

Лекция 4: Элементы зонной теории твердого тела

Разрешённые и запрещённые по энергии зоны в кристаллах.

- **Расщепление атомных уровней в зоны.**
- **Металлы, диэлектрики и полупроводники с точки зрения зонной теории.**
- **Уравнение Шредингера для кристалла - адиабатическое приближение, одноэлектронное приближение, электрон в периодическом потенциале, Блоховские волны.**
- **Квазиимпульс, модель расширенных и приведённых зон Бриллюэна.**
- **Электрон в твердом теле как квазичастица.**

Как понять почему материалы делятся на металлы, полупроводники, диэлектрики?

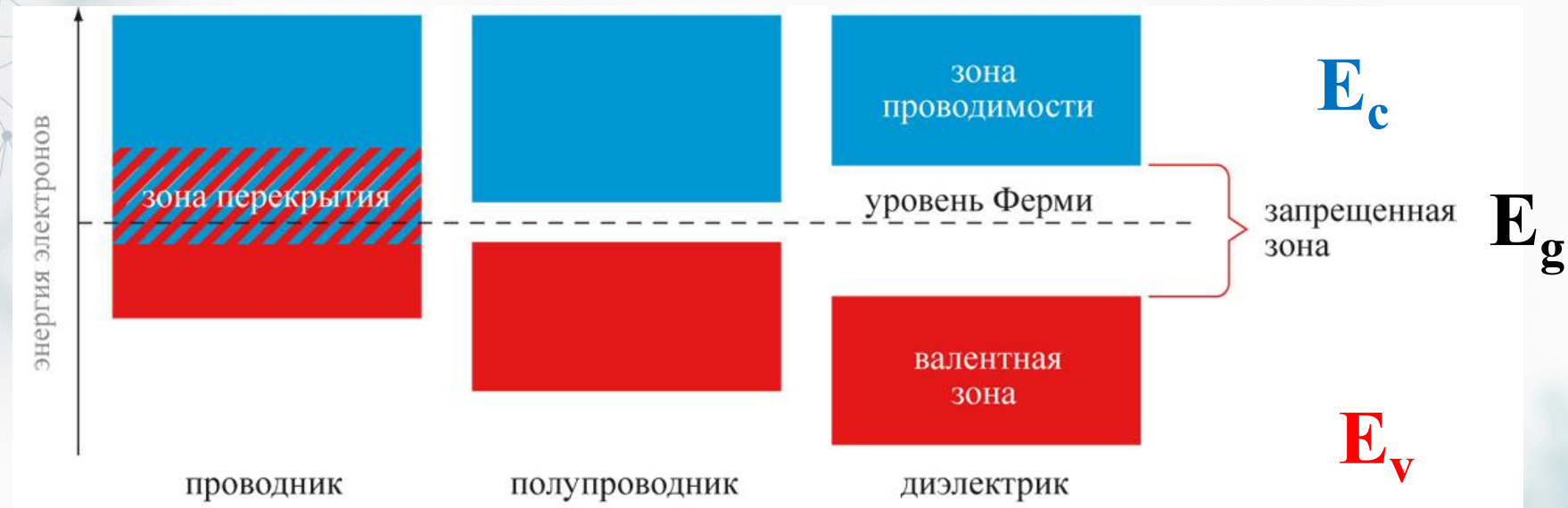
Только с помощью зонной теории.

Удельное сопротивление металлов при комнатной температуре от 10^{-6} до 10^{-4} Ом·см. Удельное сопротивление полупроводников и диэлектриков от 10^{-3} до 10^{16} Ом·см. Большой разброс значений – только плотность вещества во Вселенной – от 10^{17} до 10^{-17} кг/м³!

Металлический тип проводимости – сопротивление растёт с увеличением температуры.

Полупроводники и диэлектрики – сопротивление сильно падает с увеличением температуры. Но это не всегда так!

Металл, полупроводник и диэлектрик с точки зрения зонной структуры



Уровень Ферми = электрохимический потенциал. Что это такое – в дальнейших лекциях.

Пока понимаем это как верхний энергетический уровень занятый электронами. Выше – свободные места (при абсолютном нуле температуры).

Чтобы материал проводил электрический ток, надо, чтобы в верхней по энергии заполненной электронами энергетической зоне были свободные состояния, в которые электроны могут переходить под действием внешнего электрического поля!

Начнём с атомной физики

периоды	группы элементов															
	a I б		a II б		a III б		a IV б		a V б		a VI б		a VII б		a VIII б	
1	H												H водород		He гелий	
2	Li литий		Be бериллий		B бор		C углерод		N азот		O кислород		F фтор		Ne неон	
3	Na натрий		Mg магний		Al алюминий		Si кремний		P фосфор		S сера		Cl хлор		Ar аргон	
4	K калий		Ca кальций		Sc скандий		Ti титан		V ванадий		Cr хром		Mn марганец		Fe железо	
	Co кобальт		Ni никель													
5	Cu медь		Zn цинк		Ga галлий		Ge германий		As мышьяк		Se селен		Br бром		Kr криптон	
6	Rb рубидий		Sr стронций		Y иттрий		Zr цирконий		Nb ниобий		Mo молибден		Tc технеций		Ru рутений	
	Rh родий		Pd палладий													
7	Ag серебро		Cd кадмий		In индий		Sn олово		Sb сурьма		Te теллур		I йод		Xe ксенон	
8	Cs цезий		Ba барий		La* лантан		Hf гафний		Ta тантал		W вольфрам		Re рений		Os осмий	
	Ir иридий		Pt платина													
9	Au золото		Hg ртуть		Tl таллий		Pb свинец		Bi висмут		Po полоний		At астат		Rn радон	
10	Fr франций		Ra радий		Ac* актиний		Ku курчатовий		Ns нильсборий							
* л а н т а н о й д ы																
Ce 58 Pr 59 Nd 60 Pm 61 Sm 62 Eu 63 Gd 64 Tb 65 Dy 66 Ho 67 Er 68 Tm 69 Yb 70 Lu 71																
церий празеодим неодим прометий самарий европий гадолиний тербий диспрозий гольмий эрбий тулий иттербий лютеций																
* а к т и н о и д ы																
Th 90 Pa 91 U 92 Np 93 Pu 94 Am 95 Cm 96 Bk 97 Cf 98 Es 99 Fm 100 Md 101 No 102 Lr 103																
торий протактиний уран нептуний плутоний америций кюрий берклий калифорний эйнштейний фермий менделевий nobelий лоуренсий																
- s - элементы - p - элементы - d - элементы - f - элементы																

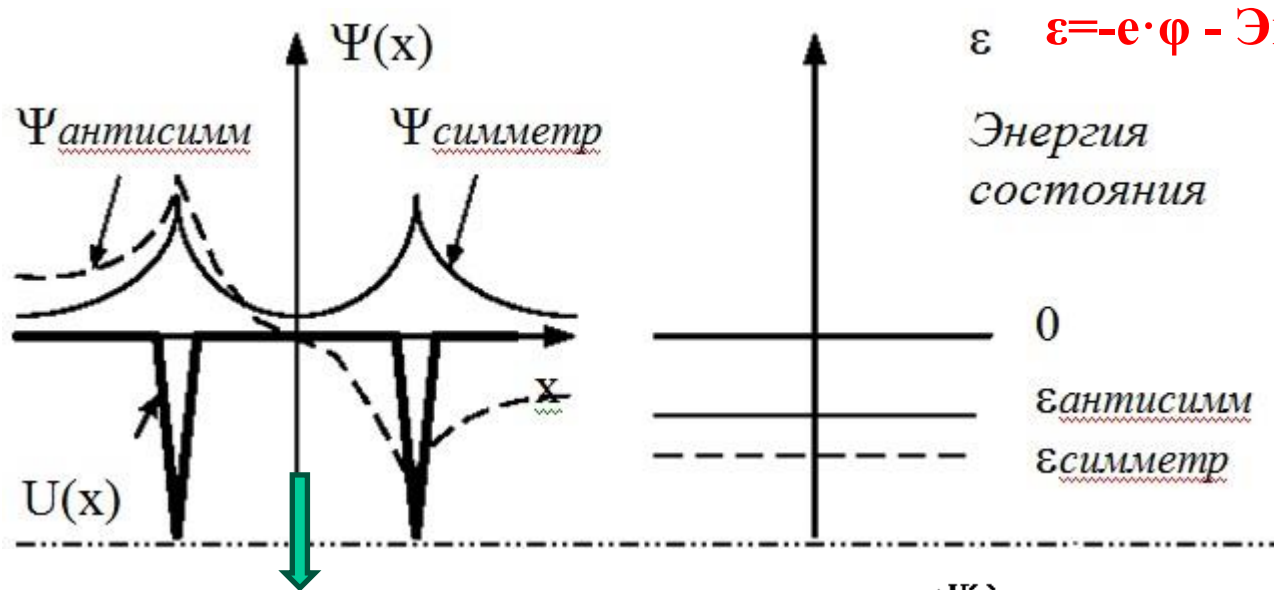
Таблица Менделеева

Как возникает дискретный электронный спектр в атомах?

Квантование – 3 квантовых числа + спин.

Запрет Паули.

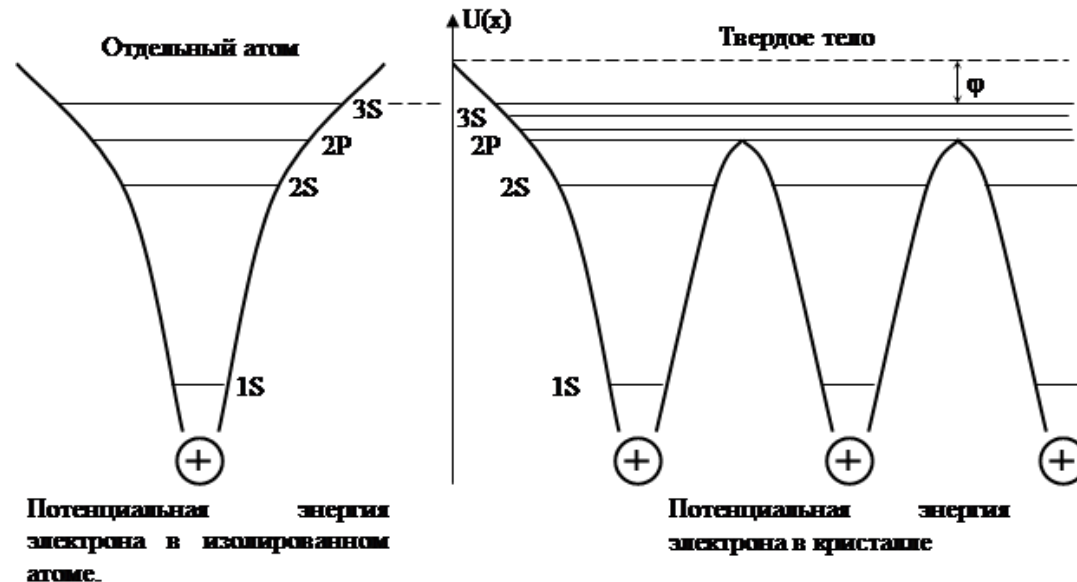
Образование квази-непрерывного спектра – энергетических зон



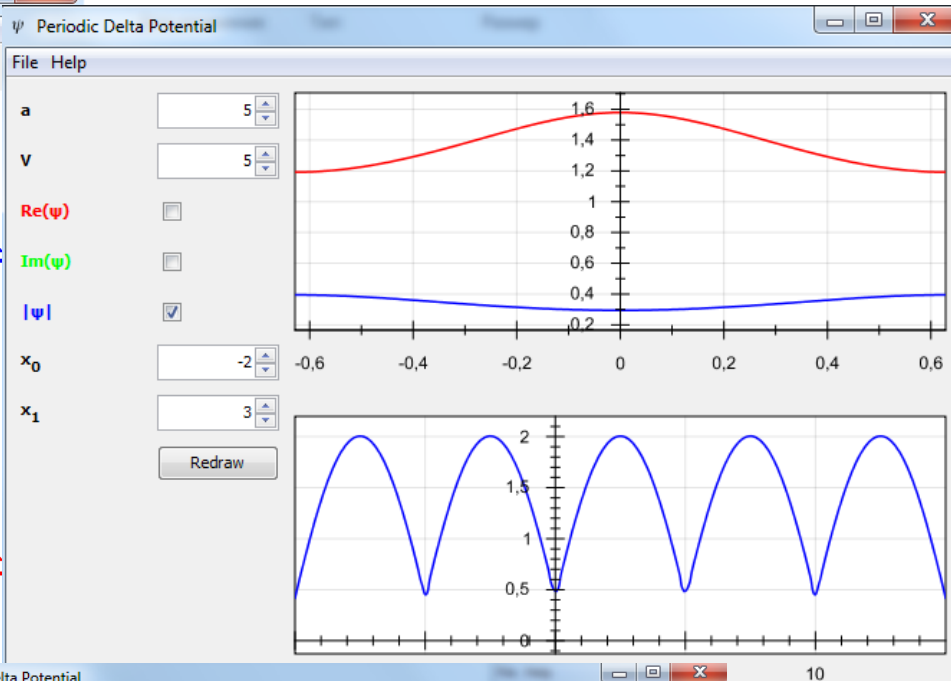
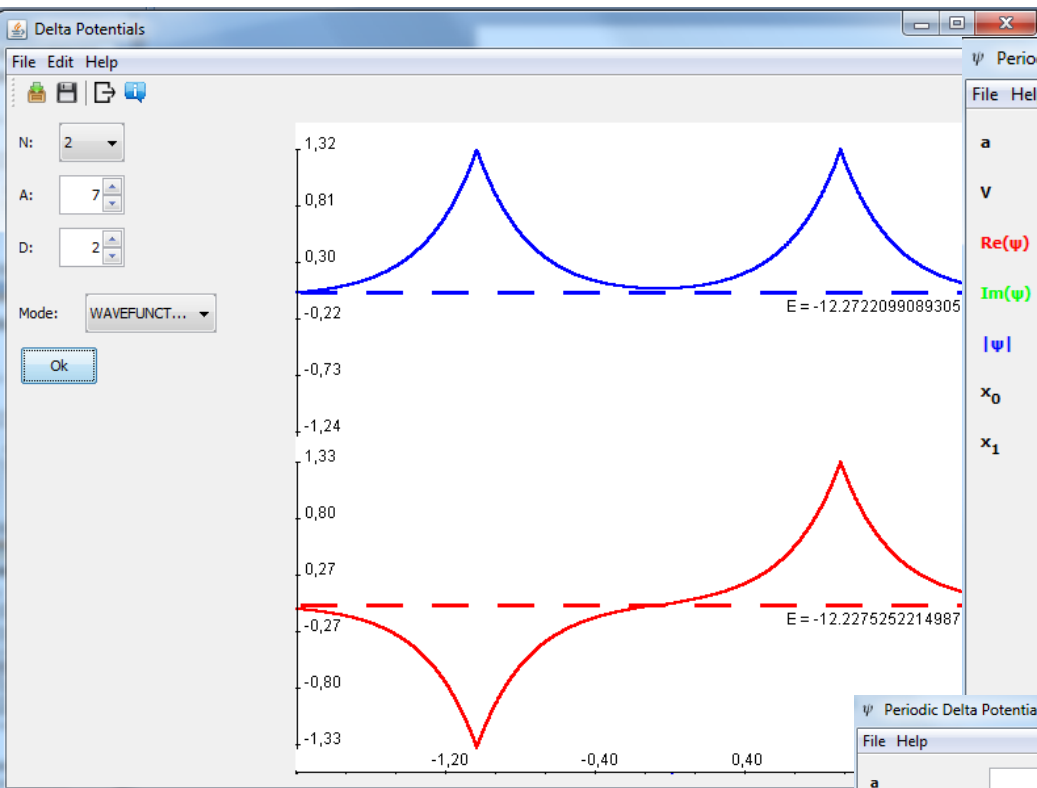
Перекрывание волновых функций и расщепление энергетических уровней

Потенциал ϕ - ось смотрит вниз!

Иллюстрация образования энергетических зон.

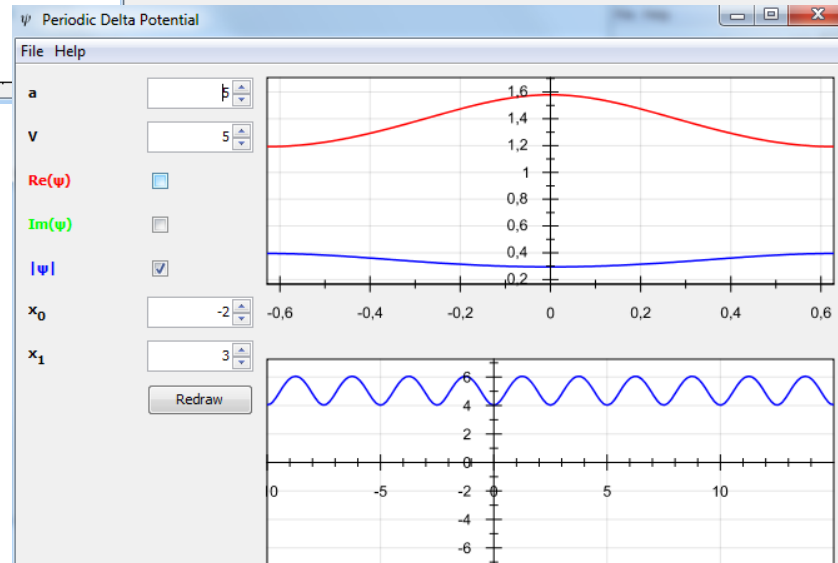


Пример задачи с дельта-ямами



2 ямы

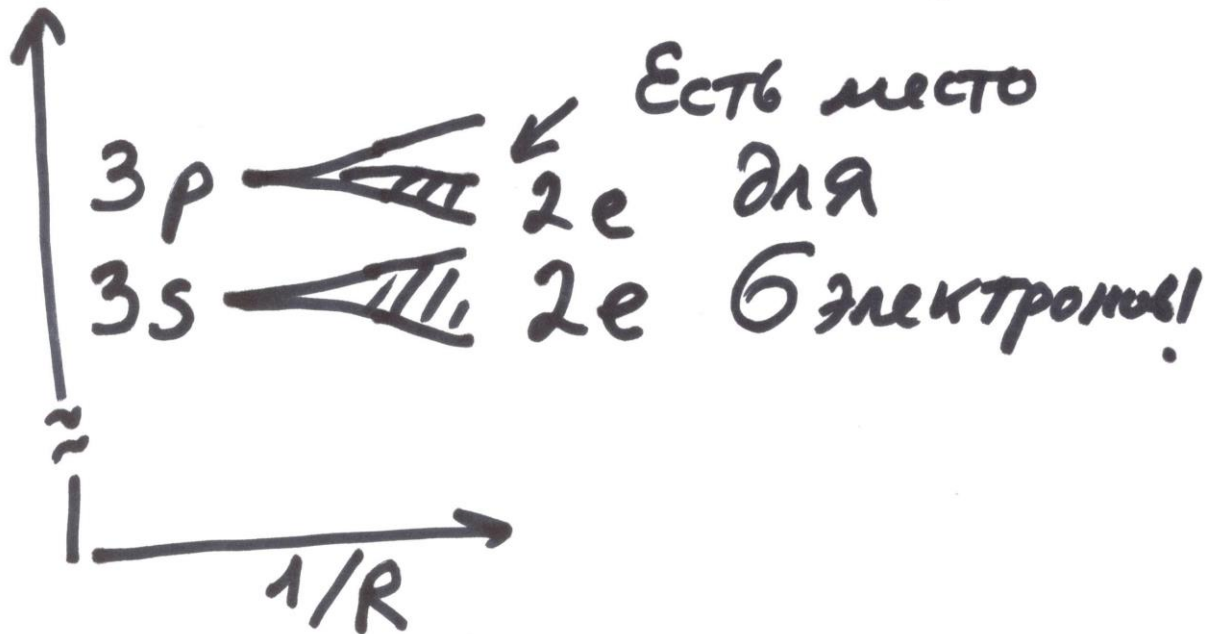
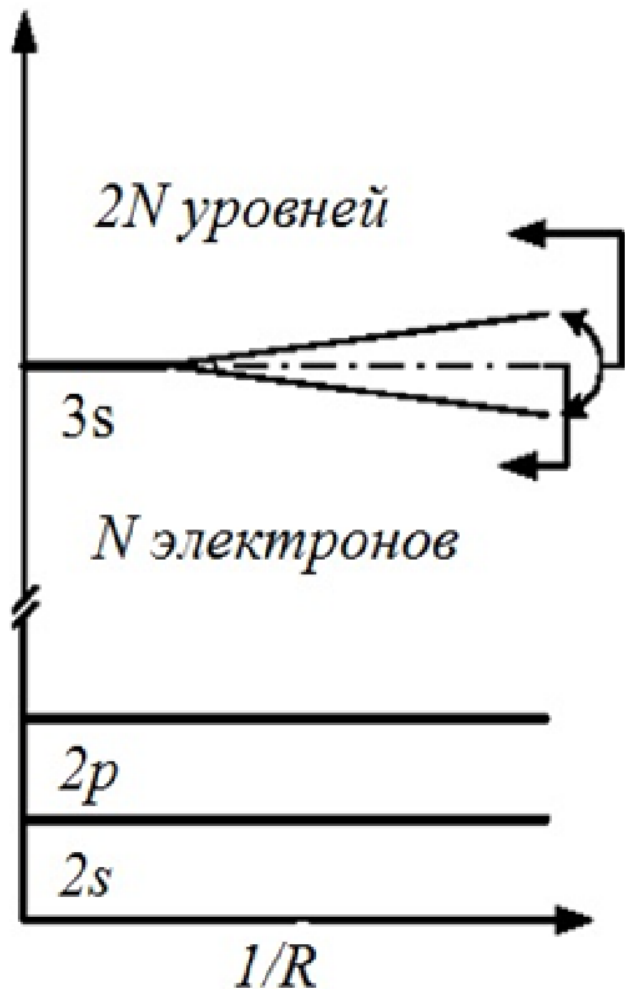
Периодические ямы



Натрий – металл, а кремний?

Na: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$

Si: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2$



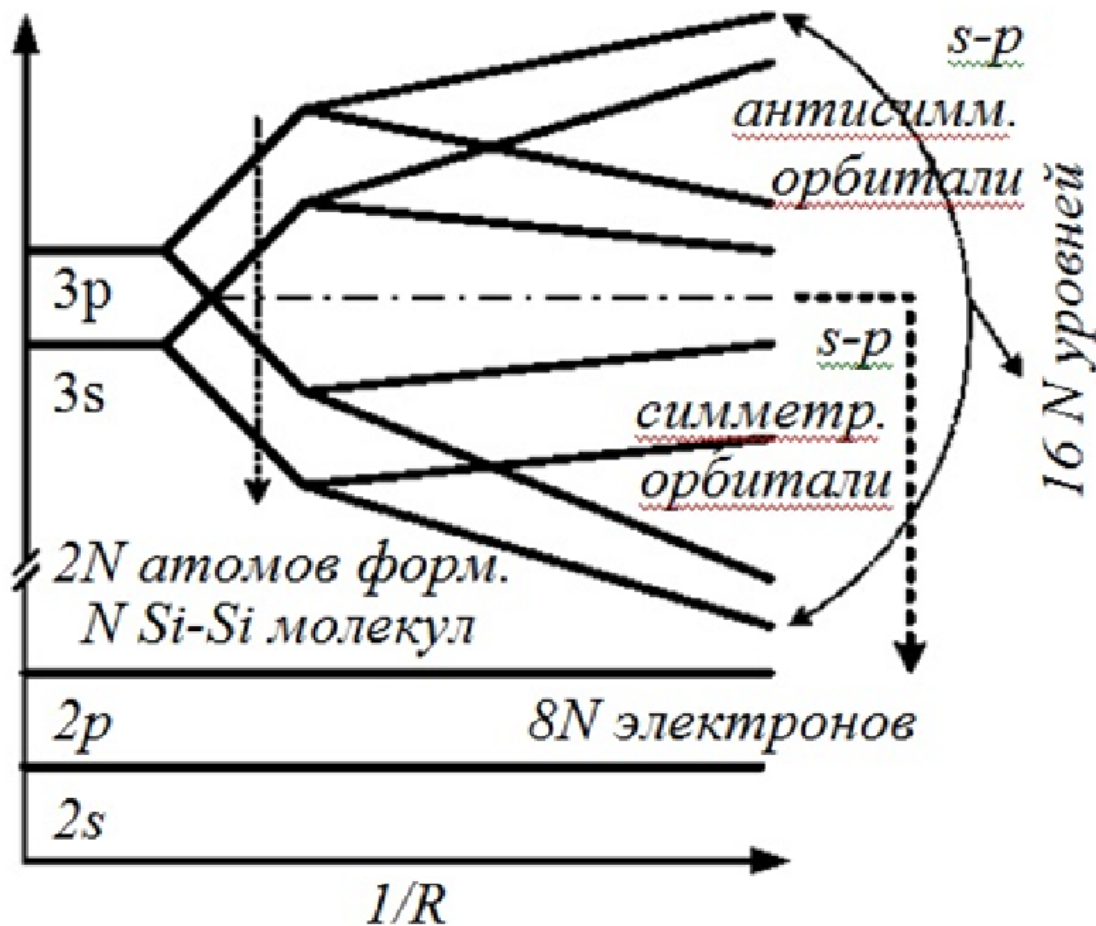
Кремний должен быть металлом?

R – расстояние между ближайшими атомами.

Запрет Паули, «спиновая» двойка для электронов

Почему кремний - полупроводник?

Si: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2$



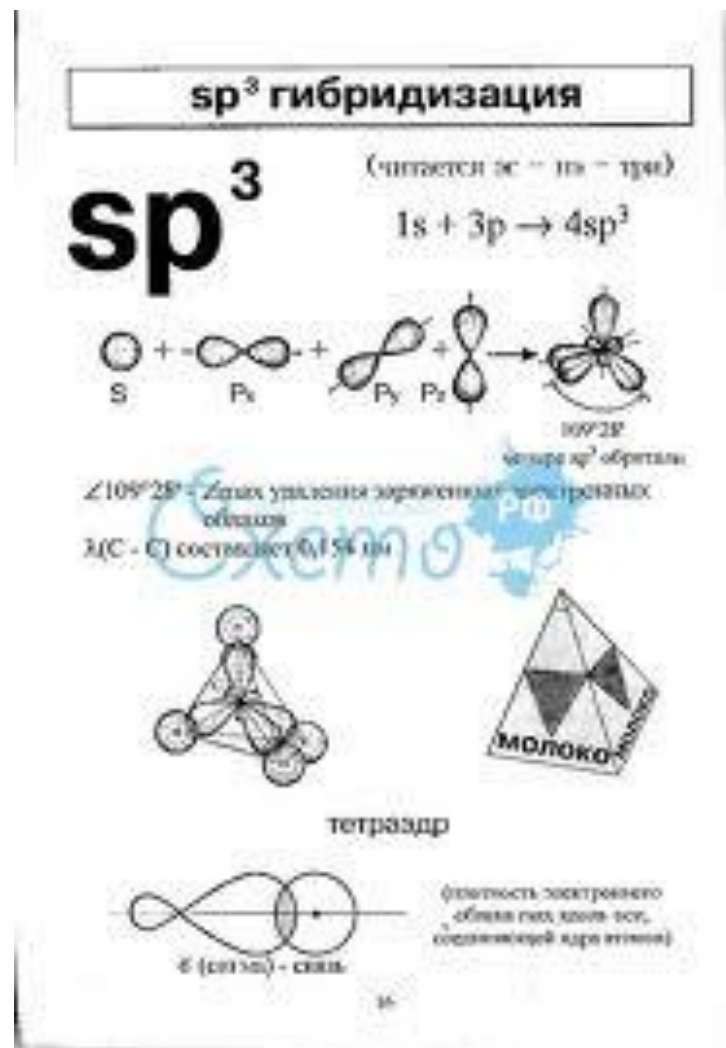
Расщепление на симметричные – антисимметричные сильнее чем на s и p !!!

R – расстояние между ближайшими атомами.

Запрет Паули, «спиновая» двойка для электронов

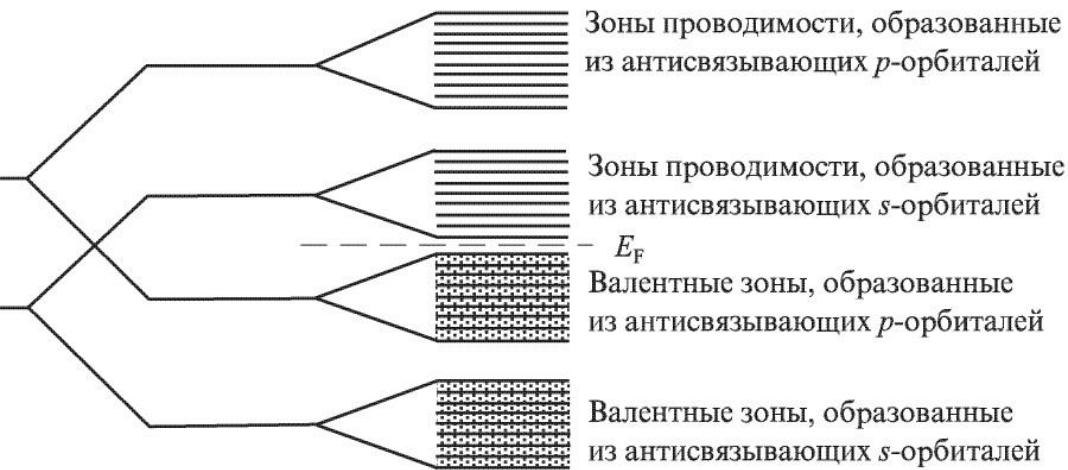
«Вытягивание» электронных облаков при $s-p$ гибридизации

SP³ - гибридизация



Электронный спектр твёрдого тела.

1. Расщепление атомных уровней в зоны



Эволюция атомных орбиталей, приводящая к образованию зоны проводимости и валентной зоны в полупроводнике

Первое упрощение: **валентные электроны** и **ионный остов**

2. Квантово-механическая задача многих тел

Гамильтониан кристалла

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum_{jj'} \frac{Z_j Z_{j'} \cdot e^2}{|R_j - R_{j'}|} - \sum_{ij} \frac{Z_j \cdot e^2}{|r_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{ii'} \frac{e^2}{|r_i - r_{i'}|}$$

Приближение **Борна-Оппенгеймера** или **адиабатическое приближение** — частота колебаний ионов $\approx 10^{13}$ Гц, частота колебаний электронов $\approx 10^{15}$ Гц.

$$H = H_{ions}(R_j) + H_e(r_i, R_{j0}) + H_{e-ions}(r_i, \delta R_j)$$

Далее - **одноэлектронное приближение**, тогда уравнение Шрёдингера имеет вид

$$H_{1e} \Phi_n(r) = \left(\frac{p^2}{2m} + V(r) \right) \Phi_n(r) = E_n \Phi_n(r)$$

где $V(r)$ -периодическая функция

Итак, упрощённый гамильтониан в
одноэлектронном приближении -

$$H_{1e} \Phi_n(r) = \left(\frac{p^2}{2m} + V(r) \right) \Phi_n(r) = E_n \Phi_n(r)$$

Надо воспользоваться трансляционной симметрией!

Логично предположить, что если $V(r)$ – периодическая функция, то и решение должно быть периодическим.

В 19 веке Матьё и Флоке получили математическое решение дифференциального уравнения второго порядка с периодическим параметром. Итак, решение Гамильтониана ищем в виде ***Блоховских функций***

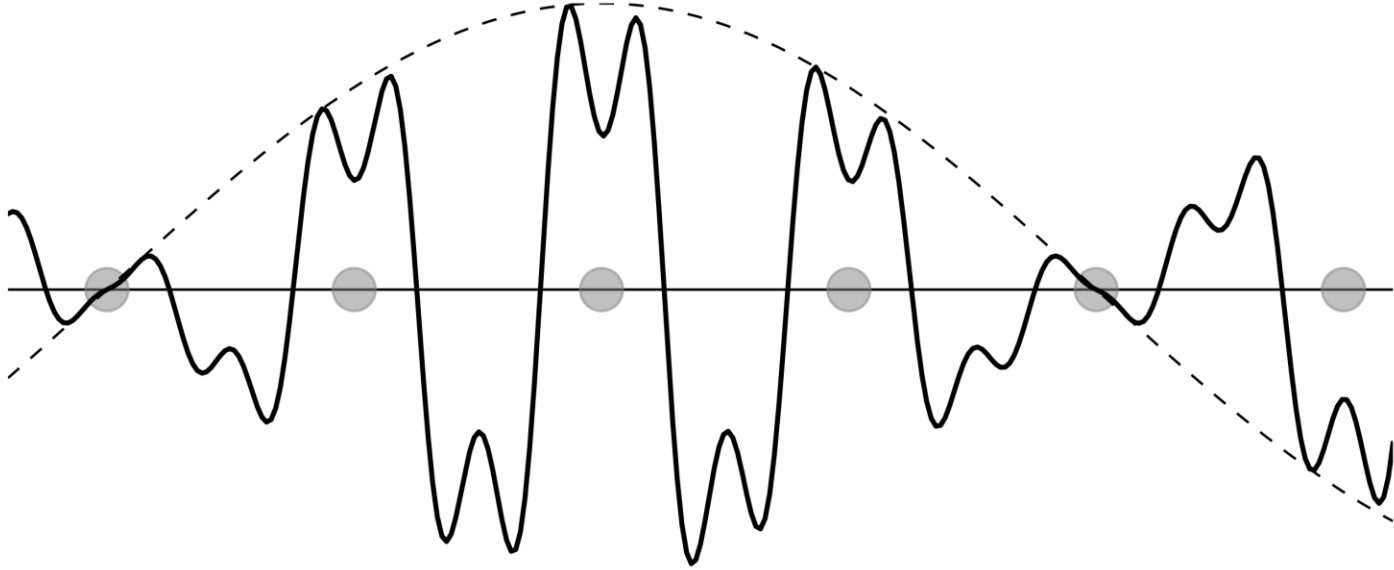
$$\Phi(\vec{r} + \vec{a}) = \Phi(\vec{r}) \cdot e^{i\varphi}, \quad \Phi_n(\vec{r}) = U_n(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

Где $U_n(r)$ -периодическая функция, с той же точечной симметрией, что и $V(r)$. Таких функций может быть несколько, поэтому вводим параметр n . Фазу запишем как скалярное произведение волнового вектора \mathbf{k} на вектор координаты \mathbf{r} .

Итак $\Phi_n(\mathbf{r})$ -волна с волновым вектором \mathbf{k} .

По имени первооткрывателя это **Блоховская волна!**

Блоховские волны



Амплитуда волновой функции для электрона в кристалле.
Огибающая волновой функции показана штрихованной линией.
Круги — это атомы.

\mathbf{k} — вектор в обратном пространстве (пространстве волновых векторов).

Вектор $\hbar\vec{\mathbf{k}}$ имеет размерность импульса и называется

квазиимпульсом.

Физический смысл квазиимпульса (это не количество движения!)

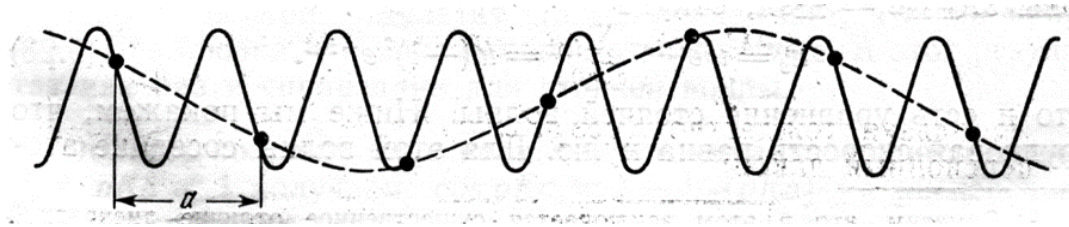
Блоховские волны – различные зонные схемы

Приставка *квази* (в импульсе) также связана с тем, что определен он (как раз из-за взаимодействия частиц в твердом теле с периодической решеткой) с точностью до вектора обратной решетки кристалла (умноженного на постоянную Планка). Постараемся пояснить это утверждение. Рассмотрим одномерный случай. Если волновой вектор \vec{k} превышает $\frac{2\pi}{a}$, где a – период решетки, на некий вектор $\Delta\vec{k}$, то блоховская функция $\Phi(\mathbf{r})$ может быть записана как:

$$\Phi(\vec{r}) = U_n(r) \cdot e^{i(\Delta\vec{k} + \frac{2\pi}{a})\vec{r}} = U_n(r) \cdot e^{i\frac{2\pi}{a}\vec{r}} \cdot e^{i\Delta\vec{k}\vec{r}} = U_{n+1}(r) \cdot e^{i\Delta\vec{k}\vec{r}},$$

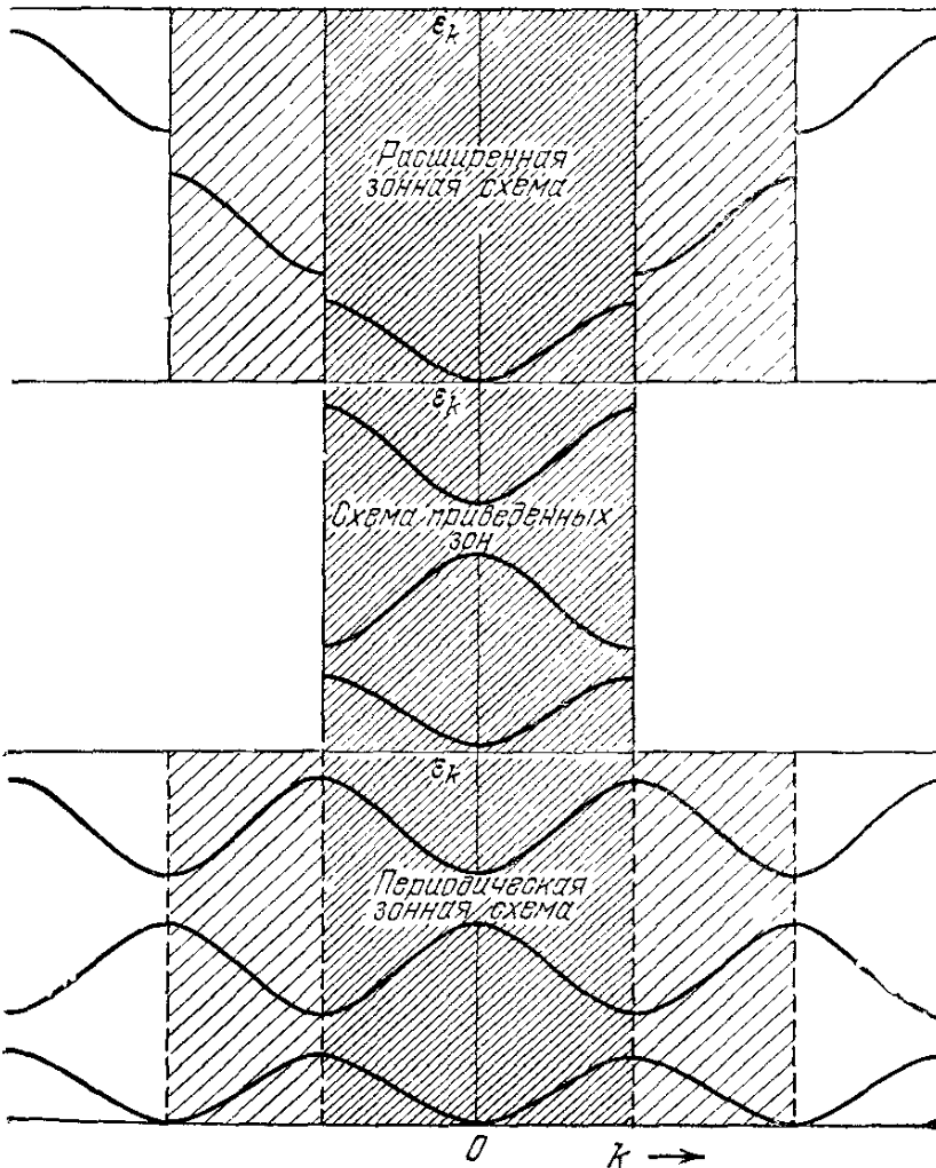
где $U_{n+1}(r)$ также полностью периодическая функция. В этом случае n – это номер энергетической зоны.

Это так же как и в случае с фононами – нет смысла рассматривать волновой вектор выходящий за границу первой зоны Бриллюэна.



Но можно рассматривать различные зонные схемы!

Блоховские волны – различные зонные схемы



Расширенная
зонная схема

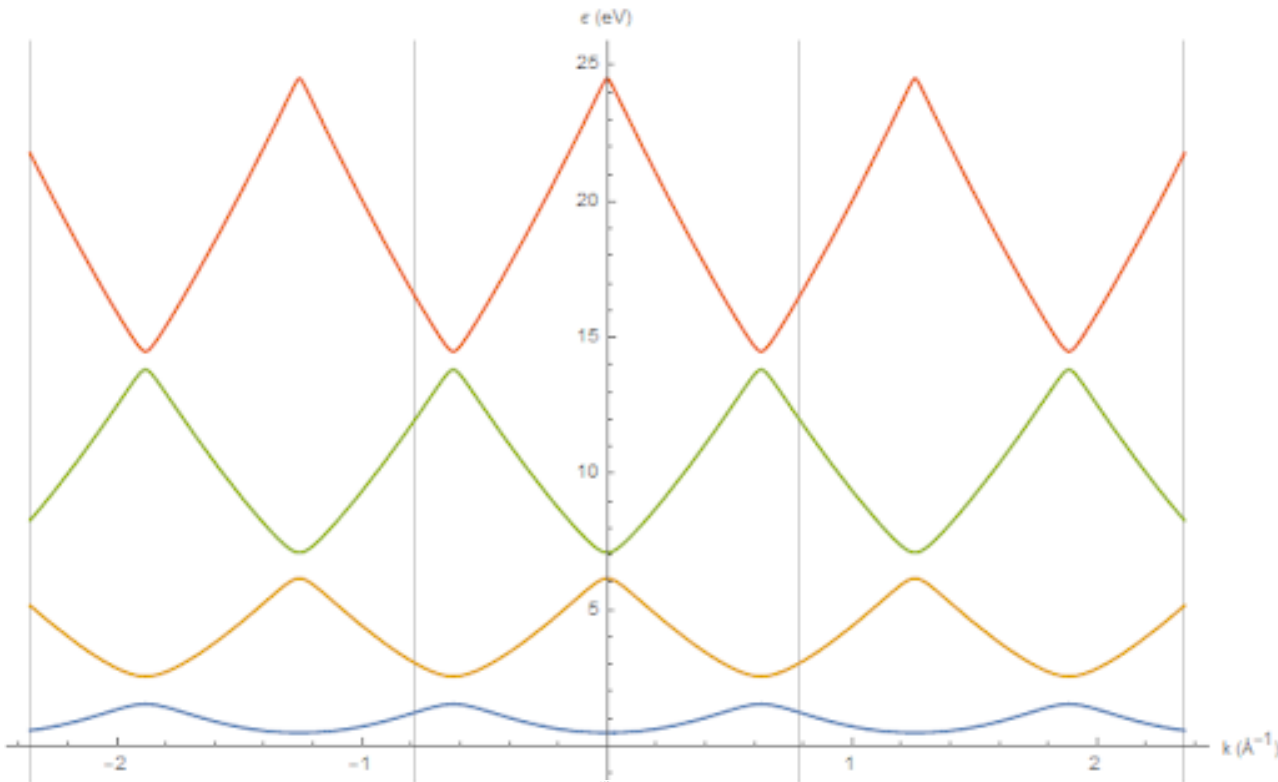
Схема
приведенных зон

Периодическая зонная
схема

В дальнейшем будем
пользоваться схемой
приведённых зон!

Электрон в периодическом потенциале как **квазичастица**

Почти свободный электрон (испытывает рассеяние на периодическом потенциале)



Периодическая
зонная схема

«Изрезали»
параболу

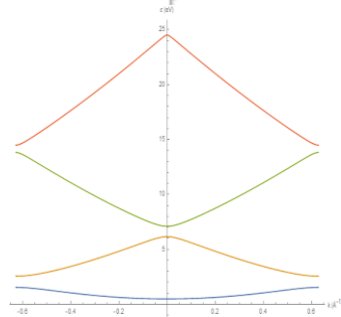


Схема
приведенных зон

Электрон в периодическом потенциале как **квазичастица**

Блоховская волна занимает весь бесконечный кристалл.

Электрон как волновой пакет.

**Групповая скорость – скорость движения электрона
(например в канале транзистора).**

**В периодическом потенциале групповая скорость может
быть больше, чем скорость движения свободного
электрона!!!**

Квазиимпульс может расти, а энергия уменьшаться!!!

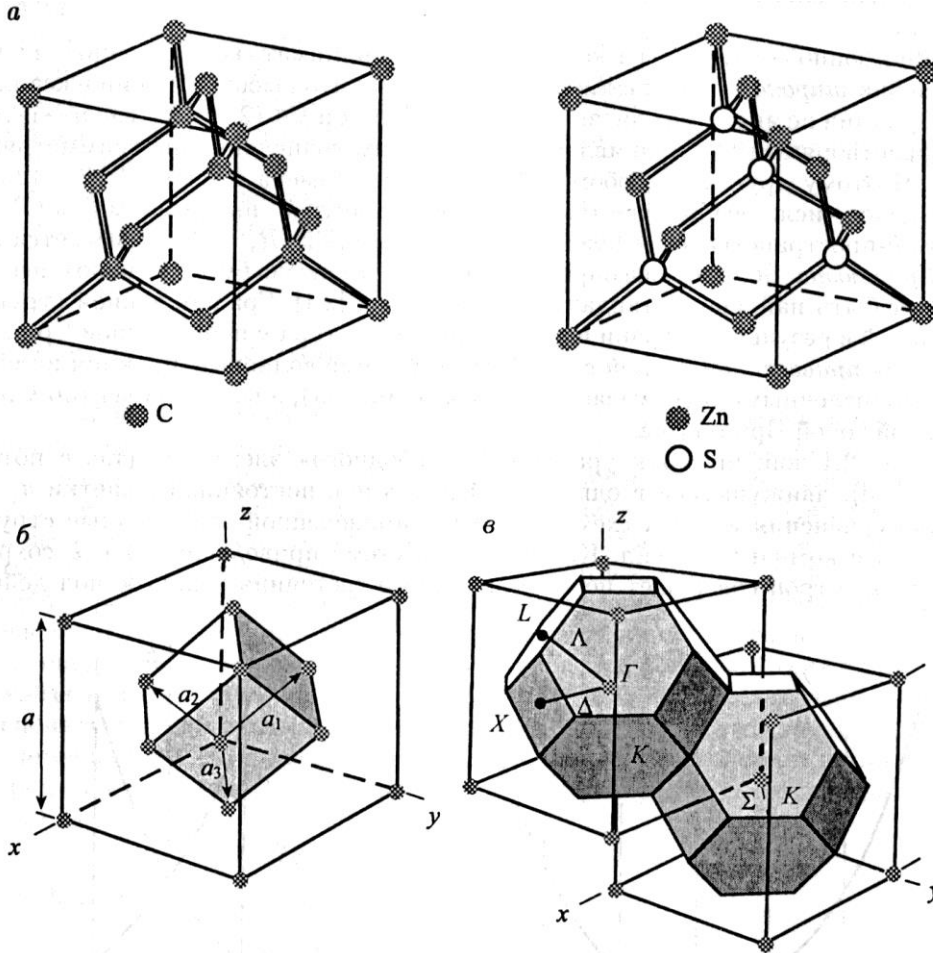
**Свободный электрон как элементарное возбуждение в
кристалле – квазичастица!**

Энергетический спектр электрона в кристаллах. Дырки.

- Минимумы и максимумы энергии в спектре, долины.**
- Эффективная масса, изоэнергетические поверхности, анизотропия эффективной массы.**
- Понятие дырки.**

Зоны Бриллюэна. Точечная симметрия.

Обратная решётка $\mathbf{A}=2\pi[\mathbf{b}\times\mathbf{c}]/a[\mathbf{b}\times\mathbf{c}]$



(повторение)

**В двумерном и
трехмерном
случаях
«приведение» зон
гораздо сложнее.**

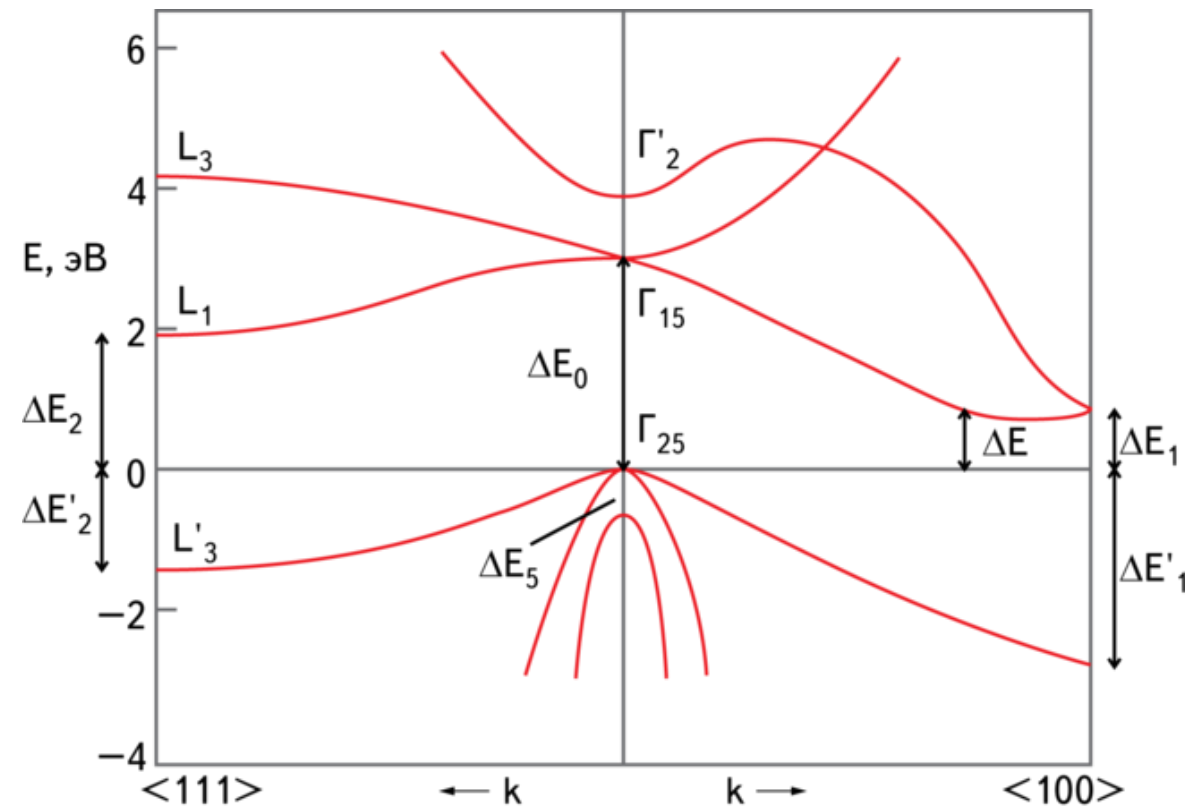
А) Кристаллическая структура алмаза и цинковой обманки

Б) ГЦК решётка с набором примитивных векторов трансляции

В) Обратная решётка. Зона Бриллюэна. Особые точки симметрии.

Долины

Кремний Si



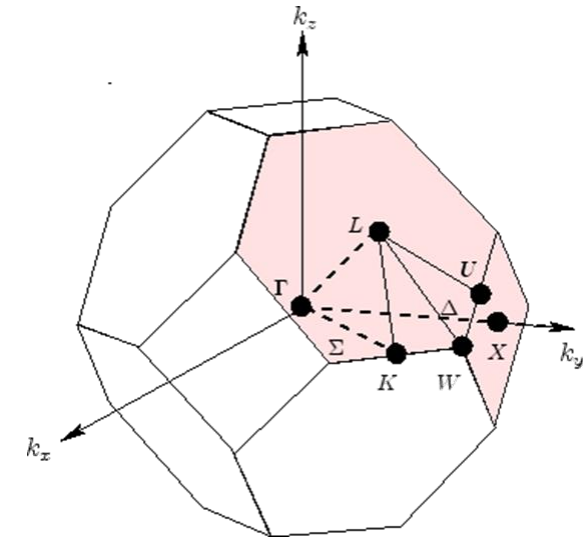
Схематическое изображение зонной структуры Si.

Ширины запрещенных зон равны:

$\Delta E = 1,12$ эВ, $\Delta E_0 = 3,4$ эВ, $\Delta E_5 = 0,035$ эВ,

$\Delta E_1 = 1,2$ эВ, $\Delta E'_1 = 3,1$ эВ,

$\Delta E_2 = 1,9$ эВ, $\Delta E'_2 = 2,2$ эВ.

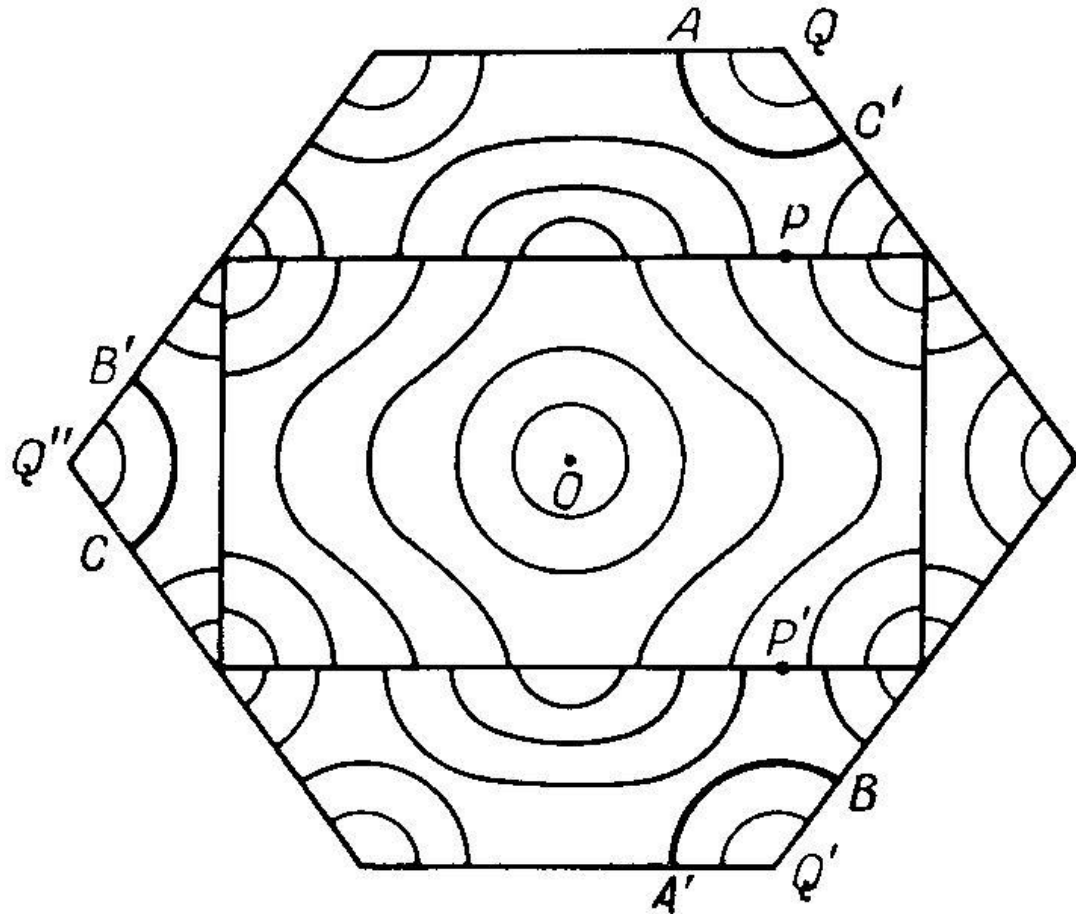


Долина – область вблизи максимума или минимума в дисперсии $E(k)$.

Называются по названию особых точек в зоне Бриллюэна.

Вспоминаем s-p³ гибридизацию. Сколько ветвей у симметричных орбиталей?

Изоэнергетические поверхности в пространстве волновых векторов

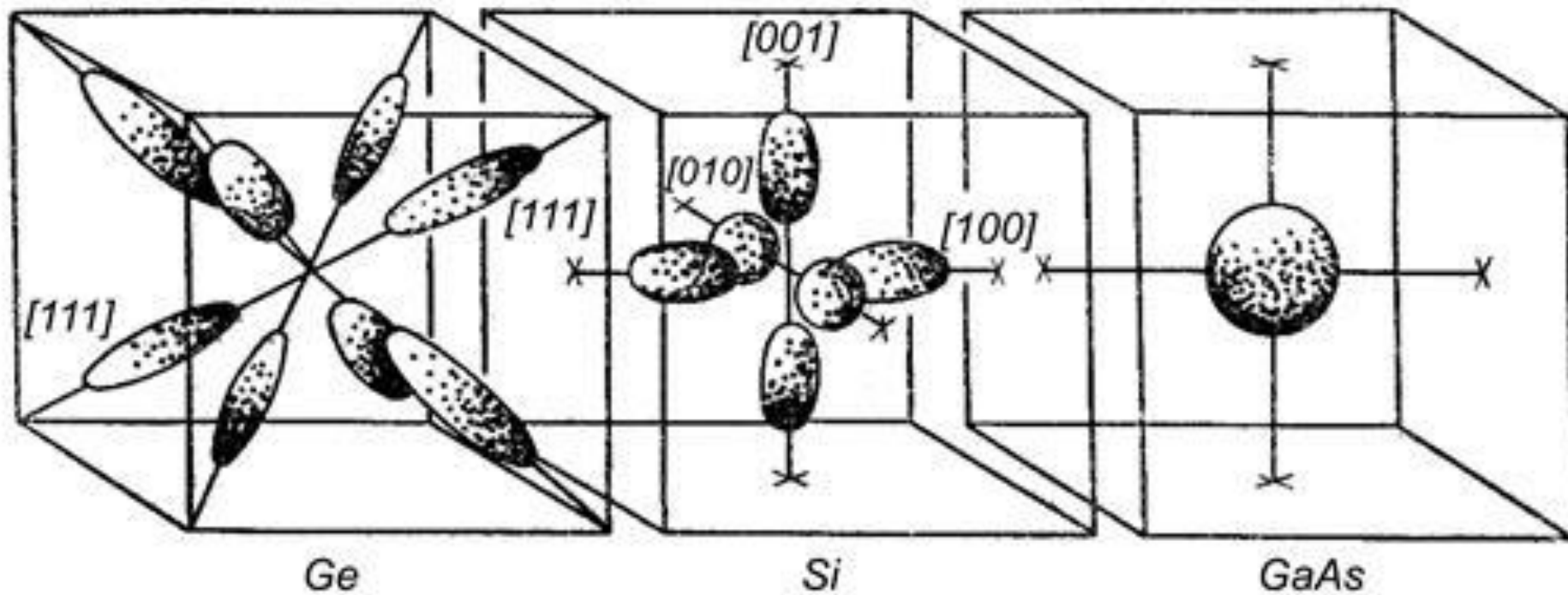


Линии постоянной энергии в прямоугольной зоне Бриллюэна.

Энергия – постоянна, а волновой вектор меняется, в трехмерном случае образует поверхность, в двумерном – линию.

Какая изоэнергетическая поверхность у свободных электронов?

Изоэнергетические поверхности вблизи долин для электронов.



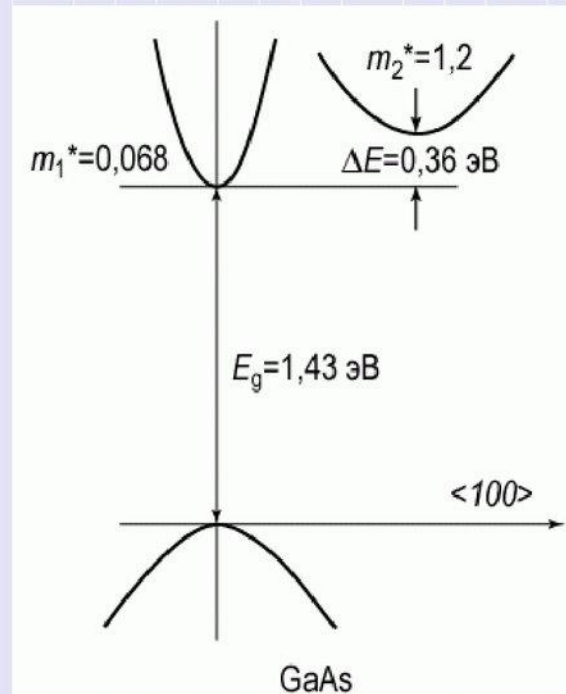
Эффективная масса

В долинах разлагаем дисперсию в ряд Тэйлора:

$$\Delta E = \frac{(\Delta k)^2}{2m_{eff}}$$

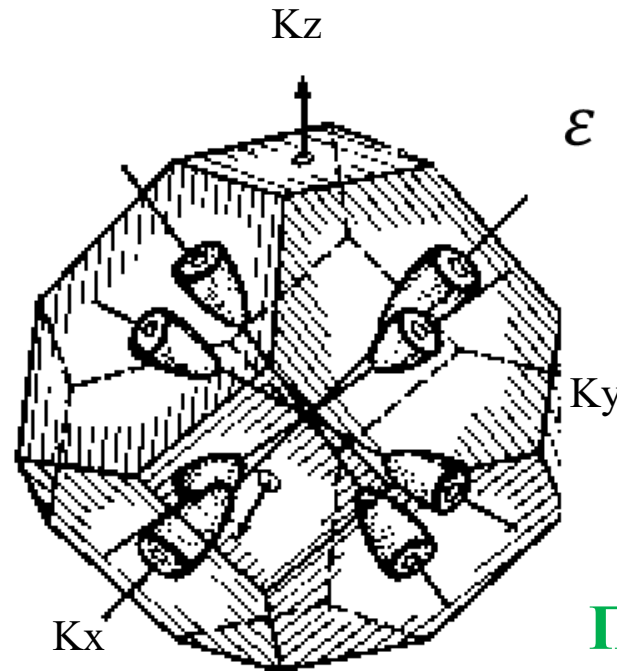
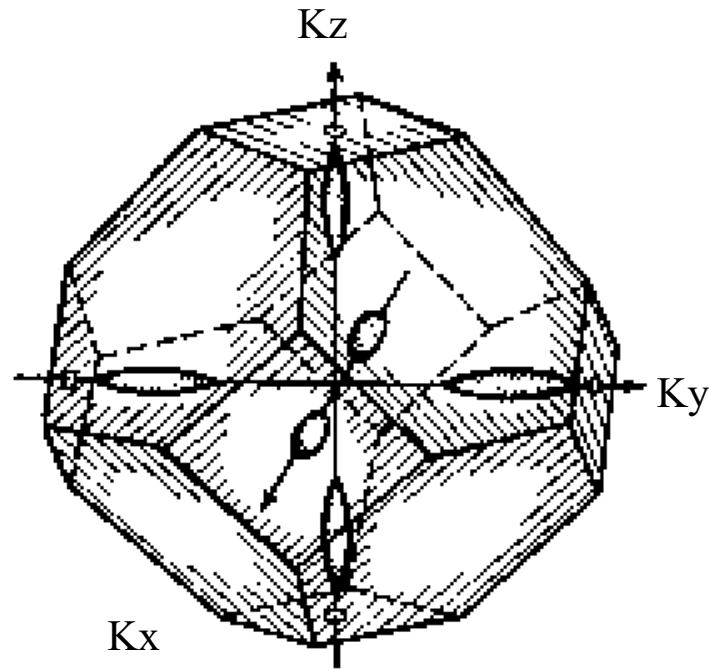
Эффективная масса электрона

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



Общий подход

Анизотропия эффективной массы



$$\varepsilon = \sum_{i,j} \frac{p_i \cdot p_j}{2m_{i,j}}$$

**Продольная и
поперечная масса
– что больше?**

Изоэнергетические поверхности в k-пространстве у дна зоны проводимости в кремнии (слева) и германии (справа)

Тензор эффективной массы

$$m_{i,j} = \left(\frac{\partial \varepsilon(p)}{\partial p_i \partial p_j} \bigg|_{p=p_0} \right)^{-1}$$

Понятие дырки

Валентная зона почти полностью
заполнена электронами

Поэтому удобнее следить за пустыми местами
— «**дырками**»!

Дырка движется вдоль электрического поля,
а электрон навстречу полю!

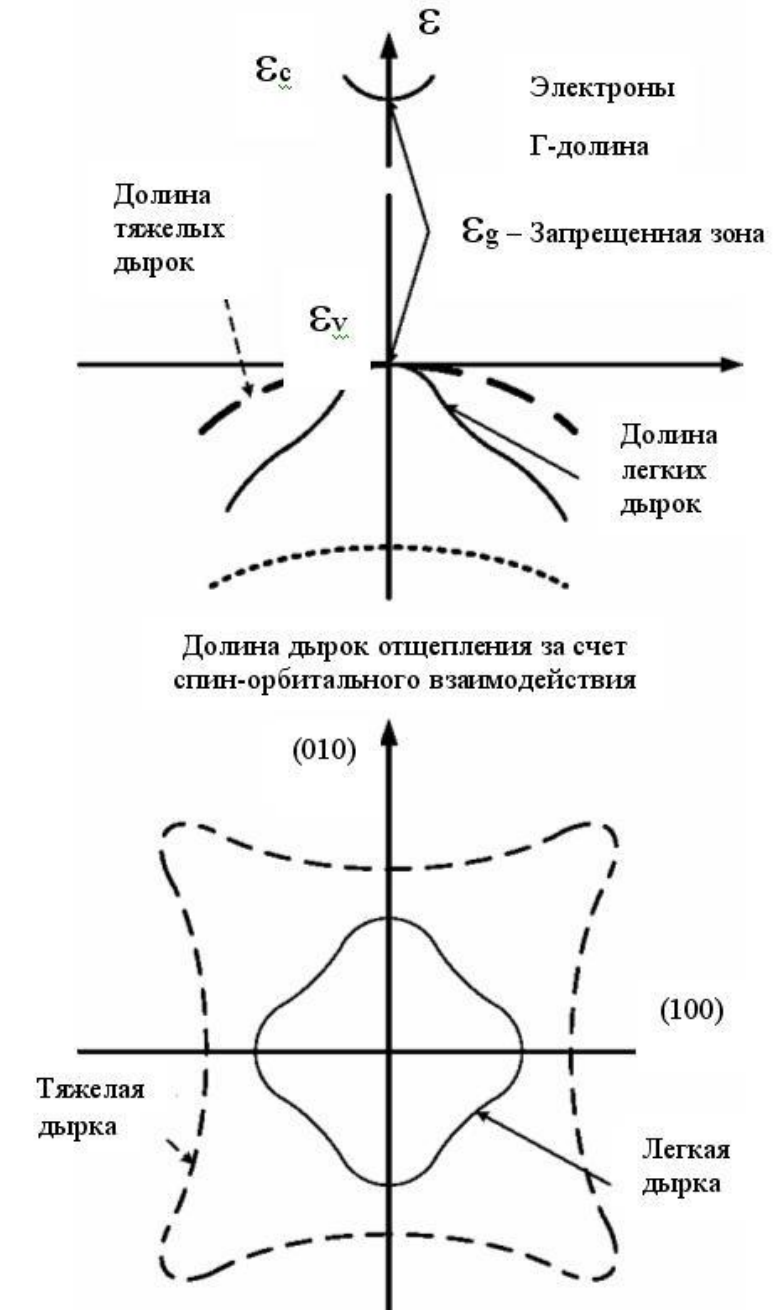
Электромагнитное поле действует на все электроны
(заряд отрицательный) — как результат движется
пустое место — «**дырка**» с положительным зарядом.

Дырки в GaAs

Увеличенная область центра
зоны Бриллюэна GaAs:

- 1) зона тяжёлых дырок;
- 2) зона легких дырок;
- 3) отщеплённая за счет спин-орбитального взаимодействия зона.

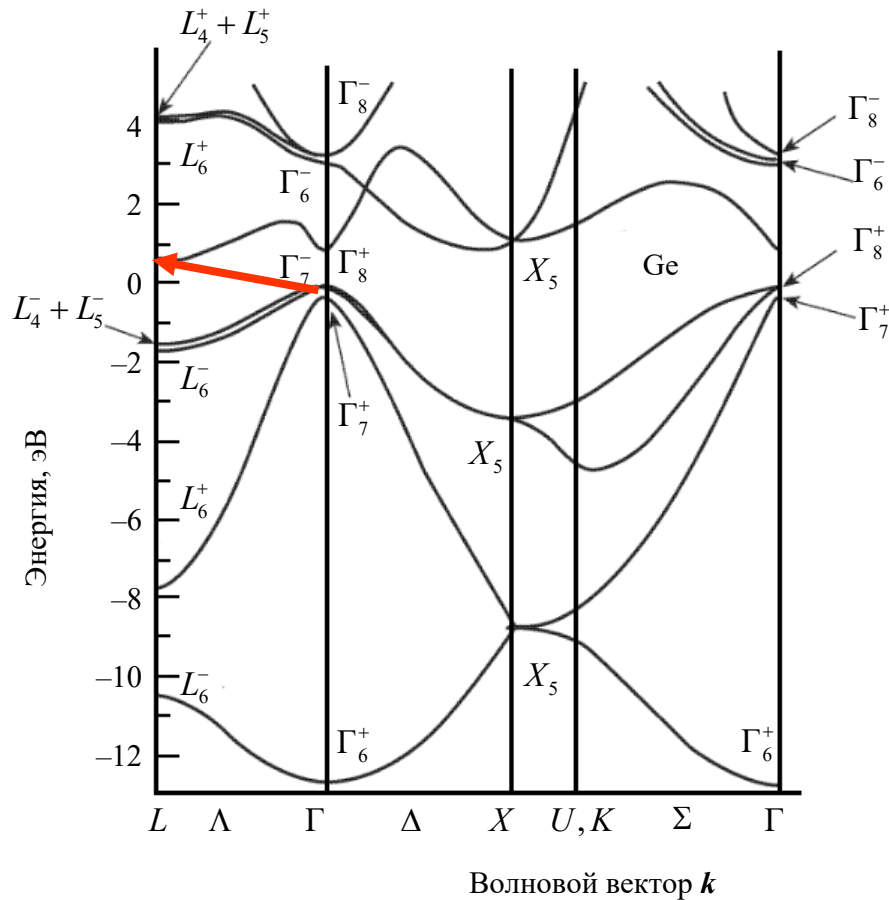
Какая эффективная масса
дырок?



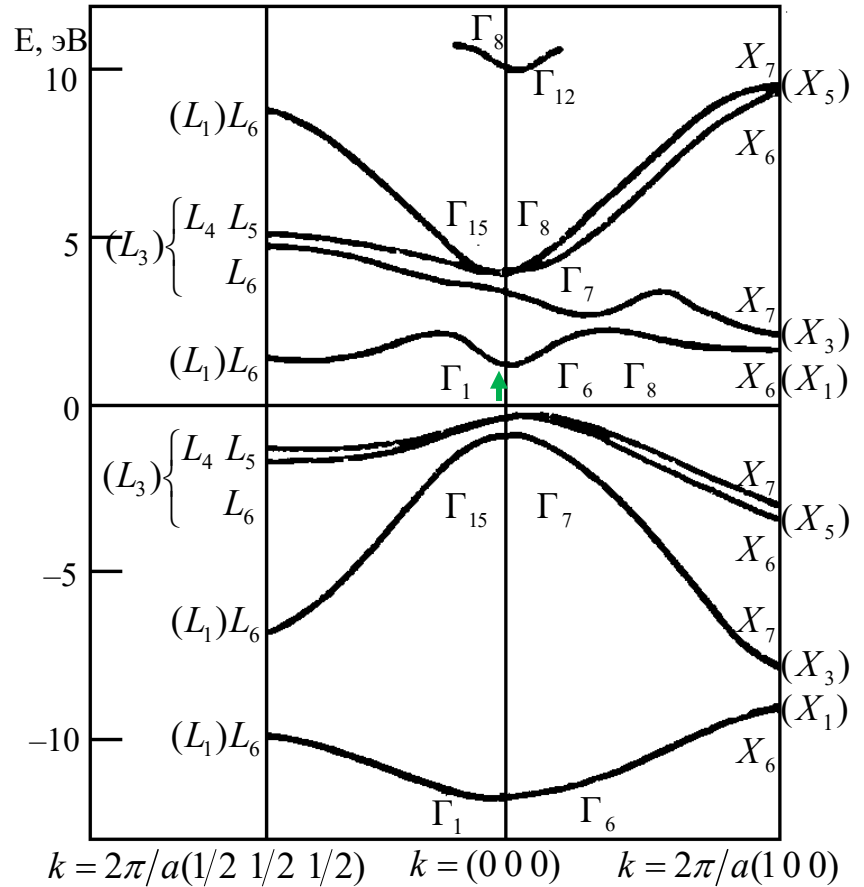
Зонная структура полупроводников. Некоторые экспериментальные методы её исследования.

- **Прямозонные и непрямозонные полупроводники.**
- **Зонная структура основных полупроводников (Si, Ge, GaAs).**
- **Оптические и электрофизические методы исследования зонной структуры.**

Запрещённая зона. Прямозонные и непрямозонные полупроводники.



Ge – минимум энергии
электронов в L-долине.

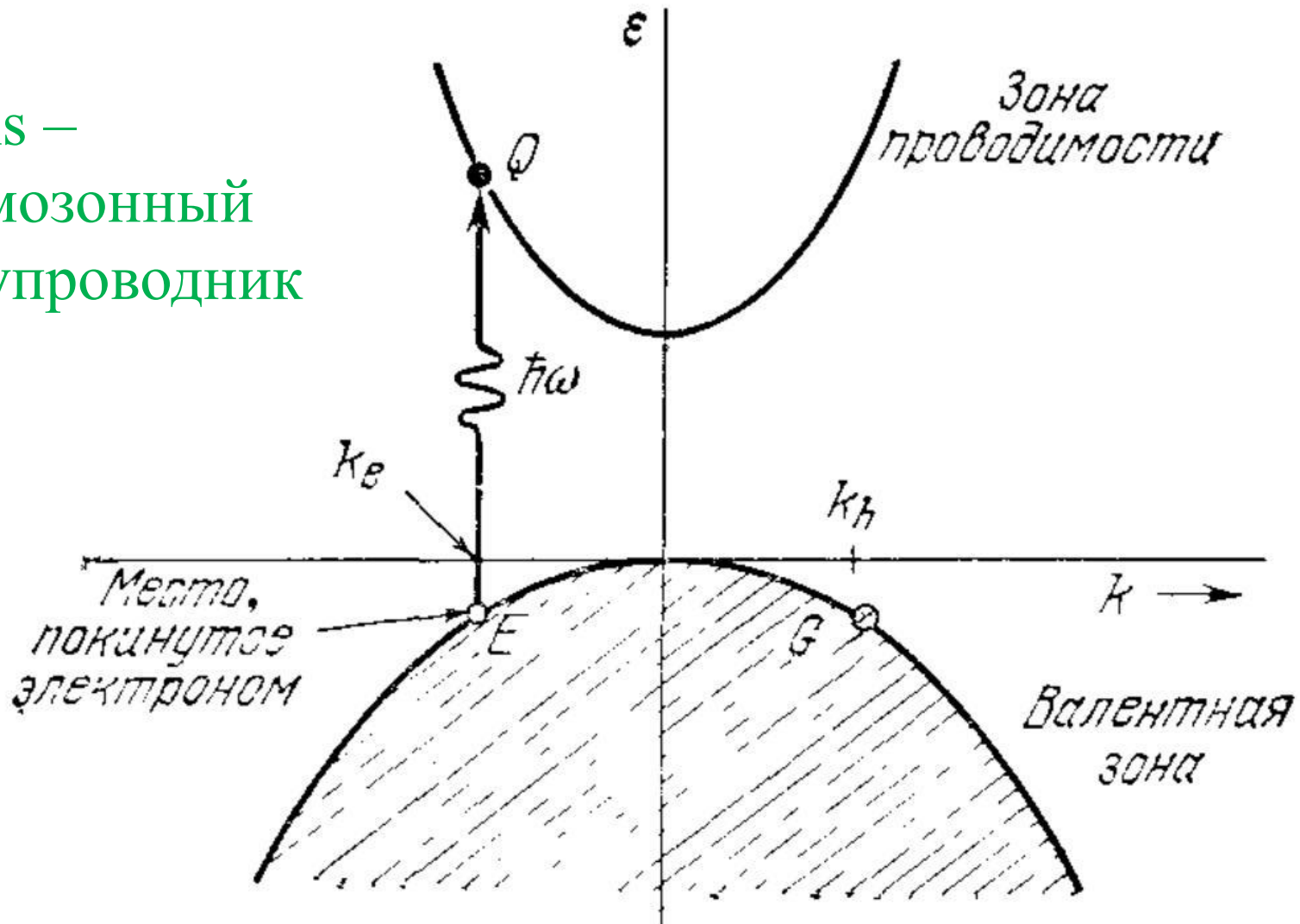


GaAs – минимум энергии
электронов в Γ -долине

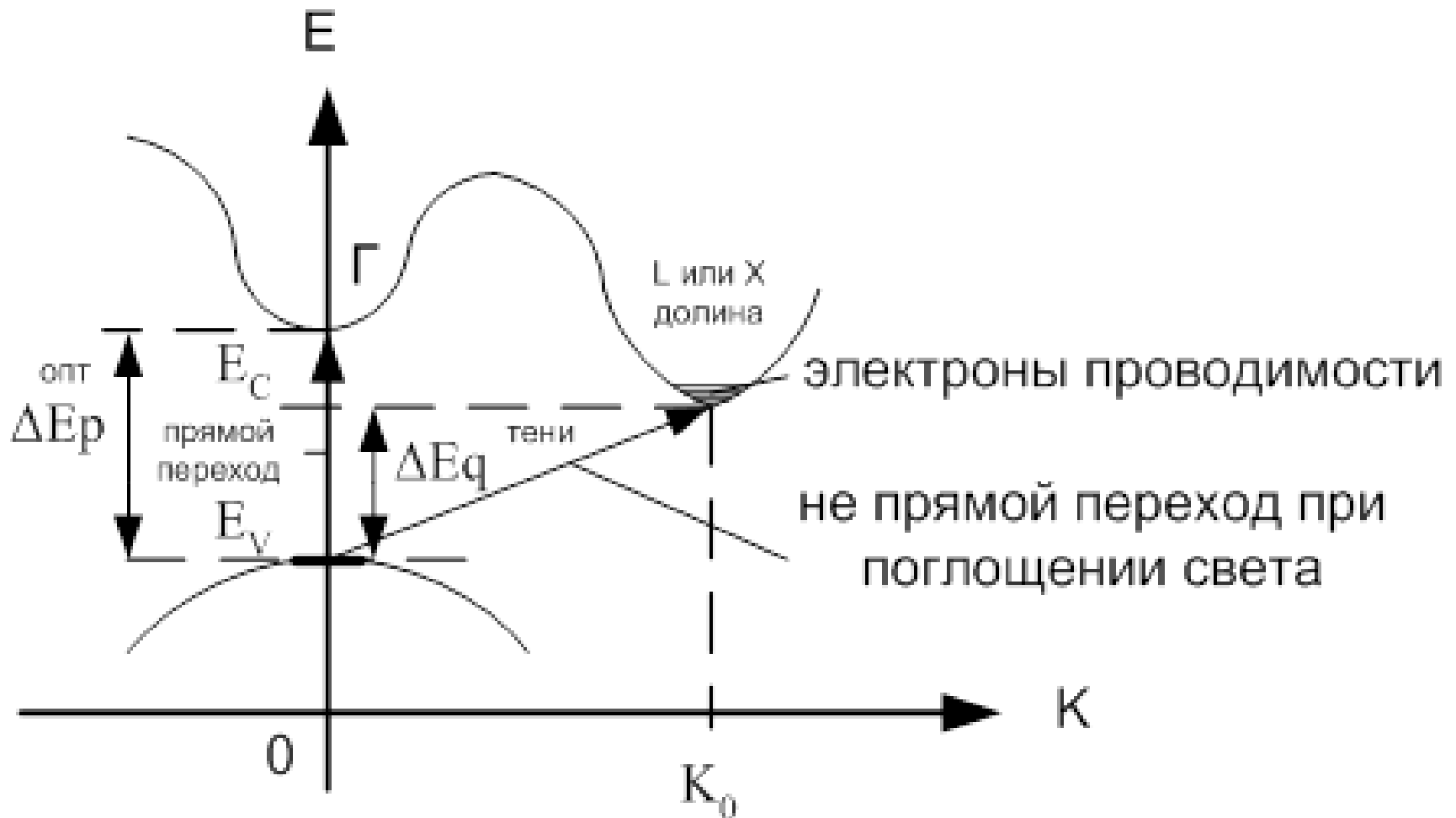
Максимум энергии для валентных электронов в Γ -долине

Прямые переходы

GaAs –
прямозонный
полупроводник

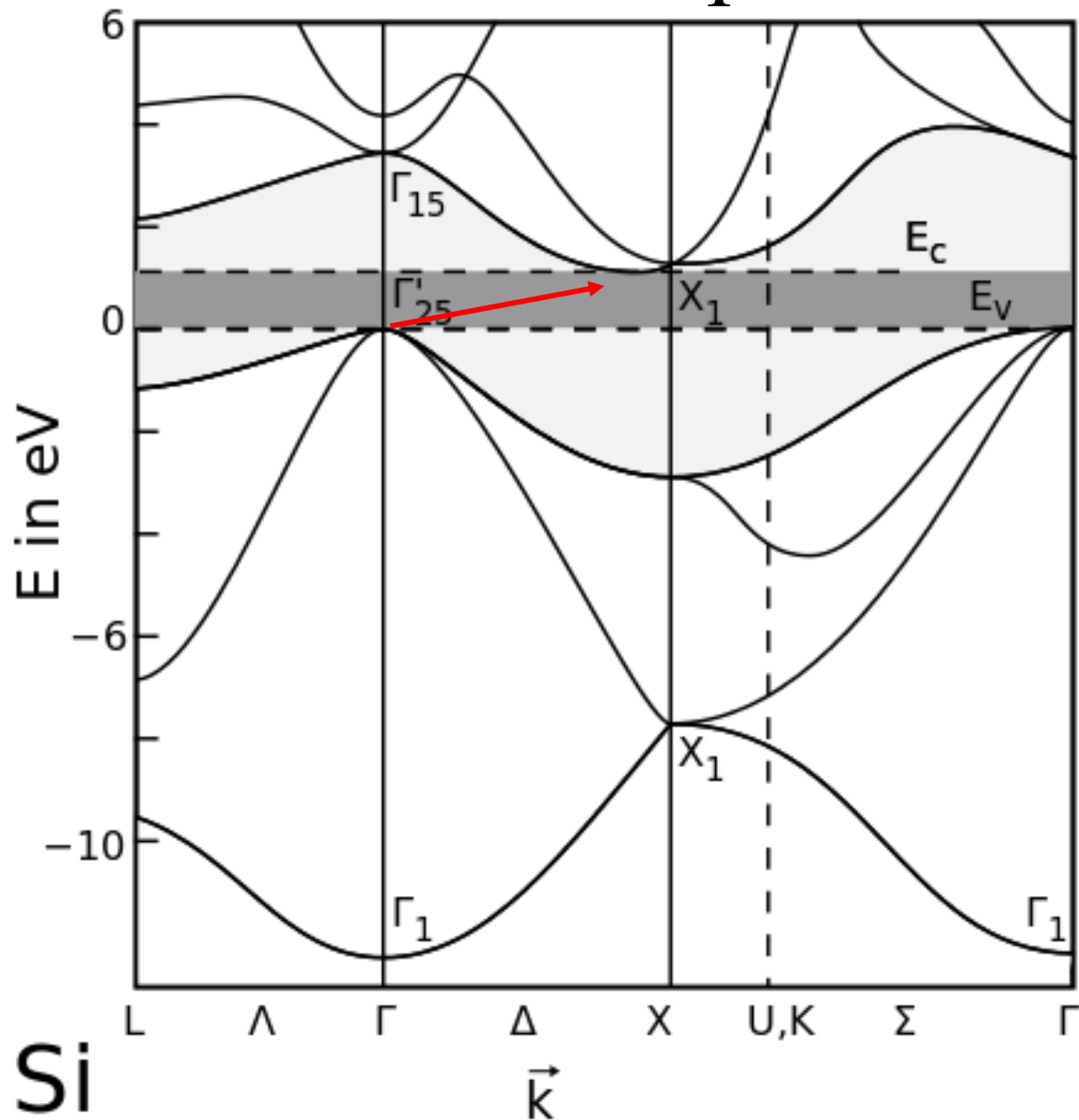


Непрямые переходы



Si и Ge – непрямозонные полупроводники

Кремний

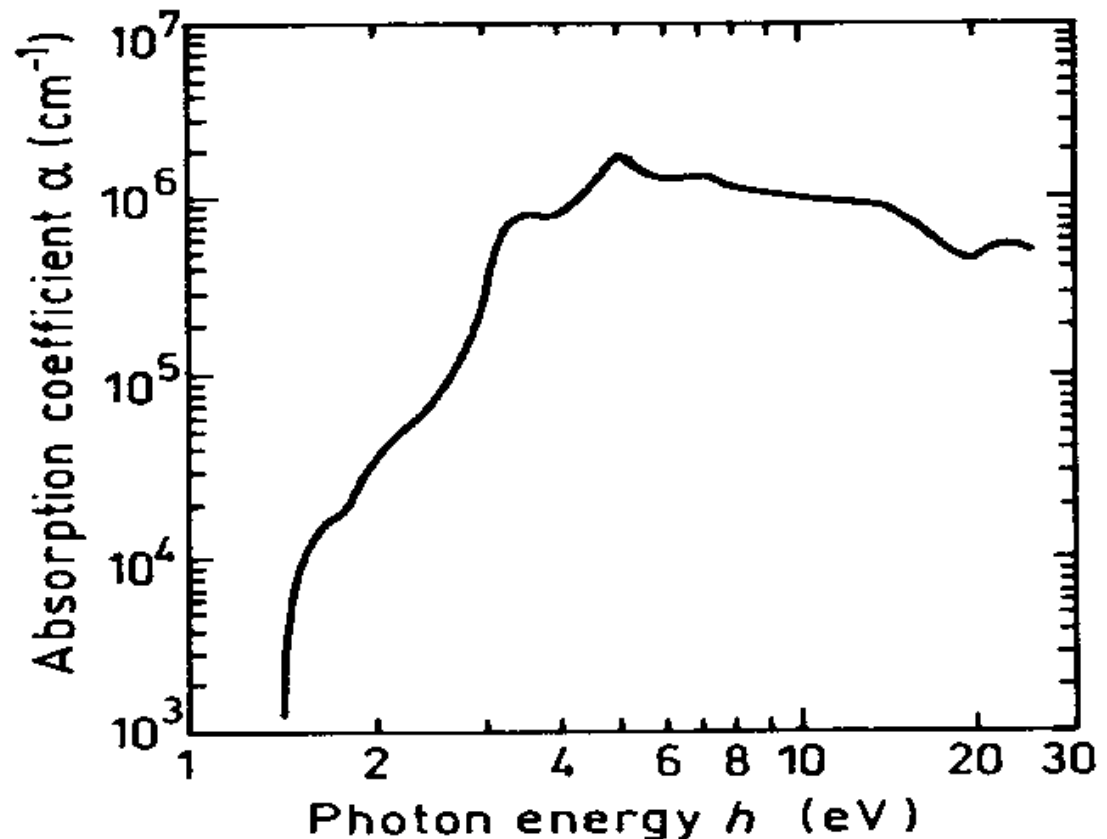


Si –
непрямозонный
полупроводник

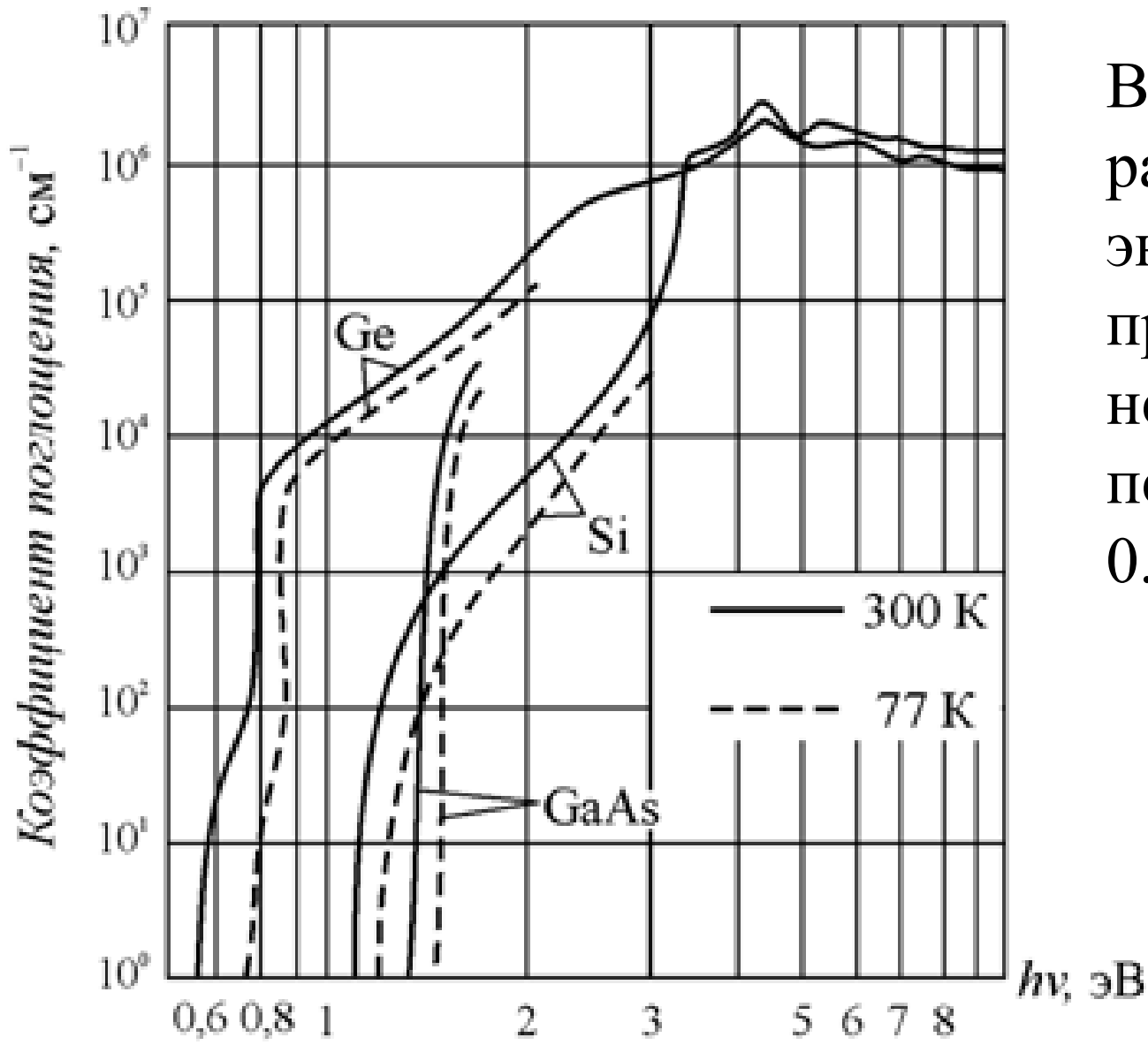
Экспериментальные методы исследования зонной структуры

Оптические методы – Фундаментальное поглощение

Спектральная
зависимость
коэффициента
поглощения для
кристалла GaAs в
области
фундаментальной
полосы
поглощения

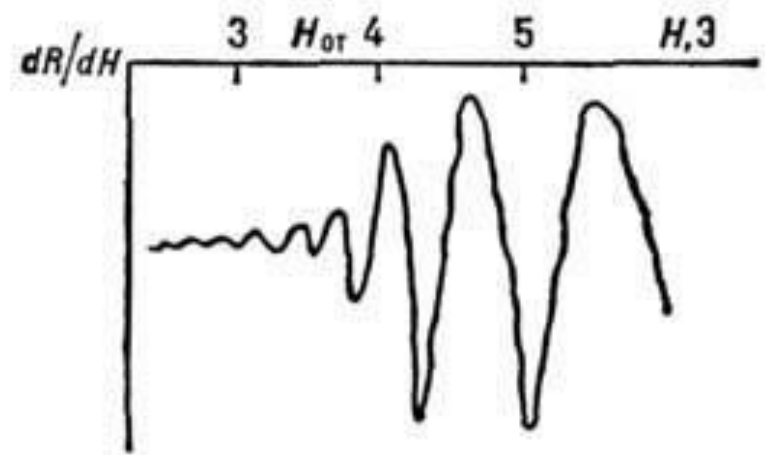
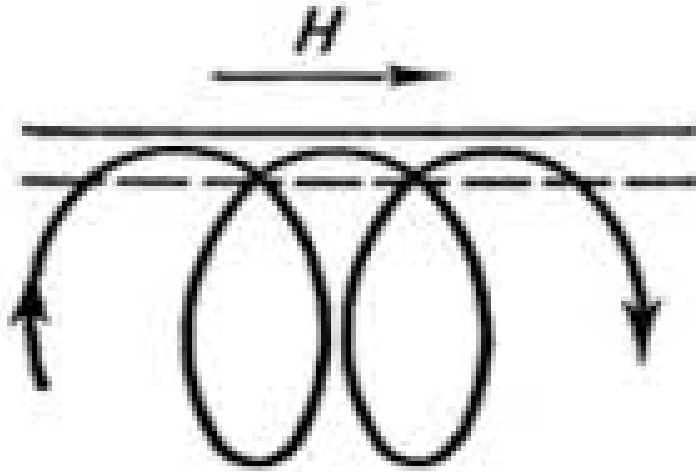


Прямозонные и непрямозонные полупроводники



В германии
разница в
энергии между
прямыми и
непрямыми
переходами всего
0.14 эВ

Циклотронный резонанс



Меняют магнитное поле, смотрят поглощение СВЧ-излучения.

$$\omega_c = \frac{eH}{m_0c}$$

Меняя направление магнитного поля, можно исследовать анизотропию обратной эффективной массы

Множество рентгеновских методов – исследуют спектры электронов, эмитирующих из кристалла после воздействия рентгеновских лучей.

Итак, краткий итог

- Электроны в кристаллах образуют энергетические зоны.
- В полупроводниках полностью заполненная электронами валентная зона (E_v) отделена от зоны проводимости (E_c) запрещённой зоной (E_g).
- Электрон в кристалле – это элементарное возбуждение, квазичастица.
- Можно рассматривать электрон как волновой пакет. Дисперсия электронов. Групповая скорость, эффективная масса.
- Дырки – пустые места незанятые электронами. Заряд дырки – положительный!

Вопросы на экзамене:

5. Возникновение энергетических зон в кристаллах. Блоховские волны. Квазиимпульс, модель расширенных и приведенных зон Бриллюэна.

6. Зонная структура полупроводников, долины. Прямозонные и непрямозонные полупроводники. Эффективная масса, ее анизотропия. Понятие дырки.