



VI. Основы теории электронных энергетических зон

(Киттель – гл. 9,10, Гуревич – гл. 10)

- 6.1. Развитие представлений об электронных свойствах твердых тел
- 6.2. Энергетическая щель в модели почти свободных электронов
- 6.3. Приближение «сильной связи»
- 6.4. Теорема Блоха. Квазиимпульс
- 6.5. Металлы, полупроводники и диэлектрики
- 6.6. Строение поверхности Ферми в модели почти свободных электронов
- 6.7. Электронные, дырочные и открытые орбиты при движении электронов в магнитном поле
- 6.8. Свойства дырок
- 6.9. Эффективная масса
- 6.10. Циклотронный резонанс в металлах
- 6.11. Эффект де Гааза-ван Альфена

6.1. Развитие представлений об электронных свойствах твердых тел

Теория	Достижения
Классическая теория свободного электронного газа Друде-Лоренца (1900)	Теория проводимости, теория твердотельной плазмы, закон Видемана-Франца
Квантовая теория Зоммерфельда свободного электронного газа Ферми (1927)	Электронная теплоемкость металлов
Зонная теория твердых тел (основы заложены Ф. Блохом в 1928 г.)	Слабость электрон-ионного взаимодействия; различие металлов, полупроводников и диэлектриков; эффективная масса; электронная и дырочная проводимость; оптоэлектроника
Теория Ферми-жидкости Ландау (1957)	Особенности электрон-электронного взаимодействия, нулевой звук, спиновые волны

Теория Ферми-жидкости – это теория квазичастиц (возбуждений на поверхности Ферми), которые можно представлять как дискретные частицы (электроны), окруженные облаком возбужденного электронного газа.

Подробнее про теорию Ферми-жидкости можно прочитать в § 11.8 Гуревича.

6.2. Энергетическая щель в модели почти свободных электронов

В этой модели на электроны действует лишь слабое возмущающее поле периодического потенциала ионных остовов, при этом в пространстве между остовами их потенциал считается близким к нулю. Модель хорошо работает на качественном уровне для валентных электронов.

Рассмотрим одномерный кристалл с периодом a (вектор трансляции обратной решетки $G = \pm 2n\pi/a$). Состояния электронов наиболее сильно будут отличаться от свободного на границах зон Бриллюэна, то есть при

$$k = \pm G/2 = \pm n\pi/a,$$

как это хорошо видно на следующем слайде.

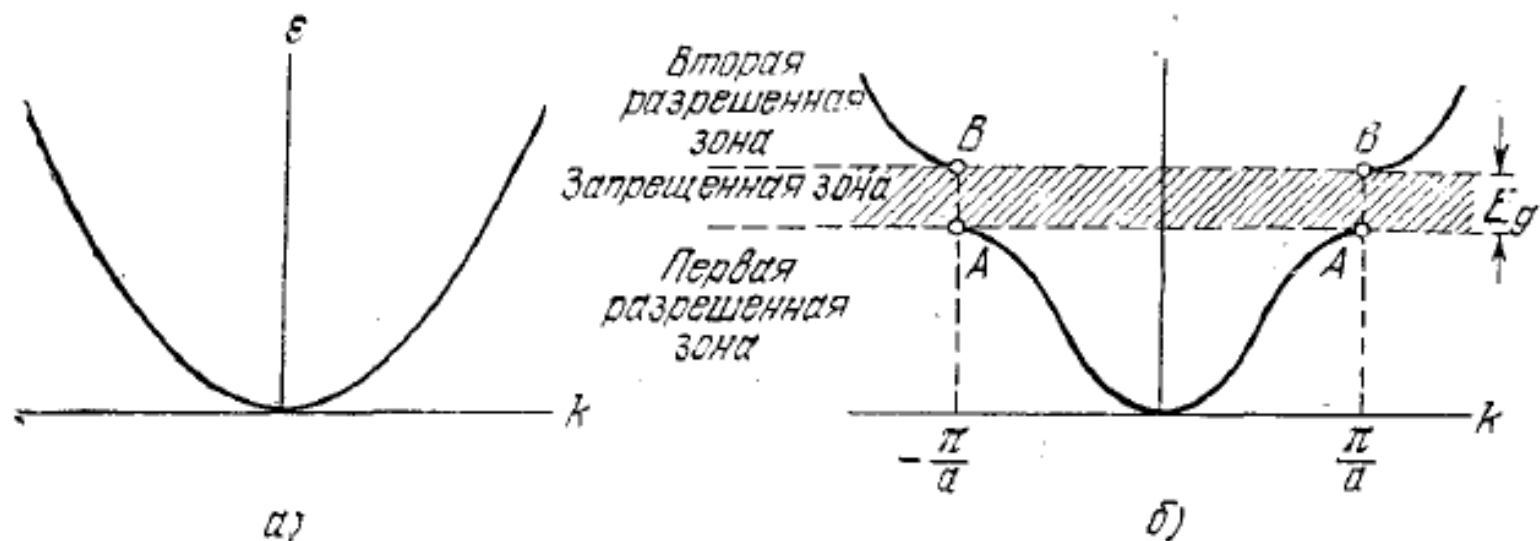


Рис. 9.2. а) График зависимости энергии ϵ от волнового вектора k для свободных электронов. б) График зависимости энергии от волнового вектора электрона в моноатомной линейной цепочке (одномерной решетке) с расстоянием между атомами (постоянной решетки), равным a . Показана энергетическая щель (запрещенная зона) E_g , обусловленная первым брэгговским отражением при $k = \pm\pi/a$. Другие энергетические щели образуются при $k = \pm n\pi/a$ (здесь n — целые числа, $n > 1$).

Равенство $k = \pm \frac{n\pi}{a}$ соответствует условиям Брэгговской дифракции, при которой падающая электронная волна $\Psi(x) = A e^{i(\omega t - kx)}$ будет взаимодействовать с отраженной $\Psi(x) = A e^{i(\omega t + kx)}$.
 В результате взаимодействия могут возникнуть стоячие волны двух типов (для $n=1$):

$$\begin{cases} \Psi_{(+)} = e^{ikx} + e^{-ikx} = 2 \cos(kx) = 2 \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right) \\ \Psi_{(-)} = e^{ikx} - e^{-ikx} = 2i \sin(kx) = 2i \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) \end{cases}$$

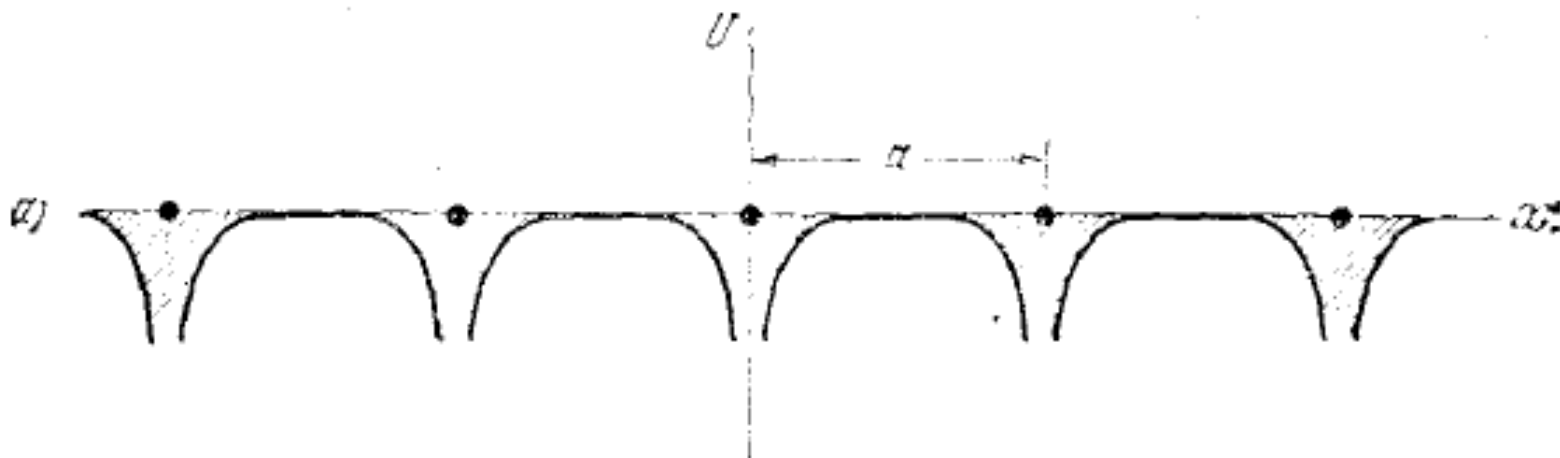
Соответственно, плотность электронных состояний

(1) $|\Psi_{(+)}|^2 \propto \cos^2\left(\frac{\pi}{a}x\right)$

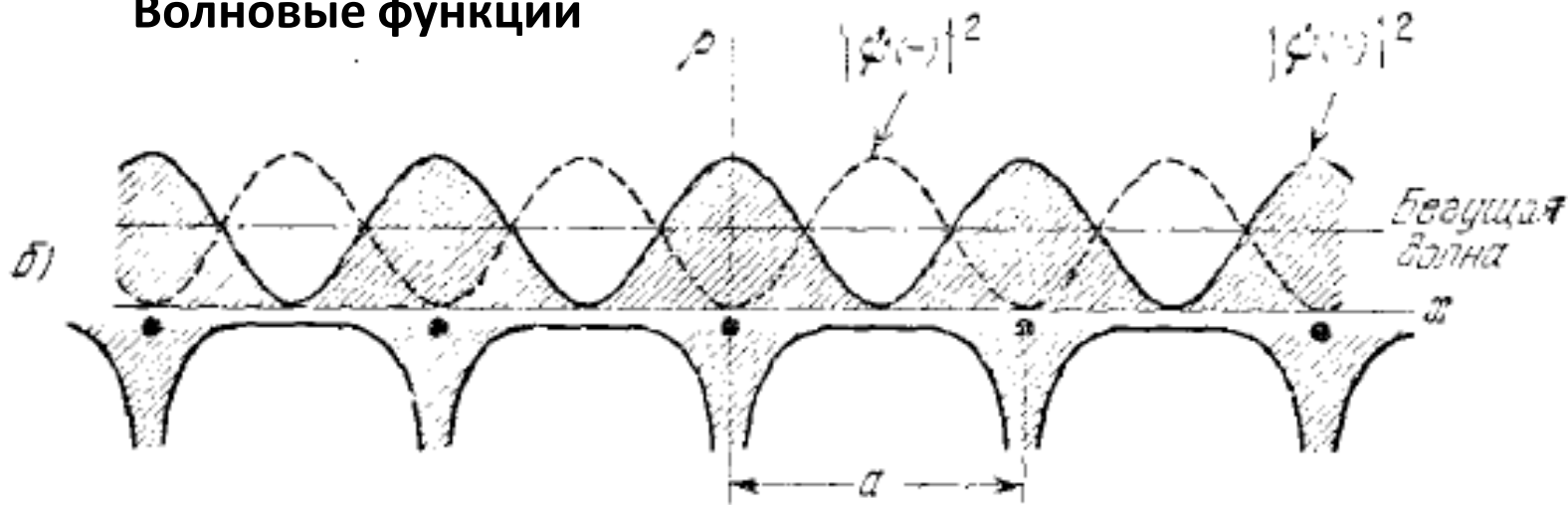
(2) $|\Psi_{(-)}|^2 \propto \sin^2\left(\frac{\pi}{a}x\right)$.

Состояние (1) будет иметь меньшую вероятность
 нно жергю, чем состояние (2) \rightarrow щель E_g .

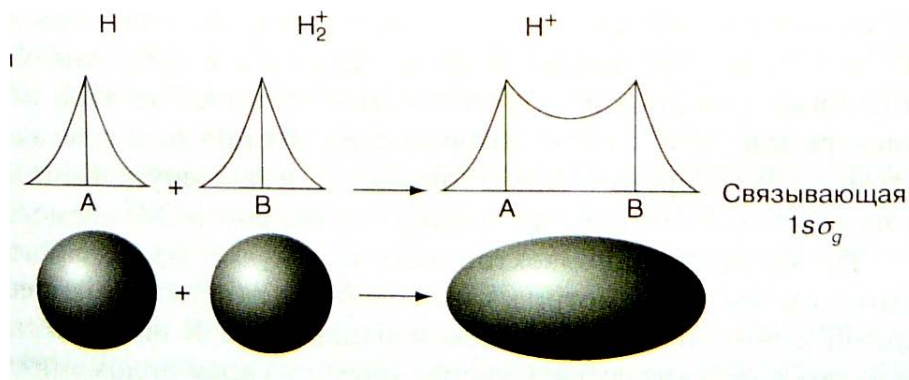
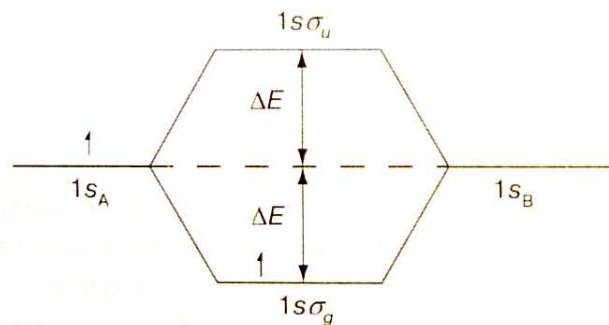
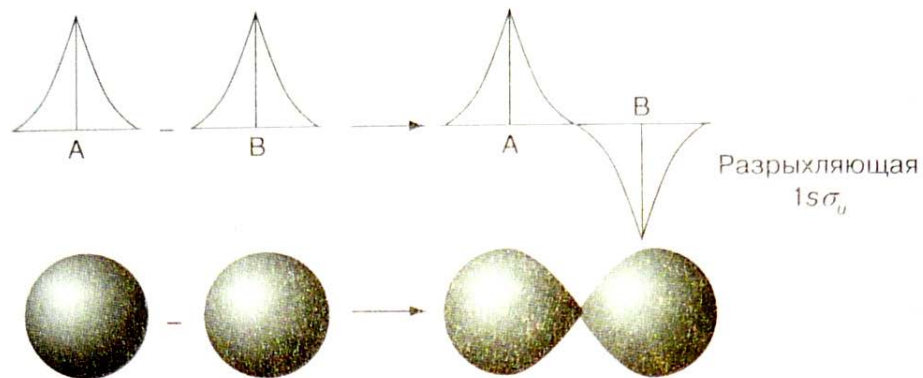
Потенциальная энергия электрона в периодической решетке



Волновые функции



6.3. Приближение «сильной связи» (теория молекулярных орбиталей) (Гуревич – с. 131-132)



Приближение «сильной связи»

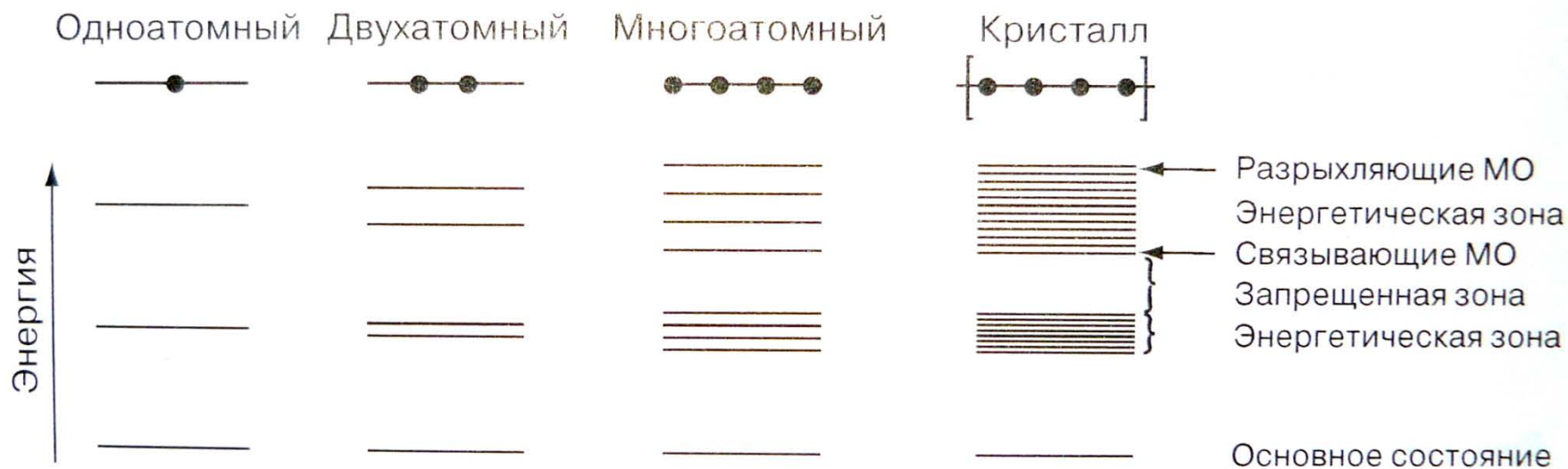


Диаграмма электронных уровней энергии все более длинной цепочки атомов, показывающая превращение молекулярных орбиталей в энергетические зоны одномерного кристалла

6.4. Теорема Блоха. Квазиимпульс

Теорема.

Собственные волновые функции уравнения Шрёдингера для электронов в периодическом поле решетки

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{T})$$

имеют вид

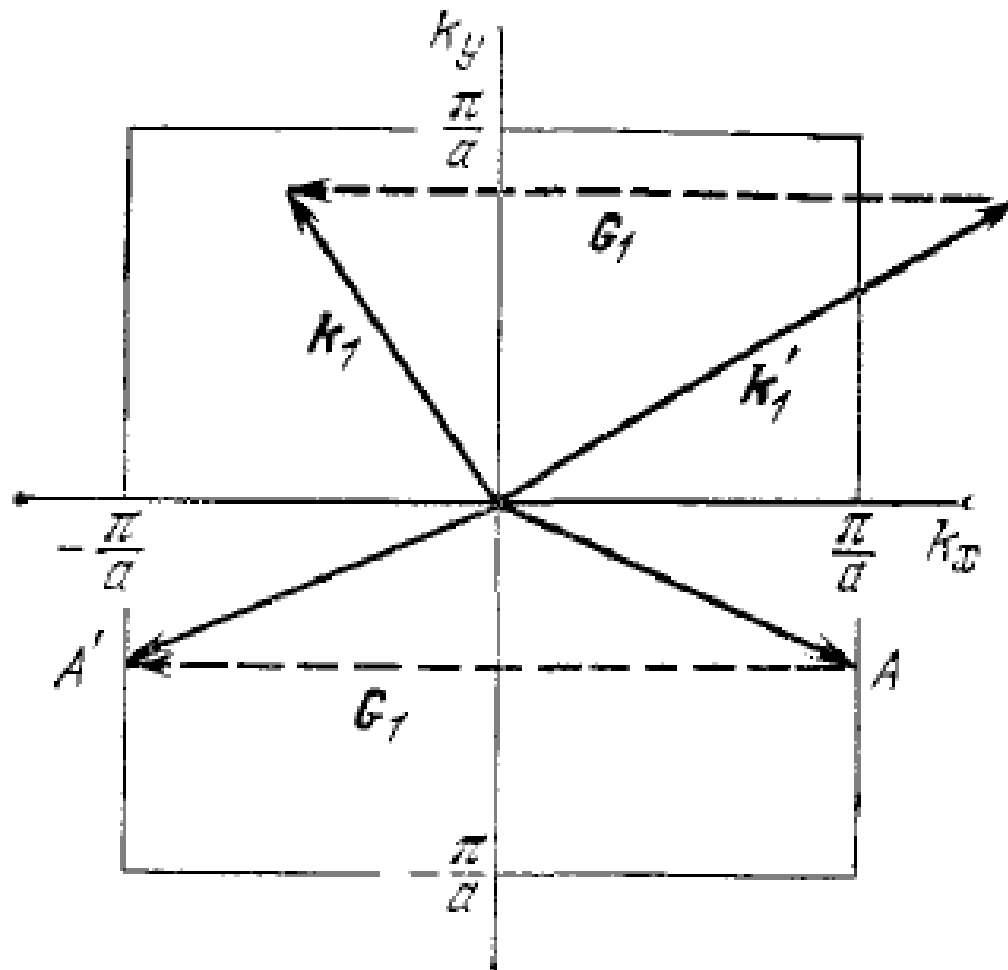
$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

(функции Блоха), причем функции $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ инвариантны по отношению к трансляциям решетки: $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T})$.

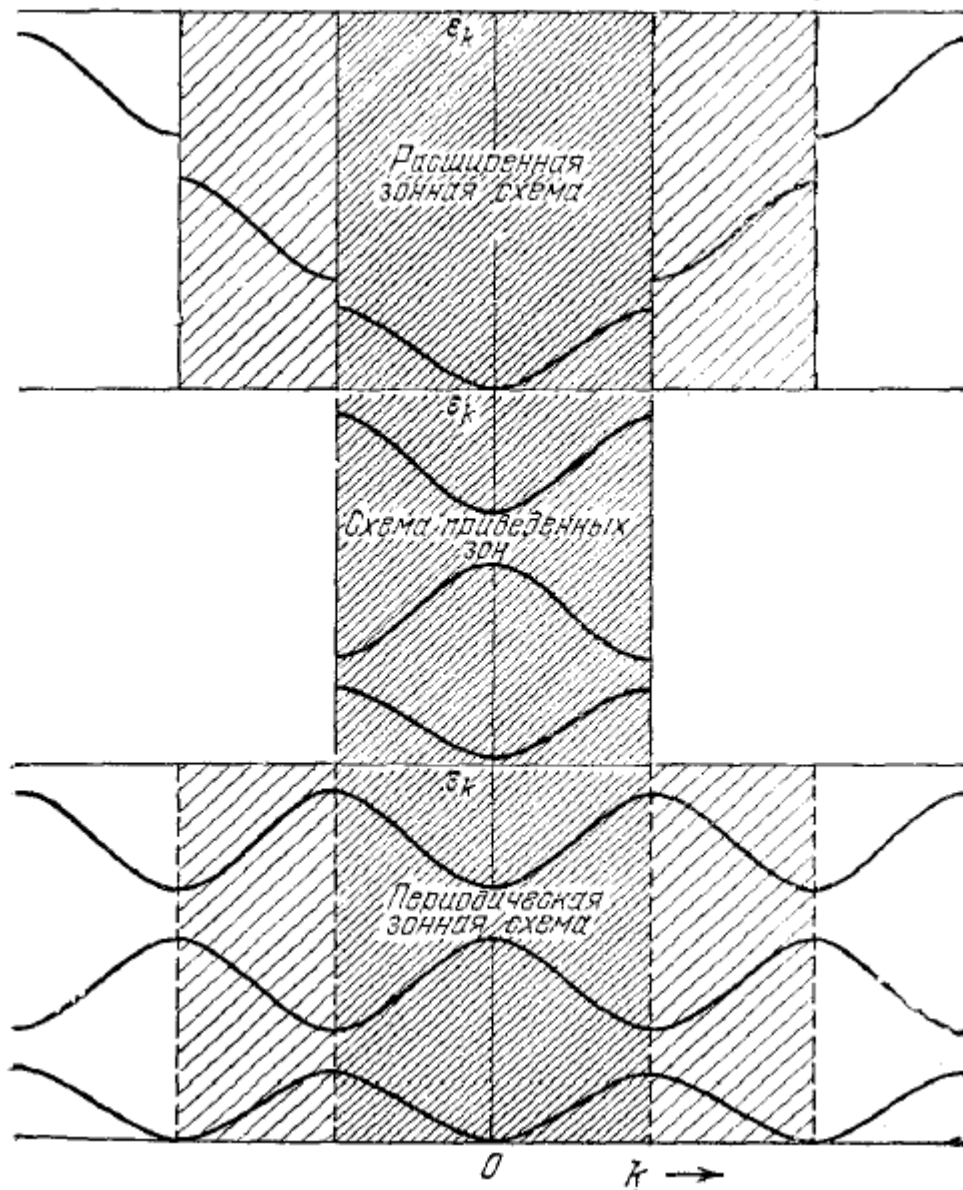
Другими словами, функции $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ обладают той же периодичностью, что и потенциальная энергия $U(\mathbf{r})$.

Примечания:

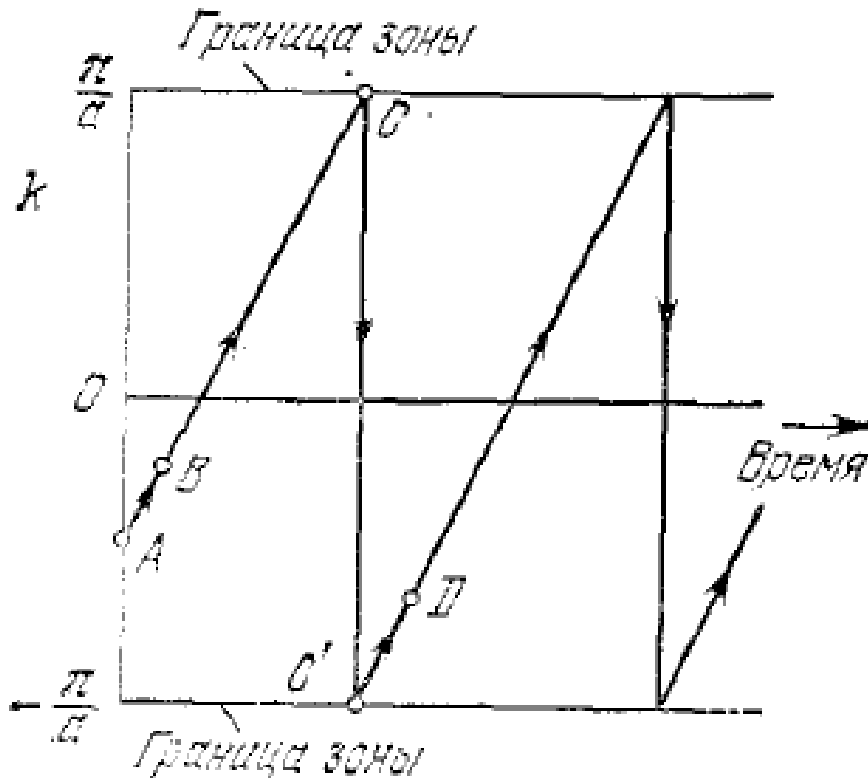
- 1) Множитель $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ соответствует плоской бегущей волне, в которой другой, содержащий время, множитель $e^{-i\omega t}$ опущен для краткости.
- 2) При трансляции на вектор \mathbf{T} модуль функции $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ не меняется, следовательно, состояние электрона остается неизменным.
- 3) Функции $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ зависят от волнового вектора \mathbf{k} .



Трансляции на вектор обратной решетки



Вектор $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ называется квазиимпульсом. Подобно обычному импульсу, он фигурирует в законах сохранения для электронов в кристалле, однако физически различные значения ограничены первой зоной Бриллюэна. Такое отличие от обычного импульса связано с передачей импульса от электрона к решетке на границах зоны Бриллюэна:



Изменение волнового вектора
электрона под действием
постоянной силы

6.5. Металлы, полупроводники и диэлектрики

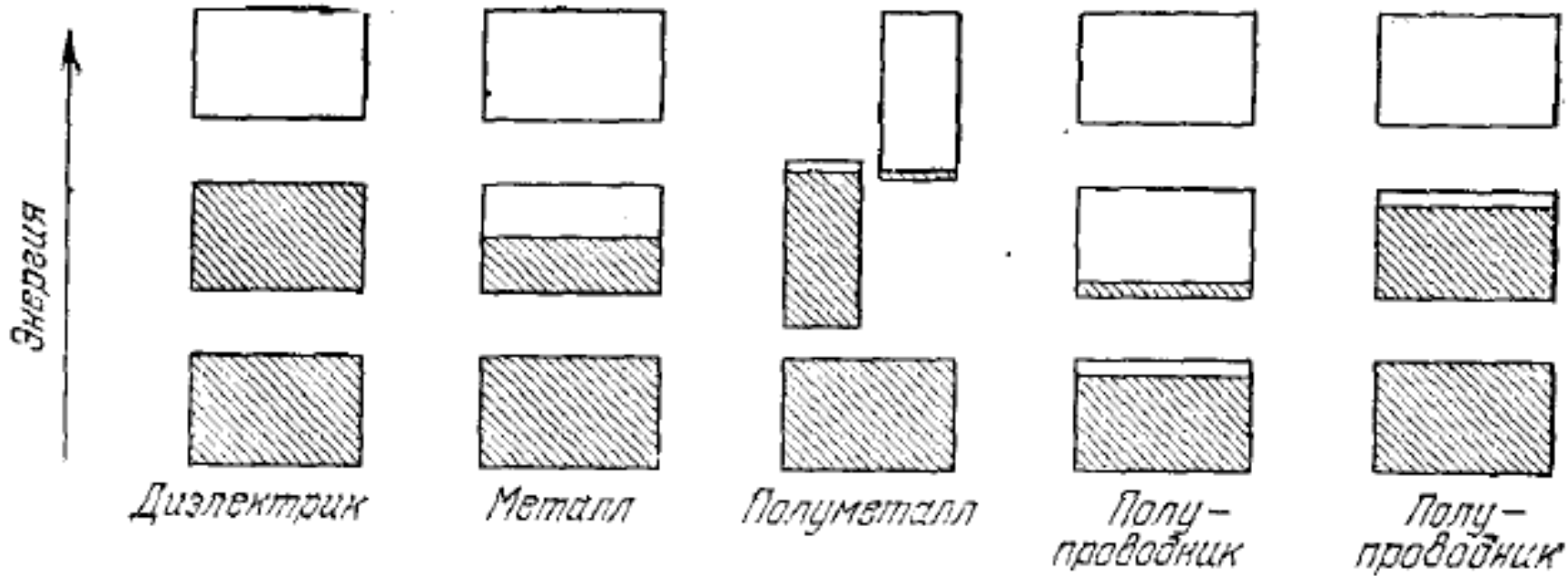
Рассмотрим одномерный кристалл из N ячеек длиной a (длина кристалла $L = Na$).

Разрешенные значения волнового числа

$$k = 0; \pm 2\pi/L; \pm 4\pi/L; \dots; N\pi/L,$$

$k_{max} = N\pi/L = \pi/a$ – граница первой зоны Бриллюэна.

Всего получается N различных значений k . С учетом спина, общее число независимых состояний электрона в каждой энергетической зоне будет равно $2N$. В результате, если энергетические зоны не перекрываются, то при нечетном числе электронов на каждую примитивную ячейку получается металл, а при четном – диэлектрик или полупроводник.



Различие между диэлектриками, металлами и полупроводниками

6.6. Строение поверхности Ферми в модели почти свободных электронов

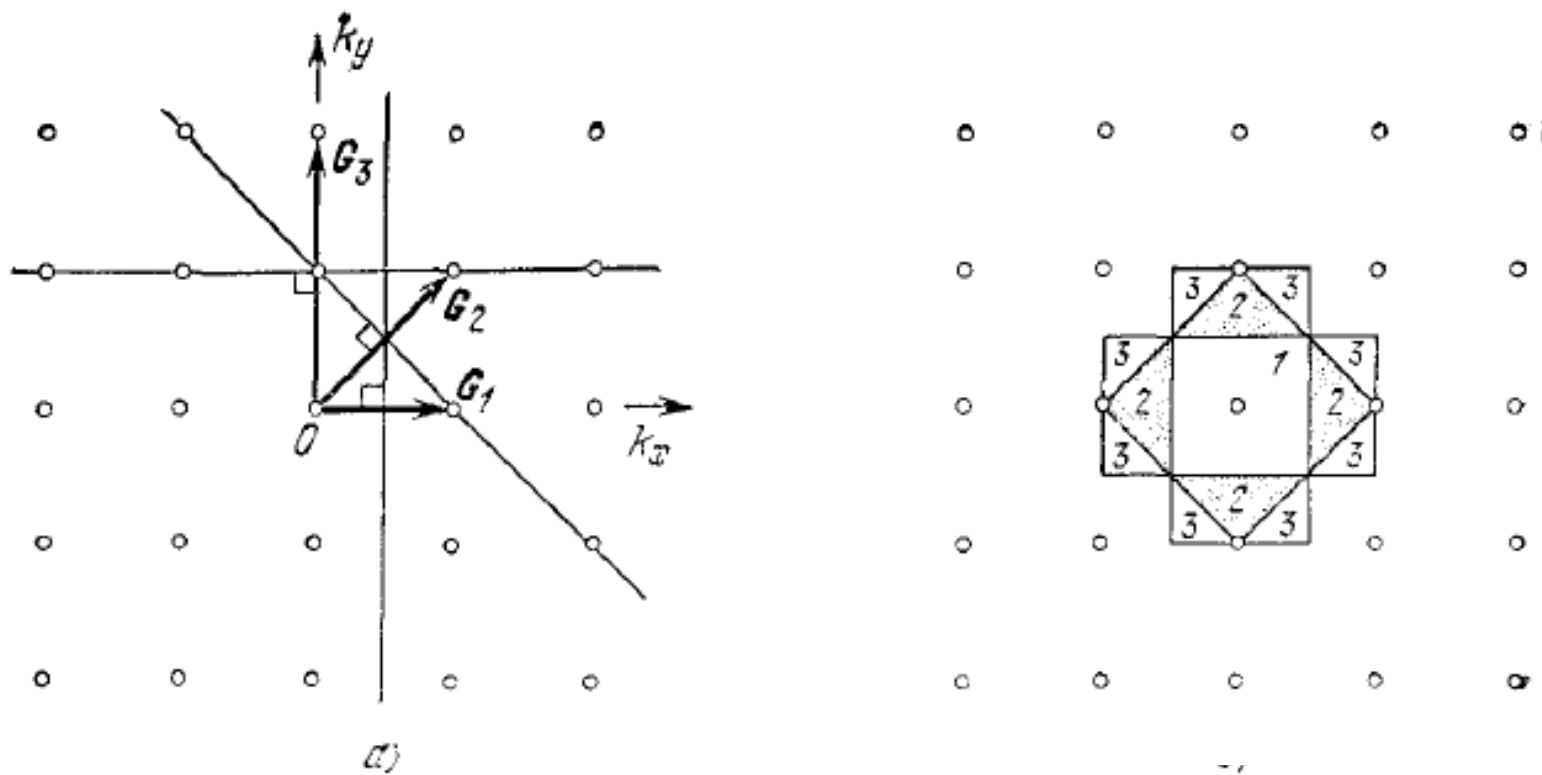
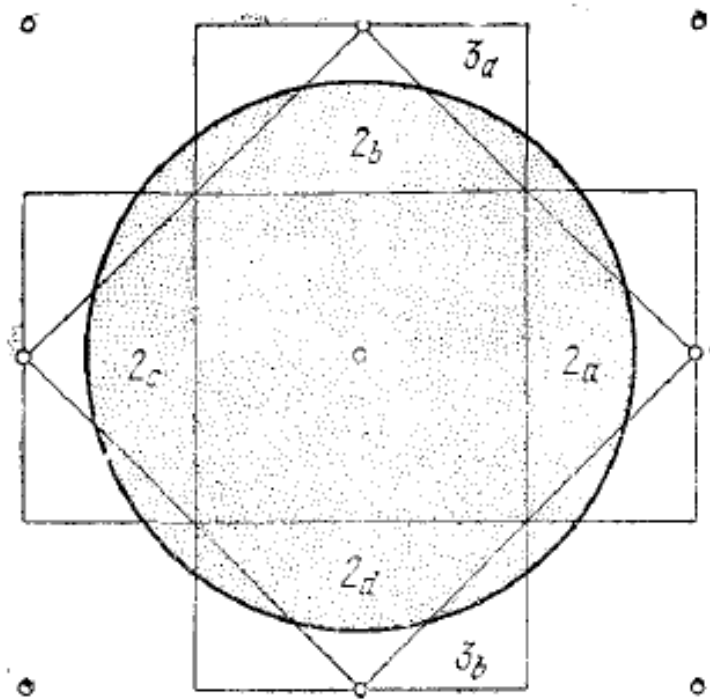
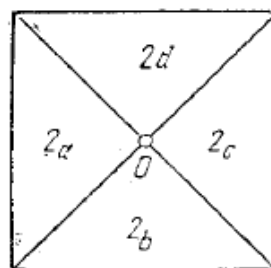


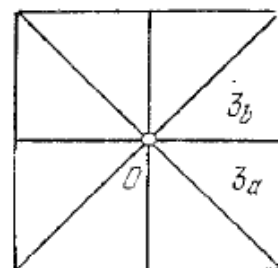
Рис. 10.1. а) Построение в k -пространстве первых трех зон Бриллюэна для случая плоской квадратной решетки.



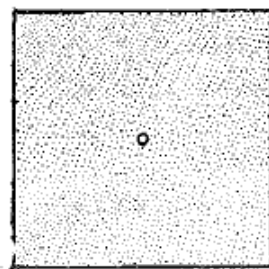
Первая зона



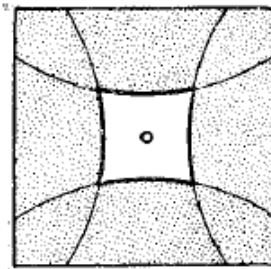
Вторая зона



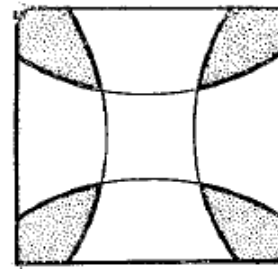
Третья зона



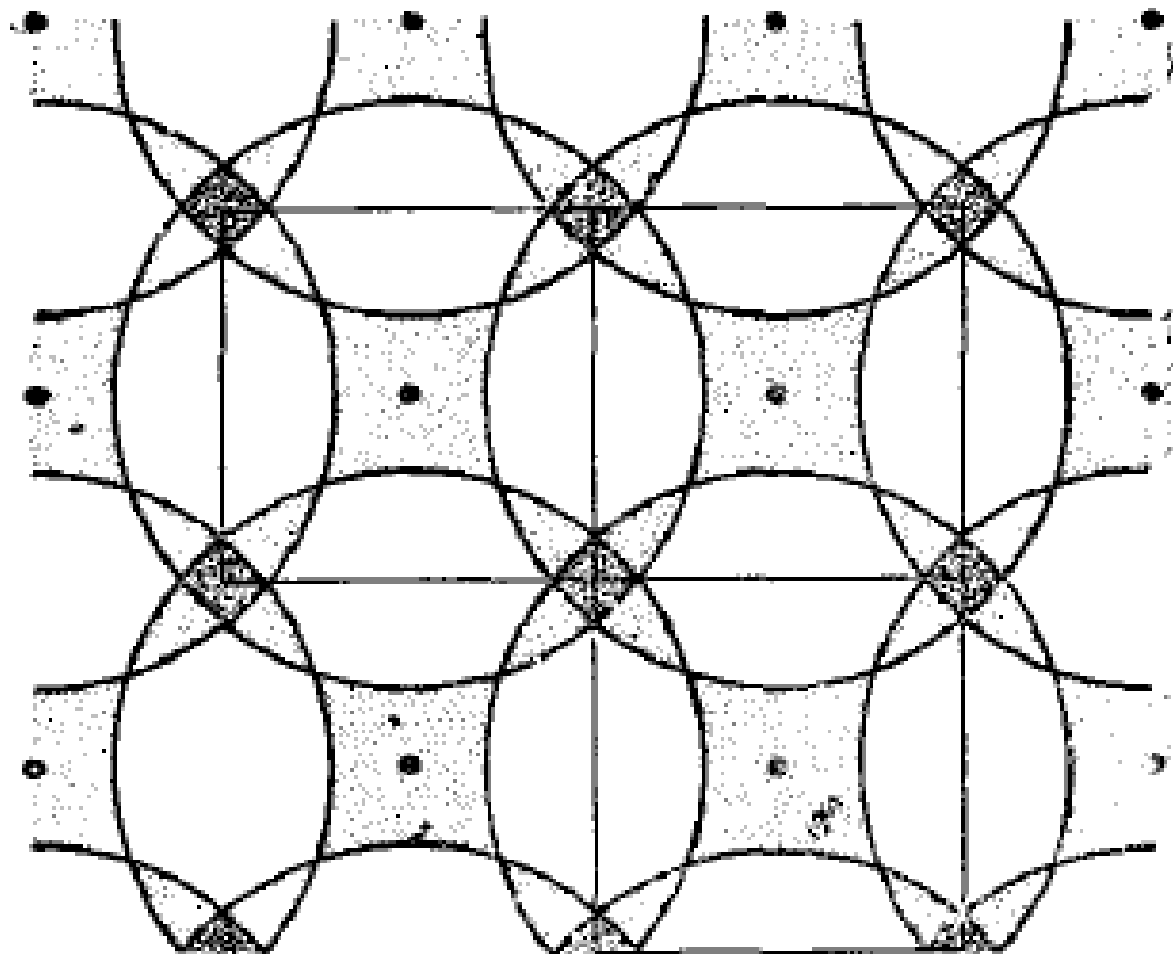
Первая зона



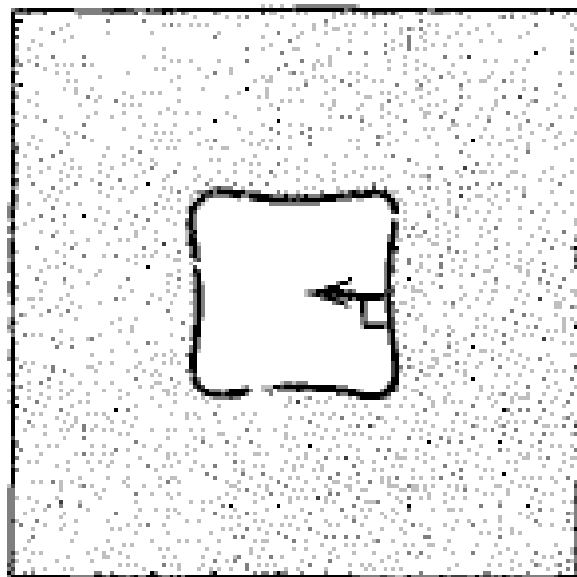
Вторая зона



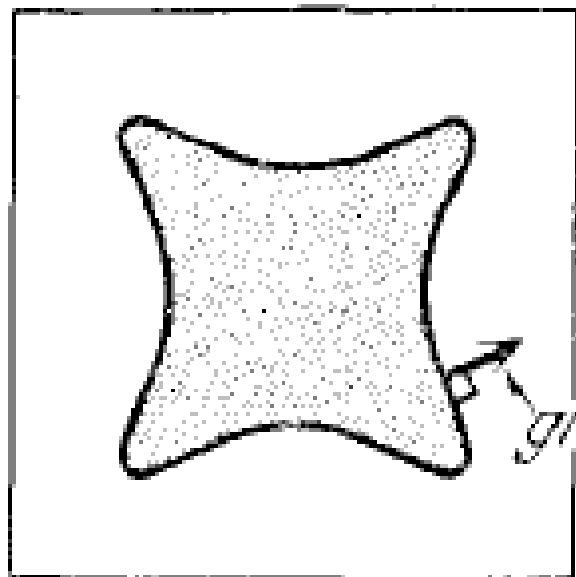
Третья зона



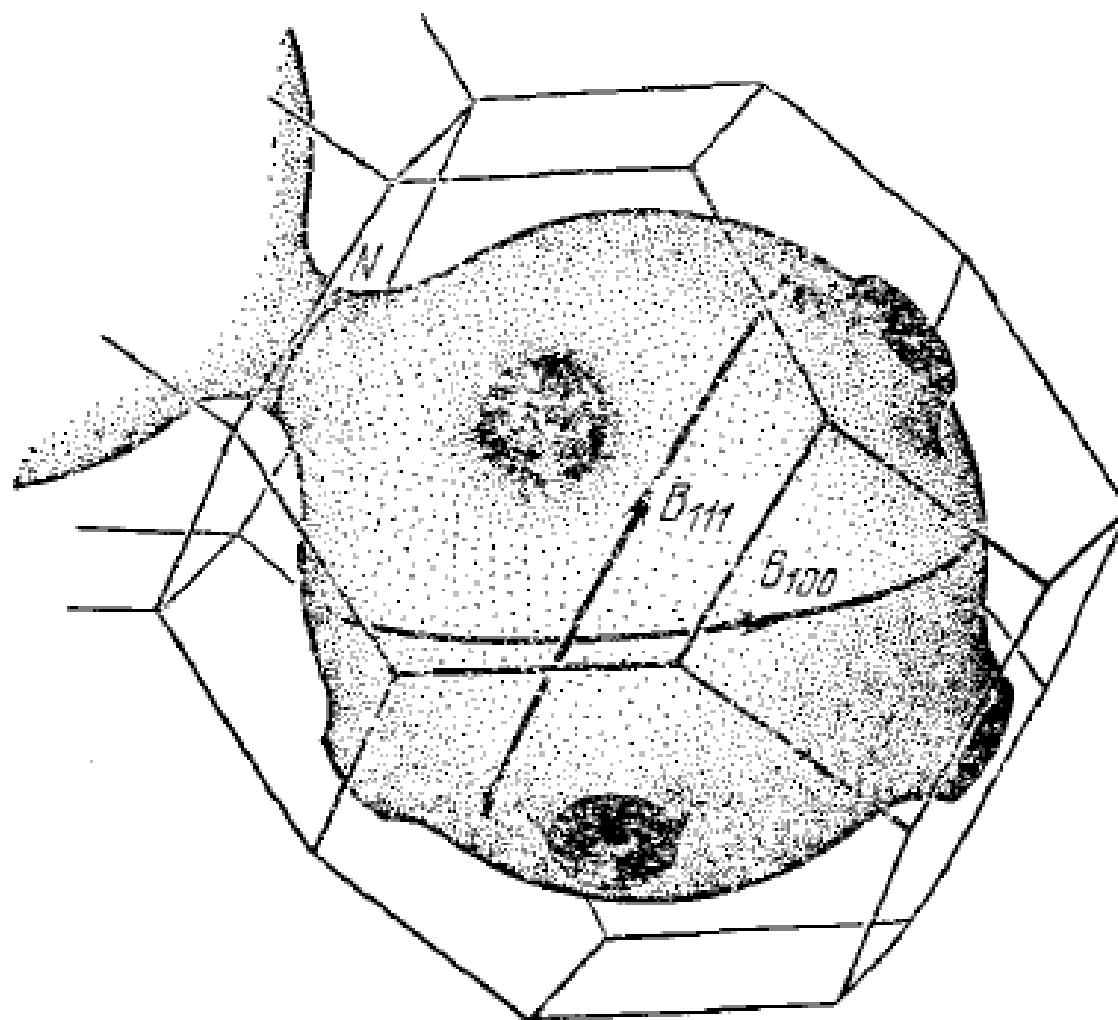
Построение Харрисона



Вторая зона



Третья зона



Поверхность Ферми меди

6.7. Электронные, дырочные и открытые орбиты при движении электронов в магнитном поле

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e [\vec{v} \vec{B}]$$

$$v_x = \frac{d\omega}{dk_x}; \quad \vec{v} = \text{grad } \omega(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \text{grad } \mathcal{E}(\vec{k})$$

$$\frac{d\vec{k}}{dt} = -\frac{e}{\hbar^2} [\nabla_{\vec{k}} \mathcal{E} \times \vec{B}] - \text{направление движения зависит от grad}_{\vec{k}} \mathcal{E}!$$

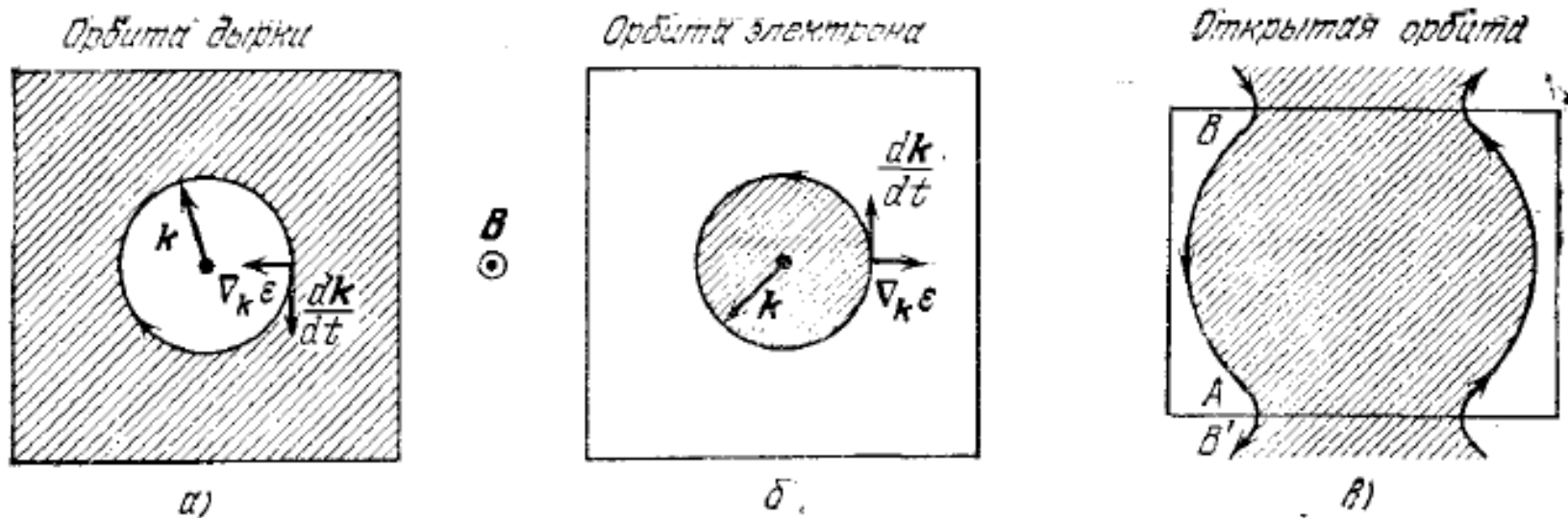


Рис. 10.8. Изменение волнового вектора электрона, лежащего на поверхности Ферми, при движении под действием магнитного поля.

6.8. Свойства дырок

Дырочными состояниями называются незанятые электронами вакантные состояния.

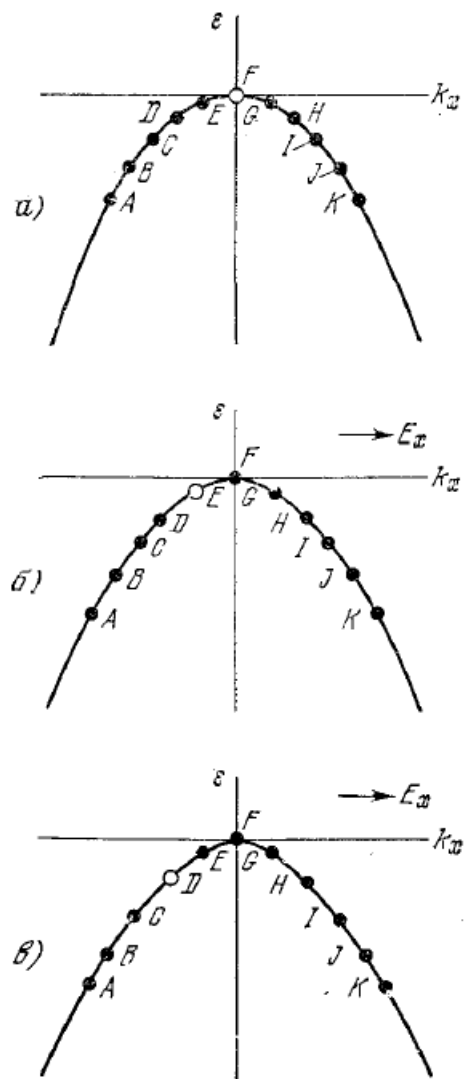
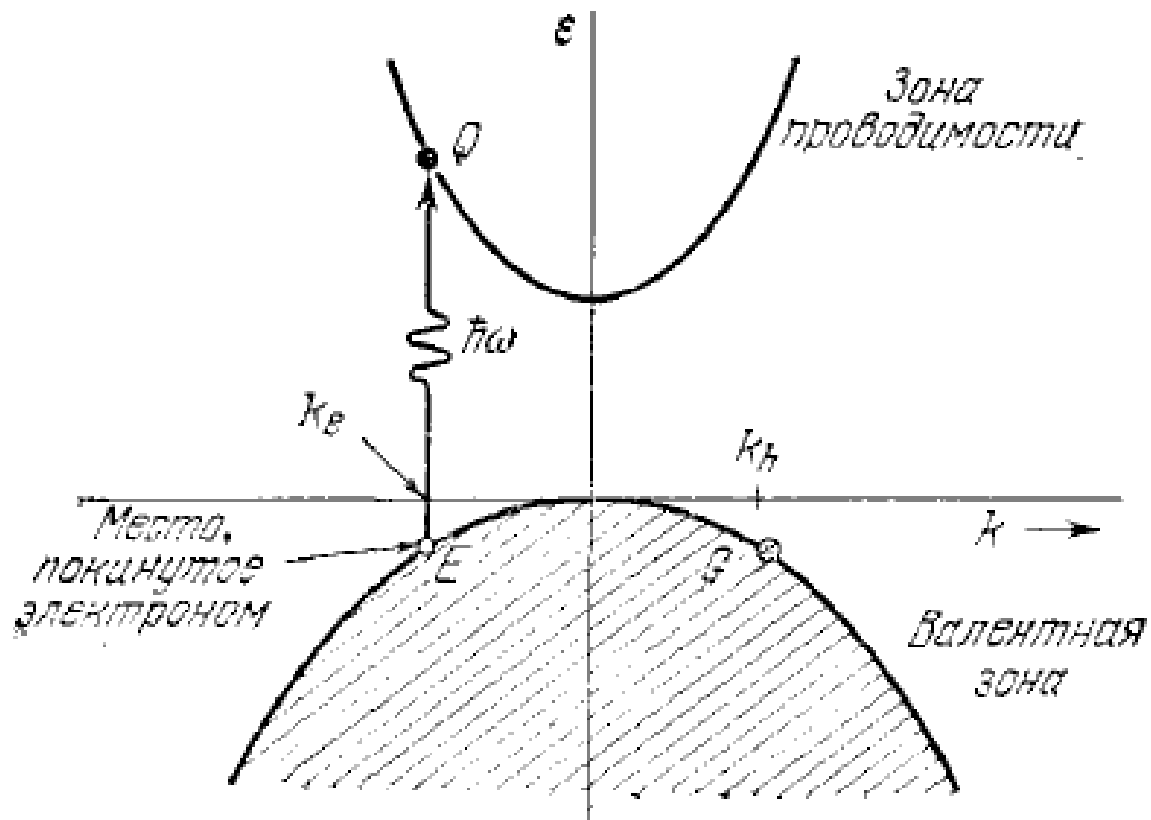


Рис. 10.11. а) В момент $t = 0$ все состояния заняты, за исключением F в вершине зоны. В точке F скорость v_x равна нулю, поскольку $d\epsilon/dk_x = 0$. б) Электрическое поле E_x приложено вдоль положительного направления оси x . Сила, действующая на электрон со стороны поля, приложена в направлении $-k_x$, и электроны последовательно перемещаются по кривой, сдвигая дырку в положение E . в) Дальнейшее перемещение электронов в k -пространстве сдвигает дырку еще дальше, в D .



Появление дырки при межзонном переходе

6.9. Эффективная масса

Свободная частица: $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

$$\frac{d\varepsilon}{dp} = \frac{p}{m}$$

$$\frac{d^2\varepsilon}{dp^2} = \frac{1}{m}$$

$$m = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2\varepsilon}{dk^2}} = \frac{1}{\frac{d^2\varepsilon}{dp^2}}$$

В кристалле величина экстремума зоны

$$\varepsilon(p) \approx \varepsilon_0 + \underbrace{\frac{d\varepsilon}{dp}}_{=0} p + \frac{1}{2} \frac{d^2\varepsilon}{dp^2} p^2 + \dots$$

$$m^* \equiv \frac{1}{\frac{d^2 \varepsilon}{dp^2}} \Rightarrow \varepsilon(p) \approx \varepsilon_0 + \frac{p^2}{2m^*} + \dots$$

Таким образом, по определению, эффективная масса — это такая величина m^* , что

$$(m^*)^{-1} = \frac{d^2 \varepsilon}{dp^2} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \varepsilon}{dk^2} .$$

В случае анизотропного экстремума

$$(m_x^*)^{-1} = \frac{d^2 \varepsilon}{dp_x^2}, \quad (m_y^*)^{-1} = \frac{d^2 \varepsilon}{dp_y^2}, \quad (m_z^*)^{-1} = \frac{d^2 \varepsilon}{dp_z^2},$$

$$\varepsilon \approx \varepsilon_0 + \frac{p_x^2}{2m_x^*} + \frac{p_y^2}{2m_y^*} + \frac{p_z^2}{2m_z^*} .$$

6.10. Циклотронный резонанс в металлах

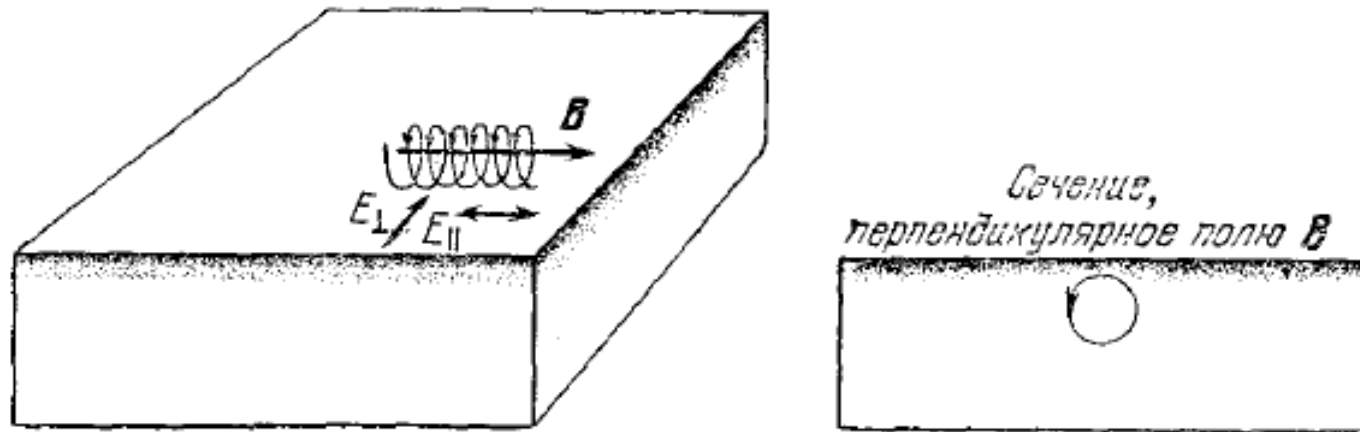


Рис. 10.24. Схема, поясняющая геометрию эффекта Азбеля — Канера (циклотронный резонанс в металле), часто используемая при описании этого явления. Радиочастотное электрическое поле E может быть перпендикулярным или параллельным направлению статического магнитного поля B ; при этом поля E и B лежат в плоскости поверхности образца. Глубина проникновения радиочастотного поля (скин-слой) показана на схеме затенением. На правом рисунке показана орбита электрона. На верхнем участке орбиты электрон при каждом обороте движется в скин-слое и подвергается действию радиочастотного электрического поля; при этом электрон либо приобретает энергию от этого поля, либо отдает свою энергию полю.

Условие резонанса: период кругового движения электронов в магнитном поле B

$$T = \frac{2\pi}{\omega_c} = 2\pi \frac{m_c}{eB},$$

где $\omega_c = \frac{eB}{m_c}$ — циклотронная частота,

m_c — циклотронная масса,

должен быть кратен периоду колебаний электрического поля, то есть

$$2\pi \frac{m_c}{eB} = n \cdot \frac{2\pi}{\omega} \quad (n = 1, 2, 3, \dots).$$

Это будет наблюдаться в магнитных полях

$B_n = \omega \frac{m_c}{en}$. Зная эти поля, можно

найти циклотронную массу $m_c = \frac{eB_n n}{\omega}$.

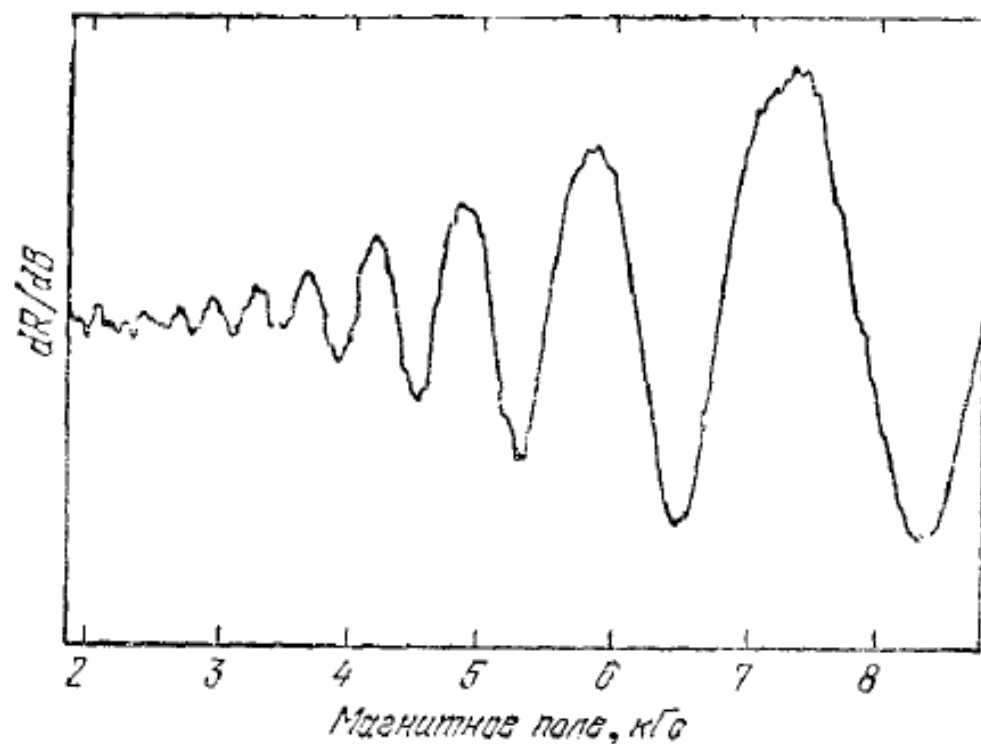


Рис. 10.27. Экспериментальная кривая циклотронного резонансного поглощения в калии при частоте переменного поля 68 ГГц. Статическое магнитное поле \mathbf{B} лежит в плоскости (110). Для всех других направлений \mathbf{B} в этой плоскости кривые имеют очень похожий вид. (Из работы Граймса и Кипа [17].)

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e[\vec{v} \vec{B}]$$

⇓
уравнение для $|\vec{k}|$

$$\frac{dk}{dt} = \frac{eB}{\hbar} v_{\perp} = \frac{eB}{\hbar^2} (\nabla \epsilon_{\vec{k}})_{\perp},$$

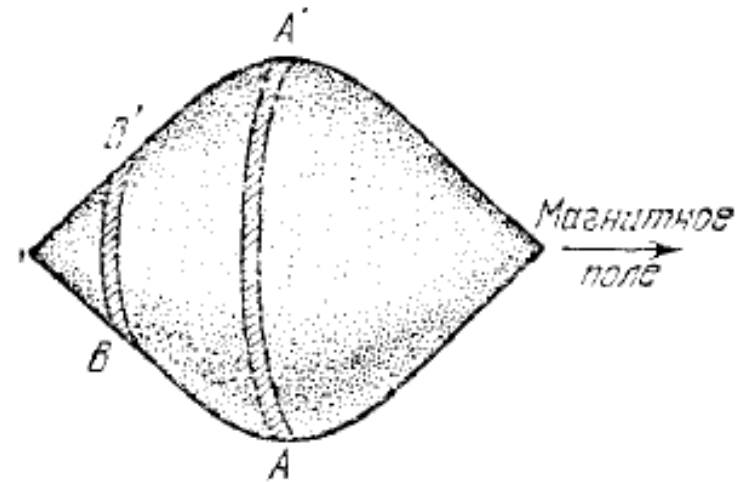
где v_{\perp} и $(\nabla \epsilon_{\vec{k}})_{\perp}$ — проекции векторов на плоскость, перпендикулярную \vec{B} . Отсюда

$$dt = \frac{\hbar^2}{eB} \frac{dk}{(\nabla \epsilon_{\vec{k}})_{\perp}}$$

$$\underline{\underline{T = \oint dt = \frac{\hbar^2}{eB} \oint \frac{dk}{(\nabla \epsilon_{\vec{k}})_{\perp}}}}$$

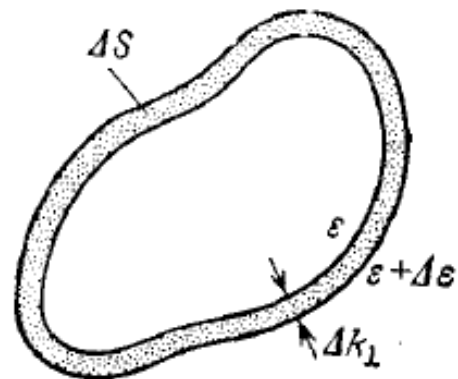
Основной вклад в циклотронный резонанс дают наиболее стабильные экстремальные орбиты.

Рис. 10.28. Пример поверхности Ферми, для которой экстремальные орбиты лежат в «пояске» AA' ; для орбит этого «пояска» циклотронный период приближенно постоянный. Другие орбиты, такие как в «пояске» BB' , дают изменение периода при смещении плоскости сечения.



Пусть ΔS есть площадь сечения между двумя орбитами с одним и тем же значением проекции k_B , но различающимися по энергии на $\Delta \mathcal{E}$.

Рис. 10.29. Орбиты в k -пространстве при постоянном значении проекции k_B . Одна орбита отвечает энергии ε , другая — энергии $\varepsilon + \Delta \varepsilon$, где $\Delta \varepsilon$ — постоянная величина. Интервал значений Δk_{\perp} для этих двух орбит может изменяться вдоль орбиты. Площадь между орбитами (заштрихованная область) равна ΔS .



$$(\nabla \mathcal{E}_{\vec{k}})_{\perp} = \frac{\Delta \mathcal{E}}{\Delta k_{\perp}} \Rightarrow \oint \frac{dk}{(\nabla \mathcal{E}_{\vec{k}})_{\perp}} = \frac{1}{\Delta \mathcal{E}} \oint (\Delta k)_{\perp} dk =$$

$$= \frac{1}{\Delta \mathcal{E}} \Delta S \text{ (заштрихованная площадь между орбитами)}$$

$$T = \frac{\hbar^2}{eV} \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}; \quad \omega_c = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi eV}{\hbar^2} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial S}$$

$$m_c \equiv \frac{eV}{\omega_c} = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}$$

6.11. Эффект де Гааза-ван Альфена

Рассмотрим осцилляции магнитного момента для двумерного металла, перпендикулярного магнитному полю с индукцией B .

$$\mathcal{E}_l = \hbar \omega_c \left(l + \frac{1}{2} \right), \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

$$\left\{ m_c = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}} \right.$$

$$\left. m_c(\mathcal{E}) = \text{const. (параболическая зона)} \right.$$

$$\Downarrow$$
$$\mathcal{E} = \frac{\hbar^2}{2\pi m_c} S_l$$

\Downarrow

$$S_l = \frac{2\pi m_c}{\hbar^2} \hbar \omega_c \left(l + \frac{1}{2} \right)$$

$$\boxed{S_l = \frac{2\pi e B}{\hbar} \left(l + \frac{1}{2} \right)}$$

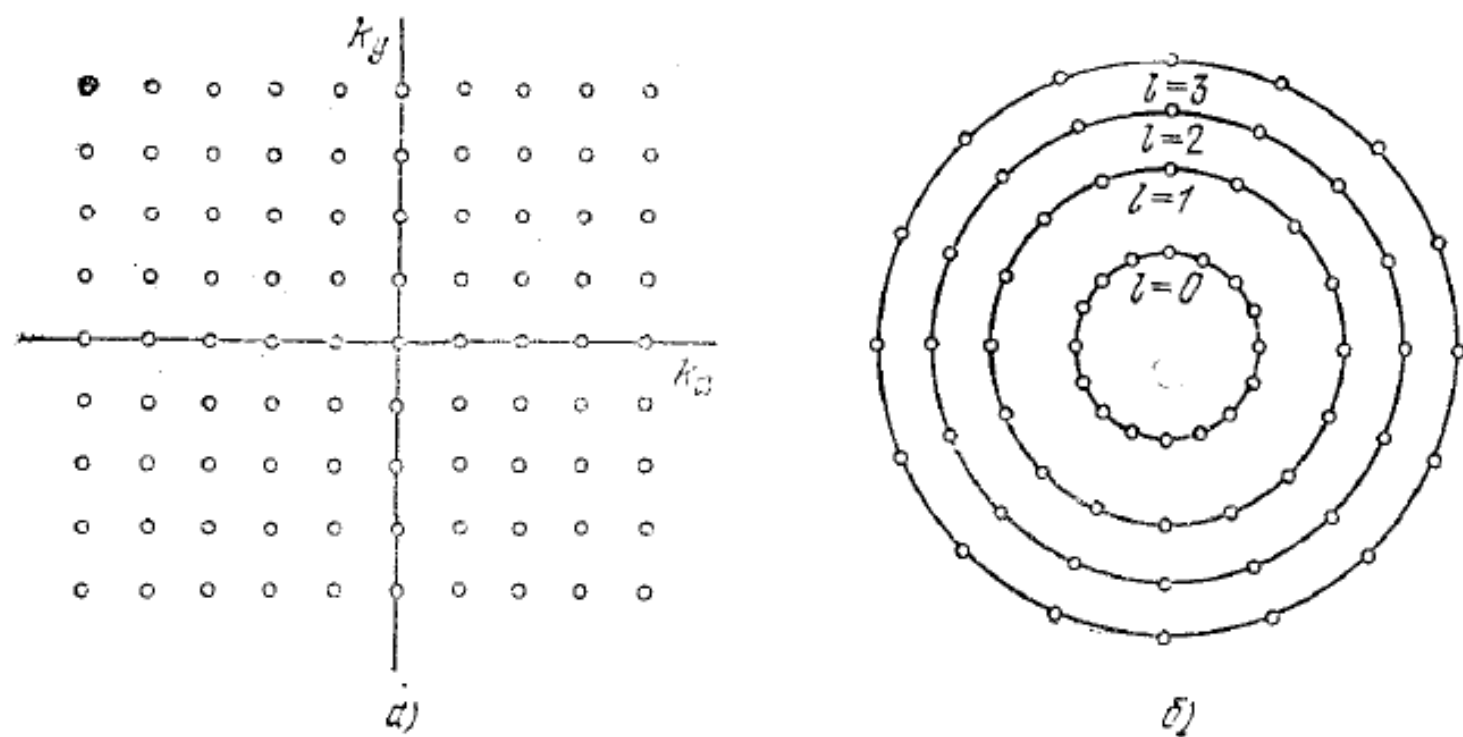


Рис. 10.31. *а)* Двумерное k -пространство; плоскость $k_x k_y$. Магнитное поле отсутствует. Точками показаны разрешенные состояния (орбитали) электронов. *б)* В достаточно сильном магнитном поле точки, представляющие состояния свободных электронов, можно изобразить в той же плоскости $k_x k_y$ расположенными на окружностях. Каждая следующая окружность соответствует возрастанию на единицу квантового числа l

Для квадратного образца $L \times L$ на одно элементарное состояние приходится площадь $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$ в \vec{k} -пространстве. Площадь между орбитами в магнитном поле $\Delta S_{\ell} = \frac{2\pi e B}{h}$. Отсюда на одну орбиту с номером ℓ приходится число состояний $\left(\frac{L}{2\pi}\right)^2 \cdot \frac{2\pi e B}{h} = \xi B$ — кратность вырождения уровней, которая оказалась одинаковой для всех ℓ .

l орбит могут в сумме содержать до $N = \xi B l$ электронов. Поскольку число N фиксировано, то это условие дает резонансные поля

$$B_l^{-1} = \xi l / N,$$

при которых l уровней полностью заполнены, а $(l + 1)$ -й полностью пуст. В этих полях наблюдаются локальные минимумы энергии \mathcal{E} системы электронов.

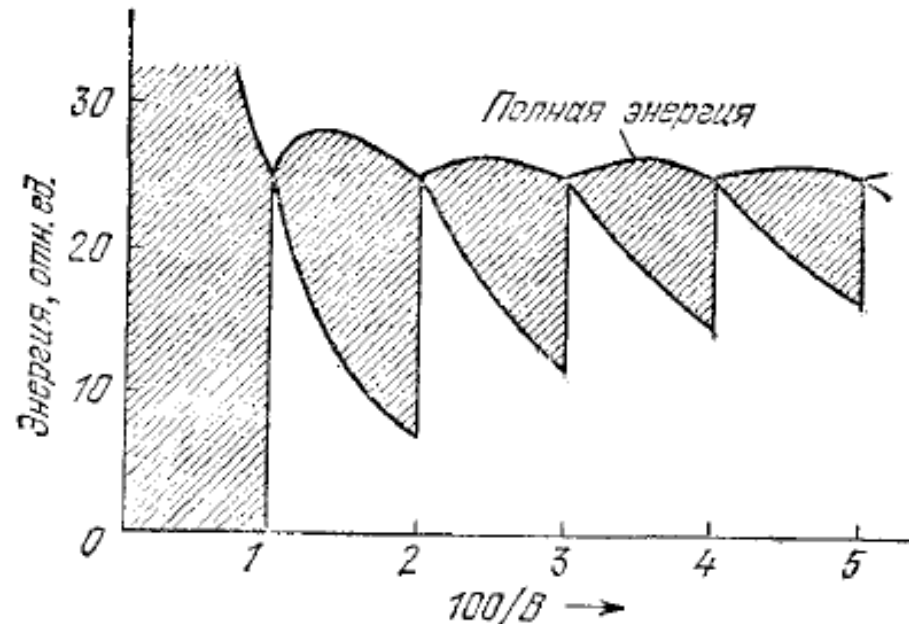


Рис. 10.33. Верхняя кривая — график зависимости полной энергии электронов

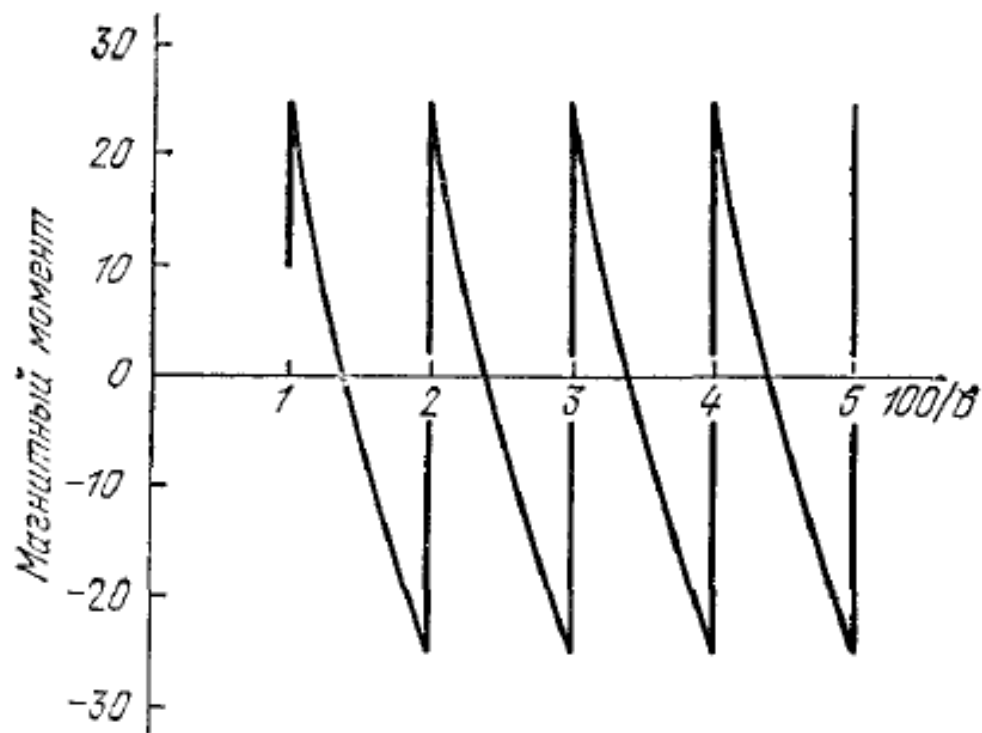


Рис. 10.34. Зависимость магнитного момента от $1/B$ при абсолютном нуле.

В трехмерном случае опять основную роль играют экстремальные сечения поверхности Ферми S . Период осцилляций

$$\underline{\underline{\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{hS}}}$$

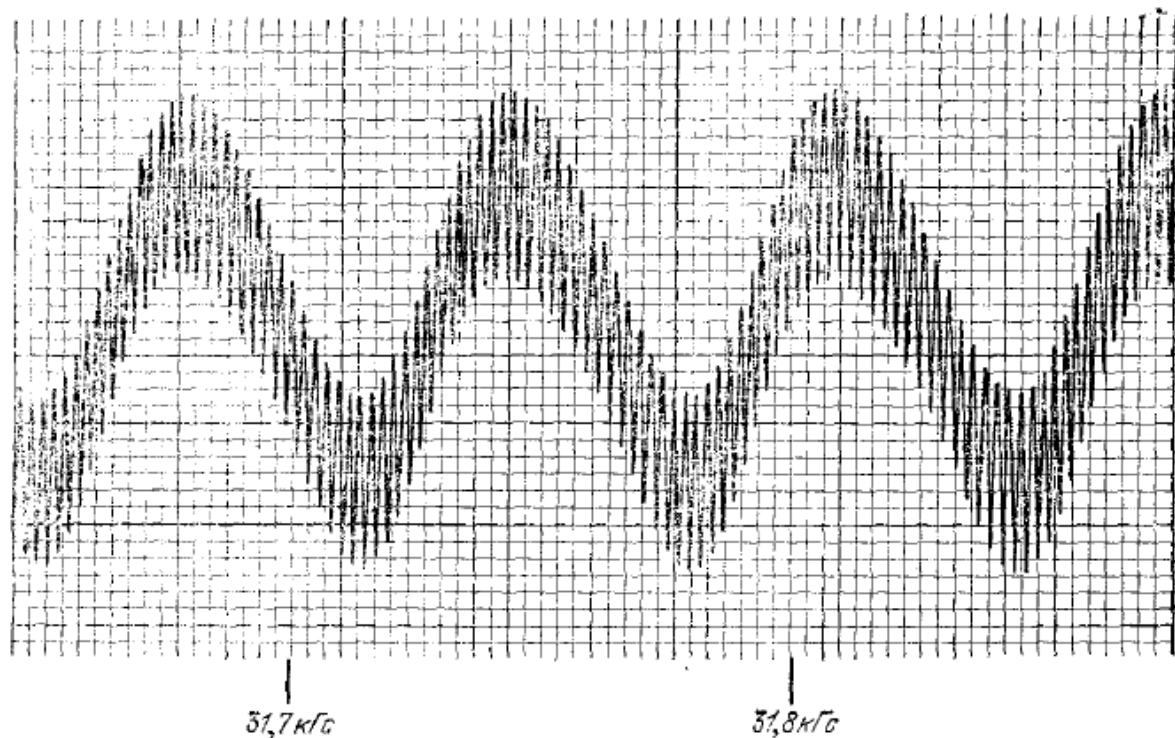
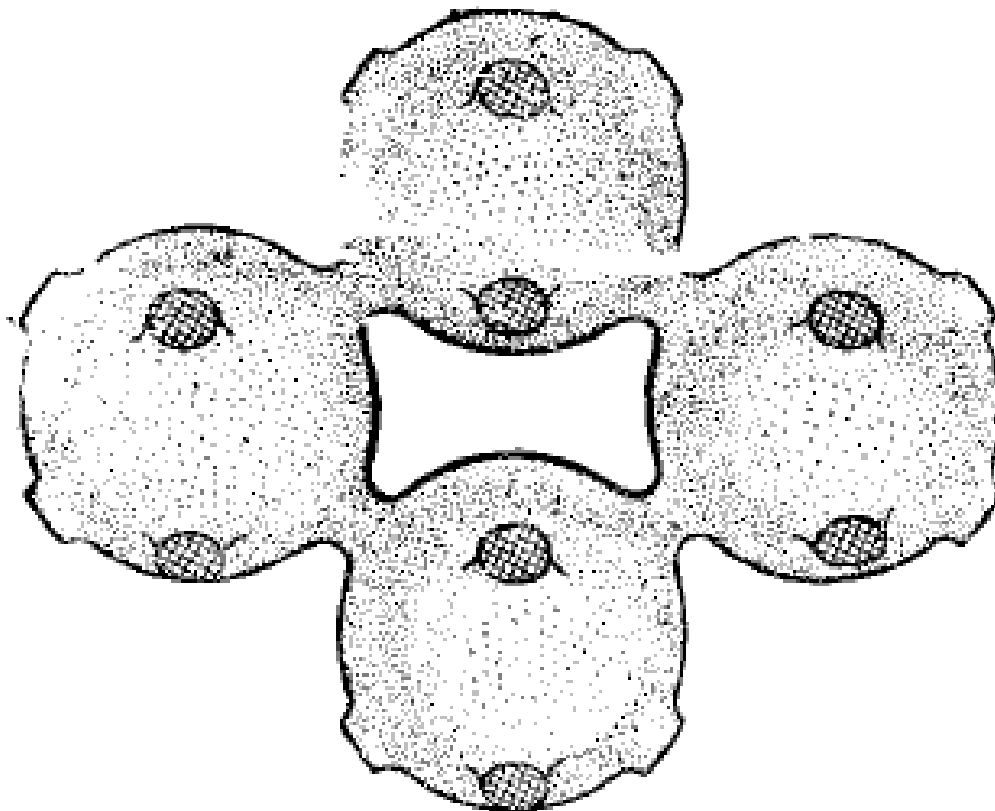


Рис. 10.37. Эффект де Хааза — ван Альфена в золоте при магнитном поле $B \parallel [111]$. Кривая показывает осцилляции, обусловленные движением по орбитам максимального сечения (через центр «шара»), — тонкая структура с малым периодом. На эту картину накладываются осцилляции с большим периодом, обусловленные движением по орбитам вокруг сечения «шейки» перемычки. Эти орбиты обозначены на рис. 10.26 буквами B и N соответственно. (I. M. Templeton.)



Участок поверхности Ферми с орбитой типа «собачья кость».



VII. Свойства полупроводников

(Киттель – гл. 11)

- 7.1. Общие представления**
- 7.2. Собственная проводимость**
- 7.3. Примесная проводимость**
- 7.4. Особенности эффекта Холла в полупроводниках**
- 7.5. Циклотронный резонанс в германии и кремнии**
- 7.6. *p-n* переход**
- 7.7. Поляроны**
- 7.8. Сильно легированные и аморфные полупроводники**

7.1. Общие представления

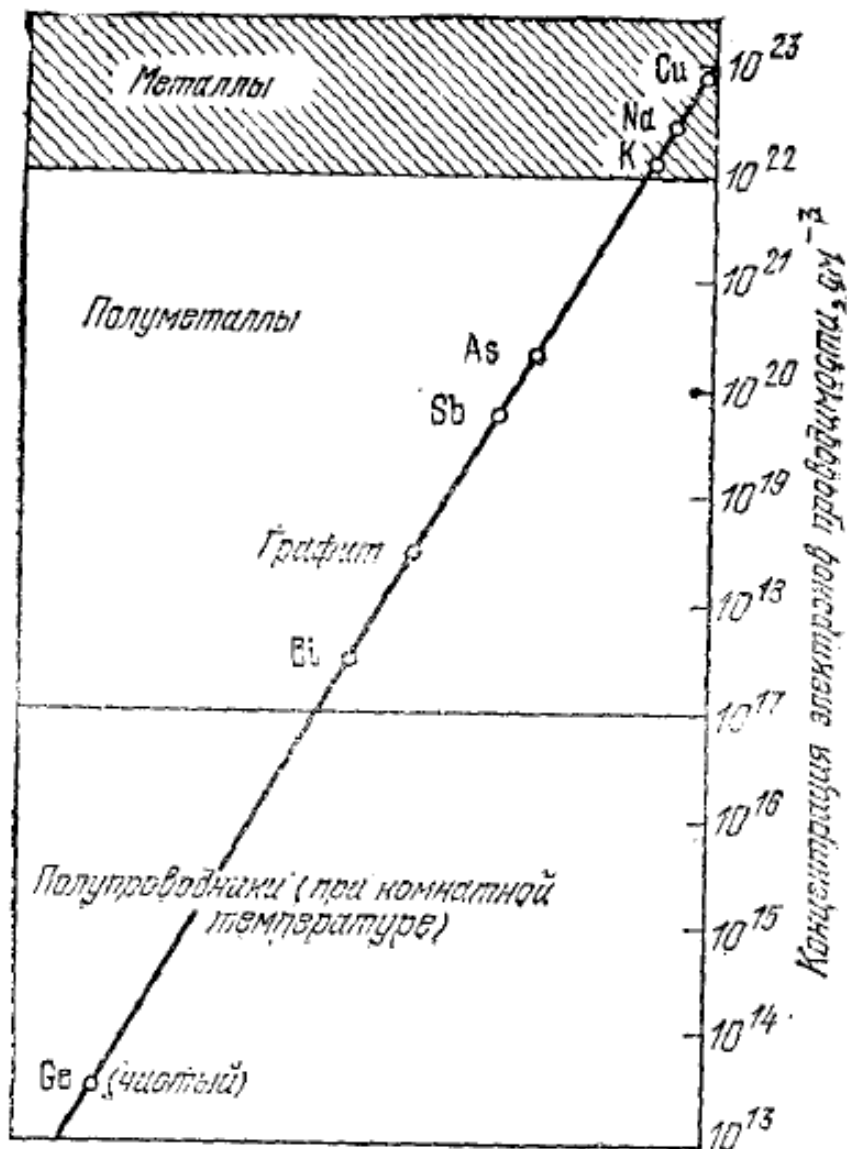


Рис. 11.1. Концентрации носителей тока (электронов) в металлах, полуметаллах и полупроводниках. Область, отнесенная к полупроводникам, может расширяться в сторону больших концентраций носителей, если будет повышаться концентрация примесных атомов. (Горизонтальная ось введена здесь для наглядности графика и не имеет какого-либо смысла.)

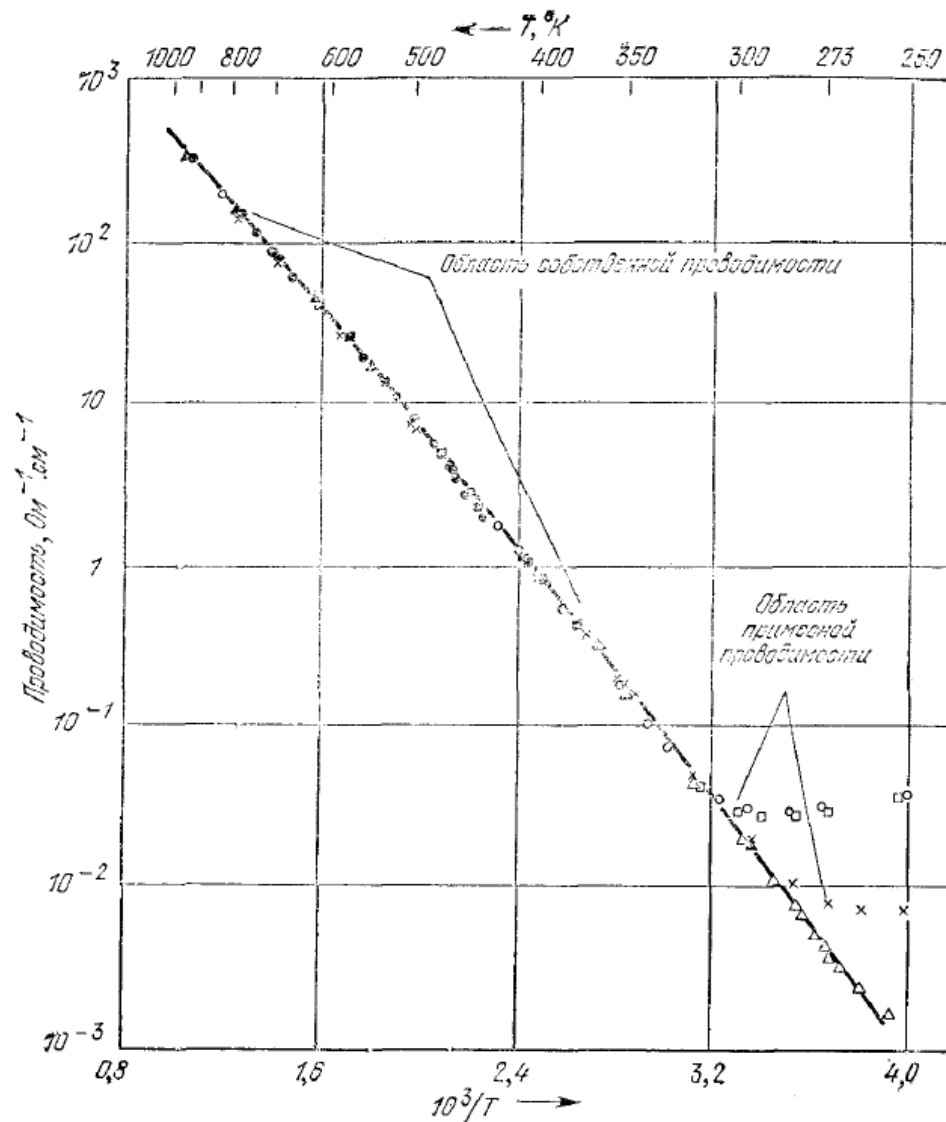


Рис. 14.5. Температурная зависимость логарифма проводимости германия при различных концентрациях трехвалентных и пентавалентных примесей [2]. Тем-

Собственная проводимость определяется, прежде всего, шириной запрещенной зоны E_g : $\sigma \propto \exp[-E_g/(2k_B T)]$.

Типы полупроводников



Элементарные:

Se	1,89 эВ
Si	1,10 эВ
Ge	0,65 эВ

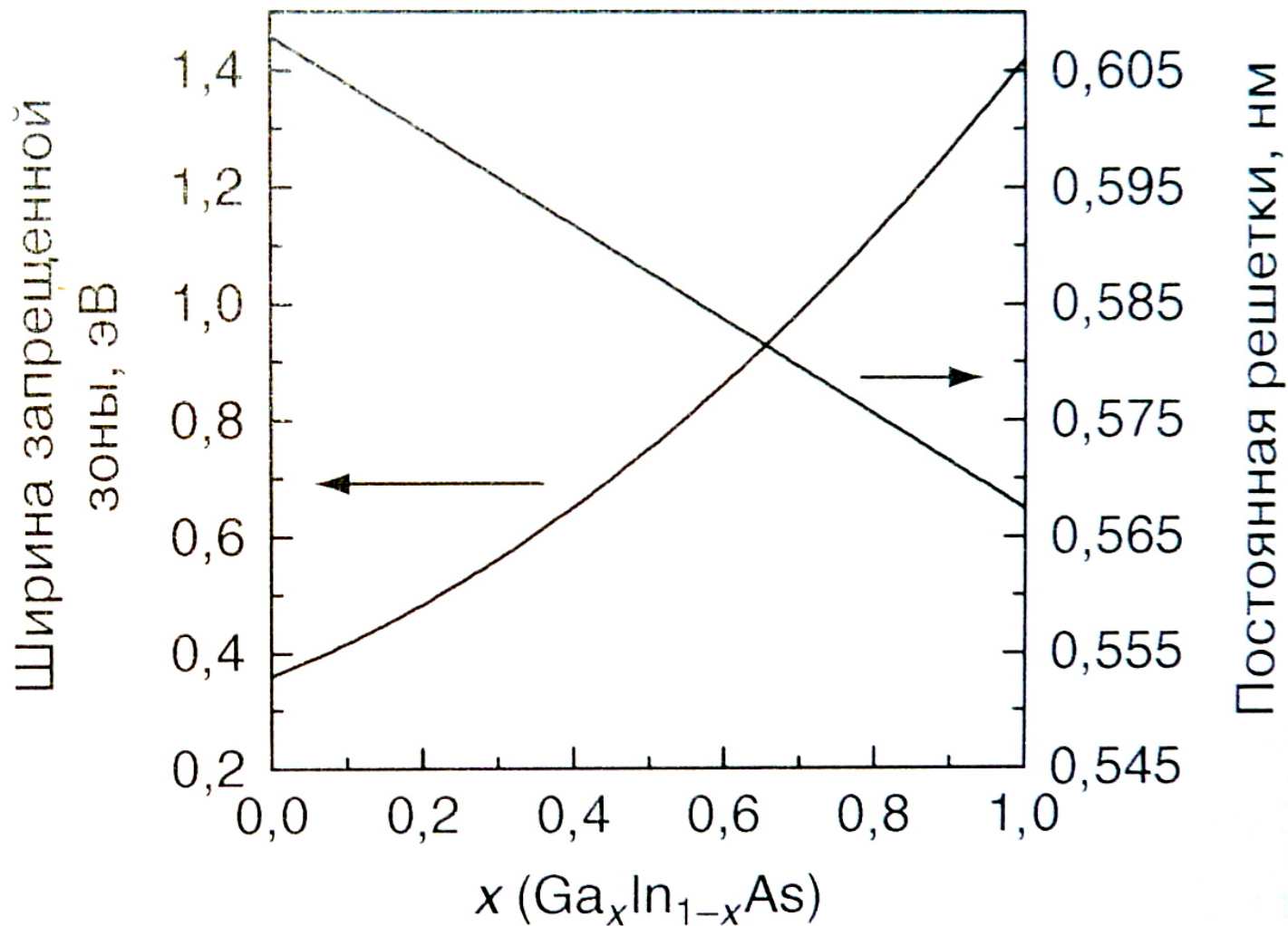
A^{III}B^V:

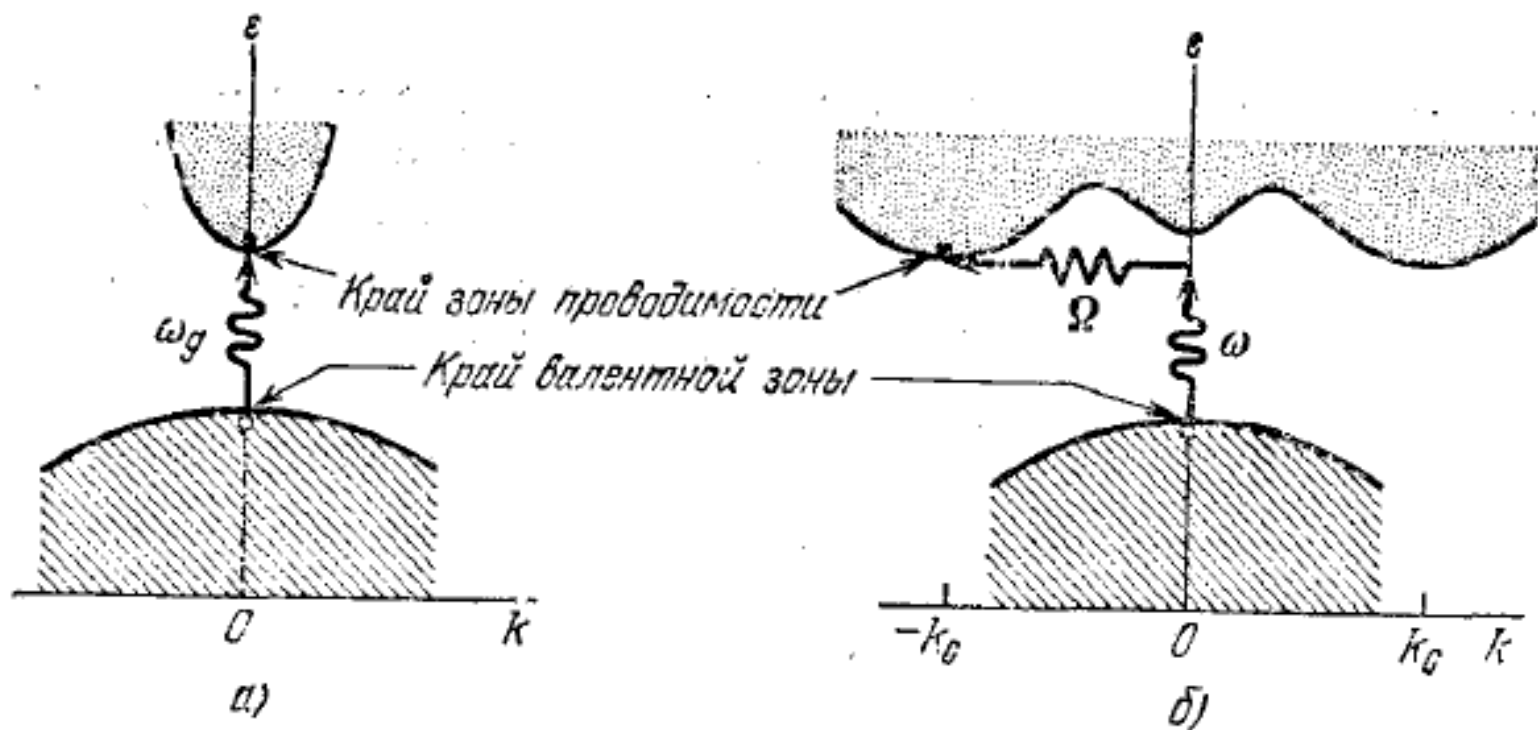
GaN	3,4 эВ
GaP	2,24 эВ
AlSb	1,60 эВ
GaAs	1,35 эВ
InP	1,26 эВ
GaSb	0,67 эВ
InAs	0,35 эВ
InSb	0,17 эВ



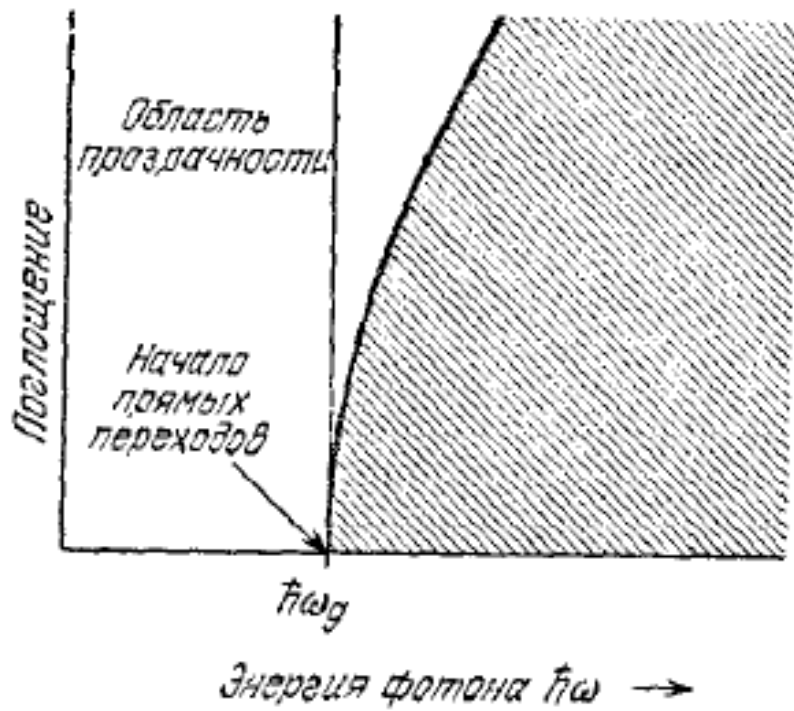
Узкозонные

Типы полупроводников

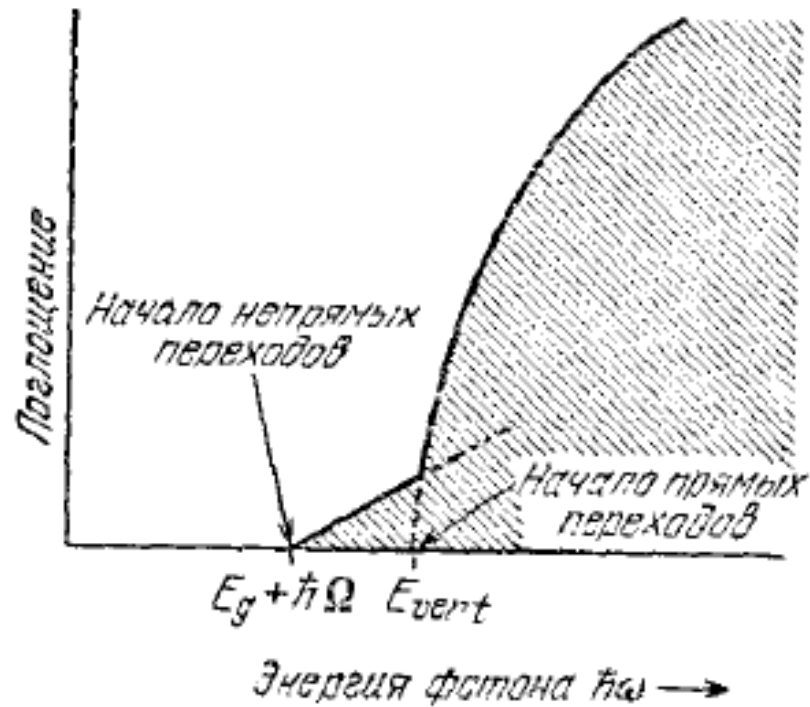




Прямые (а) и непрямые (б) оптические переходы



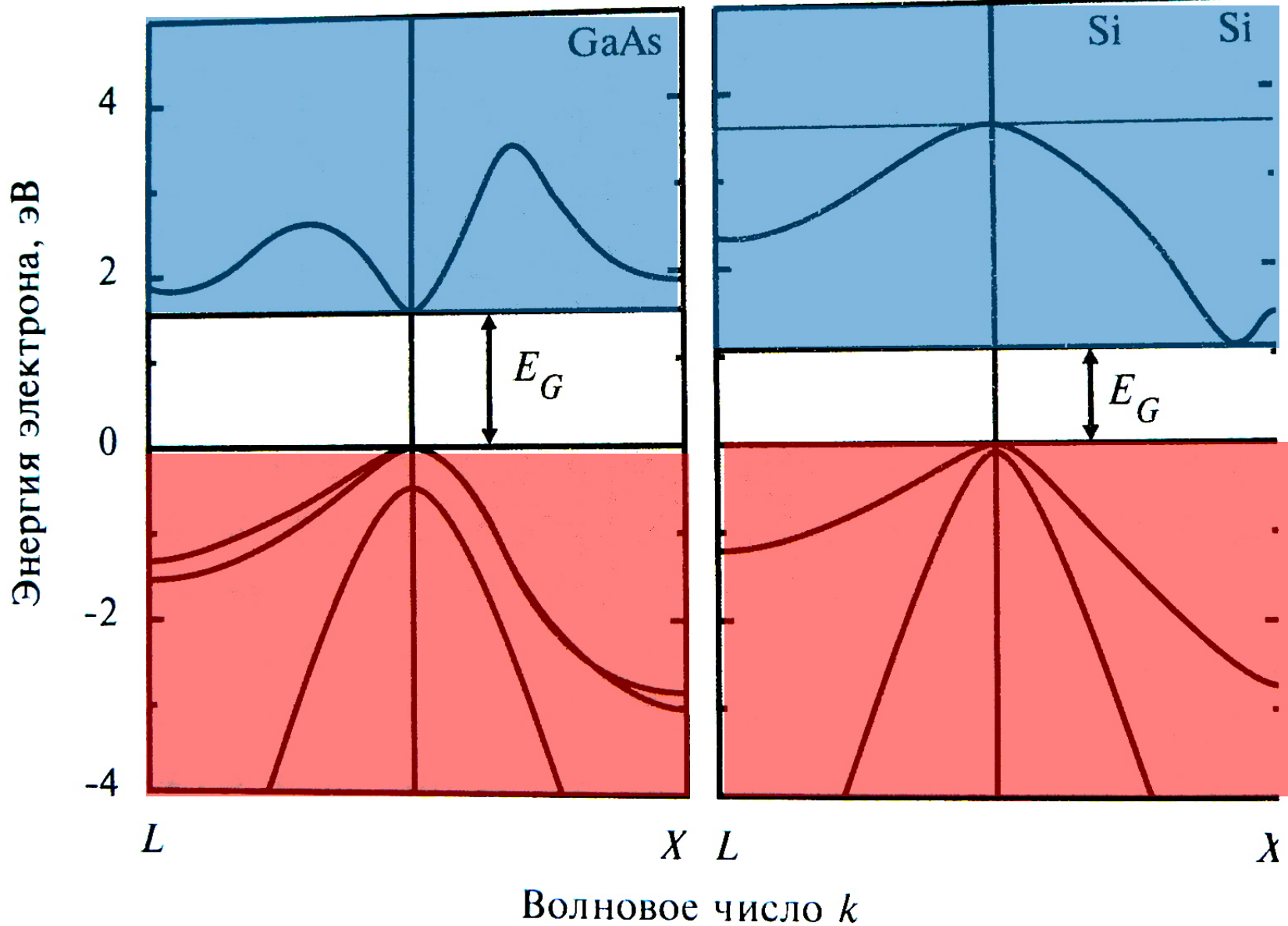
а)



б)

Спектры поглощения для прямозонных (а) и непрямозонных (б) полупроводников

Типы полупроводников



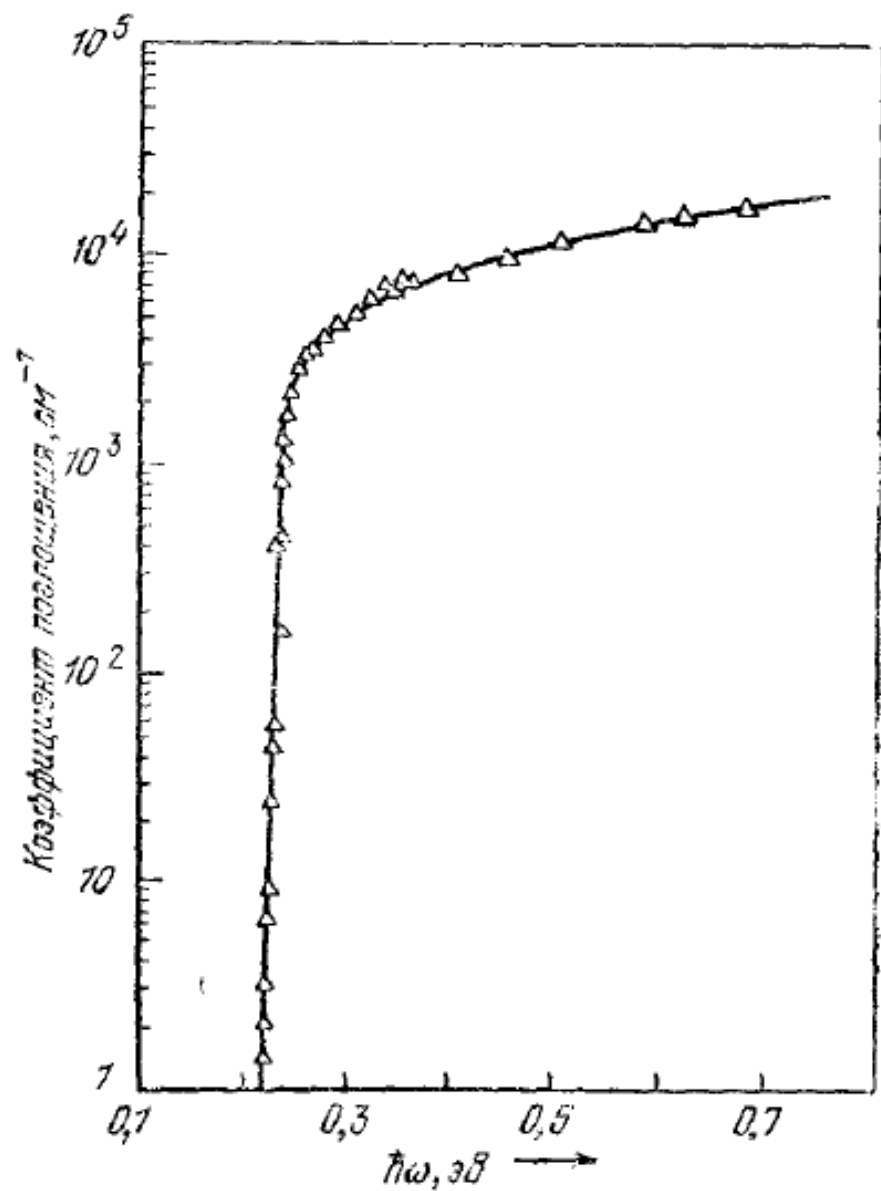
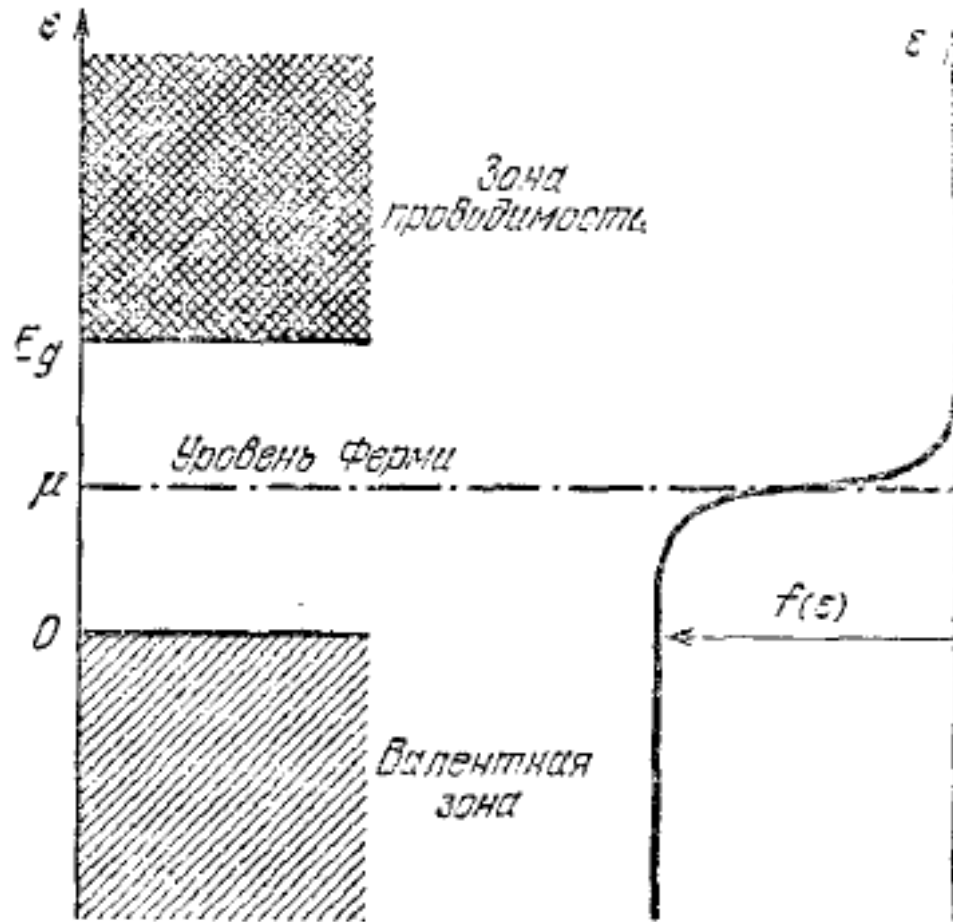


Рис. 11.8. Оптическое поглощение в чистом антимониде индия (InSb). Здесь переходы прямые, так как края зоны проводимости и валентной зоны отвечают центру зоны Бриллюэна при $k = 0$. (G. W. Gobeli, H. Y. Fan.)

7.2. Собственная проводимость



Энергетическая схема полупроводника (слева) и функция распределения Ферми (справа)

Будем отсчитывать энергию от потолка валентной зоны и рассмотрим случай, когда расстояние от химпотенциала μ до обеих зон много больше $k_B T$ (область собственной проводимости при невысоких температурах). Тогда для параболических зон

$$\begin{cases} \varepsilon_e(k) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} & \text{(зона проводимости)} \\ \varepsilon_h(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} & \text{(валентная зона)} \end{cases}$$

$$f_e(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1} \approx e^{-\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T}}$$

$$f_h(\varepsilon) = 1 - \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1} = \frac{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}}}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1} \approx e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}}$$

Вспомним, как рассчитывается плотность состояний:

$$D_e(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon - E_g}$$

$$D_h(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{-\varepsilon}$$

$$\text{Итого } n \equiv \frac{N}{V} = \frac{1}{V} \int_{E_g}^{\infty} f_e(\varepsilon) D_e(\varepsilon) d\varepsilon =$$

$$= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu}{k_B T}} \int_{E_g}^{\infty} \sqrt{\varepsilon - E_g} e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} d\varepsilon =$$

$$= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu - E_g}{k_B T}} (k_B T)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{\varepsilon - E_g}{k_B T}} e^{-\frac{\varepsilon - E_g}{k_B T}} d\left(\frac{\varepsilon - E_g}{k_B T}\right)$$

$$\int_0^{\infty} \sqrt{x} e^{-x} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

⇓

$$n = 2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu - E_g}{k_B T}} = N_e f_e(E_g), \quad (1)$$

где $N_e = 2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}$ — эффе́ктивная концентрация состояний в зоне проводимости.

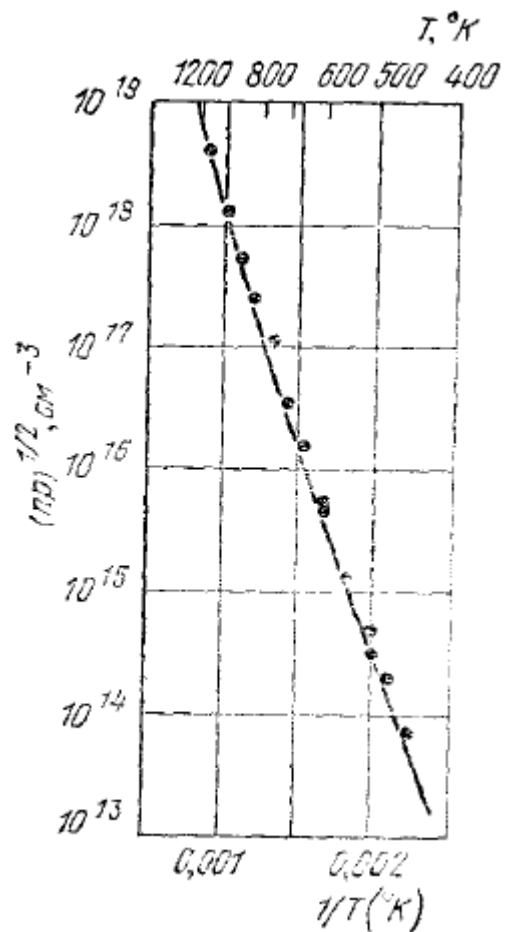
Аналогично $p = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^0 f_h(\varepsilon) D_h(\varepsilon) d\varepsilon$,
концентрация дырок

$$p = 2 \left(\frac{m_h^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\mu}{k_B T}} = N_h f_h(0), \quad (2)$$

где $N_h = 2 \left(\frac{m_h^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}$ — эффе́ктивная конц. состояний в валентной зоне.

$$np = N_e e^{-\frac{\mu - E_g}{k_B T}} N_h e^{-\frac{\mu}{k_B T}} = \underline{N_e N_h e^{-\frac{E_g}{k_B T}}}, \text{ или}$$

$$np = 4 \left(\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^3 (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_g}{k_B T}} \text{ — т.н. "закон действующих масс".}$$



Зависимость $pr(1/T)$ для кремния в области собственной проводимости

В случае собственной проводимости

$$n_i = p_i = \sqrt{K_e K_h} e^{-\frac{E_g}{k_B T}} = 2 \left(\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}$$

Выясним теперь, где находится химпотенциал.

Для этого разделим почленно равенства (2) на (1) с учетом $n = p$:

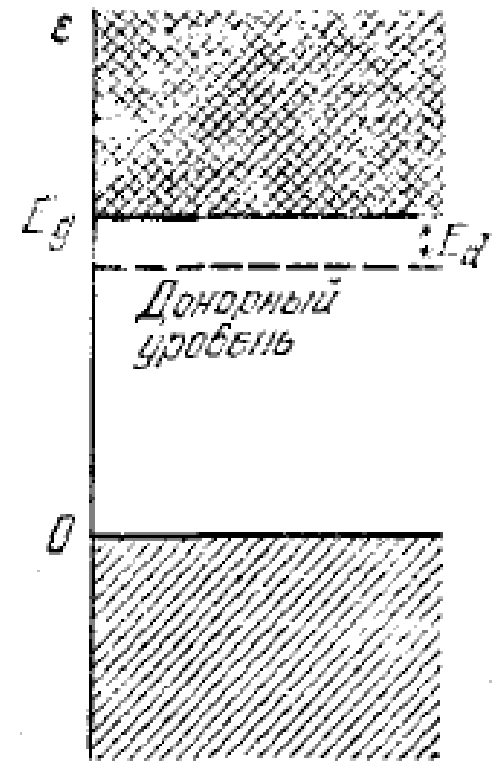
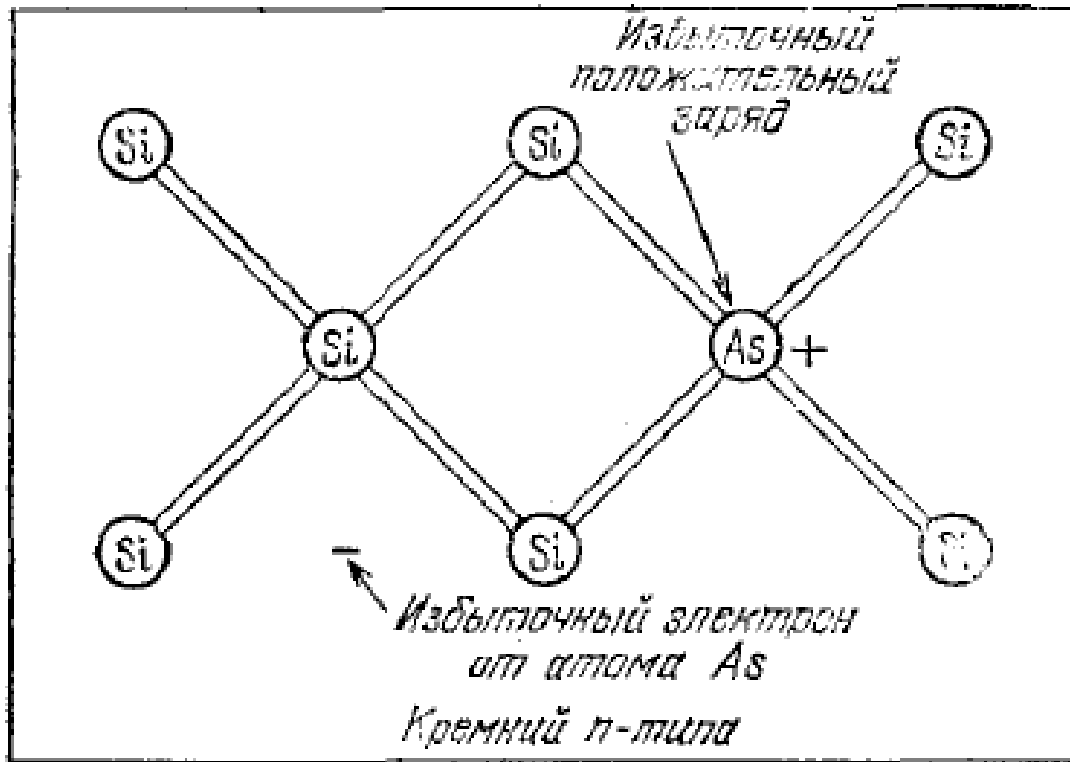
$$1 = \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{E_g}{k_B T}} e^{-\frac{2\mu}{k_B T}}$$

$$e^{\frac{2\mu}{k_B T}} = \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{E_g}{k_B T}}$$

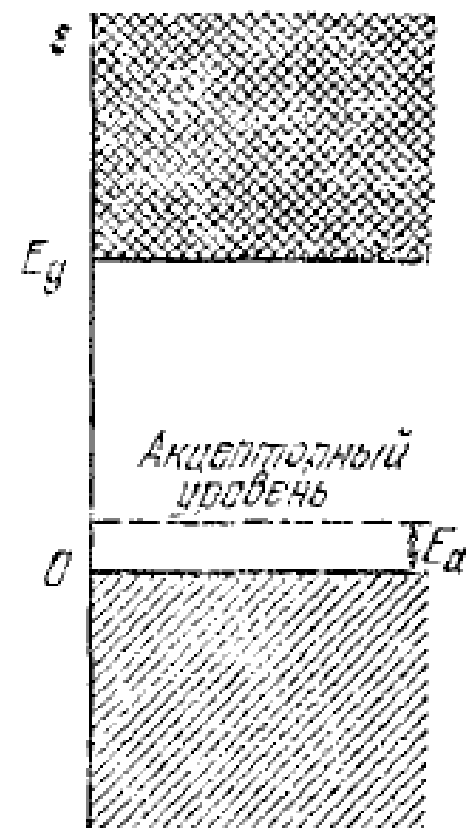
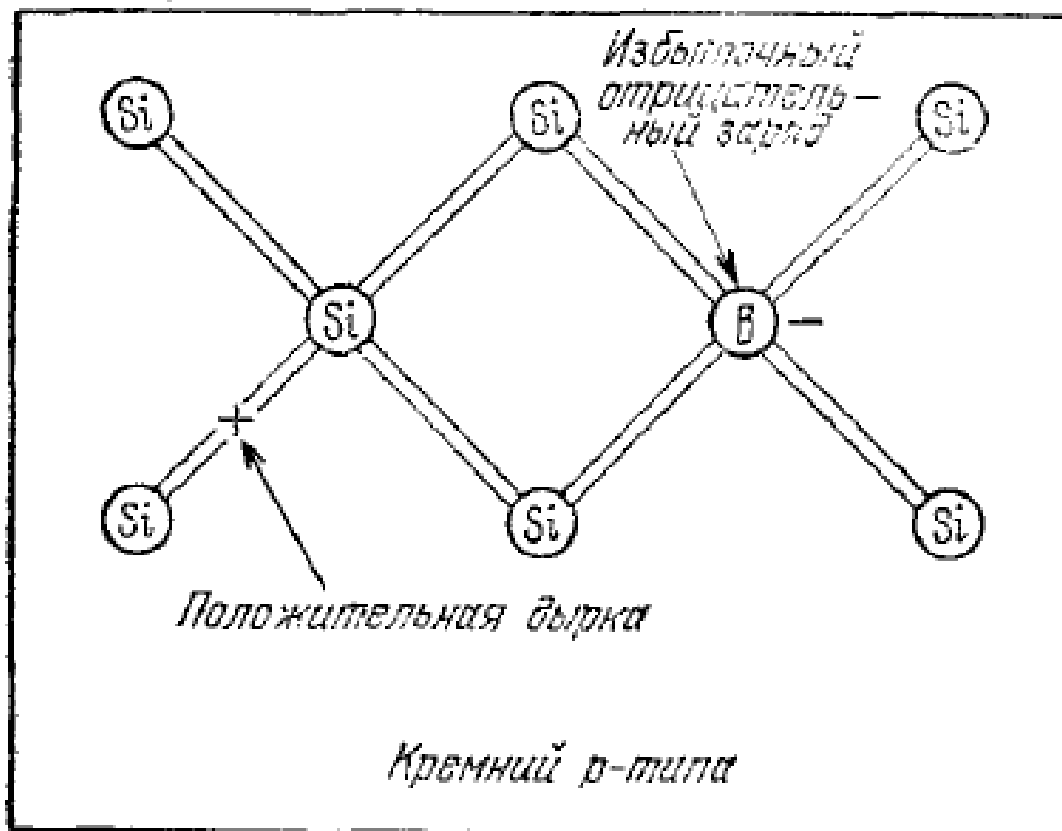
$$\mu = \frac{E_g}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \frac{m_h^*}{m_e^*}$$

$\mu(T \rightarrow 0) \rightarrow \frac{E_g}{2}$; если $m_h^* = m_e^*$, то $\mu = \frac{E_g}{2}$ при любой температуре, при которой имеет место собственная проводимость.
Проводимость $\sigma = \mu_e e n + \mu_h e p \approx (\mu_e + \mu_h) e n_i \exp^{-\frac{E_g}{2k_B T}}$,
где подвижности $\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e^*}$ и $\mu_h = \frac{e\tau_h}{m_h^*}$.

7.3. Примесная проводимость



Возникновение донорного уровня мышьяка в кремнии



Возникновение акцепторного уровня бора в кремнии

Энергии связи электронов (дырок) на донорах (акцепторах) можно оценить в рамках водородоподобной модели для кулоновского потенциала

$$\varphi(r) = \pm \frac{e}{\epsilon_0 \epsilon_d r} :$$

$$E_d = \frac{e^4 m_e^*}{2(4\pi \epsilon_0 \epsilon_d \hbar)^2} \quad (\text{для акцепторов аналогично}).$$

Радиус водородоподобной орбиты

$$a_d = \frac{4\pi \epsilon_0 \epsilon_d \hbar^2}{m_e^* e^2} = \epsilon_d \frac{m}{m_e^*} a_0 \approx 30 \text{ \AA} \quad \text{для кремния}$$

(a_0 - Борковский радиус).

Могут существовать также и глубокие уровни.

**Энергии ионизации доноров E_d (в эВ)
в германии и кремнии**

Донорами служат примесные атомы
пятивалентных элементов.

	P	As	Sb
Si	0,045	0,049	0,039
Ge	0,0120	0,0127	0,0096

Энергии ионизации акцепторов E_a (в эВ) в германии и кремнии

Акцепторами служат примесные атомы трехвалентных элементов.

	B	Al	Ga	In
Si	0,045	0,057	0,065	0,16
Ge	0,0104	0,0102	0,0108	0,0112

В легированном докореми полупроводнике при низких температурах ($k_B T \ll E_d$) вместо

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \text{ будет } \boxed{n \approx \sqrt{N_c N_d} e^{-\frac{E_d}{2k_B T}}},$$

где N_d - концентрация доноров. При $k_B T \gg E_d$ будем иметь $\underline{n \approx N_d}$. Проводимость $\boxed{\sigma = \mu_e e n}$.

$$\sigma \propto e^{-\frac{E_d}{2k_B T}} \text{ при } k_B T \ll E_d.$$

При легировании акцепторами

$$\boxed{p \approx \sqrt{N_v N_a} e^{-\frac{E_a}{2k_B T}}} \text{ при } k_B T \ll E_a,$$

$$\boxed{p \approx N_a} \text{ при } k_B T \gg E_a \text{ (} N_a \text{ - конс. акцепторов),}$$

$$\boxed{\sigma = \mu_h e p},$$

$$\sigma \propto e^{-\frac{E_a}{2k_B T}} \text{ при } k_B T \ll E_a.$$

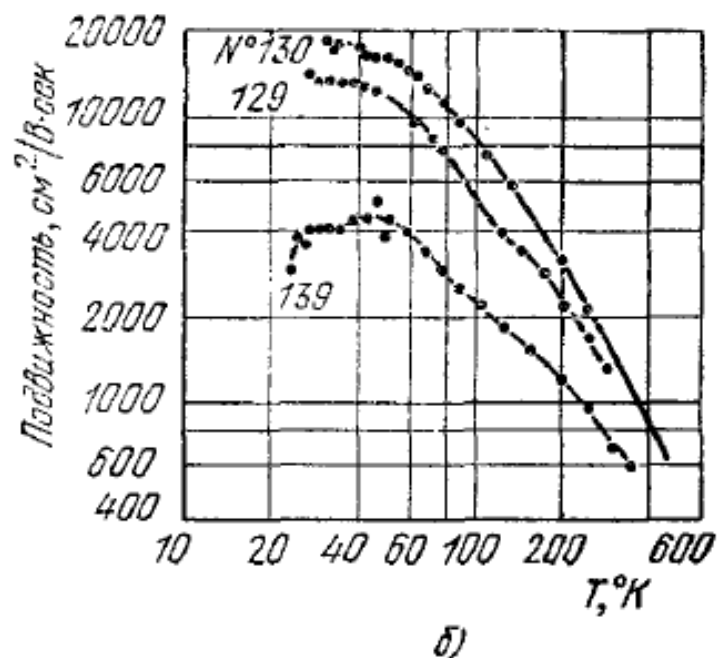
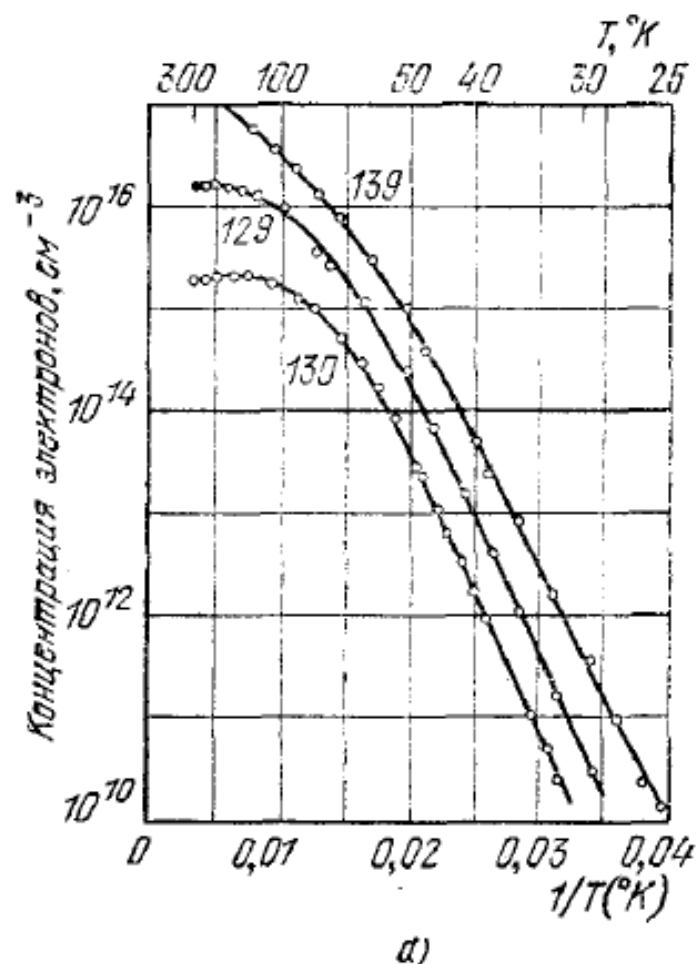
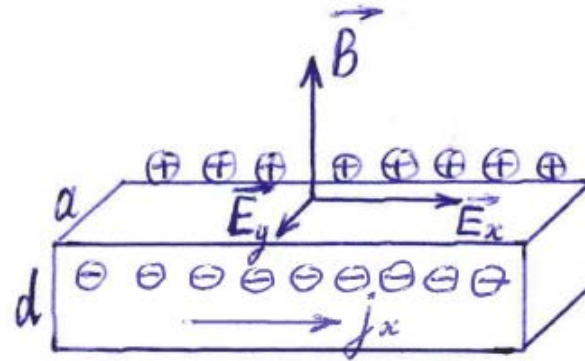


Рис. 11.14. Температурная зависимость концентрации электронов — носителей тока (а) и холловской подвижности (б) для трех образцов кремния с примесью мышьяка. (По Морину и Мейта.)

7.4. Особенности эффекта Холла в полупроводниках



Коэффициент Холла $R_H = \frac{E_y}{j_x B}$, где $E_y = \frac{U_H}{d}$.

В сильных магнитных полях, когда $\omega_c \tau \gg 1$, где $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$ — циклотронная частота,

при n-типе проводимости $R_H = -\frac{1}{en}$ (как у металлов), а при p-типе — $R_H = +\frac{1}{ep}$.

В слабых полях ($\omega_c \tau \ll 1$)

$R_H = -\frac{A}{en}$ для n-типа и $R_H = \frac{A}{ep}$ — для p-типа,

где $A = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2}$ — холл-фактор. В металлах при

$k_B T \ll \epsilon_F$ $\tau(\epsilon) = \tau(\epsilon_F) = \text{const.}$, и $A = 1$.

$$\text{В полупроводниках } \langle \tau \rangle = \int_{E_g}^{\infty} \tau(\varepsilon) f(\varepsilon) \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon,$$

$$\langle \tau^2 \rangle = \int_{E_g} \tau^2(\varepsilon) f(\varepsilon) \mathcal{D}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad \langle \tau^2 \rangle \neq \langle \tau \rangle^2 \text{ и}$$

холл-фактор A определяется зависимостью $\tau(\varepsilon)$.

Обычно считается, что $\tau(\varepsilon) = \tau_0 \varepsilon^p$. Возможен вариант, когда длина свободного пробега $l(\varepsilon) = \text{const.}$, тогда время свободного пробега $\tau = \frac{l}{v} = \frac{l}{\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m^*}}} \propto \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}$, то есть $p = \frac{1}{2}$. В этом случае $A = \frac{3\sqrt{2}}{8} \approx 1,18$. Так получается при высоких температурах для рассеяния на фоновых. При низких температурах, когда преобладает рассеяние на заряженных примесях, $l \propto \varepsilon^2$, $\tau \propto \varepsilon^{3/2}$, $p = \frac{3}{2}$ и $A \approx 1,93$.

Величина $n_H \equiv \frac{1}{e|R_H|}$ называется холловской концентрацией, а величина $\mu_H = \frac{b}{en_H} = |R_H|b$ — холловской подвижностью.

7.5. Циклотронный резонанс в Ge и Si

Циклотронный резонанс, заключающийся в резком увеличении поглощения СВЧ-лучности, позволяет определить компоненты тензора

$$\frac{1}{m_{\mu\nu}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_\mu \partial k_\nu}.$$

Он наблюдается при $\omega = \omega_c = \frac{eB}{m_c^*}$ при условии,

что $\omega_c \tau \geq 1$. Задача - найти m_c^* .

Удкая зоны проводимости Si или Ge

$$\varepsilon(k) = \hbar^2 \left(\frac{k_x^2 + k_y^2}{2m_t^*} + \frac{k_z^2}{2m_l^*} \right),$$

ось z параллельна длинной оси сфероида,
 m_t^* - поперечная масса, m_l^* - продольная масса.

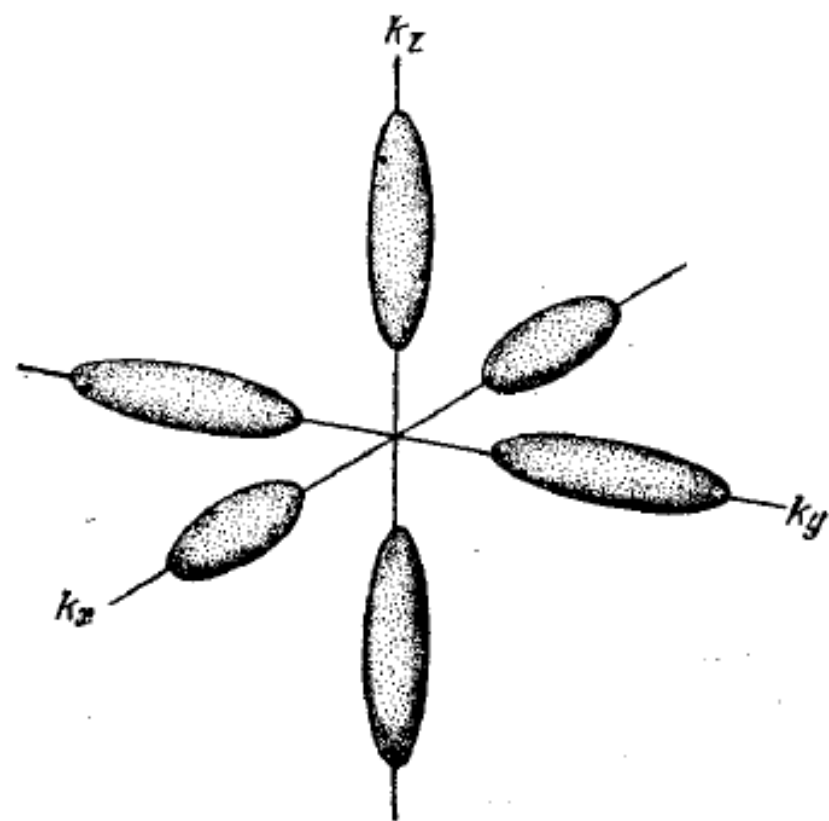


Рис. 11.19. Эллипсоиды постоянной энергии для электронов в кремнии ($m_l/m_t = 5$).

$$\begin{cases} v_x = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial k_x} = \frac{\hbar k_x}{m_t^*} \\ v_y = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial k_y} = \frac{\hbar k_y}{m_t^*} \\ v_z = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial k_z} = \frac{\hbar k_z}{m_e^*} \end{cases}$$

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e[\vec{v} \times \vec{B}] \quad (\text{анна Лоренца})$$

↓ ну $\vec{B} \parallel \text{ось } z$

$$\hbar \frac{dk_x}{dt} = 0; \quad \hbar \frac{dk_y}{dt} = -eBv_z = -\hbar \frac{eB}{m_e^*} k_z, \quad \text{анна}$$

$$\frac{dk_y}{dt} = -\omega_c k_z, \quad \text{где } \omega_c = \frac{eB}{m_e^*}.$$

$$\hbar \frac{dk_z}{dt} = eBv_y = \hbar \frac{eB}{m_t^*} k_y, \quad \text{анна}$$

$$\frac{dk_z}{dt} = \omega_t k_y, \quad \text{где } \omega_t = \frac{eB}{m_t^*}$$

$$\frac{d^2 k_y}{dt^2} = -\omega_c \frac{dk_z}{dt} = -\omega_c \omega_t k_y$$

$$\frac{d^2 k_y}{dt^2} + \omega_c \omega_t k_y = 0$$

↓

$$\boxed{\omega_c = \sqrt{\omega_e \omega_t} = \frac{eB}{\sqrt{m_e^* m_t^*}}}, \quad m_c^* = \sqrt{m_e^* m_t^*}.$$

Тип \vec{B} лежит в плоскости Z :

$$\begin{cases} \frac{dk_x}{dt} = -\omega_t k_y \\ \frac{dk_y}{dt} = \omega_t k_x \end{cases}$$

↓

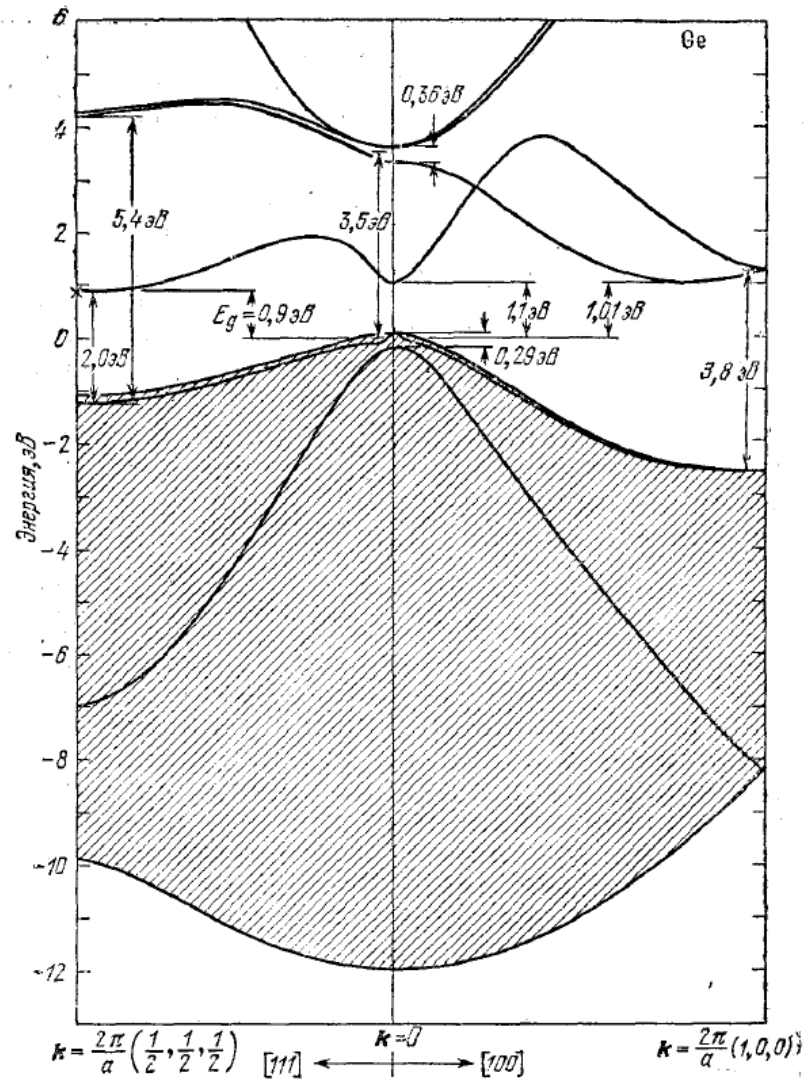
$$\frac{d^2 k_x}{dt^2} + \omega_t^2 k_x = 0$$

↓

$$\boxed{\omega_c = \omega_t = \frac{eB}{m_t^*}}$$

Если поле \vec{B} направлено под углом θ к продольной оси цилиндра, то

$$\left(\frac{1}{m_c^*}\right)^2 = \frac{\cos^2 \theta}{m_t^{*2}} + \frac{\sin^2 \theta}{m_t^* m_e^*}.$$



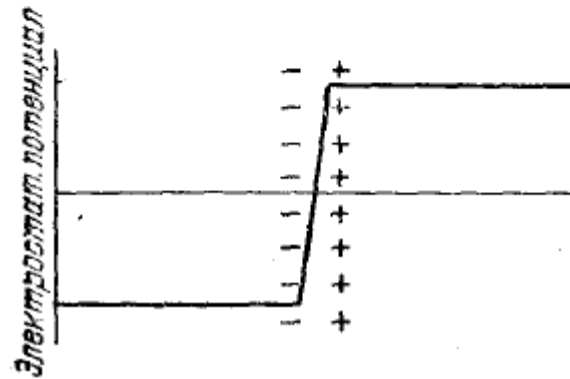
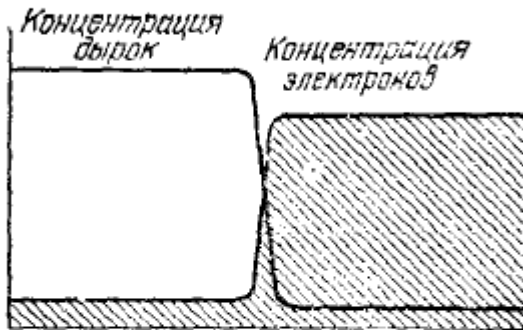
Структура энергетических зон германия

В кремнии $m_e^* = 0,98 m_e$, $m_t^* = 0,19 m_e$.
 Зоны тяжелых и легких дырок гедрированы \rightarrow
 недиагональные компоненты тензора m_{ij}^* . Очевь
 приблизительно массы дырок в кремнии $\sim 0,16 m_e$ и $0,5 m_e$

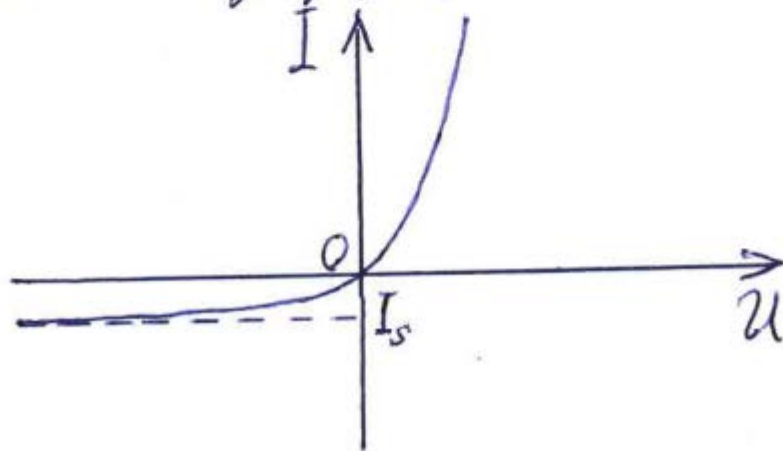
Эффективные массы электронов и дырок

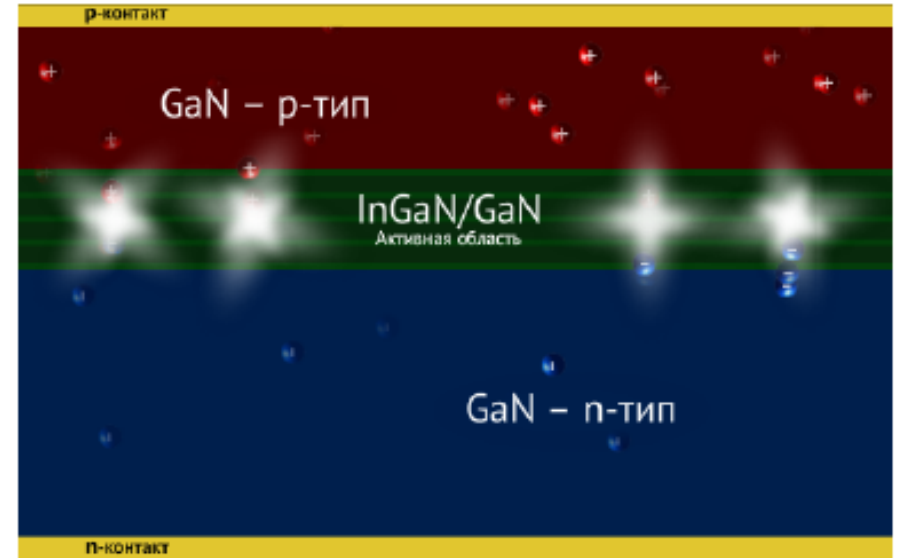
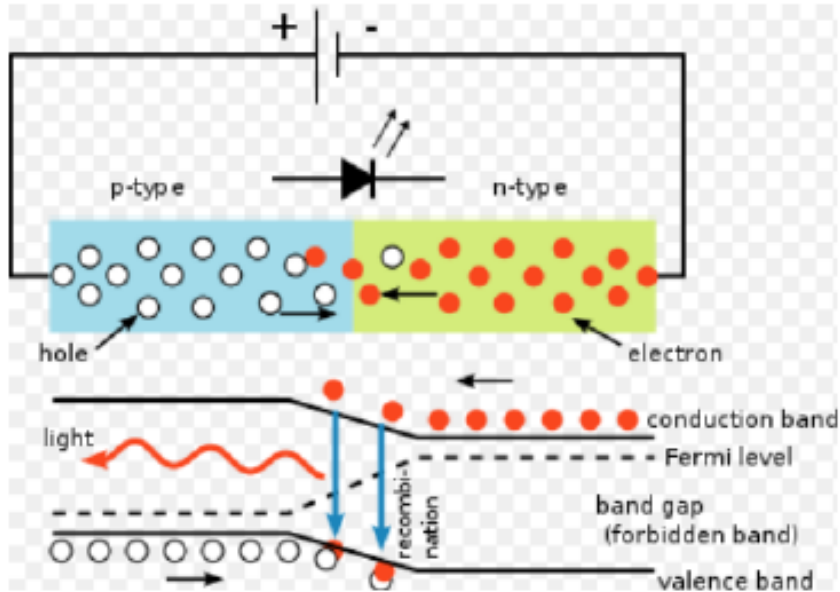
Кристалл	Ширина энергетической щели, эВ	Масса электрона, m_e/m	Масса тяжелой дырки, m_{hh}/m	Масса легкой дырки, m_{lh}/m
InSb	0,23	0,0155	0,4	0,016
InAs	0,36	0,024	0,41	0,026
GaSb	0,81	0,042	—	0,052
GaAs	1,52	0,07	0,68	0,07

7.6. p-n переход



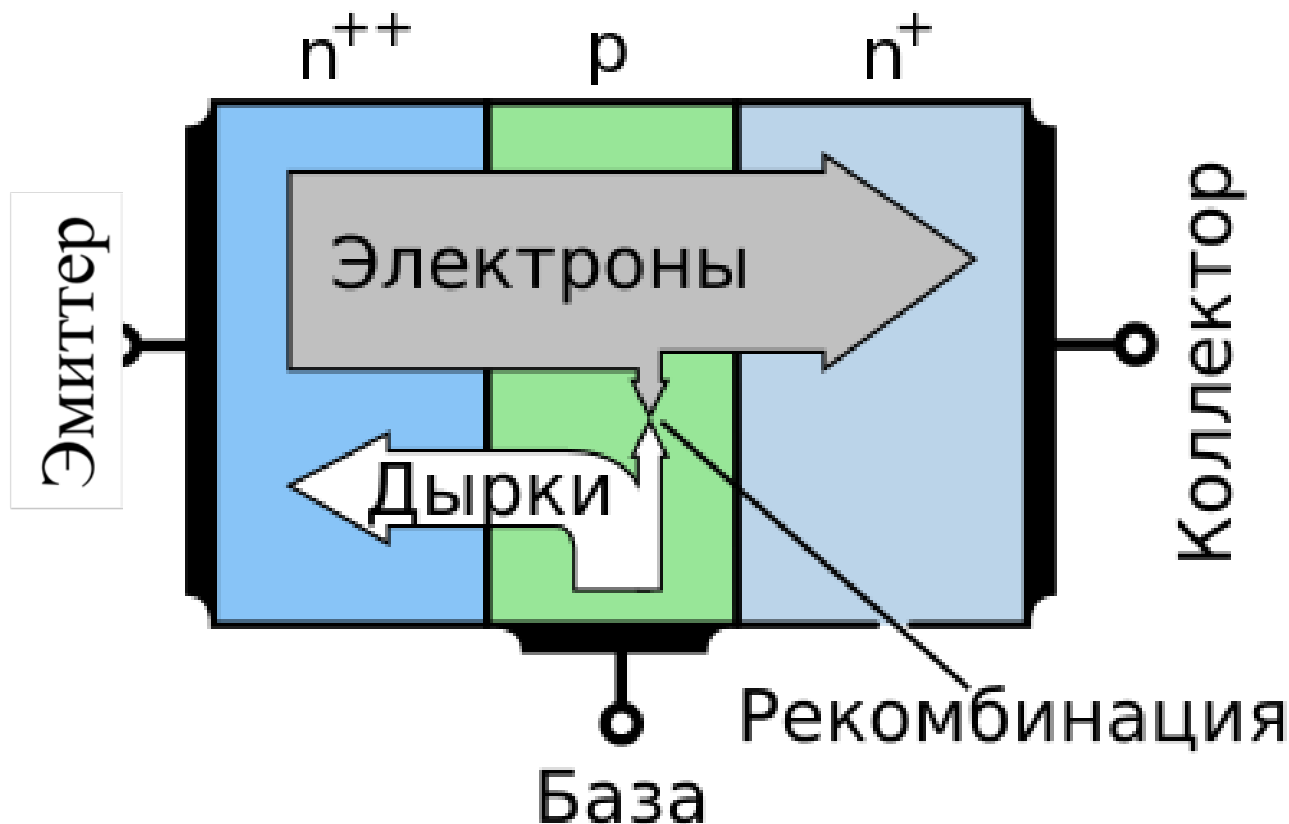
p-n переход имеет сильно асимметричную
 вольт-амперную характеристику. При положи-
 тельном напряжении ток $I_d = I_s \left(e^{\frac{eU}{k_B T}} - 1 \right)$,
 при отрицательном — $I_r = I_s \left(1 - e^{-\frac{eU}{k_B T}} \right)$,
 где I_s — ток за счет тепловой генерации но-
 сителей и их диффузии.





$$\lambda = c/\nu = ch/E_g$$

Светоизлучающий диод



Биполярный транзистор

Википедия, [NPN transistor basic operation.svg](#): KaiMartin, Cepheiden

7.7. Поляроны

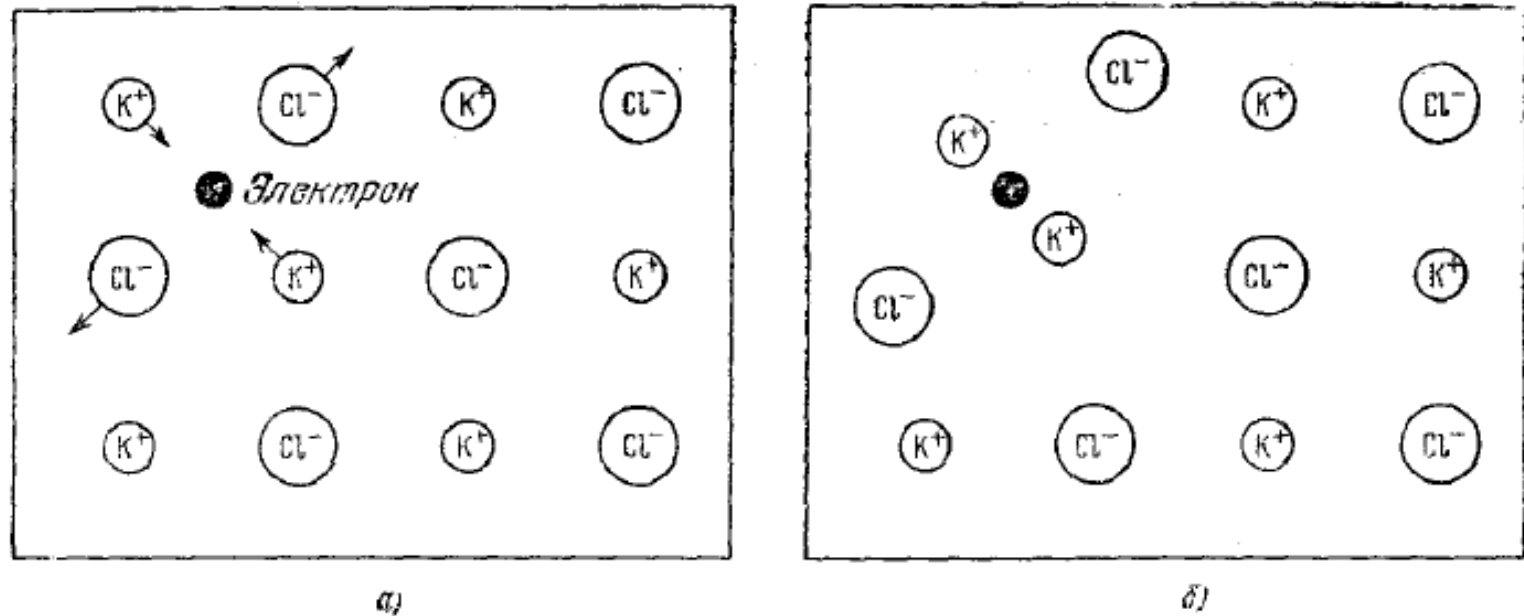


Рис. 11.24. Схема образования полярона. а) Черным кружком показан электрон проводимости в жесткой решетке ионного кристалла KCl. Стрелками показаны направления сил, действующих на электрон со стороны соседних ионов. б) Ситуация в случае, когда электрон находится в упругой (деформируемой) решетке. Электрон вместе с областью решетки, испытавшей деформацию, называется поляроном. Смещение ионов увеличивает эффективную силу инерции и, следовательно, эффективную массу электрона. Эта эффективная масса в кристалле KCl оказывается в 2,5 раза больше, чем в жесткой решетке

Электростатическое взаимодействие электрона с решеткой вызывает ее деформацию и поляризацию.

Электрон + поле напряжений = полярон.

$$\underline{\underline{m_{pol}^* \approx m^* \left(1 + \frac{\alpha}{6}\right)}}$$

Константа электрон-фононного взаимодействия α :

$$\frac{\alpha}{2} = \frac{\text{энергия деформации}}{\hbar \Omega_L} \approx \text{числу фононов вокруг медленно движущегося электрона.}$$

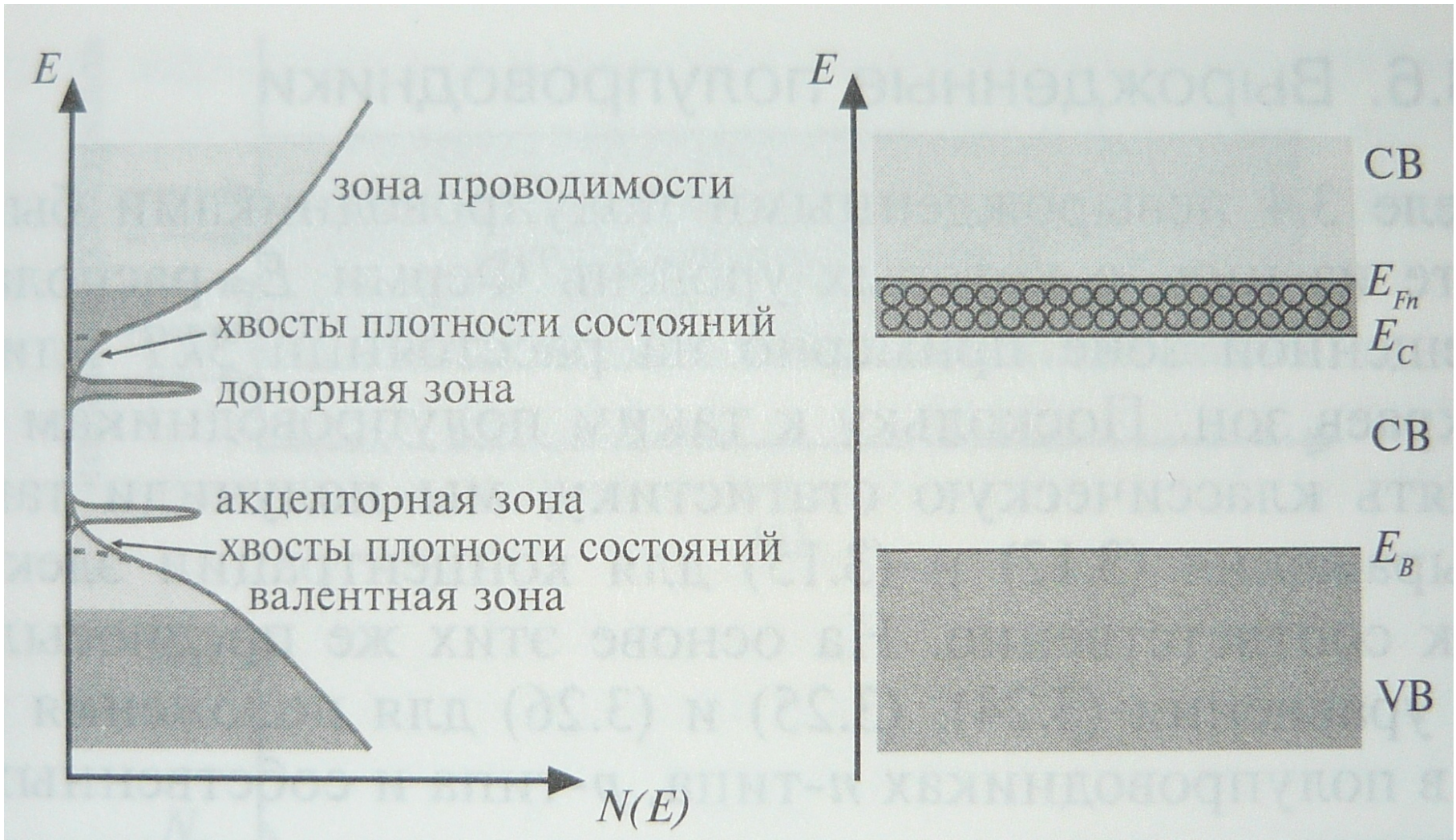
(Ω_L — частота продольного оптического фонона).

Константа связи полярона α , эффективная масса полярона m_{pol}^* и «зонная» масса электрона m^* в зоне проводимости

Кристалл	KCl	KBr	AgCl	AgBr	ZnO	PbS	InSb	GaAs
α	3,97	3,52	2,00	1,69	0,85	0,16	0,014	0,06
m_{pol}^*	1,25	0,93	0,51	0,33	—	—	0,014	—
m^*	0,50	0,43	0,35	0,24	—	—	0,014	—
m_{pol}^*/m^*	2,5	2,2	1,5	1,4	—	—	1,0	—

Значения m_{pol}^* и m^* даны в единицах массы свободного электрона.

7.8. Сильно легированные и аморфные полупроводники





VIII. Свойства диэлектриков

(Киттель – гл. 13)

8.1. Локальное электрическое поле

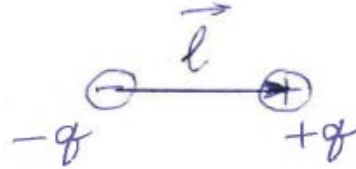
8.2. Формула Клаузиуса-Мосотти

8.3. Механизмы поляризации

8.4. Время релаксации ориентационной поляризуемости

8.1. Локальное электрическое поле

Электрическим диполем называется система из двух точечных электрических зарядов, одинаковых по величине, но противоположных по знаку:



Дипольный электрический момент $\mathbf{p} = ql$. Внешнее электрическое поле \mathbf{E}_0 приводит к появлению поляризованности диэлектрика. Вектор поляризованности равен суммарному дипольному электрическому моменту единицы объема диэлектрика:

$$\vec{P} = \frac{\sum \vec{p}_i}{V}$$

(V – объем диэлектрика). Дипольный электрический момент \mathbf{p}_i атома или молекулы с номером i определяется действующим на данную молекулу локальным электрическим полем $\mathbf{E}_{i\text{ loc}}$:

$$\mathbf{p}_i = \alpha_i \mathbf{E}_{i\text{ loc}},$$

где коэффициент α_i называется молекулярной поляризуемостью.

Локальное электрическое поле складывается из внешнего поля E_0 , деполяризующего поля E_1 , поля Лоренца E_2 и поля соседних электрических диполей E_3 :

$$E_{loc} = E_0 + E_1 + E_2 + E_3 = E + E_2 + E_3,$$

где поле $E = E_0 + E_1$ является средним макроскопическим электрическим полем в диэлектрике.

Деполяризующее поле

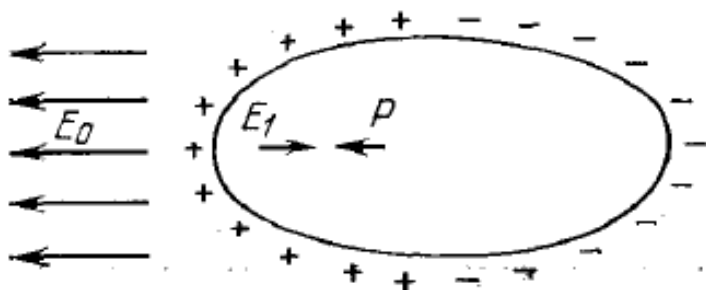


Рис. 13.5. Деполяризующее поле E_1 направлено противоположно P . Показаны фиктивные поверхностные заряды, которые и создают поле E_1 внутри эллипсоида.

Для тел эллипсоидальной формы

$$\mathbf{E}_1 = -N\mathbf{P}/\varepsilon_0,$$

где деполяризующий фактор формы $N = 1/3$ для сферы, $N = 1$ для поля \mathbf{E}_0 , перпендикулярного тонкой пластинке, $N = 1/2$ для поля, перпендикулярного оси цилиндра, $N = 0$ вдоль плоскости пластинки или оси цилиндра.

Коэффициент κ , связывающий \mathbf{P} и \mathbf{E} , называется диэлектрической восприимчивостью:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \kappa \mathbf{E} = \kappa(\varepsilon_0 \mathbf{E}_0 - N\mathbf{P}).$$

Отсюда

$$\mathbf{P} = \frac{\kappa \varepsilon_0}{1 + N\kappa} \mathbf{E}_0.$$

Поле Лоренца

Поле Лоренца направлено в ту же сторону, что и поляризованность, то есть оно поддерживает внешнее поле:

$$\mathbf{E}_2 = \frac{1}{3}\mathbf{P}/\epsilon_0$$

Поле диполей внутри полости

В случае кубической симметрии это поле $\mathbf{E}_3 = 0$. Тогда

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1 + \frac{1}{3}\mathbf{P}/\epsilon_0 = \mathbf{E} + \frac{1}{3}\mathbf{P}/\epsilon_0,$$

при этом в уравнениях Максвелла будет фигурировать среднее макроскопическое поле $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1$.

8.2. Формула Клаузиуса-Мосотти

Диэлектрическая проницаемость

$$\epsilon \equiv \frac{D}{\epsilon_0 E} = \frac{\epsilon_0 E + P}{\epsilon_0 E} = 1 + \alpha.$$

Если N_i — концентрация атомов с поляризуемостью α_i в единице объема, то

$$\vec{P} = \sum_i N_i \vec{p}_i = \sum_i N_i \alpha_i \vec{E}_{i,loc} = \sum_i N_i \alpha_i \left(\vec{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} \right).$$

$$\text{Отсюда } \vec{P} = \frac{\sum_i N_i \alpha_i \vec{E}}{1 - \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_i N_i \alpha_i}$$

$$\epsilon - 1 = \alpha \equiv \frac{P}{\epsilon_0 E} = \frac{\sum_i N_i \alpha_i}{\epsilon_0 - \frac{1}{3} \sum_i N_i \alpha_i}$$

$$\epsilon = 1 + \alpha \Rightarrow \epsilon + 2 = \alpha + 3 = \frac{\sum_i N_i \alpha_i + 3\epsilon_0 - \sum_i N_i \alpha_i}{\epsilon_0 - \frac{1}{3} \sum_i N_i \alpha_i}$$

$$\boxed{\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_i N_i \alpha_i} \quad \text{— формула Клаузиуса-Мосотти.}$$

Если поляризуемость мала, ϵ близка к 1, а $\epsilon + 2 \approx 3$, то получаем приближенное выражение

$$\epsilon \approx 1 + \frac{1}{\epsilon_0} \sum_i N_i \alpha_i.$$

8.3. Механизмы поляризации

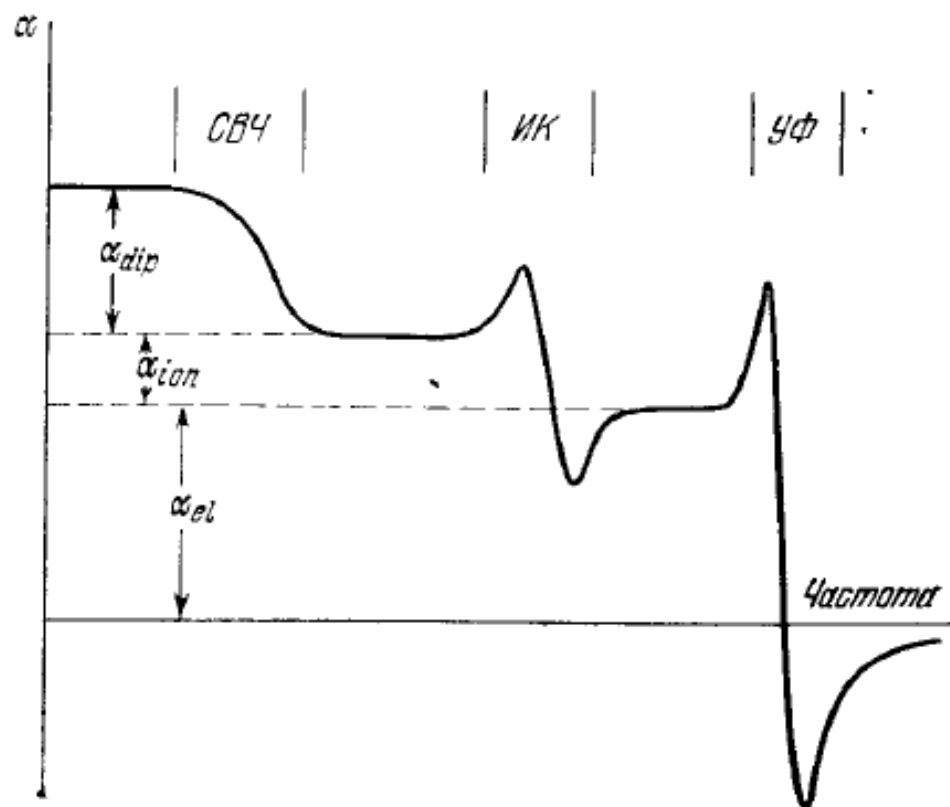
N_2 , O_2 , алмаз и прочие одноэлементные соединения – только электронная поляризуемость.

CO_2 – электронная + атомная поляризуемости.

H_2O , C_2H_5OH и прочие полярные соединения - электронная + атомная + ориентационная поляризуемости.

Для полярных веществ при $p_i E \ll k_B T$
ориентационная поляризуемость $\alpha_{ior} = \frac{p_i^2}{3k_B T}$,
полная поляризуемость $\alpha_i = \alpha_0 + \alpha_{ior} = \alpha_0 + \frac{p_i^2}{3k_B T}$ —
формула Ланжевена – Дебая.

Рис. 13.13. Частотная зависимость вещественной части полной поляризуемости ($\alpha = \alpha_{dip} + \alpha_{ion} + \alpha_{el}$) в общем случае. Показаны области, где каждый из вкладов в α особенно существен, и соотношение между ними.



В области видимого и ультрафиолетового света существенна только электронная поляризуемость α_i^{el} . Тогда вместо формулы Клаузиуса - Мосотти будем иметь формулу Лоренц - Лоренца:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_i N_i \alpha_i^{el} ,$$

где $n \approx \sqrt{\epsilon}$ — коэффициент преломления света.

8.4. Время релаксации ориентационной поляризуемости

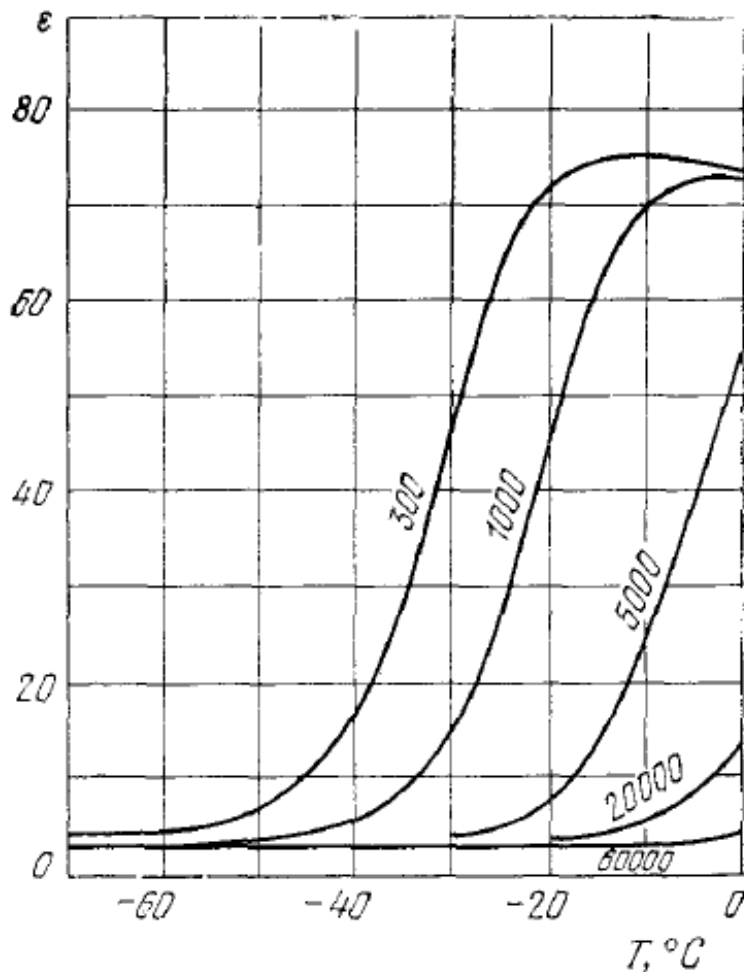


Рис. 13.17. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости льда при различных частотах [15]. Значения частоты в Гц приведены около кривых.

Дебай нашел, что в жидкостях

$$\alpha_{op}(\omega) = \frac{\alpha_0}{1 - i\omega\tau}$$

⇓ При малых ρ и α ($E_{лок} \approx E$)

$$\epsilon(\omega) \approx 1 + \frac{1}{\epsilon_0} N \alpha(\omega) = 1 + \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\alpha_0 N}{1 - i\omega\tau} = \epsilon' + i\epsilon'',$$

где $\epsilon' = 1 + \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\alpha_0 N}{1 + \omega^2 \tau^2}$,

$$\epsilon'' = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\alpha_0 N \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}.$$

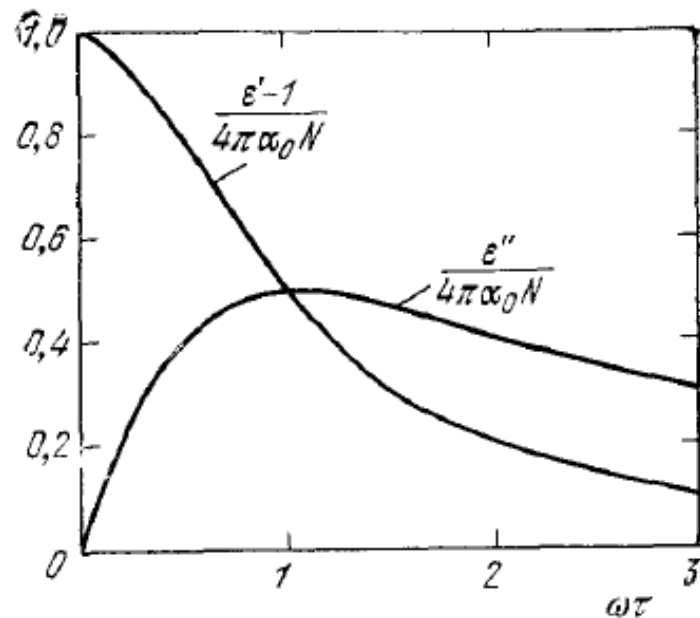


Рис. 13.18. Частотная зависимость вещественной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей диэлектрической проницаемости $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ при наличии ориентационного механизма релаксации. (Единицы СГС.)