки (см. рис.).

Трехмерная периодичность (решетки) означает, что при смещении кристалла на вектор

$\vec{a}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ , ( $n_i$  - целые числа,  $\vec{a}_i$  - периоды решетки), кристалл совмещается сам с собой, то есть точки с радиус-вектором  $\vec{r}$  и  $\vec{r} + \vec{a}_n$  физически эквивалентны, поэтому

$$V(\vec{r} + \vec{a}_n) = V(\vec{r}) \quad (14)$$

В этом случае, если  $\Psi(\vec{r})$  невырождена, то

$$\Psi(\vec{r} + \vec{a}_n) = C\Psi(\vec{r}) \quad (15)$$

Из условия нормировки:

$$\begin{aligned} \int_{\tau} \Psi(\vec{r} + \vec{a}_n) \Psi^*(\vec{r} + \vec{a}_n) d\tau &= \int |\Psi(r+a)|^2 d\tau = \\ &= 1 = \int |C\Psi(\underline{\underline{\vec{r}}})|^2 d\tau = |C|^2 \int |\underline{\underline{\Psi}}|^2 d\tau = 1 \\ |C|^2 &= 1 \end{aligned}$$

и можно положить:

$$C = e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \quad (16)$$

так как  $|e^{i\vec{k}\vec{a}_n}|^2 = 1$ ,

где  $\vec{k}$  - постоянный вектор, характеризующий квантовое состояние электрона в кристалле, называется волновым вектором. Так как  $(\vec{k}\vec{a}_n)$  должно быть безразмерным, то волновой вектор имеет размерность обратной длины  $[см^{-1}]$  и численно равен  $\vec{k} = 2\pi / \lambda$ .

Из (15) и (16) следует:

$$\Psi(\vec{r} + \vec{a}_n) = e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \Psi(\vec{r}), \quad (17)$$

Откуда

$$\Psi(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\vec{a}_n} \Psi(\vec{r} + \vec{a}_n) = e^{i\vec{k}\vec{r}} U_k(\vec{r})$$

$$U_k(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}(\vec{r} + \vec{a}_n)} \Psi(\vec{r} + \vec{a}_n) \quad (18)$$

$U_k(\vec{r})$  обладает трехмерной периодичностью, так как согласно (17) и (18)

$$\begin{aligned} U_k(\vec{r} + \vec{a}_e) &= e^{-i\vec{k}(\vec{r} + \vec{a}_n + \vec{a}_e)} \Psi(\vec{r} + \vec{a}_n + \vec{a}_e) = \\ &= e^{-i\vec{k}(\vec{r} + \vec{a}_n + \vec{a}_e)} e^{i\vec{k}\vec{a}_e} \Psi(\vec{r} + \vec{a}_n) = e^{-i\vec{k}(\vec{r} + \vec{a}_n)} \Psi(\vec{r} + \vec{a}_n) = U_k(\vec{r}) \end{aligned}$$

Итак:

$$\Psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} U_k(\vec{r}) - \text{функция Блоха} \quad (19)$$

Стационарная волновая функция электрона в периодическом поле кристалла зависит от  $\vec{k}$  и представляет собой бегущую плоскую волну, распространяющуюся в направлении вектора  $\vec{k}$  модулированную по амплитуде с периодичностью кристаллической решетки.

$$\hat{H}\Psi_k(\vec{r}) = E\Psi_k(\vec{r})$$
$$\Rightarrow E = f(k)$$

## §2. Приближение сильно связанных электронов. Энергетический спектр электронов в кристалле.

Результаты теории для твердого тела удобно сравнивать с квантово механическими результатами для изолированного атома. При образовании твердого тела уровни внутренних электронов изменяются слабо (рентгеновские спектры – характеристические).

Однако оптические спектры (переходы внешних валентных электронов) сильно изменяются.

Если принять, что  $E_{кин.}$  намного больше  $V$ , то  $V(\vec{r})$  можно рассматривать как малое возмущение для свободного электрона. Такой подход получил название - приближение почти свободных (слабо связанных) электронов, который дает более или менее удовлетворительные результаты при решении некоторых задач для металлов.

Для полупроводников более наглядно *приближение сильно связанных электронов*: считается, что состояние электрона в кристалле *мало* отличается от его состояния в изолированном атоме. Ясно, что приближение сильной связи (как, впрочем, и слабой) не позволяют описать количественно энергетический спектр валентных электронов. Но они хорошо иллюстрируют общие закономерности движения электронов в периодическом поле. Пусть волновая функция электрона в  $g$ -м атоме

$$\Psi_g = \Psi_g(\vec{r} - \vec{R}_g),$$

где  $\vec{r}$  – текущий радиус-вектор;  $\vec{R}_g$  – радиус-вектор  $g$ -го узла кристаллической решетки;  $\vec{r} - \vec{R}_g$  – расстояние между данной точкой и ядром  $g$ .

Волновая функция электрона в кристалле – линейная комбинация атомных  $\Psi$ :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_g a_g \Psi_g \quad (20)$$

Чтобы (20) имело вид блоховской функции, необходимо положить:

$$a_g = e^{i\vec{k}\vec{R}_g}$$

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_g e^{i\vec{k}\vec{R}_g} \Psi_g(\vec{r} - \vec{R}_g) \quad (21)$$

Подставим (20) в (11):

$$\sum_g a_g (\hat{H}\Psi_g - E\Psi_g) = 0 \quad (22)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta + V(\vec{r}) \quad (23)$$

Пусть гамильтониан и энергетический спектр электрона в изолированном атоме известен:

$$\hat{H}_a = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta + U_a(\vec{r}) \quad (24)$$

$$\hat{H}_a \Psi_a = E_a \Psi_a, \quad (25)$$

где  $E_a$  – энергия некоторого уровня;  $\Psi_a$  – соответствующая  $E_a$  волновая функция  
Вычитая (24) из (23) получим:

$$\hat{H} = \hat{H}_a + W(\vec{r}) \quad (26)$$

Здесь через  $W(\vec{r}) = V(\vec{r}) - U_a(\vec{r})$  обозначена энергия возмущения электрона в кристалле.

Тогда (22) примет вид:

$$\sum_g a_g [\hat{H}_a \Psi_g + W(\vec{r}) \Psi_g - E \Psi_g] = \sum_g a_g [W(\vec{r}) \Psi_g + (E_a - E) \Psi_g] = 0 \quad (27)$$

Умножим (27) на  $\Psi_{g'}^*$  и проинтегрируем по объему кристалла  $\tau$ .

$$\sum_g a_g \left[ \int_{\tau} \Psi_g W(\vec{r}) \Psi_{g'}^* d\tau + (E_a - E) \int_{\tau} \Psi_g \Psi_{g'}^* d\tau \right] = 0 \quad (28)$$

Введем обозначение

$$\int_{\tau} \Psi_g W(\vec{r}) \Psi_{g'}^* d\tau = A(\vec{R}_g - \vec{R}_{g'}). \quad (29)$$

Это есть *обменный интеграл*, который определяет обменную энергию взаимодействия. Обменная энергия обусловлена тем, что каждый электрон может быть найден с некоторой вероятностью у любого ядра.

Другое обозначение

$$\int_{\tau} \Psi_g \Psi_{g'}^* d\tau = S(\vec{R}_g - \vec{R}_{g'}) \quad (30)$$

Этот интеграл (*интеграл перекрытия*) зависит только от перекрытия  $\Psi$ , то есть от расстояния между атомами, а не от их положения.

С учетом всех обозначений

$$\sum_g A(\vec{R}_g - \vec{R}_{g'}) e^{i\vec{k}\vec{R}_g} + (E_a - E) \sum_g S(\vec{R}_g - \vec{R}_{g'}) e^{i\vec{k}\vec{R}_g} = 0 \quad (31)$$

Умножим на  $e^{-i\vec{k}\vec{R}_{g'}}$  (29) и, введя  $\vec{b} = \vec{R}_g - \vec{R}_{g'}$ , получим:

$$\sum_g A(\vec{b}) e^{i\vec{k}\vec{b}} + (E_a - E) \sum_g S(\vec{b}) e^{i\vec{k}\vec{b}} = 0 \quad (32)$$

$$E = E_a + \frac{\sum_g A(\vec{b}) e^{i\vec{k}\vec{b}}}{\sum_g S(\vec{b}) e^{i\vec{k}\vec{b}}} \quad (33)$$



То есть энергия электрона в кристалле равна сумме его энергии на соответствующем атомном уровне и добавочного члена, представляющего собой периодическую функцию волнового вектора. Теперь вместо уровня имеем энергетическую зону, границы которой определяются  $\min$  и  $\max$  значениями второго члена.

Если считать, что атомные волновые функции быстро спадают, то можно пренебречь их перекрытием *даже для соседних атомов*. Тогда из условия нормировки атомных волновых функций:

$$S(\vec{b}) = \begin{cases} 1 & \text{при } \vec{b} = 0; \\ 0 & \text{при } \vec{b} \neq 0. \end{cases}$$

и

$$\sum_g S(\vec{b}) e^{i\vec{k}\vec{b}} = 1$$

При  $\vec{b} = 0$

$$A(0) = \int_{\tau} \Psi_0(\vec{r}) W(\vec{r}) \Psi_0^*(\vec{r}) d\tau = \int_{\tau} |\Psi_0(\vec{r})|^2 W(\vec{r}) d\tau = C$$

Хотя мы пренебрегли перекрытием волновых функций для соседних атомов при рассмотрении  $S(\vec{b})$ , однако для  $A$  этого нельзя сделать из-за значительной величины  $W(\vec{r})$  (см. рис.) в области узла кристаллической решетки и, следовательно, в сумме числителя (33) кроме  $A(0) = C$  следует учитывать значения обменных интегралов для узлов с  $\vec{b} \neq 0$ , ближайших с данным.

Если волновая функция обладает сферической симметрией (соответствует  $s$ -состоянию), то обменные интегралы будут одинаковы для всех атомов. Пусть его величина равна  $A$ .

Тогда:

$$E = E_a + C + A \sum_g e^{i\vec{k}\vec{b}} \quad (34)$$

В простой кубической решетке с периодом  $a$  каждый атом окружен шестью ближайшими атомами. Если оси  $x, y, z$  направить по ребрам куба, то около узла с  $\vec{b} = 0$  соседние узлы будут расположены на расстоянии  $b = +a; b = -a$  по трем направлениям. Поэтому

$$\sum_{g_0=1}^6 e^{i\vec{k}\vec{b}} = e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} + e^{ik_z a} + e^{-ik_z a} = 2(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

и

$$E = E_a + C + 2A(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \quad (35)$$

Итак:

- 1) Уровень  $E_a$  изолированного атома в результате взаимодействия атомов смещается на величину  $C$ , обычно  $C < 0$ ;
- 2) Атомный уровень расщепляется в зону, внутри которой  $E$  периодически зависит от компонент волнового вектора;

- 3)  $E_{\max} = E_a + C + 6A;$   
 $E_{\min} = E_a + C - 6A;$   
 $E_{\max} - E_{\min} = 12A$  – ширина зоны зависит от  $A$ ;
- 4) Каждый уровень расщепляется в зону, и, следовательно, для более высоких атомных уровней из-за большего перекрытия электронных облаков (волновых функций) образуется более широкая зона (то есть больше  $A$ );
- 5) Энергетические зоны в общем случае разделены запрещенными интервалами энергии  $\Delta E_g$ .
- 6) С ростом  $E$  ширина разрешенных зон увеличивается, а запрещенных зон уменьшается.
- 7) Если  $E_a$  вырожден, то в кристалле вырождение может быть полностью или частично снято. Число зон, которые могут образоваться из этого уровня, равно кратности вырождения (для  $p$ -состояния – три зоны).
- 8) Энергия электрона в кристалле зависит от компонент волнового вектора и является четной функцией  $\vec{k} : E(\vec{k}) = E(-\vec{k})$ .
- 9) При воздействии на кристалл температуры ( $T$ ) или давления,  $\Delta E_p$  и  $\Delta E_s$  изменяется (изменение перекрытия).
- 10) Метод сильной связи не применим к внешним электронам, так как из-за большого перекрытия ширина зоны равна расстоянию между уровнями  $E$  в изолированном атоме или превосходит их.

### §3. Граничные условия для волновой функции электрона в кристалле. Число состояний в зоне.

Так как уравнение Шредингера – дифференциальное, то нужно задать граничные условия. Любые условия на границах кристалла не отразятся существенно на состоянии электронов в его объеме. Наиболее удобны – условия цикличности Борна-Кармана.

Рассмотрим кристалл в форме параллелепипеда с размерами  $L_x, L_y, L_z$ :

$$L_x = aN_x, L_y = aN_y, L_z = aN_z.$$

Потребуем, чтобы волновая функция имела на противоположных гранях параллелепипеда одно и то же значение:

$$\Psi(x + L_x, y + L_y, z + L_z) = \Psi(x, y, z) \quad (36)$$

Уравнение (36) – граничные условия цикличности Борна-Кармана.

Вспомним вид Блоховской функции

$$\Psi(x + L_x, y + L_y, z + L_z) = U_k(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} e^{ik_x L_x} e^{ik_y L_y} e^{ik_z L_z} = \Psi(x, y, z) \quad (37)$$

Для выполнения (36) необходимо

$$e^{ik_x L_x} = e^{ik_y L_y} = e^{ik_z L_z} = 1$$

$$\begin{cases} k_x L_x = 2\pi n_1; k_y L_y = 2\pi n_2; k_z L_z = 2\pi n_3; \\ k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_1 = \frac{2\pi}{aN_x} n_1; k_y = \frac{2\pi}{L_y} n_2 = \frac{2\pi}{aN_y} n_2; k_z = \frac{2\pi}{L_z} n_3 = \frac{2\pi}{aN_z} n_3, \end{cases} \quad (38)$$

где  $n_{1,2,3}$  - произвольные целые числа ( $n_{1,2,3} = 0; \pm 1; \pm 2; \dots$ ).

Компоненты  $\vec{k}$  изменяются не непрерывно, а дискретно, соответственно и энергия квантована.

Для одномерной задачи с учетом (38) и (21)  $\Psi(\vec{r}) = \sum_g e^{i\vec{k}\vec{R}_g} \Psi_g(\vec{r} - \vec{R}_g)$  можно записать:

$$\Psi_k = \sum_g e^{ik_x ag} \Psi_g = \sum_g e^{i\frac{2\pi n_1 g}{N_x}} \Psi_g, \quad (39)$$

Где учтено, что  $\vec{R}_g = ag$ ,  $g$  - номер атома, т.е. целое число, а  $L_x = aN_x$ .

Из (39) видно, что для  $n_1 = \pm N_x$  и  $n_1 = 0$  (волновые функции совпадают  $n_1 = \pm(N_x + 1)$  и  $n_1 = 1$  и так далее).

Следовательно,  $k_x$  имеет  $N_x$  значений, соответствующих различным  $n_1$

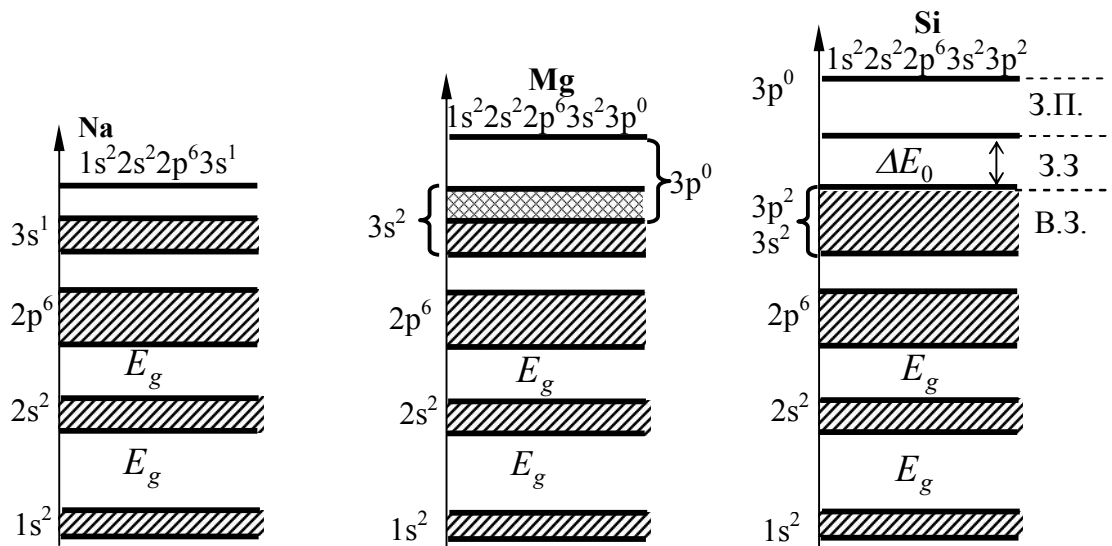
$$\begin{aligned} 0 \leq n_1 < N_x \quad \text{или} \quad -\frac{N_x}{2} < n_1 < \frac{N_x}{2} \\ -\frac{\pi}{a} \leq k_x < \frac{\pi}{a}; \quad -\frac{\pi}{a} \leq k_y < \frac{\pi}{a}; \quad -\frac{\pi}{a} \leq k_z < \frac{\pi}{a}. \end{aligned} \quad (40)$$

( $N_x$  знач.)                      ( $N_y$  знач.)                      ( $N_z$  знач.)

Следовательно, в разрешенной зоне кристалла имеется всего  $N = N_x N_y N_z = \frac{L_x L_y L_z}{a^3}$  различных состояний (точнее уровней  $E$ ), равное числу элементарных ячеек в кристалле.

Согласно квантовой механике состояние электрона характеризуется 4-я квантовыми числами. В кристалле три квантовых числа  $k_x, k_y, k_z$ , а четвертое -  $S_z$ . Проекция  $S_z$  может принимать только два значения:  $+1/2$  и  $-1/2$ . Действительно согласно принципу Паули в состоянии ( $k_{x,y,z}$ ) может находиться не более двух электронов. Но набор ( $k_{x,y,z}$ ) определяет величину  $E$  для данной зоны. В простой зоне (из невырожденного атомного уровня) -  $2N$  квантовых состояний и  $N$  энергетических уровней и в зоне не более  $2N$  электронов (для  $g$  - кратно вырожденной -  $2gN$  электронов). Т.е. имеет место сохранение числа состояний при образовании кристалла из изолированных атомов. Так как  $N \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , то при  $\Delta E = 1 \text{ эВ}$  среднее расстояние между уровнями  $\sim 10^{-22} \text{ эВ}$ , следовательно, зону можно считать квазинепрерывной, так как  $\bar{E}_{кин}$  электрона при нормальной  $T = \frac{3}{2} kT$  ( $\approx 0,04 \text{ эВ}$ ) намного больше  $\Delta E$ .

Мы установили, что все энергетические уровни, которыми могут обладать электроны, расположены в зонах; что в зоне (невырожденной)  $2N$  квантовых состояний. Вопрос: все ли из возможных уровней в зоне действительно заняты, то есть, каково заполнение зон. Это вопрос принципиальный. Качественно этот вопрос можно проанализировать, если вспомнить каково заполнение энергетических уровней в изолированном атоме.



В Si (Ge) валентная зона образуется из  $s$  подзоны и одной из  $p$  подзон (3  $p$  уровня расщепляются на 3 подзоны – одна заполненная опускается к  $s$  подзоне, а две незанятые смещаются вверх (по энергии) и образуют пустую (при  $T=0$ ) зону проводимости, отделенную от В.З. запрещенной зоной. (Это все из-за  $s$ - $p^3$  гибридизации валентных электронов).

## §4. Квазиимпульс. Зоны Бриллюэна.

Свободно движущийся электрон характеризуется  $E$  и  $\vec{p}$ .

$$E = \frac{p^2}{2m_0}$$

С другой стороны; согласно де Бройлю  $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_0 v}$ ;  $p = \frac{h}{\lambda}$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\vec{P} = \hbar \vec{k}$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \quad (41)$$

Для электрона, движущегося в периодическом поле кристалла можно также ввести величину  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$  – квазиимпульс.

Так как  $\vec{k}$  дискретно, то  $\vec{p}$  также квантовано.

Из (38) и (40)

$$p_i = \frac{2\pi \hbar}{aN_i} n_j \quad \text{и} \quad -\frac{\pi \hbar}{a} \leq p_i < \frac{\pi \hbar}{a} \quad i = x, y, z \quad (42)$$

(42) – для простой кубической решетки.

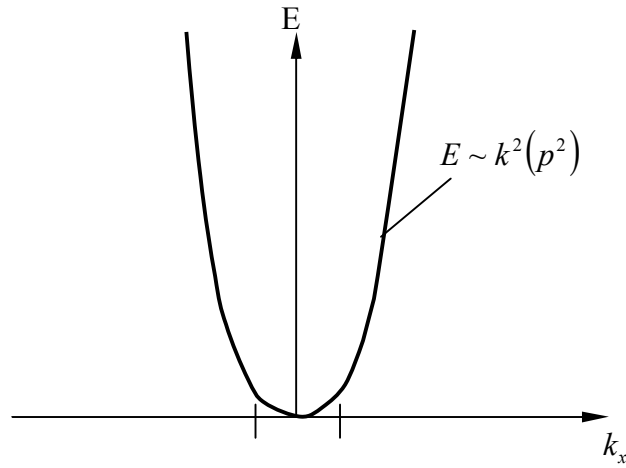
Согласно (35)  $E(\vec{p}) = E(-\vec{p})$ .

Из соотношений (40) и (42) следует, что для простой кубической решетки достаточно рассматривать изменение компонент  $\vec{p}$  и  $\vec{k}$  в пределах одного периода.

Этот факт приводит к важнейшему понятию зоны Бриллюэна, рассмотрение которого для простоты начнем с одномерного случая.

Согласно соотношению (35) (как уже неоднократно отмечалось), энергия электрона в пределах каждой разрешенной зоны является периодической функцией волнового вектора  $\vec{k}$  или квазиимпульса  $\vec{p}$ . Разрешенным энергетическим зонам в твердом теле соответствуют зоны в  $k$ -пространстве ( $p$ -пространстве). Изобразим графически зависимость  $E(\vec{k}) [E(\vec{p})]$  (называемую законом дисперсии) для одномерного случая.

Для свободного электрона из (41):



Для электрона в кристалле из (35) [с учетом знака  $A$ ]

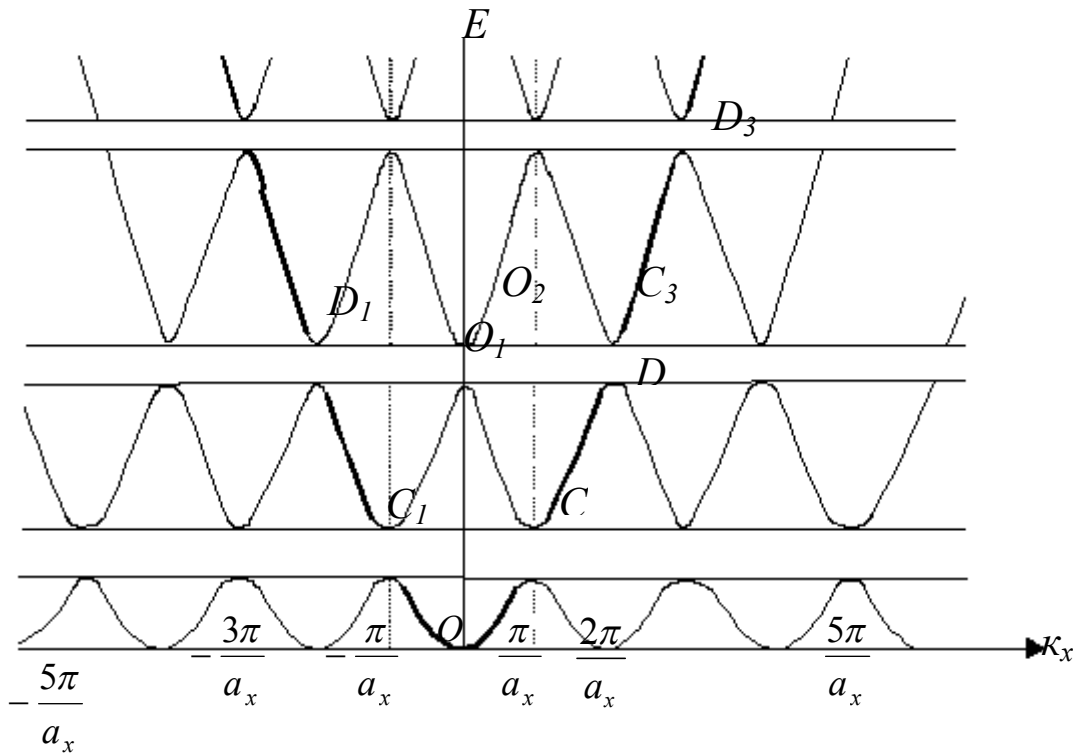


Рис. Зависимость  $E(k_x)$  для различных энергетических зон (кристалла).

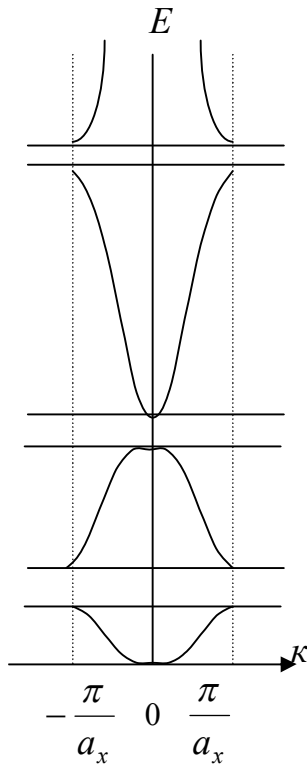
Условию разрыва энергии на границах зоны Бриллюэна соответствует интерференция электронных волн, приводящая к их гашению для некоторых значений  $\lambda(\vec{k})$ . ( $2d \cos \theta = n\lambda$ ). В соответствии с зависимостью  $E(k_x)$  для этих значений возникают запрещенные значения энергии.

Как видно из рисунка, первой разрешенной энергетической зоне соответствует по горизонтали участок от  $-\frac{\pi}{a}$  до  $+\frac{\pi}{a}$ , содержащий все возможные различные состояния электрона. Этот участок длиной  $\frac{2\pi}{a}$  и есть так называемая первая зона Бриллюэна в одномерном  $k$ -пространстве. Вторая зона Бриллюэна: от  $+\frac{\pi}{a}$  до  $\frac{2\pi}{a}$  и от  $-\frac{2\pi}{a}$  до  $-\frac{\pi}{a}$  и так далее. В пределах каждой зоны Бриллюэна  $E$  является квазинепрерывной функцией  $k$ .

Для любой из зон справедливо соотношение

$$E(k_x) = E\left(k_x + n \frac{2\pi}{a_x}\right)$$

Так как  $E(k_x)$  есть периодическая функция, то нет необходимости изображать разные зоны Бриллюэна. Можно сдвинуть, например, отрезок CD влево на  $\frac{2\pi}{a_x}$ , то есть в положение  $O_1C_1$ , а  $C_1D_1$  – в  $O_1C$ . Так вторую зону Бриллюэна можно привести к первой. Аналогично можно и остальные зоны привести к первой.

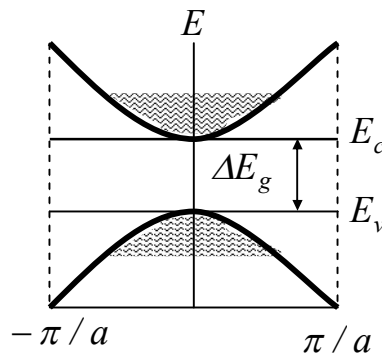


Первая зона Бриллюэна, куда перенесены кривые  $E(k_x)$  для разных энергетических зон, называется приведенной зоной Бриллюэна (см. рис.). В дальнейшем будем выбирать одномерное  $k$ -пространство в соответствии с определенным кристаллографическим направлением.

Совокупность кривых  $E(k_x)$  для разных энергетических зон, нанесенных в первую зону Бриллюэна, позволяет представить всю зонную схему (структуру) в пределах одной – приведенной зоны Бриллюэна, которая содержит все возможные различные состояния электронов. Далее в приведенной зоне Бриллюэна, будут использоваться преимущественно лишь две верхние разрешенные энергетические зоны, содержащие носителей заряда – валентная зона и зона проводимости, так как свободные носители заряда размещаются в этих зонах и именно структура этих верхних зон в значительной степени определяет свойства твердого тела.

Рис. Зависимость  $E(k_x)$  для различных энергетических зон в приведенной зоне Бриллюэна.

Например, зона проводимости и валентная зона с экстремумами при  $k = 0$  и параболическим ходом зон вблизи  $k = 0$  в одномерном  $k$ -пространстве имеют вид:



В трехмерном  $k$ -пространстве зоны Бриллюэна определяются значительно сложнее, однако для простой кубической решетки первая зона Бриллюэна определяется легко. Это куб в  $k$ -пространстве со стороной  $\frac{2\pi}{a}$ . При этом начало отсчета  $k = 0$  помещают в один из узлов так называемой обратной решетки. Понятие обратной решетки вводят путем оп-

ределения ее базисных векторов. Если  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  – базисные вектора прямой решетки, то базисные вектора обратной решетки

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]}; \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_2 [\vec{a}_1 \times \vec{a}_3]}; \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 [\vec{a}_1 \times \vec{a}_2]}$$

(Твердотельщики обычно с  $2\pi$ , структурщики без  $2\pi$ , то есть  $\vec{b}_1 = \frac{[\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]}{(\vec{a}_1 [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3])}$ )

$$\vec{b}_1 \vec{a}_1 = \vec{b}_2 \vec{a}_2 = \vec{b}_3 \vec{a}_3 = 1; \quad \vec{b}_1 \vec{a}_2 = \dots = 0; \quad \vec{b}_1 \perp \text{плоскости } (\vec{a}_2, \vec{a}_3).$$

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3; \quad \vec{k} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3;$$

$$\vec{R} \vec{k} = 2\pi(k_1 n_1 + k_2 n_2 + k_3 n_3) = 2\pi q \text{ – целые числа.}$$

Свойства обратной решетки:

1) Вектор  $\vec{r}^*(hkl)$  из начала координат в точку  $(h, k, l)$  обратной решетки перпендикулярен к плоскости  $(hkl)$  прямой решетки.

2) Длина вектора  $\vec{r}^*(hkl)$  равна обратной величине расстояния между плоскостями  $(hkl)$  решетки кристалла (прямой).

В общем случае, в трехмерном пространстве значениям  $p_i$  и  $k_i$  в системах координат  $(p_x, p_y, p_z)$  и  $(k_x, k_y, k_z)$  будет соответствовать некоторая область, построенная вокруг начала координат (для кубической решетки это область от  $-\frac{\pi}{a}$  до  $\frac{\pi}{a}$  во всех трех

направлениях) и содержащая все возможные различные состояния, которая и называется первой или основной зоной Бриллюэна.

Первая зона Бриллюэна – элементарная ячейка Вигнера-Зейтца для обратной решетки.

Для кристалла с простой кубической решеткой первая зона Бриллюэна представляет собой куб объемом

$$\left\{ \begin{aligned} V_B^{(\vec{p})} &= \left( \frac{2\pi \hbar}{a} \right)^3 = \frac{h^3}{a^3} \\ V_B^{(\vec{k})} &= \left( \frac{2\pi}{a} \right)^3 = \frac{8\pi^3}{a^3} \end{aligned} \right. \quad (43)$$

Центр зоны Бриллюэна (начало координат) изображает состояние с  $n_1 = n_2 = n_3 = 0$ , то есть с  $p = 0$  или  $k = 0$ , (при этом начало отсчета  $k = 0 (p = 0)$  совмещают с одним из узлов обратной решетки (как уже отмечалось)), а граням соответствуют значения квазиимпульса

$$p = \pm \frac{\pi \hbar}{a}$$



и волнового вектора

$$k = \pm \frac{\pi}{a}$$

Расстояние между ближайшими точками в одном направлении в первой зоне Бриллюэна или ближайшим состояниям электрона согласно (40) и (42)  $\frac{2\pi\hbar}{L} = \frac{h}{L}$  или  $\frac{2\pi}{L}$  (в  $k$ -пространстве) и поэтому первую зону Бриллюэна можно разбить на элементарные ячейки объемом

$$\begin{cases} \Delta V_B^{(\vec{p})} = \left(\frac{h}{L}\right)^3 = \frac{h^3}{a^3 N_x N_y N_z} = \frac{h^3}{a^3 N} = \frac{h^3}{V} \\ \Delta V_B^{(\vec{k})} = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{8\pi^3}{V} \end{cases} \quad (V = L^3 = a^3 N_x N_y N_z = a^3 N) \quad (44)$$

Так как объем первой зоны Бриллюэна (для  $\vec{p}$ -пространства) равен  $\frac{h^3}{a^3}$ , а объем элементарной ячейки –  $\frac{h^3}{a^3 N}$ , то число элементарных ячеек в зоне Бриллюэна равно  $N$ , то есть равно количеству энергетических состояний в зоне (соответственно каждой элементарной ячейке первой зоны Бриллюэна может соответствовать 2 состояния, а всего в первой зоне Бриллюэна –  $2N$  состояний электронов).

Вторая и последующая зоны Бриллюэна имеют более сложную конфигурацию, но их объем остается постоянным, то есть каждая зона Бриллюэна содержит  $N$  элементарных ячеек, каждой из которых можно сопоставить ячейку в первой зоне Бриллюэна, изобразяющую эквивалентное состояние электрона. Таким образом, последующие зоны дают состояния физически эквивалентные состояниям первой зоны Бриллюэна и можно при описании зонной структуры обходиться только первой (приведенной!) зоной Бриллюэна.

Следует заметить, что если зоны образуются из вырожденных уровней (это II, III и так далее зоны, образующиеся из  $p, d$  и так далее атомных уровней), то число состояний в соответствующей зоне Бриллюэна равно  $2gN$  ( $gN$  элементарных ячеек), а в энергетической зоне имеются  $g$ -подзоны (они могут сливаться в одну или быть разделены по энергии).

1. Итак, зона Бриллюэна представляет собой область  $k$ -пространства, где энергия является квазинепрерывной функцией волнового вектора  $\vec{k}$ . На границах зоны Бриллюэна наблюдается скачкообразное изменение энергии. В первой зоне Бриллюэна –  $2N$  состояний. При наличии вырождения уровней в атомах, то есть для всех состояний кроме  $S$ , следует считать число состояний в зоне Бриллюэна равным  $2gN$ , где  $g = 2l + 1$ . Число состояний в зоне Бриллюэна равно числу состояний в энергетической зоне.
2. Энергия электронов в каждой разрешенной энергетической зоне является периодической функцией  $\vec{k}$  при переходе из одной зоны Бриллюэна в другую.

Период этой зависимости для линейной решетки определяется величиной  $\frac{2\pi}{a}$ .

Это означает, что последующие зоны Бриллюэна дают состояния, эквивалентные состояниям первой зоны Бриллюэна. Иначе говоря, можно сдвигать все кривые  $E(k)$  в разных зонах Бриллюэна на целое число периодов  $\frac{2\pi}{a}$ , так что

они будут лежать, например, в первой зоне Бриллюэна. Совокупность кривых  $E(k)$  для разных энергетических зон, нанесенных в первую зону Бриллюэна, позволяет представить всю зонную схему в пределах одной – приведенной зоны Бриллюэна. Вблизи дна разрешенных зон ход кривых  $E(k)$  может быть близок к квадратичному, то есть закон дисперсии аналогичен формуле  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  для свободного электрона. Однако в большинстве случаев дисперсионные кривые имеют сложный характер.

## §5. Эффективная масса

Взаимодействие электронов с кристаллической решеткой столь сложно, что непосредственный учет этого взаимодействия очень затруднен. Однако некоторые трудности можно обойти, если ввести так называемую эффективную массу. При этом удается свести движение электронов в потенциальных полях решетки к движению свободных электронов, то есть для зонных электронов можно применять основные законы, справедливые для свободных электронов.

Для свободного электрона

$$v = \frac{p}{m} = \frac{\hbar k}{m} \quad (45)$$

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} \quad (46)$$

$$\frac{dE}{dk} = k \hbar^2 / m; \quad k = \frac{dE}{dk} \frac{m}{\hbar^2}$$

Тогда

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (47)$$

Это же выражение (47) справедливо и для электронов в потенциальном поле решетки, если вспомнить, что скорость электрона в этом случае равна групповой скорости волн де-Бройля.

$$v = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d\left(\frac{E}{\hbar}\right)}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

(Естественно, что зависимость  $E(k)$  различны для свободного и «зонного» электрона).

Пусть энергия зонного электрона меняется под действием внешней силы  $F$ , то есть

$$dE = F dS = F v dt \quad (48)$$

Подставляя (47) в (48) получим:

$$dE = \frac{F}{\hbar} \frac{dE}{dk} dt$$

или

$$\frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar} F \quad (49)$$

Из (47) имеем

$$\frac{dv}{dt} = a = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2} \frac{dk}{dt}$$

или с учетом (49)

$$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} F \quad (50)$$

Если ввести обозначение

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E}{dk^2}} \quad (51)$$

и назвать это выражение эффективной массой электрона, то уравнение (50)

$$\frac{dv}{dt} = a = \frac{F}{m^*} \quad (50')$$

есть ни что иное как 2-й закон Ньютона. Из (50) и (50') следует, что введение  $m^*$  позволяет рассмотреть внешнюю силу как единственную причину ускорения, то есть электрон можно рассматривать как свободный.

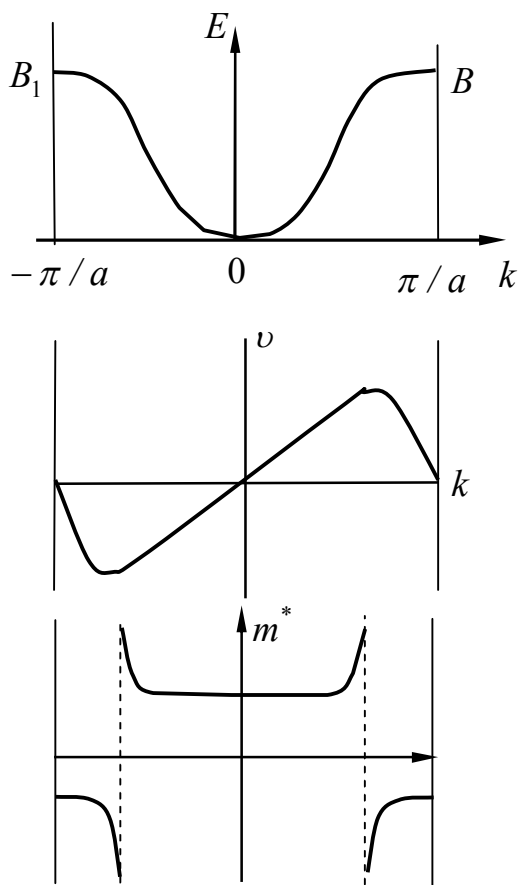
Из (51)

$$\frac{d^2 E}{dk^2} = \frac{\hbar^2}{m^*}; (m^*)^{-1} = \frac{d^2 E}{dk^2} \frac{1}{\hbar^2} = \frac{d^2 E}{dp^2} \quad (52)$$

Для свободного электрона из (46) и (51, 52)  $m^* = m$ . Однако для зонных электронов  $m^*$  может иметь сходство и  $m$  лишь постольку, поскольку справедлив закон Ньютона (50) и другие законы, как для тела с массой  $m^*$ . Сама же величина  $m^*$  может изменяться в широких пределах в зависимости от значения  $d^2 E / dk^2$ .

Итак,  $m^*$  выступает как некоторый коэффициент, позволяющий описывать движение электрона в кристалле как движение частицы массой  $m^*$ , происходящее только во внешнем поле с помощью уравнений, справедливых для свободной частицы, учитывая, однако, волновые (квантовые) свойства электрона и влияние периодического потенциала решетки ( $d^2 E / dp^2$ ).

Рассмотрим три зависимости:  $E(k)$ ,  $v(k)$  и  $m^*(k)$



Зависимость  $v(k)$  определена по (47), а  $m^*(k)$  по (51). При  $k = 0$   $E(k)$  близка к параболе,  $v(k)$  – линейна,  $m^*(k)$  – постоянная положительная величина. Это относится к уровням, расположенным вблизи дна зоны. В точках перегиба  $E(k_x)$   $v$  достигает  $\max$ , а  $m^* = \infty$ . Таким образом в средней части разрешенной зоны эффективная масса является неопределенной величиной. Однако, это не оказывает существенного влияния на дальнейшие результаты, так как почти все явления в полупроводниках и диэлектриках связаны с заполнением (или освобождением) уровней вблизи дна (или потолка) разрешенной зоны. Вблизи точек  $B$  и  $B_1$   $E(k)$  почти выходит на горизонталь и  $\frac{dE}{dk}$  и  $v = 0$ . То есть на границах зоны Бриллюэна  $v = 0$ , что соответствует остановке или отражению электрона от решетки, так что  $\vec{p}$  и  $\vec{k}$  изменяют знак на противоположный. Считают, что электрон покидает точку  $B$  и появляется в точке  $B_1$  и наоборот.

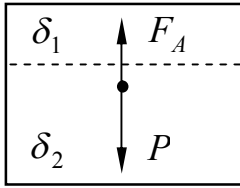
Вблизи потолка (вершины) зоны  $m^* < 0$ , то есть согласно (50) оказывается, что электроны, находящиеся у потолка зоны, ускоряются в направлении, противоположном приложенной силе. Так как сила  $F$  обладает электрической природой (это подразумевается), то для устранения этого противоречия таким электронам приписывается положительный заряд, равный по величине заряду электрона. Тогда внешняя сила будет ускорять такой положительный электрон в направлении действия силы. Эти «положительные электроны» принято называть дырками. (Дырка – положительная вакансия, с  $e = +1,6 \times 10^{-19}$  Кл). Дырки не выражают своей эффективной массой инертных свойств электрона, в этом смысле они не существуют на самом деле (являются квазичастицами). Невозможно представить себе, например «эмиссию дырок». Это просто способ описания особых свойств электронов, движущихся в периодическом поле кристалла с энергиями, значения которых лежат у потолка зоны. Поэтому на опыте они не обнаруживаются как положительные заряды. И, уже конечно, они не имеют ничего общего с позитронами.

Движение дырок внутри зоны (то есть изменение их энергии под действием внешних сил), строго говоря, нельзя представить себе как «эстафету электронов» (подобно движению атомов и ионов в решетке) в том смысле, что освобожденный уровень энергии (дырка) заполняется электроном с ближнего нижележащего уровня: изменение энергии дырок, как и изменение энергии электронов, происходит по законам волновой механики.

Как будет видно из дальнейшего, именно дырки и являются носителями заряда, когда явления обусловлены процессами на уровнях вблизи потолка разрешенной зоны.

## Механическая аналогия эффективной массы.

Рассмотрим движение шарика массой  $m$  и плотностью  $\delta$  в сосуде с двумя жидкостями разной плотности, причем



$$\delta_1 < \delta < \delta_2.$$

$$P = \delta Vg \text{ – сила тяжести (внешняя сила)}$$

$$F_A = \delta_{\text{жс}} Vg \text{ – выталкивающая сила (Архимеда) (внутренняя)}$$

$$P - F_A = ma \text{ – 2 - й закон Ньютона.}$$

Если мы ничего не знаем о внутренней силе, а учитываем только внешнюю, то 2 - й закон Ньютона можно записать для некоторой  $m^*$

$$P = m^* a$$

Тогда

$$m^* = m \frac{P}{P - F_A} = m \frac{\delta}{\delta - \delta_{\text{жс}}}.$$

Следовательно,  $m^*$  с учетом воздействия  $F_A$  изменяется аналогично  $m^*$  электрона.

При  $\delta > \delta_{\text{жс}}$   $m^* > 0$  и шарик опускается, при  $\delta = \delta_{\text{жс}}$   $m = \pm\infty$ , а в нижней части  $\delta < \delta_{\text{жс}}$  и  $m^* < 0$ , то есть ускорение направлено против силы  $\vec{P}$ , так как  $F_A > P$ .

Из (51) следует, что  $m^*$  определяется второй производной  $\frac{d^2 E}{d\vec{k}^2}$ , причем в общем случае  $\vec{k}$  и  $\vec{p}$  величины векторные. В этом случае

$$\frac{d^2 E}{d\vec{p}^2} = \left( \frac{d}{d\vec{p}} \frac{\partial E}{\partial p_x}; \frac{d}{d\vec{p}} \frac{\partial E}{\partial p_y}; \frac{d}{d\vec{p}} \frac{\partial E}{\partial p_z} \right) = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial p_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial p_x \partial p_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial p_x \partial p_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial p_y \partial p_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial p_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial p_y \partial p_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial p_z \partial p_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial p_z \partial p_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial p_z^2} \end{vmatrix}$$

Тогда выражение

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{d\vec{k}^2} F = \frac{d^2 E}{d\vec{p}^2} F$$

для трехмерного случая будет иметь вид

$$\begin{cases} a_x = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} F_x + \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} F_y + \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} F_z = \frac{\partial^2 E}{\partial p_x^2} F_x + \dots \\ a_y = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} F_x + \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} F_y + \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} F_z = \frac{\partial^2 E}{\partial p_y \partial p_x} F_x + \dots \\ a_z = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} F_x + \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} F_y + \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} F_z = \frac{\partial^2 E}{\partial p_z \partial p_x} F_x + \dots \end{cases} \quad (53)$$

При этом вектор ускорения  $\vec{a}$  не совпадает по направлению с вектором внешней силы  $\vec{F}$ .

Совокупность величины из девяти частных производных  $\frac{\partial^2 E}{\partial p_i \partial p_j} = \frac{1}{m_{ij}}$ , связывающих векторы  $\vec{a}$  и  $\vec{F}$ , является тензором II ранга:

$$(\vec{m}^*)^{-1} = \left\| \left\| \begin{matrix} m_{xx}^{-1} & m_{xy}^{-1} & m_{xz}^{-1} \\ m_{yx}^{-1} & m_{yy}^{-1} & m_{yz}^{-1} \\ m_{zx}^{-1} & m_{zy}^{-1} & m_{zz}^{-1} \end{matrix} \right\| \right\| \quad (54)$$

(54) – тензор обратной эффективной массы.

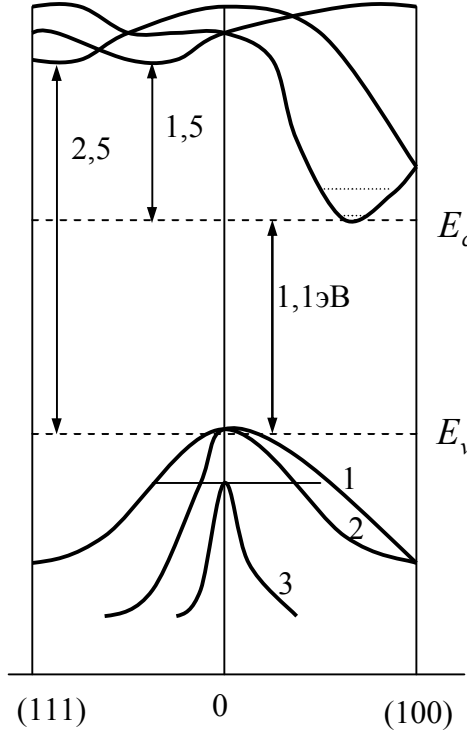
Этот тензор симметричный, так как  $\frac{\partial^2 E}{\partial p_i \partial p_j} = \frac{\partial^2 E}{\partial p_j \partial p_i}$

Значит, при различных направлениях движения электрона в кристалле его эффективная масса может иметь различные значения, то есть изменяется в зависимости от направления движения. Значит, в общем случае, эффективная масса анизотропа.

## §6. Сложная структура энергетических зон полупроводников в $k$ -пространстве.

На предыдущих рисунках изображены валентная зона и зона проводимости (да и все зоны) с экстремумами при  $k = 0$ . При этом если поверхности равной энергии (изоэнергетические поверхности) в  $k$ -пространстве в области экстремума являются сферическими, то  $m^*$  будет изотропна (не зависит от направления движения электрона). Однако у реальных полупроводниковых кристаллов (Si, Ge, GaAs и так далее) картина зон в  $k$ -пространстве значительно сложнее.

Si (и Ge) имеет кристаллическую решетку типа алмаза, то есть две гранцентрированные решетки, сдвинутые одна относительно другой на  $\frac{1}{4}$  пространственной диагонали. Элементарная ячейка содержит два атома. Первая зона Бриллюэна для них – четырнадцатигранник (6 квадратов в направлениях  $\{100\}$  и 8 шестиугольников в направлениях  $\{111\}$ ). Поскольку зона проводимости и валентная зона кремния (и германия) включает 3-кратно вырожденные  $p$ -состояния, для которых вырождение снимается, то каждая из них представляет собой наложение трех различных зон. На рисунке они представлены тремя ветвями  $E(\vec{k})$ . Эта зависимость неодинакова для различных кристаллографических направлений.



Зонная структура Si для двух направлений в  $k$ -пространстве.

Вправо от  $k = 0$  отложена приведенная зона Бриллюэна для направления  $\{100\}$ ; координаты границы зоны Бриллюэна  $(2\pi/a, 0, 0)$ , то есть длина по  $k_x = 2\pi/a$  (в 2 раза больше, чем у простой кубической решетки). Влево отложена приведенная зона Бриллюэна для  $\{111\}$  и координаты границы зоны в единицах  $2\pi/a$  составляют  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  или  $[\pi/a, \pi/a, \pi/a]$ ; длина оси  $k$ , отвечающая границе зоны равна

$$\sqrt{(\pi/a)^2 + (\pi/a)^2 + (\pi/a)^2} = \sqrt{3}\pi/a$$

Видно, что одна из кривых  $E(k)$  для зоны проводимости в направлении  $\{100\}$  имеет глубокий (абсолютный) min. Область около минимума называют «долиной», и в данном случае дно долины определяет дно зоны проводимости  $E_c$ . Электроны проводимости заполняют этот абсолютный минимум, образуя «электронную жидкость». Так как в кристалле Si имеется 6 эквивалентных направлений  $[100]$ ,  $[\bar{1}00]$ ,  $[010]$ ,  $[0\bar{1}0]$ ,  $[001]$ ,  $[00\bar{1}]$ , то будет и 6 эквивалентных абсолютных минимумов энергии и 6 эквивалентных долин.

Определим форму изоэнергетической поверхности в  $k$ -пространстве вблизи дна долины (то есть в окрестности некоторой точки  $k_0$ , соответствующей минимуму энергии).

Разложим  $E(\vec{k})$  в ряд Тейлора в окрестности точки  $k_0$

$$\begin{aligned} E(\vec{k}) = E(\vec{k}_0) &+ \left( \frac{\partial E}{\partial k_x} \right)_{\vec{k}_0} (k_x - k_{0x}) + \left( \frac{\partial E}{\partial k_y} \right)_{\vec{k}_0} (k_y - k_{0y}) + \left( \frac{\partial E}{\partial k_z} \right)_{\vec{k}_0} (k_z - k_{0z}) + \\ &+ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} \right)_{\vec{k}_0} (k_x - k_{0x})^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} \right)_{\vec{k}_0} (k_y - k_{0y})^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \right)_{\vec{k}_0} (k_z - k_{0z})^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} \Big|_{\vec{k}_0} (k_x - k_{0x})(k_y - k_{0y}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \Big|_{\vec{k}_0} \times \\ &\times (k_x - k_{0x})(k_z - k_{0z}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} \Big|_{\vec{k}_0} (k_y - k_{0y})(k_x - k_{0x}) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \Big|_{\vec{k}_0} (k_y - k_{0y})(k_z - k_{0z}) + \dots \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} \Big|_{\vec{k}_0} \dots + \dots \\ &+ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} \Big|_{\vec{k}_0} \dots + \dots = E(\vec{k}_0) + \sum_i \left( \frac{\partial E}{\partial k_i} \right)_{\vec{k}_0} (k_i - k_{0i}) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \right)_{\vec{k}_0} (k_i - k_{0i})(k_j - k_{0j}) + \end{aligned} \quad (55)$$

Здесь  $i$  и  $j$  независимо принимают значения  $x, y, z$ . Так как в точке  $\vec{k}_0$  экстремум  $E(\vec{k}_0)$ , то  $\frac{\partial E}{\partial k_i} \Big|_{\vec{k}=\vec{k}_0} = 0$  и в (55) пропадает одна сумма  $\left( \sum_i \right)$ . Тогда

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_0) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \right)_{\vec{k}=\vec{k}_0} (k_i - k_{0i})(k_j - k_{0j}) \quad (56)$$

Можно выбрать соответствующую систему координат таким образом, что симметричный тензор (54) сведется к диагональному виду, когда отличны от 0 только члены, расположенные на главной диагонали:

$$(m^*)^{-1} = \begin{vmatrix} m_{xx}^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & m_{yy}^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & m_{zz}^{-1} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} m_1^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & m_2^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & m_3^{-1} \end{vmatrix}, \quad (57)$$

где  $m_1^{-1} = m_{xx}^{-1}$ ;  $m_2^{-1} = m_{yy}^{-1}$ ;  $m_3^{-1} = m_{zz}^{-1}$  – компоненты тензора обратной  $m^*$ .

Тогда (56) преобразуется к виду

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2(k_x - k_{0x})^2}{2m_1} + \frac{\hbar^2(k_y - k_{0y})^2}{2m_2} + \frac{\hbar^2(k_z - k_{0z})^2}{2m_3} \quad (58)$$

или

$$E(\vec{p}) = E(\vec{p}_0) + \frac{(p_x - p_{0x})^2}{2m_1} + \frac{(p_y - p_{0y})^2}{2m_2} + \frac{(p_z - p_{0z})^2}{2m_3} \quad (59)$$

и для скорости получим  $\left( \vec{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E; V_i = \frac{\partial E}{\partial p_i} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_i} \right)$ :

$$\left. \begin{aligned} v_x &= \frac{\hbar(k_x - k_{0x})}{m_1} = \frac{p_x - p_{0x}}{m_1} = \left( \frac{\partial E}{\partial p_x} \right) \\ v_y &= \frac{\hbar(k_y - k_{0y})}{m_2} = \frac{p_y - p_{0y}}{m_2} = \left( \frac{\partial E}{\partial p_y} \right) \\ v_z &= \frac{\hbar(k_z - k_{0z})}{m_3} = \frac{p_z - p_{0z}}{m_3} = \left( \frac{\partial E}{\partial p_z} \right) \end{aligned} \right\} \quad (60)$$

То есть, в общем случае направления векторов  $\vec{p}$  и  $\vec{v}$  не совпадают (из-за  $m^*$ ). (Они будут совпадать только вдоль осей эллипсоидов, см. далее).

Поверхность равной энергии в  $p$ -пространстве можно получить, если полагать

$$E(\vec{p}) - E(\vec{p}_0) = const \quad (61)$$

В зависимости от значения постоянной  $const$  определяется та или иная изоэнергетическая поверхность. В общем случае условие (61) означает, что (59) есть уравнение эллипсоида.

Запишем уравнение эллипсоида в канонической форме: (в  $p$ -пространстве)

$$\frac{(p_x - p_{0x})^2}{a^2} + \frac{(p_y - p_{0y})^2}{b^2} + \frac{(p_z - p_{0z})^2}{c^2} = 1 \quad (62)$$



Из (59) и (62) имеем

$$\left. \begin{aligned} a^2 &= 2m_1[E(\vec{p}) - E(\vec{p}_0)] \\ b^2 &= 2m_2[E(\vec{p}) - E(\vec{p}_0)] \\ c^2 &= 2m_3[E(\vec{p}) - E(\vec{p}_0)] \end{aligned} \right\} \quad (63)$$

Направление главных осей тензора  $(m^*)^{-1}$  ориентировано определенным образом относительно осей симметрии кристалла. Если симметрия кристалла такова, что две главные оси тензора физически эквивалентны (например, оси  $x$  и  $y$ ), как это имеет место для Si (и Ge), то соответствующие компоненты тензора равны:

$$m_1 = m_2; \quad a = b$$

Изоэнергетическая поверхность при этом будет эллипсоидом вращения, ось (вращения) которого совпадает с осью  $z$ , а уравнение этой поверхности:

$$E(\vec{p}) = E(\vec{p}_0) + \frac{(p_x - p_{0x})^2 + (p_y - p_{0y})^2}{2m_1} + \frac{(p_z - p_{0z})^2}{2m_3} \quad (64)$$

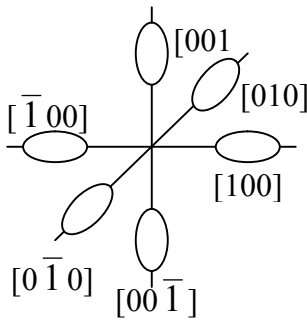
Компонент  $m_3$  – называют продольной эффективной массой и обозначают

$$m_3 = m_l,$$

а компоненты  $m_1 = m_2 = m_t$  – поперечной эффективной массой.

Опыты по циклотронному резонансу для кристаллов Si дают

$$m_1 = m_2 = m_t = 0,19m \quad \text{и} \quad m_3 = m_l = 0,98m,$$



где  $m = 9,1 \times 10^{-31} \text{ кг}$  – масса свободного электрона.

Таким образом, поверхности постоянной энергии у Si в областях минимумов энергии зоны проводимости имеют вид эллипсоидов вращения (см. схему на рис.). Причем, на первую зону Бриллюэна приходится 6 полных эллипсоидальных поверхностей, а центры эллипсоидов расположены на расстоянии трех четвертей от центра зоны Бриллюэна.

В случае, когда  $m_1 = m_2 = m_3 = m^*$ , то есть эффективная масса является скаляром, изоэнергетическая поверхность вырождается в сферу. Если при этом  $k_0 = 0$ , то уравнение изоэнергетической поверхности

$$\left. \begin{aligned} E(\vec{p}) &= E(0) + \frac{p^2}{2m^*} = \text{const} \\ E(\vec{k}) &= E(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = \text{const} \end{aligned} \right\} \quad (65)$$

Если  $E(k_0) = 0$ , то  $E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = const$  – это совпадает с (46) для свободного электрона, только там была  $m$ , а здесь  $m^*$ . Но вводя  $m^*$  преследуют цель свести движение зонных электронов к движению свободных частиц. Если  $k_0 \neq 0$  ( $p_0 \neq 0$ ) для сферических изоэнергетических поверхностей используют (64), положив  $m_1 = m_2 = m_3 = m^*$ .

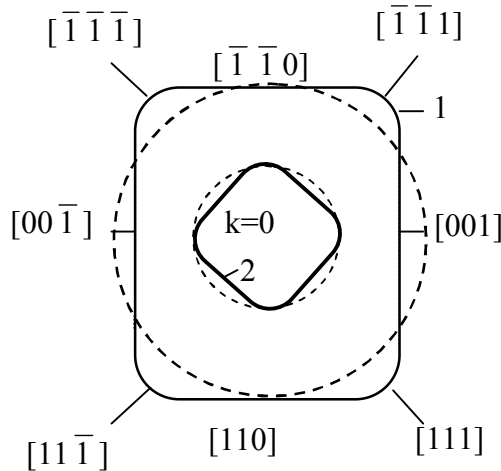
Введем новую величину, так называемую эффективную массу плотности состояний (для плотности состояний), которая будет далее нами использоваться очень часто при расчете, например, плотности состояний  $N(E), n_0, p_0$  и других величин. При таких расчетах пользуются средним геометрическим из трех компонентов тензора  $m^*$ . Кроме того, учитывают общее число эквивалентных долин  $M$ , где находятся электроны проводимости. Общее выражение для эффективной массы плотности состояний для электронов будет иметь вид

$$m_{dn}^* = M^{2/3} (m_1 m_2 m_3)^{1/3} \quad (66)$$

Для Si по (66)  $m_{dn}^* = 1,08m$   $[m_{dn}^* = 6^{2/3} (m_1^2 m_3)^{1/3}]$

Таким образом у Si все 6 эллипсоидов зоны проводимости можно заменить некоторой одной сферической изоэнергетической поверхностью с эффективной массой для плотности состояний  $m_{dn}^* = 1,08m$ .

Перейдем к валентной зоне. Кривые  $E(\vec{k})$  у потолка валентной зоны имеют max при  $k = 0$ , то есть в центре зоны Бриллюэна.



Таким образом у Si (Ge) экстремумы энергии электронов и дырок не совпадают (по  $k$ ) и лежат в различных точках зоны Бриллюэна (непрямые зоны). Шириной запрещенной зоны (З.З.) в этом случае также считают расстояние между дном (min) зоны проводимости (З.П.) и потолком (max) валентной зоны (В.З.) (см. рис). Кривые 1 и 2 имеют общую экстремальную точку и соответствуют тяжелым (1) и легким (2) дыркам. Поперечное сечение в плоскости поверхностей постоянной энергии для подзон 1 и 2 показано на рисунке.

Пунктирные линии проведены, чтобы показать отличие изоэнергетических поверхностей от сфер.

Для легких дырок (2) поверхность мало отличается от сферы, а для тяжелых (кривая 1) более гофрирована. Однако приближенно можно считать эффективные массы и легких и тяжелых дырок изотропными, то есть заменять реальные поверхности сферическими. Эксперимент (циклотронный резонанс) дает:

$$m_{p\Gamma} = m_{p1} = 0,49m; \quad m_{p\Lambda} = m_{p2} = 0,16m; \quad (m_{p3} = 0,24m)$$

Теория достаточно хорошо согласуется с экспериментом.

Эффективную массу плотности состояний для дырок определяют по формуле

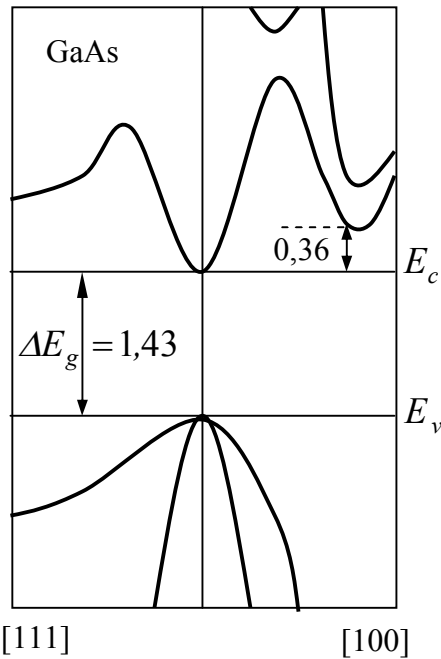
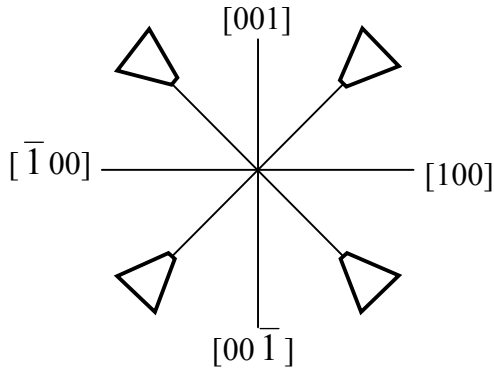
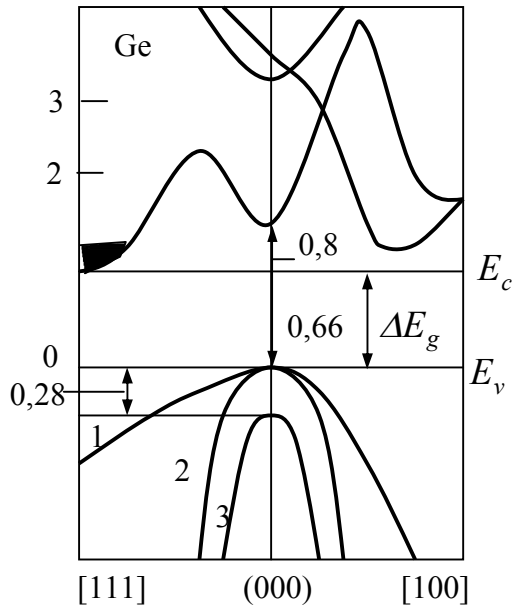
$$m_{dp} = \left(m_{p\Gamma}^{3/2} + m_{p\Lambda}^{3/2}\right)^{2/3} \quad (= 0,59m \approx m_{p\Gamma})$$

Кроме рассмотренных эффективных масс применяют также эффективную массу проводимости  $m_{\sigma n}$ :

$$m_{\sigma n}^{-1} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3} \right)$$

Для кремния  $m_1 = m_2$

$$\frac{1}{m_{\sigma n}} = \frac{1}{3} \left( \frac{2}{m_t} + \frac{1}{m_l} \right)$$



У Ge абсолютный минимум зоны проводимости расположен в направлении осей  $[111]$  и лежит на границе первой зоны Бриллюэна (в точке с координатами в единицах  $2\pi/a$   $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ). Так как в кристалле таких эквивалентных направлений  $\{111\}$  восемь, то имеется 8 эквивалентных минимумов энергии (см. рис. в книге). Изоэнергетическая поверхность около абсолютного минимума представляют собой эллипсоиды вращения относительно большой полуоси. Так как минимум расположен на границе первой зоны Бриллюэна, то на первую зону Бриллюэна приходится половина каждого эллипсоида равной энергии и, следовательно, в Ge имеется не 8, а только 4 полных эллипсоида. Из опытов по циклотронному резонансу получаем

$$m_1 = m_2 = m_l = 0,082m$$

$$m_3 = m_t = 1,58m$$

$$m_{dn}^* = 4^{2/3} (0,082^2 \cdot 1,58)^{1/3} m = 0,54m$$

$$m_{p1} = 0,34m; m_{p2} = 0,04m; m_{p3} = 0,08m$$

$$m_p \approx m_{pT}$$

У GaAs и InSb абсолютный минимум лежит при  $\vec{k} = 0$  и изоэнергетическая поверхность являются сферами с центром в центре первой зоне Бриллюэна.

Эффективные массы – скаляры (изотропны) ( $0,068m$  и  $0,013m$ ) и  $M = 1$ . Особенность зоны проводимости GaAs – дополнительный min (Б), отстоящий от абсолютного на,  $0,36$  эВ. В А-min  $m^* = 0,07m$ ; а в Б-min  $1,2m$  – тяжелые электроны. Такая особенность зоны позволяет наблюдать на чистых кристаллах GaAs интересное явление – эффект Ганна.

## §7. Локализованные состояния в кристалле

До сих пор речь шла об идеальном кристалле, обладающем строгой периодичностью потенциала поля решетки  $V(\vec{r})$ . Любое нарушение периодичности кристалла (другими словами наличие любого дефекта решетки) приводит к локальному искажению  $V(\vec{r})$  и появлению так называемых локализованных состояний электронов в кристалле (локализованных в пространстве, в некоторой области кристалла). Эти локализованные состояния (л.с.) дают дополнительные уровни энергии электронов, которые могут располагаться в запрещенной зоне. Именно такие локальные уровни и оказывают существенное влияние на свойства полупроводников.

Прежде чем перейти к описанию локализованных состояний остановимся на одном из методов приближенного решения уравнения Шредингера, так называемого метода эффективной массы, который оказывается часто полезным при расчете локализованных состояний.

### 7.1. Метод эффективной массы.

Пусть в результате нарушения периодичности решетки на потенциал  $V(\vec{r})$  накладывается некоторое внешнее возмущение  $U(\vec{r})$ . Тогда уравнение Шредингера:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + V(\vec{r}) + U(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (67)$$

Прямое решение этого уравнения невозможно из-за неизвестного потенциала  $V(\vec{r})$ .

Ранее было показано, что уравнение движения электронов в периодическом поле решетки при наличии внешнего поля аналогично уравнению движения свободного электрона, если его массу  $m_0$  заменить тензором  $m^*$ .

Уравнение Шредингера для свободного электрона

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \Psi(\vec{r}) = E \Psi_0(\vec{r}) \quad (68)$$

а для электрона в идеальном кристалле

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (69)$$

Определим, при каких условиях уравнение (69) дает решения подобные решениям уравнения Шредингера с  $V(\vec{r})$ :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}) \quad (70)$$

Известно, что уравнению (70) удовлетворяют бловские функции  $\Psi(\vec{r}) = U_k(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$ , а энергия электрона вблизи экстремума при  $\vec{k}_0$ :

$$E = E(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2} \left[ \frac{(k_x - x_{0x})^2}{m_1} + \frac{(k_y - x_{0y})^2}{m_2} + \frac{(k_z - x_{0z})^2}{m_3} \right] \quad (71)$$

В (71) предположено, что тензор  $m^{*-1}$  приведен к диагональному виду. В этом случае (69) можно представить в виде:

$$\sum_{i=1}^3 \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial r_i^2} + \frac{2E}{\hbar^2} \Psi = 0 \quad (72)$$

Решением (72) будет:

$$\Psi = A e^{i(\alpha x + \beta y + \gamma z)} \quad (73)$$

при этом

$$E = \frac{\hbar^2}{2} \left[ \frac{\alpha^2}{m_1} + \frac{\beta^2}{m_2} + \frac{\gamma^2}{m_3} \right] \quad (74)$$

Сравнивая (74) и (71) можно определить, что если положить  $\alpha = k_x - k_{0x}$ ;  $\beta = k_y - k_{0y}$ ;  $\gamma = k_z - k_{0z}$ , а начало отсчета  $E$  вести от  $\vec{k}_0$ , то есть  $E(\vec{k}_0) = 0$ , то решение (69) дает тот же спектр энергии электронов в кристалле вблизи  $\vec{k} = \vec{k}_0$  (экстремальная точка), что и уравнение (70).

Таким образом, для решения задачи спектра энергии электрона при наличии внешних полей (возбуждения) можно вместо (67) решать уравнение

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta + U(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}), \quad (75)$$

в которое уже не входит  $V(\vec{r})$ .

Подобный метод решения получил название «метода эффективной массы». Он очень удобен тем, что значения компонентов тензора  $m^{*-1}$  можно определить экспериментально. Этот метод справедлив только для электронов вблизи экстремума энергии, что, впрочем, не накладывает существенных ограничений при решении большинства задач для полупроводников.

## 7.2. Примесные состояния

Простейший и очень важный вид дефектов в полупроводниках – примеси замещения. Например, элементы III и V групп в Si и Ge.

Так 4 из 5-ти валентных электронов P, As и т.д. участвуют в образовании ковалентной связи с 4 валентным электроном Si или Ge. Пятый электрон, не участвуя в образовании парноэлектронной связи, будет взаимодействовать с большим числом атомов Si (Ge) и в результате окажется сравнительно слабо связанным с ионом P, As силами кулоновского взаимодействия. Его поведение подобно состоянию электрона в атоме водорода (*водородоподобная модель*), однако при нахождении потенциала ионизации следует учесть, что этот электрон помимо кулоновского поля иона ( $P^+$ ,  $As^+$ ), находится еще и в периодическом поле кристалла и нужно пользоваться  $m^*$ , а не  $m_0$ . Кроме того, следует учесть,

что взаимодействие электрона с  $Z_e^+$  (Бэте) происходит в среде с  $\varepsilon$ . Тогда потенциальная энергия:

$$U(\vec{r}) = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r} \quad (76)$$

Соотношение (76) справедливо для макроскопических точечных зарядов, то есть когда расстояние между зарядами велико – орбита электрона охватывает большое число узлов кристаллической решетки.

Тогда уравнение Шредингера для водородоподобной модели для пятого электрона (P, As):

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r} \right) \Psi_a = E_n \Psi_a \quad (77)$$

Где  $Z$  – зарядность иона.

Решение этого уравнения по аналогии с решением уравнения для атома водорода дает:

$$E_n = E_c - \frac{m^* Z^2 e^4}{8h^2 \varepsilon^2 \varepsilon_0^2} \cdot \frac{1}{n^2} = E_c - \frac{13,52 Z^2}{\varepsilon^2} \left( \frac{m^*}{m_0} \right) \cdot \frac{1}{n^2} \quad (78)$$

$$\text{При } Z = 1 \text{ и } n = 1 \quad E_1 = E_c - \frac{me^4}{8h^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon^2} \cdot \left( \frac{m^*}{m} \right) = E_d : \Delta E_d = E_c - E_d$$

Где  $13,52 = \frac{m_0 e^4}{8h^2 \varepsilon_0^2}$  соответствует значению энергии ионизации атома водорода в эВ.

$$E_c - E_d = \Delta E_d = \frac{13,52 Z^2}{\varepsilon^2} \left( \frac{m^*}{m_0} \right) \quad (79)$$

Выражение (79) – энергия ионизации основного состояния ( $n = 1$ ) атома донорной примеси.

Итак, уровень донорной примеси, соответствует основному состоянию ( $n = 1$ ), согласно (78), лежит в запрещенной зоне полупроводника ниже дна зоны проводимости  $E_c$  на величину  $\Delta E_d$ .

Энергия ионизации донорной примеси, равная  $\Delta E_d$ , в  $\sim \varepsilon^2$  раз меньше, чем энергия ионизации атома водорода (если  $m^* = m$  и  $Z = 1$ ). Помимо этого  $E_d$  зависит от  $Z^2$ , то есть уровень двукратно заряженного иона ( $Z = 2$ ) донорной примеси лежит в запрещенной зоне ниже уровня с  $Z = 1$ . Наряду с основным примесным состоянием в запрещенной зоне могут существовать возбужденные (с  $n = 2, 3$  и так далее), причем они лежат выше основного уровня.

Если  $m^* = 0,25m_0$  и  $\varepsilon \approx 16$  (Ge), то  $\Delta E_d = 0,01$  эВ для любой пентавалентной примеси. И хотя для разных примесей (P, As, Sb)  $\Delta E_d$  разная, но все они очень близки к 0,01 эВ.

Радиус орбиты электрона примеси по водородной модели

$$a = \frac{\varepsilon_0 \hbar^2}{\pi e^2 m^*} \varepsilon n^2 = a_0 \left( \frac{m_0}{m^*} \right) \varepsilon n^2$$

где  $a_0 = \frac{\varepsilon_0 \hbar^2}{\pi e^2 m_0} = 0,053 \text{ нм} (0,53 \text{ \AA})$  - радиус I – й боровской орбиты.

$a_1 \approx 64a_0 \approx 34 \text{ \AA}$  (для Ge). Так как постоянная решетки  $\sim 5,62 \text{ \AA}$ , то эта орбита охватывает  $\sim 200$  узлов решетки, что подтверждает возможность рассмотрения движения электрона в среде с постоянной  $\varepsilon$ .

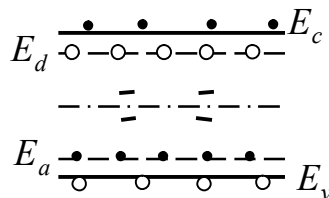
У атома трехвалентной примеси (B, Al, Ga) в Si (Ge) – акцепторной – не хватает одного электрона для заполнения валентной связи Si (Ge).

Этот электрон может быть заимствован у атома основного вещества. Образовавшаяся незавершенная связь – дырка ведет себя как частица с положительным зарядом, что и обеспечивает электронейтральность в этой области кристалла. Для акцепторной примеси ( $Z = 1, n = 1$ ).

$$E_a = E_v + \frac{me^4}{8\hbar^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon^2} \left( \frac{m^*}{m_0} \right)$$

$$\Delta E_a = E_a - E_v = \frac{13,5}{\varepsilon^2} \cdot \frac{m^*}{m} \quad (\text{эВ})$$

То есть уровень акцепторной примеси лежит в запрещенной зоне выше  $E_v$  на  $\Delta E_a$  ( $\Delta E_a \approx 0,01 \text{ эВ}$ ).



Итак, атомы V и III групп образуют «мелкие» уровни. Элементы I, II, VI, VII групп (в Si и Ge) образуют «глубокие» уровни, причем одна и та же примесь может образовывать как донорные, так и акцепторные уровни.

### 7.3. Другие локализованные состояния.

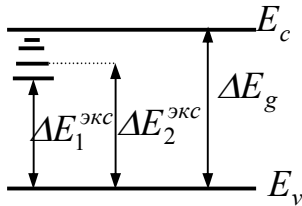
- 1) Дефекты кристаллической решетки, не связанные с примесными атомами:
  - а) точечные: вакансии, междоузельные атомы (пары Френкеля), стехиометрические дефекты в полупроводниковых соединениях;
  - б) линейные (дислокации);
  - в) объемные.
- 2) Поверхностные состояния.
- 3) Экситоны. Френкель показал, что свет и  $T$  могут возбудить электрон до некоторой разрешенной в данном кристалле энергии, которая однако меньше  $\Delta E_g$ . Это возбужденное состояние электрона, названное экситоном, может перемещаться по кристаллу с некоторым  $\vec{p}$  и  $E$  поступательного движения. Можно представить экситон как совокупность электрона и дырки, которые не становятся независимыми как при переходе зона-зона, а сопоставляют единое целое, связаны между собой. Такой возбужденный электрон вместе с дыркой может переходить от атома к атому, перемещаясь по решетке. Экситон Френкеля образован электроном и дыркой, связанными с одним атомом. Мотт и Ванье ввели понятие об экситоне, из электрона и дырки, принадлежащих разным атомам. Расчеты пока-



зывают, что радиус Экситона Френкеля мал (возбужденный атом: ион и электрон), а радиус экситона Мотта велик (электрон-дырка). В обоих случаях движение экситона складывается из внутреннего движения электрона вокруг дырки и переносного – электронно-дырочной пары, как единого целого по кристаллу. Экситон движется хаотически по кристаллу пока не создаются условия либо для «диссоциации» экситона, либо для его «рекомбинации», то есть снятия возбуждения и перехода электрона в валентную зону (при этом выделяется энергия). Движение экситона тока не создает (то есть это пара противоположных зарядов).

Спектр энергии экситона в «водородоподобной» модели:

$$E_n = - \frac{(m_-^* m_+^* E_H)}{(m_-^* + m_+^*) m_0 \varepsilon^2 n^2}$$



Строго говоря, экситон не может быть описан как локальный уровень, а представляет собой возбужденное состояние решетки в целом, так как энергия возбуждения может переходить от одного атома решетки к другому.

4) Полярны. Электрон, оторванный от атома и сам ионный остаток обладают электрическим полем, которое поляризует окружающую среду, причем тем больше, чем больше  $\varepsilon$ . Поляризация кристалла вызывает появление  $\vec{E}_{эли}$ , которое снижает потенциальную энергию электрона, который является ее причиной. То есть в области нахождения электрона возникает потенциальная яма [Возникает самосогласованное состояние: локализация электрона, вызывает поляризацию кристалла, а последняя поддерживает локализацию электрона]. При этом если ранее электрон находился на дне зоны проводимости (на  $E_c$ ), то новое его состояние в поляризованном кристалле оказывается в запрещенной зоне (в ионных кристаллах снижение  $E$  достигает нескольких десятых эВ). Если электрон движется по кристаллу, то состояние поляризации движется вместе с ним. (Ландау, Пеккар). Поляронные состояния образуют в кристалле сплошную зону, по которой электрон движется по тем же законам, что и в зоне проводимости.

Для этого только требуется, чтобы  $v_e$  была не слишком велика и среда успевала поляризоваться одновременно с переходом заряда (так как в образовании поляризованного состояния участвует только инерционная часть поляризации, вызванная смещением ионов; безинерционная поляризация электронных оболочек входит в самосогласованный  $V(\vec{r})$ ).

В этом случае поляризация

$$\vec{P} = \vec{P}_0 - \vec{P}_e - \frac{1}{4\pi\varepsilon^*} \vec{D}, \quad \left[ \begin{array}{l} \vec{P}_0 = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi\varepsilon} \vec{D} \\ \vec{P}_e = \frac{n^2 - 1}{4\pi\bar{n}^2} \vec{D} \end{array} \right],$$

где  $\frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{T}{\bar{n}^2} - \frac{1}{\varepsilon}$ ;  $\bar{n}$  – показатель преломления в длинноволновой области спектра.

Если снижение энергии, вызванное поляризацией, будет  $U$ , тогда вероятность заполнения поляронных состояний:

$$W_{\vec{p}} \sim \exp\left[-\frac{E_c - U}{kT}\right]$$

будет в  $\exp \frac{U}{kT}$  раз больше, чем вероятность заполнения уровней у дна зоны проводимости  $W_{E_c} = \left[ \exp \left( -\frac{E_c}{kT} \right) \right]$ . Если  $U = 0,2 \text{ эВ}$ ,  $kT = 0,03 \text{ эВ}$ , то

$$\frac{W_{\vec{p}}}{W_{E_c}} - 10000 = 10^4$$

Если в кристалле имеется большая вероятность образования поляронных состояний (например, в ионных кристаллах), то большинство электронов будет расположено именно в этих состояниях, для которых длина волны Де-Бройля:

$$\lambda = 2\pi r_0 \ll \frac{g}{\lambda} = l',$$

где  $l'$  – путь, проходимый электроном за время одного колебания ионов.

5) Плазмоны. В системе свободных электронов (или дырок), состоящей из большого их числа, за счет взаимодействия между электронами возможно возникновение колебаний плотности электронов (электронной плотности, но в смысле плотности электронного газа), которые по аналогии с газоразрядной плазмой, называют плазменными.

Пусть электроны с объемной плотностью  $n$  смещены за счет некоторой флуктуации в виде единого целого на  $\vec{r}$  относительно решетки. Тогда возникает поляризация  $\vec{p} = q - n\vec{r}$  и

$$\vec{\varepsilon} = -\frac{\vec{p}}{\varepsilon_0}$$

Уравнение движения электронов в этом поле:

$$m\ddot{x} = q\vec{\varepsilon} = -\frac{q^2 n \vec{r}}{\varepsilon_0}$$

Это уравнение описывает колебания с частотой

$$\omega_p = \left( \frac{q^2 n}{\varepsilon_0 m_0} \right)^{1/2}$$

Квант энергии плазменных колебаний называется – плазмоном. Для металлов энергия плазмона  $\hbar\omega_p \approx$  (от 5 до 30 эВ) намного больше  $\Delta E_g$  и поэтому в выражение для  $\omega_p$  входит  $m$ , а не  $m^*$ .

В полупроводнике  $n$  сравнительно невелико и  $\omega_p = \left( \frac{q^2 n}{\varepsilon\varepsilon_0 m^*} \right)^{1/2}$  намного меньше чем  $\omega_p$  для  $Me$  (следовательно и  $E_{n/n}^{nl}$  намного меньше  $E_{Me}^{nl}$ ).

«Пики плазменных потерь».