

тра электронов в кристалле в одноэлектронном приближении:

Метод ячеек. Кристалл разбивается на одинаковые многогранники плоскостями, делящими межатомные расстояния пополам; уравнение Шредингера решается для одного многогранника (ячейки), который заменяется сферой того же объема; полагая $U = -\frac{e^2}{r}$ и накладывая граничное условие, чтобы волновая функция и ее производная менялись непрерывно при переходе из одной ячейки в другую, решается уравнение Шредингера для этой ячейки.

Метод ПГВ — присоединенных плоских волн. Как видно из рис. 3.3, потенциал очень слабо меняется в промежутке между атомами, поэтому здесь можно достаточно точно описать волновую функцию плоской волной, а внутри сферы, окружающей ядро, — атомной волновой функцией и затем «сшить» на границе, т. е. наложить условие непрерывности на функцию и ее первую производную.

Существуют и другие приближенные методы, дающие, как и два предыдущих, достаточно точные результаты. При этом качественно результат для электронов в кристалле получается всегда один и тот же, энергетический спектр электрона состоит из чередующихся полос разрешенных и запрещенных значений энергии. На верхней и нижней границе каждой разрешенной полосы скорость электрона обращается в нуль, а в промежутке достигает максимума; более подробно поведение электрона в кристалле мы рассмотрим в следующем параграфе.

3.5. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН ПОЛУПРОВОДНИКОВ

ВИДЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН

Выше уже кратко упоминалось, что непосредственно из трансляционной симметрии кристалла вытекает ряд важных выводов относительно вида волновых функций и энергетического спектра электрона в кристалле. Остановимся на этом вопросе подробнее.

Энергетический спектр электрона в периодическом поле состоит из серии n квазинепрерывных полос (зон), разделенных запрещенными промежутками.

Волновые функции зонных электронов представляют собой модулированные плоские волны

$$\psi_n^k = u_n^k(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{k} \mathbf{r}}, \quad (3.36)$$

где амплитуда модуляции зависит от вида периодического потенциала, номера зоны (n) и величины волнового вектора \mathbf{k} и является периодической функцией координат:

$$u_n^k(\mathbf{r} + \mathbf{g}_n) = u_n^k(\mathbf{r}); \quad (3.37)$$

\mathbf{g}_n — любой вектор решетки, т. е.

$$\mathbf{g}_n = \mathbf{a}_1 n_1 + \mathbf{a}_2 n_2 + \mathbf{a}_3 n_3, \quad (3.38)$$

где $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_3$ — базисные векторы и n_1, n_2, n_3 — любые целые числа.

Из (3.37) непосредственно следует, что амплитуда $u(\mathbf{r})$ для любого направления периодична с периодом решетки или с периодом, меньшим периода решетки в целое число раз.

Из периодичности амплитуды $u_n^k(\mathbf{r})$ как функции от \mathbf{r} в прямом пространстве непосредственно вытекает еще более важный вывод относительно периодичности энергии электрона для каждой (n -й) зоны в обратном пространстве, а именно: энергия должна быть периодической функцией от \mathbf{k} с периодом, равным периоду обратной решетки (или меньшим его в целое число раз).

Прямая решетка не только обладает трансляционной симметрией, но и принадлежит к какой-либо из точечных групп симметрии. Для того чтобы состояние электрона было устойчивым, волновая функция ψ_n^k должна быть симметричной или антисимметричной по отношению к определенным преобразованиям симметрии*).

Обратная решетка также обладает соответствующими элементами симметрии и из этого непосредственно следует, что энергия электрона должна быть симметричной относительно соответствующих преобразований (мы пока не будем рассматривать случай вырожденных зон).

Это значит, что энергия должна иметь одинаковое значение в эквивалентных точках обратной решетки, а на

*) Симметрия волновых функций может быть ниже, чем атома или кристалла. Подробнее см. [7].

середине отрезка, соединяющего эти точки, должна проходить через экстремум. Приведенные выше соображения позволяют сделать ряд выводов о возможных структурах зон любого кристалла.

Напомним, что каждый элемент симметрии (центр, ось, плоскость) размножает точки пространства, не принадлежащие этому элементу. Так, например, в элементарной ячейке плоской обратной квадратной решетки произвольная точка имеет восемь эквивалентных точек, точка на диагоналях — четыре и т. д. и лишь центр элементарной ячейки не имеет (в ее пределах) эквивалентных точек.

Отсюда вытекает ряд важных заключений.

1. В центре элементарной ячейки обратной решетки обязательно должен быть экстремум (максимум или минимум) энергии. Однако в полупроводнике зоны обычно либо почти пусты, либо почти заполнены, и нас поэтому интересуют главным образом абсолютные максимумы и минимумы. Если этот экстремум не является абсолютным, то мы можем «не заметить» его, т. е. он не будет отражаться на электрофизических свойствах полупроводника. Экстремум, находящийся в центре зоны Бриллюэна кубической решетки, должен обладать шаровой симметрией; в этом случае эффективная масса будет скалярной. Если экстремум лежит на одной из диагоналей, то таких экстремумов должно быть в плоской квадратной решетке 4, а в объемной кубической — 8. Если экстремум в объемной кубической ячейке лежит на направлении (110) , то таких экстремумов должно быть 6, и т. д.

2. Точечная подгруппа симметрии бесконечное число раз размножается трансляционной симметрией; этим обусловлена, как мы уже упоминали, периодичность волновой функции в обычном пространстве и энергии как функции от волнового вектора в обратном k -пространстве; именно поэтому мы обычно имеем возможность ограничиться рассмотрением первой зоны Бриллюэна.

При этом следует, однако, учитывать, что если экстремумы лежат на границах зоны Бриллюэна, то число их уменьшается вдвое, так как вторая эквивалентная половина экстремума попадает в следующую зону.

3. До сих пор мы рассматривали простые, невырожденные зоны; этот случай, однако, редко реализуется на практике. Очень часто в одной точке k пространства мы имеем несколько экстремумов, энергия которых в нулевом при-

ближении одинакова. Эти несколько экстремумов могут иметь различное происхождение:

— два экстремума могут появляться за счет подзон, соответствующих противоположным направлениям спина;

— если атомный уровень, из которого образовалась данная зона, не обладал шаровой симметрией (а шаровой симметрией обладают только s -состояния), то различной ориентации исходной атомной функции будут соответствовать различные зоны; таким образом образуется три p -зоны, пять d -зон и т. д.

Каждая из этих зон еще может расщепиться на две подзоны, соответствующие различным направлениям спина.

4. Энергия перечисленных выше подзон обычно бывает одинакова лишь в нулевом приближении. Если учесть возмущения (периодическое поле решетки и др.), то они обычно расщепляются — смещаются (по энергиям) друг относительно друга:

— зоны, соответствующие различным направлениям спина, смещаются относительно друг друга за счет спин орбитального взаимодействия, т. е. за счет того, что различным направлениям спина в магнитном поле орбиты соответствует различная энергия;

— зоны, соответствующие различной ориентации орбит, смещаются за счет различного взаимодействия с кристаллическим полем решетки и, в частности, за счет различного взаимодействия с ближайшими соседями. Поэтому зоны не только смещаются, но имеют различную ширину. Так, например, p -функции атомов углерода, направленные к соседним идентичным атомам углерода в органических молекулах, образуют прочные так называемые σ -связи, соответствующая зона лежит более низко и относительно широка, так как перекрытие волновых функций в этом случае велико, соответственно должна быть мала эффективная масса носителей.

Напротив, если p -функции расположены перпендикулярно линии, соединяющей атомы (π -связь), перекрытие волновых функций меньше, связь слабее, соответствующая зона должна быть уже и расположена выше. В различных кристаллах смещение и ширина зон, соответствующих различной ориентации орбит, может колебаться в весьма широких пределах.

5. В ряде случаев симметрия валентных орбит атомов, из которых построен кристалл, не соответствует симметрии

расположения ближайших соседей, и поэтому такие состояния не являются энергетически наиболее выгодными. В этом случае образуются гибридные состояния. Так, например, в алмазе и подобных решетках образуются *sp*-гибриды, волновые функции в этом случае обладают симметрией тетраэдра и образуют прочные ковалентные связи с соседними атомами.

ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА

Как мы уже упоминали, экстремум, находящийся в центре зоны Бриллюэна кубического кристалла, должен обладать шаровой симметрией. Предположим, что это минимум, и разложим энергию вблизи него по степеням k :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_x^2} k_x^2 + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_y^2} k_y^2 + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_z^2} k_z^2 \right). \quad (3.39)$$

В рассматриваемом нами случае кубического кристалла

$$\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_x^2} = \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_y^2} = \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_z^2} = \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k^2}. \quad (3.40)$$

Если учесть это и, кроме этого, отсчитывать энергию от нижнего края зоны, то выражение (3.39) примет вид

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k^2} k^2. \quad (3.41)$$

Для свободного электрона связь энергии и импульса имеет вид

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m_0} \quad (3.42)$$

или, если учесть соотношение де Бройля ($p = \hbar k$), то (3.42) можно переписать в виде, аналогичном (3.41):

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m_0} k^2. \quad (3.43)$$

Для свободного электрона в отсутствие внешних сил (электрического поля) импульс и энергия являются интегралами движения. Совсем по-иному обстоит дело для электрона, находящегося в периодическом поле кристалла. В этом случае и скорость, и импульс электрона меняются от точки к точке в весьма широких пределах, однако если учесть периодический характер потенциала, то непосредственно из закона сохранения энергии вытекает, что сред-

ние значения этих величин также сохраняют в отсутствие внешних полей постоянные значения.

Учитывая это, можно и для зонного электрона ввести по аналогии со свободным электроном понятие квазиимпульса, определив его соотношением

$$p = \hbar k. \quad (3.44)$$

Для того чтобы сделать выражение (3.41) подобным (3.42), можно также ввести понятие эффективной массы, определив ее соотношением

$$\frac{\hbar^2}{m} = \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k^2} \quad \text{или} \quad m = \frac{\hbar^2}{\partial^2 \mathcal{E} / \partial k^2}. \quad (3.45)$$

При этом выражение (3.41) приобретает вид, совершенно аналогичный (3.42):

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} \frac{p^2}{m}. \quad (3.46)$$

Можно также показать, что если определить эффективную массу соотношением (3.45), то выражение для связи производной от средней скорости зонного электрона с полем приобретает вид, совершенно аналогичный второму закону Ньютона:

$$\frac{d\bar{v}}{dt} = \frac{1}{m} e\bar{E}, \quad (3.46a)$$

где \bar{E} — среднее (внешнее) поле.

Соотношения (3.44), (3.45) и (3.46) позволяют ввести понятие эффективной массы и широко использовать его в теории полупроводников.

Из приведенного выше определения (3.45) непосредственно вытекает, что эффективная масса совершенно не «обязана» быть равной массе свободного электрона.

Как мы уже упоминали в гл. 1, это неравенство является следствием того, что различным уровням в зоне соответствует не только различная кинетическая энергия, но и потенциальная, и под действием внешних сил меняются оба вида энергии.

Однако учет этого обстоятельства (т. е., иными словами, учет периодического потенциала) путем введения эффективной массы оказывается чрезвычайно плодотворным и чрезвычайно облегчает рассмотрение очень большого круга вопросов теории полупроводников.

Если в центре зоны расположен не минимум (как в рассмотренном выше случае), а максимум, то выражение для энергии примет вид, аналогичный (3.39):

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_m - \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_x^2} k_x^2 + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_y^2} k_y^2 + \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_z^2} k_z^2 \right]. \quad (3.47)$$

Для зоны, обладающей шаровой симметрией, оно также приводится к виду

$$\mathcal{E} = \frac{p^2}{2m}, \quad (3.48)$$

если ввести обозначение

$$m = - \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k^2}} \quad (3.49)$$

и энергию отсчитывать от верхнего края зоны; выражение для производной от средней скорости в этом случае имеет вид

$$\hbar^2 \frac{d\bar{v}}{dt} = - \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k^2} e\bar{E}, \quad (3.50)$$

т. е., используя те же обозначения, получим выражение, аналогичное второму закону Ньютона:

$$\frac{\partial \bar{v}}{dt} = \frac{\bar{F}}{m}. \quad (3.51)$$

Таким образом, электрон вблизи верхнего края зоны ведет себя как частица с отрицательной массой, определяемой соотношением (3.49) (и, как всегда, с отрицательным зарядом).

Можно показать, что в случае почти заполненной зоны суммарный эстафетный механизм перемещения электронов, последовательно замещающих пустое место, эквивалентен перемещению одной частицы с положительным зарядом и положительной массой по абсолютной величине, определяемой соотношением (3.49).

Таким образом, вводится понятие «дырка», которая в этом случае ведет себя во всех отношениях так же, как электрон в почти пустой зоне.

Проведенные выше рассуждения можно обобщить на экстремумы, не обладающие шаровой симметрией. Если речь идет не о кубическом кристалле и мы имеем один минимум в центре зоны, то можно направить оси таким

образом (по главным осям эллипсоида энергии), чтобы выражение (3.39) по-прежнему было справедливым, но, разумеется, в этом случае равенство (3.40) уже не будет иметь места. Можно обобщить метод эффективной массы на этот случай, введя обозначения:

$$\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_x^2} = \frac{\hbar^2}{m_{xx}}, \quad \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_y^2} = \frac{\hbar^2}{m_{yy}}, \quad \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_z^2} = \frac{\hbar^2}{m_{zz}}. \quad (3.52)$$

Тогда выражение (3.39) принимает вид (полагая $\mathcal{E}_0 = 0$)

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} \left(\frac{p_x^2}{m_{xx}} + \frac{p_y^2}{m_{yy}} + \frac{p_z^2}{m_{zz}} \right). \quad (3.53)$$

Таким образом, эффективная масса становится тензором. В общем случае, если экстремум лежит не в центре зоны Бриллюэна, а в какой-либо другой точке, то таких экстремумов будет столько, сколько эквивалентных точек, и нет никаких оснований полагать, что они будут обладать шаровой симметрией. Мы можем, однако, придать выражению для энергии вид, аналогичный (3.39), расположив начало координат в точке экстремума (это нельзя, однако, сделать одновременно для всех экстремумов). Если он расположен на одной из осей симметрии более чем второго порядка, то он должен иметь вид эллипсоида вращения; число таких эллипсоидов будет равно числу эквивалентных осей. В этих случаях можно ввести продольную и поперечную эффективные массы, и если ось z , например, направить по главной оси одного из эллипсоидов, то выражение для энергии в нем примет вид

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} \left(\frac{p_x^2 + p_y^2}{m_{\perp}} + \frac{p_z^2}{m_{\parallel}} \right). \quad (3.54)$$

Следует, однако, заметить, что редко можно направить оси координат таким образом, чтобы они были главными осями для всех эллипсоидов, и очень часто приходится поэтому пользоваться выражением для энергии, не приведенным к главным осям:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{xyz} \frac{k_x k_y}{m_{xy}} + \dots, \quad (3.55)$$

где тензор $1/m_{xy}$ носит название тензора эффективных масс, компоненты которого определяются соотношениями

$$\frac{1}{m_{xy}} = \hbar^2 \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_x \partial k_y} \text{ и т. д.}$$