

Лекция 2

Зонная теория твёрдых тел

Зонный энергетический спектр электронов в кристалле
Энергетический спектр металлов, полупроводников,
диэлектриков

лектор:
Колосько Анатолий Григорьевич
(agkolosko@mail.ru)

Энергетические уровни электронов в атоме

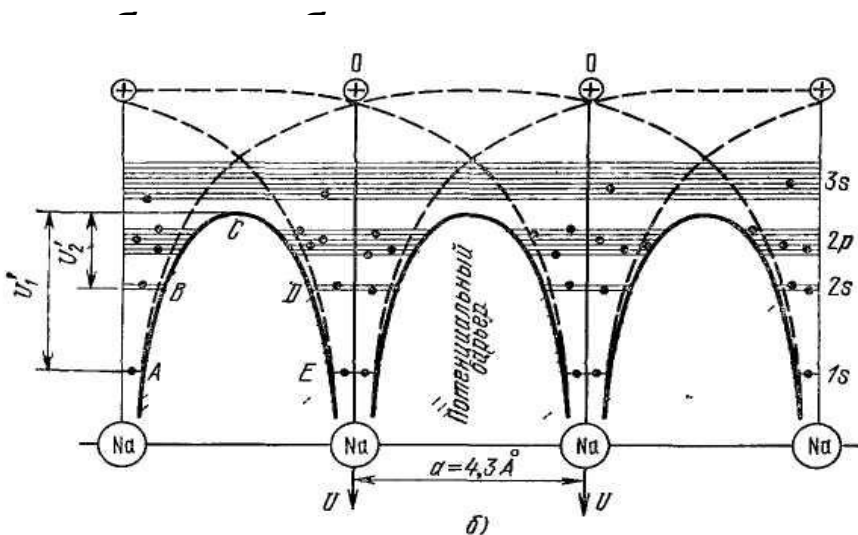
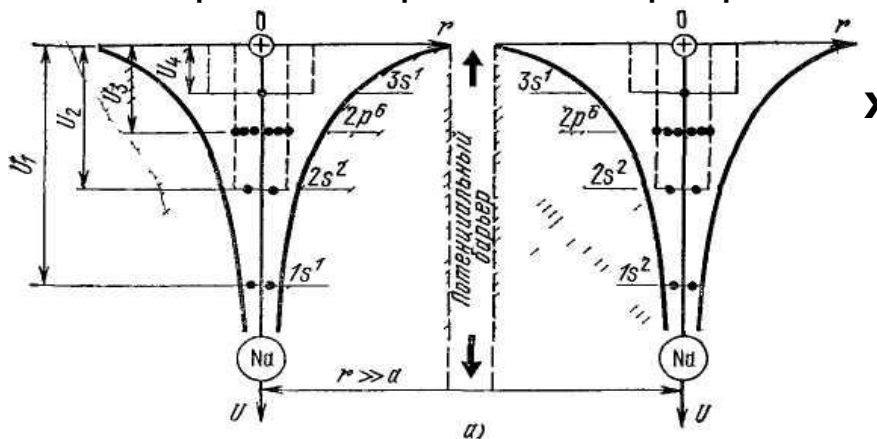
В свободных атомах электроны располагаются на отдельных энергетических уровнях. Их распределение по этим уровням – **дискретный спектр**.

Спектр (лат. spectrum «видение») – распределение значений какой-либо величины.

В кристалле же расстояния между атомами настолько малы, что их потенциальные

кривые налагаются друг на друга, образуя **общий периодический потенциал**, а

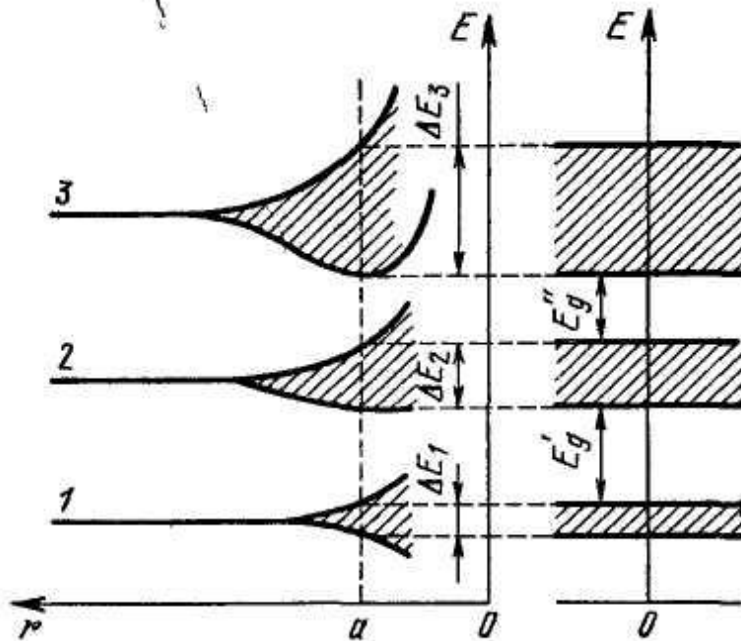
их электронные орбитали перекрываются



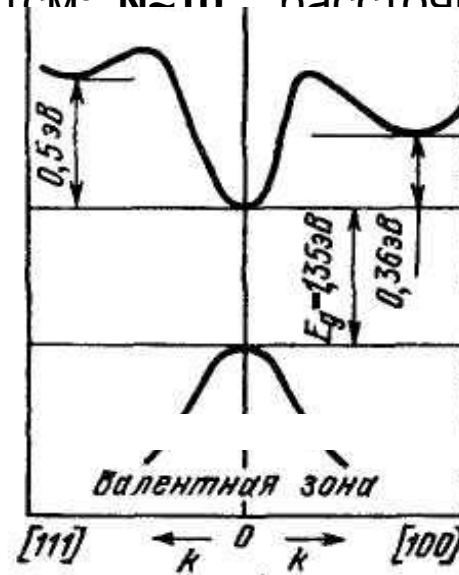
Образование энергетических зон

При образовании кристаллической решётки атомы сближаются, взаимодействуют, и энергетические уровни электронов в них превращаются в **разрешённые энергетические зоны**.

В системе из N атомов, каждый уровень повторяется N раз, поэтому в зоне будет N



в 1 см^3 $N \approx 10^{22}$ расстояние м/у зонами $\Delta E \approx 10^{-22}$



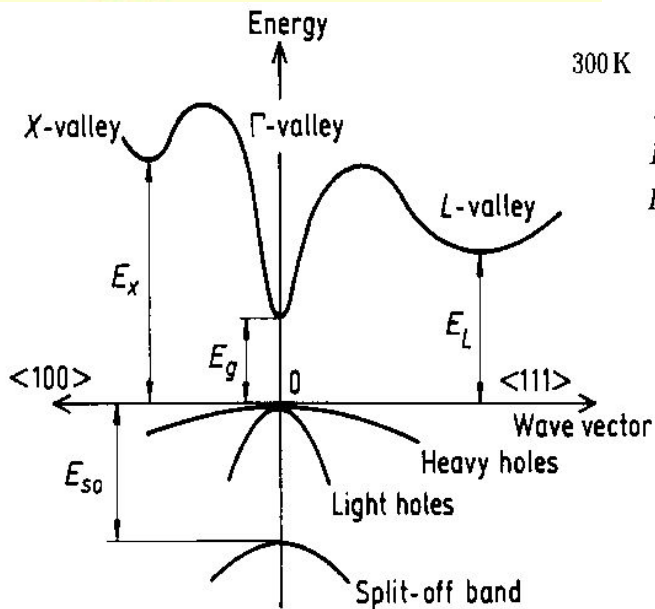
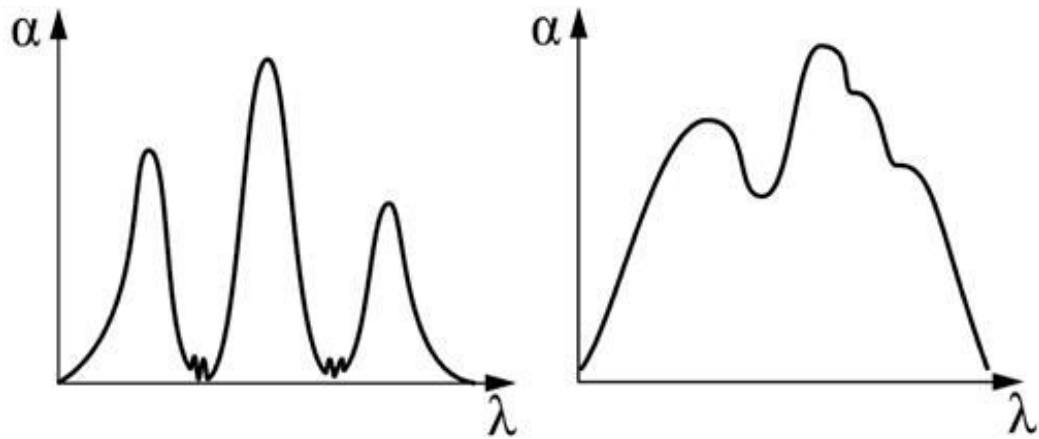
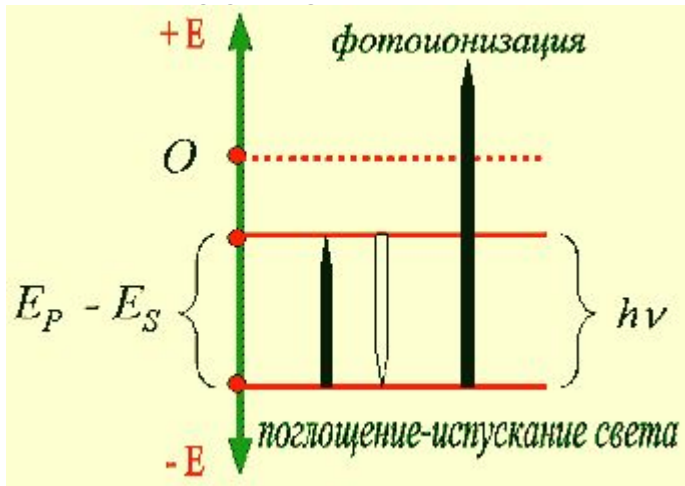
Зонная структура кристалла арсенида галлия (GaAs) для разных направлений волнового вектора k

Минимум энергетической зоны – **дно зоны**, максимум – **потолок зоны**.

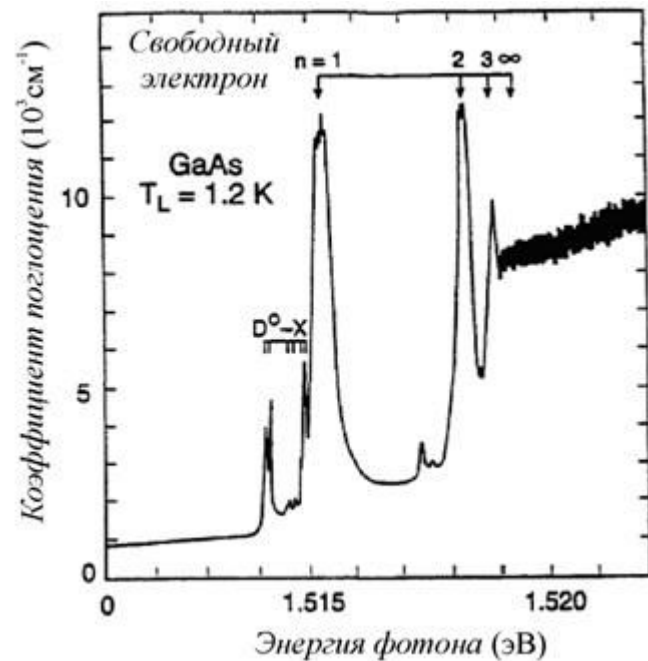
Ширина зон внутренних оболочек меньше из-за меньшего перекрытия

Спектры поглощения

Механизм поглощения фотонов: Спектры поглощения света газом и



300 K $E_g = 1.42$ eV
 $E_L = 1.71$ eV
 $E_x = 1.90$ eV
 $E_{so} = 0.34$ eV



Вырожденный электронный газ

Классическая механика применима к движению частиц газа, когда расстояния между

ними $r \gg \lambda$, где λ_D – **длина волны де Бройля**, отражающая их волновую
 $\lambda = h/(mv)$

$$h = 4,135\ 667\ 516(91) \times 10^{-15} \text{ эВ}\cdot\text{с} \quad \hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$$

где h - постоянная Планка, m - масса, v - скорость.

Тепловую скорость электронов можно оценить из МКТ: $mv^2 = 3kT$.

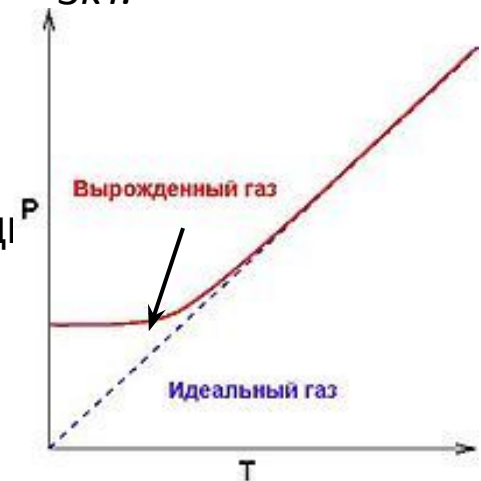
Для электронов с энергией $E = 1 \div 10000$ эВ

$\lambda_D = 1 \div 10^{-2}$ нм – это область рентгеновского излучения.

При достаточно низкой температуре и высокой концентрации частиц начинает выполняться $r \sim \lambda_D$ и газ *вырождается*.

Вырожденный газ – это газ, в котором заполнение частицами возможных уровней энергии зависит от наличия на данном уровне других частиц. Его свойства существенно отличаются от свойств идеального газа.

Энергетический уровень E называется **вырожденным**, если ему соответствуют



несколько ВАЗПИЦЦЦ ЦХ составляющий электроны U то есть на нём могут быть

Уровень Ферми

В вырожденном электронном газе при $T = 0$ К на каждом энергетическом уровне E могут разместиться только два электрона (с разными спинами), поэтому если наш газ содержит N электронов, то последним будет занят уровень с номером $N/2$. Этот последний уровень называется **уровнем Ферми** (его энергия обозначается E_F) а расстояние до дна зоны, в которой он находится - μ)

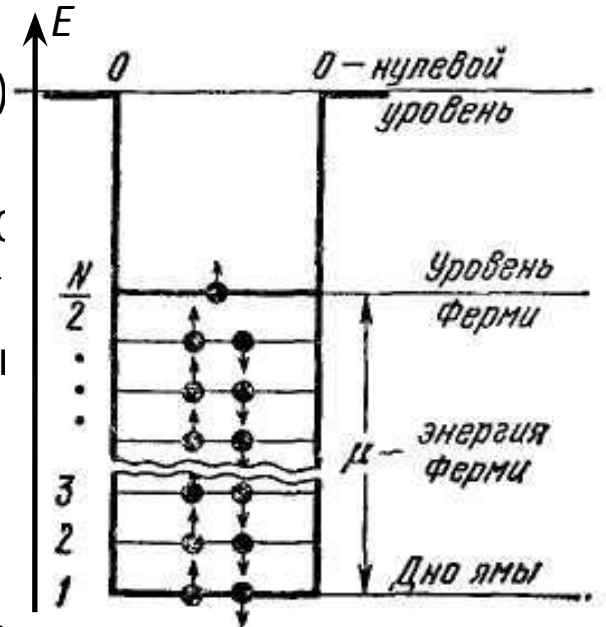
Вероятность нахождения e на уровне Ферми равна 50%
 В сущности же, уровень Ферми – это увеличение энергии системы при добавлении к ней одной частицы

$$p > p_F = \sqrt{2mE_F}$$

$$p < p_F = \sqrt{2mE_F}$$

При $T = 0$ К все состояния с импульсами заняты частицами, а с — свободны.

При нагревании некоторые электроны выходят из этой **ферми-сферы** в пространстве импульсов и становятся общими для кристалла, т.н. "электроны проводимости".



Статистика Ферми-Дирака

Функция распределения вырожденного электронного газа зависит от температуры

и подчиняется статистике Ферми-Дирака:

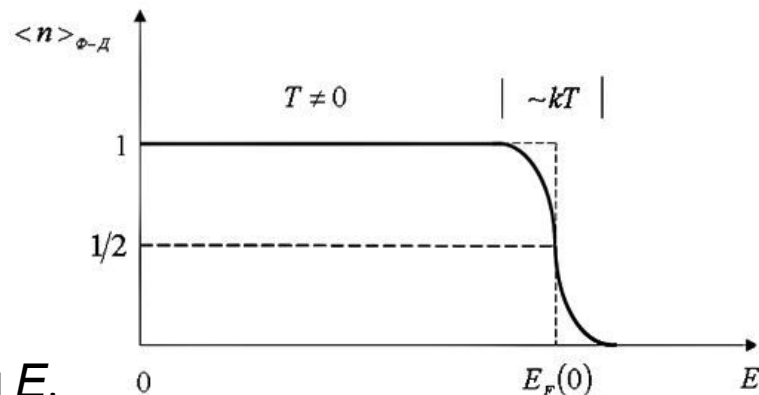
$$\langle n \rangle_{\text{Ф-Д}}(E) = \frac{g}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}$$

здесь $\langle n \rangle_{\text{Ф-Д}}$ – среднее число частиц с энергией E ,
 g – кратность вырождения ($g = 1$ на рис. справа).

Учтём **плотность состояний** в зонной структуре $\rho_{\text{эл}}(E)$ – число состояний, приходящихся на единичный интервал энергий. Для электронов:

$$\rho_{\text{эл}}(E) \propto \sqrt{E}$$

Умножив функцию распределения $\langle n \rangle(E)$ на $\rho_{\text{эл}}(E)$ получим **полную функцию распределения** электронов по энергиям $N = dn/dE = \langle n \rangle(E) \cdot \rho_{\text{эл}}(E)$, т.е. число электронов, приходящихся на единичный интервал энергии.



Фотоны. Фононы. Статистика Бозе-Эйнштейна

С точки зрения квантовой теории равновесное тепловое излучение в кристалле рассматривается как газ квантов света – **фотонов** ($E = h\nu$, спиновое число $s = 1$).

Колебания атомов в кристаллической решётке с определёнными частотами могут распространяться по кристаллу без затухания. Квант энергии таких тепловых

колебаний называется **фононом**.

Частицы с целым спином называются **бозонами**, с полуцелым называются **фермионами**.

Фермионы	Кварки $u \cdot d \cdot c \cdot s \cdot t \cdot b$
	Лептоны $e^- \cdot e^+ \cdot \mu^- \cdot \mu^+ \cdot \tau^- \cdot \tau^+ \cdot \nu_e \cdot \bar{\nu}_e \cdot \nu_\mu \cdot \bar{\nu}_\mu \cdot \nu_\tau \cdot \bar{\nu}_\tau$
Бозоны	Калибровочные бозоны $\gamma \cdot g \cdot W\text{-бозон} \cdot Z\text{-бозон}$
	бозоны Хиггса H^0
Другие	Духи

К фермионам применяется статистика Ферми-Дирака (см. ранее). к бозонам же применяется **статистика Бозе-Эйнштейна**:

$$\langle n \rangle_{\text{Б-Э}}(E) = \frac{g}{e^{(E-E_F)/kT} - 1}$$

$$\rho_{\text{эл}}(E) \propto E^2$$



Химический потенциал. Статистика Максвелла-Больцмана

При высоких температурах T и низких концентрациях, когда $\langle n \rangle(E) \ll 1$, газ перестаёт

быть вырожденным и статистики Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна превращаются в

распределение Максвелла-Больцмана:

$$\langle n \rangle_{\text{М-Б}}(E) = \frac{1}{e^{(E - E_{\text{хим}})/kT}}$$

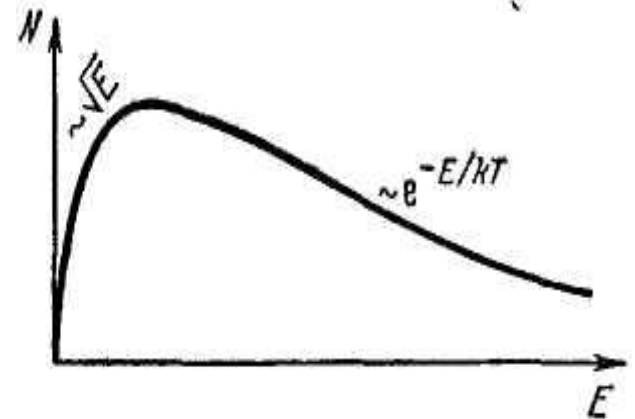
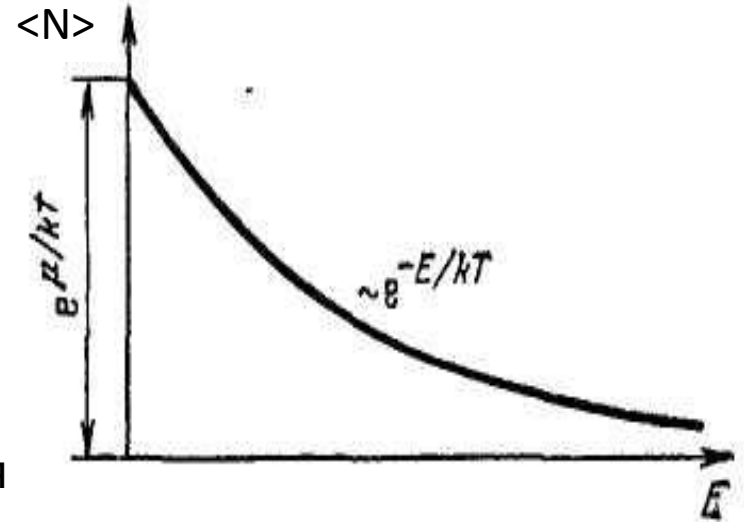
где вместо энергии Ферми E_F появляется $E_{\text{хим}}$ – химический потенциал, энергия добавления одной частицы в систему без совершения работы.

$$E_{\text{хим}} = E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F} \right)^2 + \frac{\pi^4}{80} \left(\frac{kT}{E_F} \right)^4 + \dots \right]$$

м

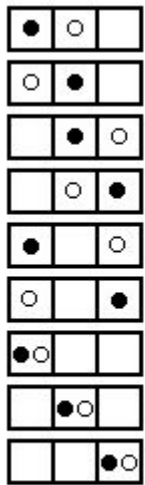
$$\rho_{\text{эл}}(E) \propto \sqrt{E}$$

Для фермионов, поэтому полная функция распределения выглядит так:

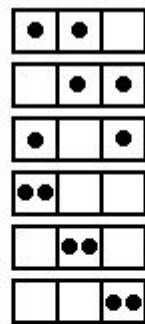


Принципиальное различие статистик

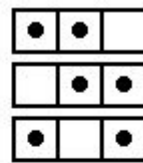
Все возможные способы распределения двух частиц по трем состояниям (Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3):



а



б



в

а) классическая статистика Максвелла-Больцмана. Частицы различимы и обозначены

разным цветом. Всего девять микросостояний, вероятность каждого $1/9$.

б) квантовая статистика Бозе-Эйнштейна. Частицы-бозоны неразличимы.

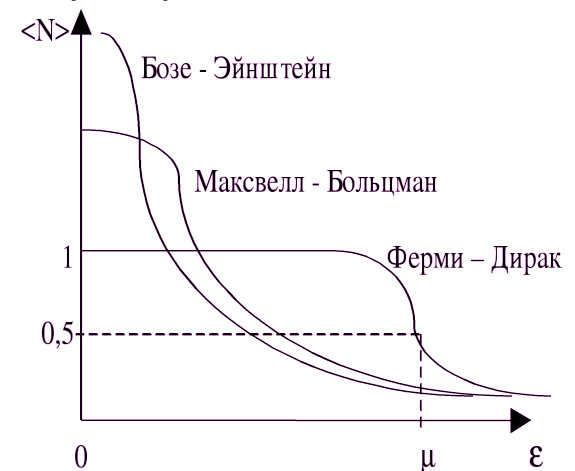
Число

микросостояний шесть, вероятность каждого $1/6$.

в) квантовая статистика Ферми-Дирака. Частицы-фермионы неразличимы, а количество частиц в одном состоянии не может превышать 1. Остаются только

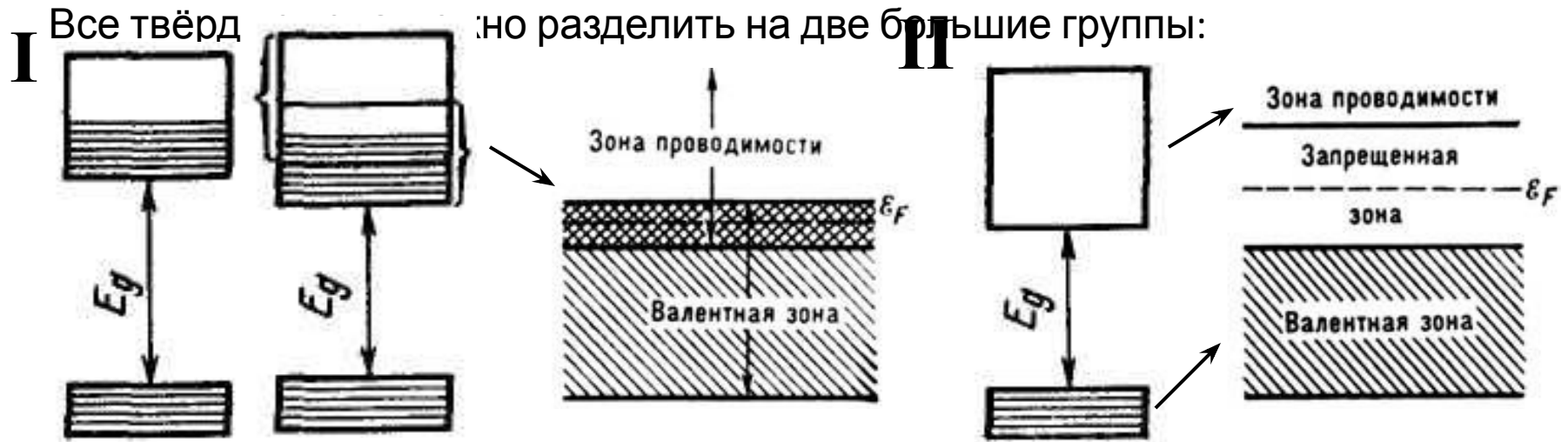
три

Превращение функций распределения



Проводники, диэлектрики и полупроводники

При $T = 0\text{K}$ электроны заполняют уровни в зонной структуре до уровня Ферми. Верхняя заполненная зона – **валентная**, нижняя "пустая" – **зона проводимости**.



Вещества с частично заполненной зоной проводимости называются **металлами**

(электропроводность $10^7 - 10^8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Тела второй группы условно делятся по величине запрещенной зоны E_g на **диэлектрики** (с широкой зоной $E_g > 3 \text{ эВ}$, электропроводность $< 10^{-14} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$):

алмаз (C) - 5,2 эВ, нитрид бора (BN) - 4,6 эВ, оксид алюминия (Al_2O_3) - 7 эВ

и на **полупроводники** (с узкой зоной $E \leq 3 \text{ эВ}$):

Электронный газ разных веществ. Критерии вырожденности.

При комнатной температуре ($T \approx 300\text{K}$) газ носителей будет невырожденным, если

его концентрация значительно меньше 10^{25} м^{-3} .

Это условие выполняется практически для всех полупроводников, поэтому **в полупроводниках электронный газ**, как правило, невырожден.

В зоне проводимости металлов концентрация электронов превышает 10^{28} м^{-3} , поэтому **электронный газ металлов** всегда является вырожденным.

Как определить вырожден газ или нет?:

1) электронный газ в полупроводнике n -типа не вырожден, если уровень Ферми лежит в верхней части запрещенной зоны:

$$\frac{E_F - E_C}{kT} < -1$$

2) электронный газ в полупроводнике n -типа сильно вырожден, если уровень Ферми лежит в зоне проводимости не менее, чем на $5kT$ выше дна зоны проводимости:

$$\frac{E_F - E_C}{kT} > 5$$

3) в промежуточных случаях, когда уровень Ферми лежит в зоне проводимости менее, чем на $5kT$ выше дна зоны проводимости или в верхней части запрещенной зоны, то электронный газ в полупроводнике n -типа слабо вырожден.

$$-1 < \frac{E_F - E_C}{kT} < 5$$

Эффективная масса электрона

Электрон (или дырка) с массой m в периодическом поле атомов кристалла под воздействием внешнего электрического поля движется так, как двигался бы

свободный электрон с массой m^* : $E = p^2/2m^*$. Эта m^* – **эффективная масса**.

m^* **зависит от энергетической зоны**: чем она шире, тем электроны в ней легче.

В широкой валентной зоне $3s$
 $m^* \approx m_0$ (масса покоя)

В узкой внутренней зоне $1s$
 $m^* \gg m_0$

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

Переход части потенциальной энергии в кинетическую при разгоне электрона

в кристалле приводит к его "облегчению": $m^* < m_0$. Если наоборот, то $m^* > m_0$.

Быстродействие интегральных микросхем зависит от скорости электронов, поэтому в приложениях, где требуется широкая полоса пропускания, вместо кремния