

Лекция 4. Энергетические зоны в кристаллах

В изолированном атоме электроны способны занимать лишь дискретные энергетические уровни, определяемые силами притяжения к ядру и силами отталкивания от других электронов. В твердом теле атомы расположены настолько близко друг к другу, что между ними возникают новые силы взаимодействия – это силы отталкивания между ядрами и между электронами соседних атомов и силы притяжения между всеми ядрами и всеми электронами. Под действием этих сил энергетические состояния в атомах изменяются: энергия одних электронов увеличивается, других – уменьшается.

В результате из каждого дискретного энергетического уровня атома или молекулы образуется энергетическая зона, состоящая из очень близко расположенных энергетических уровней (рис. 13).

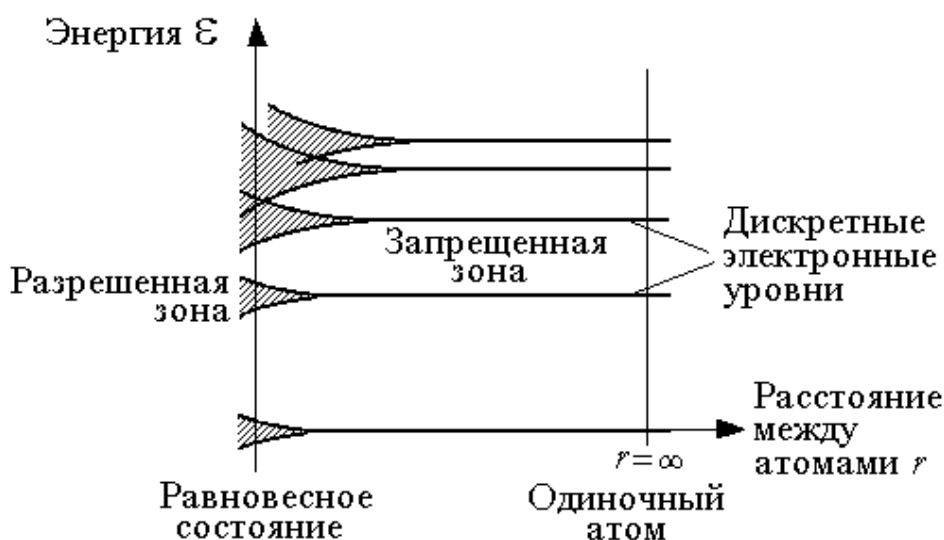


Рис. 13. Типичная схема образования энергетических зон. Дискретные уровни одиночного атома расширяются в энергетические зоны по мере уменьшения межатомных расстояний в кристалле.

По мере сближения атомов сначала расщепляются самые высокие энергетические уровни, затем по мере сближения атомов – более низкие. При сближении атомов на расстояние a_0 образуется устойчивая кристаллическая структура, которой соответствует энергетическая диаграмма, показанная в левой части рисунка. Разрешенные зоны отделены друг от друга запрещенными зонами, в которых отсутствуют разрешенные уровни. Ширина разрешенных зон по мере перемещения вверх по энергетической шкале возрастает, а ширина запрещенных зон соответственно уменьшается. Во многих случаях может иметь место перекрытие разрешенных энергетических зон. Подобно энергетическим уровням в изолированных атомах энергетические зоны могут быть полностью заполнены электронами, частично заполненными и свободными. Все зависит от структуры электронных оболочек изолированных атомов и межатомных расстояний в кристалле. Внутренние оболочки изолированных атомов полностью

заполнены электронами, поэтому соответствующие им зоны также оказываются заполненными. Самую верхнюю из зон, частично или полностью заполненную электронами, называют валентной зоной, а ближайшую к ней незаполненную электронами – зоной проводимости.

С точки зрения зонной теории все твердые тела можно подразделить на две основные группы: материалы, у которых валентная зона перекрывается зоной проводимости, и материалы, у которых валентная зона и зона проводимости разделены запрещенной зоной. В первом случае незначительное внешнее энергетическое воздействие переводит электроны на более высокие энергетические уровни, что обуславливает хорошую электропроводность материалов. Во втором случае переходы на более высокие энергетические уровни связаны с необходимостью внешнего энергетического воздействия, превышающего ширину запрещенной зоны. Материалы, в энергетической диаграмме которых отсутствует запрещенная зона, относятся к проводникам, материалы с узкой запрещенной зоной (менее 3 эВ) – к полупроводникам, материалы с широкой запрещенной зоной (более 3 эВ) – к диэлектрикам.

Электроны, находящиеся на этих уровнях, приобретают способность перемещения по кристаллу. Поскольку вокруг каждого иона существует свое поле, то по всей решетке будет наблюдаться периодическое изменение электростатического потенциала. Электрон, распространяющийся в кристалле, подвергается воздействию этих периодических изменений потенциала. Вид и периодичность решеточного потенциала определяется типом атомов и симметрией кристалла. В модели Кронига-Пенни решеточные потенциалы аппроксимируются периодической последовательностью прямоугольных потенциальных ям глубиной U и шириной a , разделенных потенциальными барьерами шириной b , так что постоянная решетки равна $a + b$ (рис. 14). Вследствие периодичности в расположении атомов, т.е. наличия трансляционной симметрии, достаточно рассмотреть движение электрона только в пределах одной элементарной ячейки. В одномерной модели это соответствует перемещению электрона на плоскости, ограниченной соседними потенциальными барьерами. Между этими барьерами потенциальная энергия электрона предполагается равной нулю.

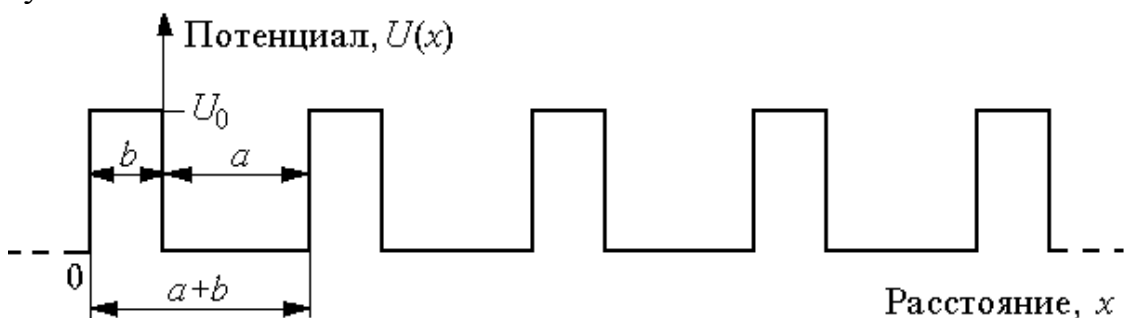


Рис. 14. Потенциал Кронига-Пенни.

Решение уравнения Шредингера предлагается в виде периодических волновых функций, период которых определяется расстоянием между

барьерами, т.е. периодом кристаллической решетки. Энергия электрона при этих условиях также квантуется по периоду решетки:

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m(a+b)^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.3)$$

Стационарные состояния электрона описываются квазиимпульсом $P = \hbar q$, аналогичным импульсу частицы в свободном пространстве при условии $q = \pi n / (a+b)$. Таким образом, модель предсказывает серию дискретных уровней, которые соответствуют уровням частицы “в ящике”. В таких условиях электрон можно рассматривать находящимся внутри одной ячейки, хотя и невозможно установить, в какой именно.

Изменение энергии электрона ε в зависимости от величины q в модели Кронига-Пенни представлено на рис. 1.11.

Эта диаграмма иллюстрирует образование зон разрешенных энергий, разделенных запрещенными зонами. Разрывы кривых $\varepsilon(q)$ наблюдаются при $q = \pm \pi / (a+b); \pm 2\pi / (a+b); \pm 3\pi / (a+b) \dots$ Эти значения определяют границы зон Бриллюена. Решением трехмерного волнового уравнения Шредингера при условии, что потенциальная энергия электрона между барьерами равна нулю, будет волновая функция

$$\psi_q = U_q(r) \exp(iqr), \quad (1.44)$$

где $U_q(r)$ - функция, зависящая от волнового вектора q и имеющая периодичность решетки, т.е. аналогичная выражению (1.39):

$$U_q(r) = U_q(r + h a + k b + l c). \quad (1.45)$$

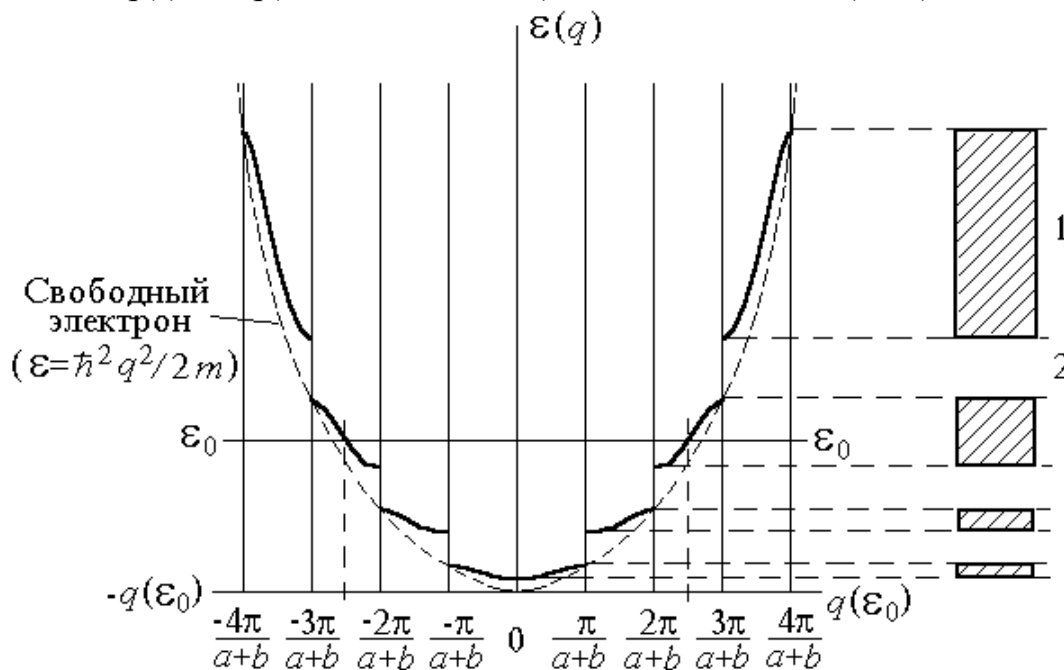


Рис. 15. Зависимость энергии $\varepsilon(q)$ электрона от волнового вектора q в потенциале Кронига-Пенни - сплошная линия. Пунктирной линией показана зависимость $\varepsilon(q)$ для свободного электрона: 1 - разрешенная зона; 2 - запрещенная зона.

Электрон обладает квазиимпульсом $P = \hbar q$ и энергией $\varepsilon(q)$, которые являются периодической функцией в пространстве волновых векторов (q -пространство):

$$\varepsilon(q) = \varepsilon(q + g), \quad (1.46)$$

где g - векторы обратной решетки abc .

В качестве элементарной ячейки обратной решетки выбирают первую зону Бриллюэна. Структура зоны Бриллюэна определяется только строением кристалла и не зависит от рода частиц, образующих кристалл или от их межатомного взаимодействия.

Поверхность постоянной энергии в пространстве волновых векторов (q -пространстве), соответствующая уровню Ферми, называется поверхностью Ферми. Ее форма является главным фактором, определяющим проводящие свойства твердого тела.

Уровень Ферми, для металлов — это такой энергетический уровень, вероятность нахождения на котором заряженной частицы равна 0.5 при любой температуре тела.

Численно уровень Ферми равен максимальной энергии электронов металла при температуре абсолютного нуля. В общем случае уровень Ферми характеризует работу, затрачиваемую на перенос заряженных частиц, обладающих массой и находящихся в среде, имеющий градиент электрического потенциала и какое-то количество этих частиц. Поэтому для полупроводников это энергия, значение которой зависит от концентрации носителей заряда в данном теле. Зная уровень Ферми, можно вычислить концентрации носителей заряда, и наоборот.