

ции (8.6) отвечают разные значения компонент $m_{\alpha\beta}^{-1}$. Соответственно говорят о зонах «легких» и «тяжелых» носителей заряда (обычно дырок — см. ниже § 9). Изоэнергетические поверхности, изображаемые формулой (8.6), называются *гофрированными сферами*. На рис. 3.8 изображено их сечение плоскостью (100).

Приводить тензор $m_{\alpha\beta}^{-1}$ к главным осям в данном случае не имеет смысла: поскольку компоненты его зависят от \mathbf{p} , такое приведение

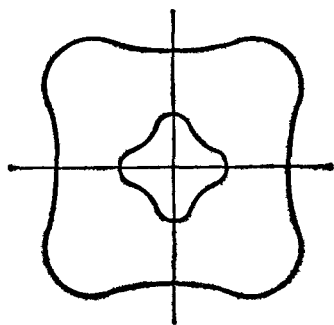


Рис. 3.8. Сечение гофрированной сферы (8.6) плоскостью (100). Внешний контур соответствует «тяжелым» носителям заряда, внутренний — «легким».

можно сделать, вообще говоря, лишь в нескольких точках зоны Бриллюэна, переходящих друг в друга при преобразованиях симметрии.

В ряде случаев отклонение поверхности (8.6) от сферической оказывается не очень большим. Тогда правую часть (8.6) можно приближенно заменить средним ее значением на сфере радиуса $|\mathbf{p}|$. При этом мы получаем две параболические зоны с изотропными законами дисперсии и разными эффективными массами m_1 и m_2 .

Вырождение зон встречается довольно часто. Как указывалось в § 5, его можно ожидать, если зоны получаются в результате размытия вырожденных энергетических уровней электронов в атомах. Согласно § 7 такая картина может иметь место, например, в валентных зонах германия и кремния.

По определению, выражения вида (8.1) и т. п. справедливы лишь в окрестности данной точки экстремума. При удалении от нее начинают играть роль и более высокие члены разложения функции $E(\mathbf{p})$ по степеням $p_\alpha - p_{\alpha,0}$. Об этом говорят как о непараболичности закона дисперсии.

Для оценки условий, при которых закон дисперсии начинает заметно отличаться от параболического, следует решить уравнение (4.1). Оказывается, что непараболичность особенно заметна в полупроводниках с достаточно узкой запрещенной зоной. Законы дисперсии для некоторых таких материалов выписаны в § 9.

§ 9. Зонная структура некоторых полупроводников

Структуру энергетических зон в полупроводнике можно было бы рассчитать с помощью уравнения (4.1). Фактически, однако, при этом возникают весьма серьезные вычислительные трудности, для преодоления которых необходимы самые мощные современные электронно-вычислительные машины. Практически чаще используется комбинированный подход: такие параметры, как ширина

запрещенной зоны, эффективные массы и т. д., определяют из опыта, а методы квантовой механики применяют для того, чтобы получить предварительную ориентировочную информацию о возможном расположении максимумов и минимумов функций $E_l(\mathbf{p})$ в зоне Бриллюэна. Важную роль при этом играют соображения, связанные с типом химической связи, а также соображения симметрии.

Действительно, в точке экстремума $\mathbf{p} = \mathbf{p}_0$ с необходимостью должно выполняться условие

$$\nabla_{\mathbf{p}} E_l(\mathbf{p}) = 0. \quad (9.1)$$

Обращение левой части (9.1) в нуль может произойти либо случайно — в результате взаимной компенсации слагаемых в выражении типа (5.17), — либо в силу симметрии. Так как энергия, согласно (4.4), есть четная функция \mathbf{p} , то $\nabla_{\mathbf{p}} E_l(\mathbf{p})$ есть функция нечетная. Следовательно, она, будучи ограниченной, должна обращаться в нуль при $\mathbf{p} = 0$: в центре зоны Бриллюэна энергия электрона в кристалле любого класса непременно имеет либо максимум, либо минимум, либо точку перегиба. В зависимости от типа симметрии кристалла функция $E_l(\mathbf{p})$ может оказаться четной (а $\nabla_{\mathbf{p}} E_l(\mathbf{p})$ — нечетной) и относительно некоторых других точек в зоне Бриллюэна.

Таким образом, исследование свойств симметрии изоэнергетических поверхностей позволяет заранее определить, где именно надо искать экстремумы зон. При этом, как мы видели в § 8, удается определить направления главных осей тензора обратной эффективной массы и число различных главных его значений.

Способы экспериментального определения параметров зонного спектра основаны на изучении взаимодействия полупроводников с электромагнитными волнами, а также на исследовании явлений переноса в магнитном или упругом поле (измеряется изменение электрического сопротивления в магнитном поле или при деформации образца) (см. § IV.3 и гл. XVIII).

Исследуя особенности этих явлений, зависящие от расположения и формы изоэнергетических поверхностей, и сопоставляя затем результаты расчетов с опытом, можно определить искомые параметры: величины m_x , m_y , m_z (или A , B , C), точки \mathbf{p}_0^i и т. д. Ниже суммируются экспериментальные данные для некоторых важных полупроводниковых материалов *).

На рис. 3.9 схематически изображены основные черты зонной структуры германия, кремния, арсенида галлия и антимонида индия **). В германии и кремнии в центре зоны Бриллюэна смы-

*) Пользуясь этими данными, следует помнить, что они могут изменяться с течением времени — по мере уточнения эксперимента.

***) По книге *O. Madelung, Grundlagen der Halbleiterphysik, Springer-Verlag, New York, 1970.*

каются две валентные зоны (с энергиями $E_1(\mathbf{p})$ и $E_2(\mathbf{p})$); на величину Δ (при $p = 0$) ниже располагается (не показанная на рисунке) третья валентная зона (с энергией $E_3(\mathbf{p})$), отщепленная от первых двух за счет спин-орбитального взаимодействия. Каждая из этих зон двукратно вырождена. Законы дисперсии в двух верхних даются формулой (8.6), закон дисперсии в нижней зоне близок к изотропному параболическому.

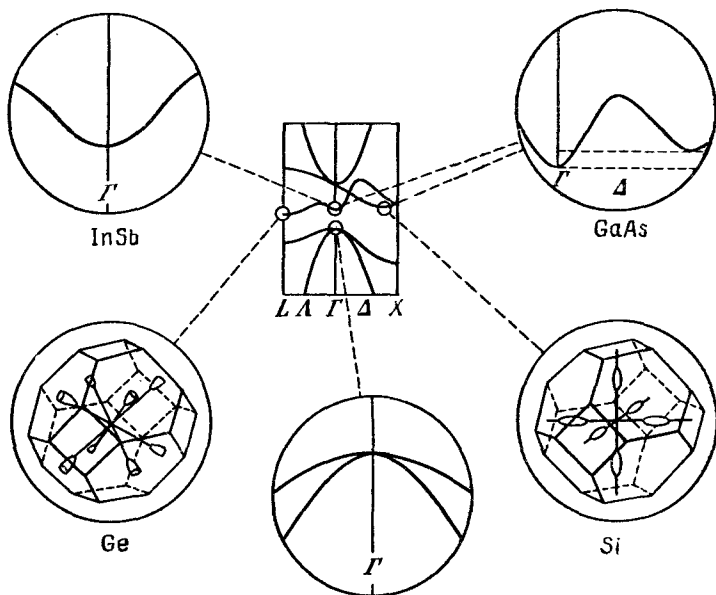


Рис. 3.9. Зонная структура некоторых полупроводников. В центре схематически изображены дисперсионные кривые; кружками на них отмечены точки, отвечающие экстремумам зон. Вверху слева и справа схематически представлены дисперсионные кривые, описывающие зоны проводимости в InSb и GaAs, внизу слева и справа схематически изображены изоэнергетические поверхности в зонах проводимости германия и кремния. Пунктирные линии, проведенные от кружков на центральном рисунке к боковым рисункам, указывают, какому материалу соответствует данный экстремум.

Как мы увидим в гл. IV, при рассмотрении валентных зон удобно пользоваться представлением о положительно заряженных свободных дырках. Энергии последних отсчитываются в направлении, противоположном направлению отсчета энергии электронов (на рис. 3.10 (см. ниже) и ему подобных — вниз). Таким образом, в рассматриваемом случае функции $-E_1(\mathbf{p})$ и $-E_2(\mathbf{p})$ описывают зоны тяжелых и легких дырок.

Законы дисперсии вблизи дна зоны проводимости в германии и кремнии рассматривались в § 8. Мы имеем здесь совокупность

эллипсоидов вида (8.5) с центрами в точках L (германий) и Δ (кремний). Заметим, однако, что при удалении от указанных экстремумов зависимость энергии от квазиимпульса носит не монотонный характер: в обоих материалах имеются побочные минимумы в центрах зоны Бриллюэна. В германии расстояние между побочным минимумом и потолком валентной зоны составляет 0,80 эВ (при комнатной температуре).

В таблице 3.1 приведены некоторые параметры энергетических зон германия и кремния *).

В арсениде галлия, антимониде индия и в других соединениях типа $A^{III}B^V$ валентные зоны в отсутствие спин-орбитального взаимодействия тоже смыкались бы в центре зоны Бриллюэна. Однако, в отличие от германия и кремния, спин-орбитальное взаимодействие приводит в этих соединениях не только к отщеплению дважды вырожденной подзоны $E_3(p)$, но и к снятию вырождения во всех трех подзонах. Исключения составляют направления $[100]$ и $[111]$ в зонах E_2 и E_3 и направление $[100]$ в зоне E_1 . На рис. 3.10 показано, во что превращаются дисперсионные кривые $E_1(p)$ и $E_2(p)$ в InSb. Видно, в частности, что максимум энергии в верхней подзоне смещается из центра зоны Бриллюэна в точки, расположенные на осях $[111]$ и ей эквивалентных. Соответствующие изоэнергетические поверхности должны, строго говоря, иметь вид эллипсоидов типа (8.5) с осью $[111]$ (или ей эквивалентными) в качестве оси вращения. Заметим

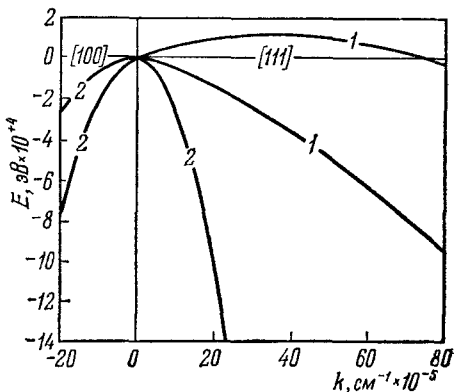


Рис. 3.10. Законы дисперсии для верхних валентных подзон в InSb. По оси абсцисс отложены значения квазиволнового вектора $k = p/\hbar$ в направлениях $[111]$ (справа) и $[100]$ (слева). Цифры у кривых указывают степени вырождения зон. Две верхние кривые в правой части рисунка отвечают зоне тяжелых дырок, нижние — зоне легких дырок.

*) Все данные относятся к гелиевым температурам. При повышении температуры ширина запрещенной зоны обычно уменьшается; в не слишком широкой области температуры это уменьшение аппроксимируется линейным законом (с угловым коэффициентом порядка $2 \div 3 \cdot 10^{-4}$ эВ/град). При $T = 300$ К в германии $E_g = 0,67$ эВ.

Значения эффективных масс и параметров A , B и C для германия взяты из работы *B. Levinger, D. Frankl, Journ. Phys. Chem. Sol.* **20**, 281 (1961), для кремния — из работ *J. Hensel, G. Feher, Phys. Rev.* **129**, 1041 (1963) (верхняя строчка) и *J. Balslev, P. Lawaetz, Phys. Lett.* **19**, 6 (1955) (нижняя строчка). Через m_1 и m_2 обозначены средние эффективные массы «тяжелых» и «легких» дырок (§ 8).

Таблица 3.1

Зонные параметры германия и кремния

Материал	E_g , эВ	Ширина запрещен- ной зоны в точке $p = 0$	$\frac{m_{\parallel}}{m_0}$	$\frac{m_{\perp}}{m_0}$	A	B	C	$\frac{m_1}{m_0}$	$\frac{m_2}{m_0}$
Германий	0,744	0,898	1,588	0,0815	-10,27	+8,63	12,4	0,30	0,044
Кремний	1,15	3,4	0,9163	0,1905	-4,98 -4,27	+0,75 +0,63	5,25 5,03	0,50	0,17

все же, что максимум $E_1(p_0)$ очень близок к $E_1(0)$:

$$|E_1(p_0) - E_1(0)| \simeq 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ эВ (при } 1,5\text{K}^*) .$$

Величина p_0 также составляет лишь малую (примерно 0,007) долю расстояния от центра зоны Бриллюэна до ее границы в данном направлении. Подобная же картина наблюдается и в других материалах этой группы.

По этой причине в них часто можно пренебречь снятием вырождения валентных подзон. При этом для описания двух верхних валентных подзон можно с разумным приближением воспользоваться формулой (8.6). Следует, однако, иметь в виду, что в числе соединений типа $A^{III}B^V$ есть и сравнительно узкозонные — антимонид и арсенид индия (см. табл. 3.2)**). Эффекты непараболичности в них проявляются уже при сравнительно небольших значениях квазиимпульса. То же относится и к зонам проводимости этих материалов.

Последовательный учет особенностей полупроводника с узкой запрещенной зоной, разделяющей две невырожденные разрешенные зоны, приводит к следующему выражению для закона дисперсии в зонах проводимости InSb и InAs***):

$$E(p) = E(0) + \frac{p^2}{2m_0} - \frac{E_g}{2} \left\{ 1 - \left[1 + \frac{4p^2 \mathcal{F}^2}{3m_0^2 E_g^2} \left(2 + \frac{E_g}{E_g + \Delta} \right) \right]^{1/2} \right\}. \quad (9.2)$$

Здесь \mathcal{F} и Δ — параметры размерности импульса и энергии. Роль нижней зоны играет здесь зона легких дырок. Модель зонной структуры полупроводника, для которой справедлива формула (9.2),

*) Число взято из работы *C. Pidgeon, S. Groves, Phys. Rev. Lett. 20, 1003 (1968)*.

**) Таблица составлена по данным работ *D. Bagguley, M. Robinson, R. Stradling, Phys. Rev. Lett. 6, 143 (1963); R. Stradling, Phys. Lett. 20, 217 (1966)*.

***) Вывод формулы (9.2) можно найти в книгах [M8] и [4].

Таблица 3.2

Зонные параметры материалов типа $A^{III}B^V$

	InSb	InAs	InP	GaSb	GaAs	GaP	AlSb
Точка в зоне Бриллюэна, в которой расположен основной минимум	Г	Г	Г	Г	Г	на оси [100]	на оси [100]
Эффективная масса у дна зоны проводимости (в единицах m_0)	0,012 (300 K)	0,023— 0,027	0,077	0,047	0,043— 0,071	0,34	0,39
A	$-25 \pm 2,5$			$-11,0 \pm 0,6$			
B	$+25 \pm 2,1$			$+6,0 \pm 1,5$			
C	$16 \pm 1,6$			11 ± 4			

называется моделью Кейна. Формула (9.2) справедлива при $E(p) - E(0) \ll E_g + \frac{2}{3} \Delta$; последнее условие имеет довольно широкую область применимости. Заметим, что закон дисперсии (9.2) изотропен: $E = E(|p|)$. Соответствующие изоэнергетические поверхности суть сферы. При

$$\frac{p^2 \mathcal{F}^2}{3m_0^2 E_g^2} \ll 1 \quad (9.3)$$

соотношение (9.2) принимает вид (8.4), причем эффективная масса на дне зоны проводимости дается выражением

$$m = \frac{m_0}{1 + \frac{4\mathcal{F}^2}{3m_0 E_g} \left(1 + \frac{E_g}{2(E_g + \Delta)}\right)}. \quad (9.4)$$

В более широкозонных материалах — арсениде и антимониде галлия, фосфиде индия и др. — эффекты непараболичности менее существенны, и закон дисперсии у дна зоны проводимости хорошо аппроксимируется формулой (8.4). Как и в германии и кремнии, в зонах проводимости этих веществ имеются и побочные минимумы. Так, в арсениде галлия имеется шесть эквивалентных минимумов, расположенных в точках Δ , т. е. на оси [100] и ей эквивалентных. Они отстоят от дна зоны на 0,34 эВ.

В таблице 3.2 приведены некоторые параметры энергетических зон в соединениях типа $A^{III}B^V$. Данные относятся к гелиевым температурам (если не приведена другая).

Параметр E_g в формуле (9.2) не обязательно строго положителен. Он может оказаться и равным нулю или даже отрицательным.

При $E_g = 0$ зоны проводимости и валентная смыкаются в точке $p = 0$, и для возникновения пары свободных носителей заряда тепловая активация не требуется. Соответственно концентрация носителей (а с ней и электропроводность вещества) оказывается отличной от нуля при сколь угодно низких температурах, как в металлах. Однако эта концентрация все же гораздо меньше, чем в обычных металлах. Поэтому такие вещества называются *полуметаллами*. К числу их относится, например, серое олово. При $E_g < 0$ валентная зона и зона проводимости перекрываются. Пока это перекрытие не слишком велико, рассматриваемое вещество также оказывается полуметаллом. Видимо, так обстоит дело в теллуриде и селениде ртути, а также в ряде других соединений.