1.8. ЗОННАЯ СХЕМА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛ И ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ

Цель лекции: ознакомление с зонной схемой кристаллических тел и плотностью состояний.

1.8.1. ЗОННАЯ СХЕМА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕЛ — ПРОВОДНИКИ, ДИЭЛЕКТРИКИ, ПОЛУПРОВОДНИКИ

Как отмечалось выше, зоны изображают горизонтальными прямыми, которые не являются осью отсчета какого-либо параметра. Часто по горизонтальной оси откладывают расстояние в трехмерном пространстве. При этом зоны могут наклоняться в электрическом поле и искривляться на границах раздела. В данном разделе с горизонтальным направлением не связывается какая-либо величина. В вертикальном направлении вверх откладывают энергию электронов, вниз — энергию дырок. Энергия электронов увеличивается при переходе на более высокий уровень, а энергия дырок, наоборот, уменьшается. Каждая энергетическая зона содержит ограниченное число энергетических уровней. При ограниченном числе электронов в атомах твердых тел заполненными окажутся лишь несколько наиболее нижних энергетических зон.

По характеру заполнения зон тела подразделяют на две группы.

Группа I — тела, у которых над полностью заполненной зоной располагается зона, заполненная лишь частично (рис. 1.12, *а*). Такая зона образуется из атомного уровня, заполненного в атоме не полностью, например, у щелочных металлов. Частично заполненной может оказаться зона и при наложении заполненных зон на пустые. Наличие частично заполненной зоны присуще металлам.

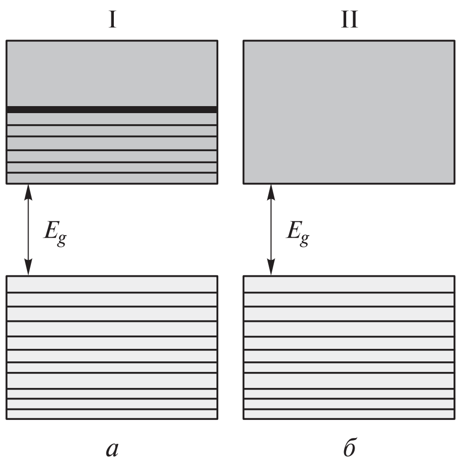

Рис. 1.12. Заполнение энергетических зон электронами

Группа II — тела, у которых над полностью заполненными зонами располагаются пустые зоны (рис. 1.12, *б*). Типичным примером таких тел являются элементы IV группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева: углерод C, кремний Si, германий Ge, а также оксиды, нитриды, карбиды и т. д.

Электроны внешних энергетических зон имеют практически одинаковую свободу движения независимо от того, являются ли тела металлами или диэлектриками. Движение осуществляется путем туннелирования. Однако электропроводность металлов и диэлектриков значительно отличается: $\rho_{VM} \approx 10^{-7}$ Ом·м; $\rho_{VD} \approx 10^{11}$ Ом·м. Следовательно, для появления у тел проводимости наличие свободных электронов на внешних уровнях не является достаточным. Кроме того, необходимо, чтобы в энергетической зоне, к которой принадлежат данные электроны, имелись незанятые состояния. Это связано с тем, что внешняя сила $F = -q\varepsilon$, действующая на электроны, ускоряет или замедляет их движение, а следовательно, изменяет их энергию, что обусловлено переходом в новые квантовые состояния. Это возможно только в неполностью укомплектованных зонах, когда даже слабое электрическое поле способно сообщить электронам импульс, достаточный для того чтобы перевести их на один из близлежащих свободных уровней. В теле появляется движение электронов, обусловливающее появление электрического тока. Такие тела являются хорошими проводниками.

Если валентная зона полностью занята, то ближайшая свободная зона отделена от нее запрещенной зоной E_g. Поэтому внешнее поле не способно изменить характер движения электронов, для этого необходимо увеличить их энергию на E_g, что возможно только в очень сильных полях. Отсутствие у тел в их энергетическом спектре энергетических зон, частично укомплектованных электронами, делает их непроводниками.

По ширине запрещенной зоны тела, относящиеся ко второй группе, подразделяют на диэлектрики и полупроводники. У диэлектриков запрещенная зона, как правило, $E_g > 3$ эВ (Al_2O_3 – $E_g = 7$ эВ, SiO_2 – $E_g = 9$ эВ). У типичных полупроводников $E_g \le 3$ эВ (Ge – $E_g = 0{,}7$ эВ, Si – $E_g = 1{,}12$ эВ). Предположим, что валентная зона полностью заполнена электронами. Как было показано выше, электроны, располагающиеся на верхних уровнях зоны, имеют отрицательную эффективную массу и отрицательный заряд. Если с одного из таких уровней удалить электрон, то освободившийся уровень будет вести себя как частица, имеющая положительный заряд и обладающая эффективной массой, численно равной эффективной массе удаленного электрона. Такую фиктивную частицу, располагающуюся вблизи потолка зоны и имеющую положительную эффективную массу и положительный заряд, называют дыркой. Электроны и дырки называются подвижными носителями заряда, в отличие от неподвижных носителей заряда — ионов, располагающихся в узлах решетки.

1.8.2. ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ

Энергетический спектр — совокупность возможных значений энергии частицы в данных условиях. Если энергия квантуется, то энергетический спектр называется дискретным (квантовым), если может принимать непрерывный ряд значений — спектр называется сплошным (непрерывным).

Плотность состояний $g(E)$ — число квантовых состояний электронов на единицу объема, площади или длины (в зависимости от размерности объекта), отнесенное к единичному интервалу энергий. Согласно этому определению, плотность состояний

$$g(E) = \frac{dn(E)}{dE},$$

где $dn(E)$ — число возможных состояний в интервале энергий от E до $E + dE$.

Знание плотности состояний $g(E)$ и вероятности их заполнения электронами $f(E)$ позволяет установить распределение электронов рассматриваемой системы по квантовым состояниям и описать электрические, оптические и некоторые другие свойства системы. Электроны обладают полуцелым спином. Поэтому вероятность заполнения ими квантовых состояний определяется статистикой Ферми — Дирака и подчиняется принципу Паули.

Плотности состояний 3D-электронного газа. Электроны могут двигаться свободно в любом направлении. Как известно, соотношение неопределенностей характеризует область пространственной локализации микрочастицы при заданном интервале проекций импульса:

$$dxdp_x \geq h; \; dydp_y \geq h; \; dzdp_z \geq h.$$

Перемножим левые и правые части неравенств:

$$dx\,dy\,dz\,dp_x\,dp_y\,dp_z \geq h^3.$$

Обозначим неопределенности, дающие при перемножении точно h^3, индексом «0»:

$$dx^0\,dy^0\,dz^0\,dp_x^0\,dp_y^0\,dp_z^0 = h^3. \tag{1.25}$$

Равенство (1.25) характеризует минимальную, так называемую фазовую ячейку в шестимерном пространстве координат-импульсов, «разрешенную» частице.

Пусть dz — число минимальных (элементарных) фазовых ячеек в каком-либо объеме $dx\,dy\,dz\,dp_x\,dp_y\,dp_z$ шестимерного пространства координат-импульсов:

$$dz = \frac{dx\,dy\,dz\,dp_x\,dp_y\,dp_z}{dx^0\,dy^0\,dz^0\,dp_x^0\,dp_y^0\,dp_z^0},$$

или

$$dz = \frac{dVdp_xdp_ydp_z}{h^3}.$$

Рассмотрим единичный объем твердого тела $dV = 1$. Тогда число элементарных фазовых ячеек в единичном обычном объеме в некотором объеме трехмерного пространства импульсов

$$dz = \frac{dZ}{dV} = \frac{dp_x dp_y dp_z}{h^3}.$$

Найдем dz в шаровом слое пространства импульсов, ограниченном сферами с радиусами p и $p + dp$; при этом $dp_x dp_y dp_z = 4\pi p^2 dp$ — объем шарового слоя:

$$E_k = \frac{mv^2}{2},$$

откуда

$$p^2 = (mv)^2 = 2mE_k = 2mE. \tag{1.26}$$

Приравняем E_k к E, так как потенциальная энергия свободной частицы равна нулю:

$$E = \frac{m^* v^2}{2} = \frac{\bar{p}^2}{2m^*} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\right).$$

Из соотношения (1.26)

$$dp = \sqrt{\frac{m}{2E}}dE,$$

тогда

$$dp_x dp_y dp_z = 4\pi p^2 dp = 4\pi 2mE\sqrt{\frac{m}{2E}}dE = 2\pi(2m)^{3/2} E^{1/2} dE.$$

Отсюда

$$dz = \frac{dp_x dp_y dp_z}{h^3} = \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} E^{1/2} dE.$$

Тогда число элементарных фазовых ячеек, приходящихся на единичный интервал энергии,

$$g(E) = \frac{dZ}{dE} = \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} E^{1/2}.$$

Здесь $g(E)$ называется плотностью состояний и является полуквадратичной функцией энергии E (рис. 1.13). С увеличением энергии возрастает и $dZ = gdE$, так как возрастает объем шарового слоя заданной толщины dp с ростом p. Следовательно, увеличивается и число элементарных фазовых ячеек.

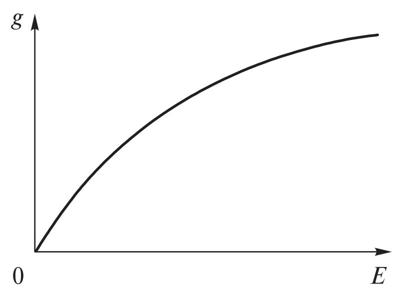

Рис. 1.13. Зависимость плотности состояний от энергии для 3D-электронного газа

Плотность состояний 2D-электронного газа. Движение электронов не ограничено вдоль двух осей x и y и ограничено отрезком d_y в направлении третьей оси z. Движение в направлении этой оси можно рассматривать как движение в одномерной глубокой прямоугольной потенциальной яме. Энергия такого движения квантуется и определяется по формуле

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^* d_y^2}.$$

Движение в одномерной потенциальной яме характеризуется квантовым числом n ($n = 1, 2, \ldots$). Если яма бесконечно глубока, то на ее ширине укладывается целое число $\frac{\lambda_n}{2}$:

$$d_y = \frac{n\lambda_n}{2}.$$

При этом устойчивыми могут быть только такие состояния движения электрона, которым соответствует стоячая волна, образованная падающей и отраженной от стенок ямы волной де Бройля. Величины E_n называются квантоворазмерными уровнями.

Энергия движений вдоль осей x и z не квантуется и определяется такими же выражениями, как для свободной частицы. Полную энергию электрона можно представить в виде

$$E = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} + E_n + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*}.$$

Энергетический спектр электрона в квантовой яме двухмерного нанообъекта дискретно-непрерывный. Каждому размерному уровню E_n соответствует множество возможных значений E (подзон) за счет свободного движения электрона вдоль осей x и z. Эта совокупность энергий называется двумерной подзоной размерного квантования.

Зависимость $g(E)$ имеет ступенчатый характер (рис. 1.14). Каждая размерная подзона вносит одинаковый вклад, равный $\frac{m^*}{\pi\hbar^2}$, в величину плотности состояний.

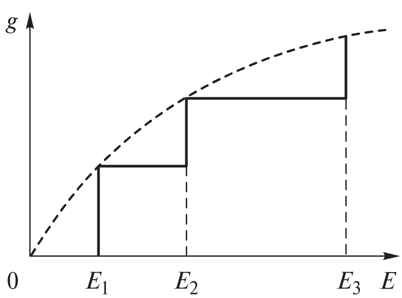

Рис. 1.14. Зависимость плотности состояний от энергии для 2D-электронного газа

Модель бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной ямы справедлива только для движения электрона в тонком слое при наноразмерной толщине d. Индивидуальный протяженный плоскопараллельный слой нанометровой толщины трудно реализовать. На практике в наноразмерных структурах создают области, где движение носителей ограничено в одном измерении, и можно считать, что эти носители находятся в одномерной потенциальной яме, как, например, электроны в нанометровом слое узкозонного материала между двумя слоями широкозонного.

Плотность состояний 1D-электронного газа. Энергия электрона, связанная с движением вдоль осей y и z, должна квантоваться, как в одномерных потенциальных ямах шириной d_y и d_z. Полная энергия электрона равна

$$E = \frac{\hbar^2}{2m^*}k_x^2 + \frac{\hbar^2\pi^2}{2m^*}\frac{n^2}{d_y^2} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2m^*}\frac{m^2}{d_z^2},$$

где $m, n = 1, 2, 3, ...,$ т. е.

$$E = \frac{\hbar^2}{2m^*}k_x^2 + E_{mn},$$

где E_{mn} — энергия размерных уровней.

Положение каждого из них зависит от двух квантовых чисел m и n, а также от d_y и d_z. Зона проводимости в квантовой нити разбивается на одномерные подзоны. Плотность состояний на единицу длины $g(E)$ имеет ряд резких пиков, соответствующих размерным уровням (рис. 1.15).

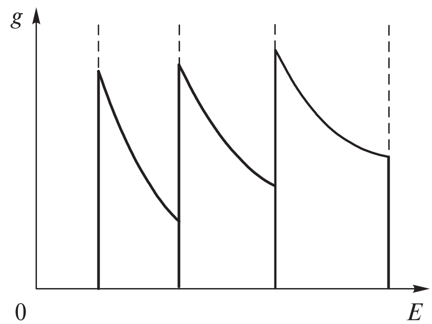

Рис. 1.15. Зависимость плотности состояний от энергии для 1D-электронного газа

Большинство электронов в подзоне имеет энергии вблизи соответствующего размерного уровня.

Плотность состояний 0D-электронного газа. Энергия свободных электронов должна квантоваться для движений во всех трех измерениях. Энергетический спектр электронов в квантовой точке полностью дискретен, как у отдельного атома. Энергия в этом случае

$$E_{lmn} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m^*}\cdot\frac{l^2}{d_x^2} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2m^*}\cdot\frac{m^2}{d_y^2} + \frac{\hbar^2\pi^2}{2m^*}\cdot\frac{n^2}{d_z^2},$$

где l, m, n равны 1, 2, 3, ...; d_x, d_y, d_z — размеры области в трех измерениях.

Энергетический спектр электронов состоит из отдельных размерных уровней E_{lmn}. Величина E_{lmn} зависит от трех квантовых чисел и размеров d_x, d_y, d_z. График плотности состояний $g(E)$ в квантовой точке имеет так называемый δ-образный вид (рис. 1.16). Функция $g(E) = \infty$, если $E = E_{lmn}$ (E совпадает с размерным уровнем), функция $g(E) \to 0$, если $E \neq E_{lmn}$ (E лежит в промежутке между размерными уровнями).

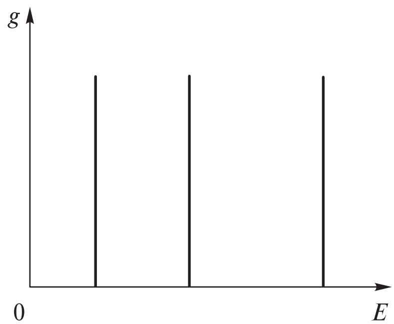

Рис. 1.16. Зависимость плотности состояний от энергии для 0D-электронного газа

Тесты к лекции 1.8

1. ***Как называются энергетические зоны в зонной теории твердых тел?***
а) валентная, проводимости и запрещенная;
б) ковалентная, потенциальная, кинетическая;
в) туннельная, генерации, рекомбинации.
2. ***Какая величина запрещенной зоны у диэлектриков?***
а) больше 3 эВ;
б) от 1 до 3 эВ;
в) менее 1 эВ.
3. ***Какой заряд имеет дырка в полупроводнике?***
а) положительный;
б) отрицательный;
в) нейтральный.
4. ***Какие носители заряда в полупроводнике являются подвижными?***
а) электроны и дырки;
б) ионы;
в) нейтроны.
5. ***Что представляет собой энергетический спектр частицы?***
а) совокупность возможных значений энергии частицы в данных условиях;
б) уровень энергии, достаточный для перехода частицы от одного атома к другому;
в) уровень энергии, достаточный для начала испускания частицей квантов света.
6. ***Какой вид имеет зависимость плотности состояний от энергии для 3D-электронного газа?***
а) параболический;
б) ступенчатый;
в) зубчатый.