

# Твердотельная электроника

Презентации к лекционному курсу

Основы зонной теории  
твёрдого тела

# ЗОННАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

- Энергетический спектр электрона в изолированном атоме представляет собой ряд тонких линий, разделенных запрещенными промежутками. Уже в молекуле, вследствие взаимодействия между атомами, линии расщепляются, образуя узкие полосы.

# ЗОННАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

- При объединении атомов в кристалл значение энергии атома изменяется по отношению к изолированному атому: появляется диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$ , ядра кристаллической решетки создают потенциальное поле  $\phi$ . Таким образом, объединение атомов – чисто квантовый процесс, в ходе которого возникает новая система уровней энергии, характеризующая молекулу (или кристалл в целом).

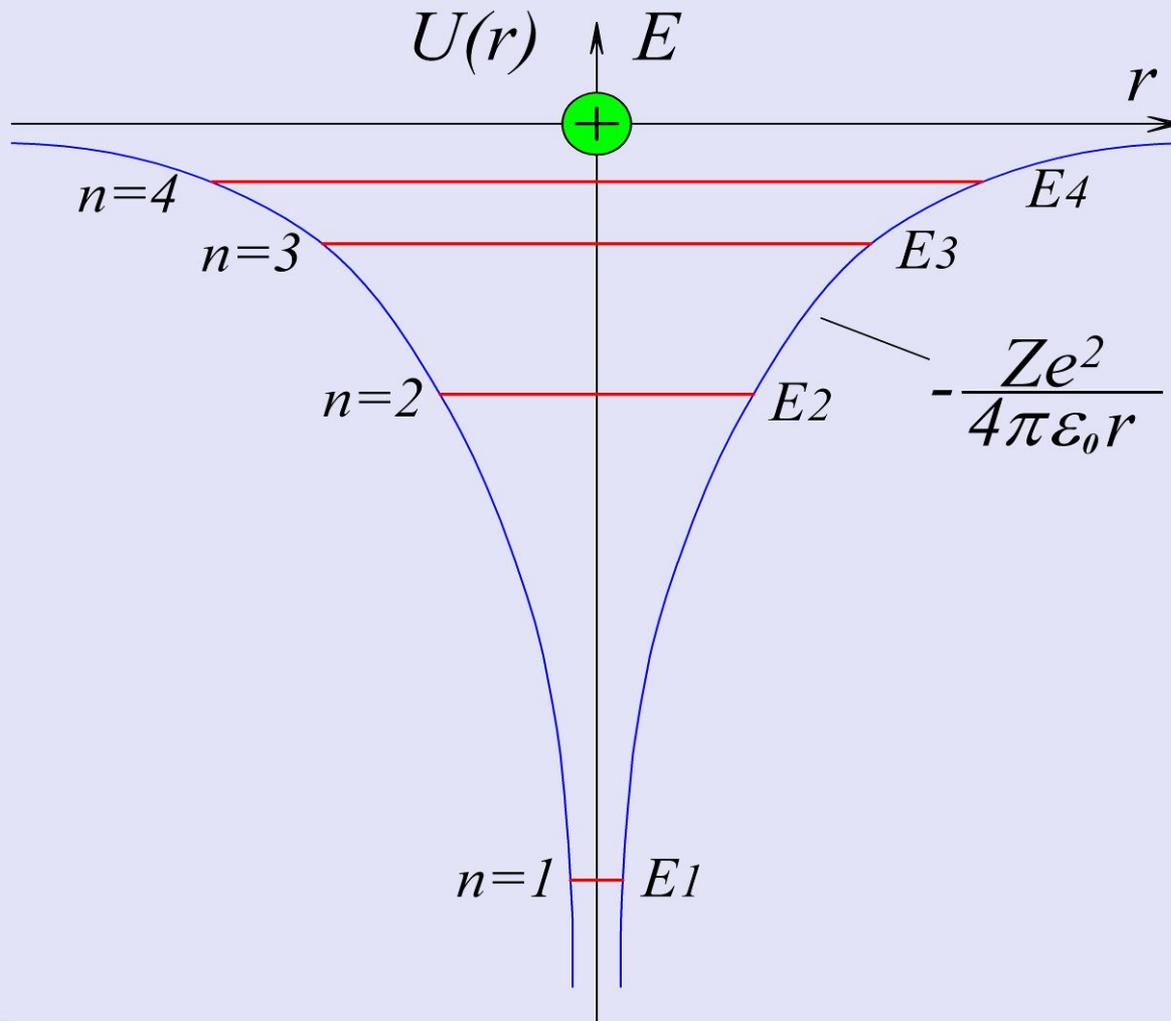
# Трансляционная симметрия в кристаллах

**Важные свойства электрона**, позволяющие построить теорию электронных состояний:

- Квантовые частицы неотличимы
- Вероятностный характер нахождения электрона в том или ином месте кристалла
- Трансляционная инвариантность
- При сдвиге на постоянную кристаллической решетки вероятность нахождения электрона не изменяется

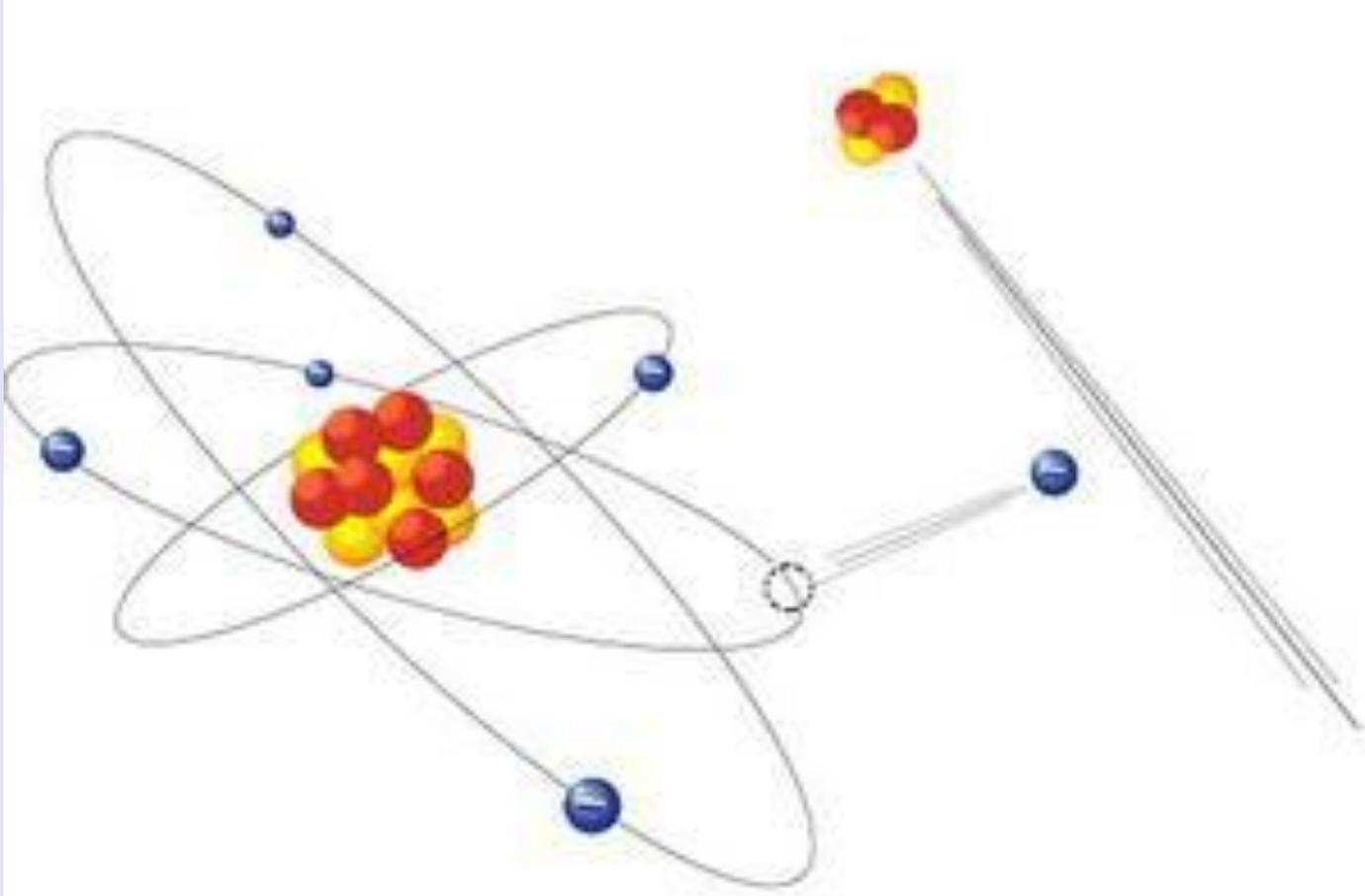
Электрон, находящийся на орбитали атома, связан со «своим» ядром, вероятность его перемещения по кристаллу под воздействием температуры или внешнего электрического поля мала. Говорят, что такой «квазисвязанный» электрон находится в «потенциальной яме»

# «Потенциальная яма»



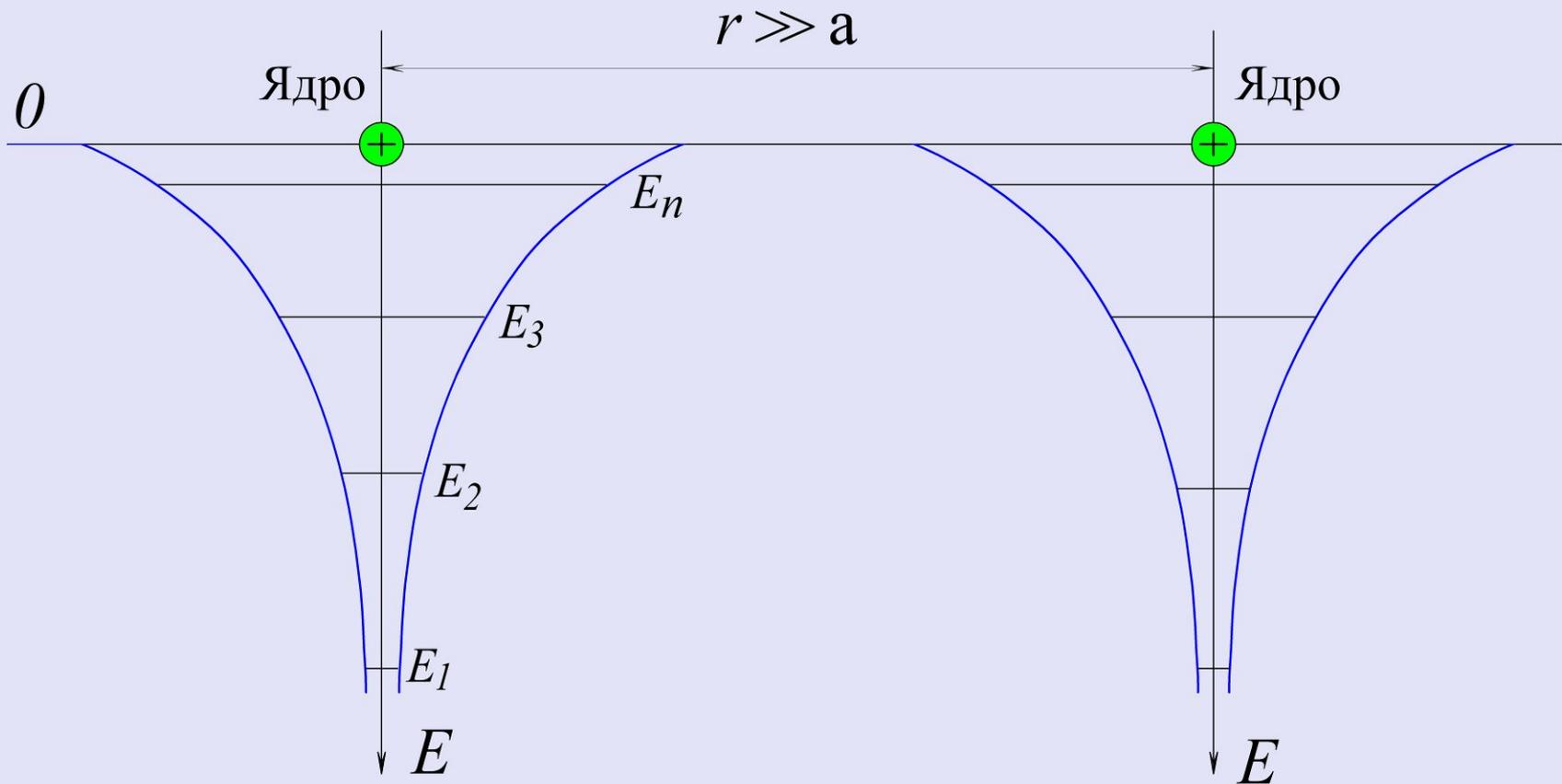
- Под влиянием внешних факторов (света, температуры и т.д.) электрон может увеличить свою кинетическую энергию и перейти на следующий энергетический уровень, вплоть до полного освобождения от влияния «своего» ядра

# «Освобождение» электрона

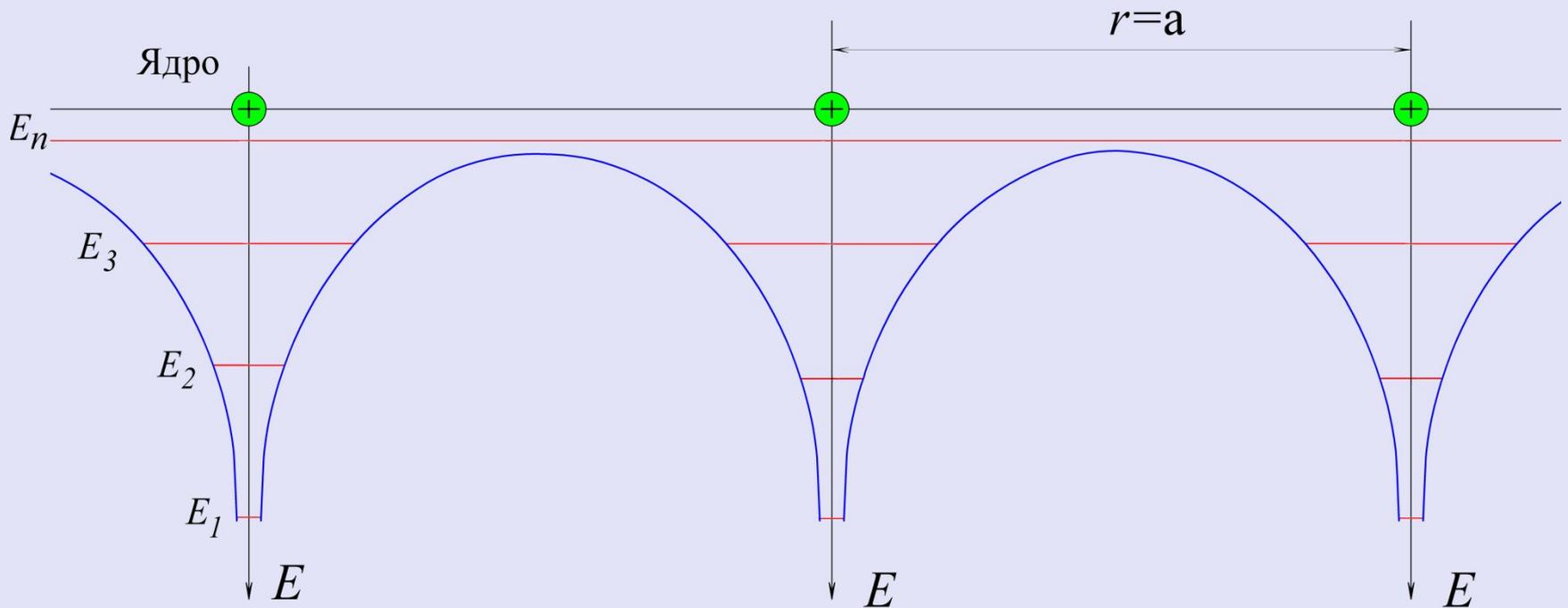


- При сближении атомов потенциальные кривые частично налагаются друг на друга и дают результирующий потенциальный рельеф с пониженными потенциальными барьерами между атомами.
- ***Говорят, что валентные электроны обобществляются, и каждый электрон теперь принадлежит всему кристаллу.***

# Обобществление валентных электронов в кристалле

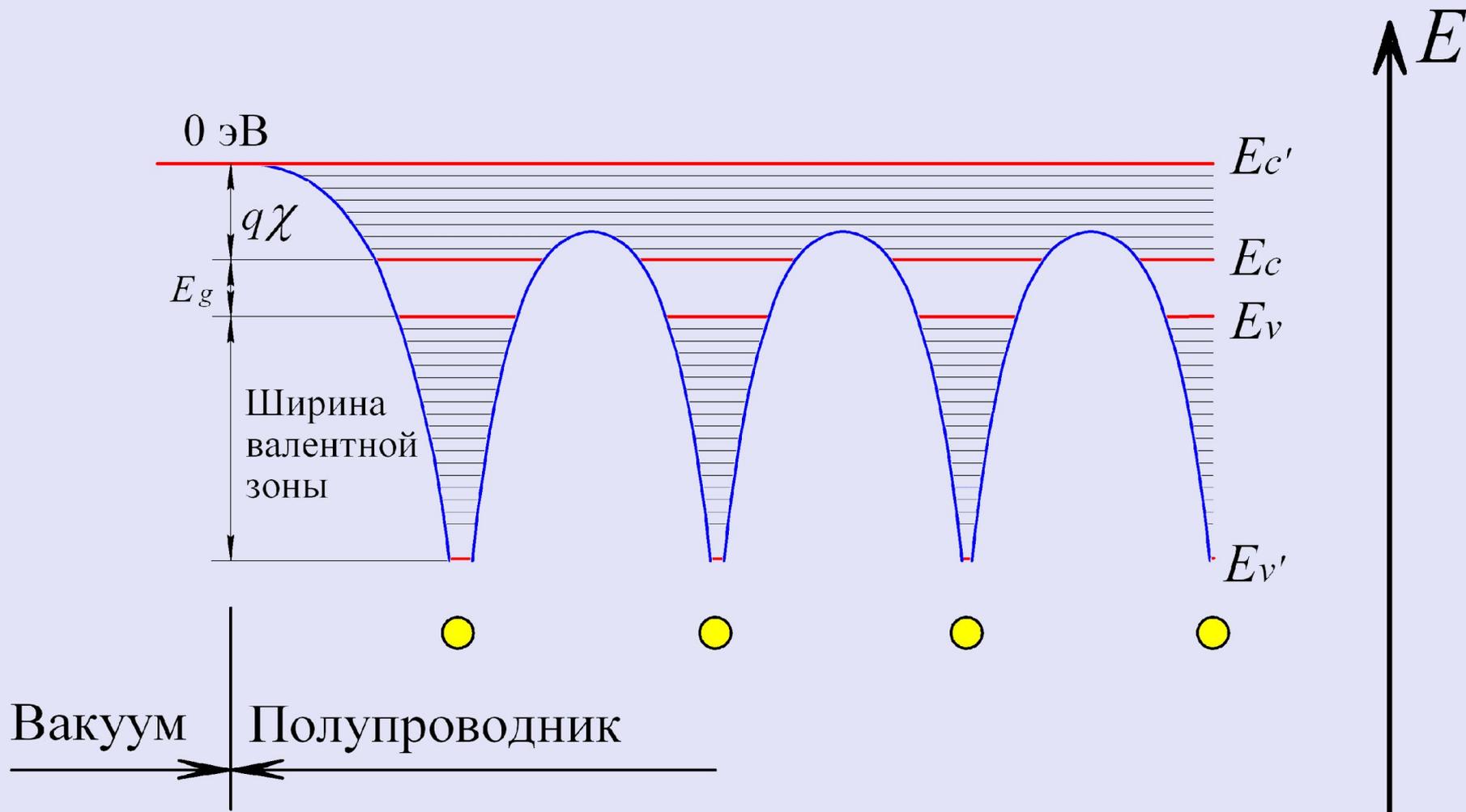


# Потенциальные ямы в кристалле



- До тех пор, пока электрон будет находиться в кристалле, он будет не совсем свободен, то есть находиться в периодическом поле всей решетки кристалла. Другими словами **даже «свободный» электрон будет принадлежать всем образующим кристалл атомам.** При этом электрон получает возможность беспрепятственно перемещаться по кристаллу от атома к атому без изменения энергии

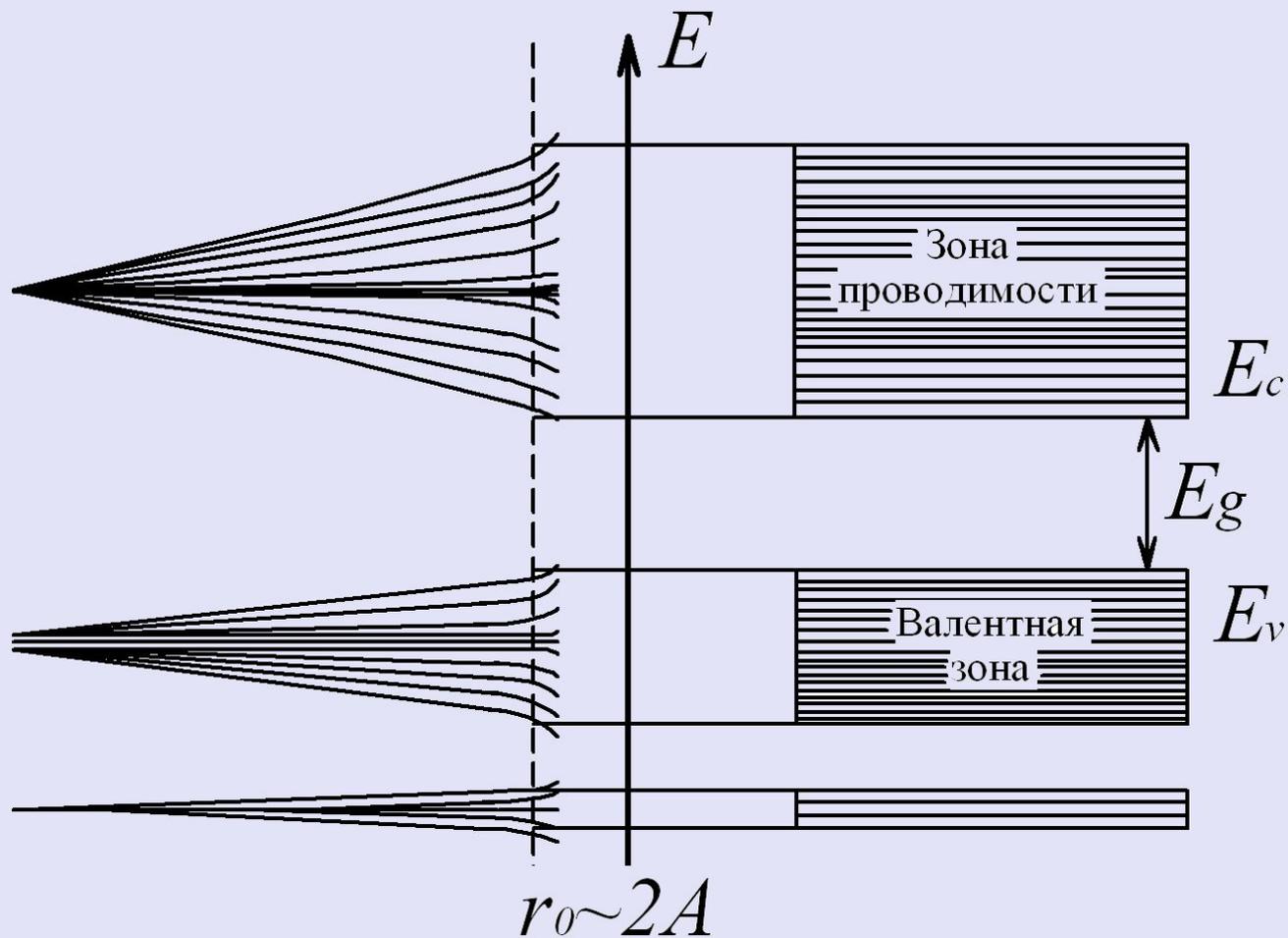
# Зонная структура кристалла



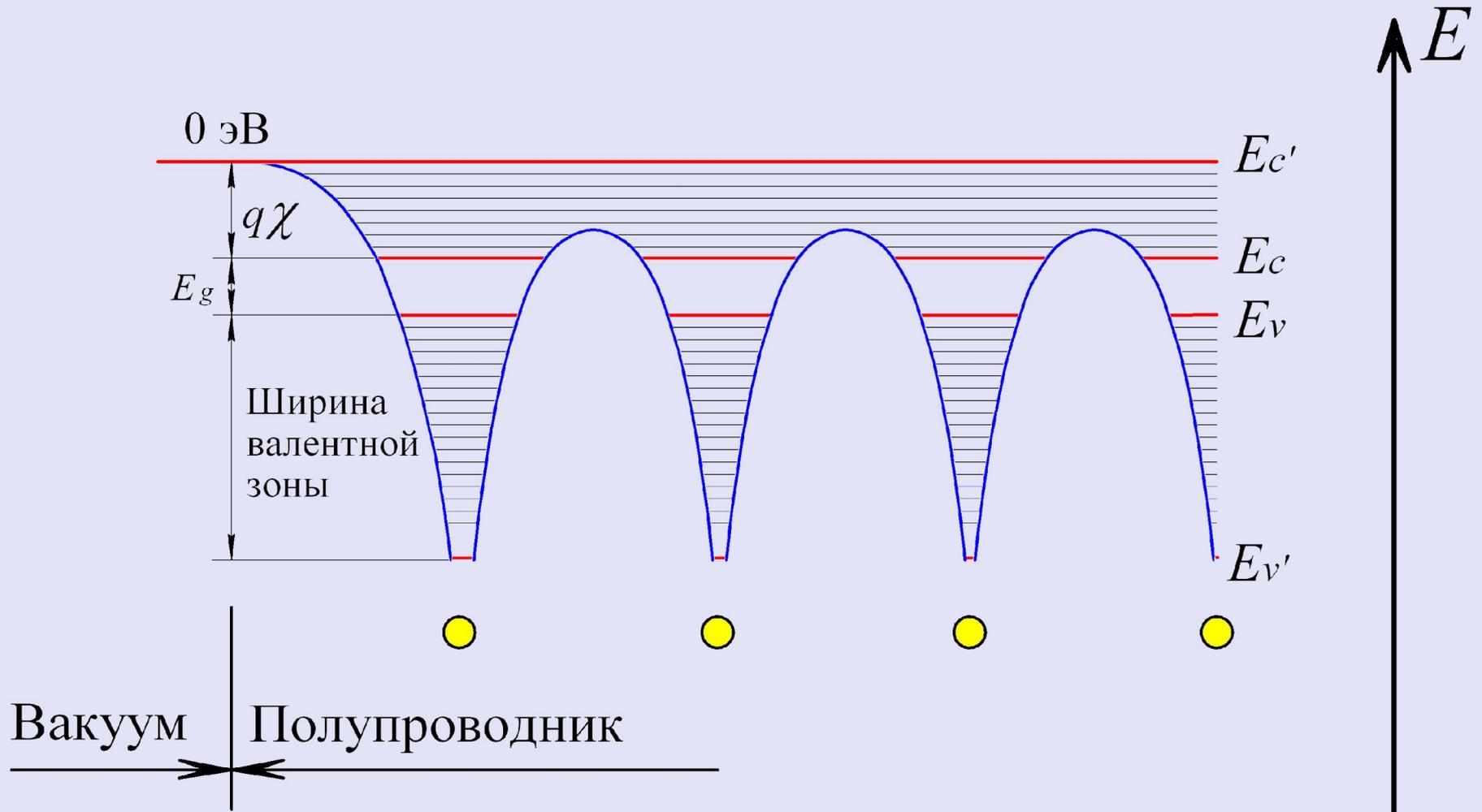
# свободный электронный газ

- Для металлов и полупроводников вводят понятие *свободный электронный газ* (3D-газ). Электронный газ – теоретическая модель, описывающая поведение электронов проводимости (т.е. электронов твердого тела, упорядоченное движение которых (дрейф) обуславливает *электропроводность*). В модели электронного газа пренебрегают кулоновским взаимодействием между электронами по сравнению со взаимодействием с ионами кристаллической решетки (модель независимых электронов).

# Образование зон из энергетических уровней



# Зонная структура кристалла



# Потенциальная энергия электрона

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{a}_n)$$

где  $\vec{r} (x, y, z)$  – радиус-вектор данной точки пространства,

$\vec{a}_n$  – вектор кристаллической решетки

# *Граничные условия Борна – Кармана*

- Периодическое (циклическое) изменение потенциальной энергии накладывает ограничения на периодическую волновую функцию кристалла, получившее название *граничные условия Борна – Кармана*

$$L = N_i \bar{a}_i$$

$$\Psi(\bar{r} + N_i \bar{a}_i) = \Psi(\bar{r})$$

где  $i$  принимает значения, соответствующие размерности решетки Бравэ,

$\bar{a}_i$  – вектор элементарной трансляции,  
 $N_i$  – любое целое число

При сдвиге на постоянную кристаллической решетки вероятность нахождения электрона не изменяется

**Уравнение Шредингера для частицы  
(электрона) в периодической решетке:**

$$\hat{H}\Psi = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r) \right) \cdot \Psi(\bar{r}) = E \cdot \Psi(\bar{r})$$

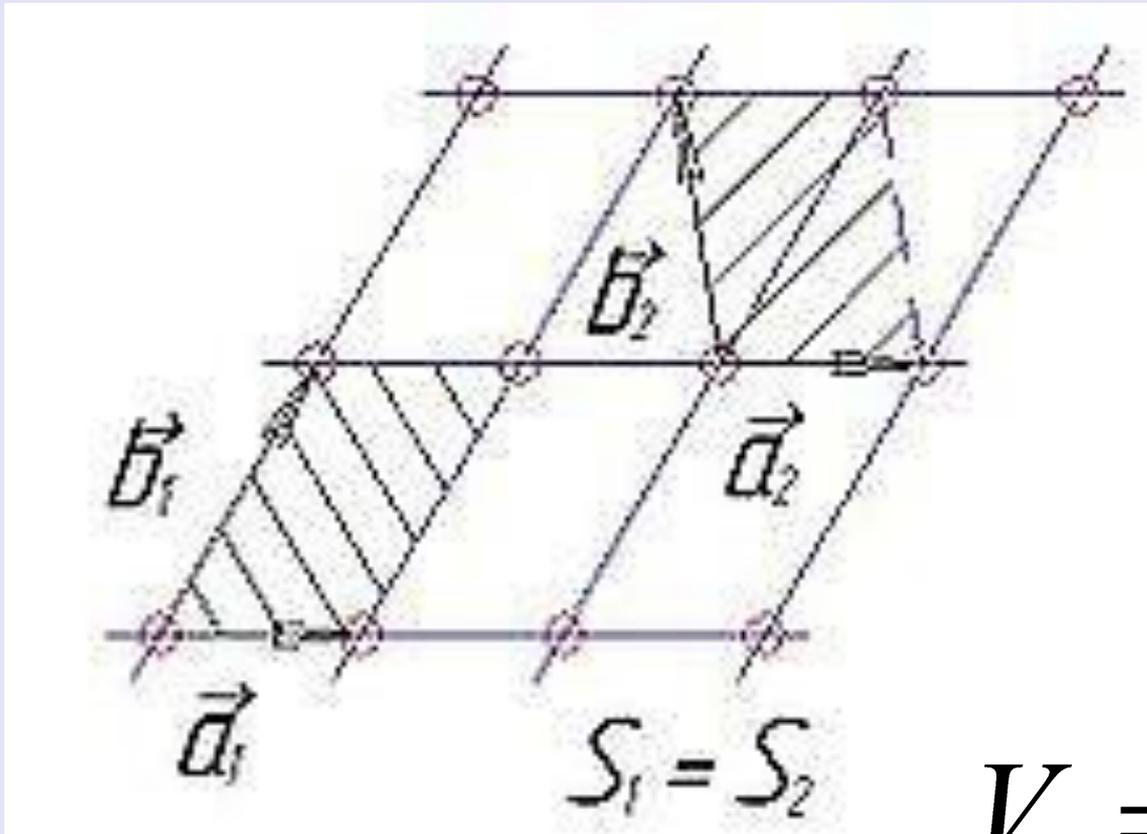


**Браве (Bravais)**  
**Огюст**  
**(1811—1863)**

# Что такое решетка Бравэ?

- Решетка Браве (названа в честь французского физика [Огюста Браве](#)) Решетка Браве (названа в честь французского физика Огюста Браве, который в 1848 показал, что все кристаллические структуры описываются 14 решетками Браве, число которых ограничивается [симметрией](#)) является *математической моделью, отражающей трансляционную*

# Трансляционные вектора для двумерной решетки



$$V_i = (\vec{a} \cdot [\vec{b} \times \vec{c}])$$

# Решеткой или системой трансляций Браве

- называется набор элементарных трансляций или *трансляционная группа*, которыми может быть получена вся бесконечная кристаллическая решетка. Так решетка, построенная путем параллельного переноса (трансляции) какого-либо узла по трем направлениям, называется трансляционной решеткой или **решеткой Бравэ**.
- В общем случае, решетка Браве не совпадает с реальным кристаллом, а узлы не соответствуют атомам

# Элементарная ячейка решетки Браве –

- параллелепипед, построенный на основных векторах трансляции. В трехмерном случае таких некомпланарных (образующих базис) векторов будет три (обозначим  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  и  $\vec{a}_3$ ). Выбор этих векторов неоднозначен, но объем элементарной ячейки не зависит от выбора трансляционных векторов.

# Основным трансляционным вектором

- называется минимальный в данном направлении вектор перехода из данной точки в ближайшую эквивалентную.
- Задав нулевую точку, строим совокупность точек по правилу:

$$\bar{a}_i = N_1 \bar{a} + N_2 \bar{b} + N_3 \bar{c}$$

где  $N_1$ ,  $N_2$  и  $N_3$  – произвольные целые числа.

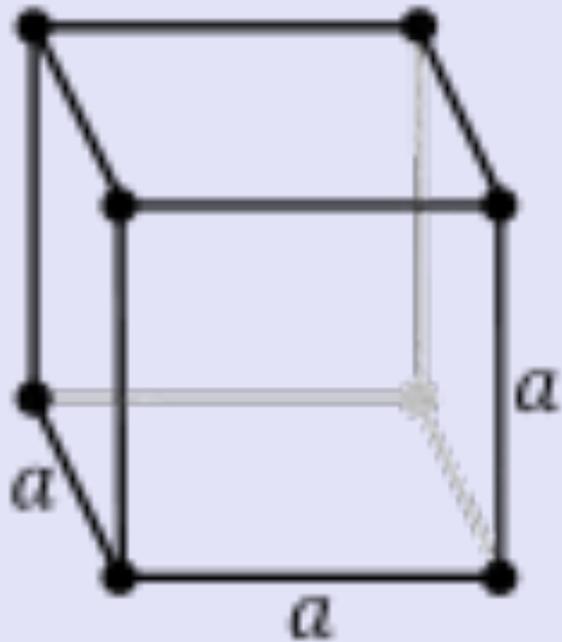
- Элементарные ячейки, содержащие частицы только в вершинах, называют **простыми**, или **примитивными**. На каждую такую ячейку приходится одна частица. Элементарные ячейки, содержащие частицы не только в вершинах, но и в других точках, называют **сложными**

- **Базисом ячейки** называют совокупность координат узлов, приходящихся на элементарную ячейку. Так в кремния (Si) в состав базиса входит два атома Si; в кристалле GaAs базис также двухатомный один атом Ga и один As; в сложных органических соединениях базис может включать несколько тысяч атомов.

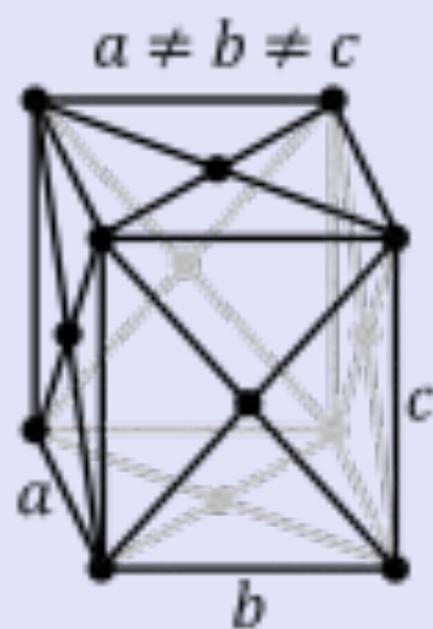
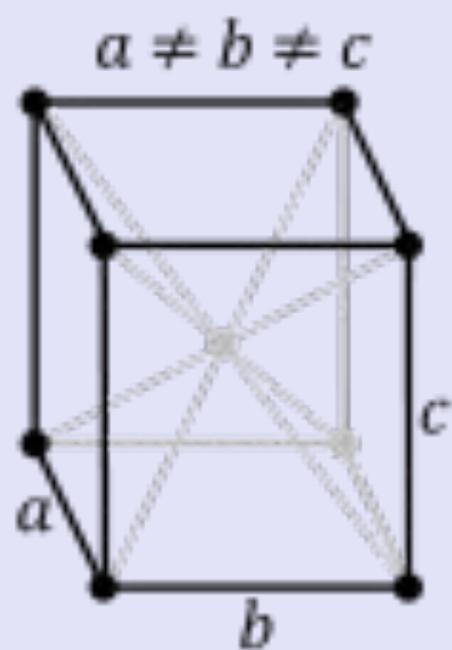
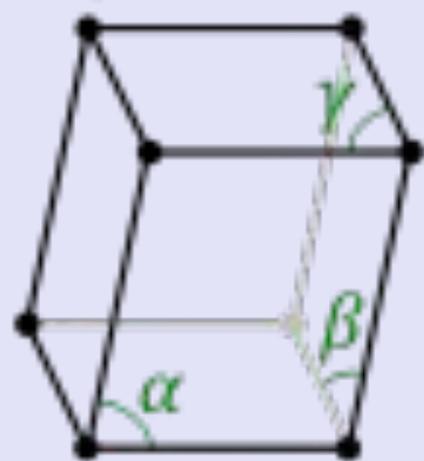
# Типы решеток Браве

- Четырнадцать трехмерных решеток Браве обычно подразделяются на семь кристаллографических классов (*сингоний*), в соответствии с семью различными типами элементарных ячеек: триклинной, моноклинной, ромбической, тетрагональной, кубической, тригональной и гексагональной. Каждая из систем характеризуется своим соотношением осей  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и углов  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

# Кубическая примитивная СИНГОНΙΑ



$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$



# *кристаллографические плоскости и индексы Миллера*

- Через узлы решетки можно провести ряд параллельных между собой узловых плоскостей. В кристалле большое значение имеют *кристаллографические плоскости*, проходящие через узлы кристаллической решетки. Эти плоскости принято описывать *индексами Миллера* – набором трех целых чисел, заключенных в круглые скобки  $(hkl)$

# Индексы Миллера

- Пусть одна из плоскостей отсекает на осях координат отрезки  $A$ ,  $B$  и  $C$ . В этом случае уравнение этой плоскости в

отрезках  $x$

$$\frac{x}{A} + \frac{y}{B} + \frac{z}{C} = 1,$$

$$\frac{N_1 \bar{a}}{A} + \frac{N_2 \bar{b}}{B} + \frac{N_3 \bar{c}}{C} = 1,$$

# Индексы Миллера

$$\frac{\bar{a}}{A} = h \quad \frac{\bar{b}}{B} = k \quad \frac{\bar{c}}{C} = l$$

$$\frac{\bar{a}}{A} : \frac{\bar{b}}{B} : \frac{\bar{c}}{C} = h : k : l,$$

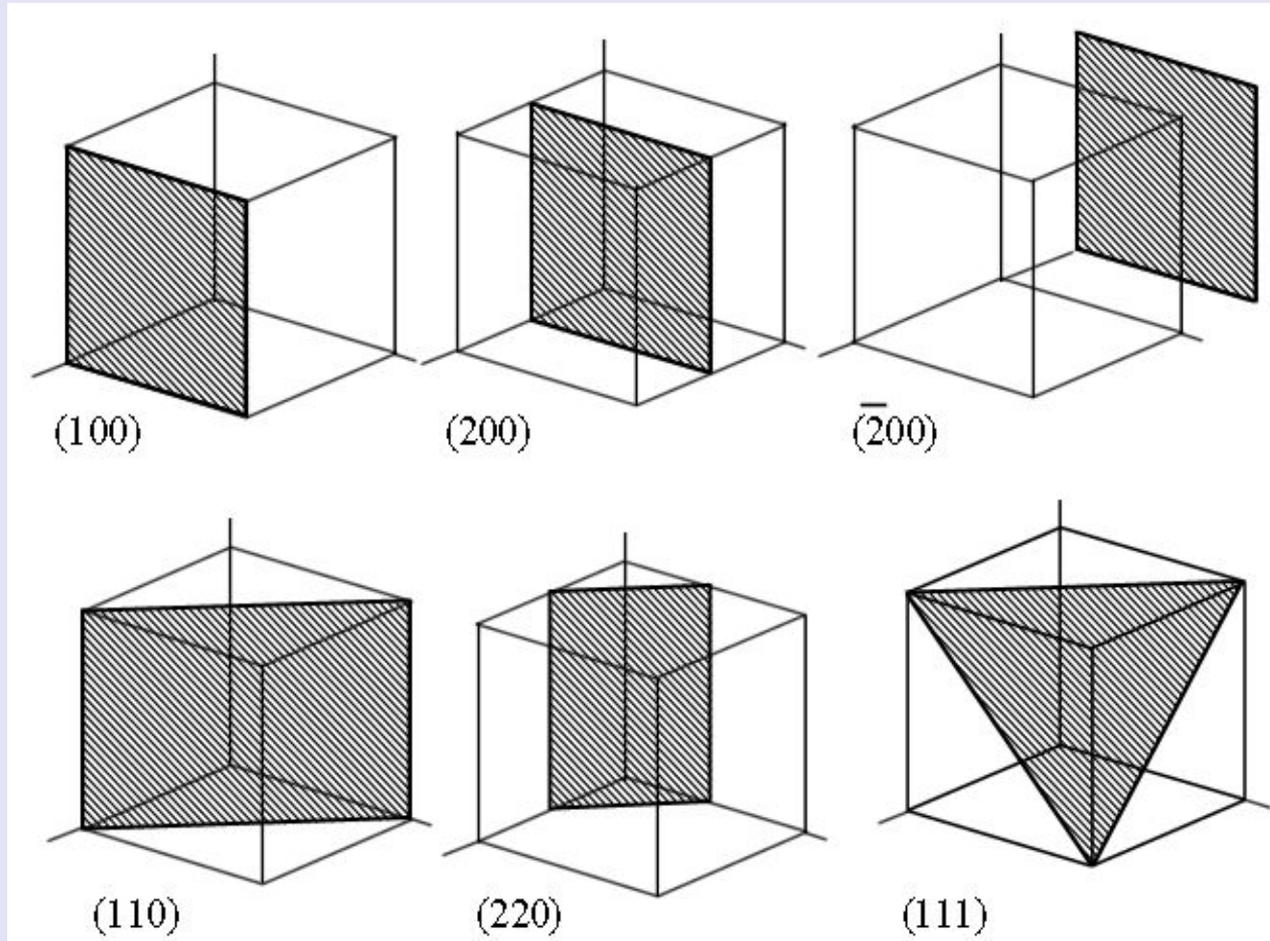
# Индексы Миллера

- Целые числа  $h, k, l$ , обратно пропорциональные отрезкам, которые отсекают плоскость на координатных осях, будут характеризовать положение плоскости. Если плоскости отсекают по осям отрицательные отрезки, то это отмечается знаком минус над соответствующим индексом, например (  $\bar{1}00$  )

# Индексы Миллера

- Индексы Миллера находятся следующим образом:
- Определяются координаты  $(x, y, z)$  пересечения плоскости с кристаллографическими осями в единицах параметров элементарной ячейки  
(пусть  $A = 1/4a$   $B = 2b$   $C = c$ )
- Рассчитываются обратные значения этих координат  $(4, 1/2, 0)$ .
- Обратные значения приводятся к общему знаменателю  $(8/2, 1/2, 0)$ .
- Полученные в числителе значения – индексы Миллера  $(810)$

# Некоторые кристаллографические плоскости кубической решетки



- Заметим, что параллельно изображенной плоскости можно провести много параллельных плоскостей, проходящих через узлы кристаллической решетки, откладывая по осям отрезки с длинами  $n \cdot a/h$ ,  $n \cdot b/k$ ,  $n \cdot c/l$  ( $n$  – целое число).
- Расстояние между такими ближайшими плоскостями называется *межплоскостным расстоянием*  $d_{hkl}$ . Величину  $d_{hkl}$  удобно вычислять как расстояние от точки (000) до ближайшей к ней плоскости.

- По аналогии с *прямой кристаллической решеткой* можно построить *обратную* решетку, широко используемую в рентгеновской кристаллографии и т. д. Она является *математическим построением*, т.е. физического смысла не имеет.
- Это точечная трехмерная решетка в абстрактном обратном пространстве, где расстояния имеют размерность обратной длины, [длина]<sup>-1</sup>. Каждый узел обратной решетки отвечает определенной атомной плоскости. Так плоскости (*hkl*) прямой решетки в обратной решетке соответствует узел [*hkl*].

координатные оси и единичные вектора  
выбираются следующим образом

$$\left(\overline{a} \cdot \overline{a}^*\right) = \left(\overline{b} \cdot \overline{b}^*\right) = \left(\overline{c} \cdot \overline{c}^*\right) = 1$$

$$\left(\overline{a} \cdot \overline{b}^*\right) = \left(\overline{a} \cdot \overline{c}^*\right) = \left(\overline{b} \cdot \overline{a}^*\right) = \left(\overline{b} \cdot \overline{c}^*\right) = \left(\overline{c} \cdot \overline{a}^*\right) = \left(\overline{c} \cdot \overline{b}^*\right) = 0$$

т.е. чтобы скалярное произведение одноименных  
векторов равнялось бы 1, а разноименных –  
нулю

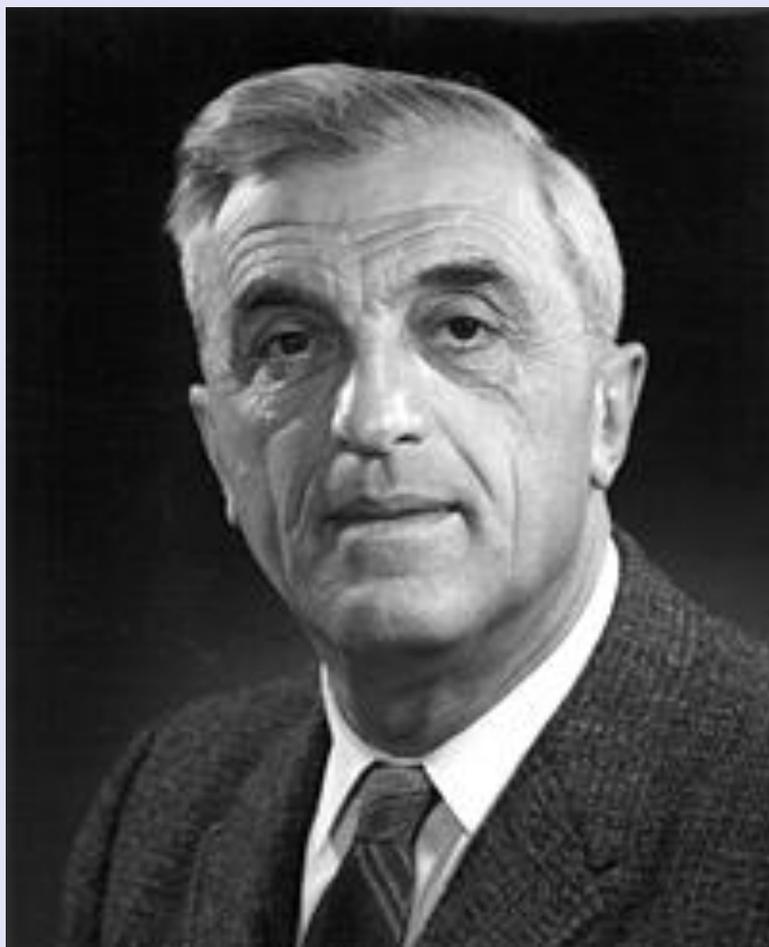
Здесь  $\overline{a}$ ,  $\overline{b}$ , и  $\overline{c}$  – единичные векторы  
прямой решетки;

$\overline{a}^*$ ,  $\overline{b}^*$  и  $\overline{c}^*$  – единичные векторы  
обратной решетки на координатных осях  
обратной решетки ( $\mathbf{x}^*$ ,  $\mathbf{y}^*$ ,  $\mathbf{z}^*$ ).

- Вектор  $\vec{a}^*$  перпендикулярен векторам  $\vec{b}$  и  $\vec{c}$  следовательно, является нормалью к плоскости, в которой лежат эти вектора. Аналогично вектор  $\vec{b}^*$
- и  $\vec{c}^*$  перпендикулярны плоскостям  $ac$  и  $ab$  прямой решетки, т.е. все координатные оси обратной решетки перпендикулярны плоскостям прямой

# Теорема Блоха

- Рассмотрим идеальный бесконечный кристалл, т.е. кристалл, в котором отсутствуют *дефекты*, и который обладает трансляционной симметрией.



**Феликс Блох  
лауреат  
Нобелевской  
премии по  
физике**

# Теорема Блоха

устанавливает вид волновой функции частицы, находящейся в периодическом потенциале

В этом случае гамильтониан для изолированного атома имеет вид:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r)$$

- $U(\mathbf{r})$  – периодическое поле кристаллической решетки по всем векторам  $\mathbf{r}$  решетки Бравэ, могут быть выбраны таким образом, чтобы их волновые (блоховские) функции имели форму плоской волны, умноженной на функцию, обладающую той же периодичностью, что и решетка Бравэ:

$$\Psi_{n\bar{k}} = e^{i\bar{k}\cdot\bar{r}} \cdot U_{n\bar{k}}(\bar{r})$$

В иной записи теорема Блоха имеет

ВИД

$$\Psi(\bar{r} + \bar{R}) = e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} \cdot \Psi(\bar{r})$$

- Согласно [теореме Блоха](#) Согласно теореме Блоха, в таком виде можно представить все [собственные функции](#) периодической системы

Соответствующие им собственные значения энергии  $\bar{E}_n(\vec{k}) \neq E_n(\vec{k} + \vec{G}_n)$  периодичны по векторам обратной решетки. Поскольку уровни энергии, относящиеся к конкретному индексу  $n$ , изменяются непрерывно по волновым векторам

говорят об энергетической зоне с индексом  $n$

- Так как собственные значения энергии при заданном  $n$ , периодичны по  $\vec{k}$ , то волновой вектор может быть задан лишь с точностью до векторов обратной решетки.

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + \vec{a}_i) = \Psi(\vec{r} + N_1 \vec{a} + N_2 \vec{b} + N_3 \vec{c})$$

- Трансляционная симметрия функции означает, что эта функция не изменяется при сдвиге на произвольный вектор трансляции

- Иными словами, обладает свойством трехмерной периодичности кристалла. Такую функцию можно разложить в ряд Фурье:

$$\Psi(\bar{r}) = \sum_{\bar{k}} \Psi \exp(i \cdot \bar{k} \cdot \bar{r})$$

$$\sum_{\bar{k}} \Psi_{\bar{k}} \exp(i \cdot \bar{k} \cdot \bar{r}) = \sum_{\bar{k}} \Psi_{\bar{k}} \exp(i \cdot \bar{k} \cdot \bar{a}_i) \cdot \exp(i \cdot \bar{k} \cdot \bar{r})$$

$$\exp(i \cdot \bar{k} \cdot \bar{a}_i) = 1$$

- Действительная часть комплексной экспоненты

$$\cos(\bar{k} \cdot \bar{a}_i) = 1$$

$$\bar{k} \cdot \bar{a}_i = 0; 2\pi; 4\pi \dots = 2\pi N$$

- где  $N$  – целое число  $\bar{a}_i = N_1 \bar{a} + N_2 \bar{b} + N_3 \bar{c}$

**Разрешенные значения  $\bar{k}$**

– это любые волновые вектора, удовлетворяющие условию

$$\bar{k} = \frac{2\pi}{a_i} \cdot N$$

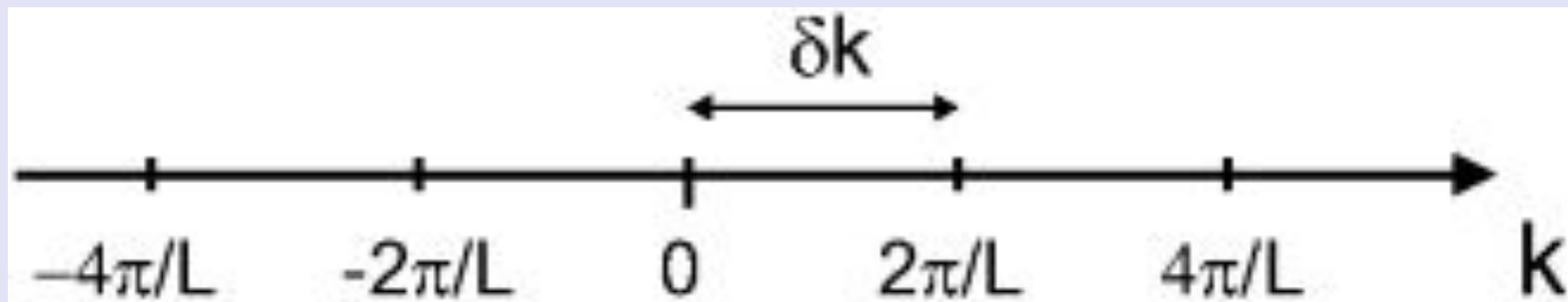
- Плоская волна  $e^{i\bar{k}\cdot\bar{R}}$  удовлетворяет **условиям Борна – Кармана** только при "разрешенных" волновых векторах

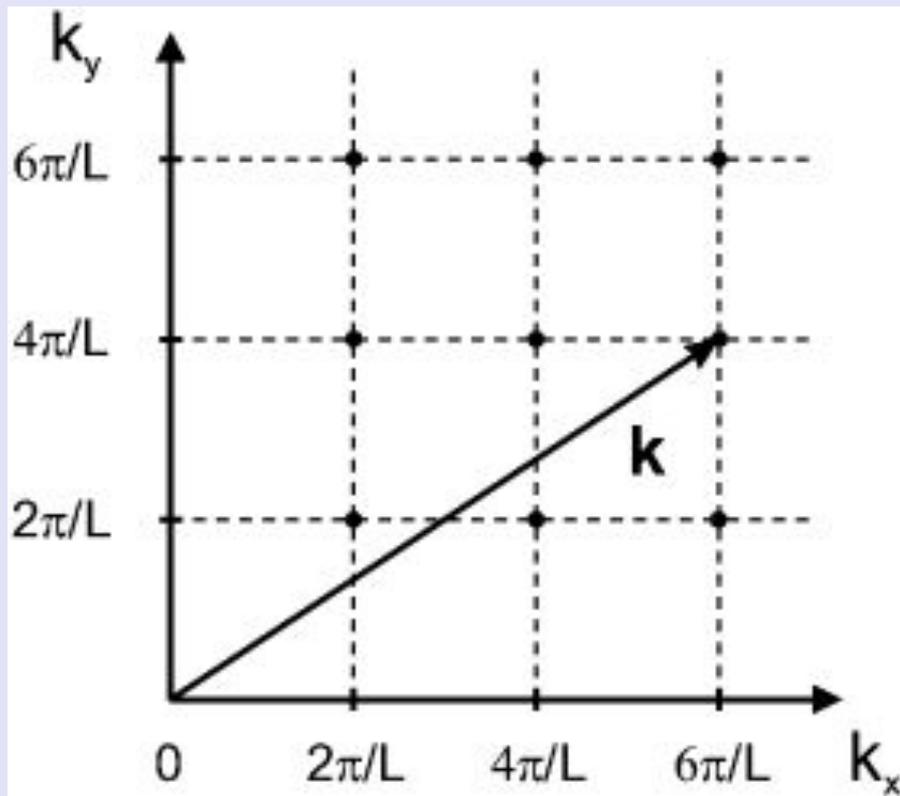
$$k_x = \frac{2\pi}{L} N_1, \quad k_y = \frac{2\pi}{L} N_2, \quad k_z = \frac{2\pi}{L} N_3$$

$$e^{i\bar{k}\cdot\bar{R}} = e^{i\bar{k}\cdot(\bar{R}+\bar{L})}$$

Иными словами, на длине  $L$  должно укладываться целое число длин волн:  $\lambda = L/N$ . Следовательно, волновые числа меняются дискретно с шагом , или *квантуются*

Разрешенные значения  $k$  образуют равномерную решетку на оси  $k$  с интервалом  $\delta k = 2\pi/L$  между соседними значениями





- Разрешенные значения волнового вектора образуют в  $k$ -пространстве простую кубическую решетку, двумерный аналог

Рассмотрим идеальный бесконечный кристалл, т.е. кристалл, в котором отсутствуют *дефекты*, и который обладает трансляционной симметрией. При квантовом описании плоская волна описывает состояние частицы, разные волновые вектора соответствуют разным состояниям, поэтому число ***разрешенных*** значений волнового вектора часто называют числом ***состояний***

- В элементе объема обратного пространства  $\Delta^3 k$
- 
- содержится  $\frac{V}{(2\pi)^3} \Delta^3 k$  разрешенных состояний.
- 
- Соответственно,  $\frac{\Delta^3 k}{(2\pi)^3}$  – число состояний в
- элементе  $\Delta^3 k$ , приходящихся на единицу объема ( $V=1$ ) **прямого пространства.**

$$\bar{k} = \bar{b}_j = M_1 \bar{a}^* + M_2 \bar{b}^* + M_3 \bar{c}^*$$

Вектор  $\bar{b}_j$  определяет узлы обратной решетки

$$\bar{a}^* = 2\pi \frac{[\bar{b} \times \bar{c}]}{(\bar{a} \cdot [\bar{b} \times \bar{c}])}$$

$$\bar{b}^* = 2\pi \frac{[\bar{c} \times \bar{a}]}{(\bar{a} \cdot [\bar{b} \times \bar{c}])}$$

$$\bar{c}^* = 2\pi \frac{[\bar{a} \times \bar{b}]}{(\bar{a} \cdot [\bar{b} \times \bar{c}])}$$

- Используя определение векторов  $\overline{a}^*$  ,
- $\overline{b}^*$  ,  $\overline{c}^*$  , можно найти объем ячейки обратной решетки:

$$\left( \overline{a}^* \cdot \left[ \overline{b}^* \times \overline{c}^* \right] \right) = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

$$\overline{b}_j \cdot \overline{a}_i = 2\pi \cdot N$$

- Вектор  $\overline{b}_j$  определяет узлы обратной решетки.

Из трансляционного условия, накладываемого на волновую функцию электрона, движущегося в поле кристалла следует, что и для произвольного вектора  $\bar{\Omega}$  можно записать:

$$\Psi_k(\bar{r} + \bar{\Omega}) = \Psi_k(\bar{r}) \cdot \exp i(\bar{k} \cdot \bar{\Omega})$$

$\bar{k}$

Но это означает, что состояния, характеризуемые вектором  $\bar{k} = \bar{k} + \bar{b}_j$  и вектором  $\bar{p}$  (или  $\bar{p} + \bar{b}_j$  соответственно), физически эквивалентны, и энергия электронов, находящихся в этих двух состояниях, должна быть одной и той же. Энергия электрона является периодической функцией волнового вектора (или квазиимпульса):

$$E(\bar{k}) = E(\bar{k} + \bar{b}_j)$$

$$E(\bar{p}) = E(\bar{p} + \bar{b}_j)$$

Таким образом, уравнение Шредингера для свободной частицы имеет вид

$$\hat{H}\Psi = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\mathbf{r}) \right) \cdot \Psi(\bar{\mathbf{r}}) = E \cdot \Psi(\bar{\mathbf{r}})$$

и решение в виде плоских волн де-Бройля

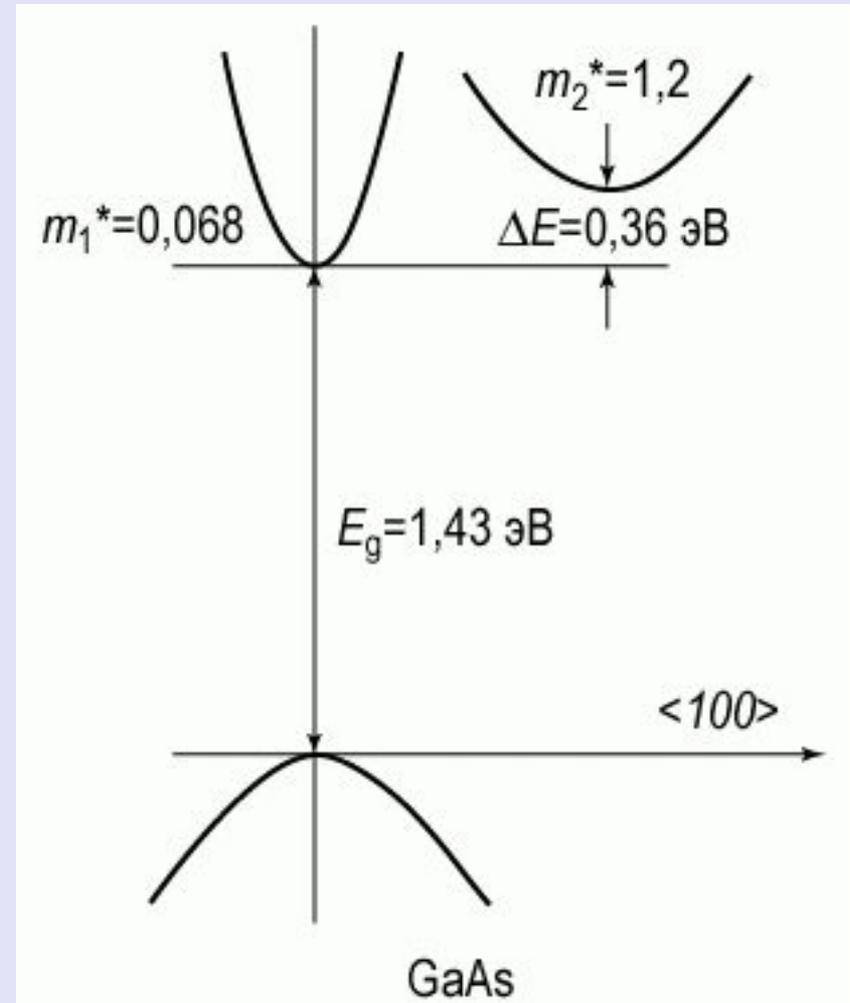
$$\Psi(\bar{\mathbf{r}} + \bar{\mathbf{R}}) = e^{i\bar{\mathbf{k}} \cdot \bar{\mathbf{r}}} \cdot \Psi(\bar{\mathbf{r}})$$

и непрерывным спектром энергии

$$E = \bar{p}^2 / 2m^* = \hbar^2 \bar{k}^2 / 2m^*$$

# Эффективная масса электрона

$$m^* = \hbar^2 \left[ \frac{d^2 E}{dk^2} \right]^{-1}$$

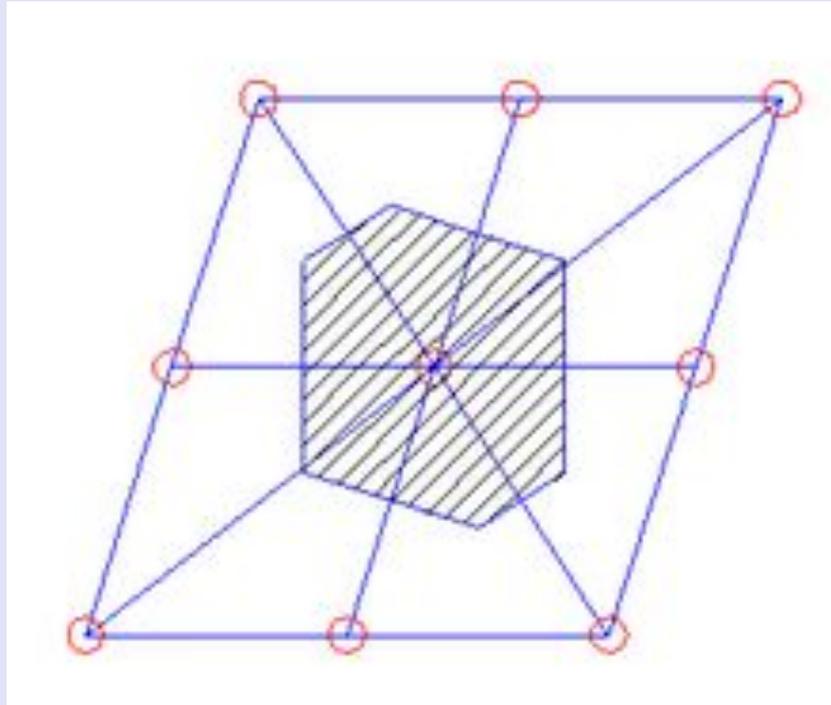


# Зоны Бриллюэна

Пространство  $\bar{r}$  (или  $\bar{k}$ ) можно разбить на области физически эквивалентных состояний, называемые **зонами Бриллюэна**

Первой, или основной, зоной называют минимальный по объему многогранник, построенный вокруг начала координат в пространстве  $\bar{r}$  (или  $\bar{k}$ ), содержащий все возможные различные состояния.

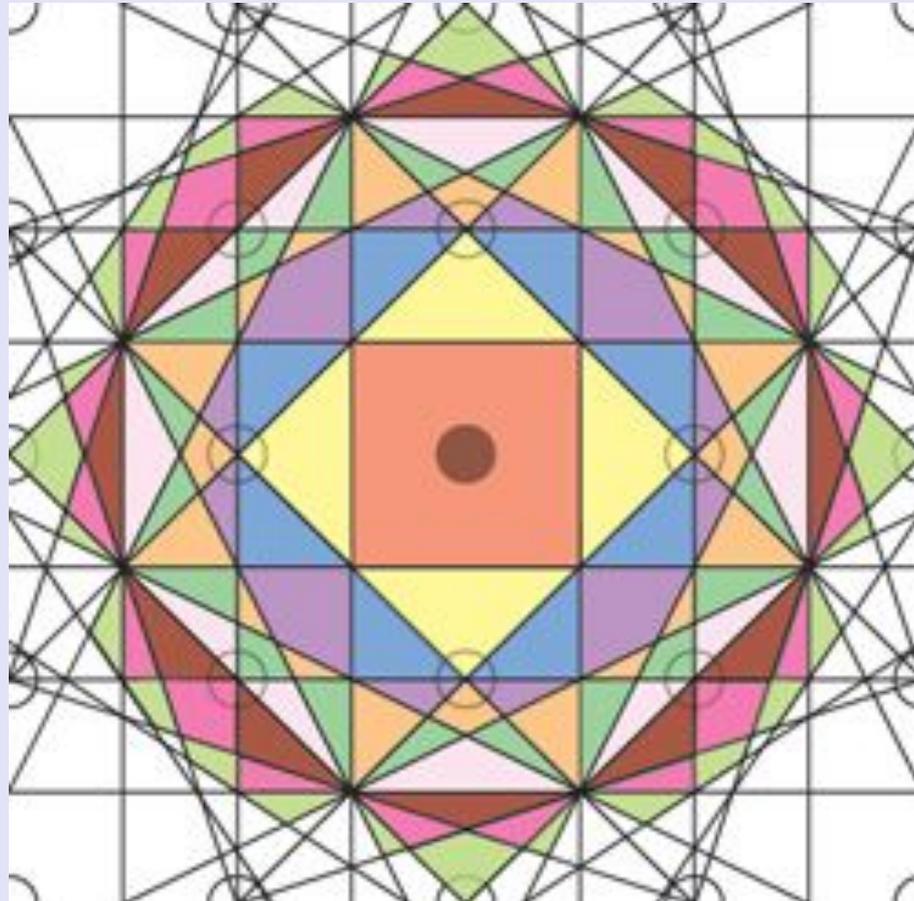
# Ячейки Вигнера –Зейтца



Элементарная ячейка в форме ячейки Вигнера – Зейтца для 2-мерной решетки

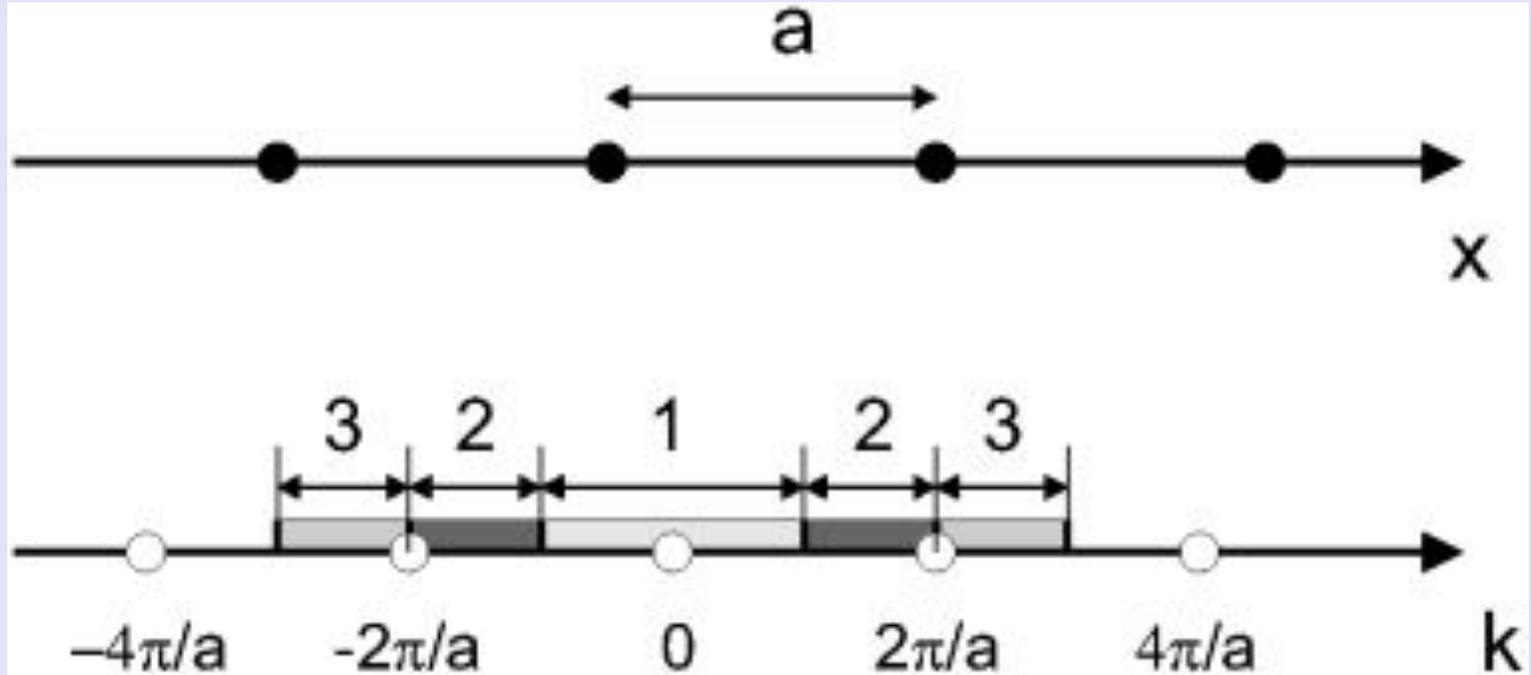
- Ячейка Вингера –Зейтца это *примитивная ячейка* (содержит только один узел решетки), обладающая полной симметрией решетки Браве
- Элементарная ячейка обратной решетки Элементарная ячейка обратной решетки в форме ячейки Вигнера–Зейтца в обратном пространстве есть первая зона Бриллюэна

# Принцип построения зон Бриллюэна



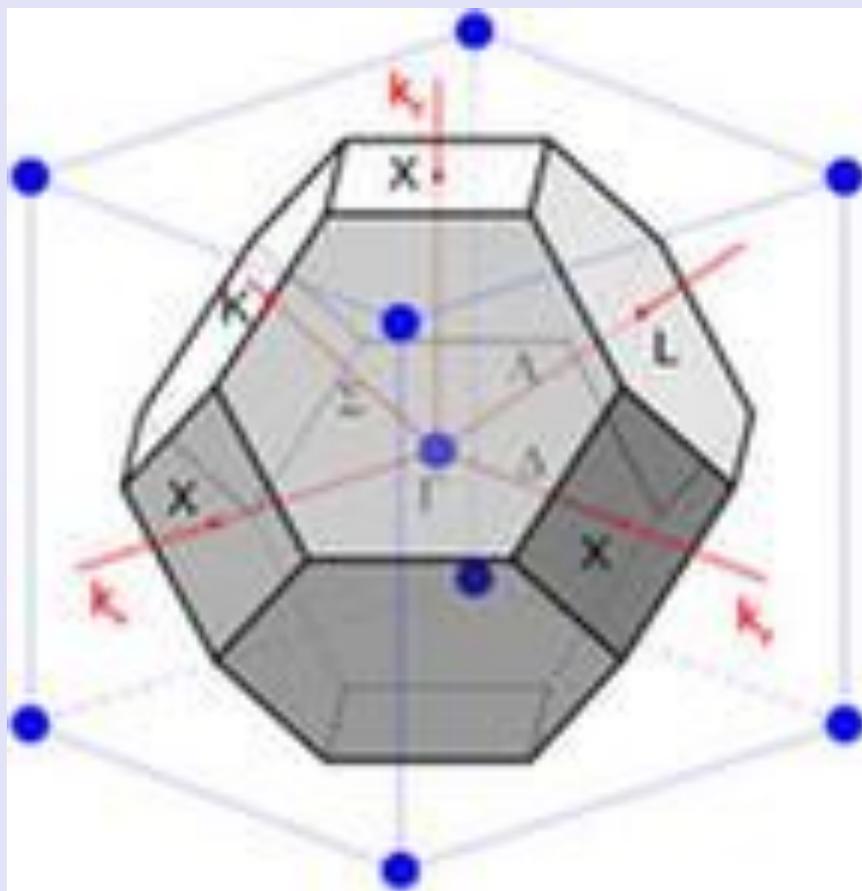
- ***Объем всех зон Бриллюэна одинаков и равен объему примитивной ячейки обратной решетки***
- Любой процесс в расширенной зоне Бриллюэна может быть идентично описан процессом в первой зоне Бриллюэна

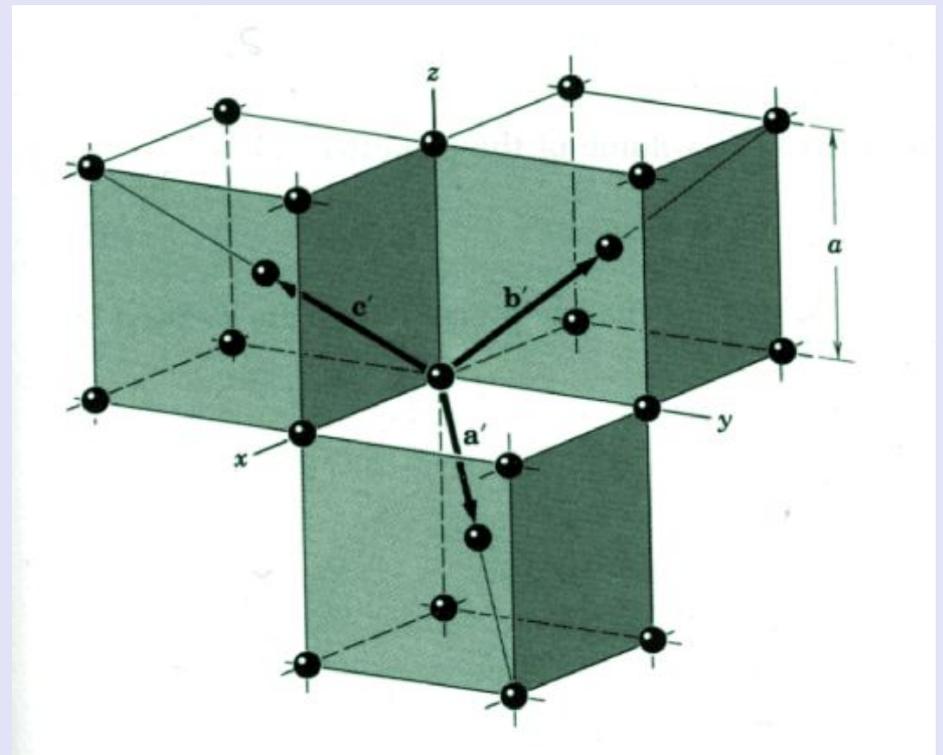
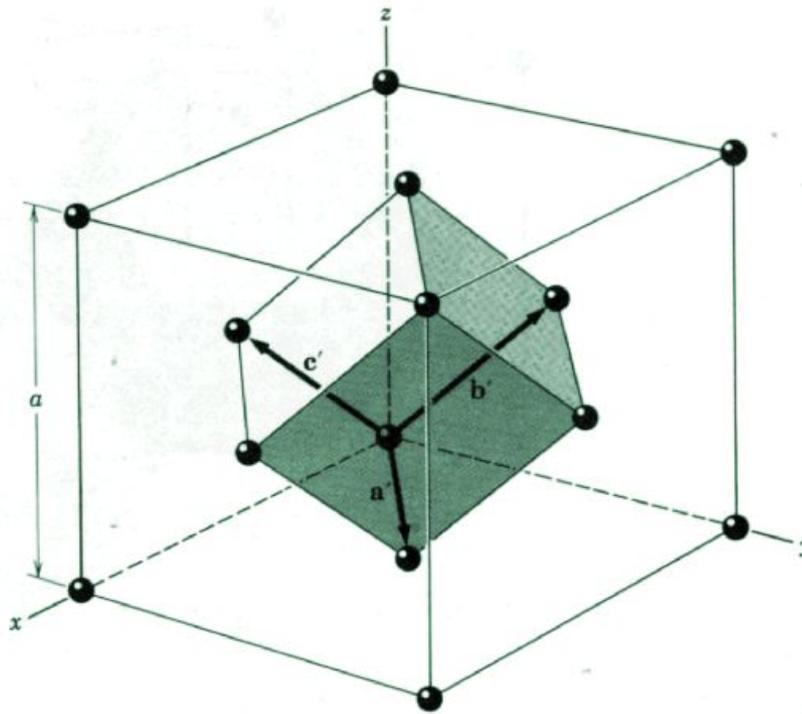
# Зоны Бриллюэна в одномерном случае



$$k = \frac{2\pi N}{a}$$

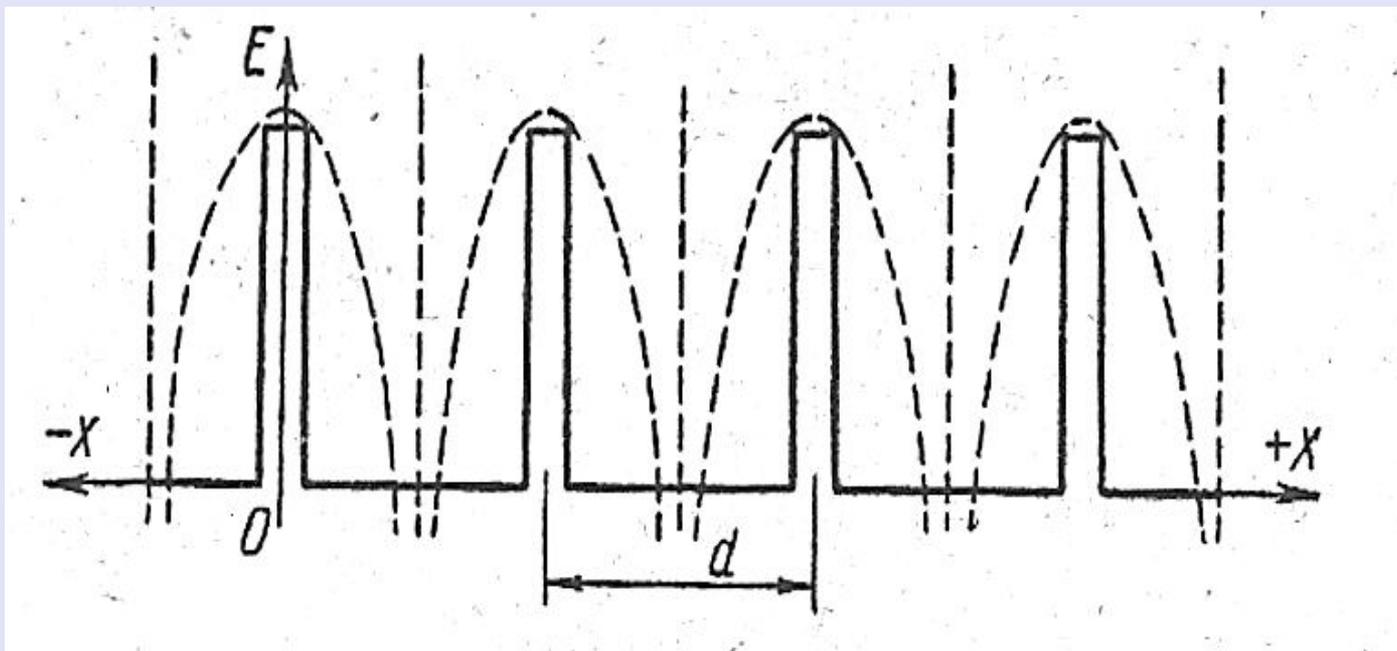
# Зоны Бриллюэна





Для кристалла с простой кубической решеткой зона Бриллюэна  $\bar{\mathcal{B}}$  -  
пространстве представляет собой куб  $a_i^3$   
объемом  $\frac{1}{8} a_i^3$ .

# Образование энергетических зон в упрощенной модели кристалла



Если электрон заперт в атоме, кристалле или любой **потенциальной яме**, то в соответствии с граничными условиями **Борна – Кармана** волновая функция

$$\Psi \exp(i \cdot \bar{k} \cdot \bar{a}_i) = \Psi$$

представляет стоячую волну

*Уравнение Шредингера для одномерного случая*

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H} \cdot \Psi(\bar{r}, t)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_n^*} \left( \frac{d^2}{dx^2} \right) + U(x)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m_n^*} \Delta \Psi(x, t) + U(x) \Psi(x, t)$$

Предположив, что решение имеет вид

$$\Psi(x, t) = \Psi(x) \cdot \exp\left[\frac{i}{\hbar} \cdot E \cdot t\right]$$

т. е. что волновая функция  $\Psi(x, t)$  зависит от времени через экспоненциальный множитель

$$\exp\left[\frac{i}{\hbar} \cdot E \cdot t\right]$$

Такие решения возможны лишь тогда, когда энергия принимает одно из дискретных значений  $E_1, E_2, \dots, E_n$

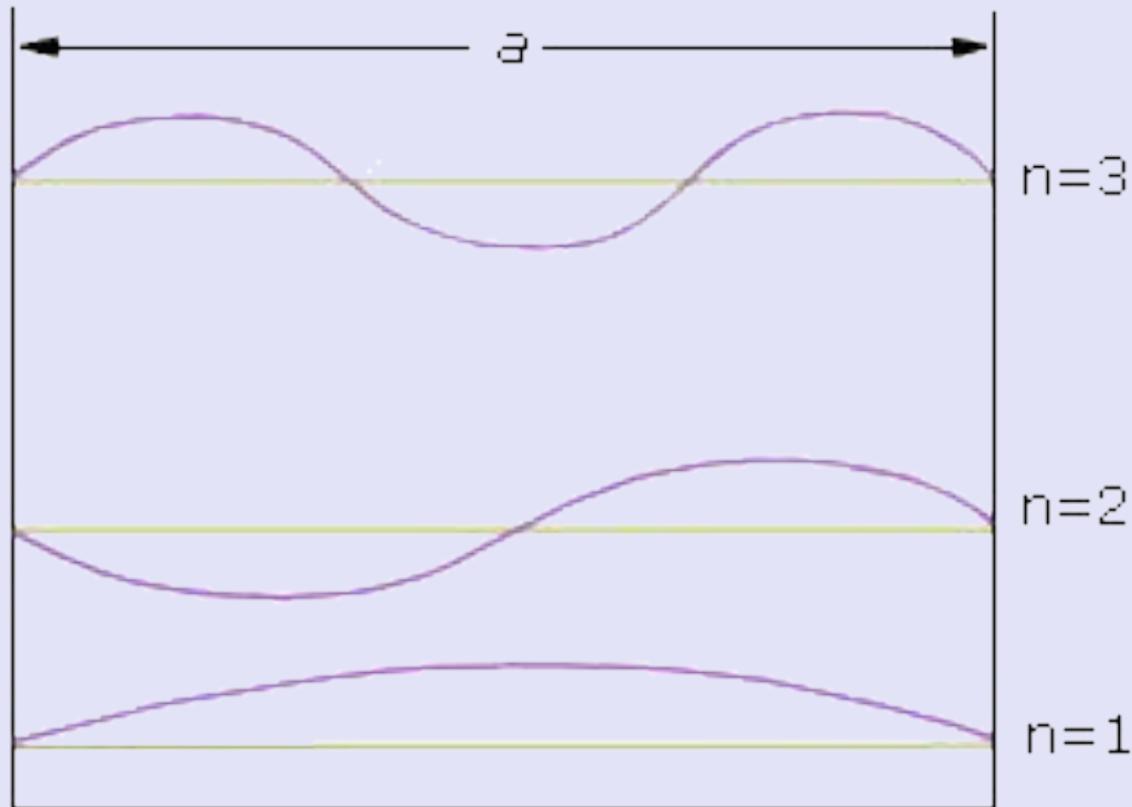
Если речь идет о прямоугольной потенциальной яме, то стоячие волны, описывающие электронные состояния в яме, – это синусоиды, обращающиеся в точках  $x=0$  и  $x=a$  в нуль. Волновую функцию такого электрона можно представить в следующем виде:

$$\Psi(x, t) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi x}{a} n\right)$$

В яме укладывается целое число  
полуволен.

$$k_n = 2\pi / \lambda_n$$

$$\left. \begin{aligned} n\lambda &= 2a \\ k &= \frac{\pi}{a} \cdot n \end{aligned} \right\}$$



Волновую функцию такого электрона можно представить в следующем виде:

- $\Psi(x, t) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi x}{a} n\right)$ , где  $n=2, 4, 8\dots$  – четный номер
- $\Psi(x, t) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cos\left(\frac{\pi x}{a} n\right)$ , где  $n=1, 3, 7\dots$  – нечетный номер

Ограничение движения электрона стенками

потенциальной ямы приводит к появлению дискретных разрешенных значений его кинетической энергии  $E_n$ .

Вероятность нахождения в такой яме электрона с энергией, отличной от дозволённых значений  $E_n$ , равна нулю. При этом число уровней в бесконечно глубокой яме также бесконечно, а их энергия обратно пропорциональна квадрату ширины ямы  $a^2$

- $\underline{p} = \hbar k_n = \pi n \hbar / a \quad E_n = \frac{p_n^2}{2m_n^*} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m_n^* a^2}$

Каждому уровню энергии  $E_1, E_2, \dots, E_n$  соответствует своя стоячая электронная волна, электрон колеблется вокруг и возле атомов и образует как бы облако электронной плотности. Электронная плотность в яме распределяется неравномерно, есть максимумы и минимумы плотности вероятности. Плотность этого облака показывает вероятность обнаружения электрона в той или иной области пространства или долю времени, которую электрон проводит в той или иной области.

Когда волновой вектор становится равным  $k = \pi n/a$ , все отраженные волны оказываются в фазе (условие брегговского отражения), и интенсивность отраженной волны равна интенсивности прямой: в кристалле возникает стоячая электронная волна. Стоячая волна описывает такое состояние электрона, при котором он одинаково вероятно может двигаться как в прямом, так и в обратном направлениях.

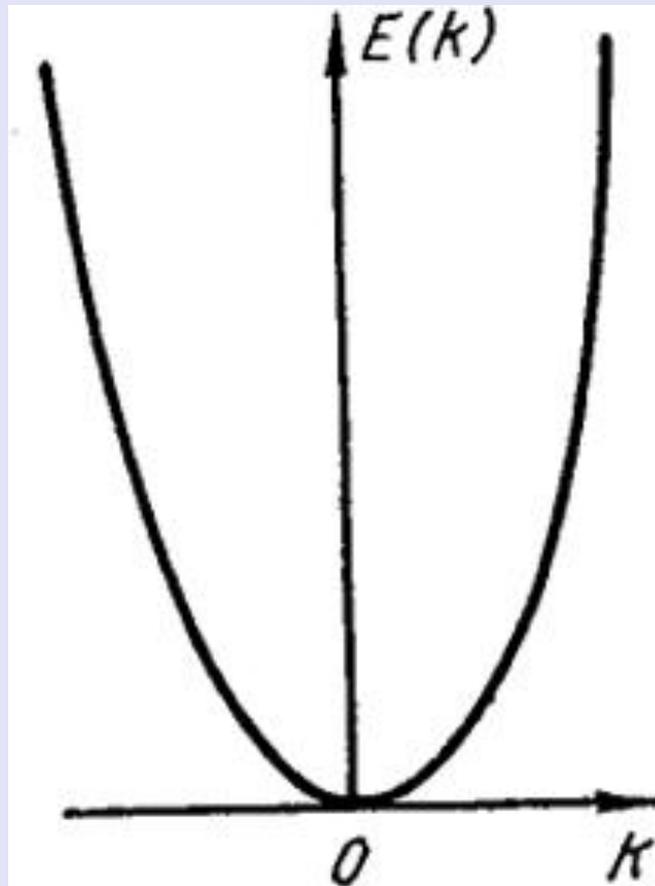
### ***Движение электронов носит волновой характер***

Групповая скорость волнового пакета

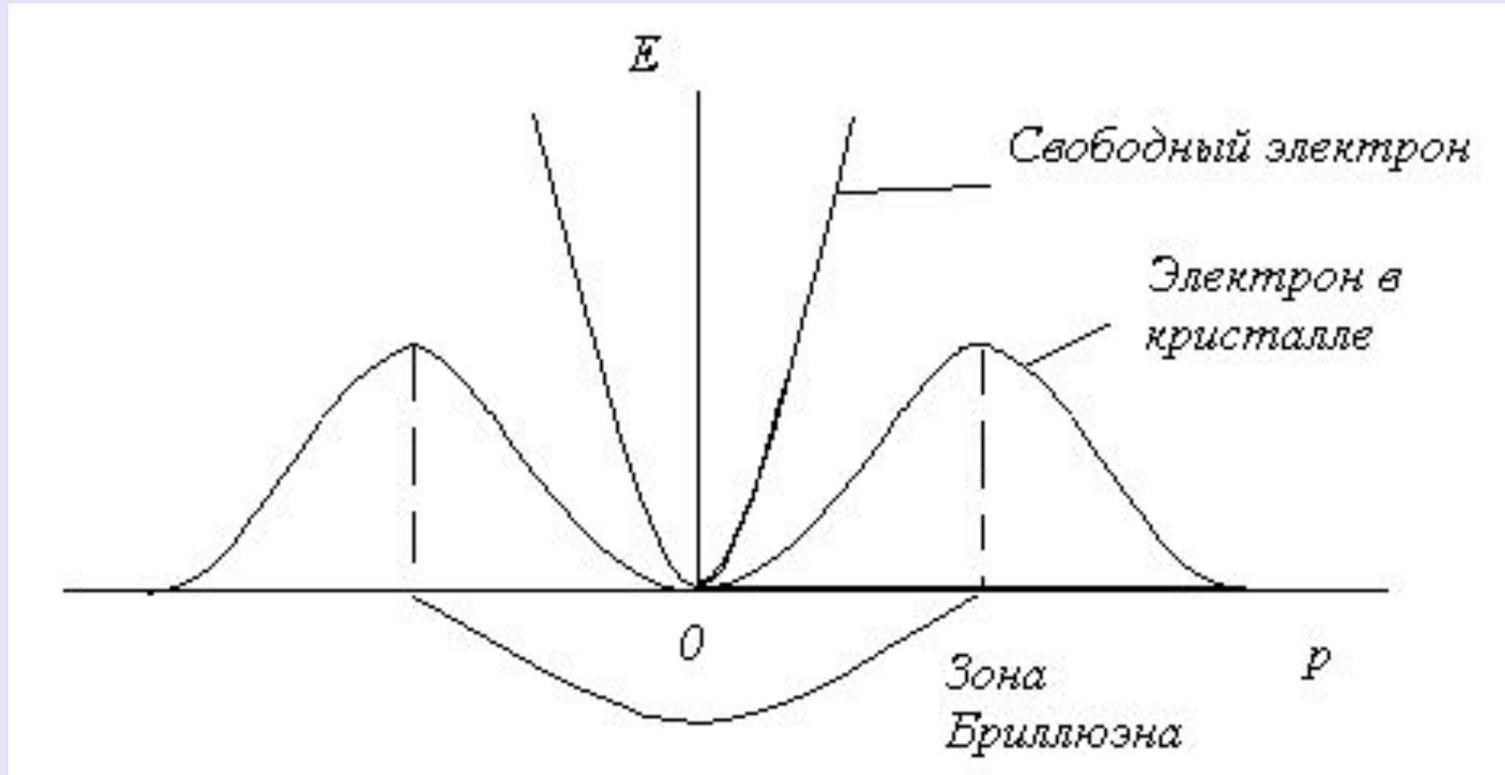
$$\vec{v}_{gp} = \frac{d\omega}{dk} = \frac{dE}{dp} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

Групповая скорость электрона определяется производной от энергии по импульсу

$$E = \frac{\overline{p}^2}{2m_n^*} = \frac{\hbar^2 \overline{k}^2}{2m_n^*} = \frac{h^2 \overline{k}^2}{8\pi^2 m_n^*}$$



# Ограничение роста энергии электрона в кристалле



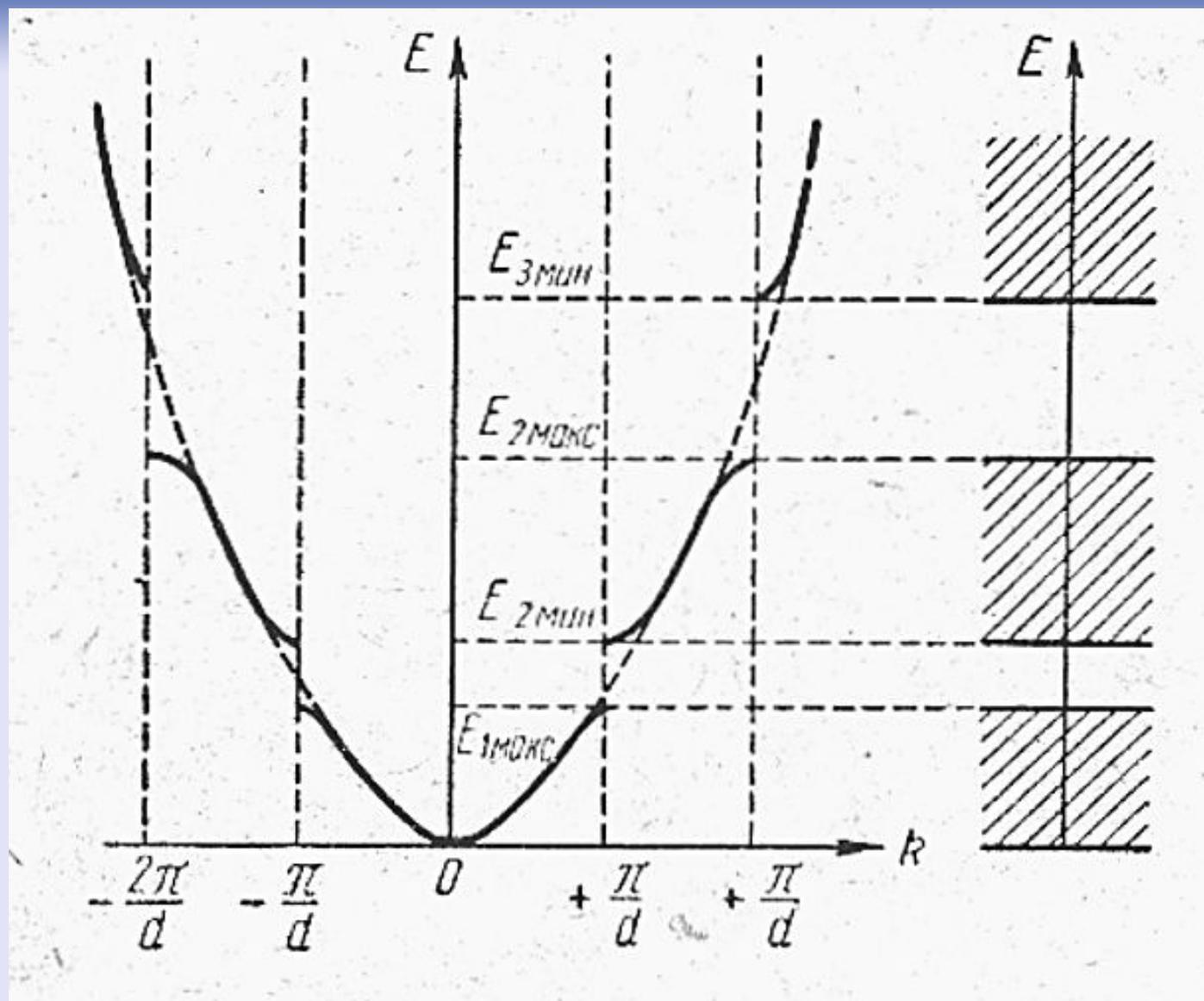
Вблизи нулевых значений импульса (волнового вектора) зависимость энергии очень мало отличается от параболы, но вдали от нуля это скорее синусоида, т.е. периодическая кривая

У свободного электрона при приложении электрического поля энергия его все время растет, а у электрона в кристалле она растет только до некоторого значения, а затем падает.

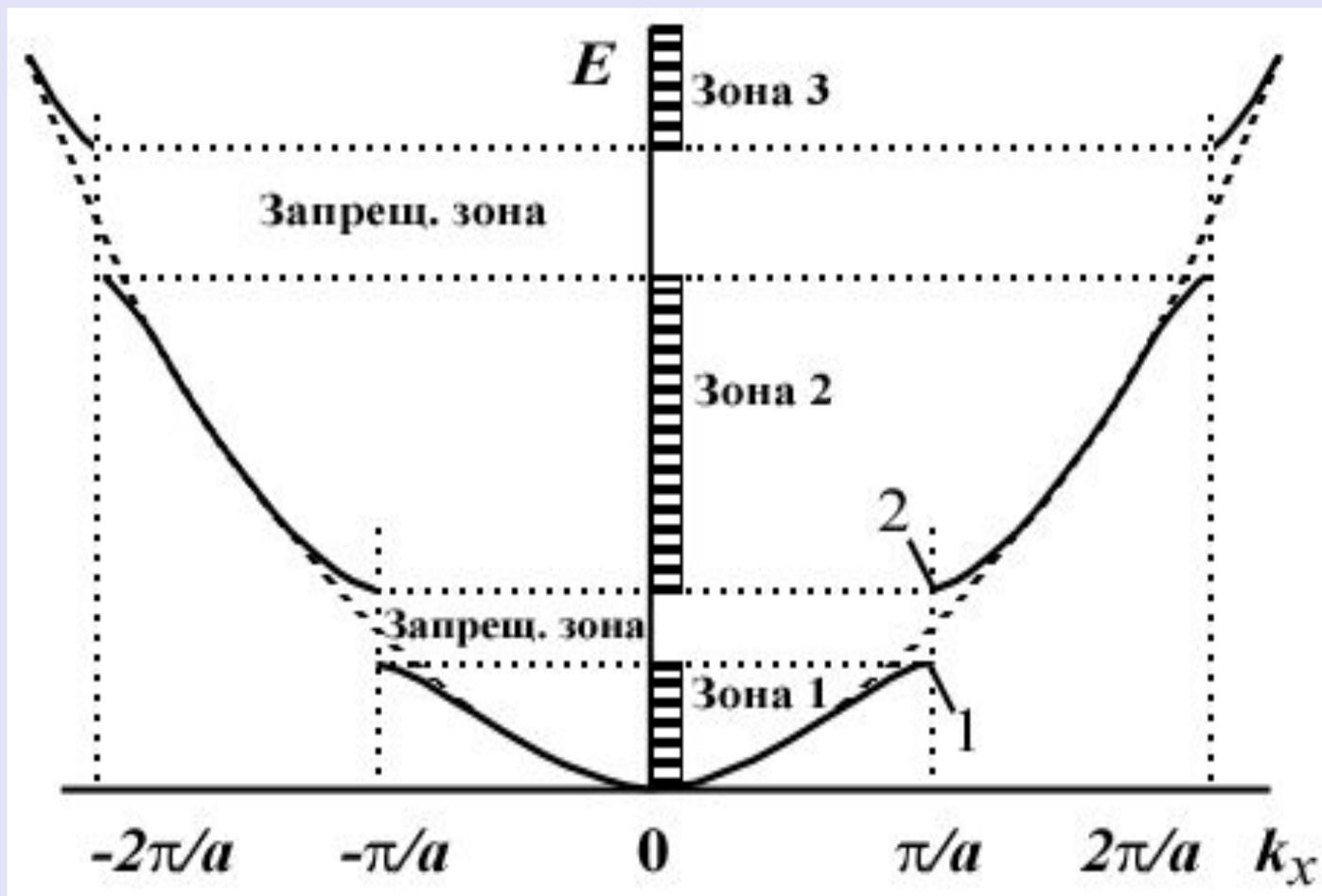
Состояния электрона, характеризуемые значениями волнового вектора  $k$  от  $0$  до  $k_{\text{макс}}$  соответствует некоторый интервал энергий от  $E_{\text{мин}}$  до  $E_{\text{макс}}$ . Этот интервал энергий составляет **первую разрешенную энергетическую зону кристалла**

Дальнейшее увеличение волнового вектора электрона  $k$  возможно только при условии, что энергия его изменится скачком на величину  $\frac{2\pi}{a}$

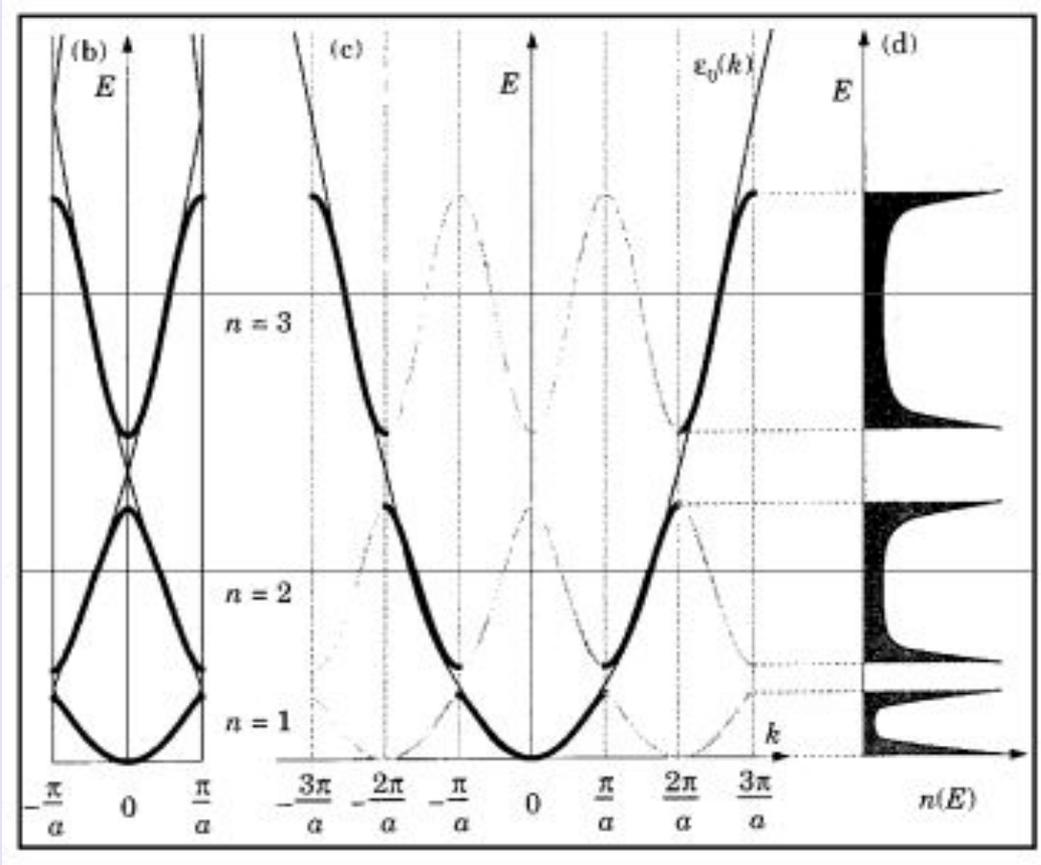
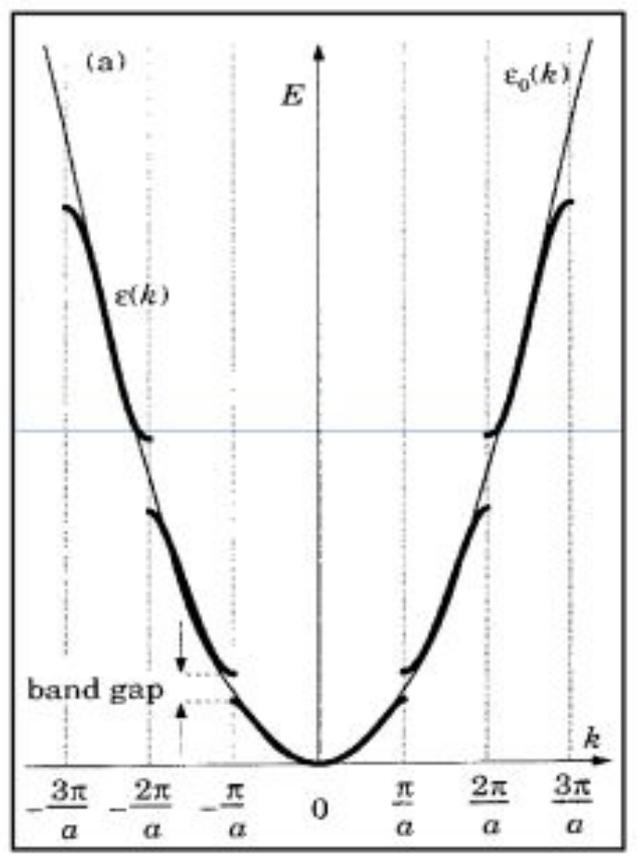
После этого модуль волнового вектора может снова

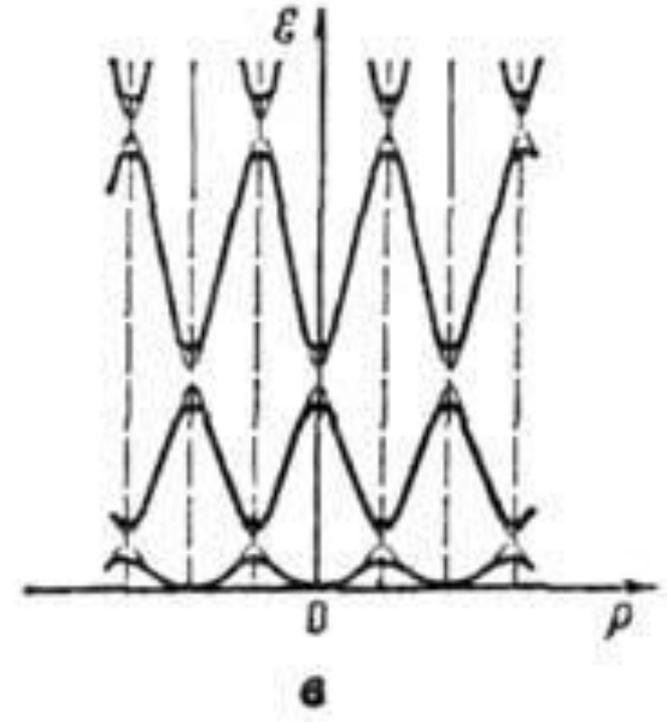
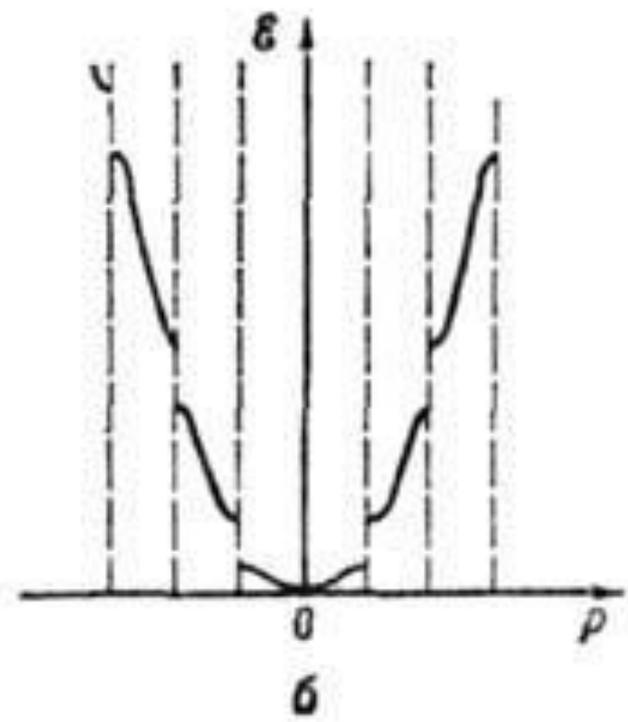
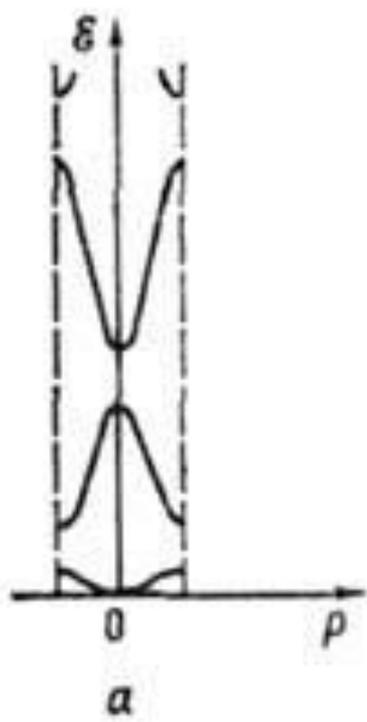


# Формирование зон



- Соответственно разделению  $\vec{k}$ -пространства на зоны Бриллюэна, энергетический спектр электронов разделен на **энергетические зоны**: 1-й зоне Бриллюэна соответствует 1-я энергетическая зона, и т.д.
- Состояния, разделенные отрезком  $\pi/a$ , равнозначны, поэтому при расчете энергетического спектра квазичастиц (энергетических зон) используются схемы приведенной зоны (все энергетические зоны, отделенные друг от друга энергетическими щелями, размещаются в первой зоне Бриллюэна)



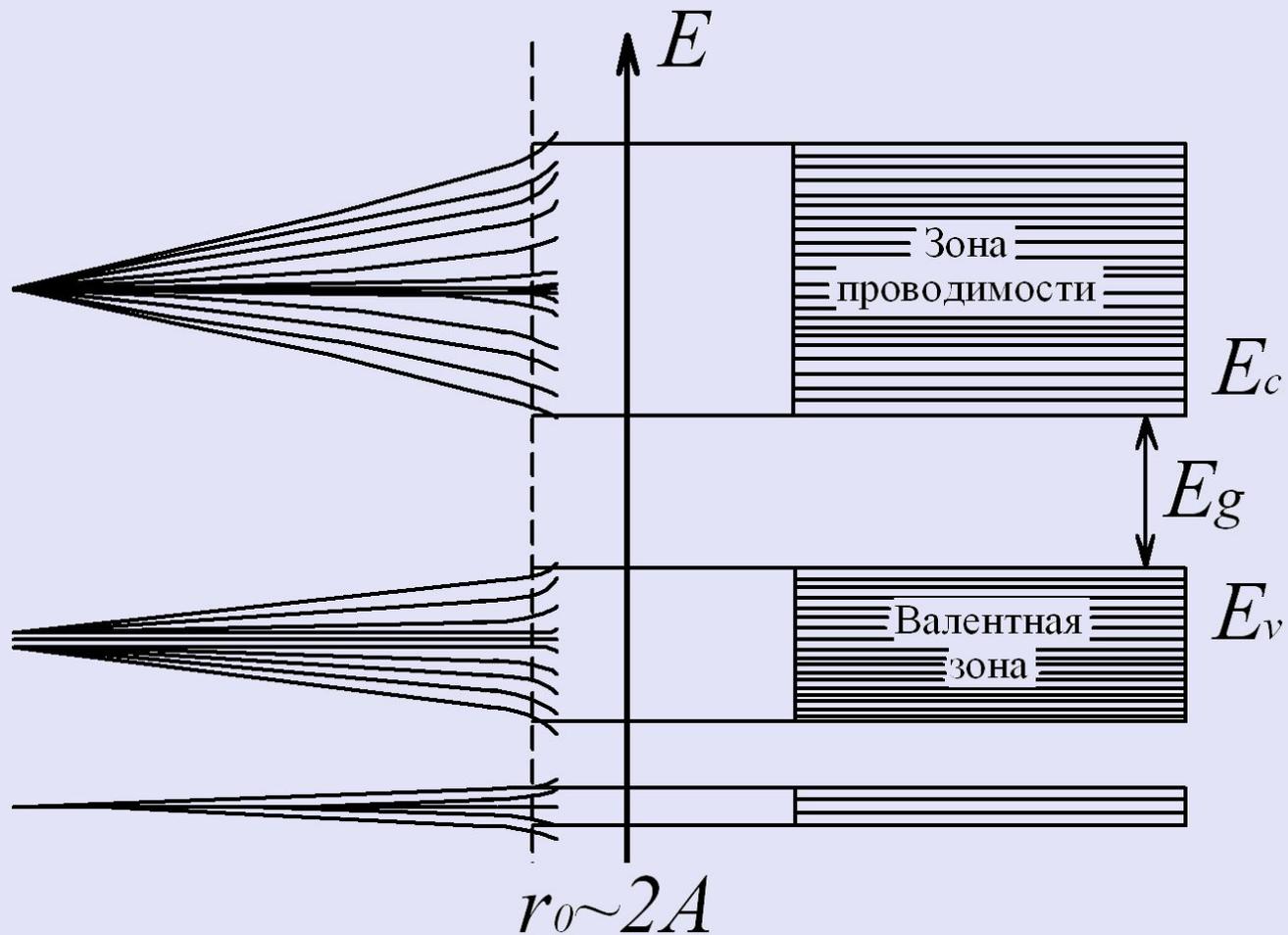


- Таким образом, о зонах Бриллюэна говорим, когда имеем дело с  $\bar{k}$  - пространством, об энергетических зонах, когда анализируем  $E(\bar{r})$  (или  $E(\bar{k})$ )

$$k = \pm n\pi/a \quad (n=1,2,3,\dots)$$

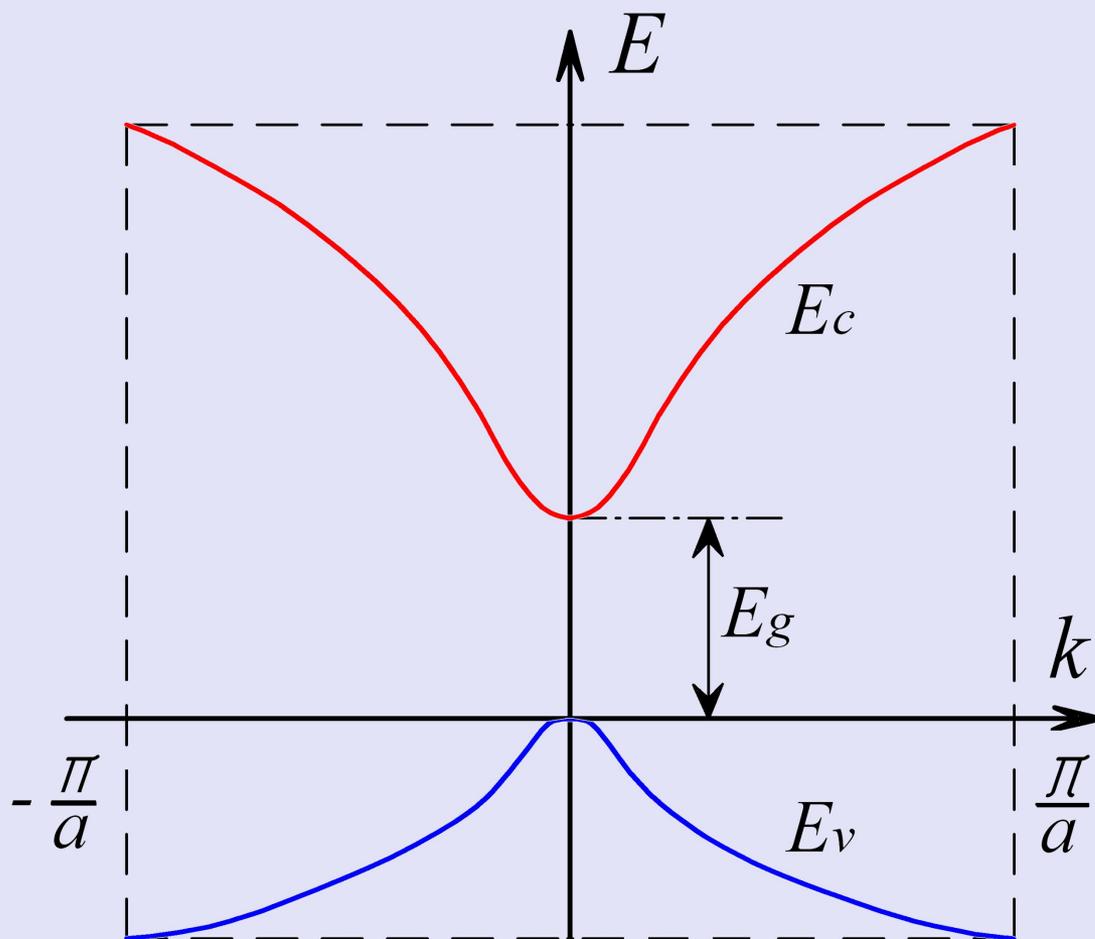
$$-\frac{\pi}{a} n \leq p_i < +\frac{\pi}{a} n$$

# Образование зон из энергетических уровней

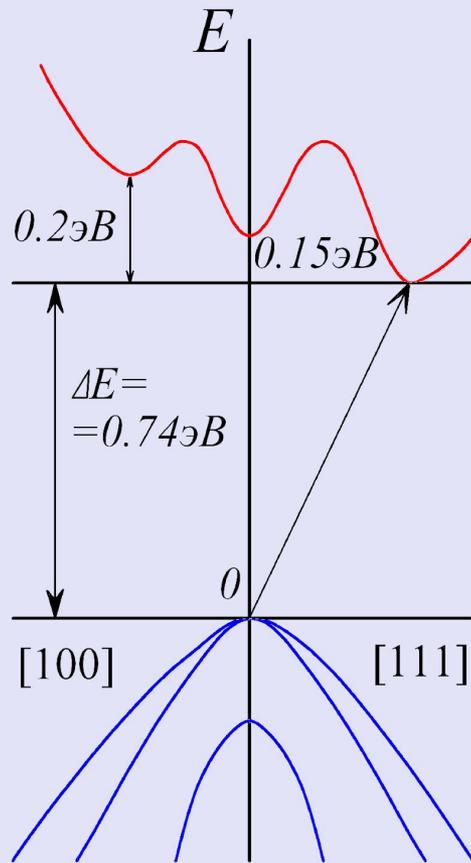


# Простейшая зонная диаграмма для кубической решетки

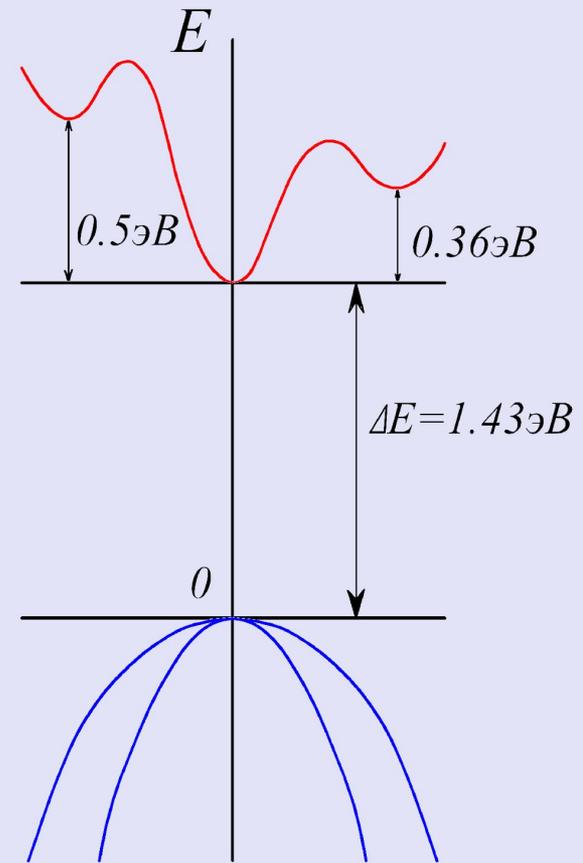
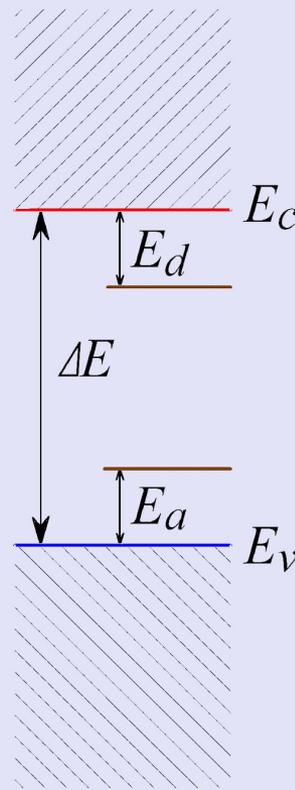
$$E = E_c + \frac{p^2}{2m_n^*} = E_c + \frac{\hbar^2 \bar{k}^2}{2m_n^*}$$



# Прямозонные и непрямозонные полупроводники

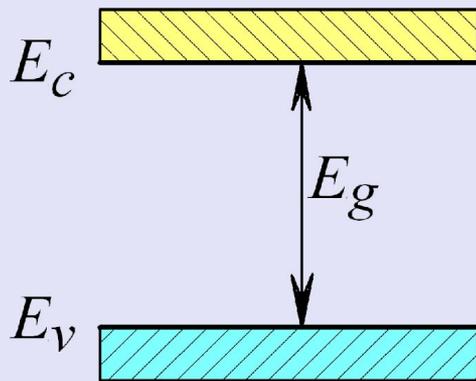


Ge



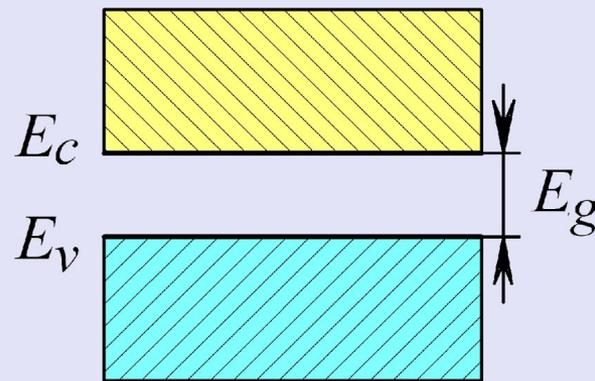
GaAs

# Классификация веществ по ширине запрещенной зоны

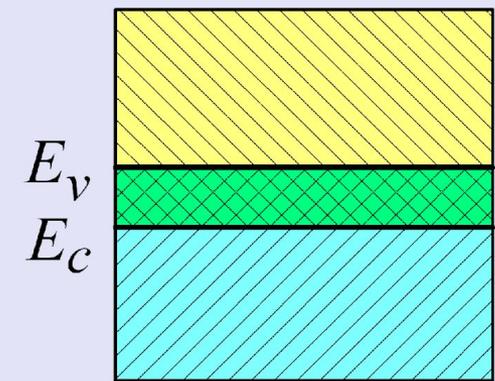


Диэлектрик

$$E_g > 4 \text{ эВ}$$



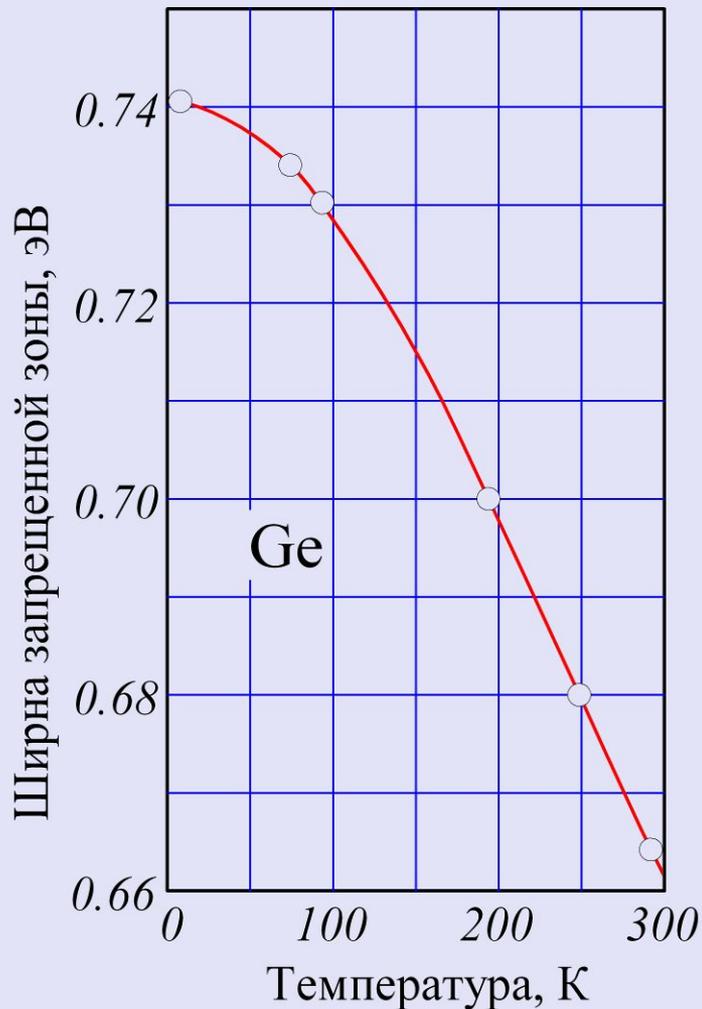
Полупроводник



Проводник

$$E_g = 0$$

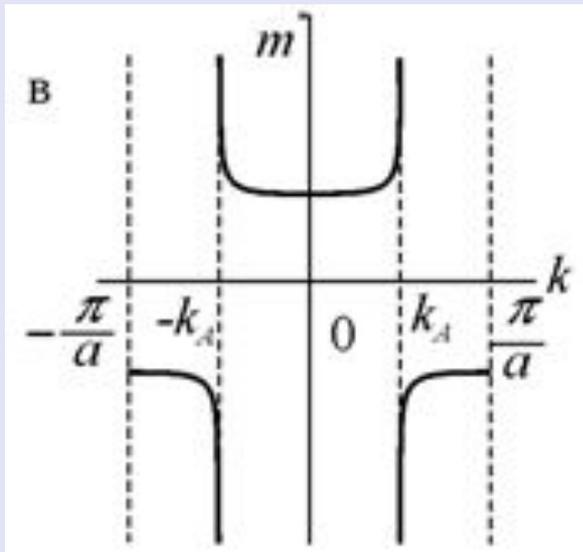
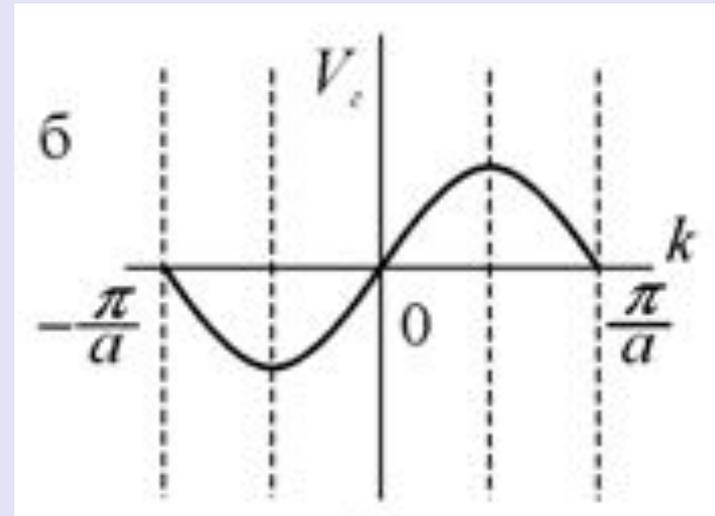
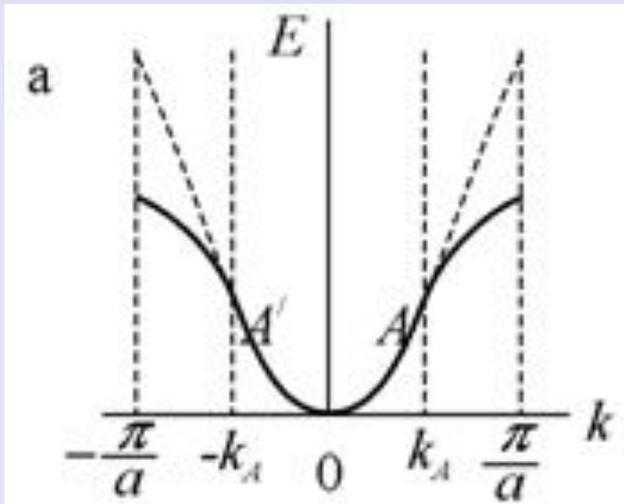
# Температурная зависимость ширины запрещенной зоны



$$E_g = E_{g0} + \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \approx E_{g0} + \alpha T$$

Значение  $E_g$  и  $\alpha$  для некоторых полупроводников

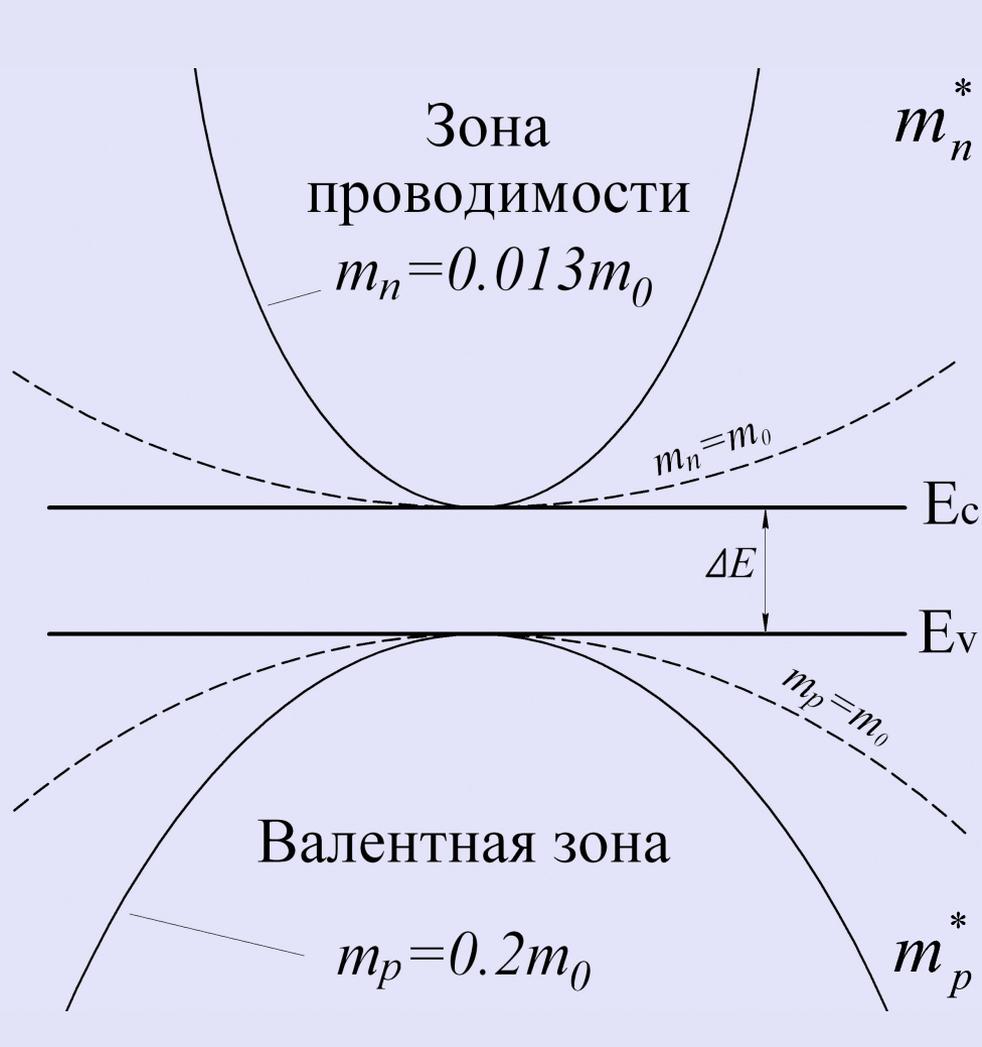
Полупроводник	Ge	Si	GaAs
$E_g(T=300\text{К}), \text{эВ}$	0,66	1,11	1,43
$E_{g0}(T=0\text{К}), \text{эВ}$	0,74	1,166	1,52
$\alpha, \text{эВ}\cdot\text{К}^{-1}$	$-2,4\cdot 10^{-4}$	$-3,9\cdot 10^{-4}$	$-4,3\cdot 10^{-4}$



$$m_{ij}^{-1} = \frac{\partial}{\partial p_i} \left( \frac{\partial E}{\partial p_j} \right) = \left( \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial p_i \partial p_j} \right)$$

**тензор обратной эффективной массы  
электрона в кристалле**

# Зависимость энергии от квазиимпульса в InSb



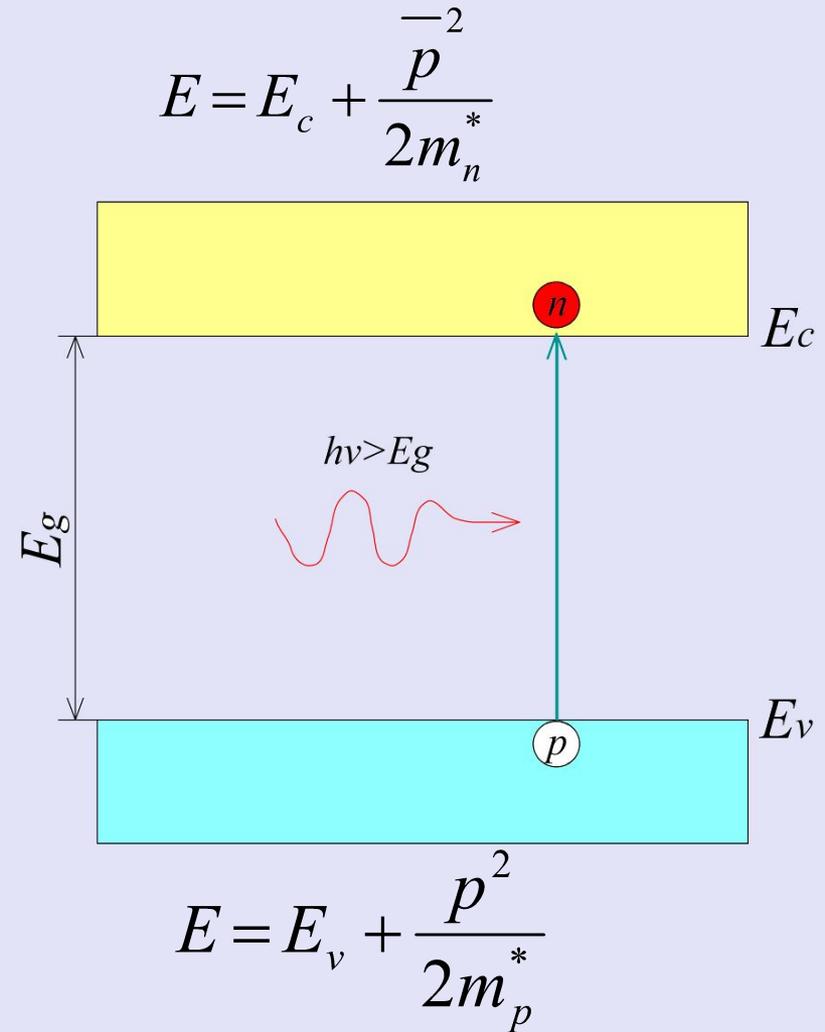
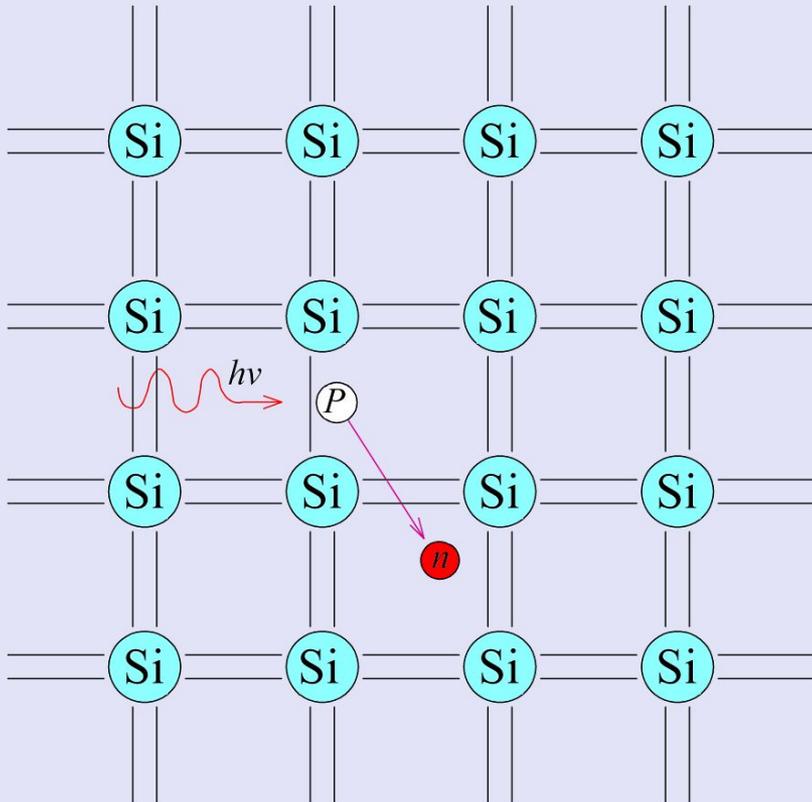
$$m_n^* = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial p^2} \right)^{-1} = \left( \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)^{-1}$$

$$m_p^* = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial p^2} \right)^{-1} = \left( \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)^{-1}$$

Материал	Эффективная масса электронов	Эффективная масса дырок
	Группа IV	
<u>Si</u> (4.2K)	1.08 $m_0$	0.56 $m_0$
<u>Ge</u>	0.55 $m_0$	0.37 $m_0$
	III-V	
<u>GaAs</u>	0.067 $m_0$	0.45 $m_0$
<u>InSb</u>	0.013 $m_0$	0.6 $m_0$
	II-VI	
<u>ZnSe</u>	0.17 $m_0$	1.44 $m_0$
<u>ZnO</u>	0.19 $m_0$	1.44 $m_0$

# **Собственный полупроводник**

# Собственный полупроводник



# Собственный полупроводник

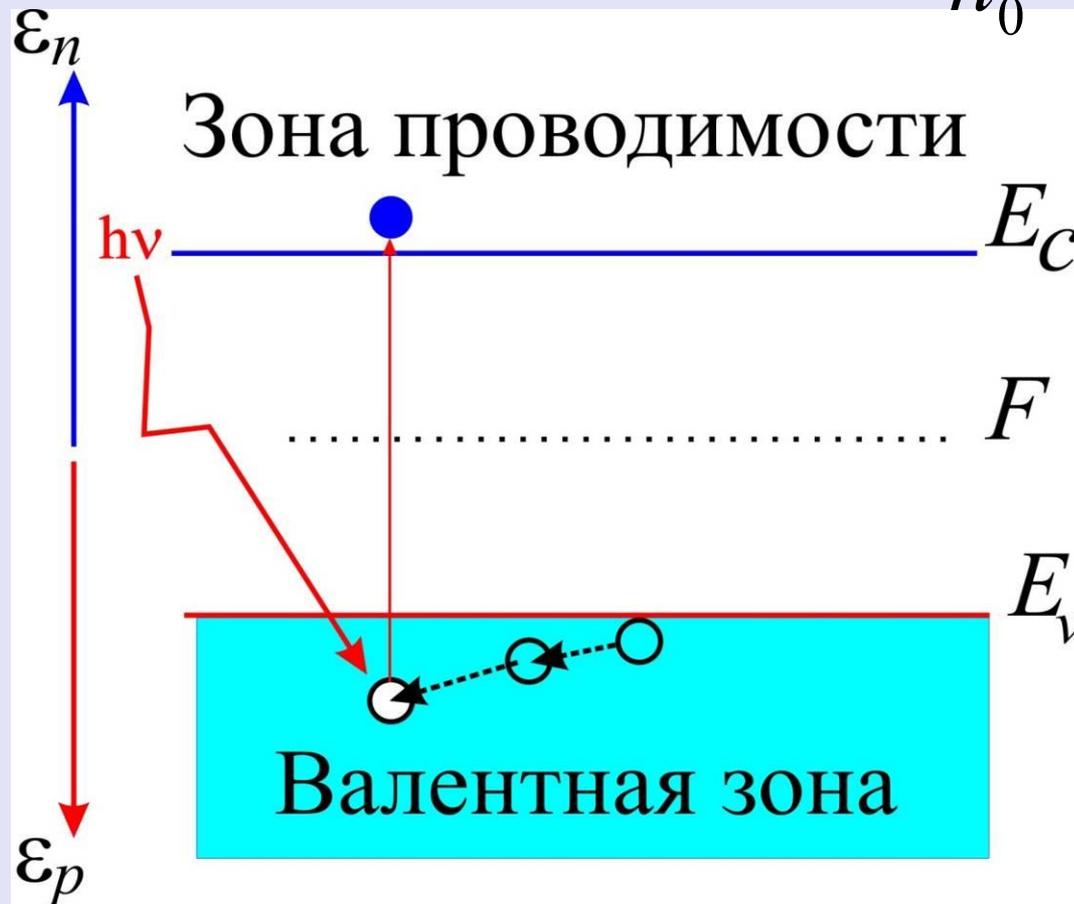
- **Энергия, необходимая для увеличения концентрации носителей на единицу, называется энергией Ферми.** Для чистого (беспримесного, собственного) полупроводника уровень Ферми находится примерно  $\frac{1}{2}$  в середине запрещенной зоны (примерно, так как )

# Упрощенная энергетическая диаграмма собственного полупроводника

$$E = E_c + \frac{p^2}{2m_n^*}$$

$$n_0 = p_0 = n_i$$

$$E = E_v + \frac{p^2}{2m_p^*}$$



# Собственный полупроводник

- *Концентрации носителей, находящихся в термодинамическом равновесии, равны между собой и равны собственной концентрации.*

$$n_0 = p_0 = n_i$$

# Собственный полупроводник

- Образовавшиеся в результате разрыва ковалентной связи (**генерации**) электрон и дырка хаотично передвигаются по кристаллу до тех пор, пока электрон не будет захвачен дыркой, то есть не произойдет **рекомбинация**.
- Промежуток времени, прошедший с момента генерации частиц до их рекомбинации, называется **временем жизни носителей**. Для идеального собственного полупроводника

.

# Реальные кристаллы

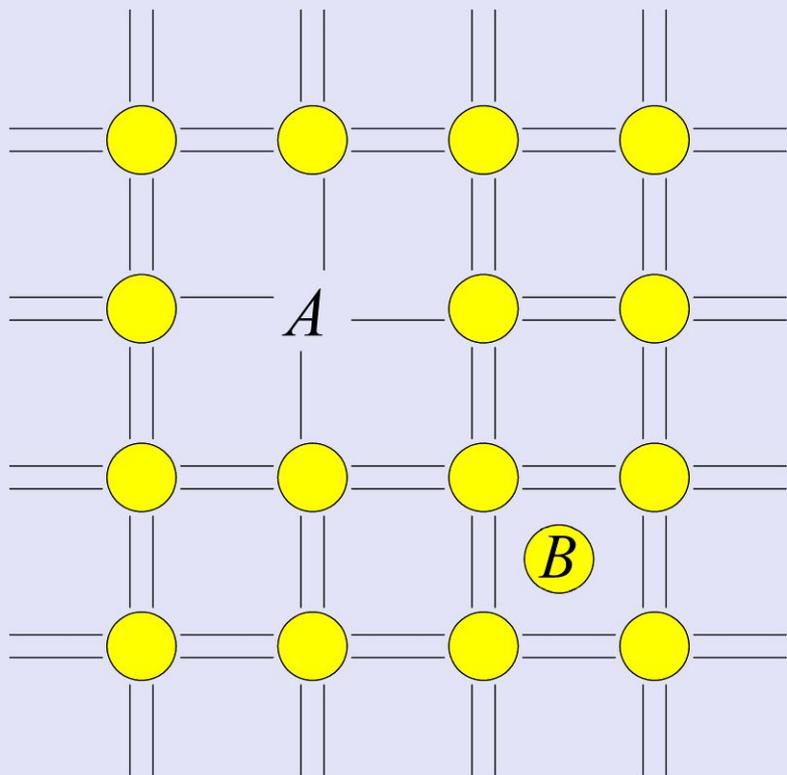
- Реальные кристаллы несовершенны. Большинство кристаллов состоят из множества случайно ориентированных кристаллитов, отделенных друг от друга межкристаллитными границами. На этих границах собирается множество различных микроскопических дефектов. Кроме того, каждый кристаллит обладает конечной концентрацией *точечных дефектов*, а иногда и конечной плотностью *линейных дефектов* или *дислокаций*

# Дефекты в полупроводниках

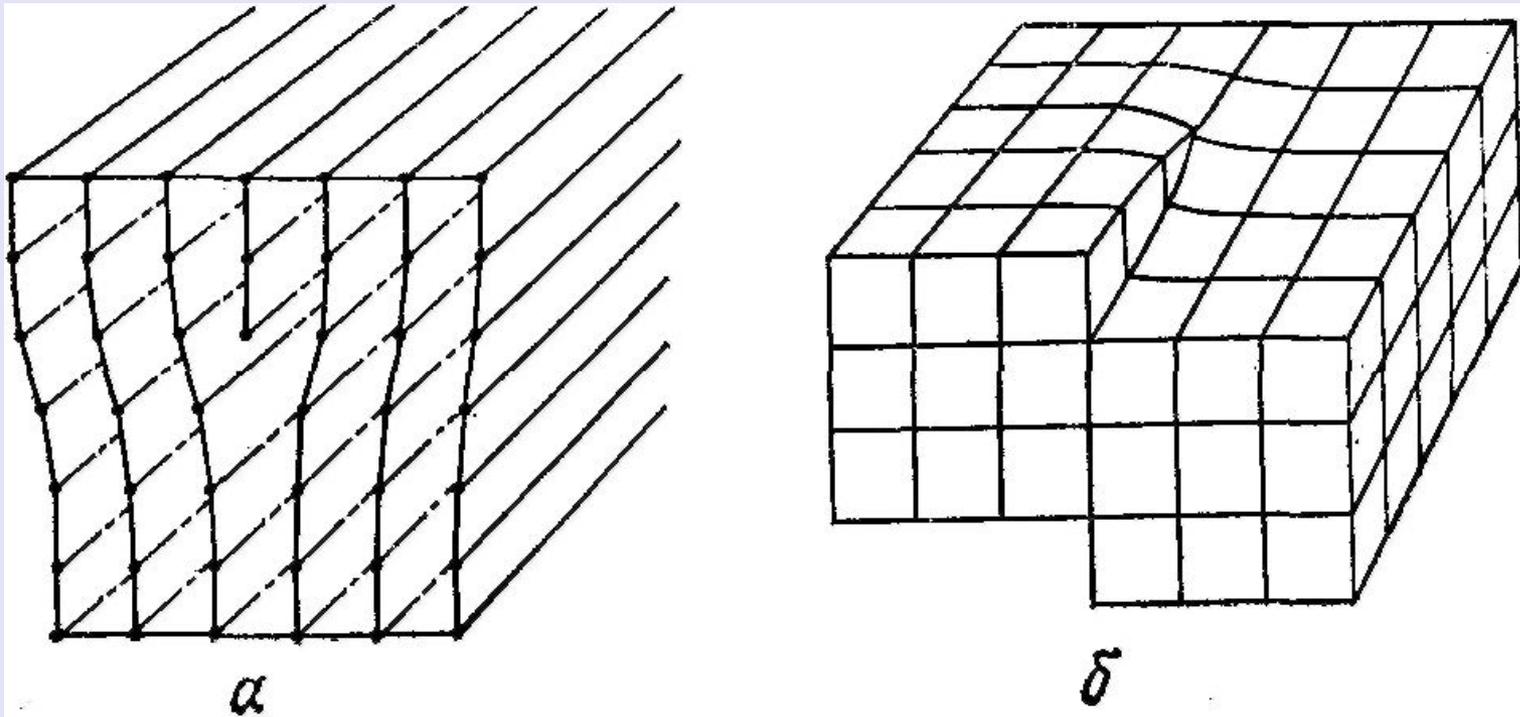
- Наличие в кристалле дефектов приводит к появлению в запрещенной зоне энергетических уровней, положение которых зависит от типа дефектов
- В этом случае

$$\tau_n \neq \tau_p$$

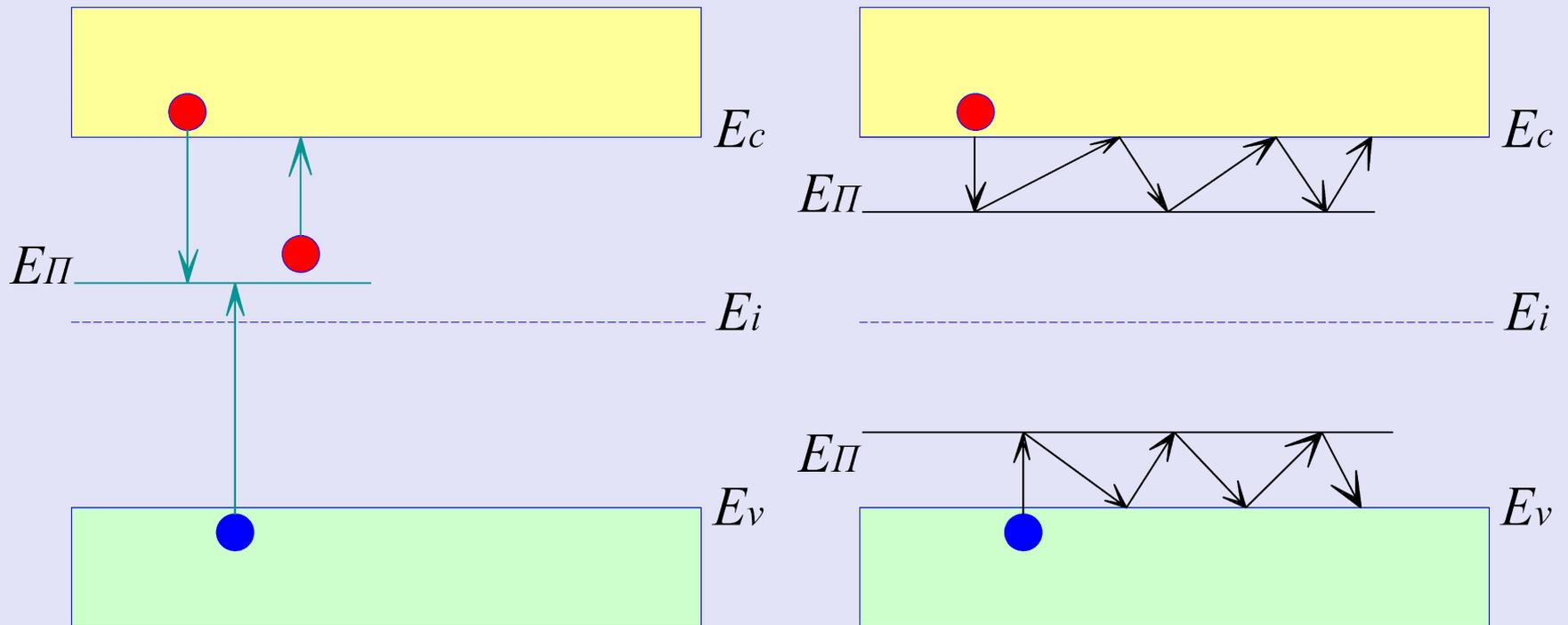
# Дефекты в полупроводниках



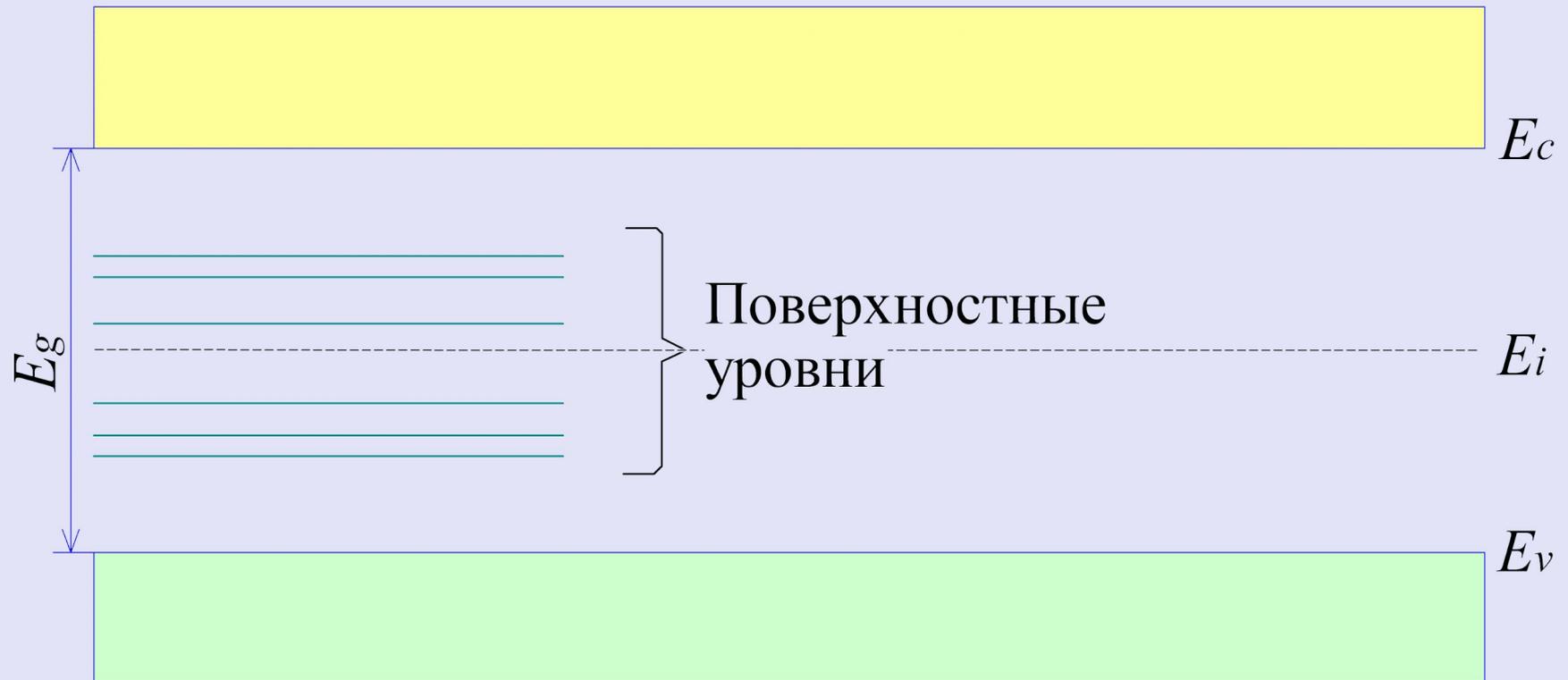
**Два вида простых дислокаций:  
а - краевая дислокация; б - винтовая  
дислокация**



# Центры рекомбинации и прилипания



# Влияние поверхностных состояний на спектр энергетических уровней



# Уравнение электронейтральности

Для собственного полупроводника  
можно записать **уравнение  
электронейтральности**

$$(-q) \cdot n + (+q) \cdot p = 0$$

$$n = p = n_i$$

# Статистика электронов и дырок

Задача статистики – определение концентрации «свободных», то есть участвующих в электропроводности электронов и дырок.

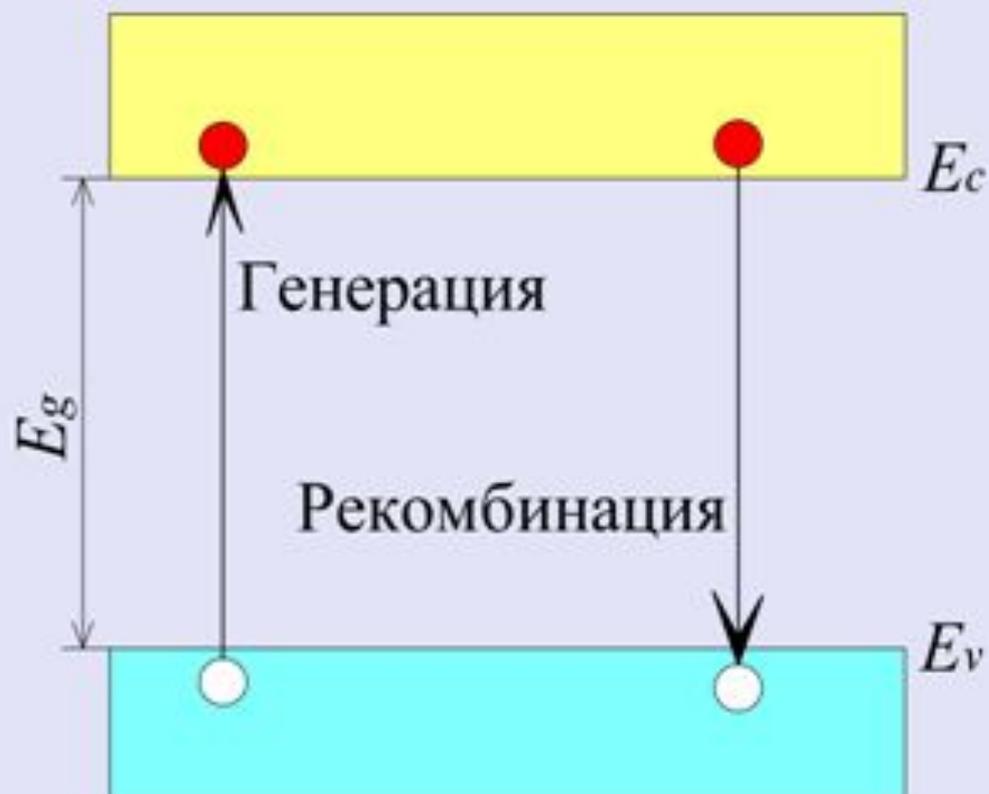
Пусть при некоторой установившейся температуре  $T$  полупроводник находится в состоянии термодинамического равновесия. Это состояние характеризуется равенством скоростей генерации  $G_0$  и рекомбинации  $R_0$ .

При термодинамическом равновесии  $G_0 = R_0$ .

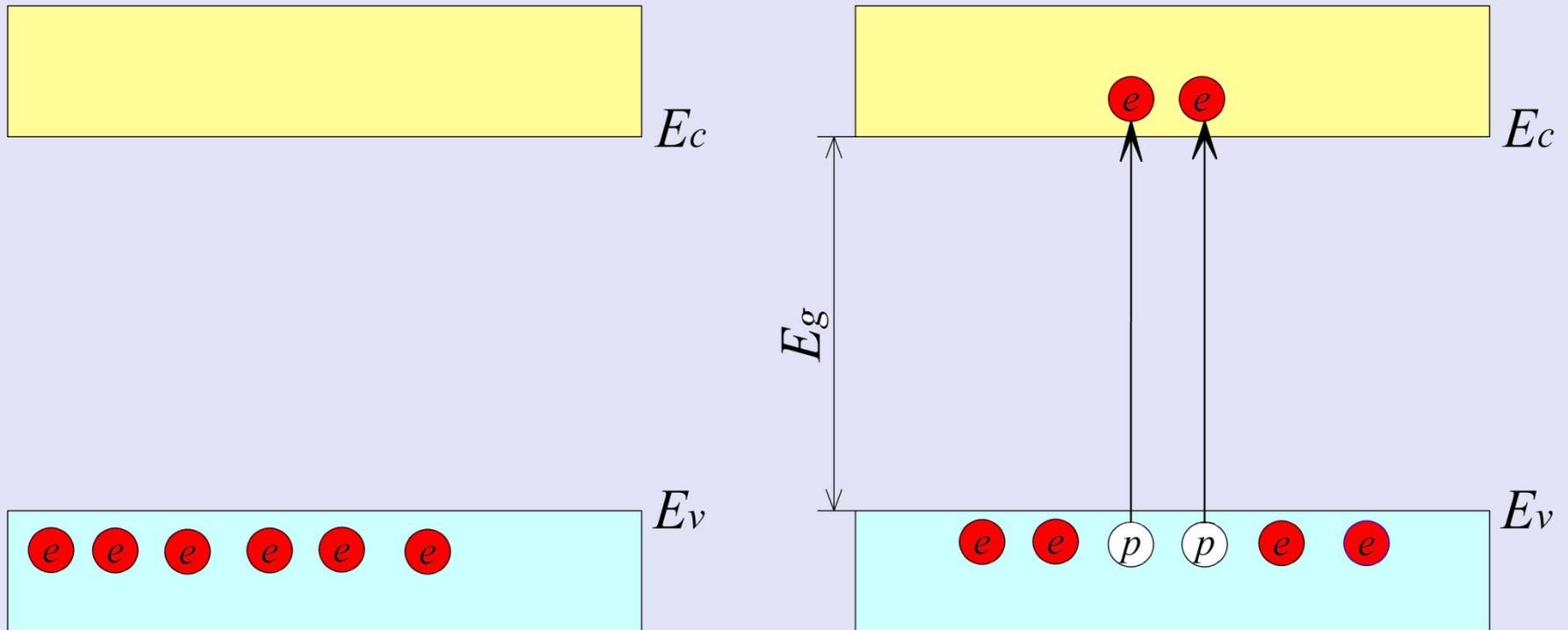
Допустим, имеется электронная система, в которой распределение энергетических уровней описывается функцией, зависящей от энергии  $N(E)$ . Имеется  $n$  электронов, которые как-то распределены по уровням. Часть из этих уровней заполнена электронами, часть свободна.

При  $0K$  будут заполнены только нижние энергетические уровни, но если систему нагреть до некоторой температуры  $T$ , то часть электронов перейдет на более высокие уровни. Нельзя точно сказать какой электрон с какого на какой уровень перейдет, но можно сказать, что после нагрева энергия электронной системы стала выше на величину полученной тепловой энергии.

## Процессы генерации и рекомбинации



# Заполнение зон при $T=0\text{K}$ и $T>0\text{K}$



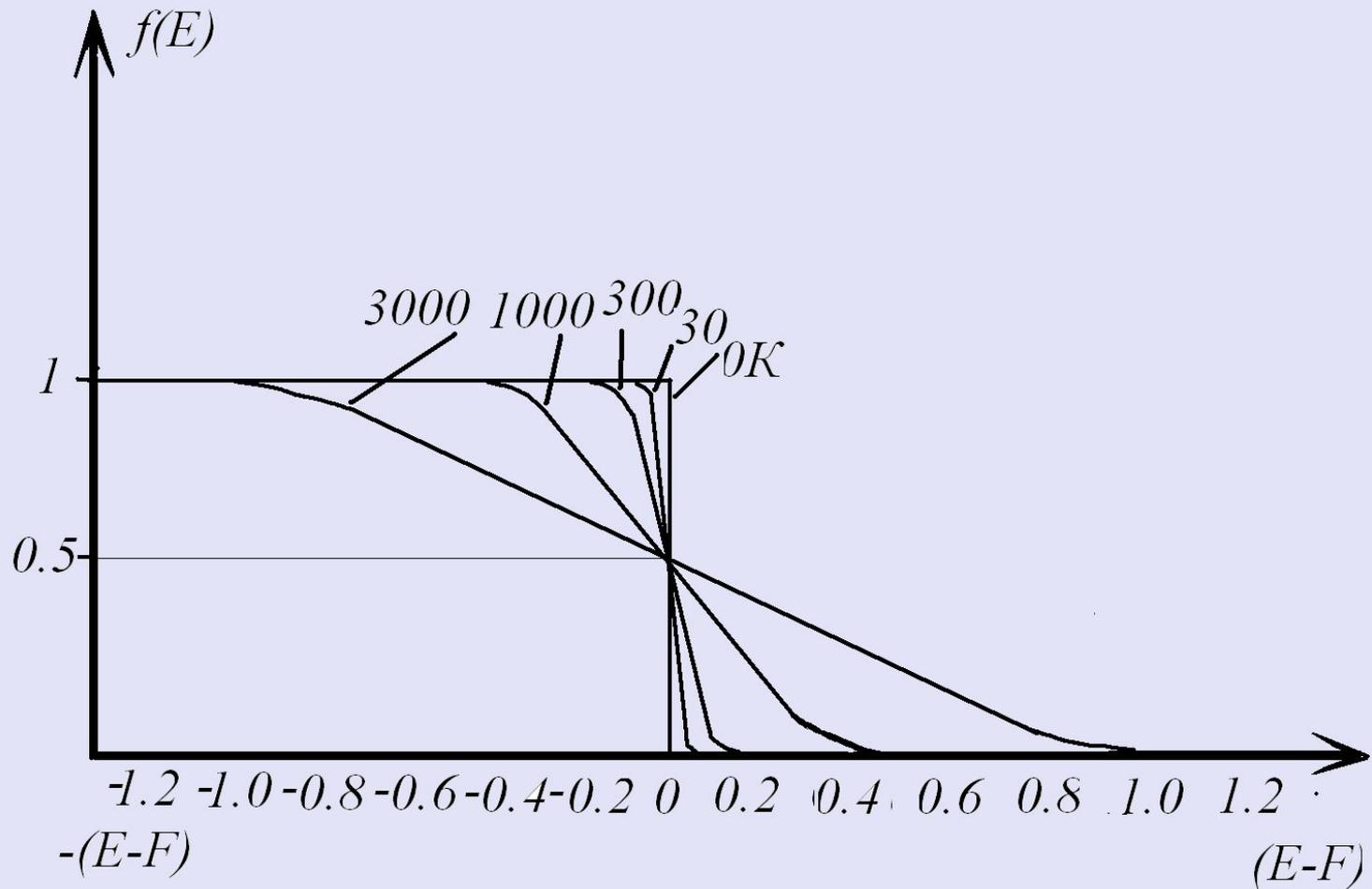
Вероятность заполнения энергетического уровня для частицы с *полуцелым спином (фермиона)*, то есть вероятность нахождения электрона на уровне с энергией  $E$ , определяется статистикой Ферми-Дирака:

$$f_n(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - F}{kT}\right) + 1}$$

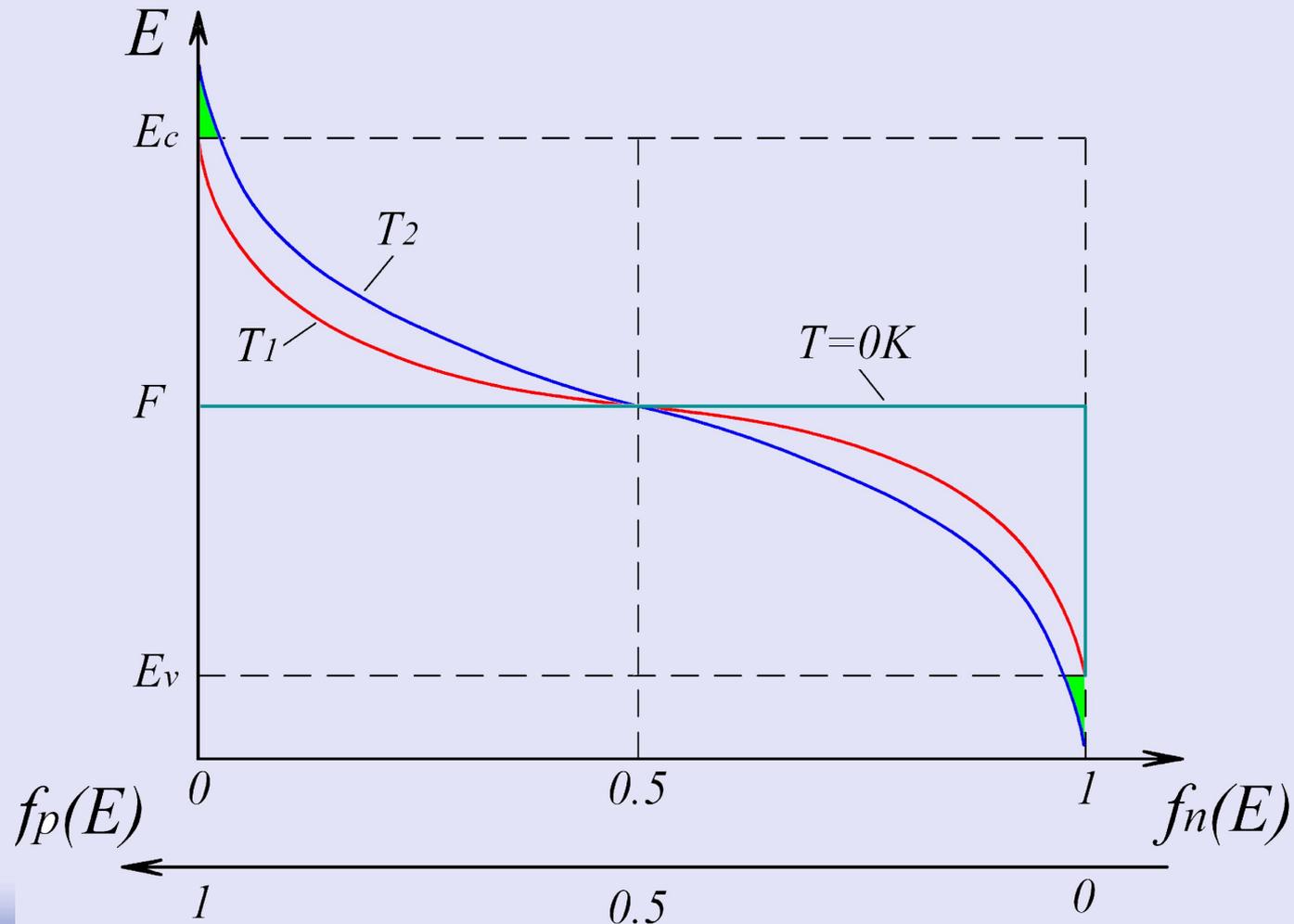
$$f_p(E) = 1 - f_n(E) = \frac{\exp\left(\frac{E - F}{kT}\right) + 1 - 1}{\exp\left(\frac{E - F}{kT}\right) + 1} = \frac{\exp\left(\frac{E - F}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{F - E}{kT}\right) + 1} =$$

$$= \frac{1}{1 + \frac{1}{\exp\left(\frac{E - F}{kT}\right)}} = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{E - F}{kT}\right)} = \frac{1}{\exp\left(\frac{F - E}{kT}\right) + 1}$$

# Функция распределения Ферми-Дирака



**Энергия Ферми** служит некоторой границей, разделяющей  
заполненные и незаполненные состояния системы.



Заштрихованные  
площади  
пропорциональны  
концентрации  
носителей заряда в  
зонах

Чтобы определить, какое число электронов в системе может принимать участие в электропроводности, необходимо рассчитать распределение концентрации электронов по энергиям и проинтегрировать эту зависимость по всей разрешенной зоне как произведение плотности состояний на вероятность их заполнения:

$$n_0(E) = \int_{E_c} N(E) \cdot f_n(E) dE = \int_{E_c} \frac{N(E)}{\exp\left(\frac{E - F}{kT}\right) + 1} dE$$

$$N(E) = 4\pi \cdot \left(\frac{2m_n^*}{h^2}\right)^{3/2} \cdot (E - E_c)^{1/2}$$

# Заполнение электронами и дырками зон невырожденного полупроводника

В *невырожденном* полупроводнике уровень Ферми находится между зоной проводимости и валентной зоной, то есть внутри запрещенной зоны. В собственном невырожденном полупроводнике – в середине запрещенной зоны

# Статистика Максвелла-Больцмана и Ферми-Дирака

Распределение Ферми-Дирака:

$$f_n(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-F}{kT}\right) + 1} \quad (5.1)$$

$$n_0(E) = \int_{E_c} N(E) \cdot f_n(E) dE = \int_{E_c} \frac{N(E)}{\exp\left(\frac{E-F}{kT}\right) + 1} dE \quad (5.2)$$

В случае невырожденного полупроводника  $E - F \gg kT$

Распределение Максвелла-Больцмана:

$$f_n(E) = \exp\left(-\frac{E-F}{kT}\right) \quad (5.3)$$

$$n_0 = \int_{E_c}^{\infty} N(E) \cdot f_n(E) dE = \int_{E_c}^{\infty} N(E) \cdot \exp\left(\frac{E_c - F}{kT}\right) dE = N_c \cdot \exp\left(-\frac{E_c - F}{kT}\right) \quad (5.4)$$

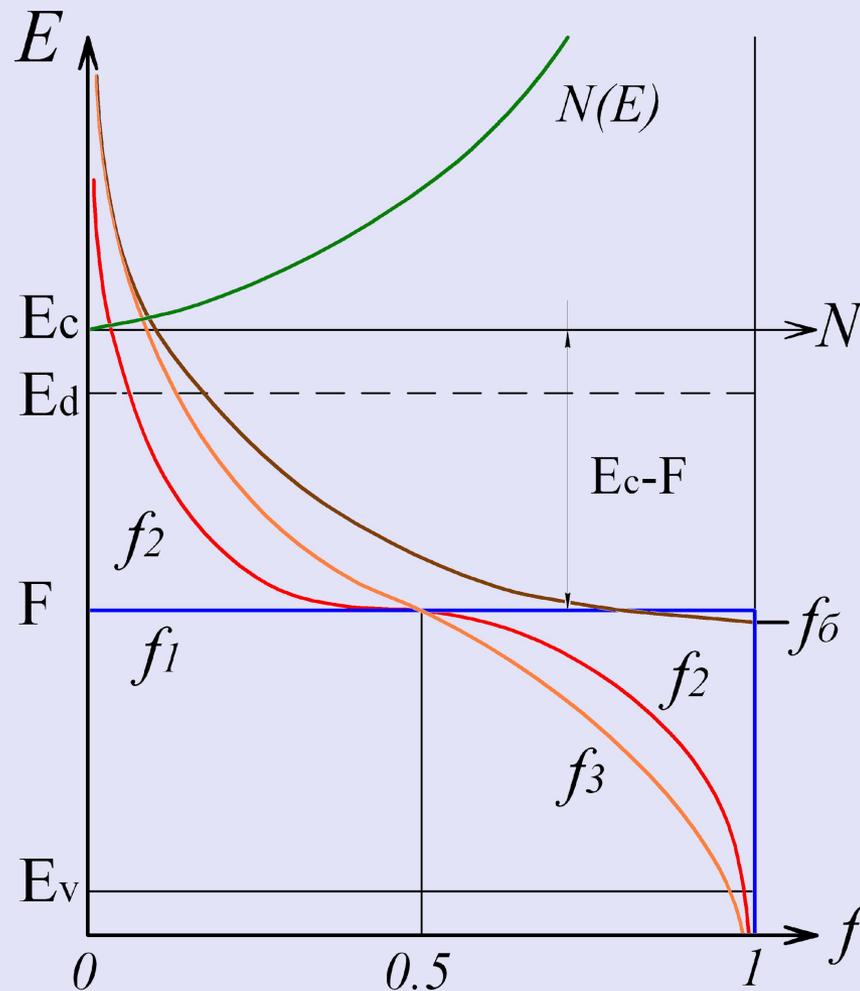
# Больцман (Boltzmann)

## Людвиг

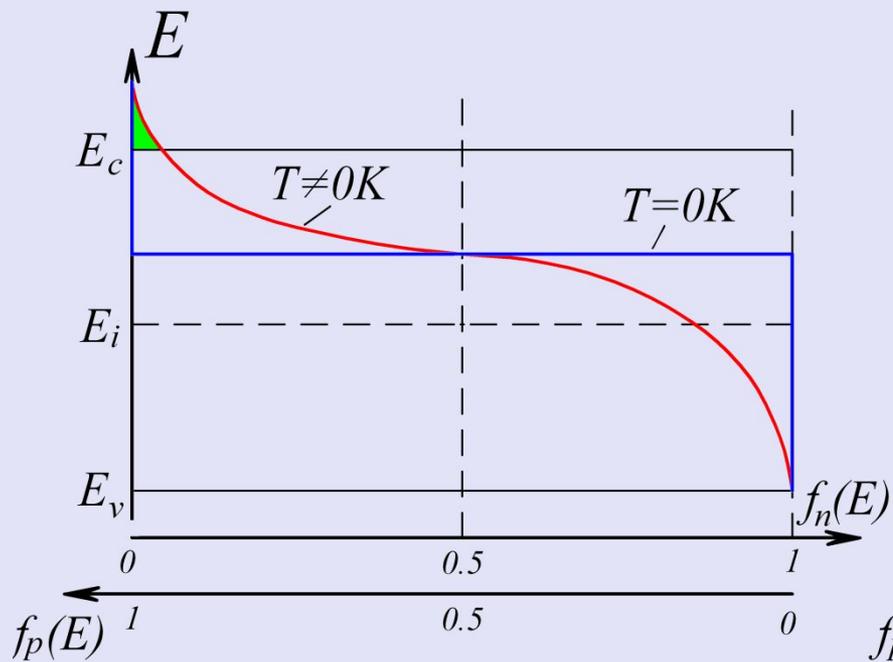


**Австрийский физик, один из основоположников статистической физики и физической кинетики**

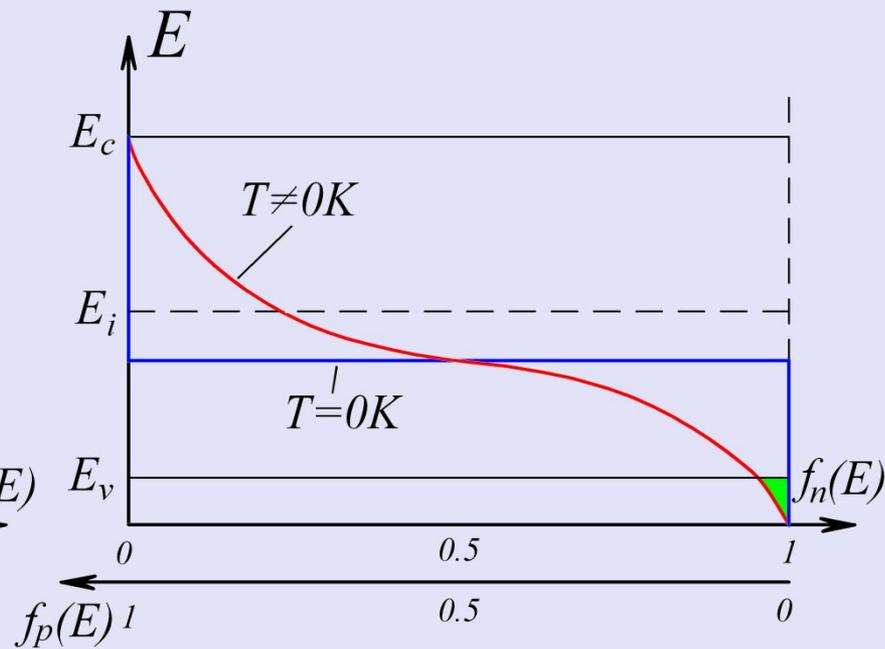
# Заполнение электронами зоны проводимости в невырожденном полупроводнике n-типа



# Функция Ферми-Дирака для примесных полупроводников



п- тип



р-тип

$$n_0(E) = \int_{E_c} N(E) \cdot f_n(E) dE = \int_{E_c} \frac{N(E)}{\exp\left(\frac{E - F}{kT}\right) + 1} dE$$

$$p_0(E) = \int_{E_v} N(E) \cdot f_p(E) dE = \int_{E_c} \frac{N(E)}{\exp\left(\frac{E - F}{kT}\right) + 1} dE$$

Для невырожденного полупроводника  $E - F \gg kT$ ,  $\exp\left(\frac{E - F}{kT}\right) \gg 1$ ,

Тогда можно применить *статистику Максвелла-Больцмана*:

$$f_n(E) = \exp\left(-\frac{E - F}{kT}\right)$$

$$n_0 = \int_{E_c}^{\infty} N(E) \cdot f_n(E) dE = \int_{E_c}^{\infty} N(E) \cdot \exp\left(\frac{E_c - F}{kT}\right) dE = N_c \cdot \exp\left(-\frac{E_c - F}{kT}\right)$$

Здесь  $N_c$  – эффективная плотность состояний в зоне проводимости или плотность квантовых состояний у дна зоны проводимости, которая в свою зависит от температуры.

# Заполнение электронами и дырками зон невырожденного полупроводника

$$N_c = 2 \left( \frac{2\pi \cdot m_n^* \cdot kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

$$N_c = 4,82 \cdot 10^{15} \left( \frac{m_n^* \cdot T}{m_0} \right)^{3/2} = 2,5 \cdot 10^{19} \left( \frac{m_n^*}{m_0} \right)^{3/2} (T/300)^{3/2}$$

В частности, для кремния

$$N_c = 2.81 \cdot 10^{19} \left( \frac{T}{300} \right)^{3/2}$$

Функция распределения *Ферми-Дирака* для дырок:

$$f_p(E) = 1 - f_n(E) = 1 - \frac{1}{\exp\left(\frac{E - F}{kT}\right) + 1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{F - E}{kT}\right) + 1}$$

Функция распределения *Максвелла-Больцмана* для дырок:

$$f_p(E) = \exp\left(-\frac{F - E}{kT}\right)$$

Для расчета общего количества свободных дырок выполним интегрирование по валентной зоне:

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} N(E) \cdot f_p(E) dE = \int_{-\infty}^{E_v} N(E) \cdot \exp\left(-\frac{F - E_v}{kT}\right) dE = N_v \cdot \exp\left(-\frac{F - E_v}{kT}\right)$$

Эффективная плотность состояний для валентной зоны:

$$N_v = 2 \cdot \left(\frac{2\pi \cdot m_p^* \cdot kT}{h^2}\right)^{3/2} = 2.5 \cdot 10^{19} \left(\frac{m_p^*}{m_0}\right)^{3/2} \left(\frac{T}{300}\right)^{3/2}$$

Для кремния  $N_v = 1.05 \cdot 10^{19} \cdot \left(\frac{T}{300}\right)^{3/2}$

# Эффективная плотность состояний

Для валентной зоны:

$$N_v = 2 \cdot \left( \frac{2\pi \cdot m_p^* \cdot kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (5.5)$$

Для зоны проводимости:

$$N_c = 2 \left( \frac{2\pi \cdot m_n^* \cdot kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (5.6)$$

Параметр	Ge	Si	GaAs
$N_c, \text{ см}^{-3}$	$1.04 \cdot 10^{19}$	$2.8 \cdot 10^{19}$	$4.7 \cdot 10^{17}$
$N_v, \text{ см}^{-3}$	$6.1 \cdot 10^{18}$	$1.01 \cdot 10^{19}$	$7.01 \cdot 10^{17}$

# Уравнение электронейтральности

Для собственного полупроводника:

$$(-q) \cdot n + (+q) \cdot p = 0$$

$$n = p$$

Если в полупроводнике присутствуют как донорная, так и акцепторная примесь

$$(-q) \cdot n + (-q) \cdot N_a^- + (+q) \cdot p + (+q) \cdot N_d^+ = 0$$

$$n + N_a^- = p + N_d^+$$

# Расчет положения уровня Ферми для собственного полупроводника

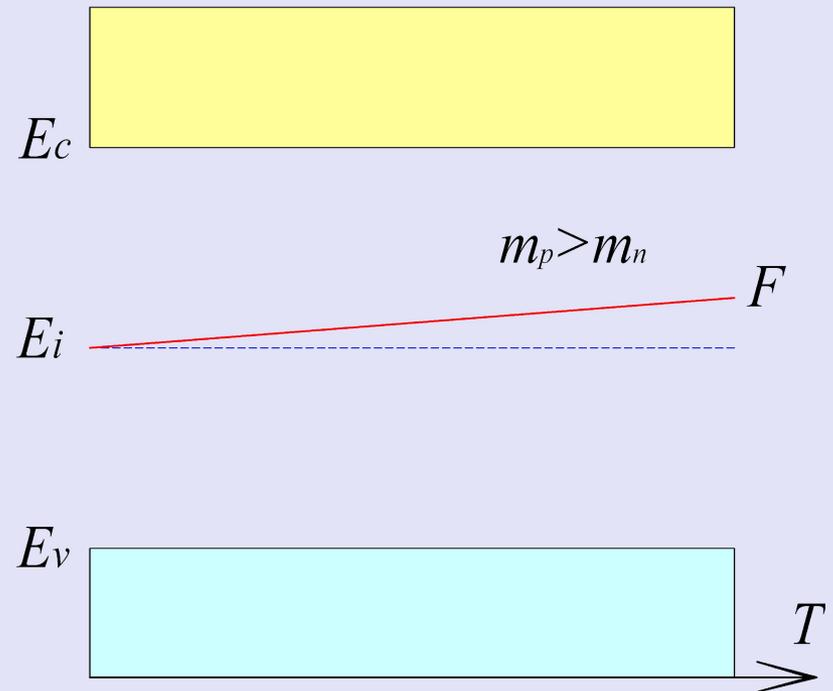
Условие электронейтральности  $n = p$

$$N_c \cdot \exp\left(-\frac{E_c - F}{kT}\right) = N_v \cdot \exp\left(-\frac{F - E_v}{kT}\right)$$

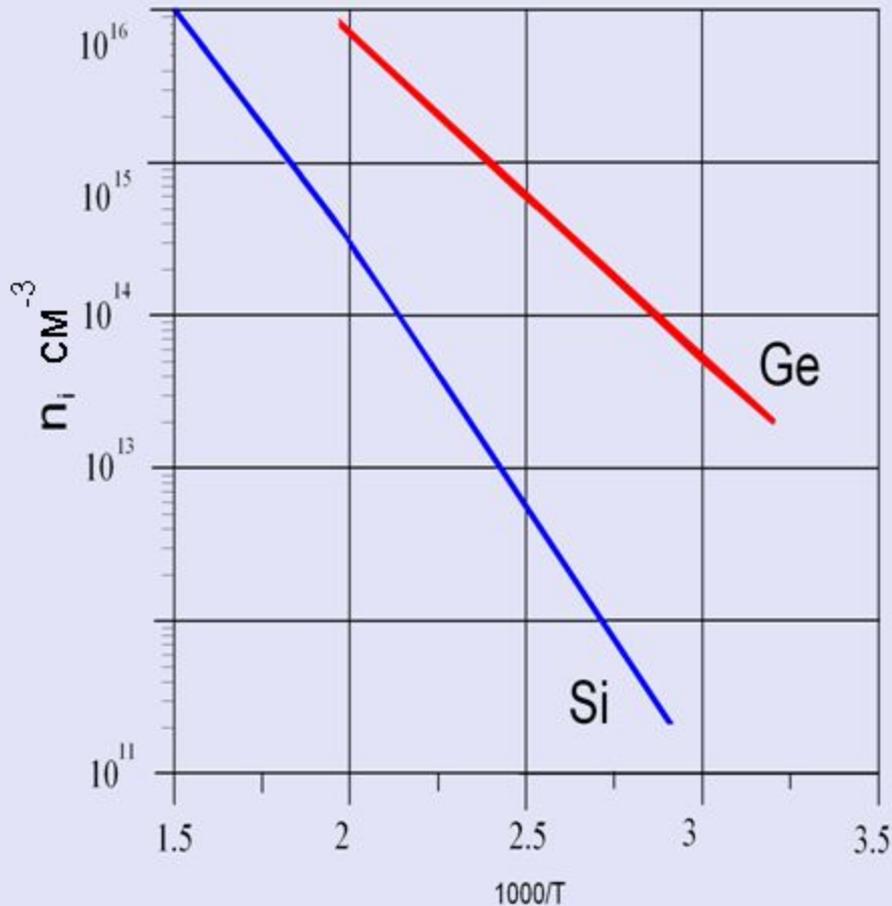
$$F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_v}{N_c} =$$

$$= E_i + \frac{3}{4} kT \cdot \ln \frac{m_p^*}{m_n^*}$$

где  $E_i = \frac{E_c + E_v}{2} = \frac{E_g}{2}$



# Концентрация носителей заряда в собственном полупроводнике



$$\begin{aligned}
 n_i^2 &= n_0 \cdot p_0 = \\
 &N_c \cdot \exp\left(-\frac{E_c - F}{kT}\right) \times N_v \cdot \exp\left(-\frac{F - E_v}{kT}\right) = \\
 &= N_c \cdot N_v \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E_v}{kT}\right) = \\
 &N_c \cdot N_v \cdot \exp\left(-\frac{E_g(T)}{kT}\right) \\
 n_i(T) &= \sqrt{N_c N_v} \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right)
 \end{aligned}$$

# Типичные значения собственной концентрации для некоторых полупроводников

Полупроводник	$E_g$ , эВ	$n_i$ , см <sup>-3</sup>
GaAs	1,43	$2 \cdot 10^6$
Si	1,1	$1 \cdot 10^{10}$
Ge	0,67	$2,3 \cdot 10^{13}$
InSb	0,18	$2 \cdot 10^{16}$

# Зависимость концентрации носителей заряда в собственном полупроводнике от обратной температуры

