Таблица 7.1. **Ширина запрещенной зоны**

Кристалл	E_g, эВ
C (алмаз)	5,2
BN	4,6
Al_2O_3	7,0
Si	1,08
Ge	0,66
GaAs	1,43
InSb	0,17

вой энергии $k_B T$ заметное число электронов оказывается переброшенным в свободную зону, называемую *зоной проводимости*. При очень низких температурах любой полупроводник становится хорошим диэлектриком.

Таким образом, между металлами и диэлектриками существует принципиальное различие, а между диэлектриками и полупроводниками — только количественное.

Заполнение зон электронами в металлах, диэлектриках и полупроводниках схематически показано на рис. 7.14.

В таблице 7.1 приведены значения ширины запрещенной зоны для некоторых диэлектриков и полупроводников.

Электронная структура атомов, образующих твердое тело, не единственный фактор, обусловливающий различие в заполнении зон. На примере NaCl мы видели, что важную роль играет природа химической связи. Характер заполнения энергетических зон зависит также и от структуры кристалла. Так, например, углерод в структуре алмаза — диэлектрик, а углерод в структуре графита обладает металлическими свойствами.

7.9. ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА ЭЛЕКТРОНА

Рассмотрим движение электрона под действием внешнего электрического поля. Предположим сначала, что мы имеем дело со свободным электроном, помещенным в однородное электрическое поле $\vec{E}$. Со стороны поля на электрон будет действовать сила $\vec{F}=-e\vec{E}$. Под действием этой силы он приобретает ускорение:

$$\vec{a}=\frac{\vec{F}}{m}=-\frac{e\vec{E}}{m}. \qquad (7.87)$$

Здесь m — масса электрона. Вектор ускорения направлен так же, как вектор внешней силы, т. е. против поля $\vec{E}$.

Теперь получим уравнение движения электрона, находящегося в периодическом поле кристалла. Внешнее поле $\vec{\mathrm{E}}$ действует на электрон в кристалле так же, как на свободный электрон, с силой $\vec{F}=-e\vec{\mathrm{E}}$, направленной против поля. В случае свободного электрона сила $\vec{F}$ была единственной силой, определяющей характер движения частицы. На электрон же, находящийся в кристалле, кроме силы $-e\vec{\mathrm{E}}$ действуют значительные внутренние силы, создаваемые периодическим полем решетки. Поэтому движение этого электрона будет более сложным, чем движение свободного электрона.

Движение электрона в кристалле можно описать с помощью волнового пакета, составленного из блоховских функций (7.22). Средняя скорость движения электрона равна групповой скорости волнового пакета:

$$V_{\text{гр}}=\frac{d\omega}{d\kappa}. \tag{7.88}$$

Учитывая, что $\omega=\frac{E}{\hbar}$ для групповой скорости, получаем:

$$V_{\text{гр}}=\frac{1}{\hbar}\,\frac{dE}{d\kappa}=\frac{dE}{dP}, \tag{7.89}$$

где $P=\hbar\kappa$ — квазиимпульс. Видим, что средняя скорость электрона в твердом теле определяется законом дисперсии $E(\vec{\kappa})$. Продифференцируем (7.89) по времени:

$$a=\frac{dV_{\text{гр}}}{d\kappa}=\frac{1}{\hbar}\,\frac{d}{dt}\left(\frac{dE}{\partial\kappa}\right)=\frac{1}{\hbar}\,\frac{d^2E}{d\kappa^2}\,\frac{d\kappa}{dt}. \tag{7.90}$$

За время δt электрическое поле $\vec{\mathrm{E}}$ совершит работу δA, которая идет на приращение энергии электрона δE:

$$\delta E=\delta A=-e\,\mathrm{E}\,V_{\text{гр}}\,\delta t. \tag{7.91}$$

Учитывая, что

$$\delta E=\frac{dE}{d\kappa}\,\delta\kappa=\hbar\,V_{\text{гр}}\,\delta\kappa, \tag{7.92}$$

получаем из (7.91)

$$\delta\kappa=-\frac{e\mathrm{E}}{\hbar}\,\delta t \tag{7.93}$$

или

$$\hbar\frac{d\kappa}{dt}=-e\,\mathrm{E}=F. \tag{7.94}$$

Последнее выражение представляет собой уравнение движения электрона в кристалле. В этом случае произведение $\hbar\left(\frac{d\kappa}{dt}\right)$ равно силе F, действующей на электрон со стороны внешнего электрического поля. Для свободного электрона внешняя сила равна произведению $m\frac{dV}{dt}$. То, что для электрона в кристалле уравнение движения не имеет привычной формы второго закона Ньютона, не означает, что закон Ньютона здесь не выполняется. Все дело в том, что уравнение движения мы записали только с учетом внешних сил, действующих на электрон, и не учли силы, действующие со стороны периодического поля кристалла. Поэтому не удивительно, что уравнение движения не имеет обычного вида

$$F=m\frac{dV}{dt}.$$

Подставим теперь $\frac{d\kappa}{dt}$, найденное из (7.94), в выражение для ускорения (7.90):

$$a=-\frac{1}{\hbar}\frac{d^2E}{d\kappa^2}\cdot\frac{e\mathrm{E}}{\hbar}=-\frac{e\mathrm{E}}{\hbar^2}\cdot\frac{d^2E}{d\kappa^2}. \tag{7.95}$$

Уравнение (7.95) связывает ускорение электрона a с внешней силой $-e\mathrm{E}$. Если предположить, что величина $\hbar^2\left(\frac{d^2E}{d\kappa^2}\right)^{-1}$ имеет смысл массы, то (7.95) приобретает вид второго закона Ньютона:

$$a=-\frac{e\mathrm{E}}{m^*}, \tag{7.96}$$

где

$$m^*=\hbar^2\left(\frac{d^2E}{d\kappa^2}\right)^{-1} \tag{7.97}$$

Величина m^* получила название *эффективной массы электрона*. Эффективная масса отражает влияние периодического потенциала решетки на движение электрона в кристалле под действием внешней силы. Из (7.96) следует, что электрон в периодическом поле кристаллической решетки движется под действием внешней силы F в среднем так, как двигался бы свободный электрон под действием этой силы, если бы он обладал массой m^*. Таким образом, если электрону в кристалле вместо массы m приписать эффективную массу m^*, то его можно считать свободным и движение этого электрона описывать так, как описывается движение свободного электрона, помещенного во внешнее поле. Разница между m^* и m обусловлена взаимодействием электрона с периодическим полем решетки, и, приписывая электрону эффективную массу, мы учитываем это взаимодействие.

Пользуясь понятием эффективной массы, задачу о движении электрона в периодическом поле решетки $V(\vec{r})$ можно свести к задаче о движении свободного электрона с массой m^*. Это значит, что вместо уравнения Шредингера с периодическим потенциалом

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta+V(\vec{r})\right)\psi(\vec{r})=E\,\psi(\vec{r})$$

нужно решать уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\Delta\psi(\vec{r})=E\,\psi(\vec{r}).$$

Если, например, энергия является квадратичной функцией от κ, то ее можно записать так, как это было сделано в (7.36) для свободного электрона

$$E=\hbar^2\kappa^2/2m^*. \tag{7.99}$$

Легко видеть, что для свободного электрона эффективная масса равна его обычной массе. В этом случае связь между E и κ дается соотношением (7.36), откуда получаем

$$\frac{d^2E}{d\kappa^2}=\frac{\hbar^2}{m} \quad \text{и} \quad m^*=\hbar^2\left(\frac{d^2E}{d\kappa^2}\right)^{-1}=m. \tag{7.100}$$

В общем случае эффективная масса является анизотропной величиной и для разных направлений волнового вектора $\vec{\kappa}$ различна. **Она представляет собой тензор второго ранга:**

$$m_{ij}^{*\,-1}=\frac{1}{\hbar^2}\left|\begin{matrix}\dfrac{\partial^2E}{\partial\kappa_x^2} & \dfrac{\partial^2E}{\partial\kappa_x\partial\kappa_y} & \dfrac{\partial^2E}{\partial\kappa_x\partial\kappa_z}\\ \dfrac{\partial^2E}{\partial\kappa_y\partial\kappa_x} & \dfrac{\partial^2E}{\partial\kappa_y^2} & \dfrac{\partial^2E}{\partial\kappa_y\partial\kappa_z}\\ \dfrac{\partial^2E}{\partial\kappa_z\partial\kappa_x} & \dfrac{\partial^2E}{\partial\kappa_z\partial\kappa_y} & \dfrac{\partial^2E}{\partial\kappa_z^2}\end{matrix}\right|. \tag{7.101}$$

Эффективная масса, в отличие от обычной массы, не определяет ни инерционных, ни гравитационных свойств частицы. Она является лишь коэффициентом в уравнении движения (7.95) и отражает меру взаимодействия электрона с кристаллической решеткой. Она может быть как больше, так и меньше обычной массы электрона. Более того, m^* может быть и отрицательной величиной. Чтобы проиллюстрировать это, рассмотрим следующий пример.

Пусть зависимость $E(\kappa)$ в одной из зон имеет вид, показанный на рис. 7.15а. Минимум энергии соответствует центру зоны Бриллюэна ($\kappa=0$), а максимум — ее границам ($\kappa=$ $=\pm\frac{\pi}{a}$). Часто зоны с такой зависимостью $E(\kappa)$ называют *стандартными*. Согласно (7.97), эффективная масса определяется кривизной кривой $E(\kappa)$. Вблизи значений κ, соответствующих экстремумам функции $E(\kappa)$, закон дисперсии можно представить параболической зависимостью, аналогичной зависимости $E(\kappa)$ для свободного электрона. Покажем это. Если экстремум достигается в точке $\kappa=\kappa_0$, то, разложив $E(\kappa)$ в ряд по степеням $(\kappa-\kappa_0)$, получим

$$E(\kappa)=E(\kappa_0)+\left(\frac{\partial E}{\partial \kappa}\right)\Big|_{\kappa=\kappa_0}(\kappa-\kappa_0)+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial \kappa^2}\right)\Big|_{\kappa=\kappa_0}(\kappa-\kappa_0)^2+\cdots. \qquad (7.102)$$

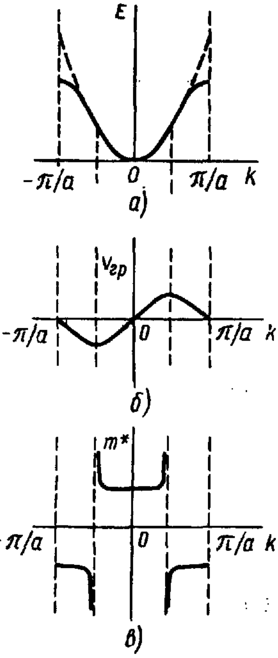

Рис. 7.15. Зависимость от волнового числа: *а* — энергии, *б* — скорости, *в* — эффективной массы электрона. Пунктиром показана зависимость $E(\kappa)$ для свободного электрона.

Учитывая, что в точке экстремума $\frac{\partial E}{\partial \kappa}=0$, и опуская ввиду малости члены с множителем $(\kappa-\kappa_0)^n$, где $n>2$, из (7.102) получаем

$$E(\kappa)=E(\kappa_0)+\frac{\hbar^2(\kappa-\kappa_0)^2}{2m^*}. \qquad (7.103)$$

При записи (7.103) принято во внимание соотношение (7.97). Если отсчет энергии ввести от экстремального значения, то для центра зоны Бриллюэна ($\kappa=0$) вместо (7.103) получаем соотношение (7.99), которое совпадает с законом дисперсии для свободного электрона с той лишь разницей, что m заменено на m^*.

Дифференцируя $E(\kappa)$ по κ, находим зависимости

$$V_{гр}(\kappa)=\frac{1}{\hbar}\,\frac{dE}{d\kappa} \quad \text{и} \quad m^*(\kappa)=\hbar^2\left(\frac{d^2E}{d\kappa^2}\right)^{-1},$$

изображенные на рис. 7.15 б, в. Видно, что эффективная масса электронов, располагающихся у дна зоны, положительна и близка к массе свободного электрона. В середине зоны, там, где наблюдается перегиб кривой $E(\kappa)$, эффективная масса становится неопределенной. У потолка зоны электроны обладают отрицательной эффективной массой.

Отрицательная эффективная масса означает, что ускорение электрона направлено против действия внешней силы. Это видно из рис. 7.15 б. При κ, близких к границе зоны Бриллюэна, несмотря на увеличение κ, скорость электрона уменьшается. Данный результат является следствием брэгговского отражения. В точке $\kappa = \frac{\pi}{a}$ электрон описывается уже не бегущей, а стоячей волной и $V_{гр}=0$.

Поскольку свойства электронов с отрицательной эффективной массой очень сильно отличаются от свойств «нормальных» электронов, их удобнее описывать, пользуясь представлением о некоторых квазичастицах, имеющих заряд $+e$, но положительную эффективную массу. Такая квазичастица получила название *дырка*. Предположим, что в зоне все состояния, кроме одного, заняты электронами. Вакантное состояние вблизи потолка зоны и называют дыркой. Если внешнее поле равно нулю, дырка занимает самое верхнее состояние. Под действием поля $\vec{E}$ на это вакантное состояние перейдет электрон с более низкого энергетического уровня. Дырка при этом опустится. Далее дырочное состояние займет следующий электрон и т. д. При этом дырка будет смещаться вниз по шкале энергий. Таким образом, *ток в кристаллах может переноситься не только электронами в зоне проводимости, но и дырками в валентной зоне.* Дырочная проводимость наиболее характерна для полупроводников, однако есть и некоторые металлы, которые обладают дырочной проводимостью.

Возвращаясь к рис. 7.15 в, отметим, что описывать движение электронов в кристалле, пользуясь понятием эффективной массы, можно только тогда, когда они находятся либо у дна, либо у потолка энергетической зоны. В центре зоны m^* теряет смысл. На практике почти всегда приходится иметь дело с электронами, располагающимися или у дна, или у потолка зоны. Поэтому использование эффективной массы в этих случаях вполне оправдано.

7.10 ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ В КРИСТАЛЛЕ

До сих пор мы обсуждали поведение электронов в кристаллах, имеющих идеальную периодичность. Однако все реальные твердые тела содержат различные дефекты и примеси. Дефек-