

13. ОСНОВЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ

Зонная теория формально является наиболее общим описанием электронной структуры твердых тел. В теории кристаллического поля рассматривается поведение электронов отдельного атома кристалла в кристаллическом поле лигандов, свойства которых не учитываются. В теории молекулярных орбиталей индивидуальные особенности отдельных атомов, слагающих структурный полиэдр, учитываются при построении многоядерной молекулярной орбитали. В кристаллах минералов молекулярные орбитали чаще всего объединяют атомы анионных группировок. В зонной теории рассматривается поведение электронов в поле всех ядер и электронов кристалла. Несмотря на то, что зонная теория является достаточно общей, наиболее успешно она применяется для описания свойств ковалентных соединений, обладающих полупроводниковыми свойствами.

13.1. Уравнение Шредингера в зонной теории

Формально для полного теоретического решения задачи о разрешенных значениях энергии электронов в твердом теле следует составить и решить уравнение Шредингера с учетом всех возможных взаимодействий электронов между собой и с ядрами атомов решетки, т.е. решить систему уравнений:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \Phi - \frac{\hbar^2}{2M_{\text{я}}} \sum_{\alpha} \nabla_{\alpha}^2 \Phi + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} \Phi + V(R_1, R_2, \dots) \Phi + V(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \Phi = E \Phi, \quad (13.1)$$

где m – масса электрона, $M_{\text{я}}$ – масса ядра атома, $V(R_1, R_2, \dots)$ – потенциальная энергия взаимодействия между ядрами, $V(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots)$ – потенциальная энергия взаимодействия электронов и ядер, Φ – волновая функция, r_i – координаты электронов, R_i – координаты ядер. Первая сумма в уравнении (13.1) описывает кинетическую энергию электронов, вторая – ядер, третья – энергию межэлектронного взаимодействия. Решая систему уравнений (13.1) нужно найти собственные значения энергии электронов в кристалле E_1, E_2, E_3, \dots , а также волновые функции $\Phi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2)$, квадрат модуля которых равен вероятности значений координат электронов и ядер, соответствующих этим энергетическим состояниям.

Решение уравнений (13.1) в виде волновых функций $\Phi(r_i, R_i)$ описывает энергию электрона в зависимости от пространственного расположения ядер, равновесной структуры решетки и распределения в ней электронного заряда. Однако эта строгая физическая задача неразрешима математически, так как она представляет собой задачу многих тел. Ее можно решить только приближенно, вводя упрощающие предположения. Одной из возможных приближенных теорий является зонная теория, которая, несмотря на ряд приближений, носит достаточно общий характер.

Адиабатическое приближение. В адиабатическом приближении учитывается значительная разница масс электронов и ядер. Масса ядер значительно больше массы электронов $M_{\text{я}} \gg m$, а скорость движения ядер существенно меньше скорости движения электронов ($v_{\text{я}} \ll v_{\text{э}}$). Пренебрегая движением ядер можно считать, что они фиксированы и рассматривать движение электронов в кулоновском поле неподвижных ядер.

Второй член системы уравнений (13.1) отвечает за кинетическую энергию ядер и в адиабатическом приближении равен нулю, так как производная от волновой функции по координатам ядер равна нулю (координаты ядер не изменяются).

Четвертый член описывает потенциальную энергию взаимодействия ядер, который при постоянных значениях координат не изменяется и его также можно не учитывать. С другой стороны, ядра осуществляют свое медленное движение в поле, которое создано не мгновенным расположением электронов, а некоторым средним по времени их пространственным расположением, поскольку электрон успевает многократно пробежать все точки своей «орбиты» за время заметного смещения ядер. Таким образом, в адиабатическом приближении состояние электронов не влияет на состояние кристаллической структуры. Вследствие сделанных предположений из рассмотрения исключаются все процессы, связанные с конечными смещениями ядер. В зонной теории не рассматриваются такие процессы как диффузия, ионная проводимость, фазовые переходы (плавление, затвердевание, испарение) и т.д. Тепловое движение ионов решетки учитывается в зонной теории только как возмущение, не влияющее на энергетический спектр электронов, но приводящее к определенному размещению их по энергетическим состояниям, характерным для данной температуры.

Одноэлектронное приближение. Даже после введения адиабатического приближения задача остается задачей многих тел, учитывающей взаимодействие электронов друг с другом (третье слагаемое в системе уравнений (13.1)). Эту задачу надо свести к одноэлектронной задаче. Для этого взаимодействие каждого электрона с остальными, зависящее от мгновенного расположения всех электронов, заменяется взаимодействием с некоторым стационарным полем, которое представляет собой усредненное по пространству распределение зарядов всех остальных электронов. При этом не учитывается корреляция в движениях электронов и зависящие от нее явления, в частности, колебания плазмы и экситонные возбуждения. Также в одноэлектронном приближении не учитываются спиновые состояния и взаимодействия, поэтому из рассмотрения выпадают магнитные явления.

В результате получается, что в уравнении (13.1) вместо слагаемого $\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}}$ вводится некоторый потенциал $\sum_i \Omega(r_i)$, который заменяет сумму парных взаимодействий электронов взаимодействием одного электрона с полем всех остальных. После такой замены уравнение (13.1) распадается на N (где N – число электронов) индивидуальных одноэлектронных уравнений Хартри вида

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(r) + [V(r) + \Omega(r)] \bar{\Psi}(r) = E \Psi(r), \quad (13.2)$$

где $V(r)$ – энергия электрона в поле ядер решетки. Волновая функция $\Phi(r)$ из уравнения (13.1) в уравнении (13.2) заменена на $\Psi(r)$ из-за введения ряда приближений. Кроме того, $\Phi(r)$ описывает поведение электронов и ядер, а $\Psi(r)$ – только электронов. Следует отметить, что взаимодействие j -го электрона с остальными не может быть, строго говоря, записано только в виде кулоновского поля, создаваемого размазанным в пространстве зарядом всех остальных электронов:

$$\Omega(r_i) = e^2 \sum_{j \neq i} \frac{|\Psi_j(r_j)|^2}{|r_i - r_j|} d\tau_j, \quad (13.3)$$

как это делается в уравнении Хартри, которое получается подстановкой уравнения (13.3) в (13.2). В уравнении (13.3) суммирование ведется по всем координатам электронов по объему кристалла. В.А.Фок показал, что следует учитывать ограничения, накладываемые принципом Паули, согласно которому вероятность нахождения в точке r_i j -го электрона зависит от вероятности нахождения в той же точке i -го электрона. Учет этого обстоятельства приводит к более сложным уравнениям Фока.

Для того чтобы выразить в уравнении (13.2) самосогласованное поле $\Omega(r_i)$ в явном виде, нужно знать все функции $\Psi_j(r)$, которые тоже подлежат определению. Поэтому решение уравнений Хартри достигается методом последовательных приближений. Сначала вычисляется самосогласованное поле $\Omega(r_i)$, в результате подстановки в (13.3) функции нулевого приближения. Затем для данного $\Omega(r_i)$ находят из уравнения (13.2) волновые функции первого порядка, которые вновь подставляют в (13.3) и так далее, пока n -е приближение с некоторой точностью не совпадет с $(n+1)$. Практически решение и этой упрощенной задачи сопряжено с определенными математическими трудностями.

В зависимости от выбора вида функции $\Psi_j(r)$ в качестве нулевого приближения принято различать два метода решения уравнения (13.2) – методы атомных и коллективизированных орбит. В первом случае за нулевое приближение берется волновая функция электрона в изолированном атоме, во втором – рассматривается движение свободного электрона в периодическом поле кристаллической структуры.

13.2. Метод атомных орбит

В методе атомных орбит в качестве нулевого приближения взята электронная структура свободного атома. Уровни энергии электронов в изолированном атоме дискретны. На рис. 13.1, *а*, представлена зависимость потенциальной энергии электрона в атоме от межатомного расстояния, в том случае, когда атомы расположены

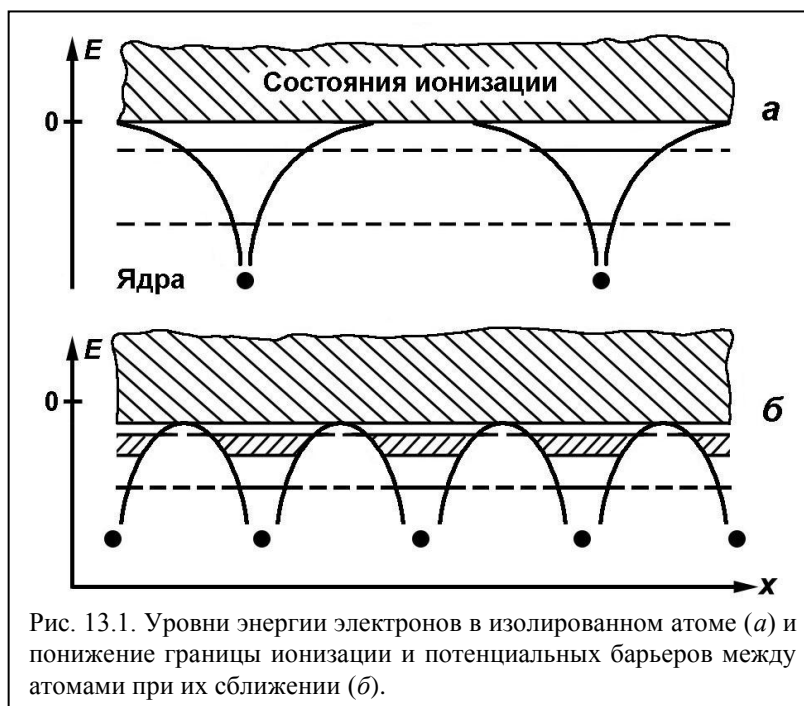


Рис. 13.1. Уровни энергии электронов в изолированном атоме (*а*) и понижение границы ионизации и потенциальных барьеров между атомами при их сближении (*б*).

далеко друг от друга. Эти кривые образуют около ядер «потенциальную яму», в которой находятся электроны. Горизонтальными сплошными линиями показаны разрешенные, согласно квантовой механике, значения энергии электронов. Пунктирные линии внутри потенциального барьера между границами потенциальных ям отражают определенную вероятность (близкую, но отличную от нуля) нахождения электронов вне атома, что соответствует виду атомных волновых функций. За размер атома принимается область, охватывающая 95% электронной плотности, однако «хвосты»

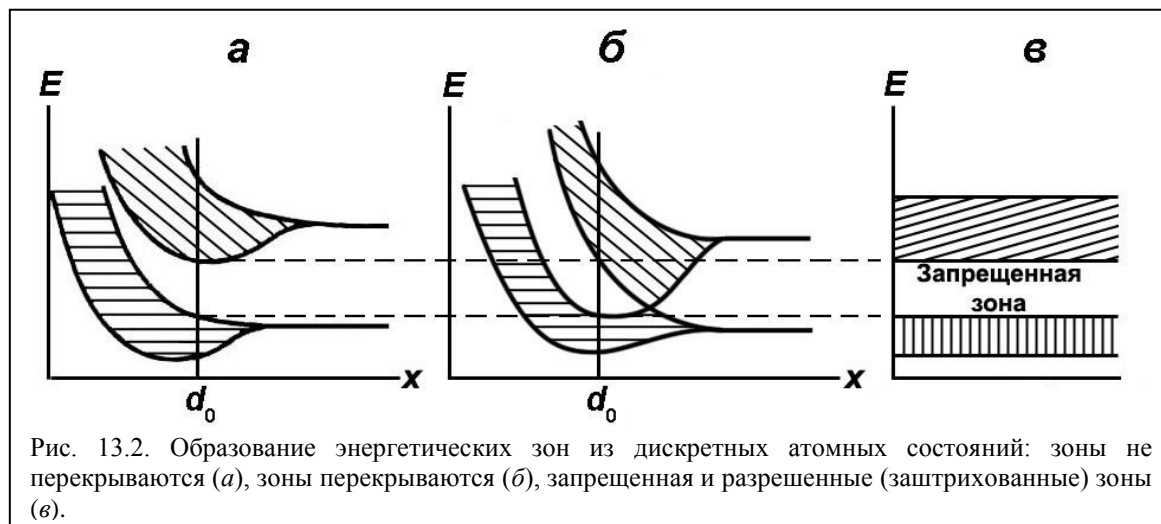
волновых функций выходят далеко за эти пределы. К системе дискретных изолированных энергетических уровней электронов в атоме сверху примыкает сплошной спектр уровней, отвечающий состояниям электрона вне атома. Если электрон находится на одном из этих уровней, то это означает, что он потерял связь с атомом, т.е. атом ионизован, а электрон стал полностью свободным.

Образование твердого тела из отдельных изолированных атомов должно привести к изменению энергетического состояния электронов в свободном атоме. Пусть атомы расположены в виде одномерной линейной решетки на достаточно больших (макроскопических) расстояниях друг от друга (рис. 13.1, *а*). Образование кристалла происходит в результате «сжатия» этой модели до тех пор, пока расстояния между атомами не станут равными обычным межатомным расстояниям в твердых телах. При сближении атомов притяжение электрона ядрами соседних атомов приводит к ослаблению связи этого электрона со своим ядром, т.е. к облегчению его отрыва от атома. Этот процесс графически представлен на рис. 13.1, *б* в виде понижения границы ионизации и потенциальных барьеров между атомами.

Наряду с этими «классическими» электростатическими эффектами, возникают и квантово-механические, основным из которых является возможность перехода электрона от атома к атому без изменения полной энергии. Электрон может перемещаться, не перескакивая через потенциальный барьер, а проникая сквозь него (рис. 13.1, *б*). Такая возможность возникает вследствие так называемого туннельного эффекта, сущность которого заключается в том, что при наличии двух и более близко расположенных потенциальных ям имеется определенная, не равная нулю, вероятность нахождения электрона в любой из них. Происходит это потому, что волновая функция электрона, кроме максимума, соответствующего нахождению электрона в одной из ям, имеет еще «хвосты», распространяющиеся на соседние ямы. При этом, чем больше ям будет содержать система, тем больше вероятность нахождения электрона внутри барьера («хвосты» волновых функций перекрываются). В результате вероятность нахождения электрона внутри барьера, а точнее его проникновение через барьер без изменения полной энергии возрастает. Поскольку при малых расстояниях между атомами электроны могут находиться как в яме «своего» атома, так и любого другого, они перестают принадлежать одному атому и обобществляются или коллективизируются. Этот процесс можно качественно описать как переход электрона на некоторый коллективизированный уровень энергии.

Однако, согласно принципу Паули, на одном энергетическом уровне не может быть более двух электронов с противоположно направленными спинами. Этот принцип необходимо распространить на систему из N атомов. До объединения система могла содержать $2N$ электронов, предполагая, что каждый из N атомов содержит на внешнем уровне только два электрона. После объединения те же $2N$ электронов должны быть распределены по отдельным коллективизированным уровням, содержащим не более двух электронов каждый. Следовательно, объединенная система должна обладать различными энергетическими состояниями, число которых равно N , причем каждое отдельное состояние зависит от конкретного состояния всех электронов. В результате образуется зона разрешенных энергетических состояний. Каждая такая зона состоит из N уровней, находящихся на небольшом энергетическом расстоянии друг от друга, которое можно оценить. Экспериментальные значения ширины зоны разрешенных состояний составляет единицы электронвольт, а число уровней – порядка числа Авогадро, т.е. 10^{23} см^{-3} . Очевидно, что расстояние между уровнями (ширина зоны, деленная на число уровней) очень мало. Однако следует помнить, что оно все же существует, т.е. зона не является сплошной полосой разрешенных энергий.

Таким образом, дискретные изолированные уровни энергии электронов в атомах при сближении их до обычных для твердых тел межатомных расстояний образуют квазинепрерывные зоны разрешенных энергетических состояний, разделенные полосами или зонами запрещенных энергетических состояний. В соответствии с этим электроны в твердом теле не могут иметь энергию, соответствующую запрещенным зонам. Схема энергетических зон для межатомного расстояния d_0 приведена на рис. 13.2. Если при образовании зон они в какой-то части своей площади перекрываются (рис. 13.2, б), то эта общая для обеих зон область также оказывается запрещенной. Такое перекрытие происходит обычно при расщеплении вырожденных атомных уровней.



При изменении расстояния между атомами (например, при механическом воздействии) ширина запрещенной зоны также меняется: уменьшается или увеличивается в зависимости от величины равновесного расстояния d_0 . Экспериментально «захлопывание» (исчезновение) запрещенной зоны наблюдалось в соединениях типа $Pb_{1-x}Sn_xSe$ и $PbSe$ при давлении до 14 кбар.

Вероятность коллективизации электрона зависит от вероятности туннелирования электрона сквозь потенциальный барьер, которую можно оценить следующим образом. Согласно квантовой механике, вероятность прохождения электрона сквозь потенциальный барьер в простейшем случае прямоугольного барьера шириной l и высотой U_0 равна

$$p \approx 10^{16} \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)^l} \right],$$

где m – масса электрона и E – его энергия. Пусть энергия ионизации атома $U_0 - E = 10$ эВ (это порядок величины потенциала ионизации изолированного атома), а толщина барьера между атомами $l \approx 1$ см. Тогда

$$p \approx 10^{16} e^{-3 \cdot 10^8} \text{ сек}^{-1}$$

и среднее «время жизни» электрона в узле решетки, состоящей из атомов на расстоянии 1 см друг от друга, пропорциональное $\frac{1}{p}$, будет

$$\tau = \frac{1}{p} \approx 10^{10^8} \text{ лет.}$$

При таких расстояниях между атомами вероятность перехода электрона от одного атома к другому практически равна нулю и туннельный эффект можно считать исключенным.

Для кристаллов величина l порядка единиц ангстрем. В этом случае

$$p \approx 10^{16} e^{-3} \approx 10^{15} \text{ сек}^{-1},$$

$$\tau = 10^{-15} \text{ сек},$$

т.е. время нахождения коллективизированного электрона около атома в кристаллической решетке ничтожно мало.

Поскольку вероятность туннельного эффекта сильно зависит от ширины и высоты потенциального барьера, электроны внутренних оболочек атомов практически не обобществляются и остаются полностью связанными со своими атомами.

13.3. Метод коллективизированных орбит

В методе коллективизированных орбит в качестве нулевого приближения нужно взять некоторую волновую функцию, которая описывает поведение электрона в поле всех ядер кристалла. В свободном атоме электрон находится в сферически симметричном поле ядра, а в кристалле электрон находится в трехмерном периодическом поле всех ядер. Именно для этого случая надо решить уравнение Шредингера, чтобы получить волновую функцию нулевого приближения. Блохом была доказана теорема о том, что решение уравнения Шредингера для случая периодического потенциала может иметь вид:

$$\Psi = U_k(r) \exp(ikr), \quad (13.4)$$

где $U_k(r)$ – некоторая функция, периодическая по направлениям осей x, y, z и имеющая те же периоды, что и потенциал, т.е. равные периодам решетки по всем трем осям, k – волновой вектор, r – радиус-вектор электрона. Можно считать, что функция Блоха есть плоская волна $\exp(ikr)$, модулированная с периодом решетки.

Для этого метода можно записать уравнение Шредингера в одномерном случае

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \cdot (E - U)\Psi = 0, \quad (13.5)$$

где U – потенциал, создаваемый ядрами атомов. Зависимость U от расстояния между атомами приведено на рис. 13.3, в которой более сложная зависимость энергии электрона от расстояния между атомами заменена на прямоугольные барьеры определенной ширины. Фактически это модель, приведенная на рис. 13.1. Потенциальные ямы сложной формы заменены прямоугольными, ядра расположены в центре потенциальных ям. Чтобы понять, как решается подобное уравнение, нужно рассмотреть движение свободного электрона. В этом случае $U = 0$ и уравнение Шредингера принимает вид

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\Psi = 0.$$

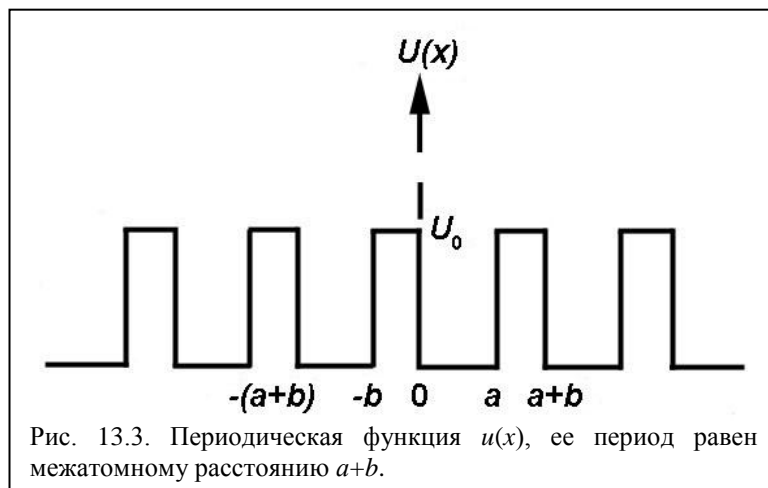
Решение нужно искать в виде плоской волны $\Psi = e^{ikx}$, причем волновой вектор $k = \frac{2\pi}{\lambda}$. После подстановки легко получить зависимость энергии свободного электрона

от волнового вектора: $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, которая является параболической.

Так как в кристалле $U \neq 0$ и является периодической функцией, то решение нужно искать в виде функций Блоха

$$\Psi = U_k(x) \exp(ikx). \quad (13.6)$$

Период функции $U_k(x)$ равен $a + b$ (рис. 13.3), где a – ширина потенциальной ямы, b –



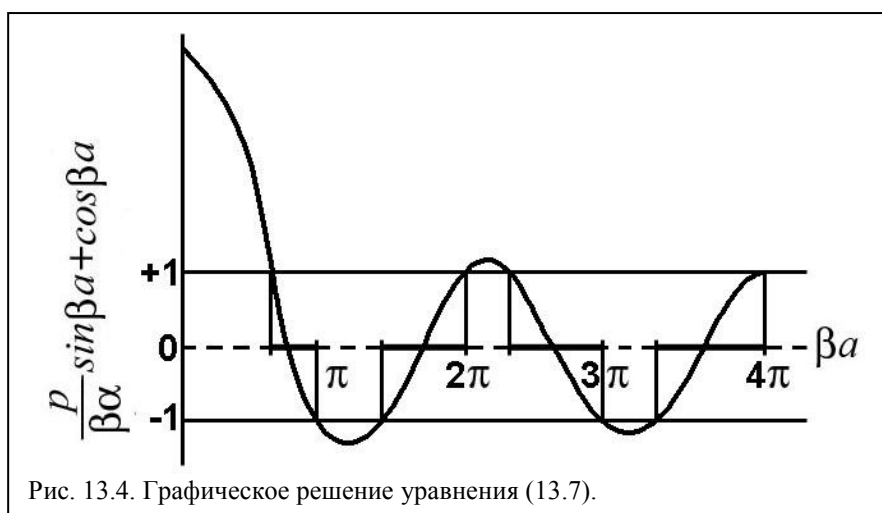
ширина потенциального барьера. Вид этой функции можно найти, подставив (13.6) в уравнение (13.5).

Для упрощения решения необходимо перейти к бесконечно высоким, для которых $\beta = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \rightarrow \infty$, и бесконечно тонким ($b = 0$) барьерам. Тогда уравнение примет следующий вид:

$$P \frac{\sin \beta a}{\beta a} + \cos \beta a = \cos k \beta, \quad (13.7)$$

где $P = \lim_{\substack{b \rightarrow 0 \\ \alpha \rightarrow \infty}} \frac{\alpha^2 ab}{2}$ и $\alpha = \left[\frac{2m(U_0 + E)}{\hbar^2} \right]^{\frac{1}{2}}$. Уравнение (13.7) можно решить графически

(рис. 13.4). Необходимо найти точки пересечения кривой $y = \frac{P \sin \beta a}{\beta a} + \cos \beta a$ с



прямыми, имеющими ординаты $+1$ и -1 (только в этих пределах изменения косинуса функция y имеет вещественные значения). В результате решение уравнения (13.7) существует только для определенных интервалов значений βa , отмеченных на рис.

13.4 жирными линиями. Именно этим интервалам соответствуют разрешенные значения энергии. Причем на границах этих областей k принимает значения $\frac{n\pi}{a}$. Зависимость энергии E электрона, движущегося в периодическом поле ядер атомов, от волнового числа k приведена на рис. 13.5, а.

На рис. 13.5, а пунктиром указана параболическая зависимость энергии свободного электрона от волнового вектора. При движении электрона в кристалле для $k = \frac{n\pi}{a}$ (a – параметр решетки) возникают особые точки, в которых энергия электрона меняется скачком, при этом образуется зона запрещенных значений энергии. Учитывая

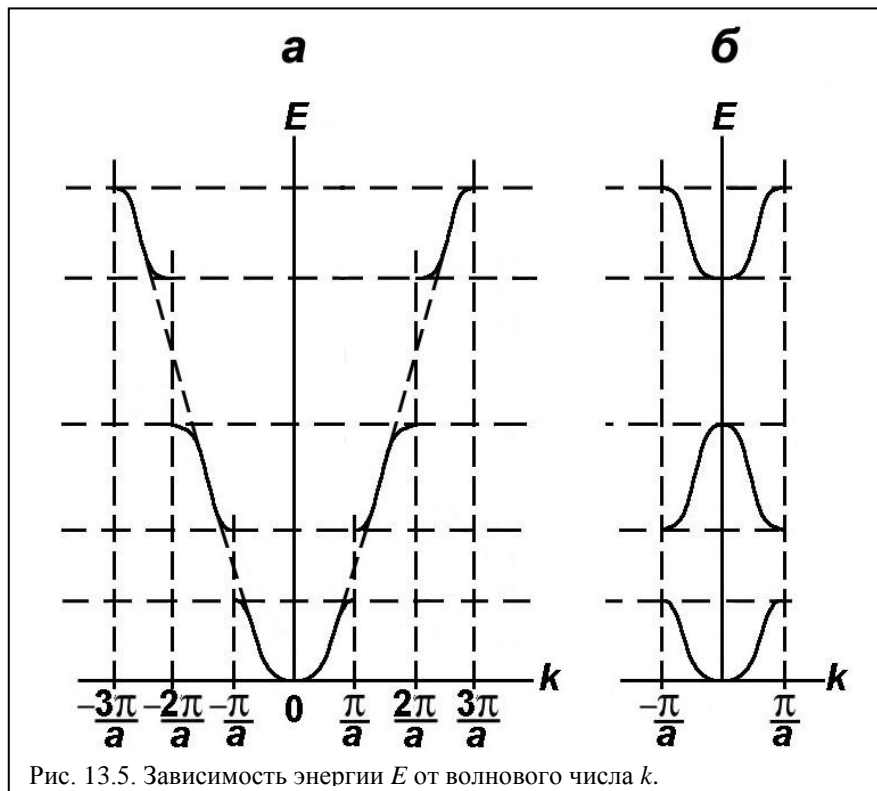


Рис. 13.5. Зависимость энергии E от волнового числа k .

то, что эти точки обладают периодом $\frac{n\pi}{a}$, зоны разрешенных значений энергии часто

приводят к первой зоне волновых векторов $\left(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$ смещением на $\frac{2\pi}{a}$. Результат такого приведения дан на рис. 13.5, б.

Движение электронов в кристалле можно рассматривать как отражение электронных волн от кристаллических плоскостей и таким образом формально получать границы разрешенных энергетических зон. Условие границ зон разрешенных значений энергии электронов $k = \frac{n\pi}{a}$ совпадает с условием Вульфа-Брэгга для отражения рентгеновских лучей от атомных плоскостей $n\lambda = 2a \sin \theta$, при $\sin \theta = 1$. Таким образом, электроны с волновым вектором $k = \frac{n\pi}{a}$ испытывают полное внутреннее отражение, т.е. электроны с такими скоростями (и соответствующими им энергиями) не могут распространяться по кристаллу.

Учитывая корпускулярно-волновую природу электрона, его движение можно описать законами как классической, так и волновой механики. Средняя скорость электрона, рассматриваемого как волновой пакет, является его групповой скоростью

$$\bar{v}(k) = \frac{1}{\hbar} \text{grad}_k E(k). \quad (13.11)$$

После подстановки сюда значения E для свободного электрона получается $v(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{2\hbar^2 k}{2m} = \frac{\hbar k}{m}$, где импульс свободного электрона $p = \hbar k$. Для электрона, движущегося в кристаллической решетке, выражение получается сложнее, поскольку энергия зависит от волнового вектора более сложным образом.

Если рассмотреть одномерный случай и предположить, что электрон движется вдоль оси x , то составляющая скорости в этом направлении, согласно (13.11), будет

$$v_x(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_x}. \quad (13.12)$$

Выражение (13.12) позволяет исследовать изменение скорости электрона в зависимости от его энергии $E(k)$ (рис. 13.5): средняя скорость электрона возрастает от дна зоны к ее середине и затем снова убывает к потолку зоны. На дне и потолке зон она обращается в нуль, так как на границах зон кинетическая энергия электронов равняется нулю при отсутствии внешних сил.

Теперь, зная скорость электронов, можно рассмотреть их ускорение: $\frac{dv_x}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} \left(\frac{dE}{dt} \right)$. Из закона сохранения энергии следует, что $dE = \vec{F} \vec{v} dt$, где сила \vec{F} – это внешняя сила, которая приводит электрон к направленному движению. Для одномерного случая $\frac{dE}{dt} = Fv$, следовательно

$$\frac{dv_x}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk_x} \left(Fv \right) = \frac{F}{\hbar} \frac{d}{dk_x} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk_x} \right) = \frac{F}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk_x^2}.$$

Таким образом,

$$\frac{dv_x}{dt} = \frac{F}{\frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k_x^2}} = \frac{F}{m^*}. \quad (13.13)$$

Поскольку это выражение аналогично второму закону Ньютона, связывающему силу с ускорением, вызываемым ее действием, очевидно, что знаменатель дроби $\frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k_x^2}$ имеет

физический смысл массы. Иначе говоря, сила, приложенная в кристалле в некотором направлении, ускоряет в этом направлении электрон как классическую частицу с массой

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k_x^2}, \quad (13.14)$$

называемой эффективной массой электрона в данном направлении.

При рассмотрении зависимости $E(k)$ (рис. 13.5) нетрудно заметить, что знак кривизны этой функции меняется в пределах каждой зоны. Следовательно,

эффективная масса, пропорциональная второй производной $\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2}$, будет положительна в нижней части зоны и отрицательна в верхней. Причем согласно уравнению (13.13) оказывается, что электроны, находящиеся у потолка зоны, ускоряются внешним полем в направлении, противоположном приложенной силе.

Для устранения этого противоречия таким электронам приписывается положительный заряд. Тогда внешняя сила будет ускорять такой «положительный электрон» в направлении действия силы. Эти «положительные электроны» принято называть дырками. Дырки не существуют на самом деле, они не выражают своей эффективной массой инертных свойств электрона. 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 были обнаружены как положительные заряды. Дырки не имеют ничего общего и с позитронами – действительными реальными частицами с массой электрона, но положительным зарядом.

13.4. Зоны Бриллюэна

Ширина зон разрешенных и запрещенных значений энергии электронов, зависимость $E(k)$ в пределах разрешенных значений зависят от величины $\frac{1}{a}$, которая является параметром обратной решетки. В кубическом кристалле параметры решетки одинаковы, и, следовательно, зависимость $E(k)$ будет одинакова вдоль осей x , y , z . При понижении симметрии зависимость $E(k)$ будет разной вдоль различных направлений. Даже в кубических кристаллах $E(k)$, например, вдоль диагоналей граней или телесной диагонали будет отличаться от $E(k)$ вдоль главных кристаллографических направлений. Таким образом, зависимость $E(k)$ анизотропна. В реальном трехмерном кристалле картина энергетических зон значительно сложнее. В кристаллической решетке расстояния между атомами (ионами) в различных направлениях различны. Следовательно, и потенциальный рельеф будет отличаться в зависимости от направления движения электрона по кристаллу. Кроме того, зона, запрещенная в одном направлении, может совпасть с разрешенной зоной в другом, в результате происходит так называемое перекрытие зон в пространстве и в целом в кристалле. Значения энергий, лежащих в таких зонах, оказываются разрешенными.

Изобразить границы между разрешенными и запрещенными зонами в пространстве, естественно, значительно труднее, чем на плоскости. Можно принять проекции волнового вектора k за прямоугольные координаты и в этих координатах построить поверхности равной энергии. При малых значениях k ($k \ll \frac{\pi}{a}$) анизотропия кристаллической решетки сказывается в том, что поверхность равной энергии имеет форму не шара, а эллипсоида. Когда величина волнового вектора близка к $\frac{\pi}{a}$, форма изоэнергетических поверхностей искажается.

Строго говоря, границы зон определяются четырьмя числами: тремя проекциями волнового вектора k_x , k_y , k_z и спином электрона. В k -пространстве эти границы зон образуют многогранники, вложенные друг в друга. Зависимость $E = f(k)$ в k -пространстве разделена на некоторые объемные области, на границе которых

происходит разрыв непрерывности энергии. Эти области называются зонами Бриллюэна. Объемы всех зон Бриллюэна одинаковы и равны $\frac{(2\pi)^3}{\Omega_0}$, где Ω_0 – объем элементарной ячейки. Следует отметить, что пространство волновых векторов аналогично пространству обратной решетки.

В простой кубической решетке первая зона ограничена значениями проекций волнового вектора $k_x = k_y = k_z = \frac{\pi}{a}$ и является кубом, так как начало координат находится в его центре, со сторонами $2\frac{\pi}{a}$, где a – постоянная решетки (рис. 13.6, а, 1).

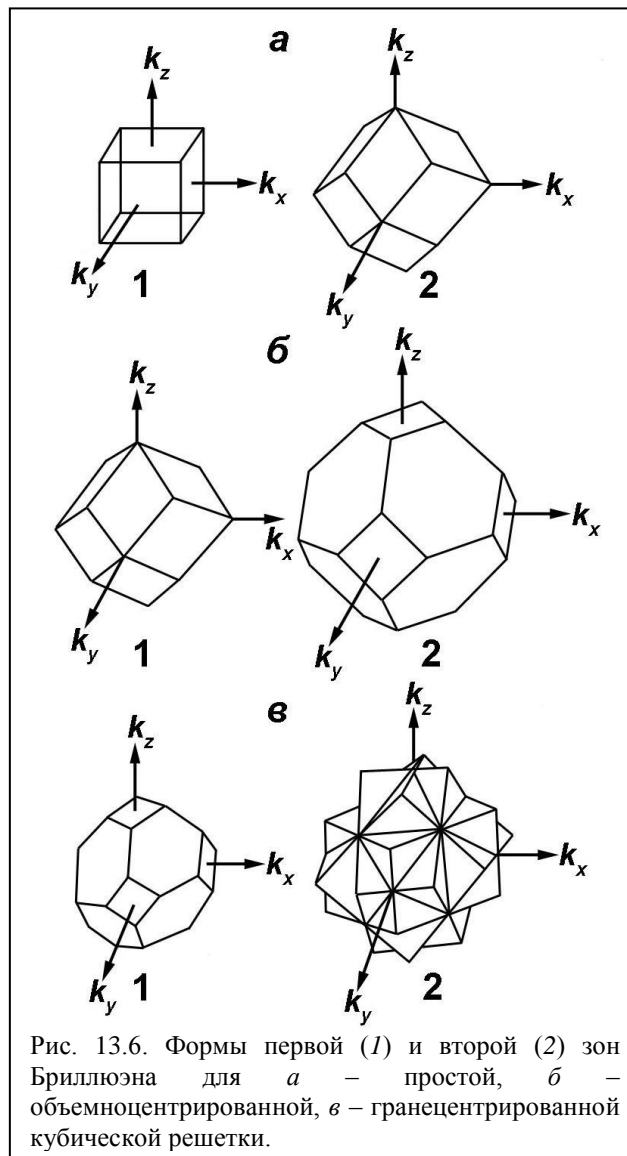


Рис. 13.6. Формы первой (1) и второй (2) зон Бриллюэна для а – простой, б – объемноцентрированной, в – гранецентрированной кубической решетки.

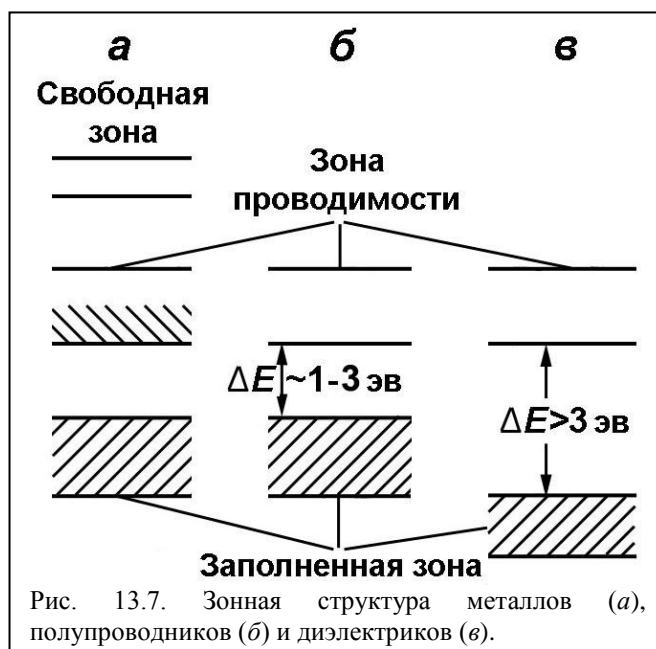
Вторая зона в одномерной модели была ограничена значениями $k_x = k_y = k_z = 2\frac{\pi}{a}$, в пространстве она представляет собой ромбический додекаэдр с расстоянием между противоположными гранями $2\sqrt{2}\pi$ (рис. 13.6, а, 2).

Значения k_x, k_y, k_z , соответствующие разрешенным значениям энергии в первой зоне, лежат внутри куба со сторонами $2\frac{\pi}{a}$; разрешенные состояния второй зоны лежат между поверхностями куба и додекаэдра. Переход через границу куба сопровождается изменением энергии электрона скачком на величину ΔE – ширину запрещенной зоны. Величина ΔE в свою очередь зависит от направления вектора k .

13.5. Металлы, полупроводники и диэлектрики

Приближенное решение задачи о поведении электронов в поле всех ядер кристалла показало, что энергия электронов может быть почти любой в пределах разрешенных интервалов или зон. Строго говоря, разрешенные зоны состоят из большого числа дискретных уровней, но расстояние между ними настолько мало, что зону можно считать квазинепрерывной. Дискретность строения зон может проявиться при очень низких температурах в некоторых физических явлениях.

По аналогии с теориями кристаллического поля и молекулярных орбиталей все валентные электроны должны быть распределены по свободным уровням разрешенных энергетических зон при соблюдении принципа запрета Паули. В процессе заполнения электронами энергетических уровней в зонах при $T = 0$ К возможны два случая: если уровень, при расщеплении которого получилась данная зона, заполнен в атоме двумя электронами, то и соответствующая зона будет полностью заполнена. Если же соответствующий уровень в атоме пустой или заполнен одним электроном, то зона будет целиком или наполовину пустой (рис. 13.7). Следует напомнить, что внутренние



заполненные оболочки не участвуют в образовании зон. Таким образом, в образовании зон участвует только самый верхний атомный уровень, на котором находится хотя бы один электрон.

В свободном атоме есть незаполненные возбужденные состояния, которые формально образуют возбужденные незаполненные зоны разрешенных значений энергии электронов. Под воздействием электромагнитного излучения возможен переход электронов в эти зоны. Полностью заполненные зоны называются валентными, частично заполненные или пустые – зоной проводимости (рис. 13.7).

В полностью заполненной зоне все возможные состояния заняты и электроны неподвижны. Для перемещения по кристаллу один электрон должен перейти на любую свободную коллективизированную орбиту, т.е. перейти на один из свободных энергетических уровней. Если зона частично заполнена, то, поскольку уровни расположены почти непрерывно, любой электрон, получивший сколь угодно малую энергию, сможет перейти на более высокий энергетический уровень той же зоны, т.е. станет свободным (рис. 13.7, *a*). Такие вещества являются металлами.

Иная картина получается в случае полностью заполненной при $T = 0\text{ К}$ зоны (рис. 13.7, *в*). Здесь для перехода в высшее энергетическое состояние электрону необходима большая энергия, превосходящая ширину запрещенной зоны. Такой переход возможен при высоких температурах, под действием весьма сильных электрических полей, при поглощении света. Такие вещества являются диэлектриками.

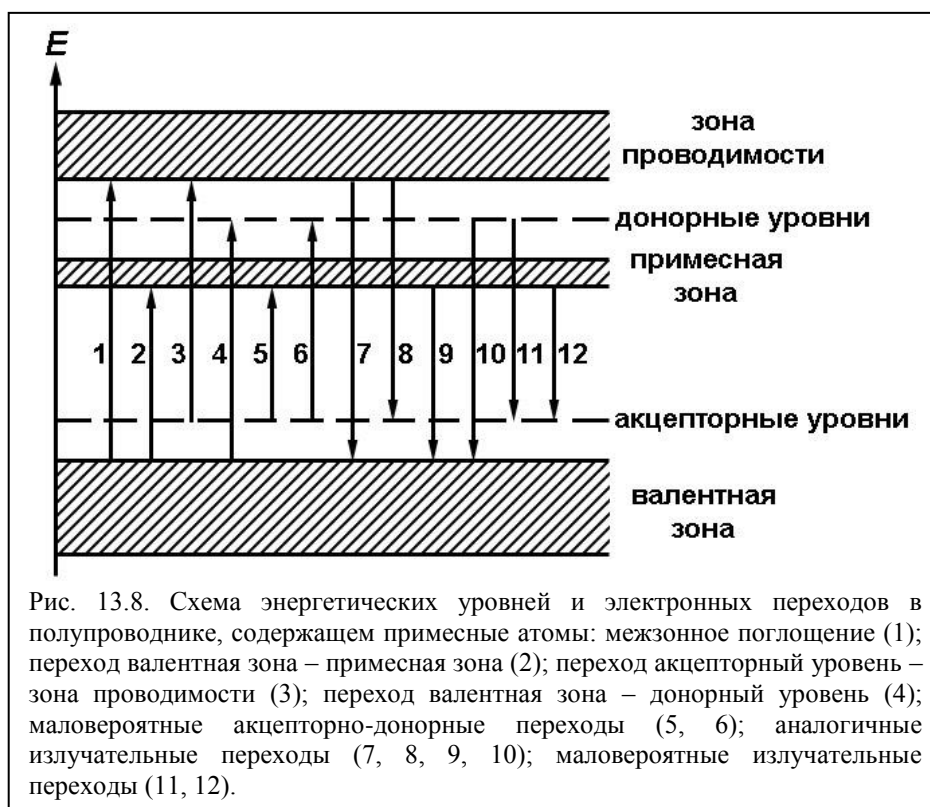
Полупроводники занимают промежуточное положение. У них ширина запрещенной зоны существенно меньше и в ряде случаев флуктуации тепловой энергии оказывается достаточно для перевода электронов из заполненной зоны в зону проводимости (рис. 13.7, *б*). Энергетическая структура зон, приведенная на рис. 13.7, *б*, характерна для так называемых собственных полупроводников, которые не содержат структурных дефектов. Электрон, переведенный в зону проводимости, может свободно перемещаться, обеспечивая электропроводность. Однако собственная проводимость, т.е. проводимость собственных полупроводников, встречается очень редко.

До сих пор рассматривалось движение электронов в идеальном периодическом поле, т.е. предполагалось, что кристаллическая решетка бесконечна и состоит из одинаковых атомов (или ионов), содержащихся в количестве, строго удовлетворяющем стехиометрическому соотношению. Однако нарушения периодичности, обусловленные наличием дефектов решетки, особенно примесей, влияют на электронные свойства кристалла.

Очевидно, что в образовании коллективизированных орбит будут участвовать атомные орбитали примесного иона. Электронные уровни примесного иона могут не совпадать с уровнями энергии электронов атомов основного вещества кристалла. При этом они могут располагаться в одной из разрешенных зон, что обычно не представляет интереса, так как число уровней в зонах равно числу атомов в кристалле, а число примесных атомов на несколько порядков меньше. Если уровни примесного иона соответствуют энергии запрещенной зоны, то они существенно влияют на свойства полупроводникового соединения.

Появление этих дополнительных уровней в запрещенной зоне вносит большие изменения в свойства вещества. Прежде всего, они пространственно связаны с примесными атомами — дополнительный уровень возникает не во всей кристаллической структуре, а только в местах расположения примесей, поэтому эти уровни называют локальными. В пространстве примесные атомы обычно располагаются далеко друг от друга и переходы электронов между ними маловероятны. Вхождение изовалентной примеси в кристалл чаще всего не приводит к возникновению новых уровней в запрещенной зоне. Если катион основного вещества замещен катионом большей валентности, то примесный катион является источником дополнительных электронов и называется донорной примесью. Донорная примесь образует уровень в запрещенной зоне вблизи дна зоны проводимости (рис. 13.8). Если валентность примесного катиона меньше валентности катиона основного вещества, то последний является ловушкой для электронов. В результате над потолком валентной зоны образуется акцепторный уровень. При большой концентрации примесных атомов они настолько сближаются, что их атомные орбиты могут образовать

коллективизированную орбиту. В результате эти уровни могут образовать дополнительную зону, лежащую в запрещенной зоне основного вещества (рис. 13.8).

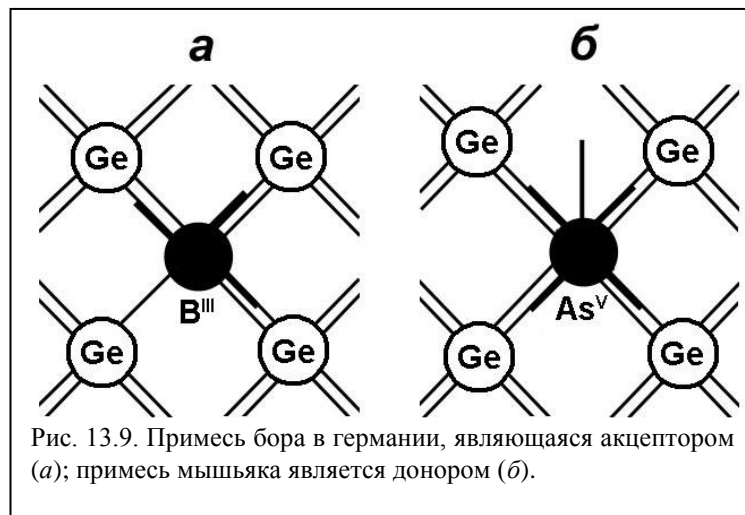


Наиболее хорошо изучено поведение примесных атомов в кристаллах германия и кремния – элементах IV группы. При замещении атома германия в узле решетки элементами III группы возникает дырочная проводимость, а при замещении элементами V группы создается электронная проводимость. При замещении четырехвалентного атома германия трехвалентным атомом бора (рис. 13.9, а) остается одна «свободная валентность» у атома германия, которая представляет собой свободный уровень энергии для одного электрона – «акцептор». Акцепторный уровень захватывает один электрон из валентной зоны, в которой появляется свободный (частично) уровень. Электропроводность такого полупроводника обусловлена движением электронов, энергия которых близка к потолку валентной зоны. Ранее было показано, что движение электронов у потолка валентной зоны эквивалентно движению положительно заряженных частиц, которые получили название «дырок». Такой полупроводник называется полупроводником с дырочной (*p*-типа) проводимостью. И наоборот, атом V группы имеет одну лишнюю «валентность» и один лишний электрон по сравнению с атомом германия (рис. 13.9, б). В этом случае примесные атомы являются источником (донором) электронов, которые могут перемещаться по кристаллу. Такие примеси образуют донорные уровни (рис. 13.8), с которых электроны переходят за счет тепловой энергии в зону проводимости и обеспечивают электронную проводимость. Такие полупроводники называются полупроводниками с электронной (*n*-типа) проводимостью.

Примеси внедрения в германии и кремнии ведут себя противоположным образом. Атомы щелочных металлов, легко отдающие валентные электроны, являются донорами. Атомы металлоидов, стремящиеся заполнить внешнюю электронную оболочку (обладающие большим сродством к электрону), являются акцепторами.

Интерметаллические соединения типа $A^{III}B^V$ (соединения элементов III и V групп периодической системы: InSb, GaSb, InAs, GaAs и т.д.) обладают

полупроводниковыми свойствами, часто их называют алмазоподобными. Примесная



проводимость в этих соединениях подчиняется правилу, приведенному выше для атомных структур: примеси замещения элементов II группы создают дырочную проводимость, VI группы – электронную. Примеси III и V групп не меняют концентрацию носителей заряда, но влияют на физические свойства основной решетки. Однако примеси элементов IV группы могут создавать как донорные, так и акцепторные уровни в зависимости от того, какой из атомов основного соединения они замещают: если трехвалентный, то за счет лишнего валентного электрона получается донорный уровень, если пятивалентный (за счет недостающего электрона) – акцепторный.

Спектры поглощения полупроводников со сложной зонной структурой обладают рядом особенностей. Как было показано ранее, зонная структура анизотропна. Вдоль разных направлений, в том числе не только вдоль основных кристаллографических направлений, ширина разрешенных и запрещенных зон может существенно изменяться. Если построить зависимость $E(k)$ с учетом минимальных значений величины запрещенной зоны независимо от кристаллографического направления, то такая зависимость может иметь несколько экстремумов, причем глобальный минимум E (минимальная ширина запрещенной зоны) может находиться не в точке $k = 0$ (рис. 13.10). Если абсолютному минимуму зоны проводимости соответствует $k \neq 0$, как в германии и кремнии, то существует два типа переходов электронов из заполненной зоны в зону проводимости (рис. 13.10). При прямом переходе, без изменения квазиимпульса k , электрон переходит с потолка заполненной зоны в относительный минимум зоны проводимости при $k = 0$. Закон сохранения импульса при прямом переходе имеет вид

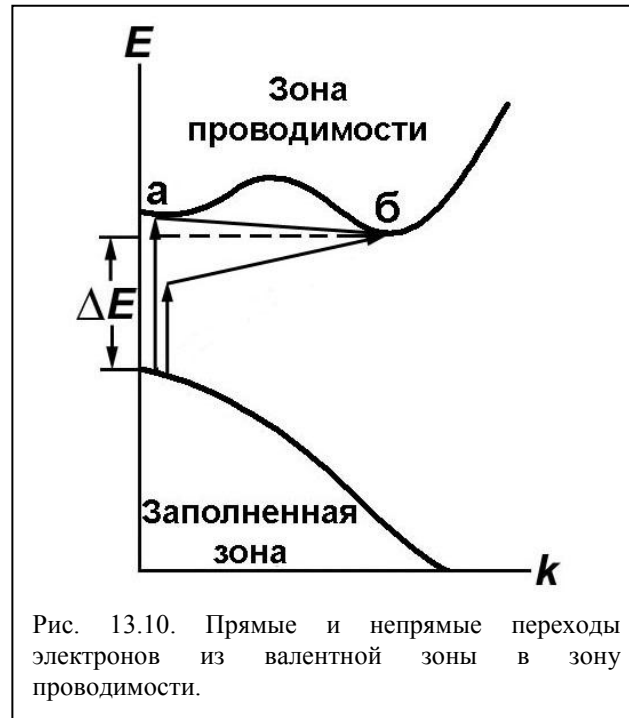
$$k_1 - k_2 = k_\phi,$$

где k_1 и k_2 – импульс электрона до и после поглощения фотона с импульсом k_ϕ (импульс электрона равен $\hbar k$, но в последнем равенстве \hbar сокращена). Импульс и волновое число совпадают с точностью до множителя \hbar , что учитывается и далее. На самом деле импульс электрона меняется на величину k_ϕ , но импульс фотона значительно меньше импульса электрона, поэтому можно считать, что $k_1 \cong k_2$. При переходе квазиимпульс электрона не меняется и $\Delta k \cong 0$.

Зависимость коэффициента поглощения α от энергии фотона для прямых переходов имеет вид

$$\alpha_{np} \sim (h\nu - \Delta E)^{1/2},$$

где ΔE – ширина запрещенной зоны при $k = 0$, ν – частота фотона. Абсолютные



значения коэффициента поглощения для прямых переходов велики и составляют $10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$. Приведенная зависимость верна для «разрешенных» прямых переходов, т.е. если зоны проводимости и валентная образованы из атомных уровней, переходы электронов между которыми разрешены правилами отбора. В противном случае переходы запрещены и $\alpha \sim (h\nu - \Delta E)^{3/2}$.

Однако наряду с прямыми переходами возможны не прямые – с потолка валентной зоны непосредственно в абсолютный минимум зоны проводимости при $k \neq 0$. Энергия, которую необходимо сообщить электрону для такого перехода, меньше, чем в случае прямого перехода. Как можно видеть из рис. 13.10, не прямой переход сопровождается существенным изменением квазиимпульса электрона (волнового вектора) k . Закон сохранения энергии в этом случае записывается в форме

$$h\nu = \Delta E \pm \Delta E_p,$$

а закон сохранения импульса в виде

$$k_2 = k_1 \pm q,$$

где ΔE_p и q – энергия и волновой вектор фонона. Участие фонона в процессе поглощения излучения необходимо для выполнения закона сохранения импульса. В этом случае переход электрона с потолка валентной зоны в точку $б$ (рис. 13.10) зоны проводимости следует рассматривать как трехчастичный процесс поглощения фотона электроном с одновременным испусканием или поглощением фонона.

Частотная зависимость коэффициента поглощения при не прямых переходах при постоянной температуре выражается следующим образом:

$$\alpha \sim (\hbar\omega - \Delta E \pm \hbar\omega_\phi)^2.$$

Вероятность не прямых переходов сильно зависит от температуры кристалла, от которой зависит количество фононов, участвующих в процессе поглощения фотонов. Абсолютные значения α для не прямых переходов невелики (от 10 до 10^3 см^{-1}), т.е. они

значительно менее вероятны

Многие природные сульфиды, селениды, оксиды являются полупроводниковыми соединениями. В качестве примеров можно привести соединения $A^{II}B^{VI}$ – сфалерит, гринокит, метациннабарит, киноварь, которые образованы элементами подгруппы IIб таблицы Менделеева Zn, Cd, Hg и атомами серы; соединения $A^{IV}B^{VI}$ – галенит, герценберgit – сульфиды Pb и Sn; соединения $A^V_2B^{VI}_3$ – аурипигмент, гетчеллит, антимонит, висмутин. В табл. 13.1 приведена ширина запрещенной зоны ряда минералов $A^{II}B^{VI}$, которая определяет положение края фундаментального поглощения (переход из валентной зоны в зону проводимости) и цвет минерала.

Табл. 13.1 Ширина запрещенной зоны ΔE и длина волны, соответствующая краю фундаментального поглощения $\lambda_{гр}$, некоторых соединений $A^{II}B^{VI}$.

Минерал	Формула	Сингония	$\lambda_{гр}$, нм	ΔE , эВ	Цвет
Сфалерит	β -ZnS	Куб.	330	3,64	Бесцветный
Гринокит	CdS	Гекс.	515	2,37	Желтовато-оранжевый
Киноварь	α -HgS	Триг.	610	2,00	Красный
Метациннабарит	β -HgS	Куб.	-	0,55- 0,7	Черный

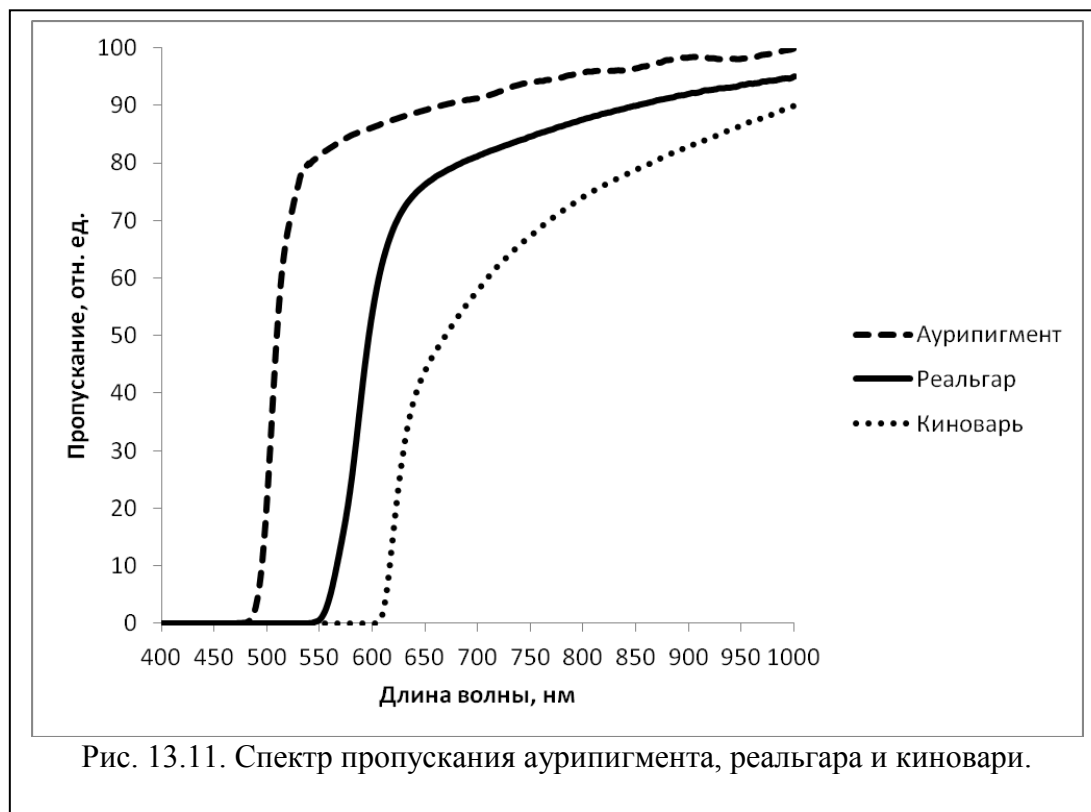
Ширина запрещенной зоны зависит от ряда факторов: от электронной конфигурации элементов, образующих минералы, кристаллической структуры, межатомного расстояния, силы взаимодействия между атомами и др. У соединений $A^{II}B^{VI}$ по мере перехода к более тяжелым атомам, т.е. по мере заполнения электронных оболочек, ширина запрещенной зоны уменьшается от 3,64 эВ у сфалерита до 0,7 эВ у метациннабарита в соответствии с увеличением атомного номера катиона Zn – 30, Cd – 48, Hg – 80. Подобная закономерность наблюдается и в других группах сульфидов, в частности в рядах (в эВ): аурипигмент (2,53) – антимонит (1,7) – висмутин (1,3); герценберgit (1,1 – 1,3) – галенит (0,4); халькозин (1,28) – акантит (1,16). Эта зависимость не является линейной, что обусловлено влиянием других факторов.

Симметрия решетки кристалла оказывает влияние на характер взаимодействия внешних орбиталей минералообразующих ионов, что приводит к изменению ширины запрещенной зоны. Даже при одинаковом $KЧ$ в изохимических рядах (сфалерит – вюртцит, хоулиит – гринокит) понижение симметрии решетки ведет к увеличению значений ΔE : от 3,64 эВ у сфалерита (T_{d2}) до 3,70 эВ у вюртцита (C_{6v}^4), от 2,1 эВ у хоулиита (T_{d2}) до 2,4 эВ у гринокита (C_{6v}^4).

Окраска беспримесных полупроводников определяется положением края фундаментального поглощения (переход 1 на рис. 13.8). На рис. 13.11 приведены спектры пропускания аурипигмента, реальгара и киновари. Уменьшение ширины запрещенной зоны от 2,53 эВ у аурипигмента до 2,29 эВ у реальгара и 2 эВ у киновари сопровождается смещением края фундаментального поглощения от 495 нм у аурипигмента до 610 нм у киновари и соответствующим изменением цвета минералов.

Многие полупроводниковые минералы непрозрачны в видимом диапазоне и обладают металлическим блеском. Это обусловлено тем, что ширина запрещенной зоны у этих минералов мала и они поглощают излучение всего видимого диапазона. Например, ширина запрещенной зоны молибденита 1.8 эВ, край фундаментального поглощения лежит на границе видимого и инфракрасного диапазонов. Поэтому молибденит прозрачен для инфракрасного излучения с длиной волны более 690 нм.

Для интерпретации спектров пропускания достаточно знать ширину запрещенной зоны. Однако при интерпретации спектров отражения



полупроводниковых соединений нужна подробная зависимость $E=f(k)$.

Оптическое поглощение окислов непереходных элементов (Zn, Cd, Hg, Pb и др.) по своему характеру не отличается от поглощения сульфидов тех же элементов, поскольку зонные структуры этих групп соединений в принципе аналогичны. В табл. 13.2 приведены ширина запрещенной зоны и длина волны, соответствующая межзонным переходам некоторых окислов.

Табл. 13.2. Ширина запрещенной зоны ΔE и длина волны, соответствующая межзонным переходам $\lambda_{гр}$.

Минерал	Формула	Сингония	$\lambda_{гр}$, нм	ΔE , эВ	Цвет
Цинкит	ZnO	Гекс.	360	3,43	Бесцветный
Монтепонит	CdO	Куб.	520	2,37	Красно-коричневый
Монтроидит	HgO	Ромб.	440	2,80	Оранжевый
Массикот	PbO	-	430	2,87	Желтый
Глет	PbO	Тетр.	610	2,00	Оранжево-красный

Платнерит	PbO ₂	-	515	2,40	Темно-коричневый
Куприт	Cu ₂ O	Куб.	580	2,13	Темно-красный
Тенорит	CuO	Мон.	800	1,70	Черный
Арсенолит	As ₂ O ₃	Куб.	-	~5	Бесцветный
Бисмит	Bi ₂ O ₃	-	415	2,97	Желтый

Оксиды, в отличие от сульфидов, характеризуются большей шириной запрещенной зоны, что связано с большей ионностью связи в этих соединениях.

Как уже отмечалось выше, внедрение атома примеси, отличающегося от слагающих кристаллы атомов зарядом ядра или валентностью, приводит к возникновению локальных уровней энергии, положение которых в запрещенной зоне определяется природой примесного атома. В результате замещения иона Zn²⁺ ионом Cu⁺ или Ag⁺ в ZnS возникают акцепторные уровни, локализованные в запрещенной зоне вблизи верхней границы (потолка) валентной зоны. Трех- или четырехвалентные примеси (Ga³⁺, In³⁺, Tl³⁺, As³⁺, Sb³⁺, Sn⁴⁺, Ge⁴⁺ и т. д.), замещая атомы цинка, создают донорные уровни, располагающиеся под зоной проводимости. Такие же уровни возникают при замещении ионов S²⁻ ионами As³⁻, Sb³⁻, P³⁻ (акцепторные) и Cl⁻, Br⁻, I⁻ (донорные).

У сфалерита ширина запрещенной зоны $\Delta E=3.54$ эВ, поэтому межзонные переходы могут наблюдаться только для длин волн короче 350 нм, что соответствует ультрафиолетовому диапазону, и не приводят к окраске минерала. Однако бесцветным является только чистый искусственно выращенный сфалерит. Природный сфалерит всегда окрашен из-за наличия большого числа примесей. Например, переход с акцепторного уровня Cu⁺ в зону проводимости (переход 3 на рис. 13.8) приводит к появлению линии поглощения 420 нм (2,95 эВ). В ряде исследований было показано, что в сфалерите многие полосы поглощения обусловлены переходами между уровнями донорно-акцепторных пар (переход 6 на рис. 13.8). В частности, по спектрам излучения ZnS-фосфоров с активаторами (Ag⁺ и Cu⁺) и (Ga³⁺ и In³⁺) установлена возможность образования пар Cu⁺ – Ga³⁺, Ag⁺ – Ga³⁺, Cu⁺ – In³⁺, Ag⁺ – In³⁺. Было сделано предположение, что красная окраска сфалеритов (полосы поглощения с энергией 2,18 и 2,35 эВ) связана с переходами из валентной зоны на донорные уровни Sn (рис. 13.8, переход 4) и переходами Cu⁺→In³⁺, а оранжевая (полоса 2,42 эВ) – с переходами Cu⁺→Ga³⁺. Примесь Fe приводит к черной окраске, Со к зеленой.

Для практических целей существенно, что в полупроводниках можно менять тип проводимости образца, как во всем объеме, так и в отдельных его участках. Для этой цели в разные части кристалла при его выращивании или позже вводят различные примесные элементы, которые приводят к возникновению в соответствующих частях кристалла *n*- или *p*-типа проводимости. На этом принципе построено изготовление всех интегральных схем, на которых работает вся современная микроэлектроника.

В заключение следует отметить возможность возникновения энергетических уровней, связанных с дислокациями. Поскольку дислокации являются нарушениями периодичности решетки, им соответствуют локальные уровни (например, в германии – акцепторные уровни, лежащие на 0.2 эВ ниже дна зоны проводимости; в соединениях A^{III}B^V – как донорные, так и акцепторные уровни). Следовательно, путем механических деформаций можно изменять распределение энергетических уровней в кристалле. Кроме того, дислокации влияют на перемещение (диффузию) примесей и самодиффузию в

кристаллах, искажая ожидаемую картину распределения локальных уровней и примесных атомов.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается смысл адиабатического приближения?
2. В чем заключается смысл одноэлектронного приближения?
3. Какие волновые функции берутся в качестве исходных в методе атомных орбит и какие в методе коллективизированных орбит?
4. Какие физические процессы в кристаллах нельзя описывать с помощью зонной теории?
5. Что такое эффективная масса носителей заряда?
6. Какие носители заряда есть в зонной теории?
7. Чему равен объем первой и второй зон Бриллюэна?
8. Чем различаются зонные структуры металлов, полупроводников и диэлектриков?
9. В чем заключается «локальность» уровней примесных атомов?
10. Какие примесные уровни существуют в полупроводниках?
11. Чем отличаются прямые переходы от непрямых?