



САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

ПРИОРИТЕТНЫЙ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ПРОЕКТ  
"ОБРАЗОВАНИЕ"



**Проект «Инновационная образовательная среда в классическом университете»**

Пилотный проект № 22 «Разработка и внедрение инновационной образовательной программы «Прикладные математика и физика»»

Физический факультет

II физическая лаборатория

**А.А.Заглубский, А.П.Чернова**

# **СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

Учебное пособие

Санкт Петербург

2007 г.

УДК 53.087.4, 538.91, 538.93

*Рецензент: проф. Карпов С.В.*

Печатается по решению методической комиссии физического факультета.

Рекомендовано ученым советом ФУНЦ.

### **Структура и электронные свойства твердых тел – СПб., 2007**

Изложены основные сведения, необходимые для начального ознакомления со строением и свойствами полупроводников, от структуры кристаллов до свойств электронного ансамбля.

Брошюра не претендует на полное доказательное изложение затронутых вопросов, а предназначена для повторения и практического использования материала, ранее изучавшегося в лекционных курсах. Содержит теоретический материал для подготовки к изучению таких фотоэлектронных эффектов как фотопроводимость, фотоэдс, фотоэластичность и оптические спектры поглощения в экситонной области.

Пособие предназначено для подготовки студентов III курса.

# СОДЕРЖАНИЕ

<b>5.1 ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ</b>	<b>5</b>
<b>5.2 СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ</b>	<b>10</b>
5.2.1 <i>Кристаллическая решетка</i>	10
5.2.1.1 <i>Примитивная элементарная ячейка</i>	11
5.2.1.2 <i>Ячейка Вигнера-Зейтца</i>	12
5.2.1.3 <i>Векторы и плоскости решетки. Индексы Вейса и Миллера.</i>	15
5.2.1.4 <i>Сингонии, решетки Браве, кристаллографические классы</i>	17
5.2.1.5 <i>Базис. Ячейки с базисом</i>	20
5.2.1.6 <i>Некоторые полезные примеры элементарных ячеек</i>	21
5.2.1.7 <i>Заключительные замечания</i>	23
5.2.2 <i>Обратное пространство, обратная решетка</i>	24
5.2.2.1 <i>Построение обратной решетки гранецентрированного куба</i>	26
5.2.2.2 <i>Заключение</i>	28
5.2.3 <i>Дифракция волн на кристаллической решетке</i>	28
5.2.3.1 <i>Излучения, используемые для дифракционных исследований</i>	29
5.2.3.2 <i>Дифракция волн</i>	29
5.2.3.3 <i>Условие Вульфа–Брэгга</i>	30
5.2.3.4 <i>Некоторые моменты, существенные для дальнейшего</i>	31
5.2.3.5 <i>Построение Эвальда</i>	33
5.2.3.6 <i>Зона Бриллюэна</i>	34
<b>5.3 НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ</b>	<b>37</b>
5.3.1 <i>Волновая функция</i>	37
5.3.2 <i>Система и подсистема</i>	39
5.3.3 <i>Стационарное состояние</i>	40
5.3.4 <i>Электронная и ионная подсистемы в кристалле</i>	40
<b>5.4 ОДНОЭЛЕКТРОННАЯ ЗОННАЯ МОДЕЛЬ ТВЕРДОГО ТЕЛА</b>	<b>42</b>
<i>Предположение 1</i>	42
<i>Предположение 2</i>	42
<i>Предположение 3</i>	44
<i>Предположение 4</i>	46

5.4.1	<i>Основные характеристики электронных состояний</i>	48
5.4.1.1	<i>Волновая функция</i>	50
5.4.1.2	<i>Разрешенные и запрещенные энергетические зоны</i>	52
5.4.1.3	<i>Закон дисперсии (зависимости <math>E</math> от <math>k</math>) близ краев энергетических зон</i>	54
5.4.1.4	<i>Приведенная зонная схема кристалла, зона Бриллюэна</i>	55
5.4.1.5	<i>Квантование разрешенных состояний, число состояний, плотность состояний</i>	60
5.4.1.6	<i>Импульс и скорость электрона. Эффективная масса</i>	62
5.4.1.7	<i>Распределение Ферми, энергия Ферми</i>	63
5.4.1.8	<i>Дырки, дырочные состояния</i>	67
5.4.2	<i>Металлы, полупроводники, диэлектрики</i>	68
<b>5.5</b>	<b>КОЛЕБАНИЯ В КРИСТАЛЛАХ, ФОНОНЫ</b>	<b>72</b>
5.5.1	<i>Теплоемкость диэлектриков, квантование колебаний</i>	72
5.5.2	<i>Фононы, нормальные колебания, законы дисперсии</i>	75
5.5.3	<i>Акустические и оптические фоновые ветви</i>	79
5.5.4	<i>Заключительные замечания</i>	82
<b>5.6</b>	<b>ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ</b>	<b>84</b>
5.6.1	<i>Собственные состояния. Законы дисперсии</i>	84
5.6.2	<i>Энергетическая диаграмма полупроводника</i>	88
5.6.3	<i>Дефекты кристалла. Локальные состояния</i>	90
5.6.3.1	<i>Дефекты в объеме</i>	90
5.6.3.2	<i>Поверхностные состояния</i>	97
5.6.4	<i>Заключительные замечания</i>	100
<b>5.7</b>	<b>СТАТИСТИКА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ</b>	<b>104</b>
5.7.1	<i>Статистика электронов в собственном полупроводнике</i>	106
5.7.1.1	<i>Концентрация носителей</i>	107
5.7.1.2	<i>Средние энергия, скорость и волновой вектор носителей</i>	108
5.7.1.3	<i>Положение уровня Ферми в собственном полупроводнике</i>	109
5.7.1.4	<i>Закон действующих масс</i>	110
5.7.1.5	<i>Эффективная масса плотности состояний</i>	111
5.7.2	<i>Статистика электронов в примесном полупроводнике</i>	111
5.7.2.1	<i>Концентрация зарядов на простых локальных центрах</i>	112
5.7.2.2	<i>Полупроводник с одним типом примеси</i>	113
5.7.2.3	<i>Частично компенсированные полупроводники.</i>	116
<b>ЛИТЕРАТУРА</b>		<b>119</b>

## 5.1 ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

**БАЗИС ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ КРИСТАЛЛА** – наполняющие ее атомы.

Ячейкой с базисом обычно называют ячейку, содержащую два или больше атома.

**БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК** – упорядоченность во взаимном расположении соседних атомов или молекул в веществе. Ближний порядок имеется и в кристаллах, и в аморфных телах, например, стеклах.

**ВАЛЕНТНЫЕ И ОСТОВНЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ** – электроны соответственно наружных и внутренних орбиталей. Первые ответственны за образование химической связи и энергия их взаимодействия с окружающими атомами велика. Это и приводит к расщеплению валентных состояний в кристалле и образованию энергетических зон. Остовные электроны имеют большую энергию связи в атоме, радиальная функция распределения их плотности спадает на расстояниях, малых по сравнению с межатомными. Поэтому энергия их взаимодействия с соседями пренебрежимо мала и можно считать, что конденсация никак не влияет на форму их орбиталей и энергии.

**ВЕКТОР ТРАНСЛЯЦИИ РЕШЕТКИ** или просто **ВЕКТОР РЕШЕТКИ** – любой вектор, соединяющий два узла решетки. Из них три минимальных вектора трансляции,  $\mathbf{a}_i$ , являются **основными векторами решетки**.

См. разд. 5.2.1.3 и формулу (5.2.1).

**ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ** – комплексная функция, описывающая состояние квантовомеханической системы. Квадрат модуля волновой функции равен вероятности (или плотности вероятности) того, что физические величины, задающие состояние системы, принимают определенные значения. Исторически название "**волновая функция**" возникло в связи с тем, что уравнение, определяющее эту функцию в конфигурационном представлении (уравнение Шрёдингера), имеет вид волнового уравнения.

**ВЫРОЖДЕННЫЙ ПОЛУПРОВОДНИК** – полупроводник, в котором уровень Ферми оказывается в области разрешенных состояний, в валентной или в с-зоне. В этом случае концентрация носителей практически перестает зависеть от внешних воздействий, он "вырождается" в металл. Вырождение возникает обычно при введении большого количества примесных атомов.

**ВЫРОЖДЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ** – существование два или более стационарных электронных состояний с одинаковыми значениями энергии.

**ДАЛЬНИЙ ПОРЯДОК** – упорядоченность во взаимном расположении произвольно удаленных друг от друга атомов. В аморфных веществах дальний порядок отсутствует, в кристаллах определяет наличие **трансляционной симметрии**.

**ЗАМКНУТАЯ СИСТЕМА** - изолированная система частиц, для которой невозможен обмен энергией с внешней средой.

**ЗАПРЕЩЕННАЯ ЗОНА** – область значений энергии, которыми не может обладать электрон в идеальном, бездефектном кристалле. В полупроводниках запрещенная зона разделяет валентную зону и зону проводимости. Шириной запрещенной зоны называется разность энергий между нижним уровнем (дном) зоны проводимости и верхним уровнем (потолком) валентной зоны.

**ЗОНА БРИЛЛЮЭНА** - ячейка Вигнера-Зейтца в обратном пространстве, пространстве квазиволновых векторов. Включает все разрешенные неэквивалентные величины волновых векторов. Для точек на поверхности зоны Бриллюэна выполняются условия дифракции, условия Вульфа-Брегга. См. разд. 5.2.3.

**ИНДЕКСЫ ВЕЙСА** и **ИНДЕКСЫ МИЛЛЕРА** – три целых числа, определяющие, в проекциях на оси, расположение в пространстве граней и атомных плоскостей кристалла (индексы Миллера), а также векторов кристалла (индексы Вейса) относительно кристаллографических осей. См. разд. 5.2.1.3.

**КООРДИНАЦИОННАЯ СФЕРА** – пространство, включающее все атомы, отстоящие от данного на определенные расстояния. Поскольку пространство дискретно, дискретны и длины **векторов решетки**. Поэтому их можно выписать в порядке возрастания. Атомы, находящиеся на одинаковом расстоянии от данного, составляют координационную сферу. Соответственно, первую, вторую и т.д.

**КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО** - число ближайших к данному атому соседей в атомной структуре кристалла или центров молекул, ближайших данной молекуле, в молекулярных кристаллах. Иными словами, это – число атомов (молекул) в первой **координационной сфере**.

Если центры этих ближайших соседей соединить друг с другом прямыми линиями, то получится многогранник (в частном случае плоская фигура), называемый координационным.

Координационное число может быть в пределах от 2-х (в полимерной цепочке) до 12-ти (в ГЦК-решетке). В кристаллах алмаза, Ge, Si оно равно 4-м.

**КВАЗИЧАСТИЦА** (элементарное возбуждение) – одно из основных понятий теории многих тел, в том числе – теории твердого тела.

Это особый долгоживущий многочастичный комплекс, который, в отличие от обычных частиц, составляющих систему, слабо взаимодействует со своим окружением (или это взаимодействие может быть сведено к эффективному полю). Поэтому *квазичастица* находится в определенном квантовом состоянии, со своей волновой функцией, энергией, импульсом (квазиимпульсом), спином и т.д. Он движется как целое подобно обычной частице, отсюда и термин "*квазичастица*". Она имеет состав, непрерывно обновляющийся при движении. Лишь в редких случаях этот состав м.б. фиксирован как у связанного состояния типа молекулы. Примеры квазичастиц в твердом теле: *электрон, дырка, полярон, поляритон, экситон*.

**КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ПЛОСКОСТЬ** – любая плоскость, построенная на паре *векторов решетки* кристалла, т.е. содержащая его узлы. Таких различных плоскостей можно провести практически произвольное количество, но принципиально важными оказываются плоскости, наиболее плотно заполненные узлами, плоскости, проведенные через пару *ОСНОВНЫХ ВЕКТОРОВ* решетки. См. разд. 5.2.1.3.

**ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА** – периодическая решётка в обратном пространстве, пространстве квазиволновых векторов. Элементарные векторы трансляции которой  $b_j$  связаны с основными векторами трансляции  $a_i$  исходной решётки Браве (прямой решётки) условиями:

$$a_i b_j = \begin{cases} 2\pi & \text{при } i = j \\ 0 & \text{при } i \neq j \end{cases} \quad \text{См. раздел 5.2.2.}$$

**ПОСТОЯННЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ** – см. *элементарные векторы трансляции*.

**ПРИМИТИВНАЯ РЕШЕТКА** – кристаллическая решетка с одним атомом в *элементарной ячейке*. См. рис. 5.2.1.

**СЕЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  $\sigma$**  (например, частицы с точечными дефектами в кристалле или с атомами, молекулами) – величина, характеризующая вероятность взаимодействия, вероятность перехода системы двух сталкивающихся частиц в определённое конечное состояние. Величиной сечения удобно описывать вероятность поглощения, рассеяния, захвата частиц и т.д.

Измеряется в единицах площади, обычно – в  $\text{см}^2$ . Иногда используют специальную единицу измерения сечения взаимодействия – Барн,  $1 \text{ Б} = 10^{-24} \text{ см}^2$ . В оптике чаще можно встретить **килобарн** или **мегабарн**:  $1 \text{ кБ} = 10^{-21} \text{ см}^2$ ,  $1 \text{ МБ} = 10^{-18} \text{ см}^2$ .

Если вероятность элементарного взаимодействия не зависит от концентрации частиц  $n$  (закон Бера), т.е. коэффициент затухания пропорционален концентрации, то величину  $K$  в законе затухания потока в пространстве  $I(x) = I(0) \cdot \exp(-Kx)$ , законе Бугера-Ламберта, удобнее записать как  $K = \sigma n$ . Здесь  $\sigma$  – коэффициент, имеющий размерность площади и численно характеризующий вероятность взаимодействия с единичным центром.

**СИНГОНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ** - подразделение кристаллов по симметрии формы их элементарной ячейки (элементарного параллелепипеда повторяемости), или, что то же самое, по точечной симметрии узлов кристаллической решётки. Сингония характеризуется определёнными соотношениями между длинами элементарных векторов  $a_i$  и углами между ними. Всего существует 7 сингоний, см табл. 5.2.1, стр. 18.

**СТАЦИОНАРНОЕ СОСТОЯНИЕ** (в квантовой механике) – состояние физической системы, в котором её энергия и средние значения всех характеризующих её физических величин, определены и остаются неизменны.

**ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЙ УГОЛ** – угол между 4-мя эквивалентными направлениями. Например, между связями С-Н в молекуле метана  $\text{CH}_4$  или между связями С-С в алмазе. Равен  $109,47^\circ$ .

**ТРАНСЛЯЦИОННАЯ СИММЕТРИЯ** - основное свойство симметрии кристалла, симметрия по отношению к смещению

**УПРУГОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ** – взаимодействие без потери энергии.

**ФОНОН** – квант колебаний решетки, один из видов **элементарных возбуждений**, см. разд. 5.5.



**ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В КРИСТАЛЛАХ** – набор параметров, характеризующих состояние электронов (импульс, энергия, эффективная масса) в *одноэлектронном приближении*.

Каждое состояние квантовомеханической системы описывается своей волновой функцией и характеризуется полной энергией. Для такой большой системы как кристалл в волновую функцию должны входить параметры (координаты и импульс) всех электронов, так что изменение параметров одного из них приводит к изменению полной волновой функции, в том числе – параметров остальных электронов. Но обычно это изменение оказывается небольшим, так что можно усреднить взаимодействие электронов с окружающими и пренебречь изменением этого взаимодействия при возбуждении кристалла.

В этом случае допустимо *одноэлектронное приближение*, в котором возможные *состояния электронов рассматриваются как стационарные, характеризующиеся своими волновыми функциями*, не зависящими от степени возбуждения кристалла. А полная электронная энергия кристалла – сумма энергий всех занятых *электронных состояний*.

**ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ЯЧЕЙКА** – воображаемый минимальный объем кристалла, параллельные переносы (трансляции) которого в трёх измерениях позволяют построить трёхмерную кристаллическую решетку.

Элементарная ячейка обычно выбирается в форме либо параллелограмма, либо ячейки Вигнера-Зейтца, см. разд. 5.2.1.2.

Элементарная ячейка содержит атом или группу атомов, образующих кристалл. Реальное наполнение ячейки является ее базисом.

**ЭЛЕМЕНТАРНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ**, см. *квазичастица*.

**ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ВЕКТОРЫ ТРАНСЛЯЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ** – три некопланарных наименьших по величине вектора трансляций, приводящих к совпадению решетки с прежней, не транслированной. **Шаги периодичности решетки**. См. разд. 5.2.1.3.

**ЯЧЕЙКА ВИГНЕРА-ЗЕЙТЦА** – *элементарная ячейка* прямой или обратной решетки, ограниченная плоскостями, перпендикулярными к центрам отрезков, соединяющих данный узел решетки с соседними, см. рис. 5.2.3, 5.2.4, стр. 12, 13.

Ячейка Вигнера-Зейтца в обратной решетке – зона Бриллюэна.

## 5.2 СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

### 5.2.1 Кристаллическая решетка

Твердые тела могут состоять из частиц (атомов или молекул), "плохо" или "хорошо" упорядоченных в пространстве. Первые называются аморфными, вторые – кристаллическими. Ни в тех, ни в других атомы или молекулы не могут быть расположены относительно соседей уж совсем произвольным образом. Химическая связь между ними часто накладывает довольно жесткие ограничения на этот произвол. Например, в плавленом (аморфном) кварце ( $\text{SiO}_2$ ) у большинства ионов Si ближайшие 4 иона кислорода расположены *почти* так же, как и в кристаллическом. Но неточности в расположении и наличие исключений, возможно – редких, приводит к тому, что взаимное расположение тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , отстоящих друг от друга на несколько межатомных расстояний, оказывается произвольным и по ориентации в пространстве, и по расстоянию между ионами Si. В кристалле же они все ориентированы одинаково, так что положения всех атомов строго определены и вычисляемы. Поэтому говорят, что аморфные вещества – те, у которых нет **ДАЛЬНОГО ПОРЯДКА**<sup>1</sup>. **БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК** при этом может быть.

В кристаллах есть и ближний, и дальний порядок. Это существенно упрощает рассмотрение всевозможных взаимодействий, да и сами *взаимодействия регулярны* (например, электронов с ионами), т.е. их характер воспроизводится от точки к точке в пространстве, что приводит к специфическим свойствам кристаллов. В частности, в них облегчен перенос заряда и потому электронные устройства делаются обычно на кристаллах.

Свойства кристаллов столь же существенно зависят от закона расположения<sup>2</sup> атомов в пространстве сколь и от атомного состава. Классический пример – алмаз и графит. Оба состоят только из атомов углерода, но на этом, пожалуй, их сходство и кончается. Все остальные свойства существенно различны. Поэтому необходимо рассмотреть возможные законы упорядочивания атомов в пространстве. Сначала – на примере "пустой" решетки и уж потом наполним ее атомами.

---

<sup>1</sup> Прописными буквами будут выделены вводимые новые термины.

<sup>2</sup> Изменение структуры кристалла (фазовый переход) в той или иной мере связан с изменениями в характере химической связи. Приводимый пример с алмазом и графитом – яркое тому подтверждение.

### 5.2.1.1 Прimitivesкая элементарная ячейка

Мысленно построим в пространстве *бесконечную решетку точек*, расположенных строго периодически, с шагами по осям  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$ . В дальнейшем такие решетки будем называть **ПРИМИТИВНЫМИ РЕШЕТКАМИ**, точки, составляющие решетку, – **УЗЛАМИ РЕШЕТКИ**, пространство между ними – **МЕЖДУУЗЛИЯМИ**, векторы  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  – **ВЕКТОРАМИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ТРАНСЛЯЦИЙ**, а их модули – **ПОСТОЯННЫМИ РЕШЕТКИ** (трансляционными постоянными).

Размеры векторов  $\mathbf{a}_i$  и их ориентация могут быть выбраны произвольно, лишь бы векторы не оказались компланарны. Для полноты описания нужно задать и углы между ними. Обычно углы обозначают  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , причем считают, что  $\alpha$  расположен напротив вектора  $\mathbf{a}_1$ ,  $\beta$  – напротив  $\mathbf{a}_2$ ,  $\gamma$  – напротив  $\mathbf{a}_3$ .

На рис. 5.2.1 изображена такая "пустая" решетка. Для простоты изображения все углы выбраны равными  $90^\circ$ . Здесь же выделен элемент пространства, приходящийся на один узел и называемый **ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКОЙ** кристалла. Он может быть построен как параллелепипед на векторах  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$ .

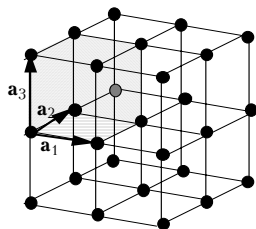


Рис. 5.2.1. Элементарные векторы трансляции и элементарная ячейка кристалла.

Обычно все-таки приходится не строить решетку на заданных векторах  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$ , а решать обратную задачу – для заданной решетки найти элементарные векторы и построить элементарную ячейку. Легко видеть, что выбор их неоднозначен.

Это иллюстрирует, на примере двумерного кристалла, рис. 5.2.2, где представлены четыре возможных "правильных" способа задания векторов и ячеек, а также два "совсем неправильных". Принципиальной разницы между способами 1-4 выбора векторов элементарных трансляций и элементарных ячеек нет. Способы 5 и 6

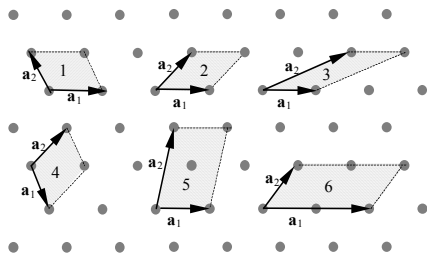


Рис. 5.2.2. Двумерная кристаллическая решетка.

неверны, так как эти ячейки содержат по два узла, т.е. они не являются элементарными.

Площади четырех первых ячеек одинаковы и равны площади, приходящейся на один узел. Форма их такова, что, смещая ячейки последовательно на выбранные векторы элементарных трансляций  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{a}_2$ , можно заполнить *всю плоскость* без пробелов. Поэтому любая из них может быть выбрана как элементарная. Однако предпочтительнее оказывается первая, у которой длины векторов  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  минимальны, т.е. соответствующие оси наиболее плотно заполнены узлами и в реальном кристалле именно в этих направлениях наиболее сильны межатомные взаимодействия.

*В трехмерном пространстве последовательная трансляция ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК на ВЕКТОРЫ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ТРАНСЛЯЦИЙ позволит заполнить без пробелов все пространство, занимаемое решеткой.*

### 5.2.1.2 Ячейка Вигнера-Зейтца

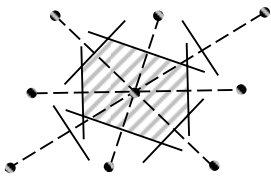


Рис. 5.2.3 Ячейка Вигнера–Зейтца в двумерном кристалле – площадь, ограниченная перпендикулярами, проведенными к центрам отрезков, соединяющих ближайшие узлы.

Можно задать более однозначный способ построения **ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ**. Ведь главных требований к ее построению всего два – чтобы объем был равен объему, приходящемуся на один узел решетки и чтобы, будучи составлены вместе, эти ячейки заняли все пространство. У структуры на рис. 5.2.3 штриховые линии указывают направления к ближайшим узлам и расстояния до них. Строить на них элементарную ячейку удобно, если мы описываем пространственную структуру кристалла. Если же нас интересуют особенности химической связи или потенциальный рельеф, удобнее рассматривать объем пространства, ближайший к узлу, т.е. ограничить элементарную ячейку плоскостями, проведенными перпендикулярно прямым, соединяющим ближайшие узлы, на середине расстояния между ними. Получим некую фигуру, называемую **ЯЧЕЙКОЙ ВИГНЕРА–ЗЕЙТЦА**. Она полностью отражает симметрию пространства близ узла решетки.

Для примера трехмерной **ЯЧЕЙКИ ВИГНЕРА–ЗЕЙТЦА** на рис. 5.2.4 изображена элементарная ячейка одной из распространенных кристал-

лических структур, называемой *объемоцентрированной кубической* (ОЦК). Эту структуру можно представить себе как пару кубических подрешеток с ребрами длиной  $c$ , вставленных одна в другую так, что узлы одной находятся в центрах ячеек другой подрешетки.

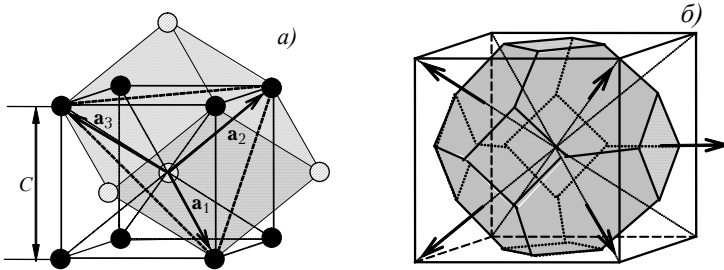


Рис. 5.2.4. Прimitives элементарные ячейки объемоцентрированного кубического кристалла. Светлыми кружками изображены узлы в центрах изображенной и трех соседних ячеек.

$a$  – параллелепипед (ромбоэдр), на векторах

$$|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = |\mathbf{a}_3| = c\sqrt{3}/2, \text{ с углами } \alpha = \beta = \gamma = 109,47^\circ,$$

$b$  – ячейка Вигнера-Зейтца.

Она может быть изображена разными способами. Если выбрать элементарную ячейку в форме куба, то в ней должны находиться два узла, такая ячейка не примитивна. Но можно выбрать элементарную ячейку и так, чтобы она содержала один узел. Следуя правилам построения примитивных элементарных ячеек с узлами в вершинах параллелепипеда, мы получим в лучшем случае ромбоэдр.

Это станет видно, если построение начать с изображения объемоцентрированного куба. Из центрального узла проведем три вектора к вершинам, находящимся на одинаковых расстояниях друг от друга, разделенным диагоналями граней куба. Построенный на них параллелепипед является ромбоэдром. Его ребра, векторы элементарных трансляций полученной решетки, все равны  $a_i = c\sqrt{3}/2$ , а углы между ними  $\alpha = \beta = \gamma = 109,47^\circ$ <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Такой угол называется *тетраэдрическим*. Он встречается во всех структурах с четырьмя идентичными валентными связями. Типичный пример –  $\text{CH}_4$ .

При таких углах кристалл в целом упаковывается в структуру, имеющую более высокую симметрию<sup>1</sup>, чем примитивный ромбоэдр. В частности, кристалл имеет три оси 4-го порядка, которых нет у ромбоэдра. Это видно на рис. 5.2.4а, сравните объемцентрированный куб и ромбоэдр.

**ЯЧЕЙКА ВИГНЕРА-ЗЕЙТЦА**, рис. 5.2.4б, содержит, как и ромбоэдр, один атом. Но она ограничена плоскостями, перпендикулярными к центрам отрезков, соединяющих центральный узел изображенной ОЦК-ячейки с его ближайшими соседями. Таких соседей 8 в первой **КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ** (в вершинах изображенного куба) и 6 во второй (в центрах соседних кубов). Получившаяся фигура, поверхность которой состоит из 6-ти квадратов и 8-ми правильных шестиугольников (все ребра равны  $c/2\sqrt{2}$ ), имеет все элементы симметрии решетки. Оси симметрии 3-го и 4-го порядков, проходящие через центры шестиугольников и квадратов соответственно, показаны стрелками.

Объем ячейки равен  $c^3/2$ . Расстояния между параллельными шестиугольными гранями равно половине пространственной диагонали исходного куба, т.е. равно  $|a_i|$ , так что смещениями этой ячейки на те же элементарные векторы трансляции мы заполним все пространство.

Итак, **ПРИМИТИВНАЯ ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ЯЧЕЙКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ** – элементарная ячейка, содержащая один атом. Из соображений удобства она выбирается либо в форме параллелепипеда, либо в форме ячейки Вигнера-Зейтца.

Так или иначе, но, построив одну элементарную ячейку, мы в любом случае получаем представление обо всем кристалле. Просто надо бесконечное число раз приставить к нарисованной ячейке другие, точно такие же.

---

<sup>1</sup> Операциями симметрии называются любые преобразования координат, приводящие к совпадению преобразованной структуры с исходной. Это – повороты, зеркальное отражение (изменение знака одной из координат), инверсия (изменение знака всех координат) и так далее. Трансляционной симметрией обладают только кристаллы и их одно- и двумерные аналоги, полимеры, поверхностные структуры. Понятия "высокая" или "низкая" симметрия качественны. Более высокой обычно считают симметрию с большим числом элементов симметрии и наличием осей более высокого порядка.

### 5.2.1.3 Векторы и плоскости решетки. Индексы Вейса и Миллера.

Из **ВЕКТОРОВ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ТРАНСЛЯЦИЙ** можно составить произвольный вектор:

$$\mathbf{T} = n \cdot \mathbf{a}_1 + m \cdot \mathbf{a}_2 + l \cdot \mathbf{a}_3, \quad (5.2.1)$$

где  $n, m, l$  – целые числа. Такие (и только такие) векторы мы будем называть **ВЕКТОРАМИ ТРАНСЛЯЦИИ РЕШЕТКИ** или просто **ВЕКТОРАМИ РЕШЕТКИ**.

Очевидно, что, сместив любой узел на вектор решетки (5.2.1), мы попадем в такой же узел. Кроме того, подобрав соответствующий вектор из набора (5.2.1), мы можем сместиться из *любого* узла в *любой* другой. Эта периодическая воспроизводимость структуры при смещении в пространстве, т.е. **ТРАНСЛЯЦИОННАЯ СИММЕТРИЯ**, – *основное свойство симметрии кристалла*.

Наконец, третий существенный момент: смещение всей решетки как целого на любой вектор (5.2.1) ничего не изменит. Решетка бесконечна, все узлы идентичны и все они в смещенной решетке точно совпадут с узлами исходной. Важно бывает лишь обозначить направление смещения, если мы рассматриваем ориентацию кристалла или направление движения частицы в нем. Поэтому не имеет смысла различать кратные векторы.

Отсюда – естественный способ задания векторов решетки величинами коэффициентов в (5.2.1), причем минимальными из возможных, не кратными. Для указания вектора принято записывать только значения этих коэффициентов, помещая их в квадратные скобки. Например,  $[1,2,3]$  может обозначать вектор, равный сумме:  $\mathbf{a}_1 + 2 \cdot \mathbf{a}_2 + 3 \cdot \mathbf{a}_3$ . В общем случае вектор  $[n, m, l]$  равен  $\mathbf{T}_{nml} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 + l\mathbf{a}_3$ . Индексы  $n, m, l$  называются **ИНДЕКСЫ ВЕЙСА**. Они помещаются в прямые скобки и относятся именно к вектору решетки. Запятые между индексами не ставятся, так что используемые индексы Вейса имеют вид:  $[nml]$ .

Заметим, что чем меньше величины индексов, тем короче соответствующие векторы, т.е. тем плотнее заданное направление заполнено узлами. Такие направления "хорошо определены". Минимальные индексы –  $[100]$ ,  $[010]$  и  $[001]$ . Они означают направления  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  и  $\mathbf{a}_3$  соответственно, т.е. направления к *ближайшим соседям*. А в направлении  $[523]$  вектор равен  $\mathbf{d} = 5 \cdot \mathbf{a}_1 + 2 \cdot \mathbf{a}_2 + 3 \cdot \mathbf{a}_3$  и расстояние между ближайшими узлами (в кубической решетке) в 6,2 раза больше, чем между ближай-

шими соседями. Поэтому *основными осями* (или просто *осями кристалла*) называют именно оси с минимальными индексами.

Вследствие наличия трансляционной симметрии в кристалле имеется бесконечное множество одинаковых векторов или параллельных осей. Поэтому в двух непараллельных направлениях всегда можно выбрать пары пересекающихся осей. Построенные на них плоскости (также бесконечное множество, причем все параллельны либо совпадают) будем называть **КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИМИ ПЛОСКОСТЯМИ**.

Плоскости, построенные на парах основных кристаллографических осей (векторов  $\mathbf{a}_i$ ), будем называть **ОСНОВНЫМИ ПЛОСКОСТЯМИ**. На рис. 5.2.1 они тонированы.

Для обозначения плоскостей указывают **ИНДЕКСЫ МИЛЛЕРА**. Они выбираются следующим образом. Зададим начало координат на узле решетки и из семейства интересующих нас параллельных плоскостей выберем ближайшую к нему. Определим (в единицах постоянных решетки) координаты точек пересечения осей  $[100]$ ,  $[010]$  и  $[001]$  этой плоскостью. Пусть это будут (не обязательно целочисленные)  $n_i$ . Затем возьмем обратные им величины:  $1/n_1$ ,  $1/n_2$  и  $1/n_3$  и домножим их на произвольное число  $g$ , так, чтобы получить целые числа. Естественно, минимальные из возможных. Набор целочисленных значений  $(g/n_1, g/n_2, g/n_3)$  и есть **ИНДЕКСЫ МИЛЛЕРА**. Они пишутся в круглых скобках и обозначают именно плоскости решетки.

Такое определение способа обозначения плоскостей кажется поначалу слишком сложным и непонятным, но его логику и красоту Вы поймете, когда прочтете про **ОБРАТНУЮ РЕШЕТКУ**.

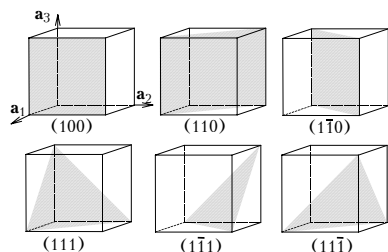


Рис. 5.2.5. Некоторые из основных плоскостей кубического кристалла и их индексы Миллера.

Если плоскость параллельна какой-либо оси (т.е. "пересекает ее на бесконечности"), то соответствующий индекс равен нулю.

В тех случаях, когда плоскость пересекает отрицательную полуось, знак "-" ставят над соответствующим индексом, см. рис. 5.2.5.



Плоскости (100), (010) и (001) – основные плоскости кристалла, это плоскости  $\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3$ ,  $\mathbf{a}_1\mathbf{a}_3$  и  $\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2$ . Они наиболее густо заполнены узлами. Соответственно, расстояния между двумя ближайшими параллельными плоскостями в этих наборах – максимальные из возможных в данном кристалле.

Действительно, если в кристалле объемом  $V$  имеется  $N$  атомов, то на каждый атом приходится объем  $v = V/N = d \cdot S$ , где  $S$  – площадь, приходящаяся на один атом в выбранной плоскости, а  $d$  – расстояние до ближайшей идентичной плоскости. Отсюда легко видеть, что чем меньше величины индексов Миллера, тем плотнее плоскость занята атомами и тем больше расстояния между плоскостями. Для кубического кристалла Вы легко проверите это элементарным расчетом, а для произвольного кристалла – лучше сначала прочесть про **ОБРАТНУЮ РЕШЕТКУ**.

#### **5.2.1.4 Сингонии, решетки Браве, кристаллографические классы**

Всевозможные операции преобразования координат пространственной структуры, которые приводят к ее совпадению с исходной, называются *операциями симметрии*. Не вдаваясь в подробный анализ возможных типов симметрии кристаллов (с ними можно ознакомиться по специальным монографиям или по учебникам [1, 2, 3]) и связанных с ними особенностей колебательных спектров и электронных состояний, отметим главное, – что по симметрии все кристаллические структуры можно разделить на *конечное* количество типов. Тем более что *условие периодичности (наличие трансляционной симметрии) накладывает довольно жесткие ограничения на возможные типы симметрии*. Например, легко показать, что ни в какой из плоскостей кристалла атомы не могут быть расположены в вершинах равносторонних пяти-, семиугольников и т.д., так что осей вращения пятого, седьмого и более высоких порядков в кристалле быть не может. Могут быть только 2-го, 3-го, 4-го и 6-го. Анализ возможных типов симметрии в расположении узлов и атомов кристалла позволяет выделить во всем многообразии возможных форм **7 СИНГОНИЙ** (Кристаллографических систем), **14 РЕШЕТОК БРАВЕ**, **32 КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ КЛАССА** и **230 КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ГРУПП** (группы Федорова). Поясним, что это такое.

При некоторых соотношениях между длинами **ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВЕКТОРОВ ТРАНСЛЯЦИИ** и углов между ними в **ПРИМИТИВНОЙ РЕШЕТКЕ** могут возникать дополнительные элементы симметрии, в первую очередь – оси вращения, плоскости отражения и их комбинации. Например, в

**ТРИКЛИННОЙ** системе, в которой все векторы имеют разную длину и все углы различны, кроме трансляционной симметрии имеется только одна операция симметрии, – инверсия, изменение знака всех трех координат. В **КУБИЧЕСКОЙ** – три оси вращения 4-го порядка, четыре оси 3-го порядка, плоскости отражения... Всего в примитивных решетках могут быть выделены 7 различных **КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ СИСТЕМ**, различающихся набором операций симметрии. Они называются **СИНГОНИЯМИ**. Самой низкой симметрией обладают кристаллы **ТРИКЛИННОЙ СИНГОНИИ**, наиболее высокой – **ГЕКСАГОНАЛЬНЫЕ** и **КУБИЧЕСКИЕ**.

Таблица 5.2.1. Кристаллографические сингонии.

Кристаллографическая система (сингония)	Число ячеек в системе	Символ ячейки	Соотношения параметров элементарной ячейки
Триклинная	1	$P$	$a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Моноклинная	2	$P, C$	$a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ромбическая	4	$P, C, I, F$	$a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагональная	2	$P, I$	$a_1 = a_2 \neq a_3, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Кубическая	3	$P, I, F$	$a_1 = a_2 = a_3, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тригональная (ромбоэдрическая)	1	$R$	$a_1 = a_2 = a_3, \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Гексагональная	1	$P$	$a_1 = a_2 \neq a_3, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

На втором этапе рассмотрения можно заметить, что при некоторых частных соотношениях между величинами векторов и углов в *примитивных решетках* могут быть выделены элементы пространства с более высокой симметрией, чем исходная элементарная ячейка, если объединить два или четыре узла. На рис. 5.2.4 приведен один из примеров – кристаллическая структура, составленная из примитивных ячеек с  $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = |\mathbf{a}_3|$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 109,47^\circ$  (один из возможных **РОМБОЭДРОВ**), обладает всеми элементами симметрии куба и даже некоторыми дополнительными<sup>1</sup>. Возникает новый тип симметрии – *симметрия объемно-центрированного куба*. В этом случае разумно отказаться от начальной

<sup>1</sup> Например, винтовая ось, проходящая через центры соседних параллельных ребер куба. Смещение вдоль этой оси на  $c/2$  с одновременным поворотом на  $90^\circ$  совмещает кристалл с исходным.

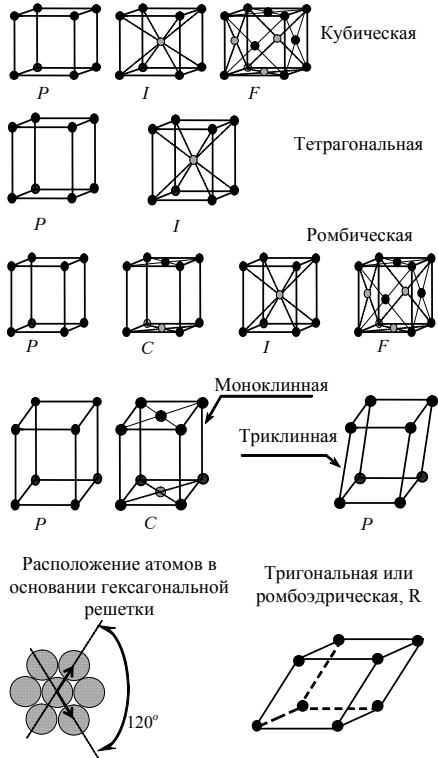
идеи построения элементарных ячеек, включающих только один узел и изображать элементарную ячейку такой структуры как **ОБЪЕМОЦЕНТРИРОВАННЫЙ** (в отличие от примитивного) **КУБ**.

Рис. 5.2.6. Трехмерные решетки Браве.

Изображены 5 сингоний. Соотношения углов и сторон см. в таблице 5.2.1.

Гексагональная состоит из параллельных плотноупакованных слоев, расположенных друг над другом без смещения.

У каждой структуры написано название сингонии, к которой она относится и обозначение типа: примитивная (P), объемноцентрированная (I), гранецентрированная (F), с центрированными основаниями (C).



Если в ромбоэдре  $\alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$ , то возникает симметрия **ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННОГО КУБА**. Его элементарная ячейка содержит 4 узла. Всего возможны 7 различных частных случаев, в которых возникают элементы более высокой симметрии и которые по этой причине должны быть представлены особо. В 5-ти случаях – ячейками, содержащими по 2 узла и в 2-х случаях – по 4 узла, см. рис. 5.2.6 и таблицу 5.2.1.

Всего получается 14 типов *примитивных ячеек*, приводящих к структурам различной симметрии, – 14 **РЕШЕТОК БРАВЕ**. Их изображают и обозначают как ячейки соответствующих сингоний, подразделяя

на примитивные ( $P$ ), объемцентрированные ( $I$ ), гранецентрированные ( $F$ ), или с центрированными основаниями ( $C$ ). В обозначениях выделена также ромбоэдрическая ячейка ( $R$ ), хоть она также содержит один атом.

Далее, с учетом возможного реального наполнения решеток атомами (см. следующий раздел) можно детализировать структуры на наличие различных элементов симметрии. Отсюда получаются **КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ КЛАССЫ** (32 класса) и **ГРУППЫ ФЕДОРОВА**.

Подробнее со структурой кристаллов можно ознакомиться по уже упомянутым учебникам.

### 5.2.1.5 *Базис. Ячейки с базисом*

Теперь нужно наполнить наши "пустые" решетки реальным содержанием. В простейшем случае мы имеем дело с однокомпонентным атомным веществом. Все атомы одинаковы и каждая ячейка содержит один атом. Такие решетки не отличаются от изображенных выше. Просто теперь каждый узел является центром атома. Его реальные химические свойства и размер определяют тип решетки и размер ячейки. Полностью охарактеризовать такой кристалл можно, указав параметры ячейки и тип атома.

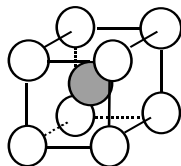


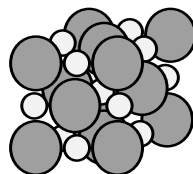
Рис. 5.2.7. Кристаллическая структура  $CsCl$  – простая кубическая ячейка, базис которой состоит из атома  $Cs$  с координатами  $0;0;0$  и атома  $Cl$  с координатами  $1/2;1/2;1/2$ . Элементарная ячейка содержит одну "молекулу"  $CsCl$ .

Если же кристалл содержит разные атомы, то это означает, что в каждый узел мы должны поместить не один атом, а тот комплект, который определен химическим составом вещества. Про каждый атом мы должны указать не только его "имя", но и координаты в ячейке. Все это вместе составляет **БАЗИС ЯЧЕЙКИ**. За начало координат и за одну из вершин такой элементарной ячейки можно выбрать либо какой-то один из атомов базиса, либо просто произвольную точку между ними.

В ячейке  $CsCl$  (рис. (5.2.7) два *различных* атома. Один из них мы поместим в вершину куба, второй окажется в центре. Получилась, в отличие от примитивной, **ЯЧЕЙКА С БАЗИСОМ**, в данном случае – обладающая симметрией объемцентрированного куба (ОЦК).

В базисе NaCl (рис. 5.2.8) тоже два атома, но расположены они несколько иначе. Характер связей в обоих кристаллах одинаков, ионный. Силы притяжения – кулоновские. Различие структур определяется соотношениями ионных радиусов:  $\text{Cl}^- - 0.182$ ;  $\text{Cs}^+ - 0.186$ ;  $\text{Na}^+ - 0.092$  нм. Энергетически выгодной оказывается наиболее плотная упаковка, она достигается в первом случае – при *восьми* ближайших соседях, во втором – при *шести*. Маленькие ионы  $\text{Na}^+$  помещаются между почти плотно уложенными ионами  $\text{Cl}^-$ .

Рис. 5.2.8. Кристаллическая структура NaCl – гранецентрированная кубическая (ГЦК) ячейка. Базис состоит из атома Cl с координатами  $0;0;0$  и атома Na с координатами  $1/2;0;0$ . Элементарная ячейка содержит 8 атомов, 4 "молекулы" NaCl.



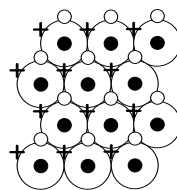
Число ближайших соседей называется **КООРДИНАЦИОННЫМ ЧИСЛОМ**.

### 5.2.1.6 Некоторые полезные примеры элементарных ячеек

Плотнупакованные структуры – те, строение которых может быть наглядно продемонстрировано на примере плотно уложенной кучки равных шаров. Таких структур, как было сказано, две. Они различаются положением третьего слоя. Первый слой, см. рис. 5.2.6, 5.2.9, – плотно уложенные шары, с расстоянием между центрами – два радиуса (слой *A*, большие белые кружки).

Рис. 5.2.9. Плотнупакованные слои твердых шаров.

Слой, изображенный большими белыми кружками, назовем *A*, белыми маленькими – *B*, крестиками – *C*. В каждом из них шары упакованы плотно и каждый слой плотно лежит на предыдущем. Так могут быть сложены ядра в пирамиде.



Второй слой положим, для определенности, как слой *B*. Он будет упакован так же, как слой *A*, и каждый шар ляжет в ямку между тремя шарами слоя *A*. Если третий слой окажется снова над *A* (черные кружки), получим гексагональную плотноупакованную (ГПУ) решетку, рис. 5.2.10, с чередованием слоев *ABABAB...* Если же он ляжет как слой *C* – кубическую гранецентрированную. При этом период чередования слоев

равен трем:  $ABCABCABC\dots$ . Плоскость плотной упаковки – (111), см. рис. 5.2.10.

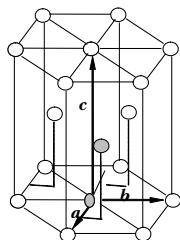


Рис. 5.2.10. Гексагональная плотноупакованная структура. Базис гексагональной решетки состоит из двух одинаковых атомов (тонированы).

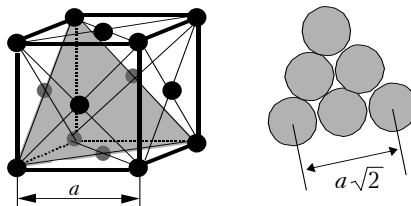


Рис. 5.2.11. Гранецентрированная кубическая структура. Базис кубической решетки состоит из четырех одинаковых атомов (в какой-либо вершине и в центрах трех прилежащих к ней граней). Показаны элементарная ячейка и расположение атомов в плоскости (111).

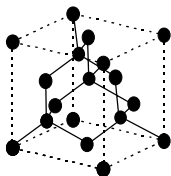


Рис. 5.2.12. Структура алмаза. Координационное число равно четырем, тогда как в ГЦК-решетке – 12

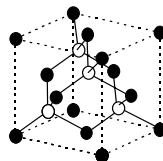


Рис. 5.2.13. Структура цинковой обманки (сульфид цинка) – то же, что и структура алмаза, но базис кубической гранецентрированной решетки состоит из двух разных атомов, в данном случае – Zn и S.

Алмаз, германий, кремний имеют одинаковые решетки, которые называются "решетками алмаза", – две идентичные ГЦК-решетки (рис. 5.2.11) совмещенные так, что одна сдвинута относительно другой на четверть пространственной диагонали. Или иначе – это ГЦК-структура с базисом из двух атомов, в точках  $000$  и  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ , рис. 5.2.12.

Каждый атом имеет 4 тетраэдрически координированных ближайших соседа, углы между валентными связями равны  $109,47^\circ$  (тетраэдрический угол).

Представим теперь структуру, которая по-прежнему составлена из двух ГЦК-решеток, как и алмаз, но эти две решетки состоят из разных атомов, рис. 5.2.13. Получили "структуру цинковой обманки", ZnS. Подобную решетку имеют многие бинарные соединения. Но при наличии разных атомов в подрешетках (в отличие от алмаза, Ge, Si) возможно и несколько иное взаимное расположение атомов Zn и S в слоях, показанное на рис. рис. 5.2.14.

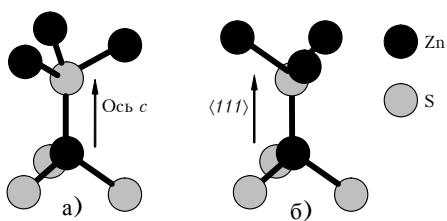


Рис. 5.2.14. Взаиморасположение атомов в вюрците (а) и в цинковой обманке (б).

### 5.2.1.7 Заключительные замечания

Из всего сказанного про пространственное строение кристалла надо выделить два основных момента:

1. Занятое кристаллом **пространство дискретно**.

2. **Пространство периодически**. Главное, что хоть в кристалле потенциал в пространстве между атомами и не постоянен, но его ход воспроизводится от ячейки к ячейке.

**Во-первых**, отсюда вытекают все дифракционные эффекты взаимодействия кристаллов с волнами, – фотонами рентгеновской области длин волн, электронами, нейтронами и т.д.

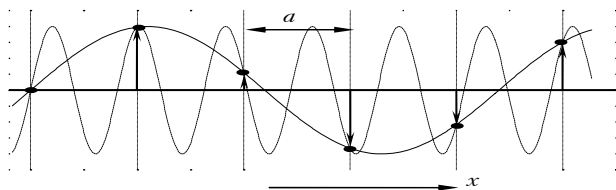


Рис. 5.2.15. Смещения узлов одномерной решетки при прохождении волн поперечной деформации с волновыми векторами  $k_1 = \pi/2, 2a$  и  $k_2 = k_1 + 2\pi/a$  ( $\lambda_1 = 4,4a$ ,  $\lambda_2 \cong 0,815a$ ). Смещения узлов одинаковы, различается только закон модуляции волны в междуузлиях.

**Во-вторых**, возникают специфические свойства волн возбуждения в кристаллах. Например, волна деформации (*фонон*). Любое выражение для нее оказывается избыточно в том смысле, что оно описывает закон смещения *всех точек пространства*, в то время как физический смысл имеет только смещение атомов, узлов решетки. Поэтому оказываются физически неразличимыми выражения, описывающие фононные волны разной длины, но дающие для узлов одинаковый закон смещения, см. рис. 5.2.15.

И, наконец, **в-третьих**, периодичность кристалла и идентичность всех составляющих его ячеек позволит нам предположить, что в некоторой *далекой* от рассматриваемого центра точке кристалла все эффекты происходят точно так же, как и в исходной. Мы этим воспользуемся при выборе граничных условий, накладываемых на стационарные состояния электронов в кристаллах.

## 5.2.2 Обратное пространство, обратная решетка

Для описания законов взаимодействия волн с кристаллическим полем *удобно ввести понятие и определение ОБРАТНОЙ РЕШЕТКИ*.

Построим на элементарных векторах *прямой решетки*  $\mathbf{a}_i$  элементарные векторы *обратной решетки*  $\mathbf{b}_i$  следующим образом:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]}{(\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3])}; \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{[\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1]}{(\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3])}; \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{[\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2]}{(\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3])}. \quad (5.2.2)$$

В числителе выражений (5.2.2) – векторные произведения двух основных векторов прямой решетки. Величины этих произведений равны площадям соответствующих граней элементарной ячейки, а направления перпендикулярны к этим граням. В знаменателе – векторно-скалярное произведение всех трех векторов, т.е. объем элементарной ячейки  $\Omega$ . Таким образом, *размерность*  $\mathbf{b}_i$  – обратная длина. Они перпендикулярны основным кристаллографическим плоскостям. Их величина равна  $2\pi/d$ , где  $d$  – расстояние между этими плоскостями. Коэффициент  $2\pi$  введен просто для удобства, чтобы реже его писать в дальнейшем.

Если мы имеем кристалл со взаимно перпендикулярными осями,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , то направления векторов прямой и обратной решеток совпадают, иначе – нет. Но в любом случае вектор  $\mathbf{b}_i$  перпендикулярен век-



торам  $\mathbf{a}_{k \neq i}$ , т.е. для скалярных произведений векторов прямой и обратной решеток выполняются соотношения:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 \mathbf{b}_1 &= 2\pi, & \mathbf{a}_1 \mathbf{b}_2 &= \mathbf{a}_1 \mathbf{b}_3 = 0, \\ \mathbf{a}_2 \mathbf{b}_2 &= 2\pi, & \mathbf{a}_2 \mathbf{b}_1 &= \mathbf{a}_2 \mathbf{b}_3 = 0, \\ \mathbf{a}_3 \mathbf{b}_3 &= 2\pi, & \mathbf{a}_3 \mathbf{b}_1 &= \mathbf{a}_3 \mathbf{b}_2 = 0. \end{aligned} \quad (5.2.3)$$

На векторах  $\mathbf{b}_i$  в *обратном пространстве* можно построить решетку так же, как строили решетку кристалла в прямом пространстве. Получится *обратная решетка*, в которой так же, как и в прямой, можно определить *векторы трансляции*:

$$\mathbf{G} = g_1 \mathbf{b}_1 + g_2 \mathbf{b}_2 + g_3 \mathbf{b}_3 \quad (g_i - \text{целые числа}), \quad (5.2.4)$$

кристаллографические плоскости и т.д. При этом всегда справедливо:

1. Произведение любых векторов прямой и обратной решеток кратно  $2\pi$ :

$$\mathbf{G}\mathbf{T} = 2\pi m \quad (m = g_1 n_1 + g_2 n_2 + g_3 n_3, \text{ целое число}), \quad (5.2.5)$$

так что 
$$\exp[ i\mathbf{G}\mathbf{T} ] = \exp[ i \cdot 2\pi m ] = 1 !!! \quad (5.2.6)$$

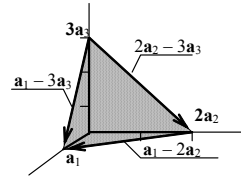
2. Вектор обратной решетки с индексами  $g_1, g_2, g_3$  перпендикулярен плоскостям прямой решетки с теми же индексами Миллера.

Действительно, плоскость, отсекающая на осях отрезки  $\mathbf{a}_1, 2\mathbf{a}_2$  и  $3\mathbf{a}_3$ , имеет индексы Миллера  $(g \frac{1}{1}, g \frac{1}{2}, g \frac{1}{3}) = (632)$ , при  $g = 6$ . Векторы, равные разностям любой пары из векторов  $[100], [020]$ , и  $[003]$ , лежат в этой плоскости. Легко видеть, что скалярное произведение вектора обратной решетки  $(632)$  на любой из этих векторов, например,  $[\bar{1}\bar{2}0]$ , равно нулю:

$$(\mathbf{a}_1 - 2\mathbf{a}_2) \cdot (6\mathbf{b}_1 + 3\mathbf{b}_2 + 2\mathbf{b}_3) = 2\pi(6-6) = 0.$$

Следовательно, любой вектор обратной решетки перпендикулярен плоскости прямой решетки с теми же индексами Миллера.

Рис. 5.2.16. *Плоскость с индексами Миллера (632) отсекает на осях отрезки  $a_1$ ,  $2a_2$ , и  $3a_3$ . Векторы, окаймляющие затемненную часть плоскости равны  $[10\bar{3}]$ ,  $[\bar{1}20]$  и  $[02\bar{3}]$ .*



3. Точно так же любой вектор прямой решетки перпендикулярен плоскости обратной решетки с теми же индексами Вейса. Индексы Вейса и Миллера как бы "обратны" друг другу. Первые обозначают векторы прямой решетки и плоскости обратной. Вторые – векторы обратной решетки и плоскости прямой.

4. Как и в прямой решетке, мы можем построить произвольное число обратных векторов в выбранном направлении  $(g_1g_2g_3)$ . Они будут различаться только общими целочисленными множителями  $m$  в коэффициентах  $g_i$ . Их длины также будут в  $m$  раз больше минимального. Но длина минимального вектора равна  $2\pi$ , деленным на межплоскостное расстояние. Следовательно, произвольный вектор обратно пропорционален  $m$ -ой доле этого расстояния.

### 5.2.2.1 Построение обратной решетки гранецентрированного куба

Для примера рассмотрим построение решетки, обратной к гранецентрированной кубической структуре. Этот пример нам будет полезен, так как в дальнейшем свойства полупроводников мы будем рассматривать, в основном, на примерах Ge, Si, GaAs. Они имеют кубическую гранецентрированную ячейку, – решетку алмаза или цинковой обманки, рис. 5.2.11, 5.2.12, 5.2.13.

Из рис. 5.2.17 видно, что примитивная ячейка, дающая структуру гранецентрированного куба – ромбоэдр с углами  $\alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$ . На рис. 5.2.17а он построен на векторах  $c_i$ , проведенных из общей вершины к узлам, центрующим грани куба. Это – половины плоских диагоналей, так что грани ромбоэдра лежат в плоскостях, проходящих через диагонали трех пересекающихся граней и, соответственно, перпендикулярных одной из его пространственных диагоналей (на рис 5.2.17а обозначены стрелками).

Площадь грани ромбоэдра  $S = c^2 \sin 60^\circ = a^2 \sqrt{3}/4$ , расстояние между гранями равно трети пространственной диагонали куба,  $d = a/\sqrt{3}$ , а объем  $\Omega = a^3/4$ .

Поскольку все векторы  $\mathbf{c}_i$  равны, и равны углы между ними, то векторы обратной решетки  $\mathbf{b}_i$  (см. определение векторов (5.2.2), стр. 24), тоже равны и ориентированы по пространственным диагоналям исходного куба. Углы между ними составляют  $109,47^\circ$  (тетраэдрические). Следовательно, построенная на них обратная решетка имеет симметрию **объемноцентрированного куба**, причем ребра кубов прямой и обратной решеток параллельны.

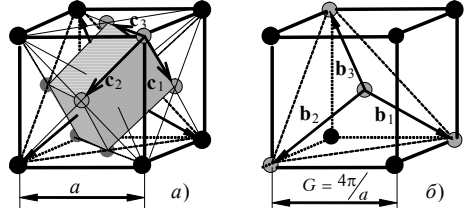


Рис. 5.2.17. Решетка, обратная к кубической гранецентрированной (а) – кубическая объемноцентрированная (б).

В кубическом объеме обратного (б) пространства векторы  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ , перпендикулярные плоскостям  $\mathbf{c}_2\mathbf{c}_3, \mathbf{c}_3\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_1\mathbf{c}_2$ , прямого (а) пространства, ориентированы как пространственные диагонали.

Чтобы определить соотношение размеров прямой и обратной ячеек, вычислим длины векторов  $\mathbf{b}_i$  и ребра  $\mathbf{G}$  объемноцентрированного куба в обратном пространстве.

$$|\mathbf{c}_i| = c = \frac{a}{\sqrt{2}}, \quad d = \frac{a}{\sqrt{3}},$$

$$|\mathbf{b}_i| = b = 2\pi \frac{[\mathbf{c}_k \mathbf{c}_l]}{\Omega} = 2\pi \frac{\sin 60^\circ \cdot a^2/2}{a^3/4} = \frac{2\pi\sqrt{3}}{a} = G \frac{\sqrt{3}}{2}, \quad (5.2.7)$$

откуда 
$$b = \frac{2\pi\sqrt{3}}{a} = \frac{2\pi}{d}, \quad G = \frac{4\pi}{a}.$$

На каждый узел в прямом и обратном пространстве приходится объемы  $\Omega = a^3/4$  и  $Q = G^3/2 = \frac{1}{2} \left( \frac{4\pi}{a} \right)^3 = \frac{4}{a} (2\pi)^3 = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$ . Важно для дальнейшего отметить, что объем, приходящийся на один узел в обратном пространстве, равен именно величине  $Q = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$ , где  $\Omega$  - объем, приходящийся на один узел в прямом пространстве.

### 5.2.2.2 Заключение

1. Обратное пространство – пространство волновых векторов. Соизмеримость волнового вектора и постоянных решетки удобно анализировать, пользуясь образом кристаллической решетки в обратном пространстве – *обратной решеткой кристалла*.

2. *Обратная решетка строится на векторах элементарных трансляций  $\mathbf{b}_i$ , определенных соотношениями (5.2.2)*. Векторы и плоскости обратной решетки перпендикулярны соответственно плоскостям и векторам прямой решетки с теми же индексами Миллера и Вуйса соответственно. Длины векторов обратной решетки обратно пропорциональны расстояниям между соответствующими плоскостями прямой, либо  $m$ -ой доле этого расстояния, где  $m$  – общий делитель индексов Миллера.

3. Объем элементарной ячейки обратной решетки:  $Q = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$ , где  $\Omega$  - объем, приходящийся на один узел в прямом пространстве.

4. Произведение векторов прямой и обратной решеток кратно  $2\pi$ :  $\mathbf{GT} = 2\pi\mathbf{n}$ .

### 5.2.3 Дифракция волн на кристаллической решетке

Дифракции волн, пожалуй, важнейшее из легко наблюдаемых следствий регулярности расположения атомов в кристаллической решетке. Она была обнаружена в начале XX века и с тех пор успешно используется для изучения строения кристаллов. Эти наблюдения существенно помогли пониманию природы электронных свойств и особенностей электронных состояний.

Для структурного анализа используются, в основном, рентгеновское излучение, нейтроны и электроны. Первые два относительно слабо

взаимодействуют с кристаллом и пронизывают его на большую глубину. Законы их дифракции определяются *пространственным строением* кристалла. Электроны же проникают на малую глубину и потому незаменимы для исследования *структуры поверхности*.

В разделе 2.2 пособия [4] Вы можете ознакомиться с законами дифракции излучения на плоской дифракционной решетке. Это – одномерный случай, чередование отражающих полосок задано только в одном направлении. Для рассмотрения дифракции на кристалле применимы все те же соображения и такой же подсчет фазовых сдвигов между различными компонентами рассеянной волны, только решетка уже не одно- а трехмерная.

### 5.2.3.1 Излучения, используемые для дифракционных исследований

Для наблюдения дифракционной картины длина волны и постоянная решетки должны быть соизмеримы и в этом случае,  $\lambda \leq 2d$  где  $d$  – шаг решетки. Постоянные решеток кристаллов химических элементов лежат в диапазоне 0,2–0,6 нм. Длины волн излучений связаны с их энергией. Если в соответствующие соотношения подставить необходимые константы, получим зависимости:

$$\begin{aligned}
 \text{для рентгеновского излучения:} \quad \lambda_{h\nu}(\text{нм}) &\approx \frac{1239,81}{h\nu(\text{эВ})} \\
 \text{для электронов} \quad \lambda_{\text{эл}}(\text{нм}) &\approx \frac{1,2}{\sqrt{E(\text{эВ})}} \\
 \text{для нейтронов} \quad \lambda_{\text{нейтр}}(\text{нм}) &\approx \frac{0,028}{\sqrt{E(\text{эВ})}}
 \end{aligned} \tag{5.2.8}$$

Длину волны 1 нм имеют:

- рентгеновское излучение с энергией фотона 1240 эВ;
- электроны с энергией 1,44 эВ;
- нейтроны с энергией около 0,8 мэВ.

Электроны и нейтроны с тепловыми энергиями (при комнатной температуре  $kT \approx 25$  мэВ) имеют длины волн 76 нм и 0,18 нм.

### 5.2.3.2 Дифракция волн

Предположим, что:

1. Волна проникает "очень глубоко" в кристалл,

2. Кристалл построен из однотипных атомов,
3. Рассеяние упруго, т.е. происходит без обмена энергией.

Первое предположение позволит нам считать, что при суммировании волн, рассеянных на разных узлах разных плоскостей, лучи будут полностью гаситься во всех направлениях, в которых разность хода не точно равна целому числу длин волн.

Второе – что амплитуды всех суммируемых компонент одинаковы. Эффективность взаимодействия атомов с электромагнитной волной зависит от числа электронов в атоме, их пространственного распределения и длины волны излучения. Ее величина называется **АТОМНЫМ ФАКТОРОМ РАССЕЯНИЯ** или **ФОРМ-ФАКТОРОМ**.

Третье – что модуль волнового вектора  $\mathbf{k}$  (и длина волны  $\lambda$ ) при отражении не изменяется. Изменяется только его направление.

### 5.2.3.3 Условие Вульфа–Брэгга

При суммировании волн, рассеянных атомами одной плоскости, разность хода в направлении зеркального отражения всегда будет равна нулю, независимо от соотношения длины волны и постоянных решетки. При суммировании вкладов различных параллельных плоскостей (см. рис. 5.2.18) "набегает" разность хода  $\delta = 2d\cos\theta$ , где  $\theta$  – угол падения,  $d$  – межплоскостное расстояние. Дифракционный максимум будет наблюдаться в случае, если разность хода лучей, отраженных от двух соседних плоскостей будет кратна длине волны, т.е. если выполняется соотношение

$$2d\cos\theta = n\lambda, \quad (5.2.9)$$

где  $n$  – целое число, порядок рефлекса. Это соотношение называется **законом Брэгга**.

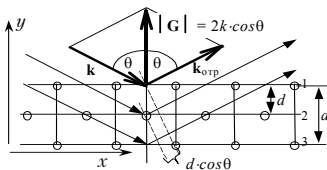


Рис. 5.2.18. К вычислению разности хода волн, отраженных от двух соседних кристаллографических плоскостей, и соотношения между  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{G}$ .

Если в (5.2.9) вместо  $\lambda$  подставить волновой вектор  $k = 2\pi/\lambda$ , ( $k = |\mathbf{k}|$ ) и вместо  $d$  – перпендикулярный этим плоскостям минималь-

ный вектор обратной решетки  $\mathbf{G}_1$ ,  $|\mathbf{G}_1| = 2\pi/d$ , то равенство примет следующий вид:

$$2k \cos \theta = n |\mathbf{G}_1| = |\mathbf{G}|, \quad \text{или} \quad k \cos \theta = \frac{1}{2} |\mathbf{G}|. \quad (5.2.10)$$

Здесь  $|\mathbf{G}|$  – модуль произвольного вектора обратной решетки в рассматриваемом направлении. После домножения обеих частей (5.2.10) на  $\frac{1}{2} |\mathbf{G}|$ , получим:

$$\left| \frac{\mathbf{G}}{2} \right|^2 = k \cos \theta \left| \frac{\mathbf{G}}{2} \right| = \left( \frac{\mathbf{kG}}{2} \right). \quad (5.2.11)$$

Записанное в такой форме условие возникновения дифракционного максимума называется *условием Вульфа–Брэгга*.

#### 5.2.3.4 *Некоторые моменты, существенные для дальнейшего*

1. Условие Вульфа–Брэгга выведено для случая упругого рассеяния, когда одинаковы энергии падающей и рассеянной волн, т.е. одинаковы и длины волн (см. соотношения (5.2.8)), и волновые векторы  $\mathbf{k}$  (по модулю).

2. Направление распространения волны изменяется, выполняется соотношение

$$\mathbf{k}_{\text{отр}} = \mathbf{k} + \mathbf{G}. \quad (5.2.12)$$

Следовательно, волна получает от решетки дополнительный импульс, равный  $\hbar G$ , а условие Вульфа–Брэгга есть условие неизменности энергии волны. Волна получила импульс, но не изменила энергии. Это естественно, если полученный импульс – импульс отдачи *всей* решетки. Дифрагированный луч возникает как сумма равных рефлексов от *всех узлов кристалла*. Если учесть соотношение масс кристалла и нейтрона, тем более – электрона или фотона, то ясно, что обменом энергии зачастую можно пренебречь.

3. Соображения, приведенные в п.п. 1 и 2 не совсем верны (точнее – не всегда). Здесь не учтен тот факт, что в реальном кристалле атомы колеблются относительно равновесных положений. А поскольку они все связаны упругими силами, эти колебания не хаотичны. Возникшее почему-либо смещение одного атома вызывает смещение соседей, так что в результате рождаются волны смещений, называемые *фононами*

(см. разд. 5.5), или звуковыми волнами. Это "колебательные кванты" кристалла, которые, как и все прочие кванты, могут быть охарактеризованы волновым вектором (т.е. и импульсом, и длиной волны) и энергией. Энергии фононов малы, порядка 0,01 эВ и меньше.

Наличие колебаний порождает два эффекта:

- Сам факт некоторой неопределенности в расположении атомов в пространстве (зависящей от амплитуды колебаний и, следовательно, от температуры) приводит к частичному взаимному гашению рассеянных лучей и в направлениях, для которых выполняются соотношения (5.2.11), (5.2.12). Это приводит к уменьшению интенсивности дифракционной картины, экспоненциально зависящему от температуры. Соответствующий множитель называется *фактор Дебая-Уоллера* [5].

- *Рассеяние на фононах*. Предположение о том, что волна взаимодействует одинаково со всеми атомами кристалла не верно даже для слабо затухающих излучений, таких, как нейтроны и рентгеновские кванты. Она ослабевает по глубине кристалла, ослабевает и вклад атомов в формирование суммарного импульса отдачи. В результате в кристалле в решетке возникает (или исчезает) квант колебаний, фонон. На это все-таки затрачивается (или потребляется от исчезнувшего фонона) некоторая энергия, порядка 0,01 эВ. Для рентгеновского кванта, имеющего собственную энергию в несколько кэВ, это изменение энергии пренебрежимо мало, но для нейтронов, с энергией доли эВ, оно существенно и легко может быть измерено. Если условия эксперимента (энергии и направления падающего и дифрагированного лучей) известны, то направление, величина полученного импульса отдачи (импульса фонона) и энергия рождающегося (поглощаемого) фонона могут быть определены. Так может быть измерен закон дисперсии фононов и рассеяние тепловых нейтронов – один из эффективных методов его изучения [5].

4. Наблюдать дифракционную картину от объема можно только в том случае, если волна относительно слабо взаимодействует с кристаллом. Для дифрагированной волны выполняются все те же условия возникновения дифракционных максимумов, что и для падающей. Если волна возникла в кристалле (например, мы возбудили один из электронов проводимости кристалла в некоторое новое состояние) и эффективность ее взаимодействия с узлами решетки велика (у электрона действительно велика, т.к. он имеет заряд), то при выполнении условий (5.2.11) интенсивности волн "прямых" и "дифрагированных" окажутся



равны. Их сумма даст волну, не распространяющуюся в кристалле, стоячую волну.

Волны, изображенные на рис. 5.2.18, описываются функциями :

$$\Psi_{\text{пад}} = \exp(ik(\sin \theta \cdot x - \cos \theta \cdot y)) = \exp(ik_x x) \cdot \exp(-ik_y y)$$

и 
$$\Psi_{\text{отр}} = \exp(ik(\sin \theta \cdot x + \cos \theta \cdot y)) = \exp(ik_x x) \cdot \exp(+ik_y y),$$

где  $k = |\mathbf{k}_{\text{пад}}| = |\mathbf{k}_{\text{отр}}|$ ,  $k_x, k_y$  – проекции  $k$  на оси  $x$  и  $y$ .

Их сумма, при равных амплитудах, равна:

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{пад}} + \Psi_{\text{отр}} &= 2 \exp(ik_x x) \cos(k_y y) = \\ &= 2 \exp(ik_x x) \cos\left(\frac{G_1}{2} y\right) = 2 \exp(ik_x x) \cos\left(\frac{\pi}{d} y\right), \end{aligned} \quad (5.2.13)$$

поскольку  $k_y = \frac{1}{2} G_1 = \pi/d$ . Это соответствует волне, распространяющейся вдоль оси  $x$ , но имеющей неизменное распределение вдоль оси  $y$ , стоячей. При этом период  $y$ -компоненты равен  $2d$ , двойному межплоскостному расстоянию.

### 5.2.3.5 Построение Эвальда

Будем по-прежнему рассматривать упругое рассеяние волн на кристалле, т.е. длины волновых векторов при рассеянии сохраняются. Учтем также, что  $\mathbf{k}_{\text{отр}} = \mathbf{k} + \mathbf{G}$ . В этом случае вся дифракционная картина может быть изображена так, как это сделано на рис. 5.2.19.

При рассмотрении этого построения нужно не забывать следующее:

1. взаимная ориентация прямой и обратной решеток однозначно определена соотношениями (5.2.2), так что и ориентация вектора  $\mathbf{k}$  относительно обратной решетки однозначно определена условиями проведения эксперимента и легко может быть найдена;

2. ориентация вектора  $\mathbf{k}$  определена только для плоской волны, фронт которой имеет макроразмеры. Поэтому параллельное смещение  $\mathbf{k}$ -векторов ничего не изменяет и мы вправе изображать их в любом удобном нам месте;

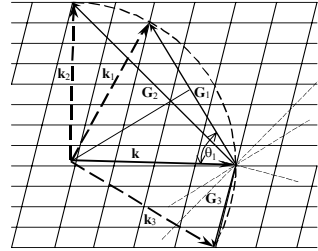
3. в условии (5.2.11)  $\mathbf{G}$  – любой вектор обратной решетки, т.е. любой из векторов, соединяющих два узла обратной решетки, в том числе и изображенные  $\mathbf{G}_r$ . Каждый из них перпендикулярен каким-то плоско-

стям прямой решетки, ориентация которых изображена на рис. 5.2.19 тонкими штриховыми линиями;

Рис. 5.2.19. Построение Эвальда.

В обратном пространстве кристалла изображена сфера радиуса  $k = |\mathbf{k}|$ .

Если сферу расположить так, чтобы волновой вектор падающей волны  $\mathbf{k}$  кончался на одном из узлов, то получим волновые векторы дифрагированных пучков  $\mathbf{k}_i$  как радиусы, проведенные во все узлы обратной решетки, оказавшиеся на поверхности этой сферы.



4. при таком построении проекция  $\mathbf{k}$  на любой из изображенных  $\mathbf{G}_i$ , а также и проекции  $\mathbf{k}_i$  на порождающие их  $\mathbf{G}_i$ , действительно равны их половине, как это показано для  $\mathbf{G}_1$ .

### 5.2.3.6 Зона Бриллюэна

Построим в обратном пространстве кристалла *все* волновые векторы, для которых выполняется условие Вульфа–Брэгга. Как и раньше, их начала совместим с началом координат, обозначаемом обычно как точка  $G$ . Концы векторов заполняют некоторую поверхность (вернее, множество поверхностей), форму которой легко получить из (5.2.11). Но сначала для удобства перепишем (5.2.11) в виде

$$|\frac{1}{2}\mathbf{G}|^2 = (\mathbf{k} \cdot \frac{1}{2}\mathbf{G}). \quad (5.2.14)$$

Это равенство выполняется всегда, когда проекция волнового вектора на какой-либо вектор обратной решетки равна его половине. Если учесть, что в обратной решетке существует бесконечное множество параллельных векторов, величины которых кратны некоторому минимальному для данного направления вектору  $G_1$ , то окажется, что отражение возникает во всех случаях, когда проекция волнового вектора кратна половине  $G_1$ . В том числе – на поверхности *ячейки Вигнера–Зейтца обратной решетки*, которую мы ограничили плоскостями, перпендикулярными к центрам векторов решетки (нас интересует в первую очередь внутренний объем, ограниченный плоскостями, ближайшими к началу координат, но не надо забывать, что имеются и удаленные плоскости, и объемы между ними). Внутренний объем включает только точки с такими координатами, проекция которых на основные оси обратного пространства не превышает  $\pm\frac{1}{2}G_1$ .

Ячейка Вигнера–Зейтца в обратном пространстве называется *ЗОНОЙ БРИЛЛЮЭНА*. Ее объем включает все физически значимые (для законов распространения волн) величины волновых векторов.

На рисунке 5.2.20 изображена зона Бриллюэна гранецентрированной кубической решетки – ячейка Вигнера–Зейтца в обратной решетке ОЦК–структуры. Она соответствует таким кристаллам, как алмаз, Ge, Si, GaAs, ZnS (цинковая обманка) и многим другим. Там же отмечены принципиальные точки на ее поверхности и существенные оси симметрии. Полезно также иметь в виду, что, согласно определению векторов обратной решетки (5.2.2), в кристалле с прямоугольной элементарной ячейкой направления основных векторов обратной решетки совпадают с направлением основных векторов прямой решетки.

Центр зоны Бриллюэна всегда обозначается символом  $\Gamma$  (гамма). Точки на поверхности  $L$ ,  $X$ ,  $K$  – точки выхода осей вращения соответственно 3-го, 4-го и 2-го порядков. Это, как и точки  $U$ ,  $W$  – точки с однозначно определенными координатами. Символами  $\Lambda$ ,  $\Delta$ ,  $\Sigma$ ,  $Z$ ,  $S$  обозначаются *произвольные* точки на определенных направлениях, см. рис. 5.2.20.

В дальнейшем, если будет сказано, что "экстремум энергетической зоны находится в точке  $L$ ", это будет означать, что он соответствует движению электрона в направлении пространственной диагонали элементарной ячейки, с волновым вектором  $|\mathbf{k}| = \pi\sqrt{3}/2a$  ( $a$  – постоянная ГЦК–решетки). Если же сказано, что "экстремум энергетической зоны находится в точке  $\Delta$ ", то направление движения электрона с экстремальной энергией определено однозначно, вдоль одной из главных осей кристалла, а величина волнового вектора не определена. Ясно только, что она не равна ни нулю, ни  $\pi/a$ .

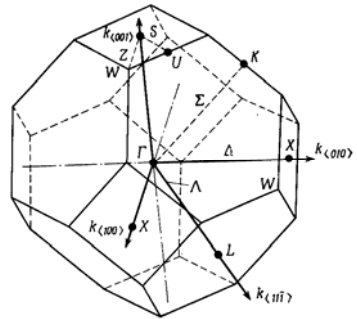


Рис. 5.2.20. Зона Бриллюэна гранецентрированной кубической решетки – ячейка Вигнера–Зейтца ОЦК–решетки в обратном пространстве.

**Показаны основные направления и их обозначения.**

Это – первая зона Бриллюэна, соответствующая волновым векторам в пределах (5.2.10). В дальнейшем, при рассмотрении электронных свойств кристаллов, нам понадобится ввести представления о второй, третьей и т.д. зонах Бриллюэна. Они содержат большие волновые векторы. Большие  $k$ , как мы увидим, соответствуют и большей энергии – более высоким энергетическим зонам, но в законах сохранения импульса будет фигурировать только величина  $k$ , определенная с точностью до произвольного вектора обратной решетки. Поэтому для анализа энергетической структуры и закономерностей межзонных электронных переходов вполне допустимо приведение высоких зон Бриллюэна к первой. Объемы всех зон Бриллюэна равны. Изменением реальных соответствующих им  $\mathbf{k}$  на какой-либо вектор обратной решетки их удастся "привести" и к той же форме, которую имеет первая зона.

Сказанное легко продемонстрировать в двумерном изображении. На рис. 5.2.21 показано сечение двух первых зон Бриллюэна кубического кристалла, которому в обратном пространстве также соответствует куб. Сместив заштрихованные области к центру на одну постоянную обратной решетки (расстояние между жирными точками), мы заполним как раз площадь, занимаемую первой зоной Бриллюэна.

Отметим сразу еще один важный факт. Хотя частицу (например, электрон) в кристалле в общем случае нельзя рассматривать как свободную, в какой-то мере можно ожидать подобия их свойств. По крайней мере, представление о том, что энергия должна возрастать с увеличением волнового вектора, почти всегда справедливо. Тогда в первой зоне Бриллюэна центр (точка  $\Gamma$ ) соответствует минимальной энергии, а поверхность – максимальной. Для второй зоны все оказывается наоборот – точки с максимальными  $\mathbf{k}$  после приведения к первой зоне оказываются в центре.

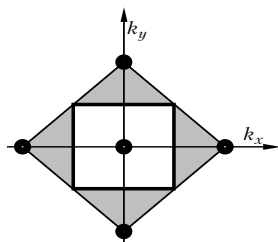


Рис. 5.2.21. Сечение первых двух зон Бриллюэна простой кубической ячейки

## 5.3 НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Описывать процессы в любой микросистеме следует на языке квантовой механики, которую Вы начнете изучать с 6-го семестра. Но пока нам достаточно ввести только понятия **ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ**, **СТАЦИОНАРНОГО СОСТОЯНИЯ** и **ЗАМКНУТОЙ СИСТЕМЫ** частиц.

Квантовая (или волновая) механика создана в начале века для описания состояний микрочастиц и их ансамблей. К микрочастицам неприменимо понятие траектории движения, по крайней мере – в том виде, в каком оно нам знакомо из классической механики. Их состояние в каждый момент времени можно характеризовать пространственными координатами и импульсами, но ни те, ни другие не могут быть определены однозначно, а лишь с некоторой вероятностью. Ее следует понимать как вероятность *обнаружить данные значения координат в результате измерения*, т.е. при взаимодействии частицы с измерительным прибором.

Психологически трудно представить себе, будто электрон "размазан" в форме некоего облака, имеющего макроскопические размеры, а при захвате локализуется в точку атомных размеров. Как фотон. Но опыты по дифракции электронов и взаимодействиям частиц показывают, что такое представление позволяет точно предсказать результаты эксперимента.

### 5.3.1 Волновая функция

Электрон (любая микрочастица) ведет себя как волна, поэтому и описывать его надо как волну – выражением, задающим ее амплитуду и фазу в зависимости от координат и времени. *Это выражение и называется ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИЕЙ.*

Например, волновая функция плоской монохроматической волны частотой  $\omega$  имеет следующий вид:

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = \exp[i(\mathbf{k}\mathbf{x} - \omega t)], \quad (5.3.1)$$

где  $\mathbf{k}$  – волновой вектор волны,  $k = 2\pi/\lambda$ ,  $= 2\pi\omega/v$ , так что  $k = \omega/v$ . Если это фотон, то  $v = c$  и  $k = \omega/c$ .

Основные свойства волновой функции:

1. Вероятность обнаружения частицы в элементе пространства  $dV = dx dy dz = d^3\mathbf{r}$ , в интервале времени  $dt$  равна

$$\Psi(\mathbf{r}, t) \cdot \Psi^*(\mathbf{r}, t) \cdot d^3\mathbf{r} \cdot dt = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 \cdot d^3\mathbf{r} \cdot dt. \quad (5.3.2)$$

2. Поскольку мы описываем *частицу*, т.е. нечто реально существующее, то её наверняка можно обнаружить где-нибудь и когда-нибудь, так что интеграл от (5.3.1) необходимо нормировать на единицу:

$$\int \Psi(\mathbf{r}, t) \cdot \Psi^*(\mathbf{r}, t) \cdot d^3\mathbf{r} \cdot dt = 1. \quad (5.3.3)$$

Однако этот интеграл не всегда сходится и тогда (5.3.2) можно использовать только для нахождения соотношения вероятностей найти частицу в различных точках пространства и времени.

3. Если для частицы определены (существуют) различные состояния  $\psi_i(\mathbf{r}, t)$ , каждое из которых в отдельности дало бы свой собственный достоверный результат измерения, то полное описание состояния частицы дается выражением

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_i c_i \psi_i(\mathbf{r}, t) \quad (c_i - \text{постоянные}). \quad (5.3.4)$$

Здесь величины  $c_i^2$  определяют вероятность получения  $i$ -го результата в одном конкретном измерении, а  $|\psi_i(\mathbf{r}, t)|^2$ , как и прежде, – его распределение по координатам. Ясно, что должно выполняться

$$\sum_i c_i^2 = 1. \quad (5.3.5)$$

4. Если имеется система, состоящая из двух *не взаимодействующих* между собой частиц с волновыми функциями  $\psi_1(\mathbf{r}_1, t)$  и  $\psi_2(\mathbf{r}_2, t)$ , то вероятность обнаружить некоторое состояние системы равна произведению вероятностей соответствующих состояний для частиц, т.е.

$$\Psi_{1,2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \psi_1(\mathbf{r}_1, t) \cdot \psi_2(\mathbf{r}_2, t). \quad (5.3.6)$$

Состояния *взаимодействующих* частиц в будущие моменты времени определяются не только их собственными координатами. Поэтому справедливо лишь

$$\Psi_{1,2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \psi_2(\mathbf{r}_2). \quad (5.3.7)$$

Утверждения (5.3.6), (5.3.7) справедливы для ансамблей (систем) любых размеров.

Для примера рассмотрим систему из двух одинаковых атомов, один из которых возбужден. Пусть  $\psi_1^0(\mathbf{r}_1)$  и  $\psi_2^0(\mathbf{r}_2)$  – волновые функции основных, а  $\psi_1^1(\mathbf{r}_1)$  и  $\psi_2^1(\mathbf{r}_2)$  – возбужденных состояний атомов,  $\Psi_{1,2}^1(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2)$  – первое возбужденное состояние системы. Поскольку возбуждение с равной вероятностью может находиться на любом атоме, то полная волновая функция такой системы должна быть записана в виде

$$\Psi_{1,2}^1(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1^0(\mathbf{r}_1)\psi_2^1(\mathbf{r}_2) + \psi_1^1(\mathbf{r}_1)\psi_2^0(\mathbf{r}_2)]. \quad (5.3.8)$$

Здесь явно использованы выражения (5.3.7), (5.3.4), (5.3.5).

### 5.3.2 Система и подсистема

Мы уже использовали интуитивно очевидные понятия *система* и *подсистема*, дадим их определение.

**СИСТЕМА** – любой ансамбль частиц, существующих в рассматриваемой области пространства.

**ПОДСИСТЕМА** – часть системы, выделенная по некоторому существенному для нас признаку. Признаки, разделяющие электронную и ионную подсистемы, очевидны. В первую очередь – масса (инерционность) и знак заряда.

При исследовании свойств любой системы в первую очередь возникает вопрос о ее взаимодействии с внешним миром, окружающей **СРЕДОЙ**. Мы будем называть **ЗАМКНУТОЙ СИСТЕМОЙ** систему частиц, изолированную от внешнего мира. Ее полная энергия всегда остается постоянной. Возможны лишь перераспределения энергии между частицами внутри нее.

Если система *не замкнута*, т.е. взаимодействует и обменивается энергией с внешней средой, то в любой момент времени ее состояние зависит не только от внутренних координат, но и от внешних, характеризующих среду. В этом случае говорят, что система "*не имеет волновой функции*". Ее состояние можно описать только в терминах распределения плотности вероятности тех или иных состояний, тех или иных превращений – в терминах **МАТРИЦЫ ПЛОТНОСТИ** (см. [6], §14).

### 5.3.3 Стационарное состояние

**СТАЦИОНАРНОЕ СОСТОЯНИЕ** – одно из возможных состояний, в котором *замкнутая система* остается неизменной в течение времени, большого по сравнению с периодом ее колебаний или временем протекания процессов ее перестройки. Для нас это – время электронных переходов или время, за которое устанавливается равновесное распределение в пространстве электронной плотности (порядка  $10^{-16}$  с).

Для примера рассмотрим возможные состояния такой *замкнутой системы*, как изолированная молекула. В основном состоянии молекула может находиться сколь угодно долго, так что это состояние *стационарно*. А что произойдет при воздействии фотона? Здесь возможны два варианта:

1. Фотон поглотился, молекула перешла в одно из *разрешенных* возбужденных состояний. Возбуждение в молекуле живет долго и в ней даже успеют произойти процессы релаксации – перераспределение, в соответствии с новым энергетическим состоянием, электронной плотности, изменение межатомных расстояний, перераспределение энергии по колебательным степеням свободы молекулы. Такое возбужденное состояние тоже *стационарно* с квантовомеханической точки зрения. В дальнейшем, через  $10^{-9}$  с или больше, молекула может излучить квант люминесценции и вернуться в основное состояние.

2. Фотон не поглощается (не попали в полосу поглощения), но в поле электромагнитной волны электронная система молекулы возмущается. На "нормальное" распределение в пространстве электронной плотности накладывается смещение, вызванное внешним кратковременным воздействием. Это возмущенное распределение неустойчиво и может существовать только пока есть фотон, а затем вернется либо к исходному, либо почти к исходному (произойдет или рэлеевское, или комбинационное рассеяние). Такое возбужденное состояние *не может существовать* при наличии только внутримолекулярных взаимодействий и если мы его искусственно создали, то оно моментально распадается. Оно *нестационарно*. Его называют еще *виртуальным*.

### 5.3.4 Электронная и ионная подсистемы в кристалле

В атомах, составляющих твердое тело, число электронов велико, но распределены они по орбиталим, имеющим существенно разные энергии и радиусы орбит. Для отрыва от атома одного электрона наружной орбитали требуется энергия 5–24 эВ (потенциалы ионизации атомов), а



самого внутреннего – до десятков тысяч электронвольт. Например, даже у легких атомов – углерода, азота, кислорода (имеются два электрона на первой от ядра орбитали и 4–6 электронов на второй) энергия связи наружного электрона порядка 10 эВ, а внутреннего – 300–500 эВ. Поэтому в образовании химической связи участвуют только наружные электроны, что позволяет весь *электронный ансамбль* разделить на две группы – *валентные* и *остовные электроны*. Соответственно, атомы твердого тела мы будем считать состоящими из *ионных остовов* (ядро плюс остовные электроны) и *валентных электронов*. Иными словами, твердое тело состоит из двух *ПОДСИСТЕМ*, – ядерной и электронной, причем в электронную входят только *валентные электроны*, число которых можно считать равным номеру столбца таблицы Менделеева. (Это не совсем верно для элементов переходных групп, но нам пока и не придется иметь с ними дела.)

Электронные состояния в твердых телах

В данном разделе изложена (с минимальным использованием квантовой механики) схема построения простейшей модели электронного строения твердых тел, которую называют "*одноэлектронная зонная модель*". Она хороша тем, что во-первых, при максимальной простоте во многих случаях вполне удовлетворительно описывает и объясняет экспериментальные факты, а во-вторых, позволяет выработать основы языка описания электронных свойств.

В следующей главе мы рассмотрим основные выводы ее, касающиеся оптических и фотоэлектронных свойств.

## 5.4 ОДНОЭЛЕКТРОННАЯ ЗОННАЯ МОДЕЛЬ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Для построения модели примем всего четыре предположения.

### ПРЕДПОЛОЖЕНИЕ 1

*Твердое тело – бесконечный идеальный кристалл.*

Будем считать, что составляющие его атомы расположены строго периодически, в соответствии с законами, изложенными в разделе 5.2. Ни примесей, ни других дефектов структуры нет. Нет и колебаний атомов относительно равновесных положений.

Для простоты изложения будем считать, что векторы  $\mathbf{a}$ , ортогональны и что элементарная ячейка содержит только один атом. Это – не принципиальное упрощение, но удобное.

Из условия периодичности вытекает, в частности, что волновые функции всех существующих в кристалле возбуждений также периодичны, т.е. должны иметь вид  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \cdot \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ <sup>1</sup>, где  $\mathbf{k}$  – **волновой вектор**, определяющий закон изменения фазы волны при ее смещении в пространстве,  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  – некоторая функция, зависящая от  $\mathbf{k}$  и периодичная с шагом решетки. Вектор  $\mathbf{k}$  правильнее называть *квазиволновым*, так как он не описывает истинного закона модуляции волны, а лишь определяет **трансляционный** закон изменения ее фазы. Не вдаваясь пока в полный анализ формы волны, мы можем говорить о **длине волны**, определяющей ее период,  $\lambda = 2\pi / |\mathbf{k}|$ .

### ПРЕДПОЛОЖЕНИЕ 2

*Электронную и ядерную подсистемы можно рассматривать раздельно и представить волновую функцию всего кристалла как произведение волновых функций этих подсистем:*

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{R}) \cdot \phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (5.4.1)$$

( $\mathbf{R}$  и  $\mathbf{r}$  – координаты ядер и электронов соответственно).

В разделе 5.3.1, оговаривая суть и свойства волновых функций, мы отмечали (4-е свойство), что полная волновая функция может быть представлена в виде произведения волновых функций ее составных час-

---

<sup>1</sup> Это равенство доказывает *теорема Блоха*, см. раздел 5.4.1.1.

тей (подсистем) *только в случае, если эти подсистемы не взаимодействуют.*

Мы можем считать, что волновая функция ядерной подсистемы  $\Phi(\mathbf{R})$  существует и не зависит от электронных координат, поскольку электроны безынерционно отслеживают все смещения ионов. Координаты электронов не являются независимыми и за любыми изменениями ядерных координат следует *немедленная* адекватная перестройка электронных. Естественно, здесь мы имеем в виду лишь область низких частот возбуждения, характерных для движения ядер. Обычно это частоты, соответствующие дальней ИК–области оптического диапазона, длинам волн в десятки или сотни микрон.

На высоких частотах оказывается, что ядра относительно малоподвижны. Их пространственные координаты и импульсы не успевают измениться за время электронных переходов. Значит, в первом приближении не изменяется энергия ядер и, следовательно, вся поглощенная энергия остается в электронной подсистеме. Получается так, что *электронная и ядерная подсистемы не обмениваются энергией* по крайней мере, в течение времени, большого по сравнению с временем протекания электронных процессов. *Это позволяет электронную подсистему также считать замкнутой и описывать ее стационарные состояния собственной волновой функцией  $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ .* Ядерные координаты входят в нее как параметры, так что их можно опустить и не указывать явно. Но не надо забывать, что  $\mathbf{r}$  – *полный набор координат всех электронов,  $\mathbf{r}_i$ .* К тому же следует учесть, что электрон в кристалле подвижен и его состояние следует характеризовать не только координатами  $\mathbf{r}_i$ , но и параметром движения – импульсом  $\mathbf{p}_i = \hbar \mathbf{k}_i$  или волновым вектором  $\mathbf{k}_i$ , так что правильнее было бы записать полную электронную волновую функцию в виде  $\Psi_{el}(\mathbf{r}_1, \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \mathbf{k}_i, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{k}_n)$ .

Это предположение о неизменности ядерных координат при электронном переходе носит название *адиабатического приближения* (приближения Борна–Оппенгеймера). Оно основано на различии масс электронов и ионов, из которого вытекает существенное различие их собственных частот и, как следствие, возможность пренебрежения взаимодействием этих двух подсистем. По крайней мере, при описании их основных характеристик в области их собственных частот возбуждения. При описании электронных состояний и переходов между ними будем считать, что решетка идеальна и ионы неподвижны.

В реальных случаях, при описании, например, электропроводности, выделения джоулева тепла и т.д. пренебречь взаимодействием электронной и ионной подсистем невозможно, так что мы очень скоро введем и учтем среднее время между двумя последовательными столкновениями электрона с решеткой (*время свободного пробега электрона*) как параметр, характеризующий это взаимодействие. Ясно, что такое описание взаимодействия тоже упрощенно и может считаться удовлетворительным лишь пока нас не интересуют детали механизма рассеяния. Это – просто очередной шаг на пути последовательного приближения к описанию того, что можно назвать *природой вещей*. Если он окажется удачным и позволит описать основные закономерности, наблюдаемые в эксперименте, можно идти дальше ...

### **ПРЕДПОЛОЖЕНИЕ 3**

*Полную волновую функцию электронной подсистемы можно представить как произведение одноэлектронных волновых функций:*

$$\Psi_{el}(\mathbf{r}_1, \mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \mathbf{k}_i, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{k}_n) = \prod_{i=1 \dots n} [\varphi(\mathbf{r}_i, \mathbf{k}_i)], \quad (5.4.2)$$

т.е. *рассматривать отдельный электрон как замкнутую систему, не взаимодействующую с остальными. Каждый из них дает в полную энергию всей электронной подсистемы свой аддитивный вклад:*

$$E_{el} = \sum E_i. \quad (5.4.3)$$

В такой записи не учтены явно электрон–электронные взаимодействия. Оказывается, их можно учесть введением некоего усредненного **ЭФФЕКТИВНОГО ПОТЕНЦИАЛА**, действующего на рассматриваемый электрон со стороны всех остальных.

Например, *эффективный самосогласованный потенциал Хартри–Фока*. Самосогласованный, поскольку процедура его расчета строится итерационно и на каждом шаге итераций уточняется вид и волновой функции и потенциала, а *эффективный*, поскольку он не описывает реального распределения потенциала в пространстве, а строится только для описания фиксированного электронного состояния. Сам эффективный потенциал зависит от того, в каком состоянии (энергия, импульс) находится "наш" электрон.

Этот подход позволяет уменьшить размер рассматриваемой *замкнутой системы* до одной частицы и пользоваться волновой функцией, в которой явно учитываются только ее собственные координаты.

Саму идею построения эффективного потенциала можно проиллюстрировать следующим образом. Предположим, что, рассчитывая детально и точно взаимодействия всех частиц твердого тела (порядка  $10^{23} \text{ см}^{-3}$ ), мы нашли минимум энергии системы, т.е. равновесное распределение всех частиц по пространству и импульсам. Значит, нам известен потенциал в любой точке и, вычтя из него тот вклад, который вносит электрон в интересующем нас состоянии, получим искомый **эффективный потенциал** для него.

Электроны, находящиеся в различных (по энергии и импульсу) состояниях, и в пространстве распределены по-разному (имеют разные волновые функции). Следовательно, различаются их вклады в общее равновесное распределение потенциала и различаются *эффективные потенциалы* для них. Но это не катастрофично. Главное для нас то, что, работая таким образом, можно описать все возможные состояния электронов, т.е. построить их волновые функции, найти **ЗАКОН ДИСПЕРСИИ** – зависимости энергии электрона от импульса (волнового вектора) и отсюда – определить законы поведения электронов в силовых полях и закономерности переходов между различными электронными состояниями.

**Обратите внимание (!)**, что, поступая таким образом, мы потеряли право ожидать, будто возбуждение электрона будет происходить по законам, характерным для свободных частиц, для которых, в отсутствие внешних полей, потенциал пространства никак не зависит от их собственной энергии, координат или направления движения. В кристалле электрон – часть ансамбля. Его полная энергия складывается из кинетической (пропорциональна квадрату импульса  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ ), потенциальной энергии взаимодействия с *неподвижными* ионными остовами<sup>1</sup> и потенциальной энергией взаимодействия с остальными электронами, которую мы описали *эффективным потенциалом*. Он тоже как-то зависит от импульса. Полная энергия и импульс электрона в кристалле могут

---

<sup>1</sup> Эта величина зависит от  $\mathbf{p}$ , поскольку с  $\mathbf{p}$  связана длина волны  $\lambda=2\pi\hbar/p$ , а от соотношения  $\lambda$  и постоянной решетки  $a$  зависит распределение амплитуды электронной волны относительно узлов и, следовательно, потенциальная энергия их взаимодействия.

быть связаны параболическим законом только в той области изменения  $\mathbf{p}$ , где оно сопровождается либо совсем незначительным, либо тоже квадратичным изменением потенциальной энергии. Можно показать, что это выполняется обычно в нешироких областях близ экстремумов энергетических зон, но коэффициент пропорциональности уже не определяется массой свободного электрона. Приходится вводить понятие *эффективной массы*, зависящей и от энергии (или импульса) и от направления движения, а сам электрон – уже не частица, а *квазичастица*, свойства которой изменяются даже если она просто изменит направления движения, сохранив прежнюю энергию.

#### **ПРЕДПОЛОЖЕНИЕ 4**

*Можно считать неотличимыми состояния  $i$ , следовательно, волновые функции электронов в далеко отстоящих друг от друга точках кристалла:*

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r} + N\mathbf{a}_i), \quad (5.4.4)$$

где  $N$  – большое целое число, количество узлов вдоль  $i$ -го направления в выбранной области кристалла. Это – так называемые **циклические граничные условия Борна–Кармана**.

Они соответствуют нашему интуитивному представлению о том, что в большом кристалле все точки объема равноправны. К тому же они дают возможность абстрагироваться от такой неприятности, как наличие поверхности и не рассматривать ее специфики. В макроскопическом кристалле длина волны даже медленного электрона – пренебрежимо малая величина и если в некоторой начальной элементарной ячейке имеется электрон в определенном состоянии, с определенной фазой волны, то вдалеке он также может быть обнаружен, причем в той же фазе. Дальше этой точки волна будет распространяться *точно так же*, как и близ начала координат. Мы как бы "зациклили" кристалл по всем трем декартовым осям и поверхности нет вообще.

Предположение о периодичности в восстановлении не только амплитуды, но и фазы волны позволяет подсчитать число (плотность) разрешенных состояний.

**ИТАК, ИЗ СДЕЛАННЫХ ПРЕДПОЛОЖЕНИЙ СЛЕДУЕТ, ЧТО:**

а) электроны можно рассматривать как квазичастицы, имеющие собственную волновую функцию, энергию и импульс, массу;

б) электроны кристалла находятся в периодическом потенциальном поле, создаваемом ионными остовами и остальными электронами;

в) полные энергия и импульс электронной подсистемы являются суммой энергий и импульсов всех электронов и в первом приближении любые электронные возбуждения, т.е. изменения состояния *электронной подсистемы* в целом, можно рассматривать как переходы *отдельных электронов* из одних разрешенных состояний в другие. В простейшем случае (поглощение фотона) – переход одного электрона. При этом, конечно, как-то изменится его влияние на весь ансамбль частиц, но это изменение можно считать пренебрежимо малым и считать, что все остальные электроны никак не изменяют своего состояния. Следовательно, не изменяется и реальное пространственное распределение потенциала, в котором существует интересующий нас электрон. Но волновая функция "нашего" электрона, а вместе с ней – распределение в пространстве его плотности и *эффективный потенциал его взаимодействия со всем ансамблем* – изменяются. Ясно, что для решения вопроса о том, в каких случаях какие электронные переходы возможны (т.е. в первую очередь – выполняются ли законы сохранения энергии и импульса), необходимо заранее определить закон взаимосвязи энергии и импульса, определить **ЗАКОН ДИСПЕРСИИ**;

г) **ЗАКОН ДИСПЕРСИИ** в общем случае не может быть параболическим, коэффициент пропорциональности между энергией и квадратом волнового вектора (или импульса) – величина, зависящая и от энергии, и от направления движения электрона, что заставляет нас вводить такие понятия как **КВАЗИЧАСТИЦА** и **ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА**;

д) так или иначе, но мы пришли к тому, что свойства электронной подсистемы можно описывать, рассматривая **состояния отдельных электронов**.

Теперь, наверное, Вам понятен смысл термина **ОДНОЭЛЕКТРОННАЯ МОДЕЛЬ**.

Степень обоснованности сделанных предположений достаточно высока, так что область применимости выводов этой теории включает интересующие нас эффекты в интересующих нас веществах – металлах и ковалентных полупроводниках. Более того, выводы этой теории дают основу для общего понимания энергетической структуры и свойств электронной подсистемы. Большое количество эффектов, в которых существенны отклонения от сделанных предположений, могут быть

описаны просто как возмущения, наложенные на эту идеальную картину, например – в результате взаимодействия квазичастиц.

Так, во II физической лаборатории поставлена работа по исследованию спектра *экситона* в кристалле. Экситон – простейший пример состояния, для которого существенно межэлектронное взаимодействие и его полное описание не может быть одноэлектронным. Но основные свойства экситона могут быть описаны как свойства *пары одноэлектронных частиц* – электрона и дырки, взаимодействие которых приводит к образованию нового устойчивого **ЭЛЕМЕНТАРНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ** с водородоподобным спектром состояний.

Во многих веществах для описания законов переноса заряда невозможно пренебречь взаимодействием электронной и ядерной подсистем, приближение Борна–Оппенгеймера несправедливо. Если движение электрона медленно, оно сопровождается деформацией решетки. Но и в этом случае удастся описать наблюдаемые эффекты введением новой *квазичастицы* – *полярона*, т.е. устойчивого комплекса электрона (дырки) и облака фононов (волн деформации кристаллической решетки).

#### 5.4.1 Основные характеристики электронных состояний

Итак, электрон, находящийся в потенциальном поле твердого тела, является *КВАЗИЧАСТИЦЕЙ*, то есть, "не совсем частицей", хоть во многом его свойства и похожи на свойства "истинных частиц", например – свободных электронов в вакууме. Его нужно рассматривать просто как один из видов **ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ** твердого тела.

Эти названия возникли потому, что, как мы видели раньше (см. предположение 3 на стр. 44), при изменении импульса и (или) энергии электрона в кристалле изменяется и энергия его взаимодействия со всеми остальными частицами, изменяется результирующее эффективное потенциальное поле, в котором движется электрон.

У классической частицы между энергией и импульсом имеется четкое соответствие – параболическая зависимость с неизменным коэффициентом пропорциональности, определяемым ее массой. Поскольку эффективный потенциал оказывается зависящим от импульса электрона, то и полная энергия электрона уже не обязательно параболически зависит от импульса. А в тех случаях, когда параболический закон выполняется, коэффициент пропорциональности в общем случае не определяется массой свободного электрона. Вслед за *эффективным потенциалом* приходится вводить понятие **ЭФФЕКТИВНОЙ МАССЫ** и счи-



тать, что она сама зависит от энергии электрона и направления его движения. Так что понятие *электрон в твердом теле* действительно не очень соответствует понятию *частица*. Отсюда и термин – **КВАЗИЧАСТИЦА**.

Кроме того, на практике нас интересует не состояние покоя системы, соответствующее нулевой абсолютной температуре и отсутствию взаимодействия с внешней средой, а процессы, которые могут протекать в ней при наличии возбуждения. Мы всегда будем считать, что возбуждение лишь незначительно изменяет состояние кристалла. настолько незначительно, что можно пренебречь изменением внутрискристаллических полей и, следовательно, спектра разрешенных состояний электронов. Тогда термин *возбужденные состояния*, которым мы будем широко пользоваться, будет означать не изменение параметров каких-либо состояний, разрешенных в невозбужденной системе, а просто состояния в неизменном спектре, *не занятые в нормальных условиях*. В одноэлектронной модели все возбуждения электронной подсистемы рассматриваются как сумма возбуждений отдельных электронов. Следовательно, каждый из них есть ни что иное, как носитель **ЭЛЕМЕНТАРНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ**, возможного в данной системе. Отсюда – второй из приведенных терминов.

Но вообще термин **ЭЛЕМЕНТАРНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ** справедлив не только в одноэлектронной модели. В дальнейшем Вы узнаете, что при взаимодействии электронов между собой, с колебаниями решетки, с электромагнитной волной и т.д. могут образовываться относительно устойчивые ансамбли, которые тоже можно описать как некоторые "частицы" (а лучше – "квазичастицы") со своими, довольно точно определенными свойствами. Определенными они могут быть, если время их существования в состоянии, не возмущенном взаимодействием с внешней средой, существенно превышает время установления равновесного взаимодействия внутри ансамбля. Таким образом, в физике твердого тела появились несколько странные, но очень полезные *квазичастицы или элементарные возбуждения: дырки, экситоны, поляроны, поляритоны, солитоны, биэкситоны, биполароны* и т.д.

О существовании *дырок* Вы, конечно, знаете, и знаете, что это – полный аналог электрона в твердом теле. Но дырке уж вовсе нет аналога среди классических частиц. Просто в определенных условиях весь ансамбль электронов ведет себя так же, как *вела бы себя* положительно заряженная частица в том же самосогласованном поле, *если бы она существовала*.

Теперь попробуем описать поведение и свойства электрона в твердом теле. Для этого возможны два существенно различных подхода:

– *либо* мы считаем, что удобно отталкиваться от хорошо известных свойств свободных электронов и уточнить картину, рассмотрев влияние периодического (в пространстве) потенциала,

– *либо* мы изучим состояние электронов в атомах, а потом посмотрим, что получится при сближении атомов на столь малые расстояния, что становится существенным их взаимодействие.

Первый подход называется **ПРИБЛИЖЕНИЕ СЛАБОЙ СВЯЗИ** или **ПРИБЛИЖЕНИЕ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ** (слабо связанных с ионными остовами), второй – **ПРИБЛИЖЕНИЕ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ**. Имеется в виду сильная связь электронов с ионами.

Оба эти подхода продуктивны и должны приводить (при последовательном и безошибочном развитии) к одним и тем же результатам. Выбор подхода диктуется обычно тем, какой путь быстрее и проще приведет к описанию интересующих нас эффектов.

Если исходить из представлений о том, что электроны в кристалле свободны, т.е. перемещению от узла к узлу не мешают потенциальные барьеры между атомами (**МОДЕЛЬ СЛАБОЙ СВЯЗИ** или **МОДЕЛЬ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ**), то просто из факта периодичности кристаллического потенциала и из граничных условий Борна–Кармана (см. (5.4.4)) следует ряд очень существенных выводов, которые мы и рассмотрим.

Приведенные в данном разделе характеристики состояний отдельных электронов и электронной системы в целом – прямые следствия сделанных предположений.

#### 5.4.1.1 Волновая функция

Волновая функция электрона, движущегося в периодическом поле, должна также быть периодична и иметь вид *функции Блоха*:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r}) \cdot \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (5.4.5)$$

где  $\mathbf{k}$  – волновой вектор электрона;  $u_k(\mathbf{r})$  – множитель, определяющий закон модуляции амплитуды волны в пределах элементарной ячейки. Он периодичен с шагом решетки  $\mathbf{a}$ :

$$u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{a}). \quad (5.4.6)$$

То, что волновая функция свободного электрона в периодическом поле должна иметь вид (5.4.5), вытекает хотя бы из того, что поле ионного остова должно модулировать волну. В приближении сильной связи мы получим, что  $u_k(\mathbf{r})$  – просто несколько возмущенная атомная волновая функция. В рамках приближения свободных электронов ([5], глава 9 или [2], §II.9) можно показать, что если в разложении волновой функции по обратному пространству:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} C(\mathbf{K}) \cdot \exp(i\mathbf{K}\mathbf{r}) , \quad (5.4.7)$$

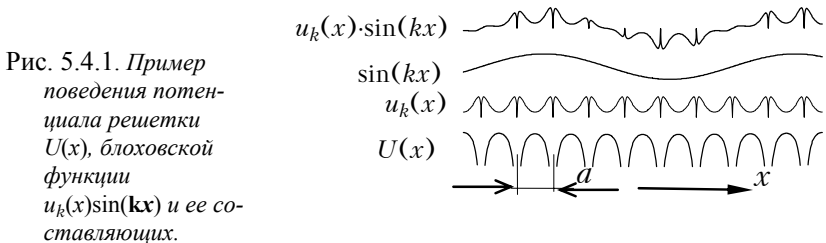
(справедливого для любой функции, периодичной в прямом пространстве) некоторый коэффициент  $C(\mathbf{K}) \neq 0$ , то все  $C(\mathbf{k}) = 0$ , если  $\mathbf{k} \neq \mathbf{K} + \mathbf{G}$ , где  $\mathbf{G}$  – произвольный вектор обратной решетки (см. раздел 5.2.2). Таким образом, ряд (5.4.7) существенно сокращается, суммирование можно вести не по всему  $\mathbf{k}$ -пространству, а только по векторам обратной решетки:

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) \Rightarrow \psi_k(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}} C(\mathbf{k} - \mathbf{G}) \cdot \exp\{i(\mathbf{k} - \mathbf{G})\mathbf{r}\} = \\ &= \left\{ \sum_{\mathbf{G}} C(\mathbf{k} - \mathbf{G}) \cdot \exp(-i\mathbf{G}\mathbf{r}) \right\} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) , \end{aligned} \quad (5.4.8)$$

где 
$$u_k(\mathbf{r}) \equiv \sum_{\mathbf{G}} C(\mathbf{k} - \mathbf{G}) \exp(-i\mathbf{G}\mathbf{r}) . \quad (5.4.9)$$

В одномерной цепочке экспонента преобразуется в синус и, с точностью до множителя, получим  $\psi(x) = u_k(x) \sin(kx)$ . Вид этой одномерной функции показан на рис. 5.4.1.

Легко видеть, что замена в (5.4.9)  $\mathbf{r} \Rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{T}$ , где  $\mathbf{T}$  – любой вектор трансляции прямой решетки, не изменит величины  $u_k(\mathbf{r})$ , ибо обратное пространство строится так, что всегда  $\mathbf{G}\mathbf{T} = 2\pi n$ .



В (5.4.5), (5.4.8) вектор  $\mathbf{k}$  имеет смысл выбирать в пределах первой **зоны БРИЛЛЮЭНА** (см. раздел 5.2.3.6). Большие значения  $\mathbf{k}$  в (5.4.8) лишь изменят закон модуляции волновой функции в пределах элементарной ячейки, который описывается функцией  $u_k(\mathbf{r})$ , см. (5.4.9).

*Обратите внимание* на то, что *волновая функция* определена везде, она *делокализована* в кристалле и, следовательно, в любой точке кристалла мы можем (с некоторой вероятностью) обнаружить электрон в данном состоянии. Отсюда не следует, что электрон находится одновременно везде. Он может находиться где угодно. Так же дело обстоит и со свободными частицами в вакууме.

### 5.4.1.2 Разрешенные и запрещенные энергетические зоны

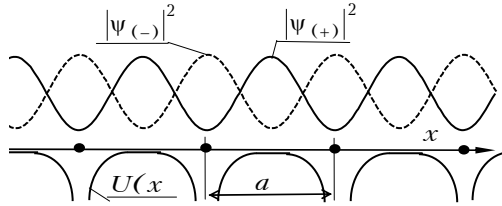
Для простоты рассмотрим линейную цепочку атомов или, что то же самое, одно из главных направлений кубического кристалла.

При волновых векторах, равных или кратных  $\pi/a$ , выполняются условия Вульфа–Брэгга 5.2.11, 5.2.14 для отражения электрона от кристаллографических плоскостей. Вместо бегущих вправо и влево волн  $\exp(i\pi x/a)$  и  $\exp(-i\pi x/a)$  получаем две стоячих:

$$\begin{aligned}\psi_+ &= e^{i\pi x/a} + e^{-i\pi x/a} = 2 \cos \frac{\pi x}{a} \\ \psi_- &= e^{i\pi x/a} - e^{-i\pi x/a} = 2i \sin \frac{\pi x}{a}\end{aligned}\tag{5.4.10}$$

Длина волны равна  $2a$ , так что период чередования узлов и пучностей функции  $|\psi_{\pm}|^2$  равен  $a$ , постоянной решетки. Энергии этих волн различны, ибо они по-разному расположены относительно ионных осотов. Их пучности приходятся либо на узлы решетки (максимум потенциала, т.е. минимум потенциальной энергии электрона), либо на междуузлия (минимум потенциала), см. рис. 5.4.2. Различие в энергиях этих состояний определяется, естественно, амплитудой модуляции потенциала.

Рис. 5.4.2. Ход потенциальной энергии электрона  $U(x)$  в одномерной цепочке и распределение плотности вероятности  $\rho \sim |\psi|^2$  для волновых функций  $\psi_+ \sim \cos(\pi x/a)$  и  $\psi_- \sim \sin(\pi x/a)$ .



Для электрона с энергией, промежуточной между этими двумя предельными, окажется, что пучности приходится на точки пространства, в которых потенциал имеет не экстремальное значение, т.е. отличен от нуля градиент потенциала и на электрон со стороны решетки действует сила. Такое состояние неустойчиво, *запрещено*. Образуются **ЗАПРЕЩЕННЫЕ ЗОНЫ** в энергетическом спектре, который мы изначально считали непрерывным. Оказывается, что дискретность пространства и наличие пространственной модуляции потенциала с неизбежностью приводит к возникновению чередующихся областей (зон) разрешенных и запрещенных энергий.

Возникает расщепление энергетических состояний, соответствующих одному и тому же значению  $k = \pi/a$ . На рис. 5.4.3 показаны парабола, – закон дисперсии для свободного электрона, и ее искажения, неизбежно возникающие из-за пространственной модуляции потенциала.

Состояние с энергией, соответствующей запрещенной зоне, может быть описано комплексным значением волнового вектора  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 + i\mathbf{k}_2$ . Вещественная часть равна  $\pi/a$  (или кратна ей), величина мнимой части определяется силой взаимодействия с решеткой, которая в свою очередь зависит от энергии. Если принять, что закон модуляции потенциала – гармонический, с амплитудой  $U_1$ , то максимальным значение  $\mathbf{k}_2$  оказывается в середине запрещенной зоны (так как там градиент потенциала максимален) и спадает с увеличением расстояния до середины энергетической щели [5] :

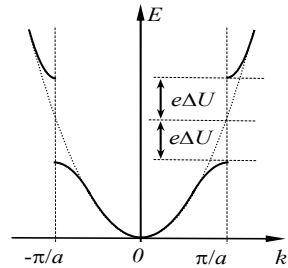


Рис. 5.4.3. Закон дисперсии для свободного электрона,

$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  и его искажения в периодическом потенциальном поле амплитудой  $\Delta U$ .

$$|\mathbf{k}_2|^2 \cong \frac{2m}{\hbar^2} \frac{U^2 - \sigma^2}{\hbar^2 G^2 / 2m}, \quad (5.4.11)$$

где  $\mathbf{G}_1$  – минимальный вектор обратной решетки,  $\mathbf{G}_1 = 2\mathbf{k}_1$ .

Как следует из (5.4.11), волновая функция такого электрона затухает в пространстве по экспоненте, с постоянной  $1/k_2$ :

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = u(\mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{k}_1 + i\mathbf{k}_2)\mathbf{r}] = u(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}_1\mathbf{r}) \exp(-\mathbf{k}_2\mathbf{r}). \quad (5.4.12)$$

Если кристалл анизотропен, то для движения электронов в различных направлениях могут сильно различаться и величины "граничных" значений  $k = \pi/a_i$ , и соответствующие им энергии. Энергия, запрещенная для электрона, движущегося в направлении  $x$ , может быть разрешена для направлений  $y$ ,  $z$  или по диагонали. Но часто в полном спектре остаются все-таки энергетические области, запрещенные для любых направлений.

### 5.4.1.3 Закон дисперсии (зависимости $E$ от $\mathbf{k}$ ) близ краев энергетических зон

Энергия электрона при  $k$ , близких к нулю или к  $\pi/a$ , пропорциональна квадрату  $k$  или  $\delta k = |k - \pi/a|$ . Отправляясь от модели свободного электрона, имеющего массу  $m$  и параболический закон дисперсии, для плоской волны получим:

1. Величина энергетического расщепления в точке  $k = G_1/2$  (ширина запрещенной зоны) равна  $2U_1$ .

2. Закон дисперсии близ  $k = G_1/2$  имеет вид

$$\begin{aligned} E_+ &= E_{1+} + \frac{\hbar^2 \delta k^2}{2m} \left( 1 + \frac{2\lambda_1}{EU_1} \right), \\ E_- &= E_{1-} + \frac{\hbar^2 \delta k^2}{2m} \left( 1 - \frac{2\lambda_1}{EU_1} \right), \end{aligned} \quad (5.4.13)$$

где  $E_{1+}$  и  $E_{1-}$  – энергии краев зон,  $E_{1\pm} = \lambda_{1\pm} e U_1$ ,  $\delta k = |k - \pi/a|$ ,  $\lambda_1 = \hbar^2 (G_1/2)^2 / 2m$ .

Здесь дополнительно предполагается только, что:

– потенциал в кристалле промодулирован по гармоническому закону  $U = U_1 \cos(2\pi x/a)$ ;

– вблизи края первой зоны Бриллюэна кинетическая энергия  $\lambda_1$  много больше амплитуды модуляции потенциальной энергии  $eU_1$ .

Если  $eU_1$  отрицательно, то в (5.4.13) знак "+" соответствует области близ нижнего края запрещенного интервала, знак "-" – близ верхнего.

Из (5.4.13) кроме параболического закона дисперсии близ края зоны явно следует очень существенный вывод, ранее обоснованный лишь интуитивно – коэффициент пропорциональности между  $E$  и  $\delta k$  не определяется массой свободного электрона  $m$ . Теперь можно видеть, что **ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА**  $m_{\pm}^*$  для электронов близ краев зон:

$$\frac{1}{m_{\pm}^*} = \frac{1}{m} \cdot \left( 1 \pm \frac{2\lambda_1}{eU_1} \right). \quad (5.4.14)$$

Близ границ запрещенного интервала, как следует из (5.4.13), в соседних разрешенных энергетических зонах **ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА**, во-первых, *имеет разные знаки* (поскольку  $2\lambda_1 > eU_1$ ), и, во-вторых, *различна по модулю*.

Отметим также, что в принятой простой модели, предполагающей гармонический закон модуляции потенциала, экстремальные значения энергии в разрешенной зоне достигаются в точках  $k = 0$  или  $k = n\pi/a$ . Реальный закон модуляции сложнее (его Фурье–образ содержит высокочастотные составляющие) и экстремумы зон поэтому не обязательно находятся в этих точках. Но параболическая зависимость  $E$  от  $k$  или  $\delta k$  близ экстремумов и близ точек  $k = 0$  или  $k = \pi/a$  сохраняется.

#### 5.4.1.4 Приведенная зонная схема кристалла, зона Бриллюэна

Полный спектр разрешенных состояний электронов должен, очевидно, включать неограниченно широкий диапазон изменения  $\mathbf{k}$ . Но в блоховской волновой функции (5.4.5) мы можем считать физически различными только квазиволновые векторы  $\mathbf{k}$  в пределах зоны Бриллюэна. Если мы изменим  $\mathbf{k}$  на какой–либо вектор обратной решетки  $\mathbf{G}_i$ , то в (5.4.5) просто появится дополнительный множитель  $\exp(i\mathbf{G}_i\mathbf{r})$ , который может быть внесен в функцию  $u_k(\mathbf{r})$ , поскольку не нарушит условия периодичности (5.4.6) для него (см. раздел 5.4.1.1, стр. 50). Отсюда – возможность построения **ПРИВЕДЕННОЙ ЗОННОЙ СХЕМЫ**, в которой обычно и изображают зависимость энергии электронов от величины квазиволнового вектора для различных разрешенных зон.

Способ построения *приведенной зонной схемы* иллюстрирует рис. 5.4.4, где показаны первые три зоны, расщепленные в точках  $k = \pm n \cdot \pi/a$ . Они нарисованы в обычном представлении, называемом **РАСШИРЕННОЙ ЗОННОЙ СХЕМОЙ**, а также – в **ПРИВЕДЕННОЙ** и **ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СХЕМАХ**. *Приведенная схема* получается из *расширенной* просто переносом дисперсионных ветвей к началу координат на целое число минимальных векторов обратной решетки, равных  $2\pi/a$ . Эта схема компактна и тем удобнее других. *Периодическая схема* получается из *приведенной* добавлением к первой зоне Бриллюэна смещения на величину, кратную вектору обратной решетки.

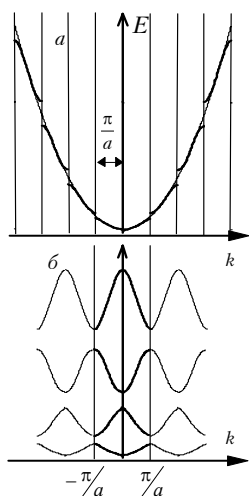


Рис. 5.4.4. Три первые энергетические зоны в линейной цепочке. Расширенная, приведенная и периодическая зонные схемы

Следует помнить, что любое электронное состояние мы вправе характеризовать любым вектором из набора  $\mathbf{k} \pm \mathbf{G}$ , см. (5.4.8). Конечно, при этом множители  $u_k(r)$  окажутся различными для разных зон, так что в дальнейшем лучше записывать блоховскую функцию (5.4.5) с явным указанием номера зоны  $l$ , к которому она относится:

$$\psi_{lk}(\mathbf{r}) = u_{lk}(\mathbf{r}) \cdot \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}). \quad (5.4.15)$$

В разделе 5.2.3.6 было введено понятие *зоны Бриллюэна* как *ячейки Вигнера–Зейтца в обратном пространстве*, пространстве квази-волновых векторов. Ее объем равен объему, приходящемуся на один узел обратной решетки. Каждую точку обратного пространства мы трактуем как координаты конца вектора, проведенного из начала координат – одного из возможных волновых векторов. Таким образом, зона Бриллюэна включает волновые векторы, имеющие проекции на оси не более  $\pi/a$ .

Способ построения ячейки Вигнера–Зейтца см. в разделе 5.2.1.2, рис. 5.2.3, 5.2.4.

Понятие *обратное пространство* и правила его построения – в разделе 5.2.2. Форма зоны Бриллюэна для ГЦК–решетки и обозначения основных направлений и принципиальных точек в ней показаны на рис. 5.2.20, стр. 35.

Поскольку мы не вправе выкинуть из рассмотрения волновые векторы, превышающие  $\pi/a$ , то для наглядного отображения всей энергии



тической картины удобно ввести понятие первой, второй и более высоких зон Бриллюэна. Первая, естественно, включает векторы от нуля до  $\pm\pi/a$ . Вторая может быть получена прибавлением (вычитанием) к точкам первой зоны минимальных векторов обратного пространства, причем сделать это надо так, чтобы, во-первых, занять объем, равный объему первой зоны. А во-вторых, он должен содержать все минимальные по модулю векторы, не входящие в первую зону. Далее так же можно построить третью и т.д. зоны. Способ построения и формы первых четырех зон для двумерной квадратной решетки иллюстрирует рис. 5.4.5.

Здесь выделены четыре наименьших по модулю вектора обратной решетки  $G_1, G_2, G_3, G_4$  и проведены нормали к их серединам. Если эта двумерная картина – сечение трехмерной, то эти нормали соответствуют плоскостям (100), (110), (200), (210). На рисунке указаны только два индекса Миллера, третий в этом сечении неизменен.

Области, ограниченные этими нормалью относятся, по мере удаления от центра, к первой, второй, третьей и четвертой зонам. Зоны с высокими номерами не образуют единого пространства, состоят из отдельных частей. Но легко видеть, что смещением этих частей на векторы обратной решетки мы можем их совместить с некоторыми участками первой зоны так, что они не будут перекрываться, а в сумме займут весь квадрат. Их суммарная площадь равна площади первой зоны.

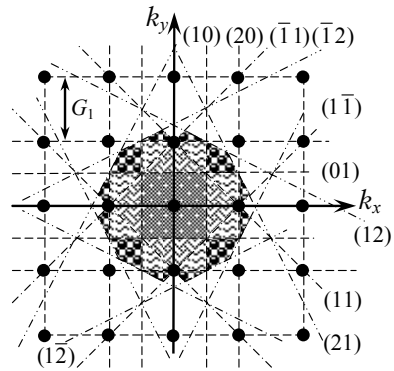


Рис. 5.4.5. Построение первых четырех зон Бриллюэна в плоской квадратной решетке.

Отметим сразу еще один факт, иллюстрируемый рисунком 5.4.5. Про модули векторов в высоких зонах можно сказать только, что чем больше номер зоны, тем больше длины максимального и минимального векторов в ней. Но диапазоны их изменения в соседних зонах перекрываются. Так, первой, второй и третьей зонам соответствуют диапазоны:

$$0 \leq |\mathbf{k}| \leq G_1/\sqrt{2}, \quad G_1/2 \leq |\mathbf{k}| \leq G_1, \quad \text{и} \quad G_1/\sqrt{2} \leq |\mathbf{k}| \leq G_1\sqrt{5}/2.$$

Отсюда следует, что при параболическом законе дисперсии,  $E = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m}$ , энергии электронов в разных зонах также занимают перекрывающиеся диапазоны. Для возникновения "энергетической щели", т.е. области энергий, запрещенных для всех направлений движения, необходимы существенные возмущения идеального закона дисперсии, например, большая амплитуда модуляции внутрикристаллического потенциала, см. раздел 5.4.1.2 и рис. 5.4.3.

На поверхности любой из построенных таким образом зон Бриллюэна выполняется условие Вульфа–Брэгга для отражения волны от какой-либо из кристаллографических плоскостей, и, как следствие, возникает разрыв в законе дисперсии, как это описано в разделе 5.4.1.2.

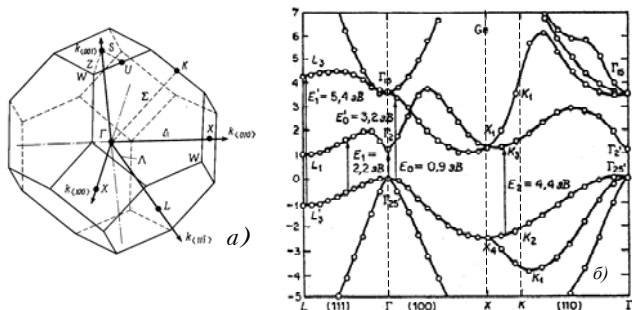


Рис. 5.4.6.

Форма зоны Бриллюэна (а) и структура энергетических зон Ge (б).

Наглядное отображение энергетической структуры существенно упрощается сведением всей зонной схемы к первой зоне Бриллюэна. Но изобразить на листе можно только закон дисперсии для какого-то выбранного направления квазиволнового вектора. Поэтому обычно рисуют схемы, подобные изображенной на рис. 5.4.6б. Здесь приведено сразу несколько сечений: от центра зоны (точка  $\Gamma$ ) в направлении  $\Lambda$ , к точке  $L$  (пространственная диагональ, точка  $L$  – центр шестиугольной грани зоны Бриллюэна) и в направлении  $\Delta$ , к точке  $X$  (одна из трех эквивалентных главных осей кристалла). Оттуда – к точке  $K$  (середица ребра, общего для двух шестиугольных граней) и снова – к центру, по направлению, обозначаемому символом  $\Sigma$ . Изображены, конечно, не все энергетические зоны, а только главные. Ge – полупроводник, т.е. у него

одни зоны полностью заняты электронами (на рис. 5.4.6 валентные зоны – те, энергия которых меньше нуля), другие (зоны проводимости, расположенные выше), полностью свободны. Обычно представляет интерес знание энергетической структуры в небольшой окрестности близ потолка верхней валентной зоны и дна нижней зоны проводимости.

Такая картина позволяет отобразить все существенные особенности энергетического строения кристалла, определяющие его электрические и оптические свойства. В частности, на рис. 5.4.6б отмечены переходы, ответственные за основные структурные особенности спектра поглощения Ge. В дальнейшем мы будем неоднократно возвращаться к подобным зонным схемам, а сейчас отметим только три существенных момента.

1. В Ge энергетический зазор между точками  $\Gamma_{25}$  и  $L_1$  – единственный промежуток, запрещенный при всех направлениях движения электронов. При больших и меньших энергиях разрешенные зоны перекрываются.

2. Максимальной энергии валентной зоны соответствует состояние с  $k = 0$ , в центре зоны Бриллюэна. Минимальную энергию в зоне проводимости имеет состояние в точке  $L_1$ , т.е. для возбуждения электрона из максимума валентной зоны в минимум зоны проводимости мы должны одновременно изменить его импульс ( $p = \hbar k$ ). Для "прямого" перехода, не сопровождающегося изменением импульса, необходимо затратить энергию, заметно превышающую ширину запрещенной зоны.

3. В центре зоны Бриллюэна валентная зона вырождена. При отклонении от центра в направлении  $X$  (ось 4-го порядка) и  $L$  (ось 3-го порядка) она расщепляется на 2 компоненты. В направлении  $K$  (ось 2-го порядка) – на 3. Мы не будем анализировать причины возникновения (в точке  $\Gamma$ ) и снятия вырождения. Этот вопрос хорошо рассмотрен, например, в [2], гл. II. Отметим только, что если мы хотим для описания движения электронов по-прежнему пользоваться понятием "масса", хотя бы и "эффективная", то этим двум или трем зонам мы должны соотнести разные эффективные массы. Возникают понятия "легких" и "тяжелых" носителей. В данном случае – дырок.

### 5.4.1.5 Квантование разрешенных состояний, число состояний, плотность состояний

Чтобы выполнялись граничные условия Борна–Кармана (5.4.4) для волновых функций Блоха (5.4.5), произведение  $k$  на  $N$  (большое целое число) должно быть кратно  $2\pi/a$ , т.е. волновые векторы могут иметь только значения, кратные  $2\pi/(Na)$ ,

$$k = 0, \frac{2\pi}{Na}, 2\frac{2\pi}{Na}, 3\frac{2\pi}{Na} \dots \text{ (и т.д.)} \quad (5.4.16)$$

Таким образом, размер зоны Бриллюэна имеет ширину  $2\pi/a$ , зависящую только от постоянной решетки, а шаг квантования зависит только от размеров кристалла. В результате в кубическом элементе кристалла с линейным размером  $L = Na$  имеется ровно  $N$  разрешенных значений  $\mathbf{k}$  в проекциях на каждую декартову ось, а в объеме кристалла –  $N^3$  узлов и  $N^3$  разрешенных значений  $\mathbf{k}$ . Так как существует еще спиновое квантовое число, то в каждой зоне, с учетом принципа Паули, может находиться  $2N^3$  электронов, по 2 на каждый узел кристалла.

Все эти состояния как-то распределены по энергиям и только от энергии зависит вероятность их заполнения, см. разд. 5.4.1.7, распределение Ферми (5.4.26). Значит, заселяться они будут с разными вероятностями и для расчета равновесного количества электронов в зоне удобно ввести понятие **ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ**.

**ПЛОТНОСТЬЮ СОСТОЯНИЙ** называется количество разрешенных состояний в единице объема кристалла, приходящихся на единичный энергетический интервал.

Поскольку для изотропного кристалла в кубике со стороной  $L = Na$  шаг квантования по каждому из направлений равен  $2\pi/(Na) = 2\pi/L$ , то в  $k$ -пространстве каждое  $k$ -состояние занимает объем  $(2\pi)^3/V$  ( $V = L^3$ ) и в нем могут находиться одновременно два электрона с различными спинами. Следовательно, в сфере радиусом  $k$  (в обратном пространстве) могут находиться

$$N(k) = 2 \frac{4\pi k^3}{3} \frac{V}{(2\pi)^3} \quad (5.4.17)$$

электронов. Если закон дисперсии – параболический, т.е.  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ , то для количества состояний в единице объема  $n$  получим:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{8\pi}{3} \frac{(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} E^{3/2}. \quad (5.4.18)$$

Плотность состояний с энергией  $E$  есть просто производная от этой величины по энергии:

$$D = \frac{\partial n}{\partial E} = 4\pi \frac{(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \sqrt{E} = \frac{m^{3/2}}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{2E}. \quad (5.4.19)$$

*При параболическом законе дисперсии плотность состояний пропорциональна корню квадратному из энергии!!!* Имеется в виду кинетическая энергия носителя в зоне.

Поскольку в полупроводниках *близ краев зон* параболический закон выполняется, мы в дальнейшем всегда будем считать, что в полупроводниках *зависимость плотности состояний* от энергии, отсчитанной от края зоны, – *корневая*. Это оправдано, так как ширины зон составляют несколько электронвольт, а нас будут интересовать, в основном, лишь энергетические интервалы шириной порядка  $k_B T$ . При комнатной температуре это примерно 1/39 эВ ( $k_B$  – постоянная Больцмана; далее мы не будем писать индекс "В").

Полный спектр плотности состояний имеет обычно нетривиальную форму, так как законы дисперсии в середине разрешенной зоны могут быть самыми различными, в том числе и немонотонными, см. рис. 5.4.6. Кроме того, различные зоны могут перекрываться на энергетической шкале. У металлов уровень Ферми (см. пункт 5.4.1.7) может приходиться на область с высокой плотностью состояний (классический пример – никель), либо – с низкой (золото). Можно показать, что различие плотностей состояний на уровнях Ферми контактирующих металлов приводит к возникновению термоэлектрических эффектов, например, термо-ЭДС.

Отметим также, что поскольку в  $1 \text{ см}^3$  находится  $10^{22} - 10^{23}$  атомов, то в каждой зоне примерно такое же количество состояний. Даже если ширина зоны равна 10 эВ (это широкая зона), то энергетические интервалы между состояниями столь ничтожны, что в макрокристаллах зону можно считать квазинепрерывной, а  $\mathbf{k}$  – непрерывным квантовым числом. К нанокристаллам это допущение неприменимо.

### 5.4.1.6 Импульс и скорость электрона. Эффективная масса

Импульс однозначно связан с волновым вектором  $\mathbf{k}$ :

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, \quad (5.4.20)$$

а скорость – с законом дисперсии:

$$\mathbf{v} = \mathbf{p}/m^* = \hbar\mathbf{k}/m^* = \nabla_{\mathbf{p}}E(\mathbf{p}) \text{ – групповая скорость.} \quad (5.4.21)$$

Здесь  $m^*$  – "эффективная масса",  $\nabla_{\mathbf{p}}E(\mathbf{p})$  – градиент энергии в пространстве импульсов.

Последнее равенство в (5.4.21) – известное из волновой оптики выражение для групповой скорости. Для одномерного кристалла

$$v_{gp} = d\omega/dk = dE/dp,$$

поскольку  $E = \hbar\omega$ ,  $p = \hbar k$ .

Выражение (5.4.13) для эффективной массы хорошо для учебно-демонстрационных целей, но получено в очень грубой модели и не может претендовать на общность. Однако, из него следует, что коэффициент пропорциональности между силой и ускорением, который называют массой, не равен массе свободного электрона и поэтому имеет смысл найти более общее выражение для него.

Ускорение электрона, очевидно, равно

$$\frac{dv}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{dE}{dp} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2E}{dt dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2E}{d^2k} \frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{d^2k} \frac{dp}{dt},$$

Где  $dp/dt = F$  – сила, действующая на электрон, ибо  $F\delta t = \delta p$ .

Отсюда сразу получаем:

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

и

$$\frac{1}{m^*} = \frac{\partial^2 E}{\partial^2 p} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial^2 k} \quad (5.4.22)$$

– ОБРАТНАЯ ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА.

Это выражение хорошо для кубического изотропного кристалла. В общем случае мы имеем дело с кристаллом анизотропным и тогда закон дисперсии зависит от направления движения. Поэтому целесообразно ввести **ТЕНЗОР ОБРАТНОЙ ЭФФЕКТИВНОЙ МАССЫ**:

$$\frac{1}{m^*_{ij}} = \frac{\partial^2 E}{\partial p_i \partial p_j} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}. \quad (5.4.23)$$

Чему окажется равна эффективная масса – вопрос, который определяется законом дисперсии  $E(p)$ . А он, в свою очередь, определяется взаимодействиями, не имеющими отношения к гравитационным. Поэтому не следует ожидать, что эффективная масса окажется равна гравитационной, которую мы будем одозначать как  $m_0$ . Она может быть и много больше, и много меньше  $m_0$ . В классических полупроводниковых кристаллах, таких как Ge, Si, GaAs, она меньше  $m_0$ .

Из рисунков 5.4.3, 5.4.4, 5.4.6 видно, что близ верхнего края разрешенных зон вторая производная от энергии по  $k$  отрицательна. Следовательно, и **эффективная масса электрона отрицательна**. И вообще, эффективная масса зависит от энергии. Она более или менее постоянна лишь в узкой энергетической области близ экстремума в зоне, где закон дисперсии близок к параболическому.

#### 5.4.1.7 Распределение Ферми, энергия Ферми

Энергия Ферми – одна из важнейших характеристик электронного ансамбля. *Ее можно определить как энергию связи электрона в кристалле. Или энергию, связанную с термодинамически равновесным переходом электрона из кристалла в некоторую внешнюю среду.*

Обозначим  $F$  некоторую среднюю энергию, которую необходимо затратить для теплового "испарения" электрона и удаления его в вакуум. Соответственно, при обратном переходе эта энергия будет выделена<sup>1</sup>. Переход в вакуум – переход в состояния с идеально параболическим законом дисперсии, в котором справедливо выражение (5.4.19) для плотности состояний. Следовательно, термоэлектронный

---

<sup>1</sup> Здесь речь идет только о средней энергии темически равновесного "испарения электрона". Энергии, необходимой и достаточной для того, чтобы оторвать "хоть какой-нибудь" электрон. Естественно, из наружных.

ток с поверхности твердого тела можно найти, проинтегрировав величину нормального к поверхности потока электронов по кинетическим энергиям  $E_k$ :

$$\begin{aligned}
 j &= \frac{1}{4} E \int_0^{\infty} v(E_k) n(E_k) dE_k = \\
 &= \frac{1}{4} E \int_0^{\infty} v(E_k) \cdot D(E_k) \exp\left(-\frac{E_k - F}{kT}\right) dE_k = \\
 &= \frac{1}{4} E \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{2E_k}{m_0}} 4\pi \frac{(2m_0)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \sqrt{E_k} \exp\left(-\frac{E_k - F}{kT}\right) dE_k.
 \end{aligned} \tag{5.4.24}$$

Введя для интегрирования обозначение  $x \equiv E_k/kT$ , получим:

$$j = \frac{4\pi m_0 E k^2 T^2}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(-\frac{F}{kT}\right) \int_0^{\infty} x e^{-x} dx = AT^2 \cdot \exp\left(-\frac{F}{kT}\right), \tag{5.4.25}$$

где 
$$A = \frac{4\pi m_0 E k^2}{(2\pi\hbar)^3} \approx 120 \frac{A}{\text{см}^2 \text{K}^2}.$$

Выражение (5.4.25) – известная формула Ричардсона-Дэшмана. Энергия  $F$  вошла в нее как параметр. Величина  $\Phi_T = -F$  – **ТЕРМОЭЛЕКТРОННАЯ РАБОТА ВЫХОДА**.

В данном случае мы вправе были предполагать, что  $E_k - F \gg kT$ , концентрация электронов в вакууме мала по сравнению с плотностью разрешенных состояний, так что можно не учитывать принцип Паули<sup>1</sup> и считать, что вероятность возбуждения определяется больцмановским фактором. В распределении электронов по состояниям *внутри кристалла* принцип Паули необходимо учесть. Это просто сделать, признав, что каждое квантовое состояние может быть либо свободно, либо занято **одним электроном**. Тогда, обозначив  $f(E, T)$  вероятность заполнения состояний с энергией  $E$  при температуре  $T$ , можно записать *концентра-*

---

<sup>1</sup> Принцип Паули – фундаментальный закон природы, заключающийся в том, что в квантовой системе две тождественные частицы с полуцелым спином не могут одновременно находиться в одном состоянии.



цию **заполненных состояний** как произведение  $D(E)f(E,T)$ , а **концентрацию свободных** как  $D(E) \cdot [1 - f(E,T)]$ . С другой стороны, отношение концентраций занятых и свободных состояний определяется болцмановским фактором  $\exp\left(-\frac{E-F}{kT}\right)$ . Здесь  $F$  – уже введенная ранее средняя энергия наружных электронов кристалла.

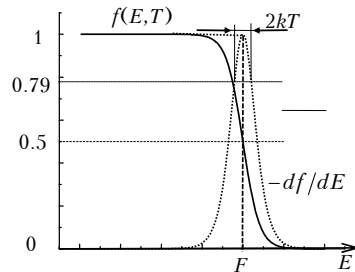
Получим равенство  $\frac{D(E)f(E,T)}{D(E)[1 - f(E,T)]} = \exp\left(-\frac{E-F}{kT}\right)$  и отсюда:

$$f(E,T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-F}{kT}\right)}. \quad (5.4.26)$$

Это – *распределение Ферми* или *статистика Ферми*. Величина  $F$  также входит в него как параметр и называется *энергией Ферми*.

Вид распределения представлен на рис. 5.4.7. При  $T = 0$  это просто ступенчатая функция, а при  $T > 0$  она "расплывается" *симметрично относительно уровня Ферми*. При  $E = F$  *вероятность заполнения*  $f(E,T) = 1/2$ . Так что энергию Ферми можно трактовать либо как максимальную энергию электронов при нулевой температуре, либо как энергию состояний, вероятность заполнения которых равна 1/2, либо как центр энергетической области, в которой вероятность заполнения зависит от энергии. Но правильнее – как энергию, связанную с обменом электроном между кристаллом и средой.

Рис. 5.4.7. График фермиевской функции заполнения электронных состояний  $f(E,T)$  и ее производной по энергии. При  $T=0$   $f(E,T)$  принимает значения 0 или 1. При  $T \neq 0$  и  $E=F$   $f(E,T)=0.5$ . Ширина производной на уровне 0.7865 равна  $2kT$ .



Отметим, что если в (5.4.26) принять  $E - F \gg kT$ , то распределение Ферми действительно вырождается в болцмановское.

Вернемся теперь к модели свободных электронов. Будем считать, что в некотором потенциальном поле существует достаточно широкая непрерывная область разрешенных состояний, нижние из которых заняты электронами. Предположим также, что во всей интересующей нас области энергий справедлив параболический закон дисперсии (зависимости энергии от волнового вектора) и эффективная масса электрона определяется однозначно. Тогда из выражения (5.4.17), подставив в левую его часть  $N$ , полное число электронов, и разделив на  $V$ , мы можем найти максимальное значение  $|\mathbf{k}|$  (при абсолютном нуле) для *занятых* электронных состояний как функцию концентрации электронов  $n$ :

$$k_{\max} = (3\pi^2 \cdot n)^{1/3} \quad (5.4.27)$$

и максимальную кинетическую энергию:

$$E_{\max} = \frac{\hbar^2 k_{\max}^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (5.4.28)$$

В этом подходе *энергия Ферми определяется как максимальная кинетическая энергия электронов*, а *уровень Ферми* – граница (энергетическая) между областями свободных и занятых состояний, что справедливо при  $T = 0$ .

Теперь можно ввести еще несколько полезных определений.

**ВОЛНОВОЙ ВЕКТОР ФЕРМИ** – максимальный волновой вектор в электронном ансамбле,  $k_F = k_{\max}$ , см. (5.4.27).

**ФЕРМИЕВСКИЙ ИМПУЛЬС** – импульс электрона, имеющего энергию Ферми:

$$p_F = \hbar k_F. \quad (5.4.29)$$

### **СКОРОСТЬ ФЕРМИ**

$$v_F = \nabla_p E_{(E=F)} = p_F / m^*. \quad (5.4.30)$$

**СФЕРА ФЕРМИ** – сфера в  $k$ -пространстве с радиусом  $k = k_F$  и с центром при  $k = 0$ . При нулевой температуре (в металлах) она целиком заполнена электронами и включает *все* электроны. Здесь, конечно, предполагается, что кристалл изотропен и эффективная масса одинакова для электронов, движущихся в любом направлении, так что понятие "сфера Ферми" имеет в основном учебно–демонстрационный смысл.

**ПОВЕРХНОСТЬ ФЕРМИ** – это либо поверхность сферы Ферми, либо (в более общем случае) *поверхность постоянной энергии* в  $k$ -пространстве, соответствующая верхним занятым состояниям. Зачастую она имеет довольно причудливую форму, анализ которой во многих случаях позволяет понять природу несколько необычных свойств ряда металлов. Например, величину и знак постоянной Холла, величину термо-ЭДС и т.д.

#### 5.4.1.8 Дырки, дырочные состояния

Мы видели (см. п.5.4.1.3 на стр. 54), что *эффективная масса электрона близ верхнего края разрешенной зоны отрицательна*. Это не просто математический казус. В магнитном поле такие электроны действительно ведут себя так, будто их масса отрицательна, т.е. они отклоняются в сторону, противоположную ожидаемой для отрицательного заряда. То же поведение можно описать, предположив, что движутся не электроны, а частицы с положительной эффективной массой, но и с положительным зарядом. На самом деле движутся **ДЫРКИ** в электронном ансамбле.

В металлах такая ситуация может возникнуть только в том случае, если уровень Ферми находится близ потолка разрешенной зоны, т.е. если зона *почти заполнена*. Если же она *почти свободна*, то уровень Ферми находится близ дна зоны, вторая производная от энергии по импульсу положительна (см. (5.4.22), (5.4.23)) и электроны ведут себя "нормально", как и следует для частиц с положительной массой и отрицательным зарядом.

Получается, что возможны две вполне симметричных ситуации:

- почти свободная зона, т.е. зона, лишь частично занятая электронами, **ЭЛЕКТРОННАЯ ЗОНА**;
- почти заполненная зона, т.е. зона, лишь частично занятая дырками, **ДЫРОЧНАЯ ЗОНА**.

В первом случае внешним воздействием (например, электрическим полем) можно изменить распределение имеющихся электронов по импульсам. Принцип Паули не препятствует этому, т.к. есть незанятые состояния с той же или практически той же энергией. В равновесии это распределение симметрично, так что суммарный поток заряда равен нулю. Любое изменение равновесного распределения нарушает симметрию. Возникает направленное движение зарядов, т.е. электрический ток.

Во втором случае мы так же можем поем изменить распределение электронов, поскольку в разрешенных состояниях есть вакансии. Направленность движения получают опять-таки электроны, но если этих вакансий мало, то весь электронный ансамбль ведет себя так, что его свойства проще *могут быть описаны* законами перемещения этих вакансий, как свойства ансамбля неких новых *КВАЗИЧАСТИЦ – ДЫРОК*. Понятно, что реально никаких *дырок* в природе не существует. Они нужны лишь для удобства описания явления проводимости в почти заполненной зоне. При этом параметры электрона и дырки, если они занимают одно и то же квантовое состояние, соотносятся следующим образом:

$$m_h^* = -m_e^* , \quad (5.4.31)$$

$$k_h = -k_e , \quad p_h = -p_e \quad (5.4.32)$$

$$E_h(p_h) = -E_e(p_e) , \quad (5.4.33)$$

но скорости электронов и дырок равны,

$$v_h(k_h) = v_e(k_e) , \quad \text{так как } v = \nabla_p E(p). \quad (5.4.34)$$

Таким образом, *дырки – положительно заряженные квазичастицы, имеющие положительную эффективную массу. Их кинетическая энергия отсчитывается от потолка зоны вниз* на обычной энергетической шкале, где за положительное направление (вверх) принято направление увеличения энергии электронов.

## 5.4.2 Металлы, полупроводники, диэлектрики

Мы уже часто пользовались такими терминами, как "металл" или "полупроводник", полагая, что пока нам хватало и общих представлений о том, что это такое. Теперь уточним эти понятия.

Возможны два принципиально различных варианта заполнения разрешенных состояний электронами. Граница между заполненными и свободными состояниями проходит либо в области (зоне) разрешенных состояний, либо – запрещенных.

Мы видели, что каждая зона в кристалле с  $N^3$  атомами содержит  $2N^3$  разрешенных состояний. Если же кристалл состоит из одновалентных атомов, т.е. в нем всего  $G^3$  электронов, то они заполняют лишь половину зоны. В кубическом кристалле зона Бриллюэна – тоже куб, с центром при  $k = 0$  и стороной  $2\pi/a$ . Заняты половина состояний, с наименьшими

энергиями и импульсами. В зоне Бриллюэна это – сфера Ферми с объемом  $4\pi^3 a^{-3}$ , т.е. радиусом  $k_{\max} = (3\pi^2 \cdot n)^{1/3}$  (см. (5.4.27)), который всего на 1,5 %, но все же меньше, чем  $\pi/a$ , так что сфера Ферми не касается грани куба<sup>1</sup>.

В равновесии распределение полностью симметрично и переноса заряда нет. И вправо и влево движется одинаковое количество электронов, с одинаковыми скоростями.

Очень важно, что в этом случае граница между заполненными и свободными состояниями находится в разрешенной области и такая система может поглощать энергию любыми, сколь угодно малыми порциями  $\delta E$ . Всегда найдется электрон, для которого существует незанятое разрешенное конечное состояние с увеличенной на  $\delta E$  энергией. Эта ситуация соответствует металлам. Самые верхние (энергетически) электроны *могут набирать энергию в электрическом поле* и, следовательно, обеспечивают электропроводность. Именно в этом смысле они *свободны, свободны изменить импульс во внешнем поле*.

Но если набрали энергию "верхние" электроны, то они освободили место для более глубоко лежащих ... и т.д. Процесс электропроводности можно представить себе просто как смещение в  $k$ -пространстве всего электронного ансамбля в направлении действующей силы, рис. 5.4.8. Величина смещения  $\delta k$  определяется приращением импульса в электрическом поле за **ВРЕМЯ СВОБОДНОГО ПРОБЕГА**  $\tau_p$ :

$$\hbar \delta k = -eE\tau_p, \quad (5.4.35)$$

$\tau_p$  – среднее время, в течение которого электрон движется в кристалле, не рассеиваясь решеткой, *время рассеяния импульса*.

Скорость электронов *изменилась по сравнению с невозмущенным состоянием* в среднем на величину

$$\delta v = \hbar \delta k / m^* = -eE\tau_p / m^*. \quad (5.4.36)$$

Если концентрация электронов  $n = N/V$ , то плотность возникшего тока:

---

<sup>1</sup> На самом деле из-за того, что рост энергии с  $k$  замедляется близ границ зоны Бриллюэна, в кубических кристаллах с одним электроном на ячейку эта сфера искажается и достигает границы зоны Бриллюэна близ главных осей кристалла.

$$j = -en\delta v = e^2 E n \tau_p / m^* , \quad (5.4.37)$$

и, следовательно, проводимость равна:

$$\sigma = j/E = e^2 n \tau_p / m^* . \quad (5.4.38)$$

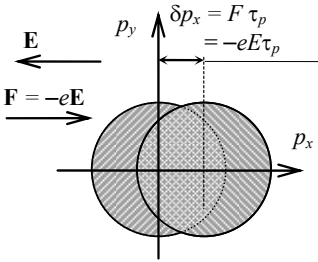


Рис. 5.4.8. Смещение электронного ансамбля в пространстве импульсов под действием внешнего электрического поля  $\mathbf{E}$ .

При наличии вакантных состояний близ поверхности Ферми смещается весь ансамбль.

В таком веществе электроны "свободны" набирать энергию даже при слабом внешнем воздействии при любой температуре. При увеличении температуры ширина области перехода от полностью занятых к полностью свободным состояниям расплывается примерно на  $kT$ , но это размытие никак не влияет на количество электронов, которым принцип Паули не мешает набирать энергию в электрическом поле и участвовать в переносе заряда. В любом случае проводимость обеспечивает весь электронный ансамбль. Но с ростом температуры увеличиваются амплитуды тепловых колебаний атомов, увеличивается *степень дефектности* структуры кристалла, увеличивается вероятность рассеяния электронов на решетке и уменьшается  $\tau_p$ . Поэтому проводимость падает, она пропорциональна  $\tau_p$ .

Ситуация, когда одна разрешенная зона, называемая *валентной*,  $v$ -зоной, полностью занята, а другая, называемая *свободной* или *зоной проводимости*,  $s$ -зоной, отделена от  $v$ -зоны запрещенным энергетическим промежутком и абсолютно свободна (при нуле температуры), от предыдущей отличается принципиально. Электроны в таких веществах *не свободны* в том смысле, что *слабое внешнее поле не может изменить их распределение в пространстве импульсов*. Для их возбуждения необходима энергия, превышающая ширину запрещенной области, см. рис. 5.4.3. Поэтому проводимости при абсолютном нуле температуры быть не может. Она возникнет только в том случае, когда часть электронов будет переброшена из  $v$ - в  $s$ -зону, за счет тепловой энергии или при ином возбуждении. Тогда в нижней зоне появляются вакансии,

*дырки*, а при этом и возможность перераспределения по состояниям оставшихся в ней электронов. А в верхней – "свободные" электроны, ибо они находятся в окружении не занятых состояний. И те, и другие способны переносить заряд, потому и называются "носители заряда".

Проводимость будет иметь две составляющие, – электронную (по  $c$ -зоне) и дырочную (по  $v$ -зоне), и будет тем выше, чем больше электронов возбуждено из  $v$ -зоны в  $c$ -зону, чем больше концентрация **НОСИТЕЛЕЙ**. В кристалле, не содержащем дефектов, при ширине запрещенной зоны  $\Delta E$  концентрация свободных электронов равна концентрации дырок и примерно пропорциональна  $\exp\{-\Delta E/(2kT)\}$ , т.е. экспоненциально растет с температурой. Время свободного пробега уменьшается значительно медленнее.

Теперь мы можем дать определения таким понятиям, как **МЕТАЛЛ** и **ПОЛУПРОВОДНИК**.

**МЕТАЛЛЫ** – вещества, у которых проводимость падает с увеличением температуры.

**ПОЛУПРОВОДНИКИ** – вещества, у которых проводимость растет с увеличением температуры.

**ДИЭЛЕКТРИКИ** не отличаются принципиально от полупроводников. Обычно диэлектриками называют вещества с большой шириной запрещенной зоны и малым  $\tau_p$ .

## 5.5 КОЛЕБАНИЯ В КРИСТАЛЛАХ, ФОНОНЫ

Прежде чем перейти к рассмотрению электронных свойств полупроводников, нужно описать динамику решетки, в которой существует электронный ансамбль.

**Фононы** – колебательные кванты, волны деформации решетки, ее ионного остова. Их называют **НОРМАЛЬНЫМИ КОЛЕБАНИЯМИ** потому, что все возможные колебания могут быть описаны ортонормированными волновыми функциями. Они ортогональны, независимы и **полная внутренняя энергия кристалла – сумма энергий всех возбужденных фононов**.

### 5.5.1 Теплоемкость диэлектриков, квантование колебаний

Представления о квантах колебаний возникли при попытке объяснить странный температурный ход теплоемкости и теплопроводности (вернее – теплового сопротивления) диэлектриков<sup>1</sup>.

По закону Дюлонга и Пти, теплоемкость кристаллов должна быть равна  $C_p \approx C_v = 3N_A k_B \approx 25 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  (см. [7] и [8], т.2). Здесь  $N_A$  – число Авогадро,  $k_B$  – постоянная Больцмана.

Так "должно быть", поскольку каждый атом имеет три степени свободы и участвует в колебательном движении. Но реально теплоемкость приближается к этому значению только при высоких температурах, см. рис. 5.5.1.

При низких температурах теплоемкость стремится к нулю как  $C_v = \text{Const} \cdot T^3$  и лишь при довольно высоких температурах, в несколько сотен градусов, приближается к предельной величине  $C_v = 3N_A k_B$ . Эту зависимость  $C_v(T)$  удалось объяснить только предположив, что **колебания квантованы** и вероят-

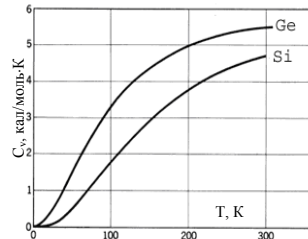


Рис. 5.5.1. Температурная зависимость теплоемкости германия и кремния

<sup>1</sup> Все это справедливо и для проводников, но там к решеточной добавляется еще и электронная теплоемкость и теплопроводность, что маскирует вклад в наблюдаемые параметры именно решетки.



ность возбуждения того или иного кванта определяется его энергией и температурой.

В 1907 г. Эйнштейн рассмотрел модель, по которой все осцилляторы в кристалле имеют фиксированную энергию  $\hbar\omega$  и заселяются, подчиняясь статистике Бозе-Эйнштейна. В этом случае среднее значение их энергии составит не  $\langle E \rangle = 3k_B T$ , а

$$\langle E \rangle = \hbar\omega \left\{ \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} + \frac{1}{2} \right\}. \quad (5.5.1)$$

Эту величину нужно умножить на  $N$ , количество осцилляторов, и продифференцировать по температуре. Получится:

$$C_v = N \frac{d\langle E \rangle}{dk_B} = N k_B \left( \frac{\theta_\omega}{T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar\omega/k_B T)}{[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^2}, \quad (5.5.2)$$

где величину  $\theta_\omega = \hbar\omega/k_B$  – называют температурой Эйнштейна.

Закон (5.5.2), как оказалось, удивительно хорошо описывает теплоемкость многих веществ при относительно высокой температуре, выше 200-300 К. Это демонстрирует рис. 5.5.2 для алмаза ( $\theta_\omega = 1320$  К,  $\hbar\omega \approx 0,114$  эВ). Но остался непонятным закон  $C_v = \text{Const} \cdot T^3$  при низких температурах.

В 1912 г. П.Дебай предложил теорию, в которой также колебания решетки считаются квантованными, но их спектр включает не одну частоту, а набор частот, от нуля до некоторой предельной величины  $\hbar\omega_D$ , зависящей от плотности вещества. Колебания решетки предлагалось рассматривать как бегущие волны с длиной волны  $\lambda$ , зависящей от частоты колебаний  $\omega$ , т.е. от энергии колебательного кванта  $\hbar\omega$ .

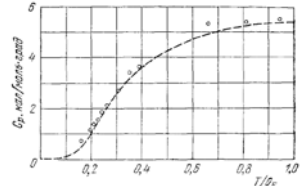


Рис. 5.5.2. Алмаз. Сопоставление экспериментальных данных с теорией Эйнштейна.

Поскольку скорость звука не зависит от частоты,  $c_s = \frac{d\omega}{dk} = \text{Const}$ ,

то  $\omega$  линейно зависит от волнового вектора  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ , который может принимать любые значения, удовлетворяющие граничным условиям для бегущих волн, т.е. условиям Борна-Кармана (5.4.4). Шаг квантования, вытекающий из условий Борна-Кармана, равен  $\frac{2\pi}{L}$  для линейной цепочки атомов ( $L$  – длина цепочки). При этом в трехмерном кристалле объемом  $V$  на одно квантовое состояние приходится объем  $k$ -пространства, равный  $\delta\mathbf{k} = \frac{(2\pi)^3}{(L_1L_2L_3)} = \frac{(2\pi)^3}{V}$ .

Минимальное значение  $k$  равно, очевидно, нулю. Это значит, что длина волны бесконечна, вся решетка смещается синхронно и межатомные расстояния сохраняются. А максимальное  $k$  для изотропного вещества можно определить, зная  $\delta\mathbf{k}$  и полное число возможных колебательных мод. Оно равно  $N$  для каждой из трех колебательных мод, продольной и двух поперечных ( $N$  – количество атомов в кристалле).

Если в сферическом объеме  $k$ -пространства радиусом  $k_m$  "помещается"  $N_1 = \frac{4\pi k_m^3}{3\delta\mathbf{k}}$  состояний, то в кристалле с  $N$  атомами получим  $k_m = (6\pi^2 n)^{1/3}$  ( $n$  – концентрация атомов) и максимальную частоту колебаний  $\omega_m = c_s k_m$ .

Полная внутренняя энергия – интеграл по всем состояниям в интервале от нуля до  $k_m$ , умноженным их энергию  $\hbar\omega$  и на вероятность их заселения, также зависящую от энергии.

Используя обозначения:  $x \equiv \frac{\hbar\omega}{kT}$  – переменная интегрирования,  $T_D \equiv \frac{\hbar\omega_m}{k}$  – температура Дебая,  $x_m \equiv \frac{T_D}{T}$  – верхний предел интегрирования,  $U$  – полная энергия кристалла, получим:

$$U = \frac{9NkT^4}{T_D^3} \int_0^{x_m} \frac{x^3}{E^x - 1} dx, \quad C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{9Nk}{x_m^3} \int_0^{x_m} \frac{x^4 E^x}{[E^x - 1]^2} dx \quad (5.5.3)$$

или:

$$C_v = 9Nk \left[ \frac{T}{T_D} \right]^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 E^x}{[E^x - 1]^2} dx. \quad (5.5.4)$$

Этот интеграл аналитически не берется.

На рис. 5.5.3 показано, что, например, для серебра закон (5.5.4) очень хорошо воспроизводит экспериментальные данные, если принять  $T_D = 215$  К.

Величину теплоемкости из (5.5.3) можно определить только численно, но не трудно убедиться, что это выражение дает правильные экстраполяции для  $T \rightarrow 0$  и  $T \rightarrow \infty$ .

При больших температурах  $T \gg T_D$ ,  $x \ll 1$ , так что  $E^x \approx 1 + x$  и

$$U = \frac{9NkT}{x_m^3} \int_0^{x_m} x^2 dx = \frac{9NkT}{x_m^3} \frac{x_m^3}{3} = 3NkT, \quad C = \frac{dU}{dT} = 3Nk. \quad (5.5.5)$$

Это – закон Дюлонга и Пти.

При низких температурах  $x_m = T_D/T \rightarrow \infty$  и, поскольку

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{E^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}, \text{ получим:}$$

$$U = \frac{3\pi^4 NkT^4}{5T_D^3}, \quad C_v = \frac{12\pi^4 Nk}{5T_D^3} T^3, \quad (5.5.6)$$

т.е. закон  $C_v = \text{Const} \cdot T^3$ .

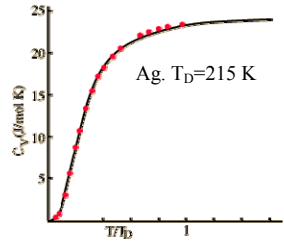


Рис. 5.5.3. Для серебра модель Дебая хорошо воспроизводит экспериментальные данные.

## 5.5.2 Фононы, нормальные колебания, законы дисперсии

Модели Дебая и Эйнштейна показали, что гипотеза о квантовании колебаний продуктивна, она позволяет описать теплоемкость кристаллов. Но неясной остается природа такого, например, явления, как теп-

лопроводность, точнее – тепловое сопротивление. Поэтому имеет смысл подробнее разобраться в динамике кристалла, свойствах колебательных возбуждений.

Частоту колебаний материальной точки легко определить, если выполняется закон Гука и известна жесткость связи  $C$ , зависимость возвращающей силы  $F$  от величины ее **смещения от положения равновесия**  $x$ ,  $F = -Cx$ . Тогда собственная частота колебаний  $\omega = \sqrt{C/M}$ .

Сложность нашей задачи заключается в том, что в кристалле не может быть однозначной взаимосвязи величин смещения атома и возвращающей силы. Все межатомные силы зависят от **расстояния** между атомами. А смещение одного атома неизбежно повлечет за собой и смещение соседей, таких же атомов, находящихся в полностью идентичных условиях. Возникает волна. Локальных колебаний, при которых один атом колеблется, а остальные нет, в кристалле быть не может<sup>1</sup>. Колеблется вся решетка. Следовательно, такие величины, как **смещение из положения равновесия** и **изменение расстояния** до соседей – не одно и то же. Соотношение этих величин определяется сдвигом фаз.

Для упрощения задачи рассмотрим поперечную волну в одномерной цепочке атомов. Это не слишком грубое приближение, т.к. во-первых, линейная цепочка атомов не принципиально отличается от стопки (линейной цепочки) параллельных плоскостей кристалла. Во-вторых, продольные волны не принципиально отличаются от поперечных. Для этих волн будут, вероятно, различны жесткости связей, но нам достаточно только предположить, что эти жесткости известны или, во всяком случае, что они просто определены природой кристалла.

Итак, возвращающая сила определяется не смещением атома, а изменением его расстояния до соседей, так что при синфазном движении соседних атомов расстояние между ними не изменяется вообще. Возвращающей силы не возникает и частота колебаний, очевидно, равна нулю. При противофазном движении изменение расстояния оказывается вдвое больше величины смещения. Этой волне соответствует максимальная частота.

---

<sup>1</sup> Локальные колебания наблюдаются на примесных атомах, если их собственная частота существенно отличается от частот колебаний основной решетки. Классический пример – примесь водородных атомов. Но мы сейчас рассматриваем идеальную регулярную решетку.

Пронумеруем атомы в цепочке. Пусть энергия взаимодействия 2-х атомов, находящихся на расстоянии  $p$  ячеек друг от друга, равна:

$$U_p(R) = U_p(R_0) + \left. \frac{dU_p(R)}{dR} \right|_{R_0} \Delta R + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2U_p(R)}{dR^2} \right|_{R_0} (\Delta R)^2 + \dots, \quad (5.5.7)$$

где  $R_0 = pa$  – равновесное расстояние между ними,  $a$  – постоянная решетки.

Сила их взаимодействия:

$$F_p(R) = -\frac{dU_p(R)}{d(\Delta R)} = -\left. \frac{dU_p(R)}{dR} \right|_{R_0} - \left. \frac{d^2U_p(R)}{dR^2} \right|_{R_0} \Delta R - \dots \quad (5.5.8)$$

Здесь первый член можно не учитывать, поскольку во-первых, этот член не зависит от  $\Delta R$ , а во-вторых, при суммировании по всей цепочке эти вклады от "правых" и "левых" узлов в равновесии обнулятся. В выражении  $F_p = -C_p \Delta R$  останется, в первом приближении,

$$C_p = \left. \frac{d^2U_p(R)}{dR^2} \right|_{R_0}$$

Обозначим  $u_s$  величину смещения  $s$ -го атома из положения равновесия и просуммируем все действующие на него силы, по  $-\infty < p < \infty$ :

$$M\ddot{u}_s = \sum_p C_p (u_{s+p} - u_s) \quad (5.5.9)$$

В плоской волне зависимость  $u_s(t)$  имеет вид:

$$u_s(t) = u \exp(i\mathbf{b}as - i\omega t), \quad (5.5.10)$$

где  $K$  – волновой вектор,  $\mathbf{b} = 2\pi/\lambda$ ,  $\lambda$  – длина волны.

Подставив (5.5.9) в (5.5.8), получим:

$$-\omega^2 M \exp(i\mathbf{b}as - i\omega t) = \sum_p C_p (\exp(i\mathbf{b}a(s+p) - i\omega t) - \exp(i\mathbf{b}as - i\omega t))$$

или: 
$$\omega^2 M = -\sum_p C_p [\exp(i\beta a p) - 1]. \quad (5.5.11)$$

В примитивной решетке  $C_p = C_{-p}$ . Выражение (5.5.10) в этом случае преобразуется:

$$\omega^2 M = -\sum_{p>0} C_p [\exp(i\beta a p) + \exp(-i\beta a p) - 2], \quad (5.5.12)$$

откуда получается **ЗАКОН ДИСПЕРСИИ**:

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_{p>0} C_p [1 - \cos(\beta a p)] = \frac{4}{M} \sum_{p>0} C_p \sin^2 \frac{\beta a p}{2} \quad (5.5.13)$$

При учете взаимодействия только ближайших соседей получим:

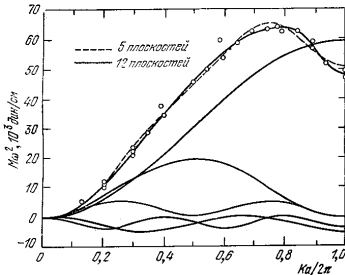
$$\omega = \sqrt{\frac{2C_p}{M} [1 - \cos(\beta a)]} = \sqrt{\frac{2C_p}{M}} \cdot \left| \sin \frac{\beta a}{2} \right|, \quad (5.5.14)$$

и максимальную частоту:

$$\omega_m = \sqrt{\frac{2C_p}{M}}, \quad (5.5.15)$$

в полном соответствии с ожидаемыми частотами гармонических колебаний. Если доминирует взаимодействие лишь ближайших соседей, спектр колебаний – синусоида. В общем случае получим волновой пакет, сумму гармоник.

Рис. 5.5.4. Продольная акустическая ветвь в направлении  $[100]$  в свинце. Показаны первые 5 гармоник выражения (5.5.12) и их сумма (штриховой линией). Для лучшего воспроизведения экспериментальных данных понадобилось учесть 12 слов.



Если существенны и дальние действия, то спектр может иметь более сложную форму. Для примера на рис. 5.5.4 изображены эксперимен-

тальные фононные ветви свинца<sup>1</sup> (точки) и результаты расчета с учетом первых пяти или двенадцати гармоник. Для удовлетворительного описания реального спектра понадобилось просуммировать по 12-ти плоскостям.

Итак, гипотезы о том, что колебания в кристаллах описываются волнами деформации и их волновые векторы квантуются с шагом, зависящем от размеров кристалла, полностью оправданы тем, что позволили вполне точно описать основные наблюдаемые закономерности, см. рис. 5.5.2, 5.5.3, 5.5.4. Иными словами, колебания кристалла можно описывать потоком волн деформации. Очевидно, граничные условия (5.4.4) приведут, как мы это видели для электронных волн, к квантованию и волн деформации, колебаний.

И, поскольку они квантованы, их и следует рассматривать как некие новые **ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ**, которые названы **ФОНОНАМИ**.

Во всех приведенных рассмотрениях негласно предполагалось, что фононы независимы. Вероятности заселения и сам фононный спектр никак не зависят от температуры, от заселенности колебательных мод. Следовательно, фононы можно считать **ОРТОГОНАЛЬНЫМИ, НОРМАЛЬНЫМИ ВОЗБУЖДЕНИЯМИ** кристалла и описывать внутреннюю энергию кристалла как сумму энергий **ФОНОНОВ**.

К этому виду **ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ** уж совсем трудно отнести термин **ЧАСТИЦА**. У **ФОНОНОВ** нет реального материального содержания, как, например, у фотона или электрона. Это – **КВАЗИЧАСТИЦЫ**. В данном случае "квази" означает, что хоть никаких реальных частиц в кристалле и не возникает при нагревании, но описывать тепловые свойства мы можем тем же аппаратом, который разработан для описания частиц. Термины "рождение" и "уничтожение" этих **КВАЗИЧАСТИЦ** имеют точно тот же смысл, что и при описании фотонов. В законах сохранения так же нужно учитывать и энергию  $E = \hbar\omega$ , и импульс  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$  **ФОНОНА**.

### 5.5.3 Акустические и оптические фононные ветви

Все приведенные соображения и рассуждения справедливы и для поперечных, и продольных волн колебаний в любых кристаллах. Всего

---

<sup>1</sup> Экспериментально фононные ветви могут быть исследованы дифракционными методами. В основном, это – рассеяние тепловых нейтронов и Мандельштам-Бриллюэновское рассеяние фотонов. См. [5], глава 5.

в примитивной решетке возможны три типа волн, три **ФОНОННЫЕ ВЕТВИ** в зоне Бриллюэна, одна продольная ( $L$ ) и две поперечных ( $T$ ). Обычно жесткость связей для поперечных смещений атомов меньше, чем для продольных, так что и энергии поперечных ветвей должны быть ниже.

Колебания описаного типа и соответствующие им фоновные ветви будем называть **АКУСТИЧЕСКИМИ** и обозначать  $LA$  и  $TA$ . Все физически различные волновые векторы находятся в интервале  $\pi/a < b \leq \pi/a$ .

В решетках с базисом (см. разд. 5.2.1.5) значения  $b > \pi/a$ , оказывается, тоже имеют самостоятельный смысл. На рис. 5.5.5 изображены, как и на рис. 5.2.15, две волны, с  $k_1 = \pi/2, 2a$  и с  $k_2 = k_1 + 2\pi/a$ . Они совершенно одинаково описывают движение отмеченных квадратами "основных" узлов решетки, но по-разному – движение точек внутри ячейки. Здесь второй атом в ячейке помещен посередине между "основными". Вектор  $k_1$  описывает синфазное смещение обоих атомов ячейки (черные квадраты и черные кружки), а вектор  $k_2$  – притивофазное (черные квадраты и белые кружки).

Энергия колебаний  $k_2$  должна быть выше, чем  $k_1$ , т.к. в этом случае больше коэффициент пропорциональности между смещением каждого атома и возвращающей силой. То же видно и из (5.5.8). Коэффициент  $C_1$  при любом типе связи больше, чем остальные, а при противофазном движении ближайших соседей в скобке в (5.5.8) стоит сумма модулей смещений.

Но самое существенное свойство колебаний такого типа то, что в решетке, ячейка которой содержит два различных атома, имеющих заряды<sup>1</sup>, такое протвофазное их смещение обычно создает и осциллирующий дипольный момент. По этой причине колебания такого типа

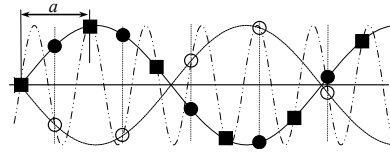


Рис. 5.5.5. Волны поперечной деформации с волновыми векторами  $k_1 = \pi/2, 2a$  (сплошная линия) и  $k_2 = k_1 + 2\pi/a$  (штрихпунктирная линия) в цепочке с двумя узлами в ячейке.

Штриховой линией обозначена волна, противофазная к  $k_1$ .

<sup>1</sup> В сложных соединениях атомы, обладающие различными **ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЯМИ**, оказываются хотя бы частично заряжены. Меры и шкалы



могут быть оптически активны. Отсюда их название – **ОПТИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ, ОПТИЧЕСКИЕ ФОНОННЫЕ ВЕТВИ**. Их тоже три, продольная ( $LO$ ) и две поперечных ( $TO$ ).

Очевидно, максимальная частота оптических колебаний должна достигаться при  $\lambda = a$ , т.е.  $k = 2\pi/a$ . В этом случае атомы ячейки колеблются точно в противофазе. В первом приближении:

$$\omega_{O \max} = \sqrt{2C_1 \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}, \quad (5.5.16)$$

где  $M_1$  и  $M_2$  – массы атомов.

Минимальна частота оптической моды должна быть при  $k = \pi/a$  и здесь, возможно, оптическая и акустическая ветви сливаются. Но это не так, если в базисе ячейки два разных атома. В этом случае  $\lambda = 2a$ , т.е. узлы, изображенные на рис. 5.2.15, колеблются точно в противофазе. Имеем стоячую волну, а в предполагаемом месте размещения одного из атомов ячейки – узел. Второй атом остается неподвижным! Правда, при наличии двух атомов становится не очень ясно, который из них должен быть неподвижен. Стоячая волна с  $\lambda = 2a$  может с равным успехом иметь узлы либо на одном, либо на другом атоме. И если эти атомы различны по массе, то и частоты этих двух колебаний будут различаться. При  $M_1 > M_2$  получим частоты:

$$\omega_{A \max} = \sqrt{\frac{2C_1}{M_1}} \quad \text{и} \quad \omega_{O \min} = \sqrt{\frac{2C_1}{M_2}}. \quad (5.5.17)$$

Если в элементарной ячейке  $N > 2$  атомов, то рассмотрение становится менее наглядным, но приводит просто к увеличению числа оптических мод. Акустических ветвей всегда три<sup>1</sup>, а оптических –  $3(N - 1)$ .

Поскольку фононы – волны возбуждений, то, согласно теореме Блоха (см. **ПРЕДПОЛОЖЕНИЕ 1**, стр. 42), волновая функция фонона имеет вид

$$\psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r}) \cdot \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}),$$

---

*электроотрицательностей* применяются разные. В одной из них (шкала Малликена) **ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ** – полусумма **ПОТЕНЦИАЛА ИОНИЗАЦИИ** и **СРОДСТВА К ЭЛЕКТРОНУ**.

<sup>1</sup> В кристаллах высокой симметрии две поперечных ветви вырождаются, так что на рисунках достаточно отображать одну из них.

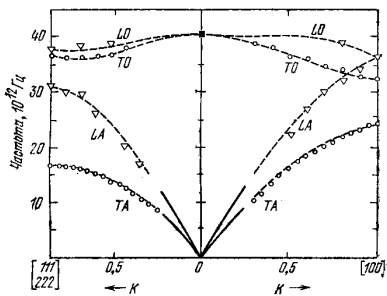


Рис. 5.5.6. Фононные ветви в алмазе.

где  $u_k(\mathbf{r})$  – функция, периодичная с шагом постоянной решетки. Т.е.  $\psi_k(\mathbf{r})$  периодична не только в прямом, но и в обратном пространстве. Шаг периодичности по  $k$  равен вектору обратной решетки,  $2\pi/a$ . Следовательно, для фононов, как и для электронов, правомочны представления в приведенной и периодической зонных схемах, см. разд. 5.2.3.6 и 5.4.1.4. В приведенной зонной схеме фононные ветви могут

выглядеть примерно так, как показано на рис. 5.5.6 для алмаза.

Энергии колебательных квантов невелики. Алмаз, представленный на рис. 5.5.6, имеет максимальную энергию оптического фонона  $\cong 0,16$  эВ. Алмаз состоит из относительно легких атомов, образующих очень жесткую связь. У большинства кристаллов предельные энергии колебаний в  $3\div 10$  раз меньше.

### 5.5.4 Заключительные замечания

В дальнейшем, рассматривая электронные состояния, нужно иметь в виду следующие особенности колебательных возмущений в кристаллах:

1. Колебания в кристаллах существуют в форме плоских волн, квантованных по волновому вектору  $k$ . Каждому волновому вектору соответствует 3 типа волн – одна продольная ( $L$ ) и две поперечных ( $T$ ). Общее название всех колебательных мод – **ФОНОНЫ**.
2. Если в элементарной ячейке имеется  $N$  атомов, то каждому типу волн соответствуют  $N$  типов относительного движения атомов в ячейке. Они движутся либо синфазно (акустические волны,  $LA$  и  $TA$ ), либо со сдвигом фаз (оптические волны,  $LO$  и  $TO$ ). Акустические моды присутствуют во всех кристаллах, количество оптических мод равно  $3(N-1)$ .
3. Одному фононному состоянию в  $k$ -пространстве соответствует объем  $\Delta k = \frac{(2\pi)^3}{V}$ , зависящий от размеров в кристалла. Таким обра-

зом, число разрешенных колебательных состояний в зоне Бриллюэна равно числу элементарных ячеек  $G$ , а полное число различных колебаний –  $3NG$ , т.е. по 3 моды на каждый атом кристалла.

4. Каждой колебательной моде соответствуют свой импульс  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ , частота  $\omega$  и энергия  $\hbar\omega$ . Частоты акустических мод изменяются от нуля (при  $k = 0$ ) до некоторой предельной величины, обычно – на границе зоны Бриллюэна. Частоты оптических мод больше акустических, но лежат в относительно узком диапазоне, см. рис. 5.5.6. Максимальные частоты (и энергии) имеют оптические продольные колебания при  $k = 0$ . Обычно эти частоты не превышают  $10^{13}$  Гц ( $\approx 40$  мэВ).
5. Фононы – бесспиновые квазичастицы, подчиняющиеся статистике Бозе-Эйнштейна:

$$n = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}. \quad (5.5.18)$$

Величина  $n$  определяет вероятность заполнения соответствующего состояния и ее часто называют **ФОНОННОЙ ПЛОТНОСТЬЮ**. Она может превышать единицу. При  $\hbar\omega = kT$   $n \approx 0,58$ , а при  $\hbar\omega = kT/2$   $n \approx 1,54$ .

## 5.6 ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

### 5.6.1 Собственные состояния. Законы дисперсии

Проведенное рассмотрение, диаграммы типа изображенных на рис. 5.4.3 и 5.4.4, выражение (5.4.13) могут пояснить только основные черты энергетической структуры электронных состояний кристалла. А именно: наличие запрещенных энергетических интервалов, квазинепрерывности разрешенных зон, квадратичную зависимость энергии от квазиимпульса близ экстремумов зон и симметрию закона дисперсии,  $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$ . Реальные законы дисперсии (см., например, рис. 5.4.6) оказываются много сложнее изображенных на рис. 5.4.4 из-за наличия нескольких (возможно, разных) атомов в элементарной ячейке, вырождения исходных атомных термов, взаимодействия с атомами 2-й, 3-й и так далее координационных сфер, анизотропии кристалла...

Всегда следует учитывать две существенные особенности законов дисперсии, принципиальные для определения свойств электронного ансамбля и условий возбуждения электронов:

– Относительное расположение экстремумов  $v$ - и  $c$ -зон в  $k$ -пространстве. По этому признаку полупроводники разделяются на "прямозонные" и "многодолинные".

– Форма поверхностей постоянной энергии (в  $k$ -пространстве), их анизотропия близ экстремумов зон даже в кубических изотропных кристаллах. Анизотропия – следствие различий кривизны дисперсионных кривых для разных направлений, т.е. и различий эффективных масс, см. (5.4.22), стр. 62.

Поясним суть этих особенностей.

Такие распространенные полупроводники как Ge и Si имеют решетку алмаза. Многие соединения  $A^{II}B^{VI}$  и  $A^{III}B^V$  имеют подобные ей структуры, называемые структурой цинковой обманки, рис. 5.2.13, 5.2.14. И ту, и другую можно представить себе как две вложенных друг в друга гранецентрированные кубические (ГЦК) решетки. Только у алмаза, Ge

и Si обе решетки одинаковы, а в соединениях<sup>1</sup>  $A^{II}B^{VI}$  и  $A^{III}B^V$  они состоят из разных атомов.

На рис. 5.6.1 изображены пространственная структура алмаза, форма зоны Бриллюэна кристаллов со структурой алмаза и цинковой обманки и дисперсионные кривые для Si в направлениях  $X$  (на рисунке – вправо) и  $L$ . В зоне Бриллюэна (рис. 5.6.1б) показаны также изоэнергетические поверхности для электронов близ минимума  $s$ -зоны в Si. В Si они находятся в точках  $\Delta$ , на  $x$ -оси. На энергетической диаграмме рис. 5.6.1в они отмечены символом  $\Delta'_2$ .

Таких точек в зоне Бриллюэна шесть: три идентичных оси, по два экстремума на каждой, при положительных и отрицательных<sup>2</sup> значениях  $k$ . Поскольку вероятность заселения состояний (при заданных химическом потенциале и температуре) определяется только их энергией, см. (5.4.26), стр. 65, то вероятности заселения всех этих шести минимумов одинаковы.

Области близ таких экстремумов будем называть *ДОЛИНАМИ*. Если долина находится не в центре зоны Бриллюэна, то идентичных долин обязательно будет несколько, по крайней мере – две. Следовательно,

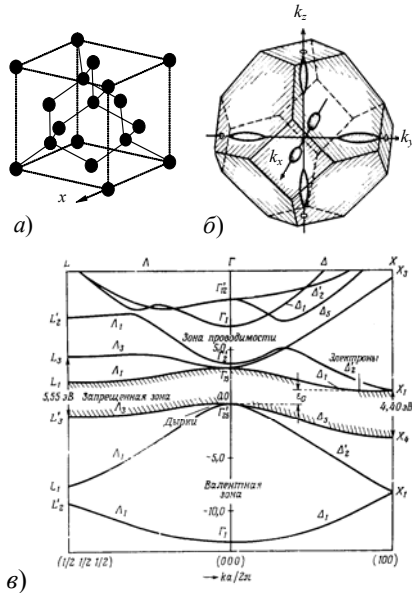


Рис. 5.6.1. Кремний. Структура, зона Бриллюэна и законы дисперсии в направлениях  $\Delta$  и  $L$ .

<sup>1</sup> Запись  $A^{II}B^{VI}$  или  $A^{III}B^V$  применяют для общего обозначения двухкомпонентных соединений из элементов соответственно 2-го и 6-го или 3-го и 5-го столбцов таблицы Менделеева.

<sup>2</sup> Не нужно забывать, что от знака квазиволнового вектора энергия не зависит, вся картина зоны Бриллюэна симметрична относительно  $k = 0$ .

полупроводник с такой электронной структурой логично назвать **МНОГОДОЛИННЫМ**.

Изоэнергетическая поверхность электронов близ экстремумов (рис. 5.6.1б) представляет собой 6 эллипсоидов вращения. Их большие оси направлены вдоль главных осей кристалла, а в перпендикулярных направлениях размер эллипсоида меньше. Следовательно, здесь меньше эффективная масса. Получается, что мера инерции электрона зависит от направления движения. Правда, измеряя проводимость, мы можем наблюдать только суммарную реакцию всех электронов, а не реакцию отдельных долин. Поэтому Si, Ge и другие соединения с подобной структурой оказываются изотропны.

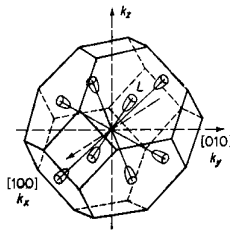
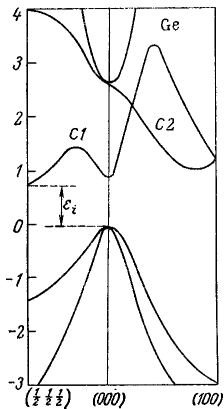


Рис. 5.6.2. Дисперсионные кривые и формы изоэнергетических поверхностей с-зоны Ge.

Законы дисперсии и формы изоэнергетических поверхностей Ge показаны на рис. 5.6.2. Здесь законы дисперсии очень похожи на Si. На направлении  $\Delta$  тоже имеется минимум невдалеке от края зоны, но энергия в точке  $L$ , в центре 6-угольных граней зоны Бриллюэна, оказывается наименьшей для всей с-зоны. Соответственно, изоэнергетических по-

верхностей здесь восемь и они оказываются полуэллипсами. В периодической зонной схеме (см. разд. 5.4.1.4 и рис. 5.4.4) это будут полные эллипсы.

И у Si, и у Ge здесь в с-зоне видны 3 локальных минимума: в центре (точка  $\Gamma$ ), на оси  $x$  (точка  $\Delta$ ) и на пространственной диагонали куба (точка  $L$ , поверхность зоны Бриллюэна). Вопрос только в том, какой из этих минимумов окажется глобальным. В Si это оказалась точка  $\Delta$ , в Ge – точка  $L$ . Это различие, в общем, не принципиально. Принципиальным является тот факт, что в обоих кристаллах близ порога возбуждения из  $v$ - в с-зону электронные переходы должны происходить с существенным изменением  $k$ -вектора. Для термического возбуждения это не существенно, а для оптического означает, что фотон не может обеспечить такой переход, поскольку его импульс мал. Для получения необходимо-

го импульса нужна третья частица. Например, фотон, который несет незначительную энергию, но при этом может иметь любой импульс.

Такие оптические переходы называются **НЕПРЯМЫМИ**. Электрон не может "прямо" перейти из  $v$ - в  $c$ -зону, нужно участие третьей частицы для согласования импульсов.

**В МНОГОДОЛИННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ ДЛИННОВОЛНОВЫЙ КРАЙ ПОГЛОЩЕНИЯ ОБУСЛОВЛЕН НЕПРЯМЫМИ ПЕРЕХОДАМИ.**

Законы дисперсии  $c$ -зоны в структурах цинковой обманки имеют те же основные черты, рис. 5.6.3. Так же имеется по три локальных минимума. Но у них в большинстве случаев, за исключением GaP, глобальным является минимум в точке  $\Gamma$ , при  $k = 0$ , причем минимум довольно резкий. Эффективные массы оказываются очень малы, в 16 – 70 раз меньше массы свободного электрона.

Такие полупроводники будем называть **ПРЯМОЗОННЫМИ**. В них оптические переходы на краю поглощения – **ПРЯМЫЕ**, не требуют участия 3-го тела для согласования импульса, происходят без участия фононов. Соответственно, вероятность таких переходов выше и существенно отличается форма спектра поглощения близ длинноволнового порога.

Во всех представленных здесь веществах при некотором превышении пороговой энергии поглощения "включаются" переходы разных типов. Если первый переход не прямой, как в Ge и Si, то начало прямого поглощения на расстоянии примерно  $0,2 \div 0,3$  эВ от порога существенно сказывается на форме спектра. Если же первый переход прямой, как в

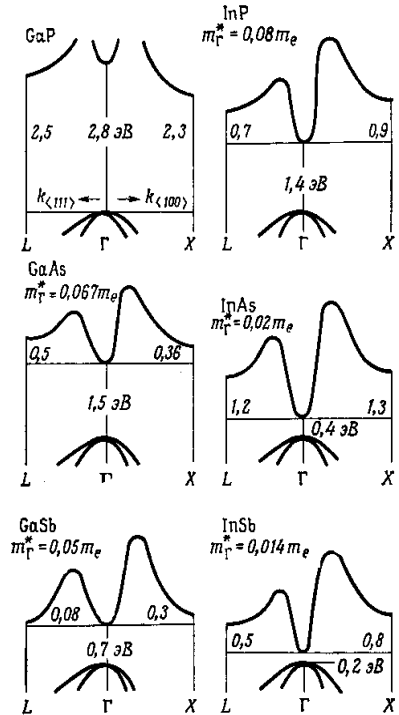


Рис. 5.6.3. Дисперсионные кривые ряда соединений типа  $A^{III}B^V$ .

GaAs, то добавление непрямых, менее интенсивных, сказывается уже не столь существенно.

Итак, возможны два принципиально различных типа зонной структуры полупроводников. Положения экстремумов зон либо совпадают в  $k$ -пространстве, либо нет. Первые называются **ПРЯМОЗОННЫМИ**, вторые **МНОГОДОЛИННЫМИ**.

В многодолинных полупроводниках поверхности постоянной энергии – эллипсоиды, т.е. эффективные массы для движения электронов близ дна с-зоны в различных направлениях различаются. В Si – примерно в пять раз, в Ge – почти в двадцать!

Экстремумы валентных зон расположены в центре зоны Бриллюэна. Но они здесь вырождены и при отклонении от центра, при увеличении энергии дырок (на рисунках отсчитывается вниз от экстремума) расщепляются на две, существенно различающихся по крутизне зависимости  $E(\mathbf{p})$ , т.е. и по эффективной массе, и по плотности состояний. В более "плоской" зоне больше плотность состояний и концентрация дырок, но у них больше эффективная масса и подвижность.

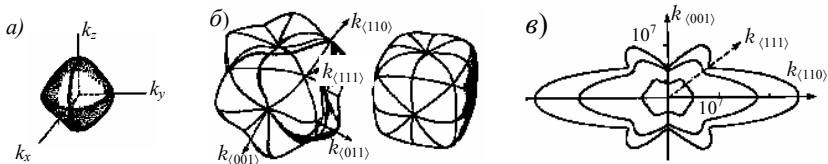


Рис. 5.6.4. *Изоэнергетические поверхности в  $v$ -зоне Si.*

*a –  $v$ -зона легких дырок; б –  $v$ -зона тяжелых дырок, слева — для большей, справа — для меньшей энергии; в – сечения поверхностей тяжелых дырок плоскостью, содержащей ось  $z$  и диагональ  $xy$ .*

Следует отдельно рассматривать зоны легких (с более крутым законом дисперсии) и тяжелых дырок. Их эффективные массы различаются в Si – втрое, в Ge – почти в семь раз. Формы изоэнергетических поверхностей Si представлены на рис. 5.6.4.

## 5.6.2 Энергетическая диаграмма полупроводника

Определившись в параметрах собственных состояний, мы можем в дальнейшем не возвращаться лишней раз к законам дисперсии, но использовать усредненные характеристики при расчетах энергетического распределения и параметров носителей. В первую очередь нам нужно



будет знать величины приведенных масс и (или) подвижность и плотность состояний. Но кроме того при наличии любого внешнего воздействия важно и распределение его влияния по глубине образца. Поэтому энергетическую структуру будет удобнее изображать так, как показано на рис. 5.6.5.

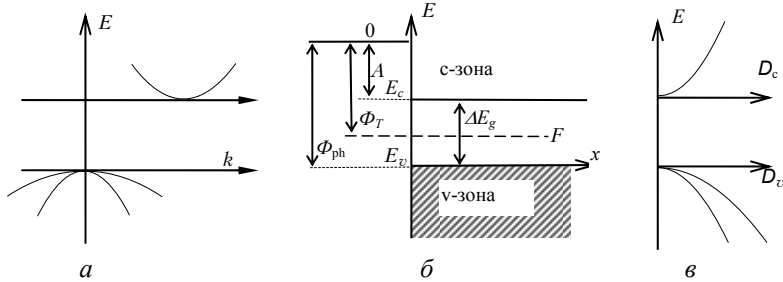


Рис. 5.6.5. Упрощенное изображение энергетической диаграммы полупроводника: а – в  $k$ -пространстве; б – в координатном пространстве; в – зависимость плотности состояний в зонах  $D_c$  и  $D_v$  от энергии.

Здесь показаны 3 варианта отображения основных параметров структуры. Во всех случаях нас будут интересовать только состояния близ потолка валентной зоны и дна зоны проводимости. Отображение зависимости  $E(k)$  показывает относительное расположение экстремумов  $v$ - и  $c$ -зон, а также – структуру  $v$ -зоны. В данном случае она состоит из двух подзон с разными эффективными массами.

В большинстве случаев мы будем рассматривать тепловое возбуждение носителей, так что зависимость  $E(k)$  будет не принципиальна, но принципиален ход потенциала в пространстве. Тогда удобна схема рис. 5.6.5б, где показана поверхность кристалла и основные энергетические параметры:

- потенциальная энергия электронов в вакууме принята за ноль,
- $E_c$  и  $E_v$  – энергии краев зон,
- $F$  – уровень Ферми,
- $\Delta E_g$  – ширина запрещенной зоны,
- $A$  – величина сродства кристалла к электрону,
- $\Phi_{ph}$  и  $\Phi_T$  – фото- и термоэлектрическая работы выхода.

На рис. 5.6.5в отображена та же шкала энергий электронов, но по оси абсцисс отложены плотности состояний.

В общем случае схему рис. 5.6.5б следует дополнить уровнями дефектов в запрещенной зоне.

## 5.6.3 Дефекты кристалла. Локальные состояния

### 5.6.3.1 Дефекты в объеме

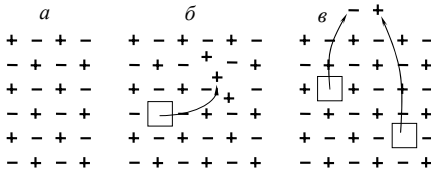


Рис. 5.6.6. Типы собственных дефектов структуры в ионной решетке:

*а* – регулярный кристалл;

*б* – дефект Френкеля, ионная вакансия и ион в междуузлии;

*в* – дефект Шоттки, пара разноименных ионных вакансий, ионы смещены на поверхность и достраивают кристалл.

Кристаллов без дефектов не бывает и не может быть. Представим себе идеальный кристалл (рис. 5.6.6а), находящийся в термодинамическом равновесии с внешней средой при температуре  $T$ . Его внутренняя энергия равна  $U_0$ . Энтропия идеального кристалла  $S = k \cdot \ln \Omega = 0$ , так как  $\Omega = 1$ , реализовать идеальный кристалл можно одним единственным способом. Получается, что в этом случае свободная энергия  $F = U_0 - TS = U_0$  равна внутренней.

При конечной температуре всегда есть конечная вероятность смещения атома (иона) из узла в междуузлие. Такой дефект называется дефектом Френкеля, рис. 5.6.6б. При этом внутренняя энергия несколько увеличится (на  $W$ ), но возрастет и энтропия. Если кристалл содержит  $N$  идентичных ионов и  $N_i$  идентичных междуузельных положений, то свободная энергия кристалла с одним дефектом Френкеля будет равна:

$$F = U_0 + W - kT \ln(N \cdot N_i),$$

а с  $n$  энергетически одинаковыми дефектами:

$$F = U_0 + nW - kT \ln \left\{ \binom{N}{n} \binom{N_i}{n} \right\}, \quad (5.6.1)$$

где 
$$\binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} = \frac{N(N-1)(N-2)\dots(N-n+1)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot n}.$$

Предположив, что количество дефектов  $n$  в кристалле макроскопических размеров может быть много больше единицы, но много меньше

$N$  и  $N_i$ , т.е.  $N, N_i \gg n \gg 1$ , мы сможем для вычисления факториалов в (5.6.1) использовать формулу Стирлинга:

$$n! \cong n^n \exp(-n) \sqrt{2\pi n}$$

и найти равновесную концентрацию дефектов из условия минимума свободной энергии. Приравняв нулю производную от  $F$  по  $n$ , получим:

$$n = \sqrt{NN_i} \exp\left(-\frac{W}{2kT}\right), \quad (5.6.2)$$

т.е. реально в кристалле при конечной температуре дефекты структуры будут всегда. Величина  $W$  обычно составляет несколько электронвольт, так что при комнатной температуре это количество невелико. Но быстро растет с температурой.

Типы собственных дефектов могут быть весьма разнообразны, все очень зависит от структуры кристалла и доминирующего типа связи. Иногда образуются парные точечные дефекты, например, анионная и катионная вакансии. Практически всегда имеются химические примеси. В рассматриваемых нами атомных кристаллах это – инородные атомы, либо нарушения *стехиометрии*, правильного соотношения атомных концентраций, требуемого химической формулой вещества. Примесные атомы могут быть по-разному встроены в решетку и, соответственно, иметь разные свойства, разные спектры. Следует различать *примеси замещения* (1 на рис. 5.6.7) и *примеси внедрения* (3 на рис. 5.6.7). Обычно наличие химической примеси вызывает и деформацию основного кристалла близ инородного атома, см. 2 на рис. 5.6.7.

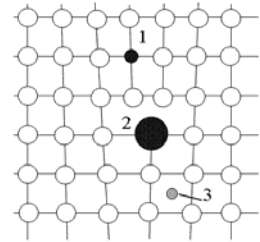


Рис. 5.6.7. Три типа точечных дефектов.

Иногда нарушается закон *расположения* атомов в пространстве, возникают протяженные одно- или двумерные дефекты упаковки, называемые *дислокациями*, *плоскостями излома*, *спайности* и т.д. На рис. 5.6.8 изображены разрезы, перпендикуляр-

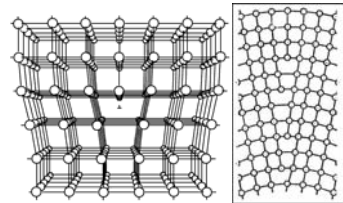


Рис. 5.6.8. Краевая дислокация и плоскость излома..

ные оси краевой дислокации (слева) и плоскости излома. Подробнее с этим вопросом можно ознакомиться по учебникам (например, [3]) и специальным монографиям.

Эксперимент показывает, что наличие дефектов самым существенным образом сказывается и на концентрациях носителей заряда, и на их подвижности, и на эффективности генерации неравновесных носителей при внешнем возбуждении (например, фотовозбуждении), и на времени установления равновесия при изменении воздействия. Словом, на всех параметрах электронного ансамбля. Поэтому введение дефектов – основной технологический прием, используемый в производстве полупроводниковых кристаллов с заданными свойствами. Точнее – введение химических примесей, поскольку во-первых, их концентрацией проще управлять, а во-вторых, шире возможности вариации свойств дефектов за счет выбора нужных добавок. Процесс введения примесей называется *ЛЕГИРОВАНИЕМ*, а сами примеси – *ЛИГАНДАМИ*.

При слишком большой концентрации, при которой атомы примеси будут взаимодействовать друг с другом, они могут образовать собственную, *ПРИМЕСНУЮ ЗОНУ*, могут повлиять на структуру основного вещества. Но мы ограничимся случаями достаточно малых концентраций. Будем считать, что места расположения примесей достаточно далеки друг от друга для того, чтобы можно было считать основной объем кристалла не деформированным и не возмущенным, а примеси – не взаимодействующими.

Не вдаваясь в полное описание природы и энергетики дефектов, не пытаясь как-то увязывать их реальную природу и свойства, мы будем рассматривать только общий характер их взаимодействия с электронным ансамблем кристалла и влияния на его электропроводность. Не будем останавливаться и на различиях между химическими примесями и дефектами упаковки, а термин "примесь", которым будем пользоваться далее в этом описании, может означать что угодно, любой точечный дефект. При необходимости его можно и конкретизировать.

Искажения, которые привносятся примесью в картину идеального кристалла, можно свести к трем основным факторам.

*Во-первых*, в результате внедрения инородного атома в его окрестности возникают искажения в ходе потенциала, вызванные деформацией решетки, и различием собственных полей разных атомов. Разность между реальным полем в окрестности дефекта и полем в идеальном кристалле назовем дополнительным, возмущающим потенциалом. В

этом дополнительном поле могут существовать собственные электронные состояния. Их энергии и типы симметрии орбиталей определяются параметрами этого поля и в общем случае могут быть самыми различными, но главное, что это – некая особая система термов, орбитали, существующие в центральном, а не периодическом потенциале. Если их энергии не соответствуют разрешенным зонам кристалла, то захваченные на них носители оказываются **ЛОКАЛИЗОВАННЫМИ** в пространстве.

*Во-вторых*, как правило, нарушается исходный баланс между количеством обобществленных, зонных электронных состояний и полным количеством валентных электронов. Если у замещающего атома больше валентных электронов, то "лишним" нет места в  $v$ -зоне, они остаются локализованными на примеси, но могут быть возбуждены в  $s$ -зону с меньшей затратой энергии, чем электроны валентной зоны. Если электронов недостаточно, то облегчается возможность образования дырки в  $v$ -зоне. При изоэлектронном замещении, если примесь к тому же не деформирует кристалл, это не так, но и здесь оказываются существенными различия в форме атомных потенциалов. Например, примесь Al в GaAs существенно влияет на ширину запрещенной зоны. У GaAs она равна

$\sim 1.5$  эВ (зависит от температуры), у AlAs –  $\sim 2.2$  эВ. Варируя соотношение Ga и Al, можно менять ширину зоны смешанного кристалла  $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$  в этом диапазоне.

*В третьих*, в поле примеси возмущены и собственные зонные состояния, на ее потенциале носители заряда должны рассеиваться. Тем самым, наличие примесей уменьшает время релаксации импульса  $\tau_p$ , а с ним и подвижность носителей  $\mu$ .

Последний фактор мы можем пока не рассматривать. При малых концентрациях примеси и высоких температурах, порядка комнатной, рассеяние носителей более эффективно происходит на **фононах**, колебательных возбуждениях кристалла.

Первые два сводятся к тому, что примеси должны рассматриваться как самостоятельная электронная система, построенная на взаимодействиях, принципиально отличных от взаимодействий в ансамбле собственных электронов. К картине обобществленных электронных состояний кристалла нужно добавить теперь описание локализованных состояний примесей и описание законов взаимодействия этих двух систем, т.е. их обмена зарядом и энергией.

Представим себе, что в идеальном кристалле 4-валентного Ge один из атомов мы заменили на элемент 5-й группы, например, As. Получили примесь замещения. На "встраивание" в решетку и восстановление валентных связей в структуре Ge, ему понадобится 4 валентных электрона, а один останется "не у дел". Для этого электрона нет места в валентной зоне, а в зону проводимости он может попасть только при получении дополнительной энергии. Ведь около "своего" атома As он находится в поле единичного избыточного положительного заряда ядра. Примесь такого типа называется *донорной*, т.к. она "поставляет" электроны в собственную зону полупроводника и может находиться в зарядовом состоянии (0) или (+1).

Оценить энергию, необходимую для ионизации такого центра просто, если мы знаем, как ведет себя электрон в центральном поле (задача об атоме водорода). Электрон в поле протона имеет стационарные состояния с энергиями связи:

$$E_n = \frac{1}{n^2} \frac{m_0 \cdot E^4}{2\hbar^2} = \frac{Ry}{n^2}, \quad (5.6.3)$$

$n = 1, 2, 3, \dots$ ;  $Ry = 13,6$  эВ.

Средний радиус орбиты в основном состоянии,  $n = 1$ , равен:

$$a_B = \frac{\hbar^2}{m_0 \cdot E^2} = 0,0529 \text{ нм}. \quad (5.6.4)$$

В нашем случае заряды находятся не в свободном пространстве, а в среде, поляризация которой экранирует заряды и уменьшает энергию их притяжения. Если заранее предположить, что радиус орбиты электрона много больше межатомного расстояния, то можно не рассматривать реальной пространственной структуры кристалла. Можно считать его *квазинепрерывной* средой и описать эти взаимодействия просто диэлектрической постоянной  $\epsilon$ , т.е. сохранить выражения (5.6.3), (5.6.4), заменив в них  $e^2$  на  $e^2/\epsilon$ . Кроме того, движение электрона в периодическом поле кристалла характеризуется эффективной массой, не равной массе свободного электрона  $m_0$ . Тогда для потенциала ионизации основного состояния примесного центра получаем:

$$I_d \cong Ry \frac{m^*}{m_0} \frac{1}{\epsilon^2} \quad (5.6.5)$$

У Ge  $\varepsilon \cong 16$  и  $m^* \cong 0,2m_0$ , так что:

$$I_d \cong 13,6 \cdot 0,2 \cdot 16^{-2} \cong 0,01 \text{ эВ},$$

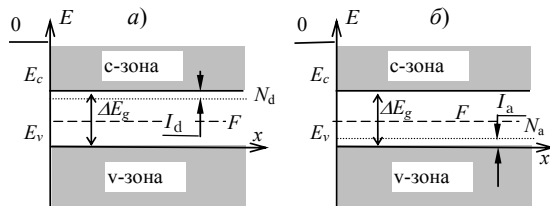
а радиус орбитали:

$$r \cong 16 a_B / 0,2 \cong 4,2 \text{ нм} . \quad (5.6.6)$$

Это много больше межатомного расстояния в Ge (0,245 нм) и можно считать оправданным наше предположение о возможности описания диэлектрических взаимодействий усредненной характеристикой квази-непрерывной среды –  $\varepsilon$ .

Посмотрим на эту ситуацию несколько иначе. Был кристалл, со своей структурой, своей постоянной решетки и своим внутренним полем. Внедрением малого количества примеси мы ничего этого не нарушили, т.е. все основные параметры энергетического строения остались неизменными, в том числе и количество состояний, см. рис. 5.6.9. Но появились "лишние" электроны, с очень малой энергией связи, всего 0,01 эВ. Приобретения такой энергии достаточно для того, чтобы электрон *ушел* от примеси на бесконечность. Правда, с минимально возможной для этого энергией, т.е. с энергией, соответствующей дну с-зоны. На энергетической диаграмме типа рис. 5.6.9 факт появления в кристалле таких дополнительных примесных состояний может быть отражен узким донорным уровнем, на расстоянии от с-зоны, равном  $I_d$ , см. рис. 5.6.9а. Он изображается именно *узким уровнем*, так как во-первых, кристалл считаем *однородным*, т.е. и примеси распределены в пространстве *равномерно*, и все точки расположения атомов примеси идентичны. Во-вторых, концентрацию  $N_d$  считаем малой.

Рис. 5.6.9. Полупроводник с донорной (а) или акцепторной (б) примесью



Полностью аналогичное рассмотрение можно было бы провести для случая легирования Ge элементом 3-го столбца таблицы Менделеева, например, In. У него 3 валентных электрона, одного не хватает для образования 4-х связей и поэтому он очень легко присоединяет дополни-

тельный электрон, захватывая его из валентной зоны. Если немного изменим терминологию, то – "отдает дырку" в валентную зону. Дальше – все так же, как и для донорной примеси. Но в этом случае примесь называется акцепторной. Её зарядовые состояния – (0) или (–1). Соответствующий примесный уровень находится на малом расстоянии от валентной зоны, см. рис. 5.6.9б.

Примесь элементов других столбцов таблицы Менделеева дает *многозарядные центры*, например, медь в Ge (акцептор) может иметь заряд до (–3) и соответственно образует в запрещенной зоне три уровня, с зарядами (–1), (–2) и (–3). Их суммарная концентрация равна концентрации атомов Cu, а реальное распределение атомов Cu по этим зарядовым состояниям зависит от наличия иных примесей и от температуры. Если атом захватил 2 электрона, то в энергетической диаграмме он должен быть отражен как донорный "(–2)" и как акцепторный "(–3)".

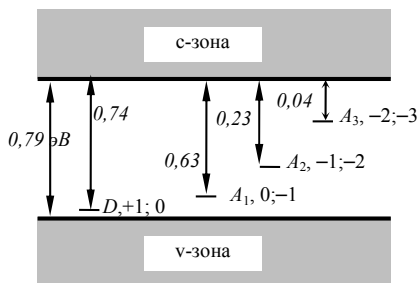


Рис. 5.6.10. Энергии электронов, локализованных на примеси Au в Ge, при  $T = 77$  К.

Отмечены: тип центра (донорный, акцепторный), величины зарядов и энергии связи электронов в электронвольтах.

Подобный набор акцепторных уровней дают в Ge и Si все одновалентные атомы (энергии связи, естественно, различаются). Золото кроме того может отщеплять единственный электрон, для чего нужна энергия всего на 0.05 эВ меньше ширины запрещенной зоны в Ge (0.79 эВ при 0 К). Соответствующий донорный уровень должен изображаться на энергетической диаграмме на расстоянии 0.05 эВ от v-зоны. Таким образом, при легировании Ge золотом в запрещенной зоне возникают сразу четыре примесных уровня, один донорный, с энергией связи 0.74 эВ и три акцепторных, с энергиями 0.16, 0.56 и 0.75 эВ относительно v-зоны.

На рис. Рис. 5.6.10 изображена возникающая схема уровней. Для удобства дальнейшего описания обозначены возможные зарядовые состояния и все энергии отсчитаны от дна зоны проводимости. Нужно только четко представлять себе, что реальная картина может оказаться



беднее изображенной, если температура невелика и  $kT$  существенно меньше энергетического расстояния между уровнями. Каждому из возможных зарядовых состояний Au соответствуют 1–2 уровня. Ионы  $Au^+$  и  $Au^{3-}$  могут изменить свой заряд только в одну сторону, – либо принять, либо отдать электрон. Им соответствуют уровни  $D$  (пустой) и  $A_3$  (занят электроном). Центры  $Au$ ,  $Au^-$  и  $Au^{2-}$  могут перезарядиться в обе стороны, им соответствуют один занятый и один свободный уровень.

Все энергетические характеристики примесных центров, о которых мы говорили, определяют энергии обмена электроном между центром и кристаллом, потенциалы их ионизации. В оптике полупроводников может оказаться существенным также спектр внутренних возбуждений примеси, проявляющийся и в поглощении, и в люминесценции. Нас интересует влияние примесей на проводимость, так что наличие возбужденных состояний представляет интерес только в том плане, что они должны учитываться в статистике электронов. Здесь нужно учесть полное количество различных квантовых состояний, в которых может существовать интересующий нас центр в рассматриваемом зарядовом состоянии.

В разделе 5.7.2.1 мы введем некоторый эффективный статистический вес, учитывающий и количество возможных возбужденных состояний, и их энергии. Причем, всех состояний, независимо от того, возможен ли между ними оптический переход. Этого будет достаточно для описания *термически равновесных* распределений электронов, в том числе – концентраций носителей и заряженных примесных центров.

### 5.6.3.2 Поверхностные состояния

Поверхность полупроводника – очень сложная система, особенно если она не защищена от воздействия внешней атмосферы. Многие полупроводники являются эффективными катализаторами химических реакций. Это означает, что на их поверхности при адсорбции относительно инертных молекул могут образовываться химически активные комплексы, т.е. ионы, радикалы, полярные молекулы. Если учесть к тому же, что каждый поверхностный атом (их концентрация  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) может стать центром адсорбции и что состав активных примесей в комнатной атмосфере изменяется очень сильно, то напрашивается простой, но неприятный вывод: поверхность может представлять собой просто *иную* электронную систему с плохо предсказуемыми свойствами.

На поверхности легко могут быть образованы и локальные центры с почти любыми донорно-акцепторными свойствами, и двумерные, поверхностные энергетические зоны. Накапливая избыточный заряд, поверхность может иметь потенциал, отличный от потенциала объема. В этом случае в объеме полупроводника возникает электрическое поле, влияющее в том числе – на объемную проводимость в приповерхностном слое.

Так что, работая с полупроводниками всегда нужно тщательно контролировать состояние поверхности. Мы же будем полагать, что кристалл находится в идеальном вакууме и никаких активных адсорбционных комплексов нет. Тем не менее, специфические состояния есть и на чистой поверхности, причем не только на особых точках, неровностях, но и на атомно гладкой поверхности. Они возникают как следствие скачка потенциала на границе вакуум/кристалл.

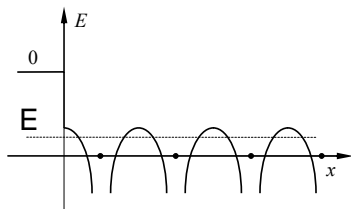


Рис. 5.6.11. *Ход потенциала близ поверхности раздела фаз вакуум/кристалл*

Рассмотрим состояния электронов, движущихся по нормали к атомно гладкой поверхности. На рис. 5.6.11 ось  $x$  направлена вглубь кристалла, ноль – на поверхности. Энергию будем отсчитывать от уровня потенциальной энергии электрона в вакууме. Нас будут интересовать только связанные состояния, с энергией  $E < 0$ .

В левом полупространстве – вакуум, здесь кинетическая энергия отрицательна и волновой вектор электрона  $k = i \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar}$  – величина чисто мнимая. В правом полупространстве волновой вектор либо действительный, если энергии  $E$  соответствует состояние в какой-либо разрешенной зоне, либо комплексный,  $k = k_1 + ik_2$ , если уровень  $E$  лежит в запрещенной зоне.

Волновую функцию поверхностного состояния мы можем построить, сшив при  $x = 0$  волновые функции падающих и отраженных волн. В вакууме, при  $x < 0$ , это плоские волны де Бройля:

$$\psi_1(x) = \alpha \exp\left(\frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} x\right) \quad (5.6.7)$$

а в кристалле – блоховские функции:

$$\psi_2(x) = \beta_1 u_k \exp(ikx) + \beta_2 u_{-k} \exp(-ikx). \quad (5.6.8)$$

В (5.6.7) мы оставили только один член, так как второй (со знаком минус в показателе степени) устремится к бесконечности при  $x \rightarrow -\infty$ .

Коэффициенты  $\alpha$ ,  $\beta_1$  и  $\beta_2$  должны быть определены из условия непрерывности при  $x = 0$  и самой волновой функции, и ее производной по координате:

$$\psi_1(0) = \psi_2(0); \quad \left. \frac{\partial \psi_1(x)}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial \psi_2(x)}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (5.6.9)$$

В (5.6.8) при вещественном  $k$ , т.е. если энергия  $E$  оказывается в области разрешенных состояний, мы должны оставить оба члена. Оба они реальны. Получилось, что в двух уравнениях (5.6.9) имеется три неизвестных  $\alpha$ ,  $\beta_1$  и  $\beta_2$ , т.е. решения есть всегда. Следовательно, **НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗРЕШЕНЫ ВСЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ, РАЗРЕШЕННЫЕ В ОБЪЕМЕ.**

Если же  $k = k_1 + ik_2$ , то в (5.6.8) мы должны положить  $\beta_2 = 0$ , чтобы волновая функция не обратилась в бесконечность при  $x \rightarrow +\infty$  (считаем, что  $k_2 > 0$ ). Остается два уравнения с двумя неизвестными. Их решение единственно:

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{u'_k(0)}{u_k(0)} + ik \right]^2, \quad k = k_1 + ik_2. \quad (5.6.10)$$

Волновая функция (и пропорциональная ее квадрату вероятность обнаружения электрона с такой энергией) отлична от нуля при  $x = 0$ , но экспоненциально затухает с расстоянием в обе стороны, т.е. состояние действительно локализовано на поверхности. И.Е.Тамм показал, что такие состояния (их называют **УРОВНИ ТАММА**) имеются в каждой запрещенной зоне, на каждой поверхности. Их плотность – порядка концентрации поверхностных атомов. Только не всегда они попадают в

область, которая запрещена для всех направлений в кристалле (см. разд. 5.4.1.4 и рис. 5.4.6 на стр.58).

На неровностях поверхности – в углах и на ребрах ступенек, в местах выхода дислокаций и т.д., возникают свои локальные центры и обычно их спектр достаточно богат. В некоторых случаях экспериментально наблюдаемые свойства удастся описать только в предположении, что энергетический спектр поверхностных состояний непрерывен, электроны на поверхности могут иметь любые энергии, остается только определить распределение плотности их состояний. При этом каталитическая активность поверхности обеспечивается обычно центрами, концентрация которых составляет  $10^{-4}$  монослоя и меньше. Остальные центры хоть и не проявляют химической активности, но играют очень существенную роль в перераспределении носителей заряда по состояниям.

## 5.6.4 Заключительные замечания

Собственные электронные состояния в кристаллах "классических"<sup>1</sup> полупроводников – бегущие волны, описываемые блоховскими волновыми функциями (5.4.8). Перенос заряда, т.е. движение электронов в пространстве описывается в них практически так же, как движение в вакууме. Различия заключаются в непараболическом законе дисперсии, в наличии двух типов носителей, электронов и дырок, и в наличии рассеяния электронов.

Поскольку законы дисперсии сложны, то и в тех случаях, когда они могут быть приближены параболой, коэффициент пропорциональности между энергией и квадратом импульса не равен обратной массе свободного электрона. Приходится вводить понятие *эффективной массы*, которая может быть и больше, и меньше массы свободного электрона. Более того, во-первых, эта эффективная масса обычно зависит от направления движения, а во-вторых, возможно одновременное существование в кристалле одноименных носителей с разными массами<sup>2</sup>.

Впрочем, и в таких сложных случаях для описания проводимости достаточно ввести понятие средней эффективной массы.

---

<sup>1</sup> В данном случае "классическими" мы считаем полупроводники, давно используемые в электронной технике. В первую очередь к ним относятся Ge, Si, GaAs, вещества с высокой подвижностью носителей.

<sup>2</sup> В валентной зоне как правило, приходится вводить понятия "тяжелых" и "легких" дырок.

Наличие двух типов носителей оказывается очень принципиальным свойством кристаллов. На различии энергий электронов и дырок основаны действия всех полупроводниковых приборов.

Рассеяние движущихся носителей происходит на флуктуациях внутрискристаллического потенциала. Они могут возникнуть при наличии дефектов структуры или колебаний атомов, фононов. Эффективность первого типа рассеяния почти не зависит от температуры, а рассеяние на фононах, естественно зависит очень сильно. В чистых кристаллах при изменении температуры от 4 до 290 К вероятность рассеяния может возрасти на 5–6 порядков.

Рассеяние приводит к стабилизации средней скорости движения носителей, которая в кристаллах зависит только от напряженности приложенного поля, но не от разности потенциалов, которую проходят носители. Оно же приводит к возникновению таких явлений, как наличие проводимости, не зависящей от приложенного поля, и выделение джоулева тепла.

Но для технического использования, пожалуй, самое принципиальное свойство полупроводников – легко изменяемая концентрация носителей. Тип (электроны или дырки) и равновесную концентрацию носителей можно сформировать, введя нужные примеси при выращивании кристалла. Далее, эту исходную концентрацию (и даже тип) носителей можно в очень широких пределах изменять температурой, облучением, внешним электрическим полем... Если привести в контакт два разнородных кристалла, то между ними возникает переходная область (*p-n*-переход) с очень интересными свойствами. Мы их рассмотрим в разделе ???

Во всех этих явлениях формирования исходных электронных свойств кристалла и дальнейшего управления ими очень существенную роль играют создаваемые в кристалле дефекты (в основном – вводимые химические примеси) и связанные с ними электронные состояния. Любой дефект, любое нарушение идеальной структуры кристалла приведет к отклонениям от идеального хода потенциала и, следовательно, к образованию некоторого специфического электронного состояния, энергия которого зачастую соответствует запрещенной зоне. Электроны и дырки, занимающие эти состояния, оказываются локализованы в пространстве. Они не принимают участия в проводимости, а являются чем-то вроде резервуара, поставщика носителей в зоны. Поэтому рассмотрени-

ие дефектов и связанных с ними состояний не менее важно, чем рассмотрение србственных состояний кристалла.

Дефекты могут иметь различную природу. В основном, следует рассматривать как существенно различные:

- точечные дефекты структуры – дефекты Френкеля и Шоттки, атомы в междуузлиях, (см. рис. 5.6.6 и 5.6.7),
- точечные дефекты – химические примеси;
- линейные (одномерные) дефекты, – дислокации, см. рис. 5.6.8;
- двумерные дефекты, – плоскости излома, скольжения и, конечно, поверхность.

В разделе 5.7.2 показано, что даже при небольших концентрациях они могут существенно повлиять на концентрацию носителей тока.

В линейных и двумерных дефектах возможно образование состояний, делокализованных в пространстве. Соответственно, одно- или двумерных. Их рассмотрение затруднительно и мы ограничимся предположением, что имеются только точечные дефекты, тем более, что человечество уже научилось выращивать достаточно большие кристаллы, в которых нет или почти нет пространственно протяженных дефектных состояний.

Не вдаваясь в детали строения возможных дефектов кристалла, будем характеризовать связанные с ними локальные состояния параметрами, существенными для нашего рассмотрения. В первую очередь это:

- тип дефекта (донорный, акцепторный);
- концентрация;
- перечень возможных зарядовых состояний примеси и энергии соответствующих им основного и возбужденных уровней;
- сечения захвата носителей дефектом в различных зарядовых и - возбужденных состояниях.

Резюмировать сказанное можно следующим образом, добавив к тому же выводы, которые мы здесь не пытались обосновывать:

1. Примеси и иные дефекты кристаллической решетки дают в энергетическом спектре полупроводника *локальные* уровни в запрещенной зоне:

Термин *локальные* означает, что локальны реальные точки кристалла, в которых электрон может иметь данную энергию. Его состояние в этом случае не описывается бегущей волной (5.4.5) и, за

исключением случаев очень высокой концентрации примесей, перенос электрона по локальным уровням невозможен. Для перемещения с одного центра на другой, электрон (дырку) необходимо возбудить в зону, там он может переместиться куда угодно и в конце концов “захватиться” на другой (не обязательно такой же) локальный центр.

2. При наличии примесей может существенно измениться энергия Ферми в полупроводнике. Введение донорной примеси смещает уровень Ферми вверх (уменьшается энергия связи электронов в кристалле); введение акцепторной - вниз (увеличивается энергия связи).

3. При наличии примесей разных типов возможна их взаимная компенсация, – электроны доноров захватываются акцепторами. Если концентрации доноров и акцепторов примерно равны и их уровни расположены близко к с- и v-зонам соответственно, то эта компенсация приводит к тому, что по проводимости полупроводник получается практически “собственным”, высокоомным. Такой полупроводник называют *компенсированным*.

4. Заряженные примеси или иные дефекты могут увеличить вероятность рассеяния, понизить подвижность носителей и тем самым понизить проводимость. Однако, этот эффект при малых концентрациях примесей и относительно высоких температурах (комнатных) существенно слабее, чем увеличение проводимости за счет увеличения концентрации носителей.

5. При увеличении концентрации точечных дефектов уменьшается расстояние между соседними центрами и возникает их взаимодействие, которое так же, как и в основном веществе, приводит к расщеплению их уровней и, возможно, переносу заряда по образовавшейся "дефектной" зоне. Если расщепление становится велико, то "дефектная" зона может перекрыться с собственной. Например, зона донорных примесей с с-зоной. В этом случае возникает ситуация, при которой уровень Ферми, разделяющий области занятых и свободных состояний, оказывается в с-зоне. Полупроводник вырождается в металл. Такие полупроводники и называются *ВЫРОЖДЕННЫМИ*. Мы их рассматривать не будем.

## 5.7 СТАТИСТИКА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Зная типы и свойства электронных состояний в кристалле, можно рассчитать и концентрации носителей в зонах. Сначала – термически равновесные концентрации.

Для электронов, подчиняющихся принципу Паули, справедлива статистика Ферми-Дирака (разд. 5.4.1.7), согласно которой вероятность заполнения электроном состояния с энергией  $E$  равна:

$$f(E, F) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - F}{kT}\right) + 1}. \quad (5.7.1)$$

Здесь  $F$  – **ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ** или **ЭНЕРГИЯ ФЕРМИ**, т.е. средняя энергия связи, проявляющаяся в термодинамически равновесных реакциях обмена электроном. В (5.7.1)  $F$  входит как параметр распределения. На энергетических диаграммах типа изображенной на рис. 5.6.9, ее обычно отмечают, рисуя в запрещенной (для **НЕВЫРОЖДЕННОГО ПОЛУПРОВОДНИКА**<sup>1)</sup> зоне уровень с энергией  $F$ . Поэтому термин "**УРОВЕНЬ ФЕРМИ**" столь же обычен, как и "**ЭНЕРГИЯ ФЕРМИ**".

Вероятность того, что состояние свободно (или "занято дыркой") равна, очевидно,  $1 - f(E, F)$ :

$$f_p(E, F) = 1 - f(E, F) = \frac{1}{\exp\left(-\frac{E - F}{kT}\right) + 1}. \quad (5.7.2)$$

Вдали от уровня Ферми, при  $|E - F| \gg kT$ , вероятность заполнения  $f(E, F)$  стремится к предельным значениям, – к нулю при  $E > F$  и к единице при  $E < F$ . Вероятность  $f_p(E, F)$ , соответственно, наоборот – к единице при  $E > F$  и к нулю при  $E < F$ . В этих случаях можно считать, что принцип Паули уже не ограничивает распределения электронов по состояниям и выражения (5.7.1), (5.7.2) упрощаются. При  $|E - F| \gg kT$  получаем обычные больцмановские факторы:

---

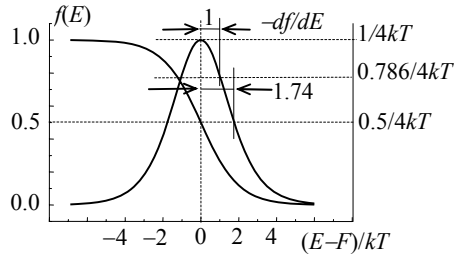
1



$$f(E, F) \approx \exp\left(-\frac{E-F}{kT}\right), \quad f_p(E, F) \approx \exp\left(\frac{E-F}{kT}\right) \quad (5.7.3)$$

Если расстояния от уровня Ферми до краев зон,  $E_c$  и  $E_v$ , больше нескольких  $kT$ , то выражения (5.7.3) справедливы для всех зонных состояний. Эту ситуацию мы будем называть **ДАЛЕКОЙ ОТ ВЫРОЖДЕНИЯ**<sup>1</sup>. Она представляет для нас основной интерес, поскольку является как бы "чисто полупроводниковой". Когда приближение (5.7.3) несправедливо, получим некоторые переходные электронные свойства кристалла, нечто среднее между металлом и полупроводником. Ошибка, возникающая при замене (5.7.2) на (5.7.3), не превышает 5% уже при  $|E - F| > 3kT$ .

Рис. 5.7.1. Фермиевская функция распределения  $f(E)$  и ее производная по энергии. Ширина функции  $df/dE$  на полувысоте  $\approx 3.5 kT$



На рис. 5.6.1 изображена функция (5.7.1) и производная от нее по энергии (со знаком минус):

$$\frac{df(E)}{dE} = -\frac{1}{kT} \frac{\exp\left(\frac{E-F}{kT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{E-F}{kT}\right) + 1\right]^2}. \quad (5.7.4)$$

Термически равновесное распределение электронов по всем возможным состояниям может быть определено, если известны ширина запрещенной зоны  $\Delta E_g$ , распределение плотности состояний в зонах

<sup>1</sup> Вырожденным называют полупроводник, в котором уровень Ферми находится в одной из разрешенных зон. В этом случае концентрация электронов конечна и при нулевой температуре, кристалл имеет металлическую проводимость.

$D(E)$  (см. раздел 5.4.1.5, стр 60), концентрации и энергии локальных состояний в запрещенной зоне, температура.

Фигурирующая в (5.7.1), (5.7.2) величина энергии Ферми  $F$  не является какой-то точно заданной величиной, как, например, энергии краев зон или локальных состояний. Это – некоторая средняя энергия электронного ансамбля и она, конечно, может зависеть от условий, в которые мы поместили кристалл. В том числе – от температуры. Но вот полный заряд кристалла от температуры и иных внешних воздействий не зависит ни как. Будем считать его равным нулю<sup>1</sup>. Тогда при любой температуре сумма положительных зарядов, свободных и локализованных, должна быть равна сумме отрицательных:

$$n + N_a^- = p + N_d^+ \quad (5.7.5)$$

Здесь  $n$  и  $p$  – концентрации электронов в  $s$ -зоне и дырок в  $v$ -зоне,  $N_a^-$  и  $N_d^+$  – концентрации заряженных акцепторов и доноров.

### 5.7.1 Статистика электронов в собственном полупроводнике

**СОБСТВЕННЫМИ** называют полупроводники, в которых концентрация дефектов пренебрежимо мала.

В практическом плане собственные полупроводники малоинтересны, так как они имеют очень низкую проводимость. Но рассмотрение их свойств весьма полезно, так как, во-первых, это – одно из предельных состояний полупроводника, во-вторых, перенос заряда в любом случае<sup>2</sup> осуществляется именно по собственным состояниям. И, наконец, в практически важных полупроводниковых устройствах, диодах, транзисторах и т.д., обязательно где-то между электродами присутствует слой с собственной проводимостью, запирающий слой. И энергетическое распределение, и подвижности носителей в зонах, в первом приближении можно считать одинаковыми и в собственном, и примесном полупроводниках.

---

<sup>1</sup> Кристалл можно зарядить, но даже при потенциале  $10^6$  В количество электронов в кристалле объемом  $1 \text{ мм}^3$  изменится меньше, чем на  $10^{-6} \%$  !

<sup>2</sup> Проводимость по примесным состояниям возможна, но лишь тогда, когда расстояния между примесными атомами становятся достаточно малы, т.е. при очень большой их концентрации. Мы такие ситуации рассматривать не будем.

### 5.7.1.1 Концентрация носителей

Для определенности мы будем говорить об электронах в с-зоне. Все соображения целиком переносимы на дырки в v-зоне, отличие только в направлении отсчета энергии и в законах дисперсии. Мы будем считать их параболическими, т.е. характеризуемыми **ЭФФЕКТИВНЫМИ МАССАМИ**, см. разд. 5.4.1.6, стр. 62 и (5.4.22).

Количество электронов с энергиями от  $E$  до  $E + dE$ ,  $N(E)$ , определяется плотностью состояний  $D(E - E_c)$  (см. разд. 5.4.1.5, стр. 60 и (5.4.19)) и функцией заполнения (5.7.1). Объем считаем единичным, так что

$$N(E)dE = D(E - E_c)f(E, F)dE \quad (5.7.6)$$

Концентрация электронов – интеграл от (5.7.6) по всей зоне. Верхний предел интегрирования можно положить равным бесконечности, поскольку функция Ферми (5.7.1) достаточно быстро стремится к нулю при возрастании энергии  $E$ .

$$n = \int_{E_c}^{\infty} D(E - E_c)f(E)dE = \frac{(2m^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \int_{E_c}^{\infty} \frac{\sqrt{E - E_c}}{\exp\left(\frac{E - F}{kT}\right) + 1} dE. \quad (5.7.7)$$

Интеграл в (5.7.7) в явном виде не берется, он сводится к так называемому *интегралу Ферми-Дирака с индексом  $1/2$* ,  $\Phi_{1/2}(\zeta^*)$ :

$$\Phi_{1/2}(\zeta^*) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{\exp(x - \zeta^*) + 1} dx. \quad (5.7.8)$$

В нашем случае

$$\zeta \equiv F - E_c, \quad \zeta^* \equiv \frac{F - E_c}{kT}, \quad x \equiv \frac{E - E_c}{kT}. \quad (5.7.9)$$

При замене переменных в (5.7.7) получим

$$n = 2 \left( \frac{2\pi m_n kT}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{3/2} \Phi_{3/2}(\zeta^*) \equiv N_c \Phi_{3/2}(\zeta^*). \quad (5.7.10)$$

Здесь введено новое обозначение. Величина

$$N_c = 2 \left( \frac{2\pi m_n kT}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{3/2}, \quad (5.7.11)$$

зависящая только от температуры и кривизны закона дисперсии  $E(k)$ , т.е. эффективной массы  $m_n$ , называется **ЭФФЕКТИВНОЙ ПЛОТНОСТЬЮ СОСТОЯНИЙ** электронов в с-зоне. При  $m_n = m_0$  и  $T = 300$  К  $N_c \approx 2.51 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, так что в общем случае:

$$N_c \approx 2.51 \cdot 10^{19} \left( \frac{m_n}{m_0} \frac{T}{300} \right)^{3/2} \text{ см}^{-3}. \quad (5.7.12)$$

Далее мы всегда будем считать, что полупроводник далек от вырождения. Тогда единицей в знаменателе (5.7.1), (5.7.8) можно пренебречь (принцип Паули не существен) и функция заполнения (5.7.1) превращается в бoльцмановскую, интеграл в (5.7.7) берется. Получаем:

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - F}{kT}\right). \quad (5.7.13)$$

Аналогичные выражения справедливы и для дырок:

$$p = N_v \exp\left(\frac{E_v - F}{kT}\right), \quad (5.7.13a)$$

где 
$$N_v = 2 \left( \frac{2\pi m_p kT}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{3/2} \quad (5.7.12a)$$

и 
$$\eta \equiv E_v - F, \quad \eta^* \equiv \frac{E_v - F}{kT}. \quad (5.7.9)$$

### 5.7.1.2 Средние энергия, скорость и волновой вектор носителей

Распределение (5.7.6) для параболической зоны в невырожденном случае не отличается от максвелловского. Если концентрация электронов во всех случаях достаточно мала для того, чтобы запрет Паули не влиял на распределение носителей по состояниям (такой ансамбль называют **ФЕРМИ-ГАЗОМ**) и закон дисперсии в зоне можно считать параболическим, то распределение в Ферми-газе – то же, что в идеальном газе молекул. В нормированном на единицу виде получим:

$$\frac{N(E)}{n} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right) \sqrt{E_k} \quad (5.7.14)$$

Здесь  $E_k \equiv E - E_c > 0$ .

Как известно (см., например, [5]), средние параметры движения частиц при максвелловском распределении равны:

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} kT; \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m^*}}; \quad \langle k \rangle = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{8m^* kT}{\pi}}. \quad (5.7.15)$$

Заметьте, что от положения уровня Ферми они не зависят.

При  $T = 300$  К и  $m^* = 0.1 m_0$  получим средние значения:

$$\langle E_k \rangle = 0,039 \text{ эВ}, \quad \langle v \rangle \cong 3.4 \cdot 10^7 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}; \quad \langle k \rangle \cong 2.9 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1} \quad (5.7.16)$$

При постоянной решетке порядка 0,3 нм размер зоны Бриллюэна равен  $\pm 10^8 \text{ см}^{-1}$ , так что термически равновесные электроны заполняют лишь малую область близ ее минимума.

Средняя длина волны  $\lambda = 2\pi/k \approx 22$  нм, много больше постоянной решетки.

### 5.7.1.3 Положение уровня Ферми в собственном полупроводнике

Энергию Ферми  $F$  можно определить из условия электронейтральности. В собственном полупроводнике это:  $n = p \equiv n_i$ , т.е.:

$$N_c \exp\left(-\frac{E_c - F}{kT}\right) = N_v \exp\left(-\frac{F - E_v}{kT}\right). \quad (5.7.17)$$

Прологарифмировав, получим:

$$\begin{aligned} F &= \frac{1}{2}(E_v + E_c) + \frac{1}{2}kT \ln(N_v/N_c) = \\ &= \frac{1}{2}(E_v + E_c) + \frac{3}{4}kT \ln(m_p/m_n). \end{aligned} \quad (5.7.18)$$

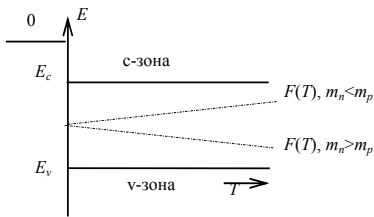


Рис. 5.7.2. Зависимость положения уровня Ферми в собственном полупроводнике от температуры.

При нагревании уровень Ферми линейно смещается от середины запрещенной зоны к зоне более легких носителей.

При нулевой температуре уровень Ферми расположен в середине запрещенной зоны. С повышением температуры он приближается к зоне более легких носителей. В ней меньше плотность состояний, а условие электронейтральности выполняться должно. Следовательно, в (5.7.17) при меньшем множителе ( $N_c$  или  $N_v$ ) должен стоять больший больцмановский фактор.

#### 5.7.1.4 Закон действующих масс

Произведение концентраций электронов и дырок в невырожденном полупроводнике не зависит от положения уровня Ферми. Действительно, из (5.7.13), (5.7.13а) получим:

$$\begin{aligned}
 np = n_i^2 &= N_c N_v \exp\left(-\frac{E_c - E_v}{kT}\right) \\
 &= 4 \frac{(2\pi kT)^3}{(2\pi\hbar)^6} (m_n m_p)^{3/2} \exp\left(-\frac{\Delta E_g}{kT}\right)
 \end{aligned}
 \tag{5.7.19}$$

В дальнейшем мы увидим, что легированием можно почти произвольно изменять положение уровня Ферми, но произведение концентраций носителей зависит *только* от ширины запрещенной зоны и температуры. Увеличивая концентрацию одних носителей, мы обязательно уменьшим концентрацию других во столько же раз.

Закон действующих масс равно справедлив и для собственного, и для примесного полупроводников. В частности, из него следует, что собственный полупроводник имеет максимальное сопротивление из возможных. Легированием его сопротивление можно только уменьшить, так как проводимость пропорциональна первой степени концентраций:

$$\sigma = e \cdot (n\mu_n + p\mu_p) \approx e \langle \mu \rangle (n + p) = 2 e \langle \mu \rangle n_i
 \tag{5.7.20}$$

(здесь  $\mu_n$ ,  $\mu_p$  и  $\langle\mu\rangle$  – подвижности, электронов, дырок и средняя подвижность). Проводимость собственного полупроводника  $\sigma_i \approx 2e\langle\mu\rangle n_i$ . Сделав легированием  $n = 10n_i$ , получим  $p = 0.1n_i$  и

$$\sigma_i \approx 10.1e\langle\mu\rangle n_i,$$

в 5 раз больше!

### 5.7.1.5 Эффективная масса плотности состояний

В тех случаях, когда поверхности постоянной энергии несферичны, но тензор обратной эффективной массы приводится к осям, как в с-зоне Si или Ge (см. рис. 5.6.1, 5.6.2), для определения концентрации носителей можно все же пользоваться выражением (5.7.13), подставив эффективную массу, усредненную по всем направлениям и откорректированную на количество долин  $\nu$ :

$$m_{\text{пл.сост.}} = \nu^{2/3}(m_x m_y m_z)^{1/3} \quad (5.7.21)$$

В Si поверхности постоянной энергии в с-зоне – эллипсоиды вращения, характеризуемые массами  $m_{xx} = 0,9163m_0$  и  $m_{\perp} = 0,1905m_0$ . Количество долин  $\nu = 6$ . Эффективная масса плотности состояний равна  $m_{\text{пл.сост.}} = 6^{2/3}(m_{xx} m_{\perp}^2)^{1/3} \approx 1,06m_0$ .

## 5.7.2 Статистика электронов в примесном полупроводнике

**ПРИМЕСНЫМ** называют полупроводник, в котором концентрация дефектов (структурных или химических) достаточно велика для того, чтобы повлиять на концентрацию носителей и положение уровня Ферми.

Все приведенные выше соотношения относительно плотностей состояний в зонах, вероятности возбуждения электронов при конечной температуре, параметров носителей заряда и другие остаются и в этом случае в силе, но изменяется условие электронейтральности кристалла в целом. Теперь его надо записывать в виде (5.7.5), причем под  $N_a^-$  и  $N_d^+$  надо понимать полные суммы концентраций всех типов заряженных доноров и акцепторов с учетом величин заряда (может быть 1, 2 и более). В общем случае задача расчета параметров такого полупроводника сложна, но для примера и оценки того, что можно ожидать, мы рассмотрим три случая, – полупроводник с одним типом дефектов, способным захватить только единичный заряд, полупроводник с двумя

однозарядными разноименными и полупроводник с одним типом дефектов, способных захватить (отдать) несколько электронов<sup>1</sup>.

Проблема расчета концентрации носителей сводится к определению положения уровня Ферми в общем случае.

### 5.7.2.1 Концентрация зарядов на простых локальных центрах

Этот вопрос нужно рассмотреть прежде, чем, воспользовавшись (5.7.5), определим положение уровня Ферми. Для этого нужно знать  $N_a^-$  и  $N_d^+$ .

Пусть  $N_t$  – концентрация простых центров, которые могут содержать 1 электрон, либо не содержать. Их статвеса в этих зарядовых состояниях обозначим  $g_1$  и  $g_0$ . Энергия электронов в этих состояниях  $E_1$ .

Вероятности того, что некоторый уровень будет заполнен или свободен равны, соответственно,

$$N_1 = N_t f \text{ и } N_0 = N_t (1 - f),$$

где  $f$  – функция распределения Ферми (5.7.1).

С учетом статвесов отношение концентраций занятых/свободных центров составит:

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} \exp\left(\frac{F - E_1}{kT}\right), \quad (5.7.22)$$

а сумма, естественно,

$$N_1 + N_0 = N_t. \quad (5.7.23)$$

Отсюда получаем вероятности заполнения  $f^{(1)}$  и освобождения  $f^{(0)}$ :

$$f^{(1)} = \frac{N_1}{N_t} = \left[ 1 + \frac{g_0}{g_1} \exp\left(\frac{E_1 - F}{kT}\right) \right]^{-1} \text{ и} \quad (5.7.24a)$$

$$f^{(0)} = \frac{N_0}{N_t} = \left[ 1 + \frac{g_1}{g_0} \exp\left(\frac{F - E_1}{kT}\right) \right]^{-1}. \quad (5.7.24a)$$

---

<sup>1</sup> Как, например, примесь Au в Ge или Si, см. рис. Рис. 5.6.10.



Введем удобную величину:

$$n_1 = \frac{g_0}{g_1} N_c \exp\left(-\frac{J}{kT}\right), \quad (5.7.25)$$

где  $J \equiv E_c - E_1$  – энергия переброса электрона с локального центра в зону. В этих обозначениях запись (5.7.24a) существенно упрощается:

$$f^{(1)} = \frac{N_1}{N_t} = \frac{n}{n + n_1}, \quad f^{(0)} = \frac{N_0}{N_t} = \frac{n_1}{n + n_1}. \quad (5.7.26)$$

В принципе, центр, захвативший электрон, может иметь и возбужденные состояния с энергией в запрещенной зоне. Эту возможность легко учесть соответствующим увеличением  $g_1$ .

Пусть у занятого центра имеется  $k$  различных энергетически состояний, каждое – с энергией  $E_k$  и статвесом  $\beta_k$ . Обозначим энергии возбуждения состояний  $\varepsilon_k \equiv E_k - E_1$ . Естественно,  $\varepsilon_1 = 0$ . Тогда вероятность заселения каждого из возможных состояний пропорциональна

$\beta_k \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{kT}\right)$  и суммарный статвес  $g_1$  теперь будет равен сумме:

$$g_1 = \sum_{k=1,2,\dots} \beta_k \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{kT}\right). \quad (5.7.27)$$

Выражения (5.7.24a) ÷ (5.7.26) при этом остаются в силе.

### 5.7.2.2 Полупроводник с одним типом примеси

Энергетическая схема такого полупроводника представлена на рис. 5.6.9, *a* или *б*. Для определенности, рассмотрим случай донорной примеси. Для акцепторной все соображения останутся теми же и получится тот же результат.

Простые доноры могут находиться в зарядовых состояниях 0 или +1. Предположим также, что при наличии доноров концентрация электронов будет существенно больше, чем в собственном полупроводнике и, соответственно, концентрация дырок пренебрежимо мала, см. закон действующих масс (5.7.19). Тогда уравнение электронейтральности кристалла (5.7.5) запишется в виде:

$$n = p_t, \quad (5.7.28)$$

где  $p_t = N_d f^{(0)}$  – концентрация доноров, отдавших электрон, т.е. заряженных положительно.

Используя (5.7.26), сразу получим квадратное уравнение:

$$n^2 + n_1 n - n_1 N_d = 0,$$

решение которого дает:

$$n = \frac{n_1}{2} \left[ \sqrt{1 + \frac{4N_d}{n_1}} - 1 \right]. \quad (5.7.29)$$

Положение уровня Ферми для невырожденного полупроводника можно определить отсюда, подставив вместо  $n$  его значение из (5.7.13) и, прологарифмировав. Получим:

$$F = E_c + kT \ln \left( \frac{n_1}{2N_c} \left[ \sqrt{1 + \frac{4N_d}{n_1}} - 1 \right] \right) \quad (5.7.30)$$

При нагреве до достаточно высоких температур, когда  $4N_d \ll n_1$ , получим  $n = N_d$ . Все доноры отдали электроны в с-зону и концентрация электронов далее изменяться не может. А положение уровня Ферми:

$$F_{T\uparrow} = E_c + kT \ln \left( \frac{N_d}{N_c} \right) \quad (5.7.31)$$

и в этом случае зависит от температуры. Это естественно, т.к. если концентрация не изменяется, то из (5.7.13) следует, что для этого должно

выполняться  $\frac{E_c - F}{kT} = Const$ . Это и написано в (5.7.31). Уровень Ферми

находится ниже с-зоны ( $N_d < N_c$ ), с ростом температуры удаляется все дальше, а положение уровня доноров здесь роли почти не играет, они все ионизованы и более не просходит их перезарядка. Но (5.7.31) справедливо только пока нет межзонных перебросов. Здесь мы предполагали, что электроны в с-зоне

При низких температурах  $n_1 \rightarrow 0$ ,  $4N_d/n_1 \gg 1$  и тогда:

$$n_{T\downarrow} = \left( \frac{g_0}{g_1} N_d N_c \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{J}{2kT}\right). \quad (5.7.32)$$

Концентрация экспоненциально зависит от обратной температуры. На графике  $\ln\left(nT^{-3/4}\right)$  от  $1/kT$  получим прямую линию с наклоном  $-J/2$ .

Воспользовавшись (5.7.13), можно переписать соотношение (5.7.32):

$$\exp\left(\frac{F}{kT} - \frac{E_c + E_d}{2kT}\right) = \left(\frac{g_0}{g_1} \frac{N_d}{N_c}\right)^{1/2}.$$

Прологарифмировав его, получим положение уровня Ферми:

$$F_{T\downarrow} = \frac{E_c + E_d}{2} + \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{g_0}{g_1} \frac{N_d}{N_c}\right). \quad (5.7.33)$$

При нуле температуры он находится посередине между зоной и уровнем доноров. При нагревании удаляется от зоны со скоростью, вдвое меньшей (при  $g_0 = g_1$ ), чем при высоких  $T$ .

В широком температурном диапазоне получим сначала рост концентрации носителей по экспоненциальному закону с наклоном, определяемом половиной интервала между уровнем донора и дном зоны проводимости. Затем все доноры ионизируются и рост концентрации прекратится до тех пор, пока не станет возможным межзонное возбуждение, с энергией активации  $\frac{\Delta E_g}{2}$ , см. рис. 5.6.3.

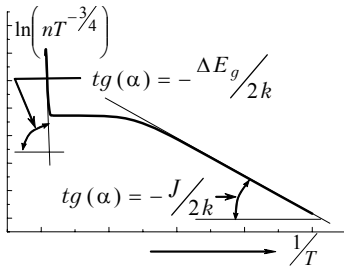


Рис. 5.7.3 Температурная зависимость концентрации носителей в полупроводнике с одним типом примеси.

### 5.7.2.3 Частично компенсированные полупроводники.

Обычно все-таки в полупроводнике присутствуют и донорные, и акцепторные примеси. И обычно в существенно разных концентрациях. Одна из них доминирует, вторая – частично компенсирует эффект от первой.

Рассмотрим ситуацию, в которой присутствует два типа простых центров, с концентрациями  $N_d > N_a$ . В этом случае можно считать, что все акцепторы заряжены. Это справедливо при нуле температуры. Освободиться акцепторы могут лишь при наличии дырок или при конечной вероятности переброса электронов вверх, в с-зону или на доноры<sup>1</sup>. Мы будем считать это маловероятным. Тогда условие электронейтральности примет вид

$$n + N_a = N_d f^{(0)} = \frac{N_d n_1}{n + n_1}, \quad (5.7.34)$$

или:

$$n^2 + n(N_a + n_1) - n_1(N_d - N_a) = 0,$$

откуда

$$n = \frac{N_a + n_1}{2} \left( \sqrt{1 + \frac{4n_1(N_d - N_a)}{(N_a + n_1)^2}} - 1 \right). \quad (5.7.35)$$

При  $N_a \rightarrow 0$  это выражение переходит в (5.7.29), а при  $N_a > N_d$  вообще не действительно,  $n$  становится отрицательным.

В пределе низких температур, когда  $n_1 \rightarrow 0$ ,  $n_1 \ll N_a$ ,

$$n_{T\downarrow} = \frac{N_d - N_a}{N_a} \frac{g_0}{g_1} N_c \exp\left(-\frac{J_d}{kT}\right), \quad (5.7.36)$$

---

<sup>1</sup> Эти процессы бывают возможны в узкозонных полупроводниках, при довольно высоких температурах.

В этом случае концентрация тоже экспоненциально зависит от температуры, но теперь наклон прямой в зависимости  $\ln\left(nT^{-3/4}\right)$  от  $1/kT$  равен  $-J$ , а не  $-J/2$ , как для некомпенсированного случая, см. (5.7.32).

При высоких температурах, когда  $n_1 \gg N_a$ , получим  $n = N_d - N_a$ , все доноры ионизованы.

Положение уровня Ферми можно определить из (5.7.35), подставив в него  $n$  из (5.7.13) и прологарифмировав. Получим:

$$F = E_c + kT \ln \left\{ \frac{N_a + n_1}{2N_c} \left( \sqrt{1 + \frac{4n_1(N_d - N_a)}{(N_a + n_1)^2}} - 1 \right) \right\}. \quad (5.7.37)$$

При столь высоких температурах, что  $n_1 \gg N_a$ ,  $N_d - N_a$  получим:

$$F_{T\uparrow} = E_c + kT \ln \frac{N_d - N_a}{N_c}, \quad (5.7.38)$$

т.е. практически то же, то (5.7.31), но концентрация доноров соответственно уменьшена. С ростом температуры уровень Ферми удаляется от с-зоны. А при низких температурах, когда  $n_1 \ll N_a$ ,  $N_d - N_a$ ,

$$F_{T\downarrow} = E_d + kT \ln \left( \frac{g_0}{g_1} \frac{N_d - N_a}{N_a} \right). \quad (5.7.39)$$

От (5.7.33) это отличается в первую очередь, тем, что при  $T \rightarrow 0$   $F \rightarrow E_d$ , а не к середине промежутка между донорами и зоной. Кроме того, с повышением температуры уровень Ферми движется в направлении, определяемом отношением  $\frac{N_d - N_a}{N_a}$ . Если  $g_1 N_a < g_0 (N_d - N_a)$ , то вверх, к зоне. Если  $g_1 N_a > g_0 (N_d - N_a)$ , то – вниз.

На рис. 5.6.4 представлены расчетные температурные зависимости концентрации носителей и положения уровня Ферми в Ge при разных степенях компенсации.

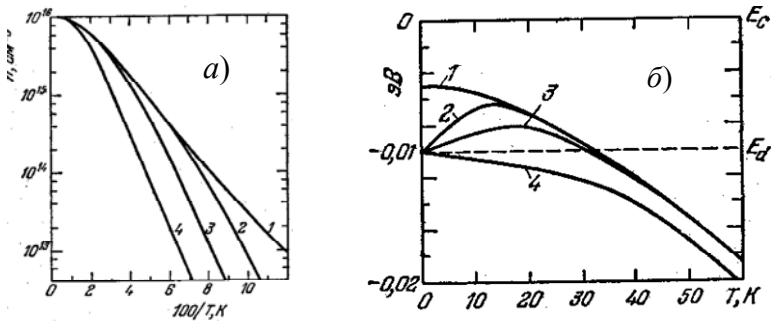


Рис. 5.7.4. Зависимость от обратной температуры а) – концентрации электронов, б) – положения уровня Ферми.

Ge, легированный донорами V группы ( $E_c - E_d \approx 0,01$  эВ) и частично компенсированный акцепторами III группы при разных степенях компенсации. Для всех кривых  $N_d - N_a = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .  $N_a =$ : 1 –  $0$ , 2 –  $10^{14} \text{ см}^{-3}$ , 3 –  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ , 4 –  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ . В расчете принято  $m^*/m_0 = 0,25$ ,  $g_0/g_1 = 1/2$ .

На рис. 5.7.4 представлены расчетные температурные зависимости концентрации носителей и положения уровня Ферми в Ge при разных степенях компенсации.

## ЛИТЕРАТУРА

---

- 1 Анималу А. Квантовая теория кристаллических твердых тел, М., Мир, 1981
- 2 Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников, М., Наука, 1978
- 3 Жданов Г.С. Физика твердого тела. М., Изд-во МГУ, 1962,
- 4 Загрубский А.А., Цыганенко Н.М., Чернова А.П., Пособие "Спектральные приборы", СПб, Соло, 2007.
- 5 Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, М., Наука, 1978
- 6 Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Квантовая механика, М., Наука, 1969
- 7 Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Статистическая физика, М., Наука, 1969
- 8 Ашкрофт Н., Мэрмин Н., Физика твердого тела, т.1, 2, М., Мир, 1979