с направлением вращения частиц. А это последнее, при заданном направлении $\mathfrak{B}$, различно для положительных и отрицательных частиц. Такие опыты позволили получить прямое экспериментальное доказательство существования положительных дырок.

§ 4. Метод эффективной массы

Как указывалось в гл. II, атомы примеси, как и другие структурные дефекты решетки, могут создавать дискретные уровни в запрещенной зоне. Расчет их составляет одну из задач электронной теории реальных кристаллов. Потенциальную энергию электрона при этом можно представить в виде суммы двух слагаемых: $U(\mathbf{r}) + \delta U(\mathbf{r})$. Здесь $U(\mathbf{r})$ обозначает по-прежнему потенциальную энергию электрона в идеальном кристалле, а $\delta U(\mathbf{r})$ есть непериодическая функция, описывающая взаимодействие электрона с несовершенствами решетки. Так же обстоит дело и при квантовомеханическом рассмотрении движения электронов в идеальном кристалле при наличии внешнего электрического поля.

Во многих случаях функция $\delta U(\mathbf{r})$ сравнительно плавно изменяется в пространстве, оставаясь практически постоянной на протяжении постоянной решетки a. При этом задачу о движении электрона удобно решать с помощью приближенного приема, называемого *методом эффективной массы*. Идея его состоит в том, чтобы, пользуясь плавностью функции δU, свести уравнение Шредингера с потенциалом $U + \delta U$ к более простому виду, содержащему явно только δU. Роль периодического потенциала состоит при этом в изменении оператора кинетической энергии: вместо массы свободного электрона в нем появляются эффективные массы, описывающие поведение носителя заряда в соответствующем идеальном кристалле (с этим связано название метода). Зонную структуру идеального кристалла при этом следует считать известной.

Для выполнения намеченной только что программы необходимо, чтобы в области, где, в основном, движется электрон, удовлетворялось условие плавности поля δU *):

$$a\frac{|\nabla\delta U|}{|\delta U|} \ll 1. \tag{4.1}$$

Другие условия применимости метода эффективной массы будут указаны ниже. Подробное изложение метода можно найти в книгах [M7] и [2]. Здесь мы сформулируем только окончательные результаты.

Рассмотрим сначала поведение электронов вблизи дна невырожденной зоны с параболическим изотропным законом дисперсии.

*) Если кристалл не кубический, то в качестве a в (4.1) можно подставить любую из постоянных решетки, ибо все они — одного порядка величины. Метод эффективной массы был предложен С. И. Пекаром в 1948 г.

В этом случае волновую функцию электрона, движущегося в рассматриваемом силовом поле, можно представить в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = \chi(\mathbf{r})\,\psi_c(\mathbf{r}). \tag{4.2}$$

Здесь $\psi_c(\mathbf{r})$ — нормированная функция Блоха, соответствующая дну рассматриваемой зоны, а $\chi(\mathbf{r})$ — «сглаженная» волновая функция. Уравнение для нее можно найти, подставляя выражение (4.2) в уравнение Шредингера с потенциальной энергией $U + \delta U$. Считая функцию χ достаточно плавной (см. ниже), мы получаем

$$\frac{\hat{p}^2}{2m}\chi + \delta U\cdot\chi = E\chi, \tag{4.3}$$

где $\hat{p} = -i\hbar\nabla$. Собственные значения уравнения (4.3) суть возможные значения энергии, отсчитанные от дна зоны E_c. В частности, область $E < 0$ соответствует энергии, меньшей E_c. При $\delta U = 0$ уравнение (4.3) дает

$$\chi = V^{-1/2}e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{pr}}, \qquad E = \frac{p^2}{2m}. \tag{4.4}$$

Множитель $V^{-1/2}$ в (4.4) обеспечивает нормировку χ на единицу. Как и следовало ожидать, здесь просто восстанавливается энергетический спектр электрона в зоне проводимости.

Уравнение (4.3) и формула (4.2) справедливы, если функция χ мало изменяется на протяжении постоянной решетки, а собственные значения E лежат достаточно близко к дну зоны. Именно, должно выполняться неравенство

$$|E| \ll E_g, \tag{4.5}$$

где E_g — ширина запрещенной зоны или, общее, расстояние от дна рассматриваемой зоны до ближайшего к нему края какой-либо другой зоны.

Аналогично обстоит дело и в случае электронов, движущихся у потолка зоны (по-прежнему невырожденной и со скалярной эффективной массой). При этом эффективная масса отрицательна; соответственно аналог уравнения (4.3) имеет вид

$$\frac{\hat{p}^2}{2|m|}\chi - \delta U\cdot\chi = (-E)\,\chi, \tag{4.3'}$$

где, как и в § 2, $|m| = m_p$. Поскольку потенциальная энергия δU имеет электрическое происхождение, изменение знака при ней можно интерпретировать как изменение знака заряда носителя. Иначе говоря, уравнение (4.3) описывает поведение дырки с положительной эффективной массой $|m|$ вблизи дна дырочной (т. е. потолка валентной) зоны. Величина $-E$ есть энергия дырки, отсчитываемая, как и в § 2, от потолка валентной зоны E_v вниз. Отрицательные значения $-E$ (т. е. положительные значения E) соответствуют энергии, большей E_v.

При наличии магнитного поля уравнения (4.3), (4.3′) видоизменяются. Как известно из электродинамики, магнитное поле можно описывать вектор-потенциалом $\mathcal{A}$, удовлетворяющим условию

$$\operatorname{rot} \mathcal{A} = \mathfrak{B}. \tag{4.6}$$

Фигурирующий в (4.3) оператор импульса при этом принимает известный из квантовой механики канонический вид:

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla + \frac{e}{c}\mathcal{A}.$$

Далее, к потенциальной энергии δU добавляется энергия спинового магнитного момента электрона

$$\beta g(\sigma, \mathfrak{B}).$$

Здесь $\beta = e\hbar/2m_0c$ — магнетон Бора, g — гиромагнитное отношение. Для электронов и дырок в полупроводниках оно может отличаться от двух за счет спин-орбитального взаимодействия. Функции ψ и χ теперь представляют собой двухрядные матрицы.

Таким образом, вместо (4.3) или (4.3′) мы получаем

$$\frac{1}{2m}\left(-i\hbar\nabla \pm \frac{e}{c}\mathcal{A}\right)^2 \chi \pm \delta U \cdot \chi \pm g\beta(\sigma, \mathfrak{B})\chi = \pm E\chi. \tag{4.3″}$$

Здесь верхние знаки относятся к электрону у дна зоны проводимости, нижние — к дырке у потолка валентной зоны.

При возведении в квадрат оператора

$$\left(-i\hbar\nabla \pm \frac{e}{c}\mathcal{A}\right)$$

в уравнении (4.3″) возникают выражения типа $(\mathcal{A}\nabla)\chi$ и $(\nabla\mathcal{A})\chi$. Поскольку операторы $\mathcal{A}$ и ∇, вообще говоря, не перестановочны друг с другом, уравнение (4.3″) следует дополнить правилом, указывающим порядок их следования. Тщательное исследование [1] показывает, что во всех таких случаях надлежит брать симметризованное выражение $(\mathcal{A}\nabla + \nabla\mathcal{A})\chi$.

Для вычисления различных средних значений также достаточно знать только сглаженные функции χ (их иногда называют «огибающими»). Именно, пусть $L(\mathbf{r})$ — любая функция, плавно изменяющаяся в пространстве, и пусть $\psi_1 = \chi_1\psi_c$, $\psi_2 = \chi_2\psi_c$, где χ_1 и χ_2 — какие-либо решения уравнения (4.3). Тогда, как можно показать [1, 2],

$$\int \psi_1^* L \psi_2 \, d\mathbf{r} \simeq \int \chi_1^* L \chi_2 \, d\mathbf{r}. \tag{4.7}$$

Иначе говоря, $\chi(\mathbf{r})$ играет роль «эффективной волновой функции» электрона.

Уравнения (4.3) — (4.3″) можно обобщить и на случай анизотропного параболического закона дисперсии, когда изоэнергетические поверхности вблизи дна зоны представляют собой эллипсоиды. Следует лишь заменить m^{-1} тензором обратной эффективной массы. При этом первое слагаемое в левой части (4.3) примет вид

$$\frac{1}{2} m_{\alpha\beta}^{-1} \hat{p}_\alpha \hat{p}_\beta.$$

В частности, если оси координат совпадают с главными осями эллипсоида энергии, мы получаем вместо (4.3″)

$$\sum_{\alpha=x,\,y,\,z} \left\{ \frac{1}{2m_\alpha} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \pm \frac{e}{c} \mathscr{A}_\alpha \right)^2 \chi \right\} \pm \delta U \cdot \chi \pm g\beta (\boldsymbol{\sigma}\mathfrak{B}) \chi = \pm E\chi. \tag{4.8}$$

Как мы видели в § III.8, в кристаллах кубической системы анизотропия эффективной массы может иметь место, только если минимум энергии расположен не в центре зоны Бриллюэна. При этом имеется несколько эквивалентных минимумов, соответствующих квазиимпульсам $\mathbf{p}_i$ ($i = 1, 2, \ldots$). Уравнение (4.8) следует писать для каждого минимума в отдельности. Соответственно получится столько (вообще говоря, различных) решений, сколько есть эквивалентных минимумов. Каждое такое решение имеет вид

$$\Psi_i = \chi_i \psi_{c,\,i}, \tag{4.2′}$$

где индекс i нумерует минимумы и под $\psi_{c,\,i}$ следует понимать функцию Блоха отвечающую квазиимпульсу $\mathbf{p}_i$ в i-м минимуме.

Методом эффективной массы можно пользоваться также и при непараболическом законе дисперсии. Для этой цели надо заменить в (4.3″) оператор «кинетической энергии» $\frac{1}{2m}\left(-i\hbar\nabla \pm \frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)^2$ на $E_l(\hat{\mathbf{p}})$, где $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla \pm \frac{e}{c}\mathfrak{A}$. Уравнение (4.8) представляет собой частный случай этого общего правила.

Несколько более сложно обобщение на случай вырожденных зон. Тогда нельзя ограничиваться рассмотрением только одной из них, ибо условие (4.5) заведомо не будет выполняться. Физически это означает, что возмущение, описываемое потенциальной энергией δU (или вектор-потенциалом), «перемешивает» различные зоны, если расстояние между ними сравнимо со средней энергией возмущения. Пусть точка вырождения соответствует краю зоны. Тогда волновую функцию системы (в условиях плавности возмущения) можно представить в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{r} \chi_j(\mathbf{r})\, \psi_j(\mathbf{r}), \tag{4.9}$$

где индекс j нумерует зоны, смыкающиеся в точке вырождения, r — число таких зон (кратность вырождения), ψ_j — функция Блоха, соответствующая рассматриваемому краю j-й зоны. Для коэффициентов разложения χ_j получается система r дифференциальных уравнений второго порядка

$$\sum_{j'=1}^{r} D_{\alpha\beta}^{jj'} \hat{p}_\alpha \hat{p}_\beta \chi_{j'} + \delta U \cdot \chi_j = E\chi_j. \tag{4.10}$$

Здесь $D_{\alpha\beta}^{jj'}$ — постоянные, определяющиеся структурой зон и играющие ту же роль, что и компоненты тензора обратной эффективной массы для невырожденных зон. При $\delta U = 0$ уравнение (4.10) должно приводить к закону дисперсии в идеальном кристалле, что и позволяет выразить коэффициенты $D_{\alpha\beta}^{jj'}$ через параметры энергетического спектра, определяемые из опыта.

Рассмотрим, например, случай двукратно вырожденных зон в кубическом кристалле. Изоэнергетические поверхности здесь описываются формулой (III.8.6).

Полагая в (4.10) $\delta U=0$ и $\chi_j = C_j \exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathbf{pr}\right)$, где C_j — постоянные, получаем для C_j систему однородных уравнений

$$\sum_{j'=1,\ 2} D_{\alpha\beta}^{jj'} p_\alpha p_\beta C_{j'} - \acute{E} C_j = 0. \tag{4.11}$$

Условие разрешимости системы (4.11) определяет E как функцию вектора $\mathbf{p}$. Введя для краткости обозначение

$$D_{\alpha\beta}^{jj'} p_\alpha p_\beta = \gamma_{jj'}, \tag{4.12}$$

легко находим

$$E = \frac{\gamma_{11}+\gamma_{22}}{2} \pm \left[\frac{(\gamma_{11}-\gamma_{22})^2}{4} + \gamma_{12}\gamma_{21}\right]^{1/2}. \tag{4.13}$$

Это есть не что иное, как формула (III.8.6), причем коэффициенты A, B, C легко выразить через $D_{\alpha\beta}^{jj'}$.

Аналогичным образом обстоит дело, если зоны не вырождены, но края их расположены достаточно близко друг от друга, так что условие (4.5) в интересной области энергий все же не выполняется (о таких зонах говорят как о «почти вырожденных»). Такой случай реализуется в полупроводниках с очень малой шириной запрещенной зоны. Роль «почти вырожденных» играют здесь зоны проводимости и валентная. При этом также надо пользоваться не простыми равенствами (4.2) и (4.3), а более сложными (4.9) и (4.10).

Подчеркнем, что деление на «невырожденные» и «почти вырожденные» зоны не является абсолютным. Как видно из предыдущего, оно определяется интервалом энергий, представляющим интерес в том или ином случае. Ориентир здесь дает неравенство (4.5).

§ 5. Энергетический спектр носителя заряда в постоянном и однородном магнитном поле (квантовая теория)

Воспользуемся методом эффективной массы для решения квантовомеханической задачи о движении электрона в постоянном и однородном магнитном поле. Ограничимся для простоты движением электрона со скалярной эффективной массой у дна невырожденной зоны и будем отсчитывать энергию от произвольного начала отсчета. В отсутствие каких-либо структурных дефектов уравнение (4.3″) принимает вид

$$\frac{1}{2m}\left(-i\hbar\nabla + \frac{e}{c}\mathcal{A}\right)^2\chi + \beta g(\sigma\mathcal{B})\chi = (E - E_c)\chi. \tag{5.1}$$

Направим ось Z параллельно напряженности магнитного поля. Тогда, в согласии с (4.6), вектор-потенциал можно выбрать в виде

$$\mathcal{A}_x = \mathcal{A}_z = 0, \qquad \mathcal{A}_y = \mathcal{B}x. \tag{5.2}$$

При этом коэффициенты в уравнении (5.1) не зависят от координат y и z и можно искать решение в виде

$$\chi = e^{ik_2y + ik_3z} f(x), \tag{5.3}$$