Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского Серия «Биология, химия». Том 1 (67). 2015. № 3. С. 132–139.

### УДК 54.03:548.4:548.718

# МОДИФИКАЦИЯ МОДЕЛИ КРОНИГА-ПЕННИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ОТКЛОНЕНИЙ ОТ АТОМНОЙ ПЕРИОДИЧНОСТИ

Шевченко А. И.<sup>1</sup>, Орленсон В. Б.<sup>1</sup>, Мазинов А. С.<sup>1,2</sup>, Лукьяненко В. А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт (структурное подразделение) ΦГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия <sup>2</sup> Научно-образовательный центр ноосферологии и устойчивого ноосферного развития (структурное подразделение) ΦГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия

<sup>3</sup>Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия E-mail: mas@crimea.edu

Показаны недостатки модели Кронига-Пенни для неоднородных атомных решёток. Предложен один из способов модернизации данной модели для немонокристаллического кремния и получено характеристическое уравнение. Показаны отличия в построении зонных диаграмм для классического случая и предложенной модели.

*Ключевые слова:* модель дефектного кристалла, трансцендентное уравнение, зонная диаграмма, легированный кремний.

PACS: 71.15.-m

### введение

Базой для создания современных фотоэлектрических элементов является материаловедение, которое предлагает на современном этапе атомно-молекулярные структуры для третьего поколения солнечных батарей [1]. Состав подобных приборов базируется на наноструктурах, и наиболее экзотичными из них с точки зрения классической полупроводниковой химии являются органические и углеродсодержащие вещества [2, 3]. С другой стороны, описание строгих фотоэлектрических элементов требует наличия потенциального барьера между двумя неоднотипными материалами, которые имеют различные энергетические уровни зон проводимости и валентных зон. Если для идеальных монокристаллов дисперсионные соотношения выстроены, для уже то углеродных И наноструктурированных материалов построение таких моделей является актуальным вопросом. Исходя из этих предпосылок, нами предлагается рассмотрение энергетических уровней подобных структур посредством одноэлектронного приближения, при котором спектр электронов можно описать с помощью уравнения Шрёдингера [4].

На сегодняшний день нелегированные кристаллические полупроводниковые материалы, содержащие пренебрежимо малое количество примесей, достаточно

хорошо изучены, а модель Кронига-Пенни в принципе позволяет дать общее описание энергетического распределения в пределах одной обратной решётки бесконечной атомной цепочки. Однако электронный энергетический спектр для конечного, а тем более дефектного и легированного примесями кристалла решен не до конца. В связи с этим в модель следует ввести некоторые уточнения.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В наших исследованиях кремний как основной химический элемент на основе которого строится большинство фотоэлектрических элементов, рассматривается с точки зрения его кристаллической однородности и нарушений периодичности его атомной решётки. Строго говоря, если даже рассматривать легированный полупроводник «как одномерную структуру», то он имеет в своём составе атомы посторонней примеси, которые встречаются через тысячи-миллионы атомов основного материала. Такое незначительное наличие чужеродных атомов позволяет допустить рассмотрение всех атомов в качестве односортных. В результате потенциальная энергия электрона в поле атомных остовов имеет периодический вид. Поэтому в данном случае применима модель Кронига-Пенни [5, 6] с потенциалом, представленным на рис. 1 (пунктирная линия). Волновая функция электрона (функция Блоха) имеет следующий вид [7]:

$$\psi = U(x)exp(ikx), \tag{1}$$

а трансцендентное уравнение

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} sh(\beta b) sin(\alpha a) + ch(\beta b) cos(\alpha a) = cos(k(a+b)).$$
(2)

Тем не менее для построения уточнённых зонных диаграмм, а тем более для сильнолегированного материала, необходимо учитывать наличие примесных атомов [8–11]. На наш взгляд, существует два пути рассмотрения периодически встречающихся неоднородностей: изменение вида потенциала и модифицирование волновой функции.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В случае дефектной периодичности, воздействие от которой медленно затухает, изменение энергетических потенциалов можно представить в виде функции с периодически изменяющейся амплитудой (рис. 1, огибающая прямоугольные потенциалы линия). Нужно заметить, что такое описание хоть и далеко от идеального, но тем не менее более реалистично показывает распределение энергии атомов в бесконечной цепочке со встроенными возмущениями. Естественным образом можно предположить, что подобный вид возмущения будет соответственно менять и саму волновую функцию электрона.

Следовательно, это отклонение функции можно представить включением периодического «множителя» *cos(nkx)* в блоховскую функцию:

$$\Psi = U(x)exp(ikx)cos(nkx).$$
 (3)

Математический смысл параметра *n* – частота изменения волновой функции Блоха, входящей в стандартную модель Кронига-Пенни.





Из условий медленного изменяя амплитуд атомных возмущений можно предположить, что на границах раздела яма-барьер и барьер-яма амплитуда одинакова. Другими словами, предполагается косинусоидальное возмущение перенести от потенциала к волновой функции. Следовательно, волновую функцию (3) можно подставить в стационарное уравнение Шредингера [12] и получить следующие уравнения для первой и второй областей соответственно (рис. 1):

$$\cos(nkx)\frac{d^{2}U(x)}{dx^{2}} + 2k[i\cos(nkx) - n\sin(nkx)]\frac{dU(x)}{dx} - [k^{2}(\cos(nkx) + 2in\sin(nkx) + n^{2}\cos(nkx)) - \alpha^{2}\cos(nkx)]U(x) = 0$$

$$U = \frac{d^{2}U(x)}{dx} + \frac{d^{2}U($$

$$\cos(nkx)\frac{d^{2}U(x)}{dx^{2}} + 2k[i\cos(nkx) - n\sin(nkx)]\frac{dU(x)}{dx} - [k^{2}(\cos(nkx) + 2in\sin(nkx) + n^{2}\cos(nkx)) + \beta^{2}\cos(nkx)]U(x) = 0$$
(5)

Решения этих уравнений имеют вид линейной комбинации экспоненциальных функций, делённых на косинусоидальные функции (6, 7):

$$U_{1}(x) = \frac{A\exp(i(\alpha - k)x)}{\cos(nkx)} + \frac{B\exp(-i(\alpha + k)x)}{\cos(nkx)}$$
(6)  
для первого и

$$U_2(x) = \frac{C\exp((\beta - ik)x)}{\cos(nkx)} + \frac{D\exp(-(\beta + ik)x)}{\cos(nkx)}$$
(7)

для второго.

Воспользовавшись все тем же приближением равных амплитуд на границе ям (рис. 1, пунктирная линия), полученные функции  $U_1$  и  $U_2$  «сшиваем». Условия «сшивки» производим в точках x = 0, x = a и x = -b:

$U_1(0) - U_2(0) = 0,$	(8)
$U_1'(0) - U_2'(0) = 0,$	(9)
$U_1(a) - U_2(-b) = 0,$	(10)
$U_1'(a) - U_2'(-b) = 0.$	(11)

Подставляя  $U_1$  и  $U_2$  (6,7) в вышележащие выражения, получаем систему уравнений, которую относительно коэффициентов *A*, *B*, *C*, *D* представляем в матричном виде. Система уравнений будет иметь решение, когда определитель её матрицы равен нулю. Воспользовавшись этим условием, находим детерминант матрацы и после упрощения получаем следующее трансцендентное уравнение (12):

$$2\alpha\beta\cos(\alpha a)ch(\beta b) + nk(tg(nka) + tg(nkb))(\alpha\cos(\alpha a)sh(\beta b) + \beta\sin(\alpha a)ch(\beta b)) + (\beta^2 - \alpha^2)\sin(\alpha a)sh(\beta b) =$$
$$= \alpha\beta\cos(k(a+b))\left(\frac{\cos(nka)}{\cos(nkb)} + \frac{\cos(nkb)}{\cos(nka)}\right).$$
(12)

Решения характеристического уравнения определяем графически. Проверочным методом является использование (12) при построении дисперсионной картины кристаллического материала с параметром n = 0. Физические параметры модели были взяты для элемента IV группы таблицы Менделеева: расстояние между центрами атомов (или постоянная решётки)  $c = a + b = 5,43 \cdot 10^{-10}$  м, b = c / 7, высота потенциального барьера  $U = 1,28 \cdot 10^{-18}$  Дж (8 эВ).



Рис. 2. Зонная диаграмма для стандартной модели Кронига-Пенни

В результате подстановки в уравнение (12) получаем хорошо знакомую зонную диаграмму стандартной модели Кронига-Пенни, состоящей из бесконечной одномерной решётки, построенной из периодически повторяющихся атомов и превращающей отдельные уровни энергии в энергетические зоны [13]. На рисунке 2 показан результат расчёта для кристаллического монокремния.



Рис. 3. Зонная диаграмма для модели с изменённой волновой функцией

В случае неоднородной кристаллической решётки коэффициент n отличен от нуля. Это приводит к изменению аргументов тригонометрических функций в уравнении (12), что в свою очередь приводит к изменению энергетической диаграммы. Отсюда следует и явный физический смысл параметра n – отношение количества примесей к количеству атомов основного вещества.

При этом параметр моделирования количества примесных атомов в периодической решётке кристалла показывает, насколько изменяются верхние энергетические зоны. При больших его значениях (более 0,001) наблюдается заметный прогиб зон и изменение дисперсионной картины в целом, что соответствует сильнолегированным полупроводникам.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1. Предложена модель, описывающая нарушение периодичности атомной решётки для поликристаллических, легированных и дефектных материалов, которая даёт возможность рассматривать зонную диаграмму вещества.
- Рассмотрена структура кристаллического и дефектного кремния, для которого найдены дисперсионные соотношения в случае легирования его примесями до 6 %.
- 3. Полученная в результате расчетов зонная диаграмма для параметра *n* = 0,06 показала уменьшение запрещённой зоны для верхних энергетических уровней относительно монокристаллического кремния.

#### МОДИФИКАЦИЯ МОДЕЛИ КРОНИГА-ПЕННИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ...

Статья подготовлена в рамках выполнения научного проекта в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности «Разработка информационно-методического обеспечения постоянно обновляемой диагностической модели устойчивого ноосферного развития Крымского региона», выполняемого Научно-образовательным центром ноосферологии и устойчивого ноосферного развития ФГАУ ВО КФУ им. В. И. Вернадского (№ гос. регистрации: 115052150083).

Авторы выражают благодарность доценту кафедры теоретической физики и физики твёрдого тела Л.Н. Ахрамовичу за полезные обсуждения, замечания и пожелания.

#### Список литературы

- Разумов В. Ф. Прогресс в области исследования и разработок органических и гибридных материалов для нанофотоники / В. Ф. Разумов, М. В. Алфимов // Труды МФТИ. – 2011. – Т. 3, № 4. – С. 22–32.
- Optimization of solution-processed oligothiophene:fullerene based organic solar cells by using solvent additives / G.L. Schulz, M. Urdanpilleta, R. Fitzner [et al.] // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2013. – Vol. 4. – P. 680–689.
- Khlyabich P. P. Optimization and simplification of polymer-fullerene solar cells through polymer and active layer design / P. P. Khlyabich, B. Burkhart, A. E. Rudenko, B. C. Thompson // Polymer. – 2013. – Vol. 54. – P. 5267–5298.
- 4. Ridley B. K. Quantum processes in semiconductors / B. K. Ridley. Oxford: OUP, 2013, 430 p.
- Kronig R. de L. Quantum mechanics of electrons in crystal lattices / R. de L. Kronig, W. G. Penney // Proceedings of the Royal Society A. Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – Vol. 130, issue 814. – P. 499–513.
- 6. Sapoval B. Physics of semiconductors / B. Sapoval, C. Hermann. NY: Springer-Verlag, 1994, 320 p.
- Manasreh O. Semiconductor Heterojunctions and Nanostructures / O. Manasreh. NY: McGraw-Hill, 2005, – 554 p.
- Шевченко А. И. Поглощение инфракрасной части оптического спектра некристаллическими полупроводниками, обусловленное наличием дефектных центров / А. И. Шевченко, А. С. Мазинов // Сборник трудов IX Международной конференции "Аморфные и микрокристаллические полупроводники". – Санкт-Петербург. – 2014. – С. 73–74.
- Mazinov A. S. Examination of absorption spectra of amorphous silicon in the infrared range / A. S. Mazinov, A. I. Shevchenko // Proceedings of the International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties". – Sumy – Lviv. – 2014. – Vol. 3, № 2, 02NEA02, 2 p.
- Mazinov A. Quantum interactions of optical radiation with the defect centres in the tails of the forbidden band of amorphous materials / A. Mazinov, A. Shevchenko, V. Bahov // Optica Applicata. – 2014. – Vol. 44, № 2. – P. 327–335.
- Mazinov A. S. The influence of defects on the energetic spectrum of noncrystalline semiconductors / A. S. Mazinov, A. I. Shevchenko, E. I. Terukov // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. – 2014. – Vol. 9, № 6. – P. 778–782.
- Модель Кронига-Пенни для описания нанокристаллических полупроводниковых материалов / А.И. Шевченко, А.С. Мазинов, В.Б. Орленсон [и др.] // 25-я Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии (КрыМиКо'2015)». Материалы конференции. – Севастополь. – 2015. – С. 701–702.
- Kelsall R. Nanoscale science and technology / R. Kelsall, I. W. Hamley, M. Geoghegan. Chichester: John Wiley & Sons, 2005 – 472 p.

## MODIFICATION OF THE KRONIG-PENNEY MODEL FOR THE DESCRIPTION OF THE DEVIATIONS FROM THE ATOMIC PERIODICITY

Shevchenko A. I.<sup>1</sup>, Orlenson V. B.<sup>1</sup>, Mazinov A. S.<sup>1,2</sup>, Lukyanenko V. A.<sup>3</sup>

 <sup>1</sup>Physics and Technology Institute of V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russian Federation
 <sup>2</sup>Research and Education Centre for Noospherology and Sustainable Development of V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russian Federation
 <sup>3</sup>V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russian Federation E-mail: mas@crimea.edu

The basis for the creation of modern photovoltaic cells is the materials science that offers at the present stage the atomic-molecular structures for the third generation of solar cells. The composition of such devices is based on nanostructures; more exotic ones, from the viewpoint of classical semiconductor physical chemistry, are organic materials and carbon. On the other hand, the description of classical photovoltaic cells requires a potential barrier between two not of the same type materials which have different energy levels of the conduction bands and valence bands. If for the classical crystals the dispersion relations have already been constructed, then for the carbon and nanostructured materials the construction of such models is an important issue. Based on these assumptions, we propose the consideration of the energy levels of such structures using One-Electron approximation, in which the electron spectrum can be described by the Schrödinger equation.

Today undoped crystalline semiconductor materials containing a negligible amount of impurities have been well studied, and Kronig-Penney model used in the one-dimensional case, in principle, allows us to give a general description of the energy distribution within a reciprocal lattice of infinite atomic chain. However, the question for the finite and, especially, defective and doped semiconductor has not been decided fully. In this regard, some refinements should be introduced to the model.

The authors proposed to input the cosine disturbance into the electron wave function by adding the corresponding factor containing the parameter n, which varies on the degree of crystal conduction abnormalities. As the result of the model performing, the band structure for the parameter n = 0.06 has been obtained and compared with such diagram for the classical model, all other parameters being equal. The parameter of modelling the number of impurity atoms in the periodic crystal lattice shows how the upper energy bands change. For large values of it (more than 0.001), there is a noticeable deflection in zones and a change of the whole dispersion picture, which corresponds to the heavily doped semiconductors. The limiting case of model consideration with zero percent impurity concentration (undoped semiconductor, n = 0) allows us to plot the band structure, as well as to derive the transcendental equation coinciding with results obtained using the classical Kronig-Penney model under the same other parameters.

*Keywords:* a model of defective crystals, transcendental equation, band structure, doped silicon.

#### References

- 1. Razumov V. F. and Alfimov M. V. Progress in the field of research and development of organic and hybrid materials for nanophotonics, *Proceedings of MIPT*, **3** (4), 22 (2011).
- 2. Schulz G. L., Urdanpilleta M., Fitzner R., Brier E., Mena-Osteritz E., Reinold E., and Bauerle P., Optimization of solution-processed oligothiophene:fullerene based organic solar cells by using solvent additives, *Beilstein J. Nanotechnol*, **4**, 680 (2013).
- 3. Khlyabich P. P., Burkhart B., Rudenko A. E., Thompson B. C., Optimization and simplification of polymer-fullerene solar cells through polymer and active layer design, *Polymer*, **54**, 5267 (2013).
- 4. Ridley B. K. Quantum processes in semiconductors, 430 p. (OUP, Oxford, 2013).
- 5. Kronig R. de L. and Penney W. G., Quantum mechanics of electrons in crystal lattices, *Proceedings of the Royal Society A. Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **130** (814), 499 (1931).
- 6. Sapoval B. and Hermann C. Physics of semiconductors, 320 p. (Springer-Verlag, NY, 1994).
- 7. Manasreh O. Semiconductor heterojunctions and nanostructures, 554 p. (McGraw-Hill, NY, 2005).
- 8. Shevchenko A. I. and Mazinov A. S., The absorption in the infrared range of the optical spectrum by noncrystalline semiconductors due to the presence of defect centers, *Proceedings of the IX International Conference "Amorphous and Microcrystalline Semiconductors"* (St. Petersburg, 2014), 73.
- 9. Mazinov A. S. and Shevchenko A. I. Examination of absorption spectra of amorphous silicon in the infrared range, *Proceedings of the Int. Conference "Nanomaterials: Applications and Properties"* (Sumy Lviv, 2014), 02NEA02.
- 10. Mazinov A., Shevchenko A., Bahov V., Quantum interactions of optical radiation with the defect centres in the tails of the forbidden band of amorphous materials, *Optica Applicata*, **44** (**2**), 327 (2014).
- 11. Mazinov A. S., Shevchenko A. I., Terukov E. I., The influence of defects on the energetic spectrum of noncrystalline semiconductors, *J. Nanoelectron. Optoelectron*, **9** (6), 778 (2014).
- Shevchenko A. I., Mazinov A. S., Orlenson V. B., Shadrin A. A., Potapov R. A., The Kronig-Penney model for the description of nanocrystalline semiconductor materials, 25th International Crimean Conference "Microwave & Telecommunication Technology". Conference Proceedings, (Sevastopol, 2015), 701.
- 13. Kelsall R., Hamley I. W., Geoghegan M. *Nanoscale science and technology*, 472 p. (John Wiley & Sons, Chichester, 2005).