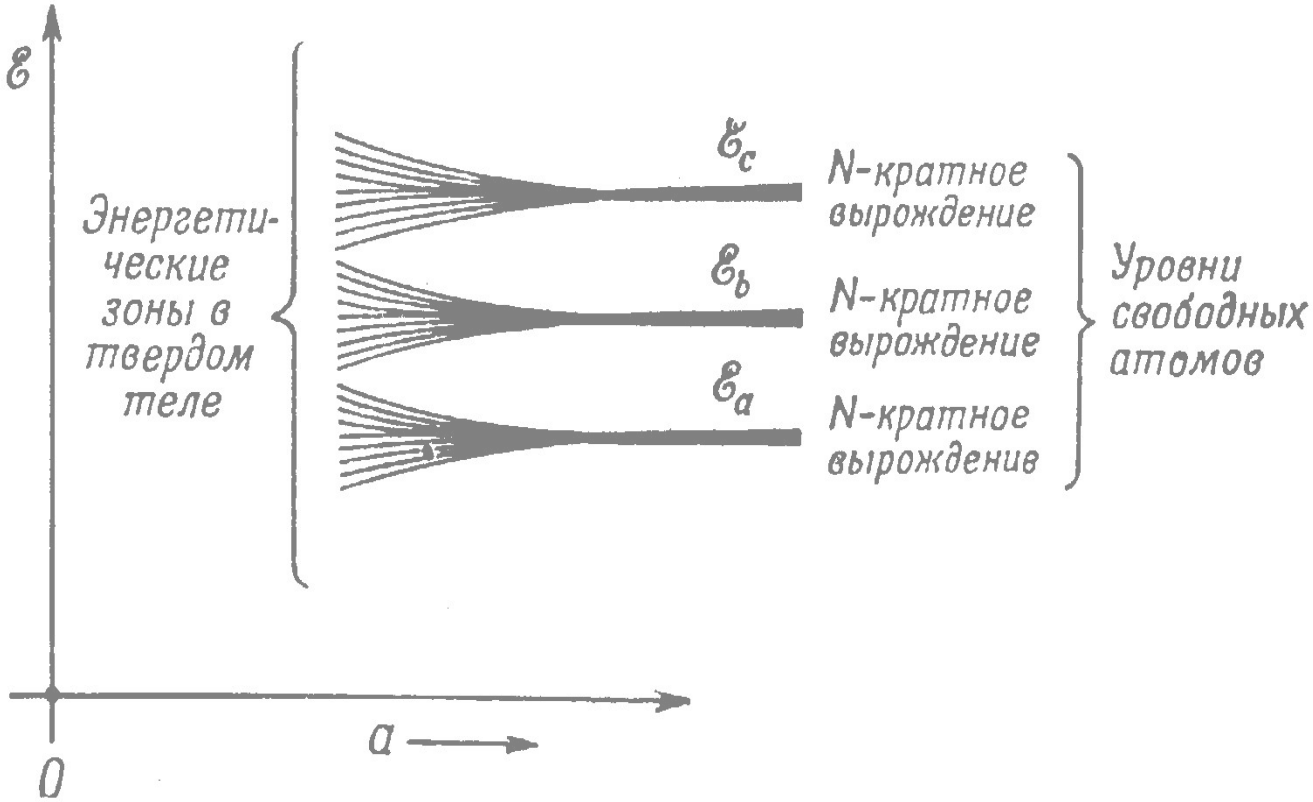
Физическое материаловедение

Оптические спектры твердых тел

Формирование энергетических зон



Фиг. 53. Размытие атомных уровней в энергетические зоны при сближении атомов.

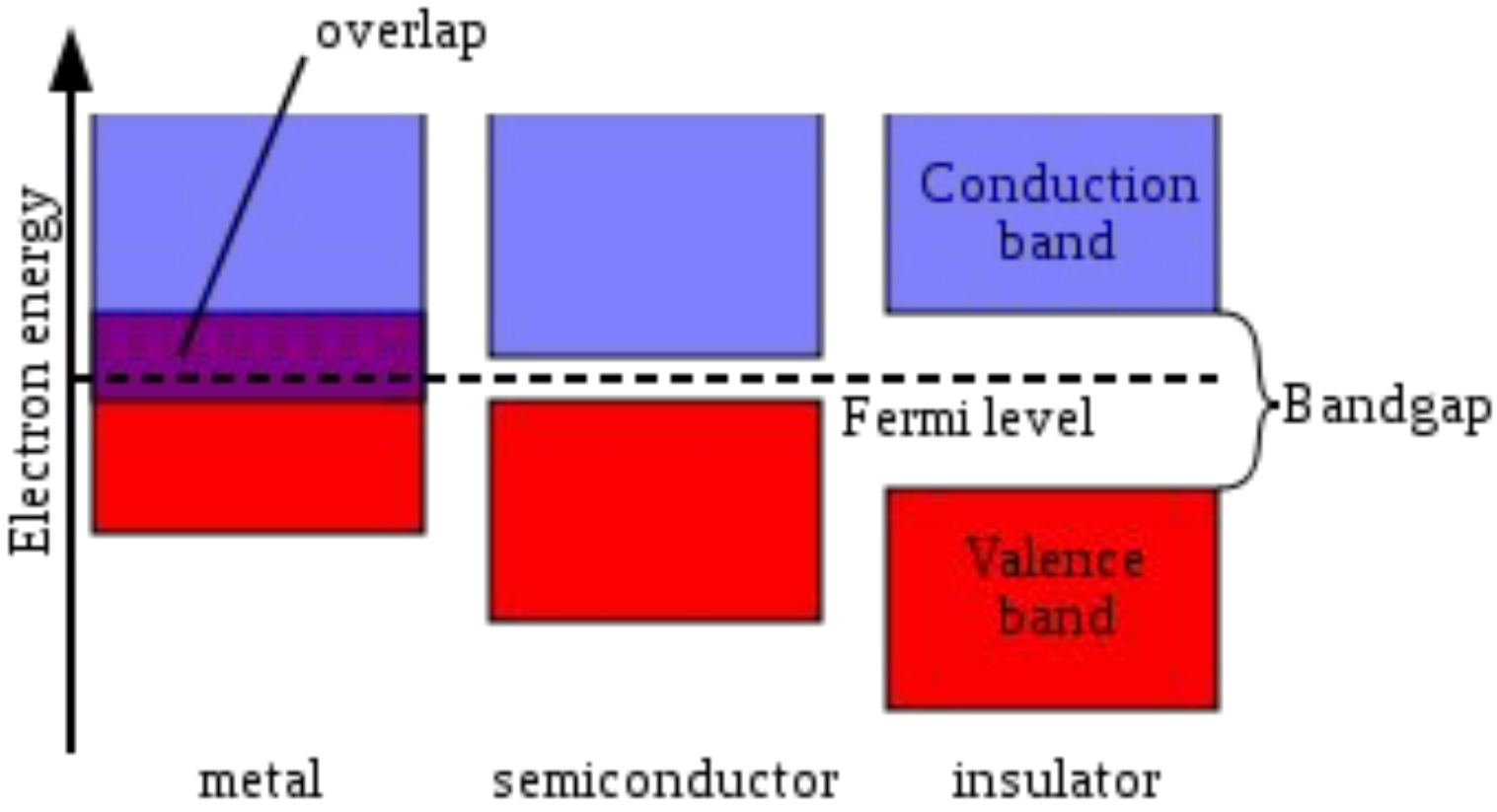
Заполнение зон

Заполнение разрешенных зон электронами *в твердом теле происходит последовательно в порядке возрастания энергетических уровней в зонах. Согласно принципу Паули для твердого тела, содержащего N атомов, в каждой энергетической зоне могут находиться 2N электронов. Вероятность заполнения уровня с энергией E определяется соотношением Ферми-Дирака:*

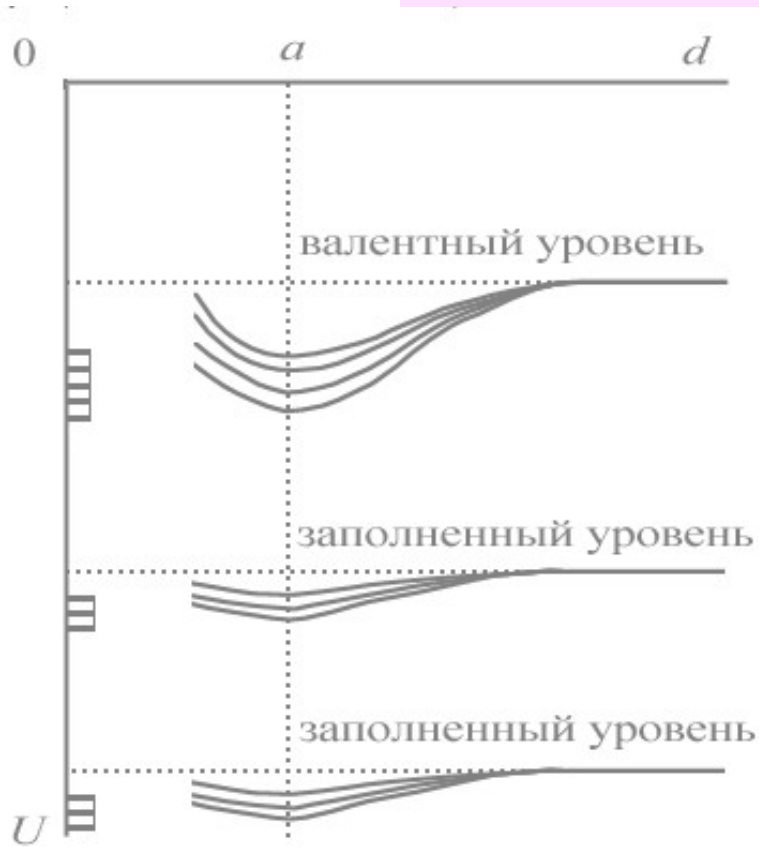
$$f = 1/\{1 + \exp[(E - E_F)/kT]\},$$

где k-константа Больцмана, E_F *- уровень Ферми (энергетический уровень, вероятность заполнения которого при T = 0 K равна 0,5). Изоэнергетическая поверхность, соответствующая* E_F, *называется Ферми-поверхностью. В зависимости от числа валентных электронов верхняя из заполненных зон (валентная зона) может быть занята полностью или частично. Степень заполнения валентной зоны электронами играет важную роль в формировании электрических свойств твердого тела, так как электроны заполненной полностью зоны не переносят ток.*

Типы твердых тел



Число состояний в зонах



Число состояний электронов, отвечающих невырожденному уровню и принадлежащих N атомам равно 2 N.

В случае, когда уровень является вырожденным, число состояний электронов равно 2N, умноженному на кратность уровня.

Энергия уровней атома как функция расстояния между ними.

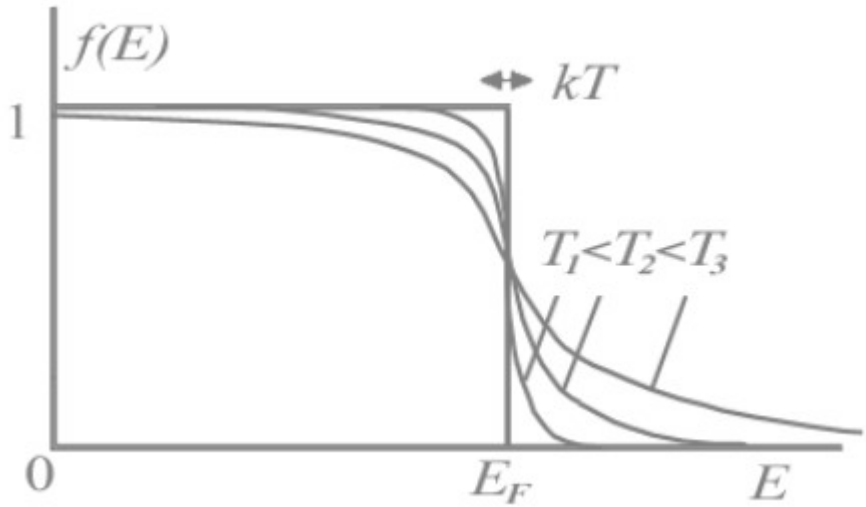
Модель почти свободных электронов

Ферми-газ

$$E_F = (\hbar^2/2m)(3\pi^2 n)^{2/3}$$

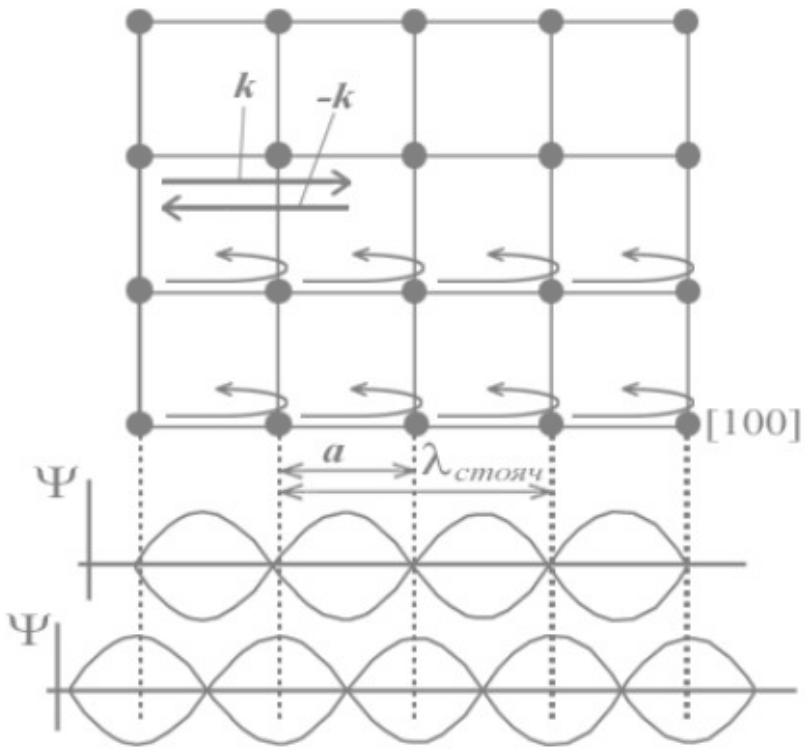
$$f = 1/\{1 + \exp[(E - E_F)/kT]\}$$

n – концентрация электронов



Функция заполнения состояний электронами Ферми-газа при различных температурах

Распространение электронных волн в кубической решетке



http://fn.bmstu.ru/phys/bib/physbook/

Длина волны де-Бройля для электрона $\lambda=2\pi\hbar/P=2\pi/k$

При $\lambda=2a$ $k=\pi/a$ *выполняется условие интерференционного усиления волн, рассеянных на ионных остовах в противоположном направлении. Интерференция падающей и отраженной волн приводит к образованию стоячей волны. Пучности могут располагаться между ионами или над ними.*

Происхождение энергетической щели

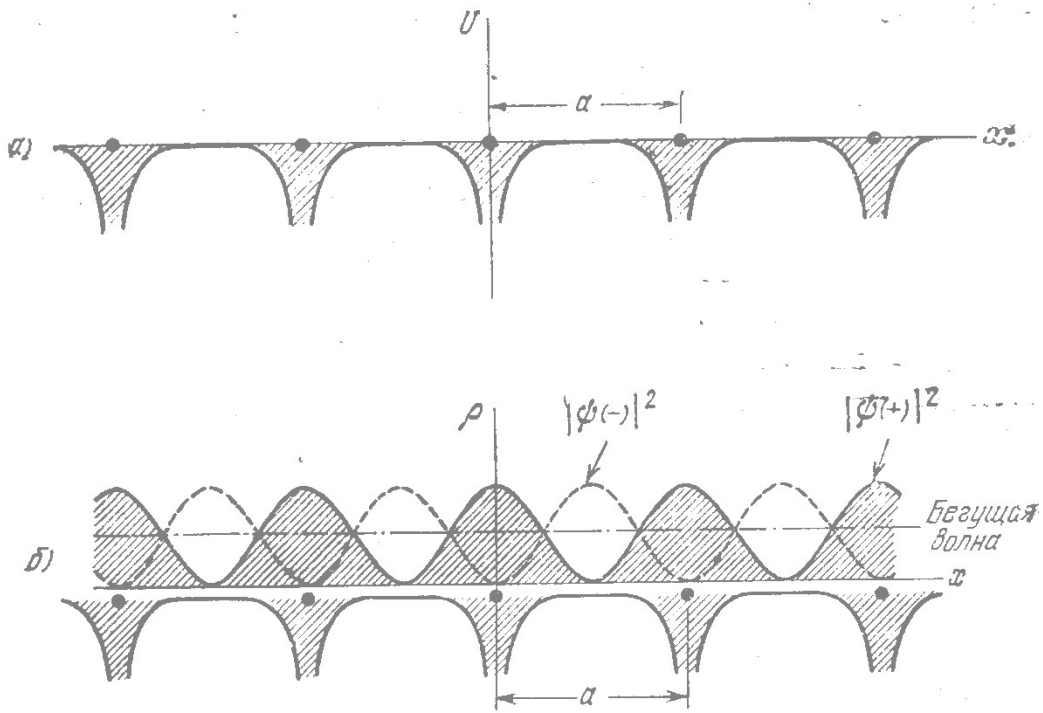


Рис. 9.3. *а*) Изменение потенциальной энергии электрона проводимости в поле ионных остовов в линейной цепочке. *б*) Распределение плотности вероятности $\rho \sim |\psi|^2$ для волновых функций $\psi(-)$ и $\psi(+)$ электрона в линейной цепочке; $|\psi(-)|^2 \sim \sin^2(\pi x/a)$, $|\psi(+)|^2 \sim \cos^2(\pi x/a)$. Штрих-пунктирной горизонтальной прямой показана (постоянная) плотность вероятности, соответствующая бегущей волне ($|\psi|^2 \sim \text{const}$). Волновая функция $\psi(+)$ дает пучности плотности электрического заряда в точках, соответствующих центрам (положительных) ионов, понижая тем самым потенциальную энергию относительно уровня ее среднего значения, отвечающего бегущей волне. Волновая функция $\psi(-)$ дает пучности плотности заряда в областях между ионами, сдвигая их от центров ионов и повышая тем самым потенциальную энергию относительно уровня для бегущей волны. Описанная схема — ключ к пониманию происхождения энергетической щели.

Ч. Киттель
Введение в физику
твердого тела

Энергетические зоны

Ч. Киттель
Введение в физику
твердого тела

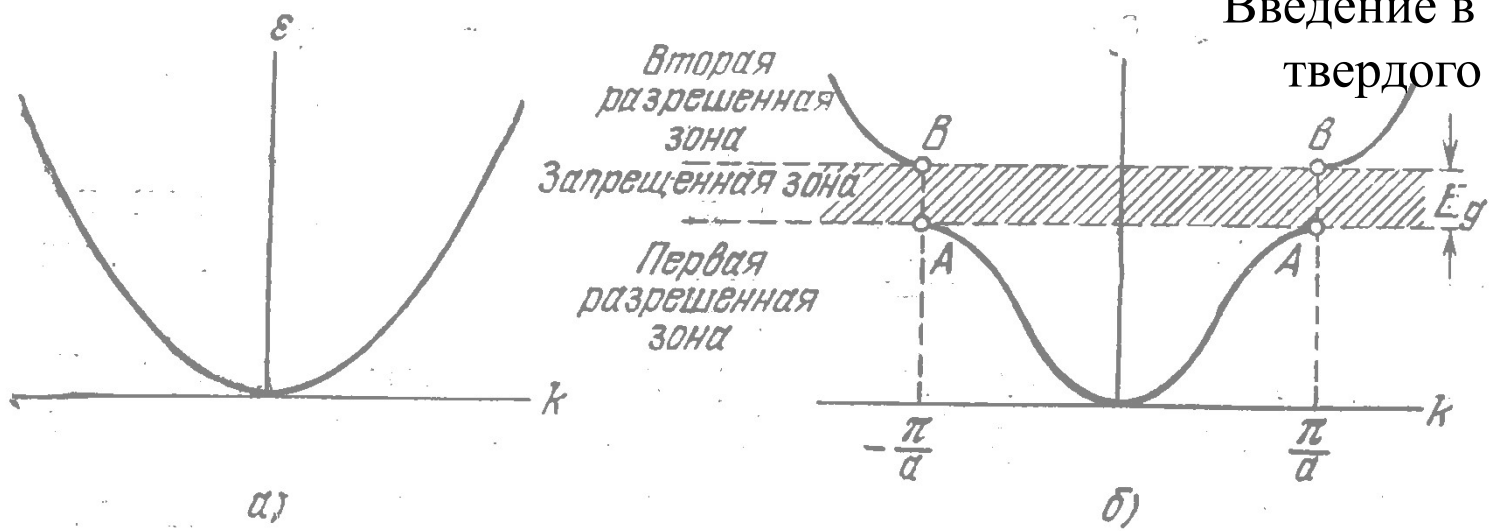
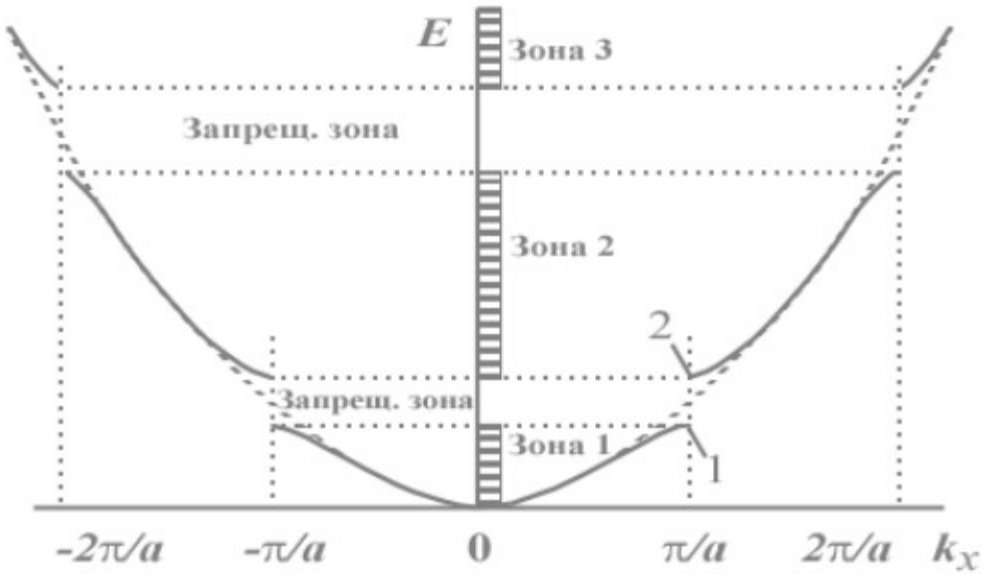


Рис. 9.2. *а*) График зависимости энергии ε от волнового вектора **k** для свободных электронов. *б*) График зависимости энергии от волнового вектора электрона в моноатомной линейной цепочке (одномерной решетке) с расстоянием между атомами (постоянной решетки), равным *a*. Показана энергетическая щель (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, $n > 1$). Аналогичная схема для рентгеновских лучей дана в Приложении А (рис. А.1).

Если средние значения потенциальной энергии для ρ (+) и ρ (-) отличаются на величину E_g, то существует запрещенная зона шириной E_g

Формирование запрещенных зон



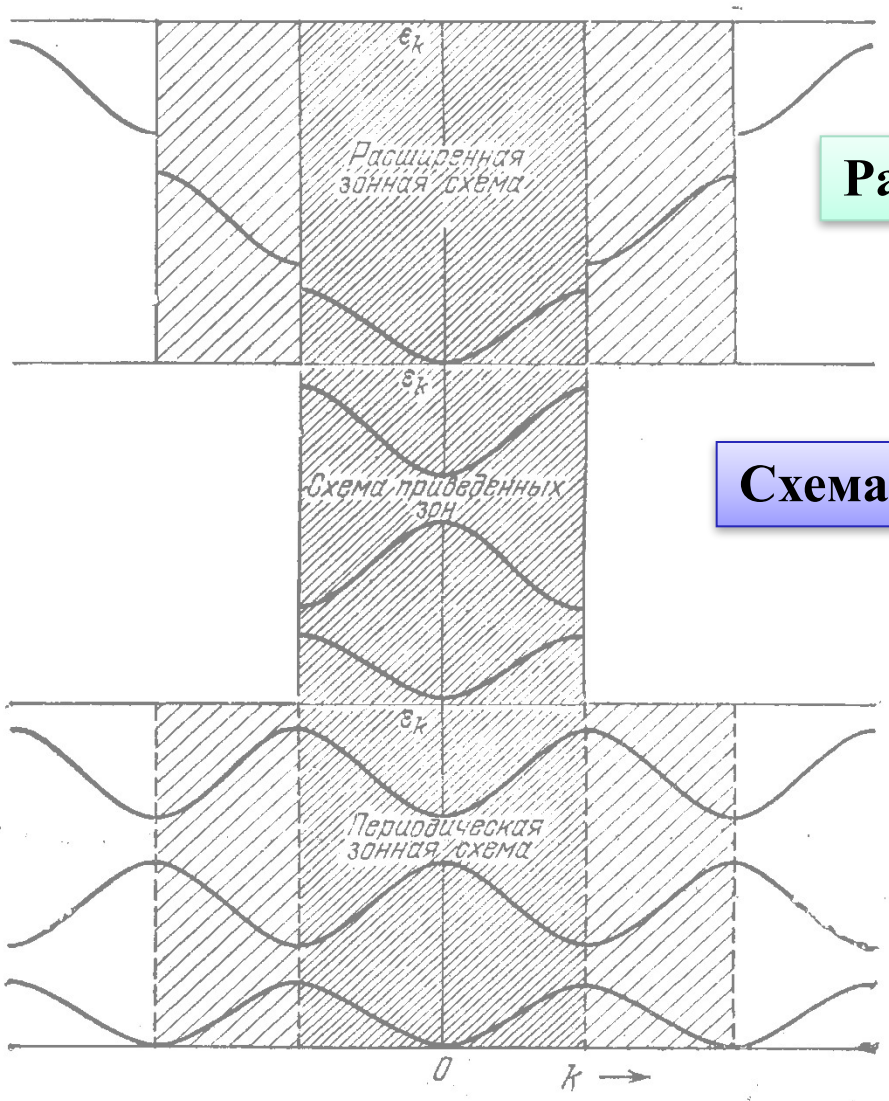
Зависимость энергии электрона от волнового вектора в модели свободных (пунктир) и почти свободных (сплошная) электронов

Отличие кулоновской энергия взаимодействия электронного облака с положительно заряженными ионами при расположении пучностей стоячей волны между ионами и над ними приводит к тому, что при k=π/a функция E(k) будет иметь 2 различных значения.

Точке 1 соответствуют состояния электронов с наибольшей электронной плотностью вблизи ионного остова (близкую к этой форму имеют состояния s-электронов изолированных атомов). Точке 2 - состояния электронов с наименьшей электронной плотностью вблизи остова (близкую форму имеют состояния p-электронов изолированных атомов. Точке разрыва функции соответствует окончание заполнения состояний, напоминающих s-состояния, и начинается заполнение состояний близких к p-состояниям. Энергии этих состояний отличаются.

Различные представления зон

Ч. Киттель
Введение в физику
твердого тела



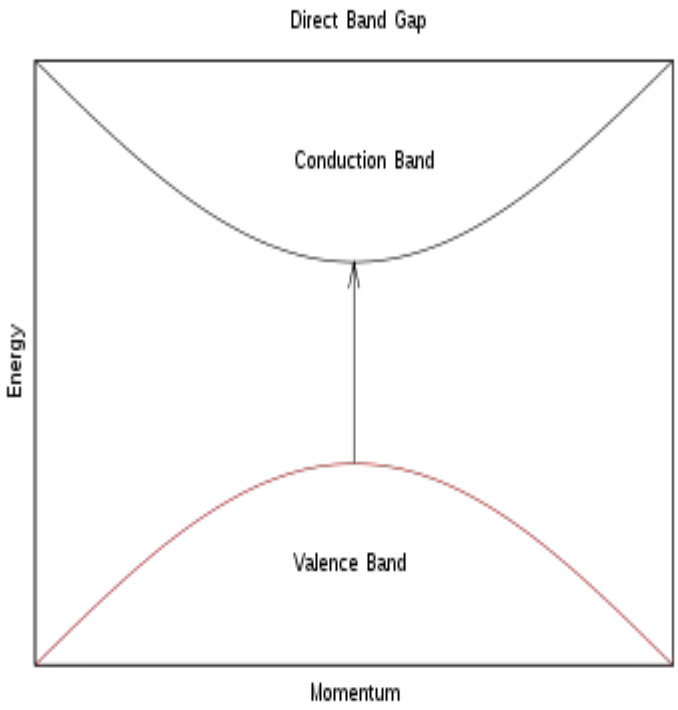
Расширенная схема

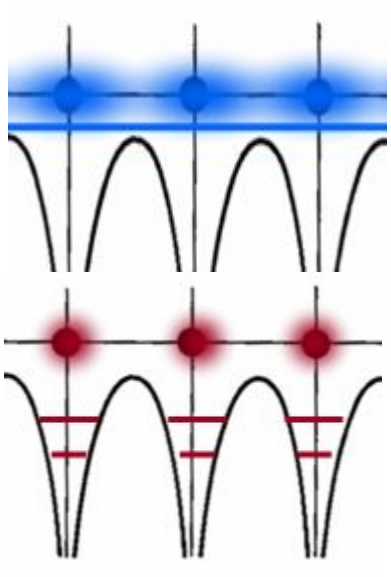
Схема приведенных зон

Периодическая схема

Рис. 9.7. Три первые энергетические зоны для линейной цепочки, изображенные по-разному, чтобы проиллюстрировать различие между схемами зон.

Прямозонные полупроводники





Переход из верха заполненной валентной зоны в минимум зоны проводимости происходит при K=0

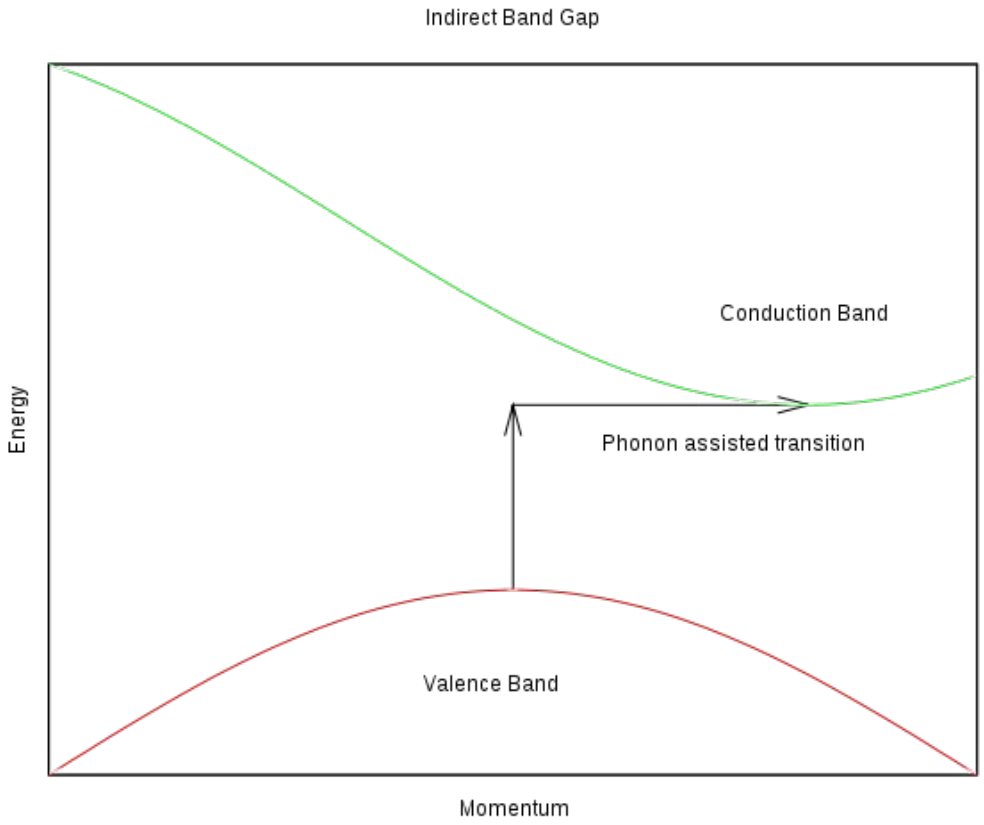
Зона проводимости

Валентная зона

$$\alpha \approx A^* \sqrt{h\nu - E_g}$$

α – коэффициент поглощения

Непрямозонные полупроводники



$$\alpha \sim (h\nu - E_g \pm E_p)^2$$

E_p энергия фонона

Другой вид выражения для коэффициента поглощения связан с отличающейся плотностью конечных состояний.

Переходы с участием фононов

Иллюстрация прямых и непрямых переходов

Ч. Киттель
Введение в физику
твердого тела

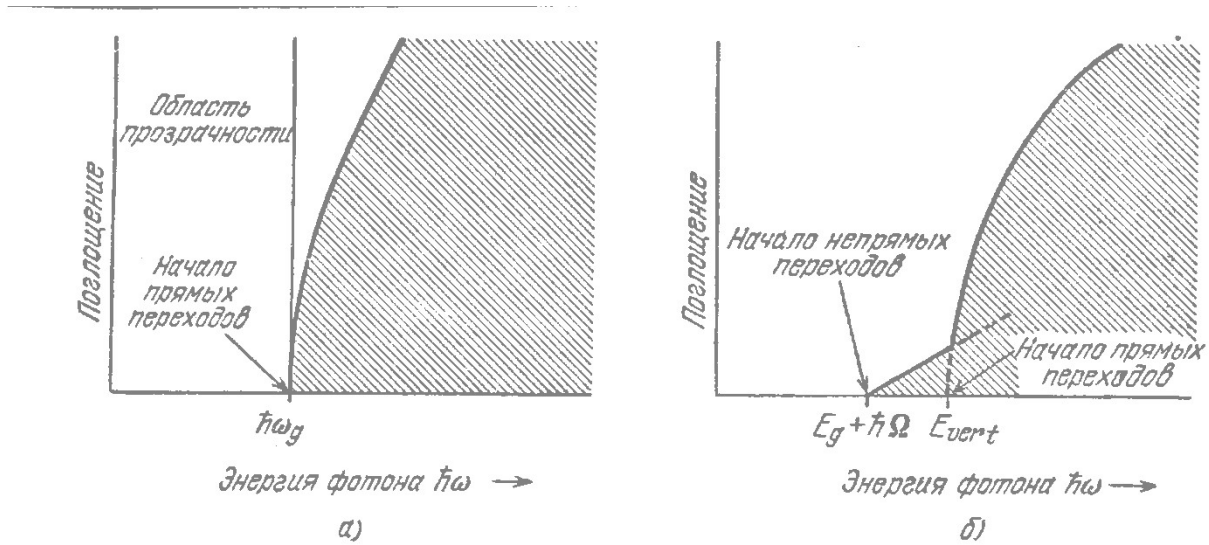


Рис. 11.6. Зависимость поглощения фотонов от их энергии в чистых диэлектриках при абсолютном нуле. *а*) Граница поглощения зависит от энергии фотонов простейшим образом; она определяется шириной энергетической щели: $E_g = \hbar\omega_g$. *б*) Оптическое поглощение вблизи границы ослабевает; когда энергия фотонов $\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega$, фотон поглощается с образованием трех частиц: свободного электрона, свободной дырки и фонона с энергией $\hbar\Omega$. В случае *б* энергия E_{vert} характеризует порог образования свободного электрона и свободной дырки без образования фонона. Такие переходы называют вертикальными, они аналогичны прямым переходам в случае *а*. Приведенным графикам не отвечают какие-либо линии поглощения, которые иногда видны как раз вблизи нижнего по энергии края порога. Такие линии связаны с образованием связанных пар электрон — дырка, называемых экситонами. Поглощение, вызывающее образование экситонов, например в арсениде галлия (GaAs), рассматривается в гл. 18

Ширины запрещенных зон

ТАБЛИЦА 11.1

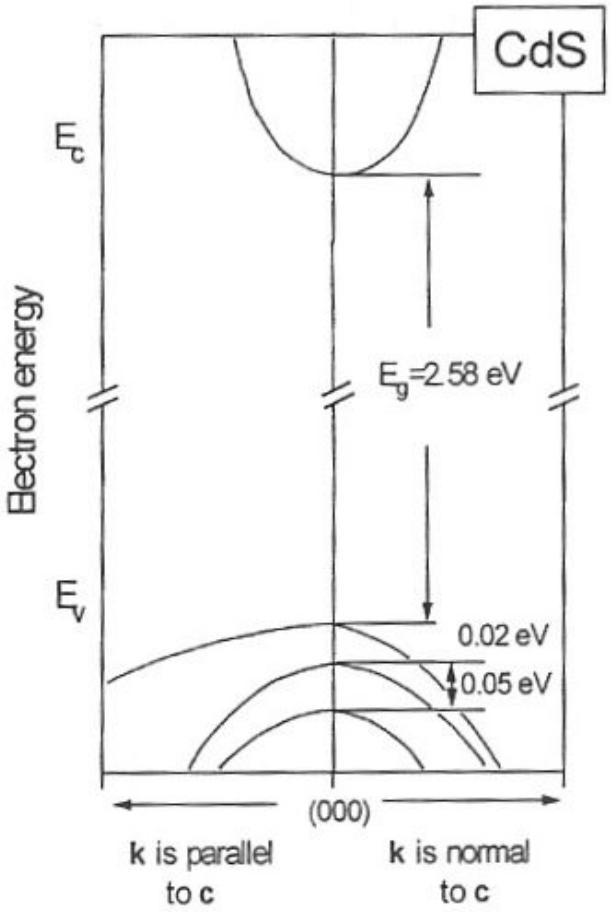
Ширина энергетической щели E_g (запрещенной зоны) между валентной зоной и зоной проводимости в некоторых полупроводниках при абсолютном нуле и при комнатной температуре

(i — непрямые переходы, d — прямые переходы)

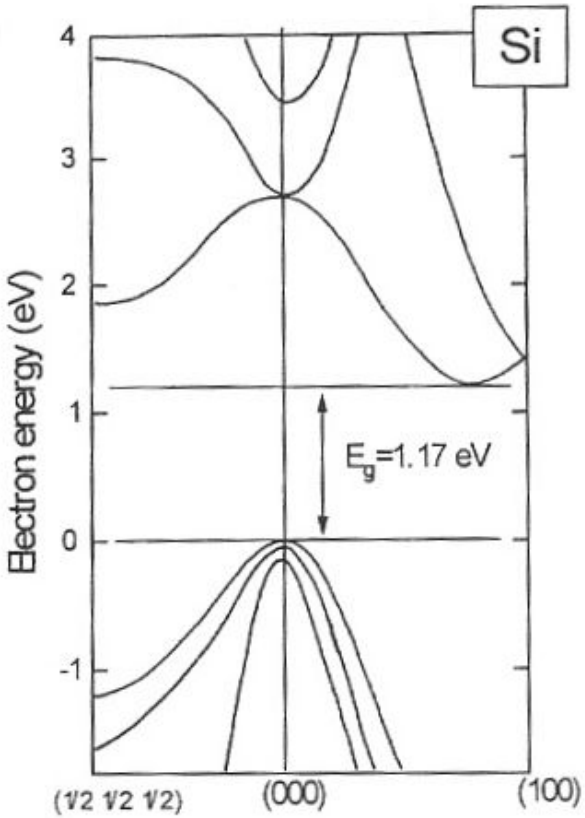
Кристалл	Тип щели	E_g, эВ		Кристалл	Тип щели	E_g, эВ	
		0 °К	300 °К			0 °К	300 °К
Алмаз	i	5,4		HgTe *)	d	—0,30	
Si	i	1,17	1,14	PbS	d	0,29	0,34—0,37
Ge	i	0,74	0,67	PbSe	d	0,17	0,27
α-Sn	d	0,00	0,00	PbTe	d	0,19	0,30
InSb	d	0,23	0,18	CdS	d	2,58	2,42
InAs	d	0,36	0,35	CdSe	d	1,84	1,74
InP	d	1,29	1,35	CdTe	d	1,61	1,45
GaP	i	2,32	2,26	ZnO		3,44	3,2
GaAs	d	1,52	1,43	ZnS		3,91	3,6
GaSb	d	0,81	0,78	SnTe	d	0,3	0,18
AlSb	i	1,65	1,52	AgCl		—	3,2
SiC (hex)		3,0	—	AgI		—	2,8
Te	d	0,33	—	Cu_2O		2,17	—
ZnSb		0,53	0,56	TiO_2		3,03	—

*) HgTe — полуметалл, энергетические зоны перекрываются.

Примеры зонной структуры полупроводников



прямозонный



непрямозонный

Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals, **Gaponenko**

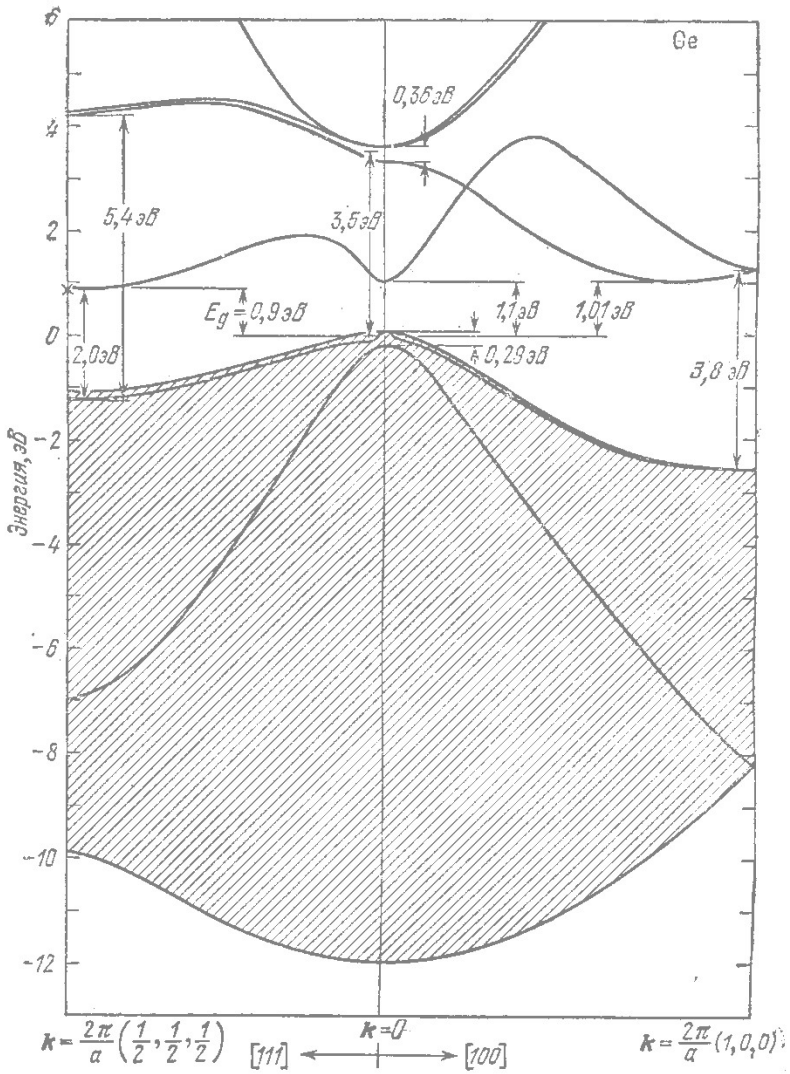
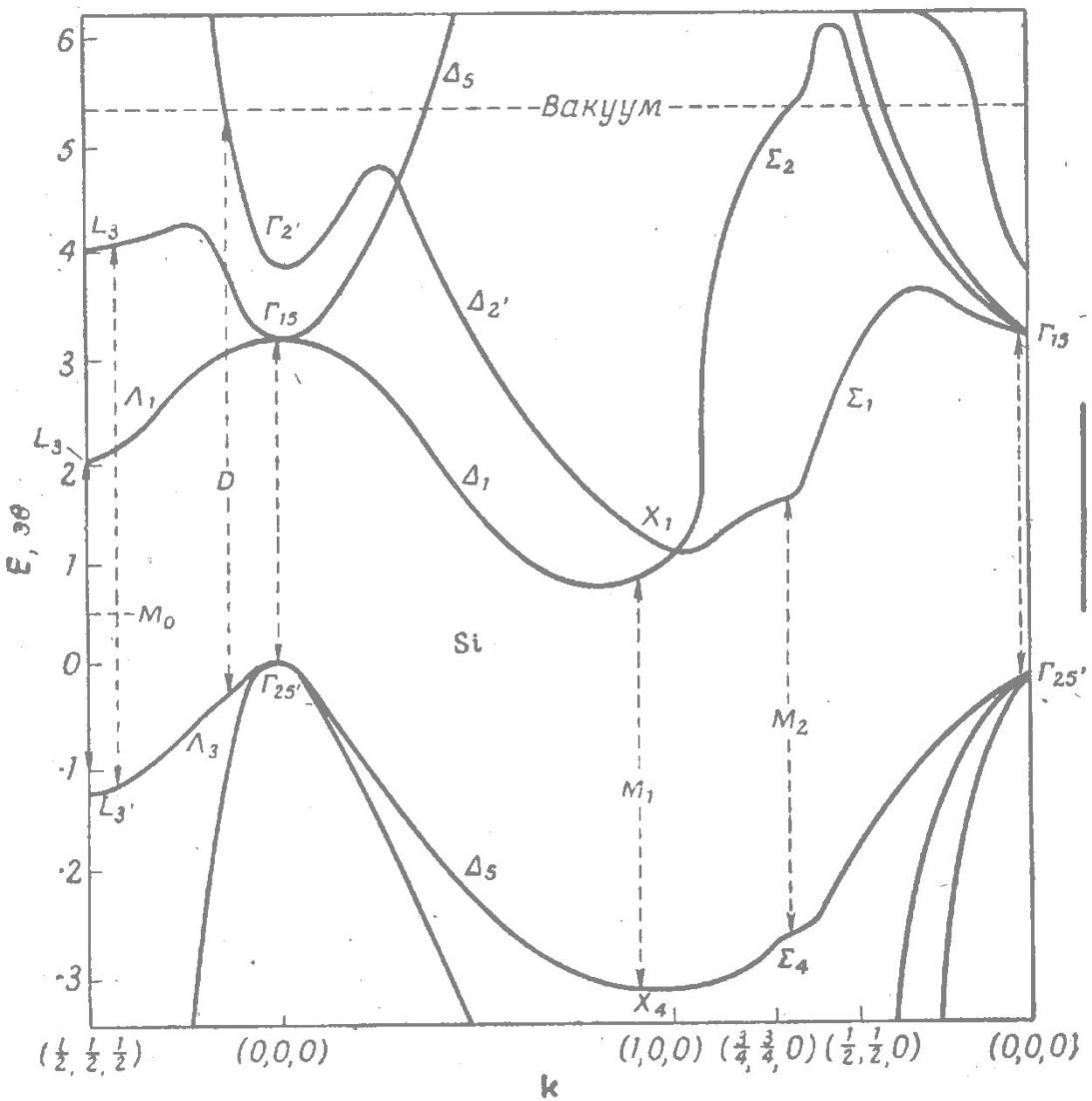


Рис. 11.15. Структура энергетических зон германия, построенная на основе расчетов К. Фонга. Основные особенности зонной структуры хорошо согласуются с экспериментальными данными. Заштрихованная область соответствует четырем валентным связям. Тонкая структура края валентной зоны обусловлена спин-орбитальным взаимодействием.

Ge – непрямозонный полупроводник

Валентная зона формируется $p_{3/2}$ и $p_{1/2}$ состояниями свободного атома

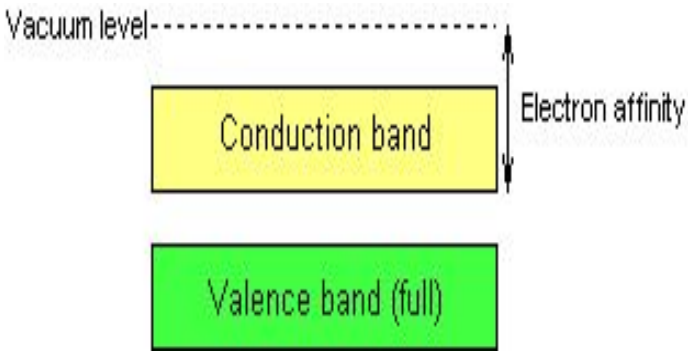
Расчет в приближении сильной связи

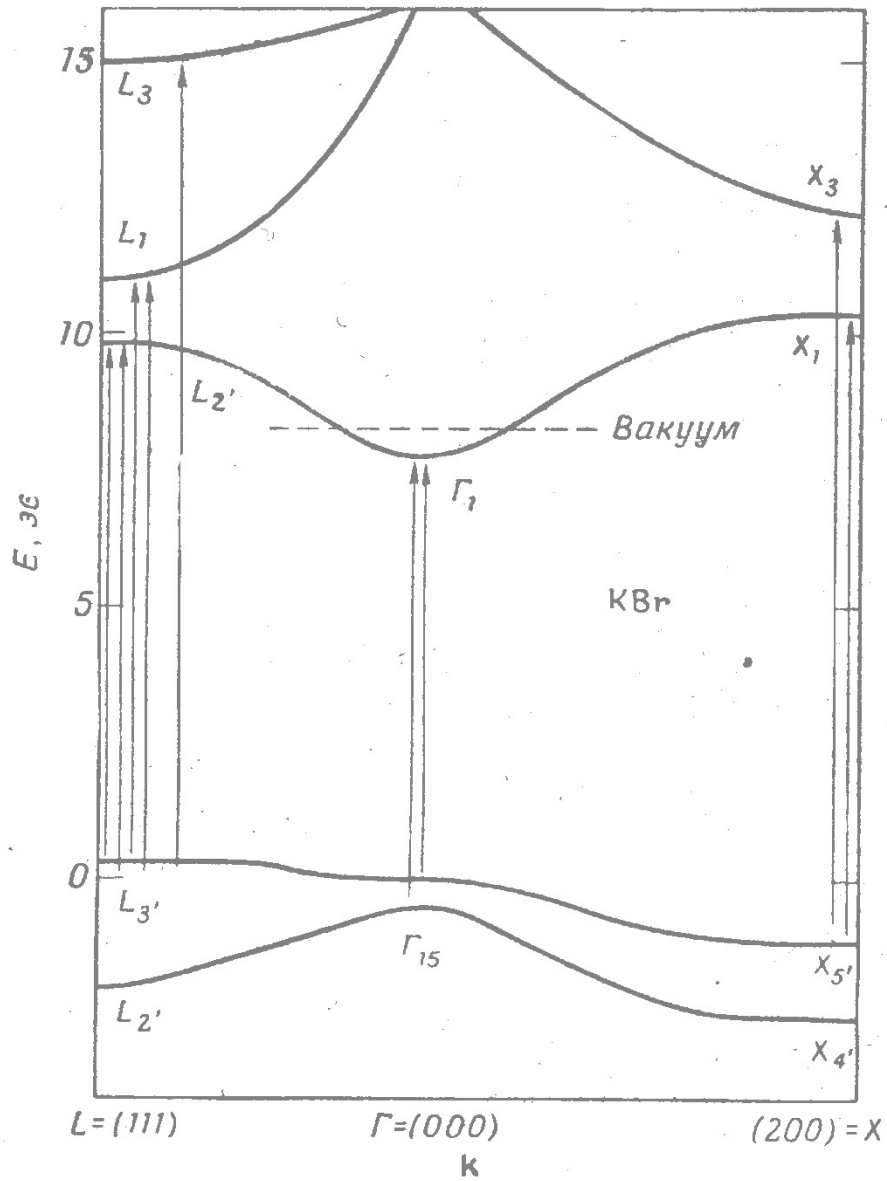


Фиг. 11. Энергетические зоны из псевдопотенциала для Si.

Как и на фиг. 10, критические точки, приводящие к образованию важных межзонных гребней, обозначены стрелками. Показан также уровень вакуума для чистого Si при выходе электрона с атомно чистой поверхности (111). Энергия прямого порога для фотоэлектронной эмиссии (D) тоже находится в хорошем согласии с экспериментом.

Si – непрямозонный полупроводник

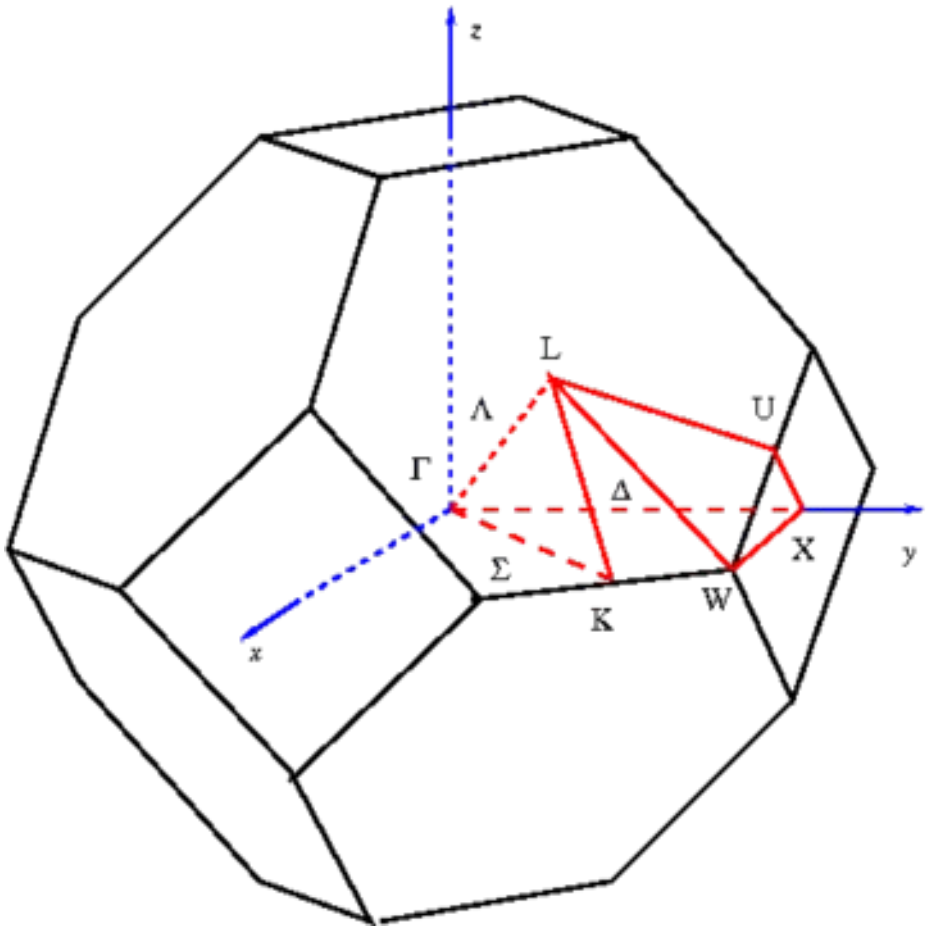




Фиг. 26. Энергетические зоны KBr, полученные из расчетов валентных зон согласно приближению сильной связи и из межзонных расстояний согласно спектрам на фиг. 24 и 25 [84].

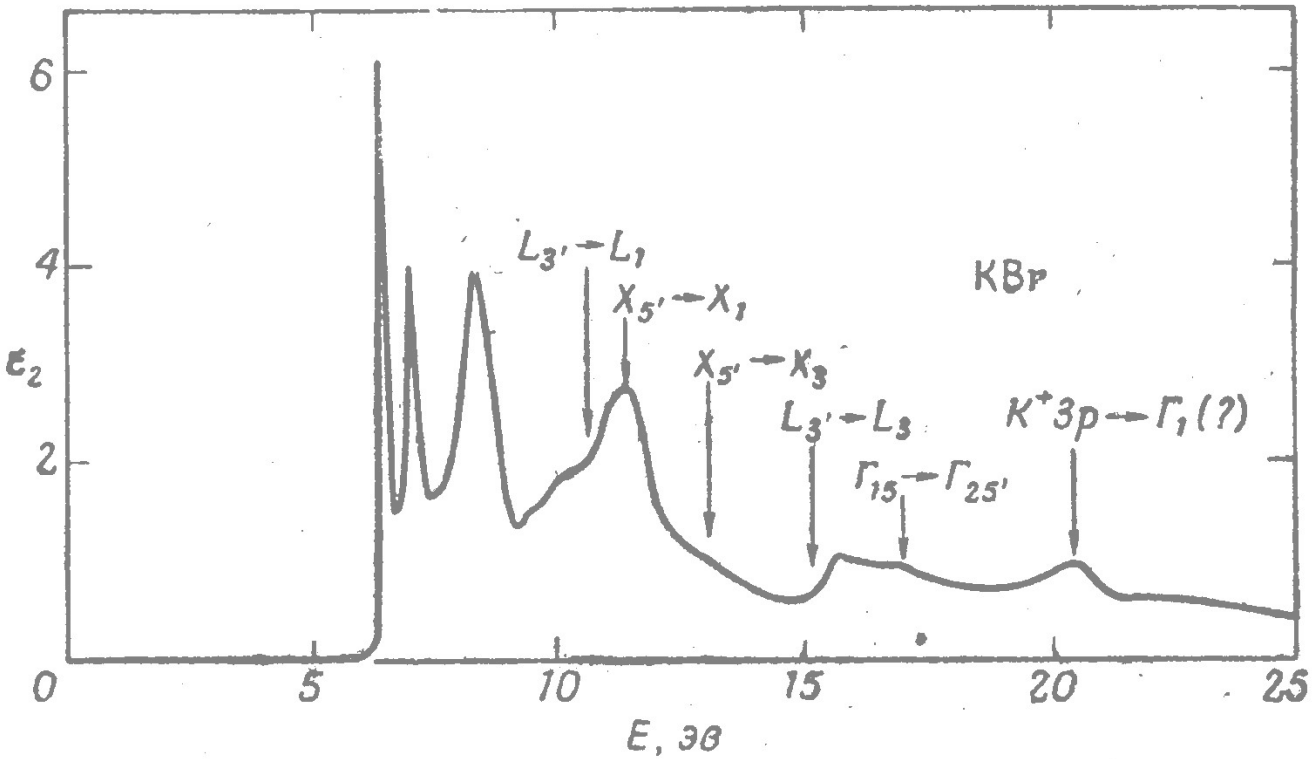
KBr – диэлектрик

Зона Бриллюэна гранецентрированной кубической решетки



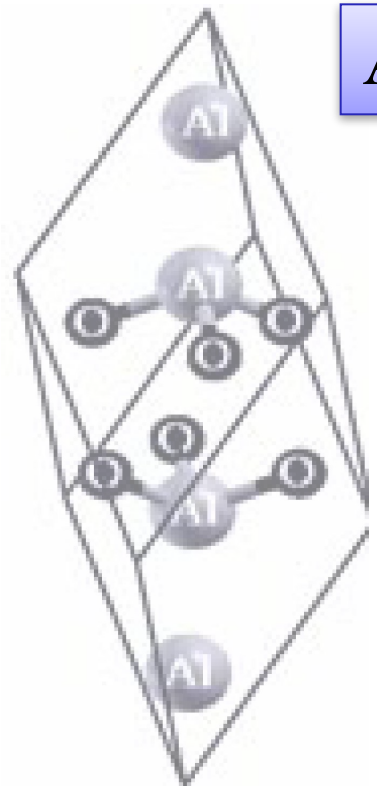
Зона Бриллюэна представляет собой ячейку Вигнера-Зейтца в обратной решетке

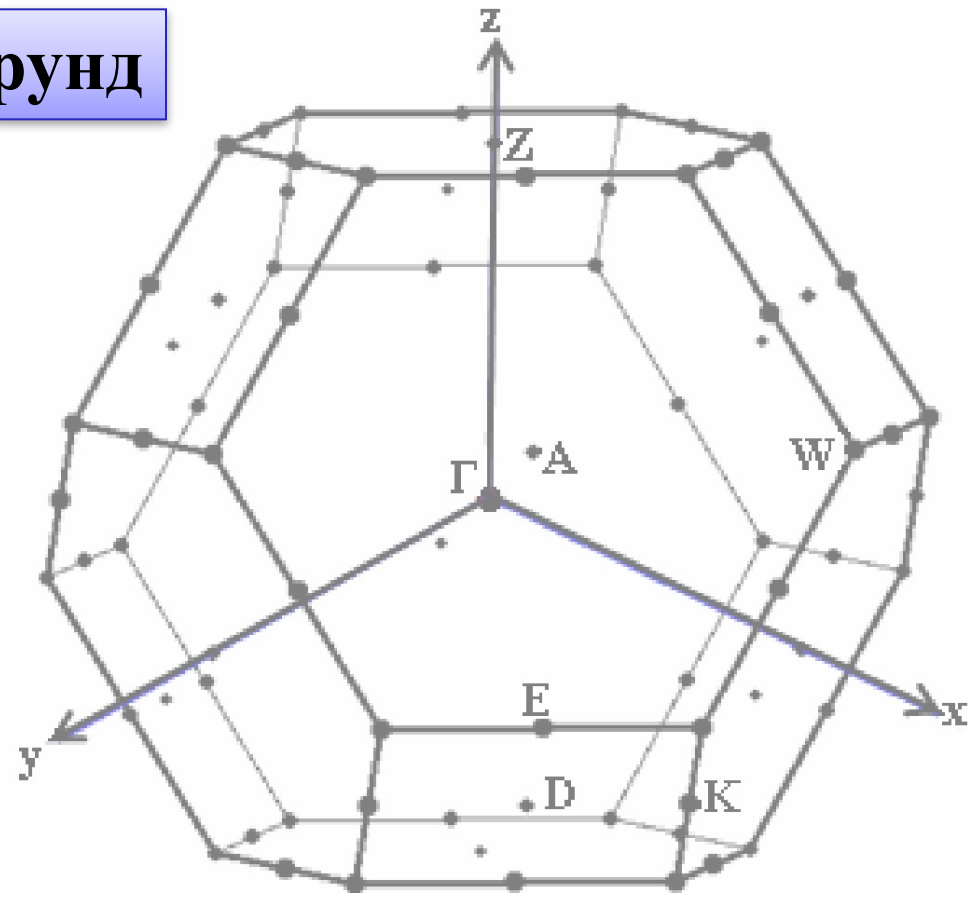
Спектр поглощения KBr



Фиг. 24. Спектр $\varepsilon_2(\omega)$ для KBr, полученный с помощью преобразования Крамерса — Кронига из данных по отражению до 25 *эв* [83].

Al_2O_3 корунд

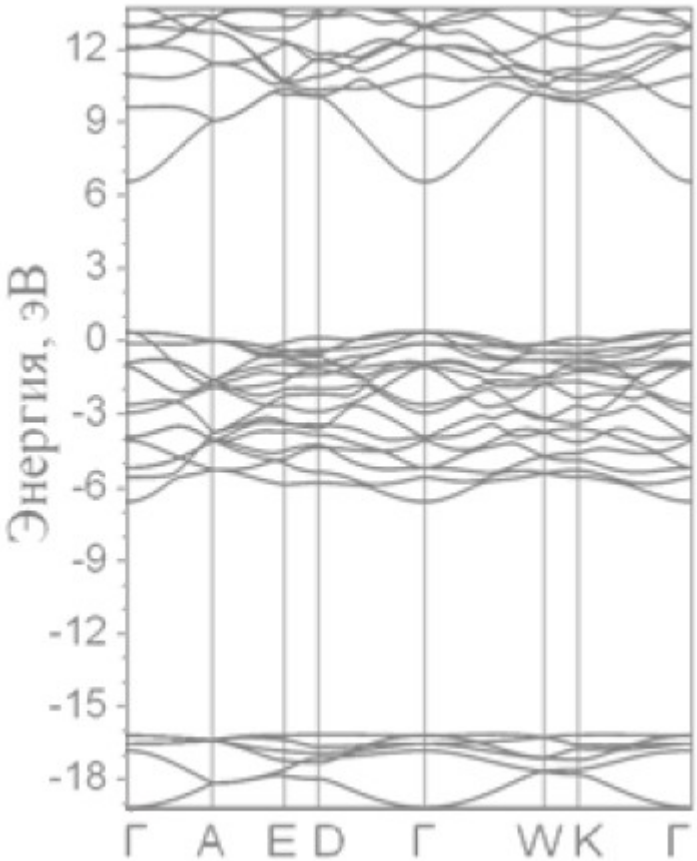




Кристаллическая структура α-Al_2O_3 — тригональная ячейка с четырьмя атомами Al и шестью атомами O (а); зона Бриллюэна тригональной ячейки α-Al_2O_3 с выделенными точками симметрии (б)

Т. В. Перевалов, А. В. Шапошников, В. А. Гриценко, Физика

Зонная структура

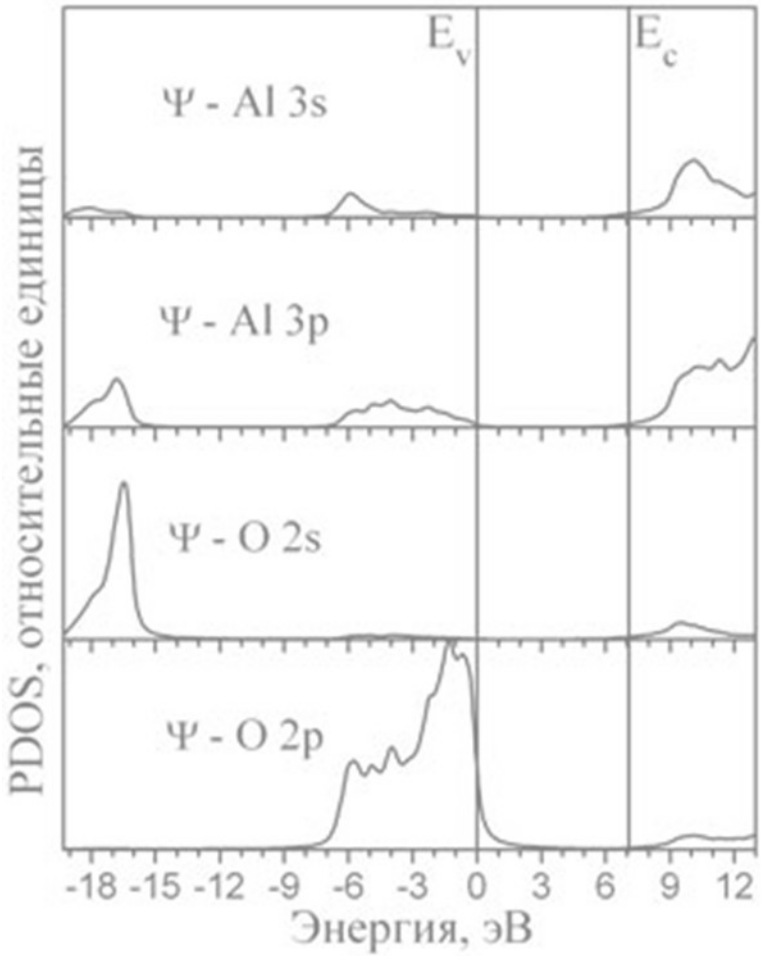


Эффективные массы электронов и дырок

	направление	m^*/m_0
m_e^*	Г-А	0.41
	⊥[Г-А]	0.39
m_h^*	Г-А	0.35
	⊥[Г-А]	7.3

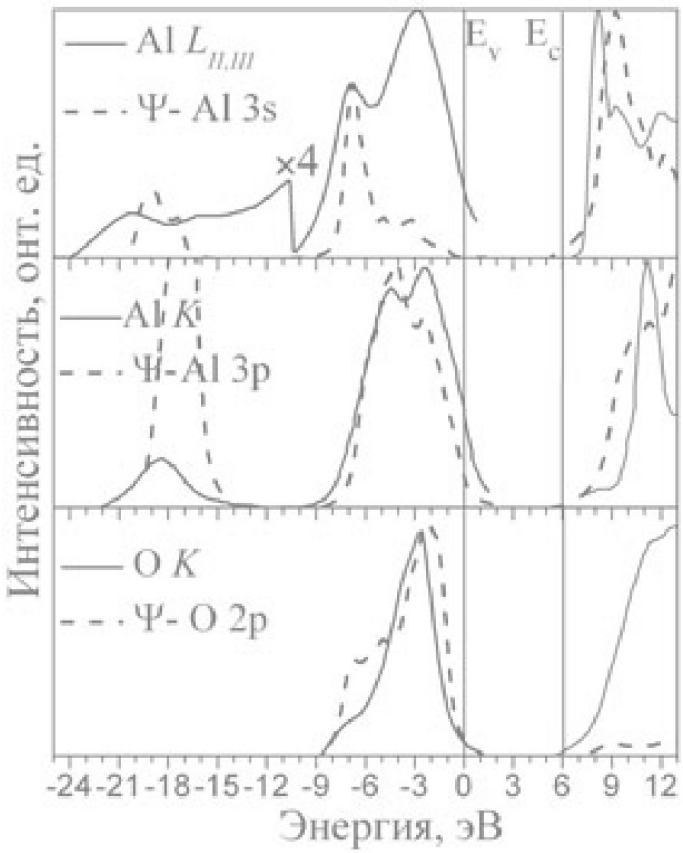
Зона Бриллюэна тригональной ячейки α-Al_2O_3 с выделенными точками симметрии (*б*)

Т. В. Перевалов, А. В. Шапошников, В. А. Гриценко, Физика



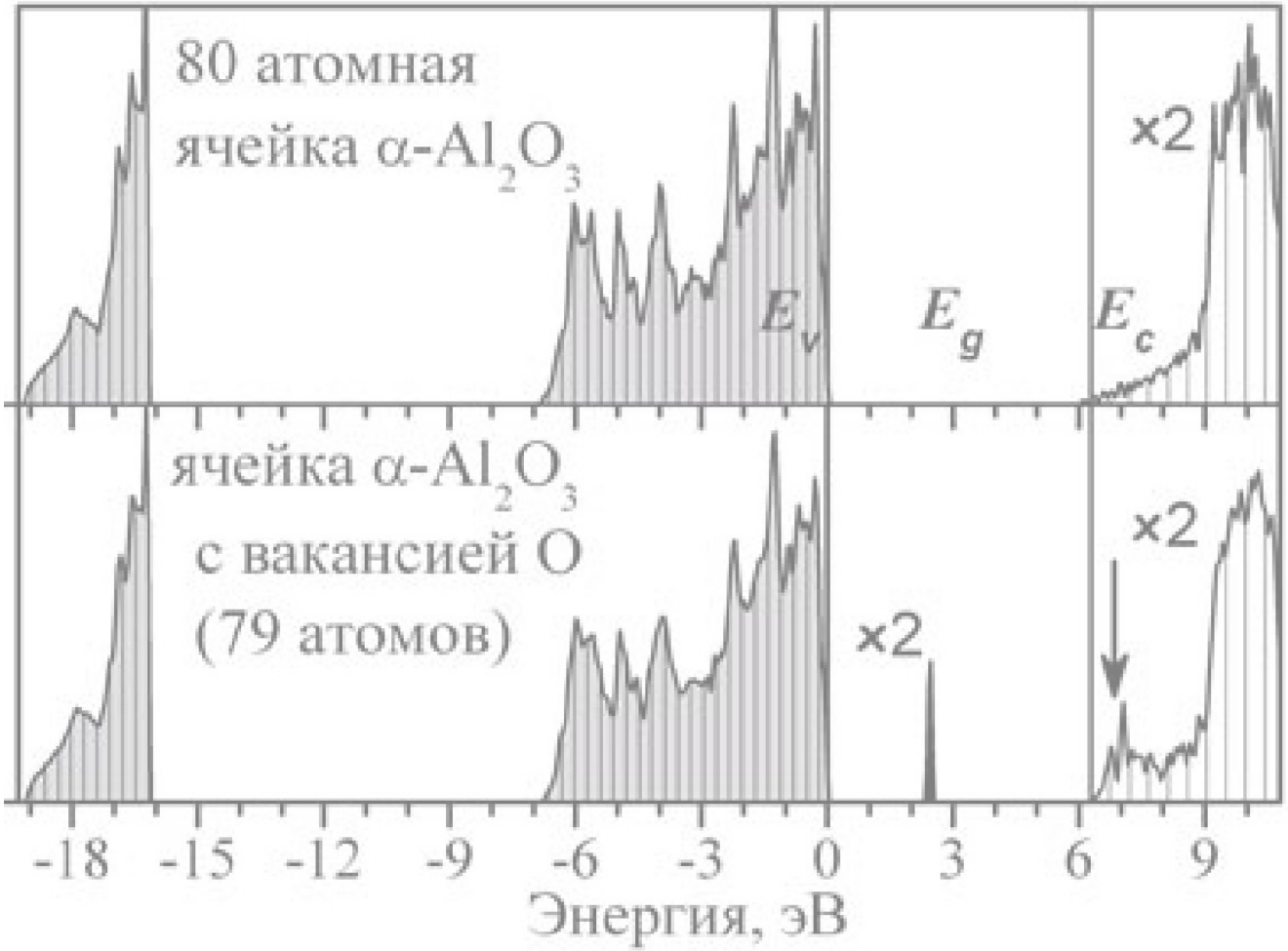
Расчетные парциальные плотности состояний для 3s, 3p орбиталей Al и 2s, 2p орбиталей O для α-Al_2O_3. Нулевая энергия соответствует положению верха валентной зоны.

Т. В. Перевалов, А. В. Шапошников, В. А. Гриценко, Физика



Т. В. Перевалов,
А. В. Шапошников,
В. А. Гриценко,
Физика

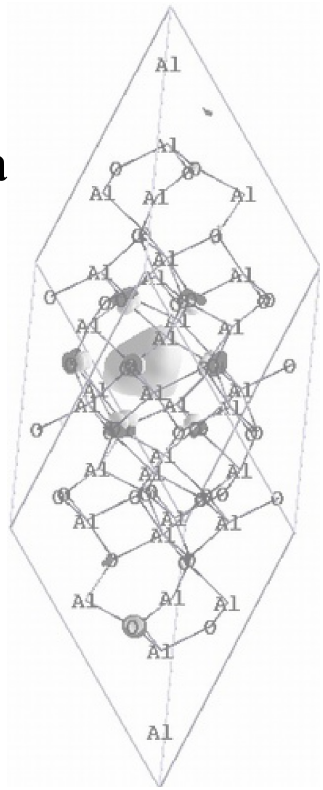
Сравнение экспериментальных рентгеновских спектров Al_2O_3 (сплошные линии) с соответствующими расчётными парциальными плотностями состояний (пунктирные линии). За нулевую энергию принято положение верха валентной зоны.



Т. В. Перевалов,
А. В. Шапошников,
В. А. Гриценко,
Физика

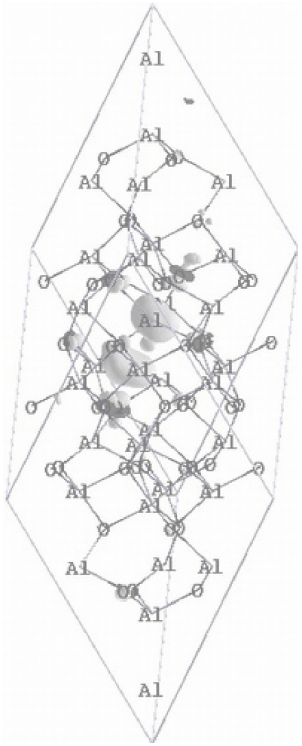
Полная плотность электронных состояний α-Al_2O_3 без кислородной вакансии и с вакансией кислорода. Закрашенная область — состояния, заполненные электронами.

а



Т. В. Перевалов, А. В. Шапошников, В. А. Гриценко, Физика

б



Пространственное распределение: а — отрицательного заряда электрона и б — положительного заряда дырки в 79 атомной ячейке α-Al2O3 с вакансией кислорода.

Серые области соответствуют поверхностям одинакового отрица-тельного/положительного заряда

Положение дефектного уровня ниже дна зоны проводимости на 0,5 эВ, из чего следует, что вакансия кислорода является центром локализации для электронов.

Дефектный уровень лежит выше потолка валентной зоны на 2,9 эВ. Вследствие этого вакансия кислорода в α-Al_2O_3 является центром локализации также для дырок.

Переходы с участием примесных центров доноров и акцепторов

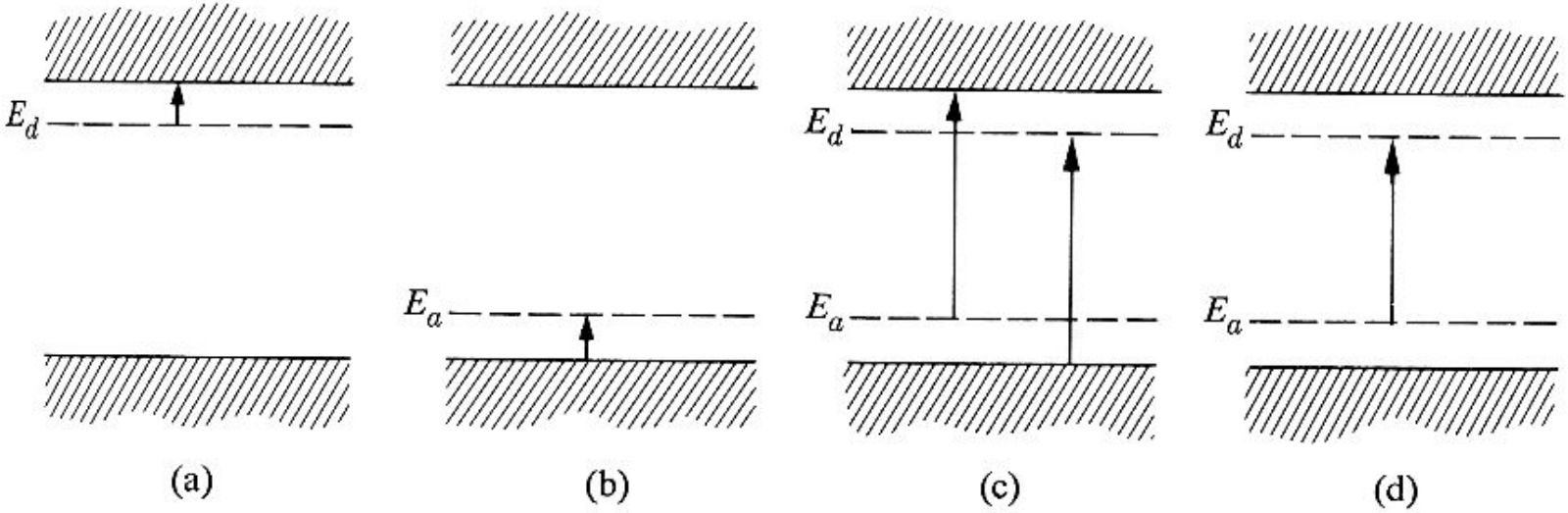
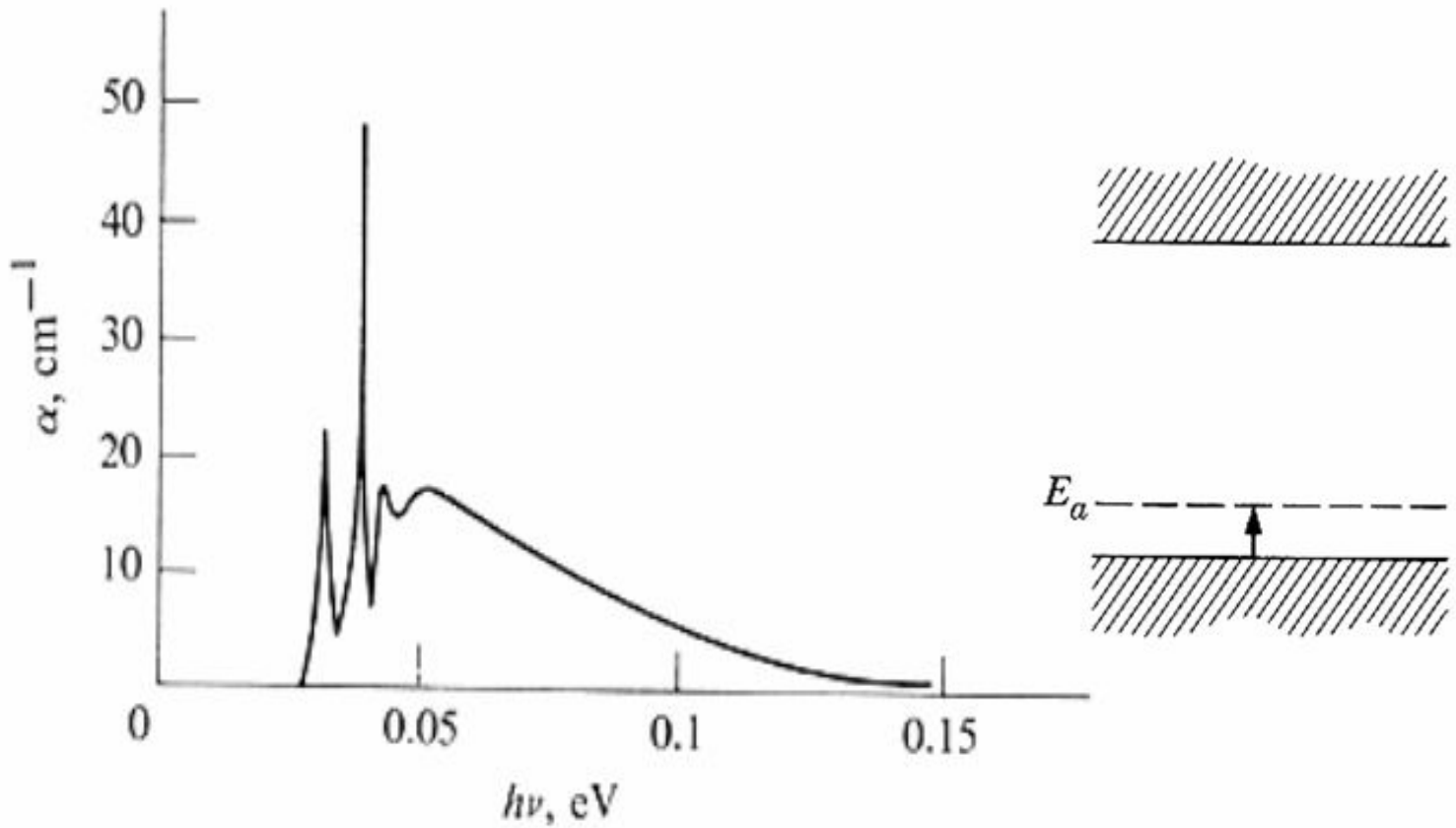


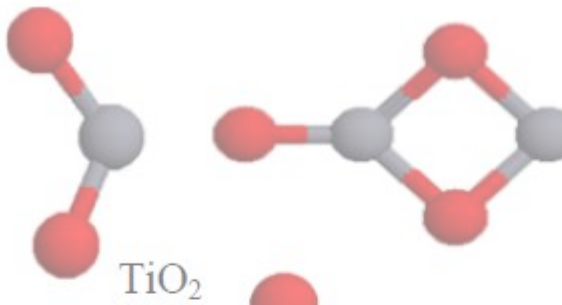
Fig. 6.34 Various absorption processes involving impurities

Переход из валентной зоны на акцепторный уровень



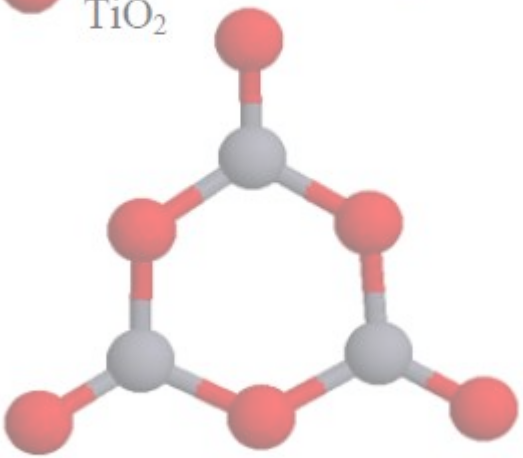
ig. 6.35 Absorption coefficient of a boron-doped Si sample versus photon energy $h\nu$. after Burstein, *et al.*, *Proc. Photoconductivity Conference*, New York: Wiley, 1956]

Кластеры TiO_2



TiO_2

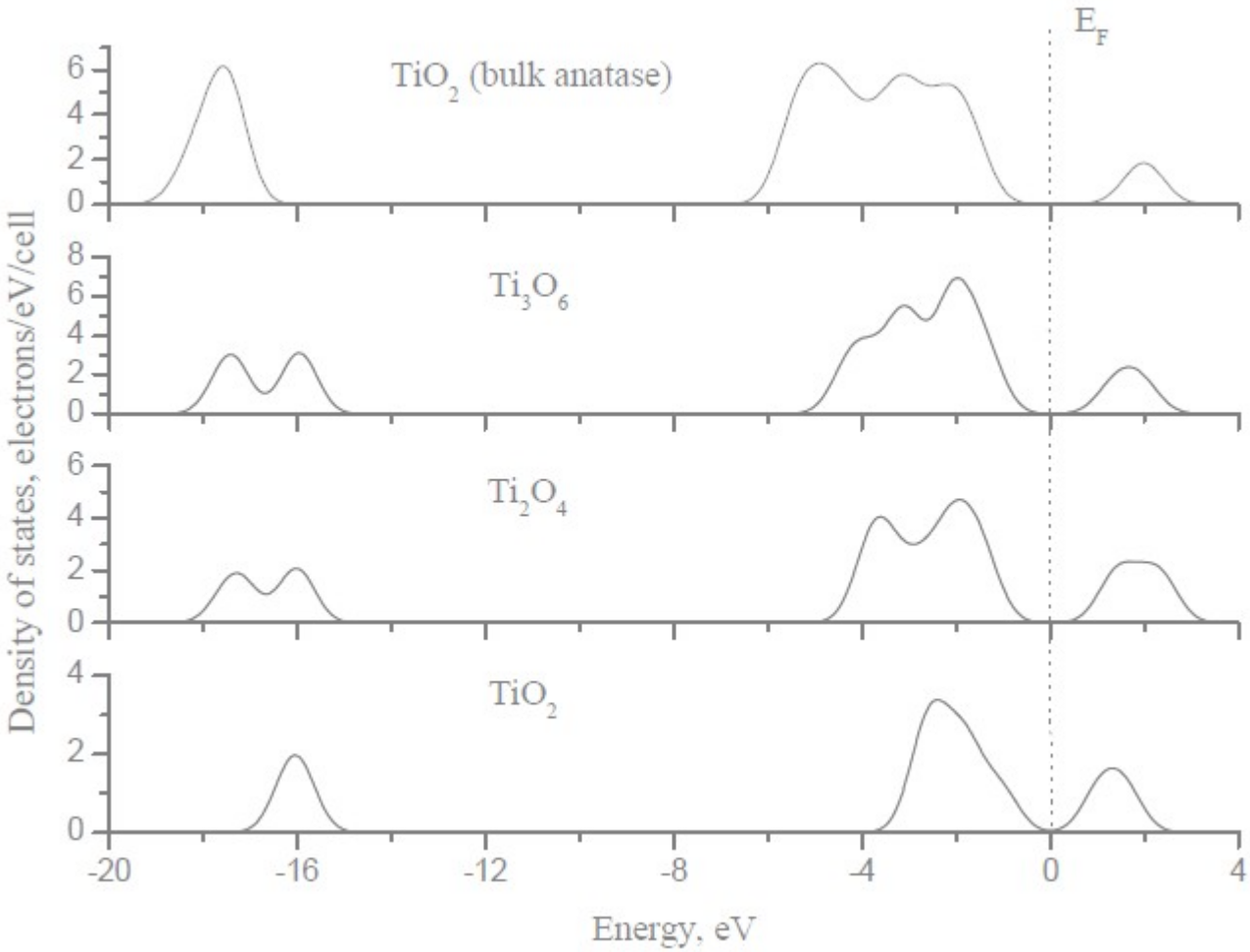
$Ti_2\ O_4$



$Ti_3\ O_6$

Чибисов А.Н., Институт геологии ДВО РАН

Плотность состояний для кластеров и объемного образца



Чибисов А.Н.

Таблица 1. Энергии связи E_c и значения HOMO-LUMO щели E_{HL} для TiO_2, Ti_2O_4 и Ti_3O_6 частиц

	TiO_2	Ti_2O_4	Ti_3O_6	Объемный анатаз
E_c, эВ	-17.91	-20.44	-24.47	-24.18
Expt. [6]	-13.06	-15.64	-	-19.8
E_{HL}, эВ	2.09	2.65	2.61	2.74
Expt. [1]	2.22 ± 0.10	2.59 ± 0.10	2.26 ± 0.10	~ 3

HOMO и LUMO обозначения для высшей занятой (highest occupied molecular orbital) и нижайшей незанятой молекулярных орбиталей (lowest unoccupied molecular orbital).

HOMO уровень для органических полупроводников – аналог максимума валентной зоны для неорганических полупроводников, LUMO – аналог минимума зоны проводимости.

1.Hua-Jin Zhai, Lai-Sheng Wang, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007)3022

6. G. Balducci et al JCP 83 (1985) 1919

Чибисов А.Н.

Литература

1. Ч. Киттель Введение в физику твердого тела, Наука, Москва, 1978
2. Дж. Займан Принципы теории твердого тела, Мир, Москва, 1974
3. Дж. Филипс Оптические спектры твердых тел, Мир, 1988