Глава IV

ЭЛЕМЕНТЫ ЗОННОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА II. КРИСТАЛЛЫ ВО ВНЕШНИХ ПОЛЯХ. НЕИДЕАЛЬНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

§ 1. Средние значения скорости и ускорения электрона в кристаллической решетке

Вычислим квантовомеханические средние значения скорости и ускорения электрона в решетке. По общему правилу квантовой механики средняя скорость дается выражением

$$\mathbf{v}_l(\mathbf{p}) = \int \psi^*_{\mathbf{p}l}(\mathbf{r})\, \hat{\mathbf{v}}\, \psi_{\mathbf{p}l}(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}, \tag{1.1}$$

где $\hat{\mathbf{v}}$ — оператор скорости и интегрирование ведется по основному объему. По определению

$$\hat{\mathbf{v}} = -i\frac{\hbar}{m_0}\nabla, \tag{1.2}$$

где m_0 — истинная масса электрона, а $-i\hbar\nabla$ — оператор импульса. В качестве $\psi_{\mathbf{p}l}$ в формулу (1.1) надлежит подставить функции Блоха (III.2.15′):

$$\psi_{\mathbf{p}l} = u_{\mathbf{p}l}\exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}\right).$$

Таким образом, равенство (1.1) принимает вид

$$\mathbf{v}_l(\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}}{m_0} - \frac{i\hbar}{m_0}\int u^*_{\mathbf{p}l}\nabla u_{\mathbf{p}l}\, d\mathbf{r}. \tag{1.1′}$$

Здесь принято во внимание условие нормировки (III.2.8).

Как видно из (1.1′), вообще говоря, $\mathbf{v}_l \neq \mathbf{p}/m_0$: как уже отмечалось в § III.2, квазиимпульс $\mathbf{p}$ не совпадает с импульсом. Второе слагаемое в правой части (1.1′) вычислено в Приложении II. Подставляя формулу (П.II.10) в (1.1′), находим окончательно:

$$\mathbf{v}_l(\mathbf{p}) = \nabla_{\mathbf{p}} E_l(\mathbf{p}). \tag{1.3}$$

В правой части (1.3) стоит градиент от энергии электрона $E_l(\mathbf{p})$ в пространстве квазиимпульсов. Вообще говоря, этот вектор отличен от нуля. Исключение составляют лишь границы энергетических зон, где функция $E_l(\mathbf{p})$ имеет экстремумы, а также точки перегиба функции $E_l(\mathbf{p})$. Следовательно, отлична от нуля и средняя плотность электрического тока $\mathbf{j}_l(\mathbf{p})$, создаваемого одним электроном с квазиимпульсом $\mathbf{p}$ в l-той зоне. Действительно,

$$\mathbf{j}_l(\mathbf{p}) = -e\mathbf{v}_l(\mathbf{p}) = -e\nabla_{\mathbf{p}} E_l(\mathbf{p}). \tag{1.4}$$

Подчеркнем, что отличные от нуля значения $\mathbf{v}_l$ и $\mathbf{j}_l(\mathbf{p})$ получены здесь в предположении об отсутствии каких-либо внешних электрических полей. Это означает, что электрическое сопротивление идеального кристалла равно нулю. Конечное значение сопротивления обусловлено только отклонениями силового поля от идеально периодического в результате тепловых колебаний или наличия каких-либо структурных дефектов решетки.

Формула (1.3) становится особенно наглядной, если для энергии электрона воспользоваться формулой (III.8.4). Тогда (мы вновь опускаем индекс l)

$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m}. \tag{1.5}$$

Ясно видны как формальная аналогия между импульсом и квазиимпульсом, так и глубокое принципиальное различие между ними: m — не истинная масса, а эффективная, и формула (1.5) справедлива не при всех $\mathbf{p}$, а лишь в некоторой области зоны Бриллюэна.

Равенство (1.3) можно переписать в несколько ином виде, если воспользоваться соотношениями де Бройля

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, \qquad E = \hbar\omega,$$

где ω — частота электронной волны, а $\mathbf{k}$, как и в предыдущей главе, обозначает квазиволновой вектор. Тогда

$$\mathbf{v} = \nabla_{\mathbf{k}}\omega_{\mathbf{k}}. \tag{1.3$'$}$$

В теории волновых движений доказывается, что производные от частоты волны по компонентам волнового вектора определяют групповую скорость волны (см. [M1], § 7; [M2], § 3; [M3], § 3). По этой причине среднюю скорость электрона в идеальной кристаллической решетке можно рассматривать как групповую скорость волнового пакета, составленного из функций Блоха.

Если поместить кристалл во внешнее поле, электрическое или магнитное, то состояние с данным квазиимпульсом станет нестационарным: квазиимпульс — а с ним и средняя скорость — будет меняться под действием поля. Ограничимся достаточно слабыми электрическими полями. Именно, будем считать, что напряженность внешнего электрического поля $\mathscr{E}$, действующего на электрон, удовлетворяет неравенству

$$e\mathscr{E}a \ll E_g. \tag{1.6}$$

При этом междузонные переходы под влиянием электрического поля маловероятны (см. § 6) и основная роль поля сводится к изменению квазиимпульса электрона в пределах данной зоны.

Вычислим производную от квазиимпульса по времени в присутствии внешнего поля. Для этой цели вспомним, что для средних значений квантовомеханических величин остаются в силе классические уравнения движения ([M1], § 32; [M3], § 8).

Следовательно, изменение энергии со временем (в пределах данной зоны) должно определяться равенством

$$\frac{dE_l(\mathbf{p})}{dt} = \mathbf{F}\mathbf{v}_l(\mathbf{p}). \tag{1.7}$$

Далее,

$$\frac{dE_l(\mathbf{p})}{dt} = \frac{dE_l[\mathbf{p}(t)]}{dt} = \left(\nabla_{\mathbf{p}} E_l(\mathbf{p}),\ \frac{d\mathbf{p}}{dt}\right), \tag{1.8}$$

и, следовательно, равенство (1.7) можно переписать в виде

$$\left(\mathbf{v},\ \frac{d\mathbf{p}}{dt} - \mathbf{F}\right) = 0.$$

Это соотношение должно быть справедливо при любой ориентации вектора $\mathbf{v}$. Поэтому должно удовлетворяться уравнение движения

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F}. \tag{1.9}$$

По форме это соотношение совпадает со вторым законом Ньютона (если под $\mathbf{p}$ понимать импульс!). Фактически, однако, здесь имеется глубокая разница: в уравнении (1.9) вектор $\mathbf{p}$ — не импульс, а квазиимпульс, а $\mathbf{F}$ — не полная сила, а только сила, действующая на электрон со стороны внешних полей. Сила, действующая на электрон со стороны регулярных атомов решетки (создающих периодическое поле), не входит в правую часть (1.9): она уже учтена в виде закона дисперсии $E_l(\mathbf{p})$ и, тем самым, в формуле для средней скорости.

Приведенный выше вывод уравнения (1.9) справедлив лишь для сил, способных совершать работу над электроном. В противном случае (например, для классической силы Лоренца, действующей на электрон в магнитном поле) равенство (1.7) обращается в тождество «$0 = 0$». Само уравнение (1.9), однако, остается в силе и для электрона, движущегося в магнитном поле. Доказательство этого утверждения оказывается более сложным; его можно найти в книге [1], гл. 6.

Отличие уравнения (1.9) от второго закона Ньютона проявляется при вычислении среднего ускорения электрона $\mathbf{a}$. Действительно, согласно (1.3) мы имеем

$$a_\alpha = \frac{dv_\alpha}{dt} = \frac{d}{dt}\frac{\partial E_l(\mathbf{p})}{\partial p_\alpha}.$$

Далее, как и при выводе уравнения (1.9), воспользуемся соотношением (1.8). Получим

$$a_\alpha = \frac{\partial^2 E_l(\mathbf{p})}{\partial p_\alpha\, \partial p_\beta}\frac{dp_\beta}{dt},$$

откуда

$$\frac{dv_\alpha(\mathbf{p},\ l)}{dt} = \frac{\partial^2 E_l(\mathbf{p})}{\partial p_\alpha\, \partial p_\beta} F_\beta. \tag{1.10}$$

Величины

$$\frac{\partial^2 E_l(\mathbf{p})}{\partial p_\alpha \partial p_\beta} \equiv m_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{p},\ l) \tag{1.11}$$

называют компонентами тензора обратной эффективной массы электрона в l-той зоне в точке $\mathbf{p}$. Вообще говоря, они зависят от квазиимпульса; вблизи границ зон они совпадают с величинами (III.8.2). Видно, таким образом, что название «эффективная масса» имеет глубокий смысл: совокупность компонент $m_{\alpha\beta,\,l}^{-1}$ определяет в среднем всю динамику электрона вблизи границ зоны. Заметим, что именно эти области энергии обычно играют главную роль в большинстве электронных явлений в полупроводниках: в условиях термодинамического равновесия носители заряда сосредоточены в основном вблизи дна соответствующей зоны.

Уравнения (1.10) приобретают особенно простой вид вблизи границ невырожденных зон, когда для энергии можно воспользоваться выражением (III.8.5). Тогда, направляя оси координат вдоль главных осей эллипсоида энергии, мы имеем

$$\frac{dv_\alpha}{dt} = \frac{F_\alpha}{m_\alpha} \tag{1.10$'$}$$

(без суммирования по α!).

В частности, при одинаковых эффективных массах ($m_x = m_y = m_z = m$) мы имеем

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{\mathbf{F}}{m}. \tag{1.10$''$}$$

Уравнения (1.10) — (1.10″) оправдывают введенное в гл. I представление об эффективной массе носителя заряда, устанавливая вместе с тем и пределы его применимости (неравенство (1.6)).

Заметим, что уравнения (1.10) — (1.10″) определяют лишь усредненное (в квантовомеханическом смысле) движение электрона. Для полного квантового описания требуется значительно бóльшая информация, содержащаяся в волновой функции. В физике твердого тела, однако, часто встречается ситуация, когда квантовые поправки к движению электронов во внешних полях достаточно малы. Действительно, характерная длина волны де Бройля в электронном газе составляет $\bar{\lambda} = \dfrac{2\pi\hbar}{\bar{p}}$, где $\bar{p}$ — характерное значение квазиимпульса. В качестве такового для газа, подчиняющегося статистике Больцмана, следует взять «тепловое» значение $\bar{p} = \sqrt{mkT}$ (в случае электронного газа в металлах оценка меняется, но окончательный результат остается в силе). Таким образом, $\bar{\lambda} = \dfrac{2\pi\hbar}{\sqrt{mkT}}$, что при $T = 300$ К и $m = m_0$ составляет около 10^{-6} см. Как известно, одно из условий «классичности» движения состоит в том, чтобы потенциальная энергия электрона медленно менялась на расстоянии $\bar{\lambda}$. Видно, что это условие действительно часто выполняется.

Подчеркнем, что речь идет в данном случае только о внешних полях. Движение электронов в периодическом поле идеальной решетки, безусловно, должно рассматриваться квантовомеханически. Все нужные нам характеристики этого движения, однако, сводятся к закону дисперсии $E_l(\mathbf{p})$ (в частном случае (1.10″) — к эффективной массе m). Коль скоро закон дисперсии задан, дальнейшие рассуждения, касающиеся поведения системы во внешних полях, могут быть классическими. При этом уравнения (1.10) — (1.10″) дают практически всю необходимую информацию.

§ 2. Электроны и дырки

Уравнения (1.10) — (1.10″) в сочетании с формулой для тока (1.4) позволяют придать ясный смысл представлению о «положительных дырках», введенному в гл. I на основании опытных данных о знаке постоянной Холла и термоэдс. Для этой цели заметим прежде всего, что, как мы знаем, эффективные массы, входящие в (1.10) — (1.10″), могут быть и отрицательными: так обстоит дело вблизи потолка энергетической зоны. Легко видеть, что это можно интерпретировать как изменение знака заряда носителя. Действительно, пусть $\mathbf{F}$ есть сила Лоренца

$$\mathbf{F} = e\mathcal{E} + \frac{e}{c}[\mathbf{v}\times\mathfrak{B}].$$

Видно, что в уравнения движения (1.10) — (1.10″) входят не заряд электрона и компоненты тензора $m_{\alpha\beta}^{-1}$ по отдельности, а только определенная комбинация их: $em_{\alpha\beta}^{-1}$ или, в случае (1.10″), e/m. Отсюда явствует, что электрон с отрицательной эффективной массой ускоряется электрическим и магнитным полями как частица с положительной массой и положительным зарядом.

Отрицательные значения эффективной массы не должны вызывать удивления. Действительно, уравнения (1.10′), (1.10″) описывают среднее ускорение электрона под действием силы Лоренца. Кроме нее, однако, есть еще сила, действующая на электрон со стороны атомов решетки и учитываемая видом закона дисперсии $E_l(\mathbf{p})$. Именно она и ответственна за возникновение отрицательной эффективной массы.

Направление макроскопических потоков заряда, энергии и т. д. в системе электронов зависит от того, какие именно электроны дают главный вклад в них. Здесь следует выделить предельные случаи почти свободной и почти заполненной зоны.

Первый из них соответствует зоне проводимости в полупроводнике обычного типа. В условиях, близких к термодинамическому равновесию, все электроны находятся у дна зоны, где эффективные массы положительны. Только эти электроны и могут участвовать в явлениях переноса — мы имеем здесь систему отрицательно заряженных носителей.