

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Пензенский государственный университет»
Факультет приборостроения, информационных технологий и
электроники
Кафедра «Физика»

Курсовая работа по дисциплине:

«Физика твердого тела»

на тему: «Зонная структура металлов и полупроводников»

Выполнила: ст.гр.14ПФ1

Машкарина А.А.

Проверил: к.т.н.

Евдокимов С.В.

Принято к защите 15.12.17

Дата, подпись преподавателя

Оценка отлично

Оценка, подпись преподавателя

Пенза 2017 год

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

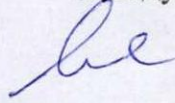
«Пензенский государственный университет»

Факультет приборостроения, информационных технологий и
электроники

Кафедра «Физика»

«УТВЕРЖДАЮ»

Заведующий кафедрой

 М.Б.Семенов
(подпись, инициалы, фамилия)

«1» декабря 2017г.

ЗАДАНИЕ

по курсовой работе студента

Машкарина Анастасия Александровна

по дисциплине «Физика твердого тела»

Группа 14ПФ1

1.Тема работы: Зонная структура металлов и полупроводников

2.Руководитель д.т.н., Евдокимов С.В.

3.Срок сдачи студентом законченной работы 1.12.2017

4.Перечень подлежащих разработке вопросов:

- Рассмотреть элементы зонной теории твердого тела
- Исследовать методы расчета зонной структуры
- Проанализировать зонную структуру кремния, германия, интерметаллов.

Подпись студента

Подпись преподавателя




Содержание

Введение.....	4
Глава 1 Элементы зонной теории твердого тела	5
1.1 Уравнение Шредингера для кристалла.....	5
1.2 Энергетические зоны в кристаллах.....	7
1.3 Принцип Паули. Понятие металла, полупроводника и диэлектрика	10
Глава 2 Зонная структура полупроводников и металлов.....	13
2.1 Методы расчета зонной структуры	13
2.2 Зонная структура кремния.....	21
2.3 Зонная структура германия	24
2.4 Зонная структура интерметаллов.....	26
Заключение	29
Список использованной литературы.....	30

Введение

В рамках классической физики многие экспериментальные факты, описывающие свойства полупроводников, оставались необъяснимы. Зонная теория кристаллических твердых тел дает возможность не только объяснить большое число этих экспериментальных данных, но и по ходу своего развития предсказывать некоторые неизвестные свойства твердых тел.

Зонная теория твёрдого тела — квантовомеханическая теория движения электронов в твёрдом теле.

В соответствии с квантовой механикой свободные электроны могут иметь любую энергию — их энергетический спектр непрерывен. Электроны, принадлежащие изолированным атомам, имеют определённые дискретные значения энергии. В твёрдом теле энергетический спектр электронов существенно иной, он состоит из отдельных разрешённых энергетических зон, разделённых зонами запрещённых энергий.

Цель курсовой работы является исследование зонной структуры металлов и полупроводников.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- Рассмотреть элементы зонной теории (уравнение Шредингера, энергетические зоны в кристаллах, принцип Паули, понятие металла, полупроводника и диэлектрика)
- Изучить зонную структуру некоторых полупроводников, методы расчета.

При написании данной курсовой работы были использованы труды ученых, специализирующихся в данной области, таких как Киреев П.С., Шалимова К.В., Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г..

Глава 1 Элементы зонной теории твердого тела

1.1 Уравнение Шредингера для кристалла

Кристалл представляет собой единую систему легких (электроны) и тяжелых (ядра) частиц. Обозначим координаты электронов через $r_1, r_2, \dots$, а ядер- через $R_1, R_2, \dots$. Стационарное состояние частиц описывается уравнением Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.1)$$

где $\hat{H}$ — гамильтониан кристалла, ψ — его собственная волновая функция, E — его собственное значение, или энергия кристалла. Волновая функция кристалла зависит от координат всех частиц:

$$(1.2)$$

где для краткости через r_i обозначены координаты электронов, а через R_α — координаты ядер.

Оператор Гамильтона включает в себя все виды энергии, а именно:

1) кинетическую энергию электронов $\hat{T}_e$:

$$\hat{T}_e = \sum_i \hat{T}_i = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) \quad (1.3)$$

2) кинетическую энергию ядер $\hat{T}_z$:

$$\hat{T}_z = \sum_\alpha \hat{T}_\alpha = \sum_\alpha \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha \right) \quad (1.4)$$

3) энергию попарного взаимодействия электронов $\hat{U}_e$:

$$\hat{U}_e = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq 1} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq 1} \hat{u}_{ij} \quad (1.5)$$

4) энергию попарного взаимодействия ядер $\hat{U}_z$:

$$\hat{U}_z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_\alpha - R_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \hat{u}_{\alpha\beta} \quad (1.6)$$

5) энергию взаимодействия электронов с ядрами $\widehat{U_{ez}}$:

$$\widehat{U_{ez}} = - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_{\alpha}|} = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \widehat{U_{i\alpha}} \quad (1.7)$$

6) энергию всех частиц во внешнем поле $\widehat{V}$:

$$\widehat{V} = \widehat{V}(r_1, r_2, \dots; R_1, R_2, \dots) \quad (1.8)$$

В таком случае гамильтониан кристалла во внешнем поле может быть записан в следующем виде:

$$\widehat{H} = \widehat{T}_e + \widehat{T}_z + \widehat{U}_e + \widehat{U}_z + \widehat{U_{ez}} + \widehat{V}; \quad (1.9)$$

$$\hbar\omega = E(\dots)$$

Уравнение Шредингера (1.9) содержит $3(Z+1)N$ переменных, если через N обозначить число атомов в кристалле. Так как в 1 см^3 содержится примерно 10^{23} атомов, то при $Z=14$ число переменных составляет $3 \cdot 10^{23}$. Ясно, что такое уравнение не может, быть решено в общем виде. Это связано не только с техническими вычислительными трудностями, но и с трудностями принципиальными, поскольку современная квантовая механика по существу не имеет аппарата при решении задач для системы с большим числом частиц. Для того чтобы решить уравнение Шредингера системы взаимодействующих частиц, необходимо свести такую систему к системе невзаимодействующих частиц. В последнем случае уравнение для системы частиц распадается на систему уравнений, каждое из которых описывает движение одной частицы.

Волновая функция позволяет найти движение любой частицы кристалла. С ее помощью, рассматривая состояния с минимальной энергией, теоретически можно было бы найти кристаллическую структуру вещества и ее возможные модификации [1].

1.2 Энергетические зоны в кристаллах

Спектр разрешенных значений энергии состоит из множества близкорасположенных дискретных уровней. В действительности валентные электроны в кристалле движутся не вполне свободно — на них действует периодическое поле решетки. Это обстоятельство приводит к тому, что спектр возможных значений энергии валентных электронов распадается на ряд чередующихся разрешенных и запрещенных зон (рисунок 1). В пределах разрешенных зон энергия изменяется квазинепрерывно.

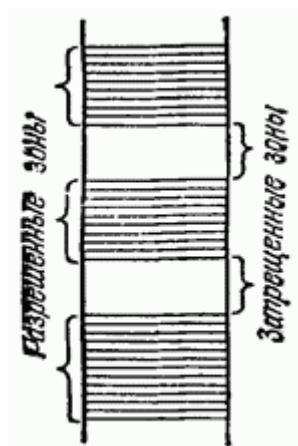


Рисунок 1

Значения энергии, принадлежащие запрещенным зонам, не могут реализоваться.

Чтобы понять происхождение зон, рассмотрим воображаемый процесс объединения атомов в кристалл. Пусть первоначально имеется N изолированных атомов какого-либо вещества. Пока атомы изолированы друг от друга, они имеют полностью совпадающие схемы энергетических уровней. Заполнение уровней электронами осуществляется в каждом атоме независимо от заполнения аналогичных уровней в других атомах. По мере сближения атомов между ними возникает все усиливающееся взаимодействие, которое приводит к изменению положения уровней. Вместо одного одинакового для всех N атомов уровня возникают N очень близких, но не совпадающих уровней. Таким образом, каждый уровень изолированного атома расщепляется в кристалле на N густо расположенных уровней, образующих полосу или зону. Величина расщепления для разных

уровней не одинакова. Сильнее возмущаются уровни, заполненные в атоме внешними электронами. Уровни, заполненные внутренними электронами, возмущаются мало. На рисунке 2 показано расщепление уровней как функция расстояния r между атомами. Из схемы видно, что возникающее в кристалле расщепление уровней, занятых внутренними электронами, очень мало. Заметно расщепляются лишь уровни, занимаемые валентными электронами. Такому же расщеплению подвергаются и более высокие уровни, не занятые электронами в основном состоянии атома.

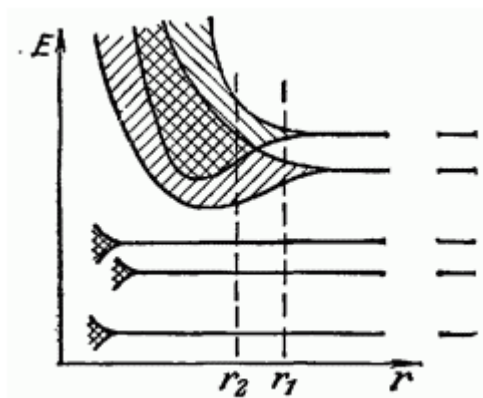


Рисунок 2

В зависимости от конкретных свойств атомов равновесное расстояние между соседними атомами в кристалле может быть либо типа r_1 либо типа r_2 (см. рисунке 2). При расстоянии типа r_1 между разрешенными зонами, возникшими из соседних уровней атома, имеется запрещенная зона. При расстоянии типа r_2 происходит перекрывание соседних зон. Число уровней в такой слившейся зоне равно сумме количеств уровней, на которые расщепляются оба уровня атома.

Зонная структура энергетических уровней получается непосредственно из решения уравнения Шрёдингера для электрона, движущегося в периодическом силовом поле [2]. Это поле создается решеткой кристалла. Уравнение Шрёдингера, учитывающее поле решетки, имеет вид

$$-\hbar^2/2m \Delta^2 \psi + U(\mathbf{r})\psi = E\psi \quad (1.10)$$

где- функция, обладающая свойствами:

$$U(x + a, y, z) = U(x, y, z),$$

$$U(x, y + b, z) = U(x, y, z), \quad (1.11)$$

$$U(x, y, z + c) = U(x, y, z).$$

(a, b, c -периоды решетки вдоль осей x, y, z).

Решение уравнения Шрёдингера с периодическим потенциалом имеет вид

$$, \quad (1.12)$$

где $u_k(r)$ - функция, имеющая периодичность потенциала, т. е. периодичность решетки. Решения (1.12) называются функциями Блоха. Они отличаются наличием периодического множителя.

В приближении свободных электронов зависимость энергии электрона от волнового числа (модуля волнового вектора) описывается графиком, изображенным на рисунке 3.

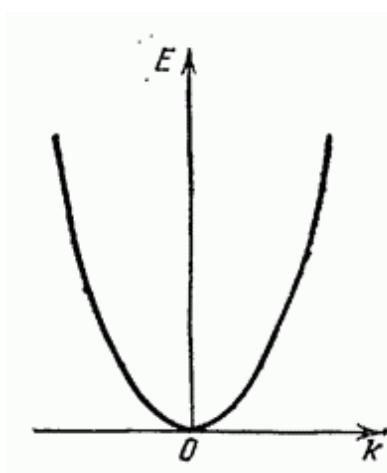


Рисунок 3

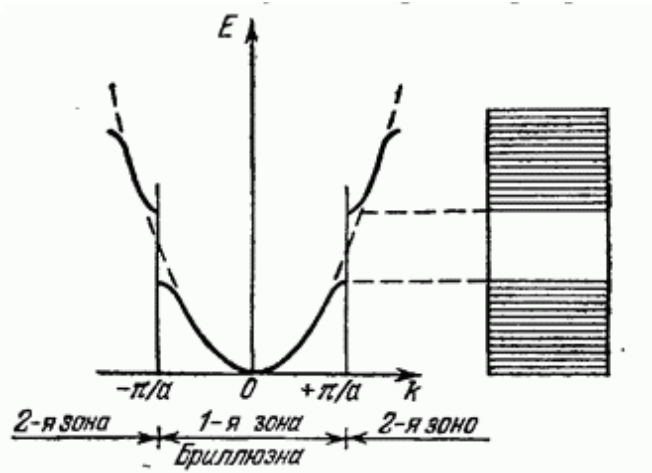


Рисунок 4

Значения энергии образуют квазинепрерывную последовательность. Следовательно, график E_k состоит из дискретных точек. Однако эти точки расположены так густо, что зрительно сливаются в сплошную кривую.

В случае периодического поля зависимость E от k имеет вид, показанный на рисунке 4. Из рисунка видно, что изображенные сплошными линиями зоны квазинепрерывно изменяющейся энергии (разрешенные зоны) чередуются с запрещенными зонами. Каждая разрешенная зона состоит из

близкорасположенных дискретных уровней, число которых равно количеству атомов в образце кристалла.

Область - пространства, внутри которой энергия электрона в кристалле изменяется квазинепрерывно, называется зоной Бриллюэна. На границах зон энергия терпит разрыв.

Спектр возможных значений энергии валентных электронов в кристалле распадается на ряд разрешенных и запрещенных зон. Ширина зон не зависит от размеров кристалла. Таким образом, чем больше атомов содержит кристалл, тем теснее располагаются уровни в зоне. Ширина разрешенных зон имеет величину порядка нескольких электронвольт. Следовательно, если кристалл содержит 10^{23} атомов, расстояние между соседними уровнями в зоне составляет .

Каждый энергетический уровень отвечает определенному значению k . Поскольку квантовое число m_s может принимать два значения, на любом разрешенном уровне могут находиться два электрона, обладающие противоположными спинами.

Существование энергетических зон позволяет объяснить с единой точки зрения существование металлов, полупроводников и диэлектриков [3].

1.3 Принцип Паули. Понятие металла, полупроводника и диэлектрика

Состояние классической частицы характеризуется набором шести физических величин. Если не учитывать спин, то состояние квантовой частицы описывается тремя величинами, например (x, y, z) , (p_x, p_y, p_z) или (E, M^2, M_z) . Более точное описание должно в любом наборе содержать четвертую величину—проекцию спина на некоторое направление, обычно на ось z , $-s_z$. Таким образом, полный набор, необходимый для описания квантовых состояний, состоит из четырех физических величин (L_1, L_2, L_3, s_z) . Выбор трех физических величин (L_1, L_2, L_3) определяется обычно видом квантовой системы. В атоме наиболее употребителен набор из энергии E ,

модуля орбитального момента $|M|$ и проекции орбитального момента M_z . Обычно эти величины выражаются через соответствующие квантовые числа n, l и m_l . Для описания состояний электрона в кристалле наиболее удобно использовать набор из проекций квазиимпульса (p_x, p_y, p_z) или волнового вектора (k_x, k_y, k_z) и проекции спина s_z .

Принцип Паули: при измерении физических величин (L_1, L_2, L_3, s_z) , входящих в полный набор, каждый полный набор может быть получен не более чем один раз. В более простой формулировке принцип Паули гласит: в любом состоянии с полным набором (L_1, L_2, L_3, s_z) может находиться не более одного электрона. Применительно к кристаллу это означает, что в состоянии (k_x, k_y, k_z, s_z) может находиться не более одного электрона.

Если учесть, что s_z принимает лишь два значения $+1/2$ и $-1/2$, то можно сказать, что в состоянии (k_x, k_y, k_z) может быть не более двух электронов. Набор (k_x, k_y, k_z) определяет величину энергии $E(k)$ поэтому, согласно принципу Паули, на данном энергетическом уровне может быть ограниченное число электронов.

Найдем число возможных состояний в зоне. Если кристалл имеет вид параллелепипеда с длиной ребер $N_1 a_1, N_2 a_2, N_3 a_3$, где N_i число атомов вдоль i -го ребра, то полное число атомов в кристалле равно $N_1 \cdot N_2 \cdot N_3 = N$; i -ая проекция вектора k принимает следующие значения:

$$k_i = \frac{2\pi n_i}{a_i N_i}; n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \frac{N_i - 1}{2}, -\frac{N_i}{2}$$

число различных значений k_i равно N_i . Полное число различных состояний в зоне Бриллюэна равно $N_1 \cdot N_2 \cdot N_3 = N$; т. е. равно числу атомов в кристалле. Это означает, что в простой {невырожденной} энергетической зоне и соответствующей ей зоне Бриллюэна имеется N состояний и в ней может быть не более N электронов. Если зона N -кратно вырождена, то в ней может быть N^2 электронов. Этот результат означает сохранение числа состояний при образовании кристалла из атомов. Действительно, пусть зона образована из

g – кратно вырожденного уровня. В свободном атоме на нем может быть $2g$ электронов. Если кристалл образован из N свободных атомов, то у них имеется состояний. Таким образом, число конечных состояний (в кристалле) равно числу исходных состояний (в атомах). Если в некоторой зоне нет ни одного электрона, то при наложении внешнего электрического поля эта зона никакого вклада в проводимость внести не может. Точно такой же результат справедлив и для зоны, в которой все состояния заняты электронами.

Действительно, электрон под действием внешнего поля переходит на соседние энергетические уровни. Но это возможно только в том случае, если соседние уровни свободны. Если же все состояния заняты, то переходы электронов в другие состояния согласно принципу Паули не возможны и, следовательно, электрическое поле не может создать направленного движения такой совокупности электронов. Электроны могут стать электронами проводимости только в том случае, если они находятся в незаполненной зоне. Этот простой вывод является основой для классификации веществ по классам проводимости [4].

К проводникам относятся вещества, имеющие при любой температуре не целиком заполненные зоны. К непроводникам относятся вещества, имеющие некоторое число целиком занятых зон а их свободные зоны отделены от заполненных энергетическим зазором или запрещенной зоной. Непроводники могут быть полупроводниками или диэлектриками. Деление непроводников на полупроводники и диэлектрики условно. К полупроводникам относят вещества, для которых ширина запрещенной зоны, отделяющей самую верхнюю из заполненных (она называется валентной) от самой нижней из свободных зон (она называется зоной проводимости), не более 2 — 3 эВ. К диэлектрикам относят вещества, ширина запрещенной зоны которых не менее 2 — 3 эВ. На рисунке 5 дана энергетическая схема металла (а), полупроводника (б) и диэлектрика (в). Рассмотрим в качестве примера проводимость некоторых веществ с точки зрения расположения их зон [5].

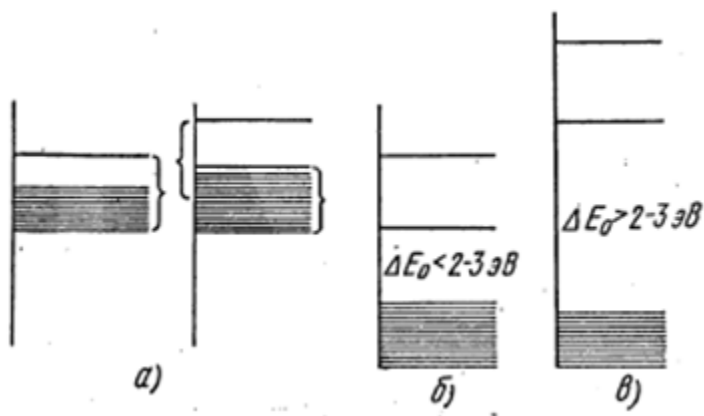


Рисунок 5 – Зона энергии металла (а), полупроводника(б) и диэлектрика(в)

Глава 2 Зонная структура полупроводников и металлов

2.1 Методы расчета зонной структуры

Расчет зонной структуры конкретных полупроводниковых веществ крайне затруднен в силу целого ряда причин, и прежде всего потому, что отсутствует аналитическое выражение для $U(r)$. Поэтому при любых расчетах в формулах содержатся некоторые параметры, значение которых определяется на основе сравнения расчетов с экспериментальными данными. Например, ширина запрещенной зоны определяется только экспериментально.

В настоящее время существует много методов расчета энергетической структуры. Рассмотрим кратко некоторые из них.

а) Метод плоских волн (метод ПВ).

Представив периодическое поле решетки в виде комбинации фурье-компонентов, имеем разложение вида

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{l_1, l_2, l_3 = -\infty}^{\infty} c_{l_1 l_2 l_3} e^{i2\pi\left(\frac{l_1 x}{a_1} + \frac{l_2 y}{a_2} + \frac{l_3 z}{a_3}\right)} = \sum_{\mathbf{b}} c_{\mathbf{b}} e^{i2\pi(\mathbf{b} \cdot \mathbf{r})}, \quad (2.1)$$

где $c_{\mathbf{b}}$ определяется соотношениями (2.2) и (2.3)

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \neq k + 2\pi b @ c_b, & k = k + 2\pi b \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

$$W_{\mathbf{A}}(k^{\dagger}(k)) = U_{\mathbf{A}}(k^{\dagger}(k)) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{A}(k^{\dagger}(0^+) - \mathbf{r}) U(\mathbf{r}) \mathbf{A}(k^{\dagger}(0^-) - \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.3)$$

Поскольку $\varphi(\mathbf{r})$ - функция периодическая, ее можно разложить в ряд Фурье:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} a_{\mathbf{g}} e^{i2\pi(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r})}. \quad (2.4)$$

В таком случае волну Блоха можно представить в виде

$$(2.5)$$

Ъ

Подставив выражения для U и в уравнение Шредингера, получим

$$a_{\mathbf{g}} \frac{\hbar^2 (k + 2\pi \mathbf{g})^2}{2m} + \sum_{\mathbf{b}} c_{\mathbf{b}} a_{\mathbf{g}-\mathbf{b}} = E a_{\mathbf{g}}. \quad (2.6)$$

Система уравнений (2.6) относительно $a_{\mathbf{g}}$ позволяет найти $E(k)$ из секулярного уравнения в предположении, что $c_{\mathbf{b}}$ известны, т.е. известно выражение для поля решетки. При вычислении $E(k)$ необходимо брать большое число плоских волн, что существенно затрудняет практическое применение этого метода.

б) Метод ортогонализированных плоских волн (ОПВ), или метод Херринга.

Плохая сходимость рядов при вычислении $E(k)$ в методе ПВ связана с тем, что вблизи ядра волновая функция существенно отличается от плоской волны, поэтому для ее разложения требуется использование большого числа плоских волн с малыми длинами волн, или большими K . Вблизи ядер состояние лучше описывается атомной волновой функцией $\psi_j^a(r-n)$, поэтому можно составить из них сумму вида

$$\varphi_{kj}(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i(kn)} \psi_j^a(r-n), \quad (2.7)$$

где j — некоторое атомное состояние (*s.p.d* и т. п.); N - число атомов в кристалле, положение которых в решетке определяется вектором n . Рассмотрим, выражение вида:

(2.8)

Вблизи некоторого ядра $\psi_j^k(r)$ ведет себя в основном как соответствующая атомная волновая функция, вдали от ядер она подобна плоской волне. Для упрощения вычислений можно потребовать, чтобы функции $\psi_j^k(r)$ были ортогональны всем «основным» состояниям $\varphi_{kj}(r)$:

$$\int \psi_j^k(r) \varphi_{kj}^*(r) d\tau = 0. \quad (2.9)$$

Это позволяет однозначно выбирать коэффициенты μ_{kj} . Метод ОПВ существенно упрощает вычисления, улучшая сходимость рядов при вычислении $E(k)$.

в) Метод присоединенных плоских волн (ППВ), или метод Слэтера.

В методе ППВ волновая функция для кристалла строится в виде комбинации плоских волн вне атома и атомных волновых функций

внутри атома:

(2.10)

Атом при этом моделируется в виде шара радиуса r_i . $\theta(\xi)$ — единичная ступенчатая функция, включающая в действие либо плоскую волну при $r > r_i$, либо атомную функцию при $r < r_i$:

$$\theta(\xi) = \begin{cases} 1 & \text{при } \xi > 0 \\ 0 & \text{при } \xi < 0. \end{cases} \quad (2.11)$$

г) Метод псевдопотенциала.

На основе метода ОПВ был развит метод, получивший в дальнейшем название метода псевдопотенциала (Филлипс и Клейнман), широко используемый в настоящее время для расчета зонной структуры.

Пусть ψ — искомая волновая функция, являющаяся решением уравнения Шредингера для кристалла, а ψ_0 — сумма Блоха, составленная из атомных волновых функций таким образом, чтобы она была ортогональна функции :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^* \psi d\tau = 0 \quad (2.12)$$

Построим функцию $\Phi(\mathbf{r})$ следующим образом:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) - \sum_j a_{kj} \varphi_{kj}(\mathbf{r}). \quad (2.13)$$

Поскольку вблизи ядер ψ ведет себя как одна из атомных функций, входящих в сумму Блоха, $\Phi(\mathbf{r})$ будет плавной функцией всюду, в том числе и вблизи ядер. Коэффициенты a_{kj} находятся из условия ортогональности $\Phi(\mathbf{r})$ и $\varphi_{kj}(\mathbf{r})$:

$$(2.14)$$

Найдем уравнение для $\Phi(\mathbf{r})$. Исходя из условий

$$\hat{H} \psi_K(\mathbf{r}) = E(k) \psi_K(\mathbf{r}); \hat{H} \varphi_{kj} = E_j \varphi_{kj}, \quad (2.15)$$

получим

$$(2.16)$$

Перепишем (2.16) следующим образом:

$$\left\{ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r) \right) + \sum_j \frac{a_{kj} (E_j - E) \varphi_{kj}}{\Phi(r)} \right\} \Phi(r) = E \Phi(r) \quad (2.17)$$

Член называется потенциалом отталкивания, а

$V_p = U + V_R$ называется псевдопотенциалом.

Теперь можно записать

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_p \right\} \Phi(r) = E(k) \Phi(r). \quad (2.18)$$

Поскольку $\Phi(r)$ достаточно гладкая функция, ее можно образовать из небольшого числа плоских волн, которые обеспечивают быструю сходимость ряда для получения дисперсионной зависимости $E(k)$. Более того, псевдопотенциал можно рассматривать в качестве возмущения.

В разновидности метода, получившего название эмпирического метода псевдопотенциала, для нахождения V_p используются результаты экспериментальных исследований, прежде всего спектра отражения или вычисляемого из него спектра мнимой части диэлектрической проницаемости. Используя данные по положению пиков отражения, удастся вычислять значение $E(k)$ в произвольных точках зоны Бриллюэна, что является существенным достоинством метода по сравнению с другими. Его слабой стороной является необходимость подгонки параметров форм фактора для получения численных значений межзонных расстояний.

д) Вариационный принцип, или метод ККР (метод Кона — Кориннга — Ростокера).

Величина I , определяемая соотношением

$$I = \int_0^T (H - E) dt, \quad (2.19)$$

может вычисляться с произвольной функцией $\psi(t)$, поэтому I является

функционалом, зависящим от вида $\psi(t): I = I[\psi(t)]$. Если подставить под интеграл собственную функцию гамильтониана, то получим $I = 0$.

Незначительное отклонение $\psi(t)$ от собственной должно мало сказаться на значении I . Другими словами, вариация собственной функции гамильтониана должна обеспечивать нулевое изменение функционала, т. е. $\delta I = 0$, при $\delta \psi \neq 0$.

Выбор пробных функций и модели потенциала позволяет получать расчет зонной структуры без дополнительной «подгонки» параметров.

Минимальную неопределенность в расчет вносит метод, основанный на релятивистском гамильтониане, однако результаты, получаемые на его основе, достаточно далеки от результатов, получаемых другими методами. Как видим, практически используемые методы расчета по существу представляют некоторую комбинацию методов квазисвободного и квазисвязанного электрона.

е) К-р-метод.

Для описания многих явлений широко используется дисперсионное соотношение, полученное Кейном на основе модифицированного метода теории возмущения, суть которого можно понять, используя соотношение записанное в виде:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(r) + \frac{\hbar}{m(kp)} \right\} \varphi_{nk}(r) = \left[E_n(k) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right] \varphi_{nk}(r). \quad (2.20)$$

В уравнении (2.20) у волновой функции и энергии добавлен второй индекс n , показывающий принадлежность состояний энергетической зоне n . Если считать, что для некоторого состояния k_0 решение уравнения Шредингера известно, то можно искать решение в окрестности этого состояния:

$$\varphi_{nk}(r) = \sum_{n\mathbf{B}} c_{n\mathbf{B}n} (k - k_0) \varphi_{n\mathbf{B}k_0}(r) \quad (2.21)$$

$$\tilde{H}_{k_0} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{\hbar}{m}(k_0 \hat{p}) + \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} + U(r) \quad (2.22)$$

$$\tilde{H}_{k_0} \varphi_{n\mathbf{B}k_0} = E_n(k_0) \varphi_{n\mathbf{B}k_0}. \quad (2.23)$$

Используя (2.21-2.23), можно записать (2.20) в виде

$$\left[\tilde{H}_{k_0} + \frac{\hbar}{m}(k - k_0, p) + \frac{\hbar^2}{2m(k^2 - k_0^2)} \right] \varphi_{nk} = E_n(k) \varphi_{nk}. \quad (2.24)$$

Подставим (2.21) в (2.24) и, умножив слева на $\varphi_{n\mathbf{B}k_0}$ и проинтегрировав по объему кристалла, получим уравнение (2.24) в матричной форме:

$$\sum_{n\mathbf{B}} \left[\left\{ E_n(k_0) + \frac{\hbar^2}{2m(k^2 - k_0^2)} \right\} \delta_{n\mathbf{B}n} + \frac{\hbar}{m(k - k_0, p_{n\mathbf{B}})} \right] c_{n\mathbf{B}n} = E_n(k) c_{n\mathbf{B}n}, \quad (2.25)$$

где

$$p_{n\mathbf{B}n} = \int \varphi_{n\mathbf{B}k_0}^*(r) \hat{p} \varphi_{n\mathbf{B}k_0}(r) d\tau. \quad (2.26)$$

Член, содержащий матричный элемент импульса $p_{n\mathbf{B}n}$, можно принять в качестве возмущения, считая, что k находится в окрестности k_0 . В этом случае во втором порядке обычной теории возмущения можно записать

$$E_n(k) = E_n(k_0) + \frac{\hbar}{m}(k - k_0, p_{n\mathbf{B}n}) + \frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - k_0^2) + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_i \frac{[(k - k_0, p_{n\mathbf{B}i})]^2}{E_n(k_0) - E_{n\mathbf{B}i}(k_0)}. \quad (2.27)$$

Если состояние k_0 соответствует экстремуму и при этом $p_{nn} + \hbar k_0 = 0$, то выражение (2.27) описывает сфероидальные поверхности энергии, для которых компоненты эффективной массы по главным осям i имеют вид

$$\frac{1}{m_i} = \frac{1}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_i \frac{(ip_{nn})^2}{E_n(k_0) - E_{n\pm}(k_{\pm})} \quad (2.28)$$

$$E_n(k) = E_n(k_0) + \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{(k_i - k_{i0})^2}{m_i}. \quad (2.29)$$

Таким образом, к.р-метод в этом случае приводит к известным результатам. Новые результаты получаются при учете спин-орбитального взаимодействия.

2.2 Зонная структура кремния

Прежде всего напомним, что атом кремния имеет 14 электронов, распределение их по состояниям таково $(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)$, т. е. две оболочки заполнены, третья оболочка не заполнена. Спины двух p -электронов параллельны, поэтому основное состояние является триплетным. Если исходить из теории квазисвязанного электрона, то для построения нулевого приближения функции Блоха нужно использовать волновые функции p -состояний, которые трижды вырождены (без учета спина). При учете взаимодействия частиц в кристалле вырождение снимается и образуются три полосы зависимости $E(k)$, которые частично перекрываются, поэтому как валентная, так и зона проводимости представляют собой наложение трех различных зон. На рисунке 6 это изображено тремя ветвями $E(k)$. Одна из ветвей $E(k)$ зоны проводимости лежит значительно ниже других. Положение абсолютного минимума и определяет дно зоны проводимости. Он лежит в направлении $[100]$, поэтому всего имеется 6 эквивалентных минимумов энергии. Минимум энергии для электронов и дырок называют иногда долинами, поэтому говорят, что зона проводимости кремния имеет шесть долин $[6]$.

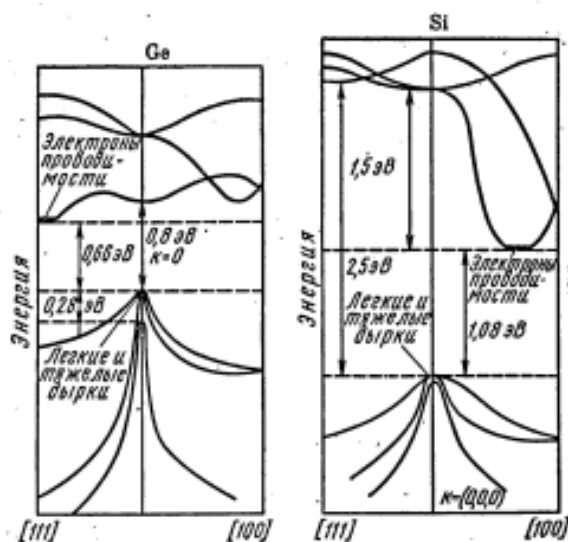


Рисунок 6-Зонная структура германия и кремния

Как видно из рисунка 6, зависимость $E(k)$ для разных направлений различна. Изоэнергетические поверхности около абсолютных минимумов представляют собой эллипсоиды вращения относительно большой полуоси, которая совпадает с направлением $[100]$ (рисунок 6). Зависимость энергий от k можно представить в виде

$$E(k) = E(k_0) + \frac{\hbar^2 [(k_1 - k_{01})^2 + (k_2 - k_{02})^2]}{2m_1} + \frac{\hbar^2 (k_3 - k_{03})^2}{2m_2}, \quad m_1 = m_2 \neq m_3 \quad (2.30)$$

Опыты по циклотронному резонансу дают для компонентов тензора эффективной массы электрона в кремнии следующие значения:

$$m_1 = m_2 = m_t = 0,19m; \quad m_3 = m_c = 0,98m$$

Отношение $m_3/m_1 = 5,16$ характеризует анизотропию свойств изоэнергетических поверхностей. Отношение полуосей эллипсоида равно

$$\sqrt{m_3/m_1} = 2,27$$

Точка минимума находится недалеко от границы зоны Бриллюэна. На рисунке 7 указаны изоэнергетические поверхности зоны проводимости кремния вокруг абсолютного минимума.

Для валентной зоны максимум энергии находится в центре зоны Бриллюэна $k_0 = 0$ для всех трех полос.

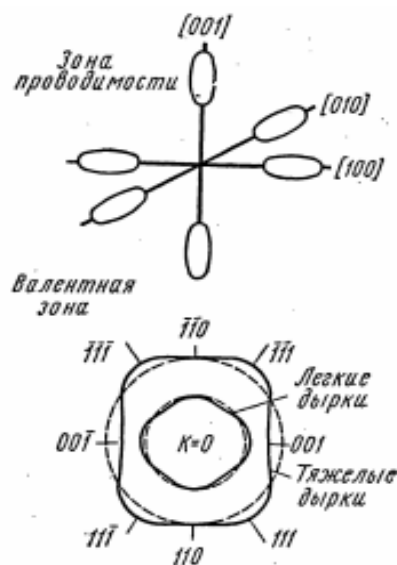


Рисунок 7- Поверхности энергии в кремнии

При этом постоянной в точке k_0 все три зоны смыкаются, так что энергия в центре зоны Бриллюэна оказывается вырожденной. Учет спин-орбитального взаимодействия (тонкой структуры уровней) приводит к тому, что вырождение частично снимается — одна из зон опускается на величину $E_{so} = 0,035$ эВ. Связь между энергией и волновым вектором задается соотношением

$$E_{1,2}(k) = E(0) - \frac{\hbar^2}{2m} \left[Ak^2 \pm \sqrt{B^2 k^4 + C^2 (k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_z^2 k_x^2)} \right]$$

где A, B, C — безразмерные константы, равные соответственно $4,1 \pm 0,2; 1,6 \pm 0,2; 3,3 \pm 0,5$. Изоэнергетические поверхности представляют собой деформированные сферы (гофрированные поверхности, рисунок 7).

Если усреднить выражение $E_{1,2}$, то можно записать

$$E_{1,2} = E(0) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left[A \pm \sqrt{B^2 + \frac{C^2}{5}} \right]$$

т. е. гофрированная поверхность заменяется некоторой «средней» сферической поверхностью. В этом случае будем считать эффективную массу скалярной величиной

$$m_p^* = \frac{m}{A \pm \sqrt{B^2 + \frac{C^2}{5}}} \quad (2.31)$$

при этом должны существовать два вида дырок:

тяжелые

$$m_{\Gamma}^* = \frac{m}{A - \sqrt{B^2 + \frac{C^2}{5}}}; \quad m_{\Gamma}^* = 0,52m \quad (2.32)$$

и легкие

$$m_{\Delta}^* = \frac{m}{A + \sqrt{B^2 + \frac{C^2}{5}}}; \quad m_{\Delta}^* = 0,16m \quad (2.33)$$

с отношением масс

$$\frac{m_{\tau}^*}{m_{\pi}^*} = 3,3 \quad (2.34)$$

Опыт дает $m_{\tau}^* = 0,49 m$, $m_{\pi}^* = 0,16 m$ и $m_{\tau}^*/m_{\pi}^* = 3,1$.

Для третьей ветви выражение

$$E_s(k) = E(0) - E_{so} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} A; E_{so} = 0,035 \text{ эВ}. \quad (2.35)$$

Эффективная масса m_{π}^* третьего типа дырок является скалярной величиной, она равна $m_{\pi}^* = \frac{m}{A}$; $m_{\pi}^* = 0,24m$, т. е. принимает среднее значение между массами легких и тяжелых дырок. Однако экспериментально дырки со средним значением массы не наблюдаются, поскольку соответствующая им полоса энергии опущена на величину 0,035 эВ по сравнению с энергией легких и тяжелых дырок.

Минимальное расстояние между дном зоны проводимости и потолком валентной зоны соответствует значениям энергии в различных точках зоны Бриллюэна, что имеет существенное значение для целого ряда физических явлений. Именно это минимальное расстояние и называется шириной запрещенной зоны, определяющей протекание всех процессов, связанных с термическим возбуждением [7].

2.3 Зонная структура германия

Зона проводимости германия состоит из трех перекрывающихся полос энергии. Абсолютный минимум находится в точках зоны Бриллюэна, соответствующих направлению [111]. Следовательно, имеется восемь эквивалентных минимумов. Координаты минимумов имеют вид (1/2, 1/2, 1/2) в единицах т. е. они лежат на границе зоны Бриллюэна. Изоэнергетические поверхности имеют вид эллипсоида вращения с осью симметрии, совпадающей с кристаллографическими направлениями [111] (рисунок 8). Выражение для энергии имеет вид, аналогичный соответствующему выражению в кремнии:

$$E(k) = E(k_0) + \frac{\hbar^2[(k_1 - k_{01})^2 + (k_2 - k_{02})^2]}{2m_1} + \frac{\hbar^2(k_3 - k_{03})^2}{2m_3}, \quad (2.36)$$

Опыты по циклотронному резонансу дают

$$m_1 = m_2 = m_t = (0,082 \pm 0,001)m;$$

$$m_3 = m_l = (1,58 \pm 0,04)m$$

Отношение квадратов полуосей равно

$$\frac{m_3}{m_1} = \frac{m_l}{m_t} = 19,3 \text{ и } \sqrt{\frac{m_3}{m_1}} = 4,4$$

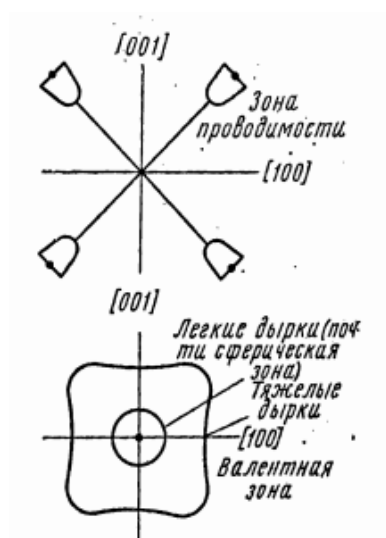


Рисунок 8-Поверхности постоянной энергии германия

Зависимость энергии от k для германия приведена на рисунке 6 для двух разных направлений в зоне Бриллюэна. Поскольку минимум находится на границе зоны Бриллюэна, на первую зону Бриллюэна приходится половина эллипсоида энергии, в результате чего в германии имеется не восемь, а только четыре полных эллипсоида энергии.

Валентная зона германия имеет структуру, совершенно аналогичную структуре кремния (рисунок 8). Величину усредненных эффективных масс легких и тяжелых дырок можно найти из значения констант: $A = 13,0 \pm 0,2$; $B = 8,9 \pm 0,1$; $C = 10,3 \pm 0,2$. Опыт дает $m_t^* = 0,04m$, $m_l^* = 0,34m$. Третья зона опущена на величину энергии спин-орбитального взаимодействия $E_{so} = 0,28$ эВ. Средние дырки экспериментально не наблюдаются [8].

2.4 Зонная структура интерметаллов

Соединения элементов третьей и пятой групп, обозначаемые и называемые интерметаллами, в последнее время имеют все большее значение благодаря целому ряду их свойств. Наиболее известны среди них

GaAs; InSb; GaP; GaSb.

Расчеты зонной структуры интерметаллов проводятся сравнением со структурой веществ IV группы. Это связано с тем, что интерметаллы имеют решетку типа цинковой обманки, в то время как элементы IV группы кристаллизуются в решетке типа алмаза. Как известно, эти решетки с точки зрения расположения узлов в пространстве совершенно подобны, но атомы типа *A* и *B* в решетке типа цинковой обманки чередуются, в то время как решетка типа алмаза построена из одинаковых атомов. Вследствие этого периодическое поле решетки интерметаллов не имеет центра инверсии, т. е. $U(r) \neq U(-r)$. Предполагается, что потенциальное поле решетки соединения можно представить в виде комбинации полей веществ IV группы и некоторой антисимметричной части, которую можно рассматривать в качестве возмущения, приводящего к изменению зон веществ IV группы, структура которых предполагается известной. Если обозначить потенциальную энергию соединений в виде $U^{\text{III-V}}(r)$, а потенциальную энергию «соединений» через U_s и U_a , то

(2.37)

где

т. е. симметричная U_s и антисимметричная U_a части поля «соединений». Для простого вещества $U_a(r) = 0$, ΔU_s и ΔU_a соответственно симметричная и

антисимметричная части возмущения. Для соединений элементов, стоящих в одном периоде таблицы Менделеева, возмущение в основном должно быть антисимметричным, поэтому поправка к энергии «соединения» в первом приближении должна быть пренебрежимо малой и необходимо использовать второе приближение, теории возмущения. При этом для BN расчет основан на структуре С (алмаз), $GaAs \rightarrow Ge$, $AlP \rightarrow Si$, $InSb \rightarrow \alpha - Sn$.

Анализ имеющихся экспериментальных данных совместно с теоретическими расчетами позволяет сделать следующие заключения об энергетической структуре интерметаллов. Изоэнергетические поверхности как валентной зоны, так и зоны проводимости, являются сферическими, поэтому эффективная масса электронов и дырок является скалярной величиной. Зоны образованы наложением трех различных полос, поскольку они возникают из F-уровней [9].

Валентная зона интерметаллов несколько отличается от валентной зоны веществ IV группы- она также состоит из трех полос, одна из которых вследствие спин-орбитального взаимодействия опущена на величину E_{so} , имеющую различное значение для разных соединений. Две другие полосы, соответствующие легким и тяжелым дыркам, расщепляются в центре зоны Бриллюэна в силу наличия антисимметричной части потенциального поля. Благодаря этому максимумы энергии легких и тяжелых дырок смещены относительно зоны Бриллюэна. При этом может быть смещен максимум одной полосы, или обеих полос. Однако смещение, как правило, очень незначительно, так что энергия $E(0)$ меньше энергии в максимуме на сотые и даже тысячные доли электронвольта. Наименьшее смещение (возможно, равное нулю) имеет место для $InSb$ и $InAs$. Максимумы в валентной зоне, как правило, смещены относительно центра зоны Бриллюэна в направлении [111] или [100] (рисунок 10). Зона проводимости состоит из трех полос $E(k)$. Абсолютный минимум находится как в центре зоны Бриллюэна, так и в других точках (рисунок 11). Малая величина эффективной массы электронов

приводит к быстрому росту энергии с ростом волнового вектора, при этом уже для небольших сравнительно значений k энергия определяется не только квадратичным членом $\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$, но и более высокими степенями k , поэтому величина массы, определяемая в образцах с различной концентрацией электронов, оказывается разной. Другими словами, можно сказать, что эффективная масса зависит от k , если определить некоторую «обобщенную» эффективную массу соотношением

$$E(k) = E(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (2.38)$$

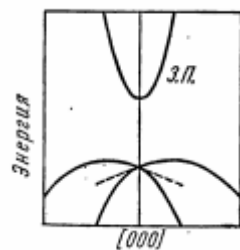


Рисунок 10- Структура валентной зоны некоторых полупроводников

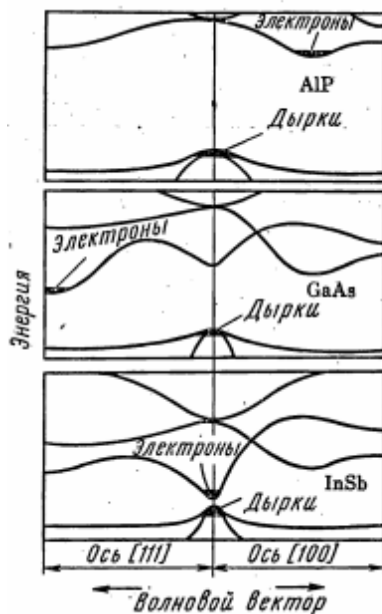


Рисунок 11-структура зон соединений

Заключение

Расчет зонной структуры конкретных полупроводников представляет собой сложную задачу. Найти зависимость $E(k)$ удастся только для некоторых областей зоны Бриллюэна. Имеются расчеты для германия и кремния. На их основе ведется расчет зонной структуры соединений. Основные сведения о зонной структуре получают из анализа экспериментальных данных.

Валентная зона германия и кремния характеризуется тремя ветвями $E(k)$, которым соответствуют три типа дырок. Поверхности энергии имеют вид деформированных сфер.

Зонная структура спектра энергии вытекает как из дальнего, так и из ближнего порядка.

Все результаты зонной теории относятся по существу к квазичастицам, которые являются носителями определенных свойств, отражающих свойства твердого тела.

Список использованной литературы

1. Киреев П.С. Физика полупроводников: Учеб. пособие для втузов. - М.: Высшая школа, 1975.-584с.
2. Шалимова К.В. Физика полупроводников. - М.:Энергия,1976.-416с.
3. Савельев И. В. Курс общей физики: Учеб. пособие.Т. 3. Квантовая оптика. Атомная физика. Физика твердого тела. Физика атомного ядра и элементарных частиц. - М.: Наука, 1987.-320с.
4. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников.- М.:Наука,1977.-672с.
5. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела./ Пер. с англ.; Под ред. А. А. Гусева. - М.: Наука, 1978.-789с.
6. Харрисон У.Электронная структура и свойства твердых тел: Физика химической связи. - М.: Мир, 1983.-381с.
7. Елифанов Г. И. Физика твердого тела. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Высшая школа, 1977. -288с.
8. Маделунг О. Физика твердого тела: локализация состояния. - М.: Наука, 1985. -184с.
9. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников. - М.: Наука, 1978.-618с.