

Бузулукский гуманитарно-технологический институт (филиал) государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет».

К ОЦЕНКЕ ШИРИНЫ ЗОНЫ ПРОВОДИМОСТИ В α -КВАРЦЕ

В низкотемпературном кварце проведена оценка величины зоны проводимости E_c . Рассчитанная ширина E_c находится в хорошем согласии с одним из двух известных значений, приведенных в литературных источниках. Рассчитано изменение энергии электрона проводимости у дна зоны E_c .

Расчет ширины зоны проводимости

В настоящее время при использовании зонной модели широкозонных кристаллов применяются два важных параметра, связанных с энергией ионизации кристалла I_c и энергией сродства кристалла к электрону A_c . Последний параметр представляет собой энергию, освобождающуюся при вхождении электрона в кристалл с его поверхности, принимаемой в качестве нулевого уровня отсчета. При этом подразумевается, что внедренный электрон располагается на низшем уровне в зоне проводимости, т.е. на дне E_c . Таким образом, разность энергии между нулевым уровнем кристалла и его низшим энергетическим состоянием отражает ширину зоны проводимости, измеряемую в эВ. Другими словами, нулевой уровень поверхности и низшее энергетическое состояние – в рамках зонной модели – являются верхом E_c и ее дном соответственно, причем именно от дна зоны начинается отсчет ее ширины.

В свою очередь, I_c есть энергия, освобождаемая при аналогичном переносе электрона на т.н. валентный уровень, являющийся наинизшим энергетическим уровнем запрещенной зоны E_g . Исходя из физического смысла процесса ионизации, под I_c понимается энергия, необходимая для удаления электрона с валентного уровня (дна E_g , смыкающегося с потолком валентной зоны E_v) на нулевой уровень поверхности кристалла.

В рассматриваемом аспекте I_c представляет собой наименьшую энергию потенциала ионизации, полностью совпадающую с порогом его фотоэмиссии. Приведенная терминология, величины I_c и A_c определяют ширину закрепленной зоны $E_g = I_c - A_c$ с непосредственной оценкой ширины зоны проводимости $A_c = I_c - E_g$ [1].

По данным работ [2, 3] ширина $E_c = 6,0$ эВ и хорошо согласуется с величиной эффективной массы электрона $m_n^* = 0,3m_0$, где m_0 – масса покоя электрона; в работе [4] с шириной зоны проводимости связывается величина 3,4 эВ. Расхождение в значениях E_c довольно заметное и составляет 2,6 эВ. В этой связи нами были применены два различных соотношения, позволяющие провести оценку I_c , а тем самым ширину зоны E_c . Следует отметить, что на всех этапах расчета I_c необходимо знание ширины запрещенной зоны E_g , которая в α -SiO₂ связывалась с экситонным пиком 10,5 эВ. В то же время полная величина E_g в кварце может быть оценена с учетом знания энергии связи E_{cb} экситона. Проведенные исследования позволили установить в кварце только экситоны Френкеля с $E_{cb} = 1,2$ эВ. Суммирование последней с экситонным пиком и дает реальную величину $E_g = 11,7$ эВ [5].

Ширина E_c , т.е. величина A_c , представляет собой «электронное средство» кристалла. Для оценки A_c необходимо знание величины порога фотоэмиссии кварца I_c , представляющей собой конкретную пороговую энергию ионизации широкозонного кристалла. Тогда, если эффективная масса дырки m_p^* значительно превышает эффективную массу m_n^* , то согласно [6]:

$$I_c = \frac{9E_g}{7 - \frac{m_p^*}{m_n^*}}.$$

Поскольку в α -SiO₂ $m_p^* = 10m_0$ и $m_n^* = 0,5m_0$ [2], имеем: $A_c = I_c - E_g = 15,1 - 11,7$ эВ = 3,4 эВ, что полностью совпадает с результатом работы [4].

Второе соотношение для оценки ионизационного потенциала кварца $J(\text{SiO}_2)$ имеет вид [7].

$$I(\text{SiO}_2) = \left(\frac{1-\bar{f}_i}{2}\right)I(\text{Si}) + \left(\frac{1+\bar{f}_i}{2}\right)I_{\text{AT}}(0).$$

Здесь $\bar{f}_i = 0,57$ – степень ионности кварца, $I(\text{Si}) = 5,2\text{эВ}$ – ионизационный потенциал кристаллического кремния, $I_{\text{AT}}(0) = 13,62\text{эВ}$ – атомное значение кислорода. С учетом структурных особенностей $\alpha\text{-SiO}_2$ по сравнению с его более высокотемпературными модификациями в приведенном выражении для $I(\text{SiO}_2)$ факторы $\left(\frac{1\pm\bar{f}_i}{2}\right)$ были заменены ренормализованным фактором, равным 0,8. Поэтому

$$I(\text{SiO}_2) = 0,8[I(\text{Si}) + I_{\text{AT}}(0)],$$

причем расчет дал величину $I(\text{SiO}_2) = 15,06$. Отсюда $A_c = 3,36\text{эВ}$.

Сравнивая значения A_c , рассчитанных с помощью двух совершенно неодинаковых соотношений, можно уверенно считать, что ширина E_c в α -кварце составляет 3,38 эВ.

Электроны, внедренные в E_c кварца, располагаются вблизи дна зоны проводимости. В подобном энергетическом положении происходит их движение с групповой скоростью $v_{\text{гр}} = (8kT/\pi m_n^*)^{1/2}$, и отсчитываемой от дна зоны E_c энергией $E = \frac{m_n^* v_{\text{гр}}^2}{2}$ [8]. Групповая скорость электрона составляет $1,4 \cdot 10^7 \frac{\text{см}}{\text{с}}$, а $E = 3,12 \cdot 10^{-2} \approx 0,03\text{эВ}$. Следовательно, внедренный электрон с $m_n^* = 0,5m_0$ перемещается относительно дна зоны проводимости на энергетическом расстоянии 0,03 эВ, совпадающем с энергией движения самого носителя.

Если при температуре кварца, близкой к комнатной, электрон обладает энергией движения порядка 0,03 эВ, то возникает вопрос: каким минимальным значением должен обладать квазиимпульс электрона для его вылета из кристалла. Исходя из ширины зоны проводимости, которую должен преодолеть электрон с последующим выходом на поверхность кварца, вполне понятно, что справедливо выражение [9]:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*} \geq A_c,$$

$$\text{откуда } k_{\text{min}} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_n^* A_c} = 4,7 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$$

Коценке сдвига дна зоны проводимости

При движении электрона вблизи дна зоны E_c осуществляется его взаимодействие с продольными акустическими колебаниями (ЛАК), являющимися волнами сжатия и растяжения. В конкретном плане электроны взаимодействуют с ЛА-волнами (ЛАВ), представляющими собой звуковые волны. С последними связано локальное изменение элементарной ячейки (э.я.) ΔV в точке r , т.е. $\Delta(r) = \Delta V / V_{\text{э.я.}}$, где ΔV – относительные изменения объема элементарной ячейки. Само же изменение объема $V_{\text{э.я.}}$ означает изменение постоянной решетки, а следовательно, и параметров зонной модели, зависящих от параметров решетки.

Если в E_c перемещается электрон с некоторой энергией E_n , то периодическое изменение постоянной решетки акустическими волнами будет вызывать периодическое изменение E_n электрона на величину δE_n . В линейном приближении [10]:

$$\delta E_n = E_1 \frac{\Delta V}{V_{\text{э.я.}}},$$

где E_1 – т.н. константа деформационного потенциала, определяющая величину электрон-фононной связи. С другой стороны, изменение энергий электронов на величину δE_n можно интерпретировать в виде энергетического смещения (сдвига) границы (дна) зоны проводимости E_c из-за деформации кристаллической решетки. Для расчета изменения энергии электрона используются формулы деформационного потенциала $E_1 = \frac{2}{3}C$ и относительного изменения $V_{\text{э.я.}}$ при ее деформации на величину ΔV [11]:

$$\Delta(r) = \frac{\Delta V}{V_{\text{э.я.}}} = \left(\frac{K_B T}{2V_{\text{э.я.}} C_{\text{II}}} \right)^{1/2}.$$

Здесь $V_{\text{э.я.}} = 112,3 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, а статический модуль упругости $C_{\text{II}} = 8,605 \cdot 10^{11} \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$. Ограничиваясь комнатной температурой, получим: $\Delta(r) = 0,0142$.

В формуле для E_1 константа C имеет размерность энергии. С физической точки зрения константа C характеризует интенсивность взаимодействия электрона с колебаниями решетки, а ее значение по порядку величины [12]:

$C = \hbar / 2m_0 a_0^2$, где a_0 – постоянная решетки в случае кубических кристаллов. В сущности, C

меняется при переходе от одного твердого материала к другому обратно пропорционально квадрату постоянной кубической решетки (расстояние между структурными частицами простой кубической решетки), представляющей собой длину связи между атомами d . Проведенный общий анализ структур кристаллов всех семи сингонии позволяет считать, что $a_0=d$ полностью справедливо не только для кристаллов кубической ионной структуры, но и для кристаллов с симметрией тетраэдра. К последним и относится анализируемый нами α -кварц, структура которого представляет непрерывный кремнекислородный каркас (три измерения в пространстве) связанных между собой ионами кислорода SiO_4 -тетраэдров. Поэтому в выражении для C в кварце под a_0 должно пониматься расстояние $\text{Si}-\text{O}$, т.е. $d_{\text{Si-O}} = 1,61 \text{ \AA}$, а вместо свободной массы m_0 эффективная m_n^x электрона. В окончательной записи $C = \frac{\hbar^2}{2m_n^* d_{\text{Si-O}}}$, и после подстановки значе-

ний m_n^x и $d_{\text{Si-O}}$ получим $C = 2,94 \text{ эВ}$, а тем самым $E_1 = \frac{2}{3}C = 1,96 \text{ эВ}$ и $\delta E_n = 0,0278 \text{ эВ}$.

В выражении $\Delta(r) = \Delta V / V_{\text{э.я.}}$ ΔV - есть изменения объема $V_{\text{э.я.}}$ при деформации, причем во всех реальных случаях деформация намного меньше единицы. Поэтому изменения энергии электрона интерпретируются как смещение дна зоны проводимости. Т.к. рассматривается взаимодействие электронов с ЛАК, являющимися волнами сжатия, то колебания решетки, не связанные с изменениями $V_{\text{э.я.}}$, к которым относятся поперечные АВ, не меняют энергии носителей заряда, а тем самым и смещения дна зоны E_c . В этой связи полученная δE_n характеризует поднятие дна зоны с последующим его опусканием.

Судя по имеющимся литературным данным по кварцу нами впервые произведена оценка ширины его зоны проводимости, а также осуществлен расчет сдвига дна E_c .

Список использованной литературы:

1. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. М.: «Мир», 1985. 554 с.
2. Chelikowsky T.R., Schluter M. Electron states in α -quartz // Phys. Rev. B., 1977, v. 15, №8, pp. 4020-4028.
3. Nylen M. Electronic structure of an unreconstructed (100) α -quartz surface // Phys. Stat. Sol. (b), 1984, v. 122, p. 301-308.
4. Calabrese E., Fowler W. Electronic energy-band structure of α -quartz // Phys. Rev. B., 1978, v. 18, № 6, pp. 2888-2895.
5. Лысаков В.С. Об акситонах в кристаллическом кварце // Вестник ОГУ, 2003, № 1, с. 37-40.
6. Эланго М.А. Элементарные неупругие радиационные процессы. М.: «Наука», 1988. 149 с.
7. Hubner K. Chemical bond and related properties of SiO_2 // Proc. Intern. Topical Cent. «Physics of SiO_2 and its interfaces», ed. s. t. Pante-lides, New-York, 1978, v. 1, p. 111- 115.
8. Мотт Н., Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах. М.: «ИЛ», 1950. 304 с.
9. Ридли Б. Квантовые процессы в полупроводниках. М.: «Мир», 1986. 304 с.
10. Слэтер Дэн. Диэлектрики, полупроводники, металлы. М.: «Мир», 1969. 647 с.
11. Зеегер К. Физика полупроводников. М.: «Мир», 1986. 304 с.
12. Ансельм А.И. Введение в теорию проводников. М.: «Наука», 1978. 615 с.