

ЗНАНИЕ

НОВОЕ
В ЖИЗНИ,
НАУКЕ,
ТЕХНИКЕ

СЕРИЯ
ФИЗИКА

9'79

**Н. Б. Брандт
В. В. Мощалков
ПОЛУМЕТАЛЛЫ**



И. Брандт

НОВОЕ
В ЖИЗНИ,
НАУКЕ,
ТЕХНИКЕ

Серия
«Физика»
№ 9, 1979 г.

Издается
ежемесячно
с 1946 г.

Н. Б. Брандт,
доктор физико-математических наук
В. В. Мощалков,
кандидат физико-математических наук

ПОЛУМЕТАЛЛЫ

Издательство
«Знание»
Москва
1979

Брандт Н. Б. и Мощалков В. В.
Б 87 Полуметаллы. М., «Знание», 1979.

64 с. (Новое в жизни, науке, технике. Серия «Физика», 9. Издается ежемесячно с 1946 г.)

Авторы брошюры рассказывают о наиболее интересных свойствах полуметаллов, обнаруженных в последние годы: фазовых электронных переходах металл—диэлектрик и диэлектрик—металл в сильном магнитном поле, образовании экситонных фаз при комбинированном воздействии давления и магнитного поля на полуметаллы, об исследовании нового состояния вещества, получившего название «бесцелевого» — промежуточного между металлическим и диэлектрическим, обладающего необычными свойствами.

Материал рассчитан на широкий круг читателей.

20403

34.2

Успехи современной науки и техники тесно связаны с изучением и последующим практическим применением самых разнообразных веществ: полимеров, стекол, органических и аморфных соединений, керамики и т. д. Но все-таки самое широкое применение находят кристаллические твердые тела.

Все кристаллические твердые тела теория позволяет разделить на изоляторы, полупроводники, полуметаллы и металлы в зависимости от взаимного расположения разрешенных зон и граничной энергии заполнения зон электронами E_F , называемой энергией Ферми. Характерной энергетической величиной для полупроводников и изоляторов является ширина E запрещенной зоны, для металлов — энергия Ферми E_F , а для полуметаллов — величина перекрытия зон E_n и фермиевская энергия электронов E_F^e или дырок E_F^h .

Согласно современным представлениям, носители тока — электроны и дырки — могут быть описаны с единой точки зрения при помощи закона дисперсии $E(p)$ — зависимости энергии носителей тока от их импульса. В качестве характерных параметров носителей тока можно указать, например, скорость v_F , эффективную массу m^* , подвижность μ , длину свободного пробега $\bar{l}$.

Для исследования свойств любого физического объекта необходим процесс измерения, заключающийся в определении реакции объекта на то или иное внешнее воздействие. Если величина внешнего воздействия мала по сравнению с характерной энергией объекта, то в процессе измерения мы слабо возмущаем систему и получаем данные об исходном состоянии системы, свойства которой мы изучаем.

Возникает вопрос: а что же произойдет с системой (в частности, с системой электронов в кристаллических твердых телах), если использовать такие внешние воз-

действия, характерная энергия которых сравнима или даже намного превышает характерную энергию изучаемого объекта?

Естественно, общий ответ на этот вопрос дать невозможно. Ясно также и то, что исследуемое вещество может измениться самым неожиданным образом, а его свойства будут, вообще говоря, зависеть от интенсивности того или иного внешнего воздействия. Поэтому исследование систем в таких «экстремальных» условиях представляет собой уникальную возможность, во-первых, для изменения свойств исследуемого вещества и получения веществ с новыми необычными свойствами, а во-вторых, для обнаружения принципиально новых физических эффектов и явлений. Экстремальности электрического и магнитного поля, одноосных деформаций, гидростатического сжатия и других внешних воздействий можно достичь двумя различными способами.

Во-первых, увеличить энергию внешнего воздействия настолько, чтобы она сравнялась с характерной энергией исследуемого объекта или превысила ее, и использовать при этом «обычные» вещества — металлы с большой концентрацией носителей тока и высокой проводимостью (Cu, Ag, Au, Al), полупроводники с достаточно широкой запрещенной зоной (Si, Ge, GaAs).

Поясним этот способ на следующем примере. Пусть мы хотим исследовать в экстремально сильном магнитном поле медь с энергией Ферми $E_F \sim 7$ эВ и эффективной массой электрона $m^* \sim m_0$. Это означает, что изменение энергии электрона в магнитном поле, равное в данном случае энергии циклического движения электрона $\hbar\omega = e\hbar H/(m^*c)$, где e — заряд электрона; $\hbar$ — постоянная Планка; c — скорость света; H — напряженность магнитного поля, должно превышать фермиевскую энергию E_F . Для того чтобы это произошло, поле должно превысить величину $E_F m^*c/(e\hbar) \sim 10^8$ Э = 100 млн. Э. А максимально достижимое магнитное поле в настоящее время составляет от 1 до 10 млн. Э, т. е., следуя по пути увеличения интенсивности внешних воздействий, мы зачастую не можем сделать их экстремально сильными из-за чисто технических ограничений.

Во-вторых, условия экстремальности можно достичь, используя не очень сильные внешние воздействия, но применяя своеобразные «экстремальные» объекты, в которых сами характерные энергии зонного спектра и эф-

фективные массы носителей тока аномально малы: $m^* \sim 0,01 m_0$; $E_F, E_g \sim 0,01$ эВ. Так, если в разобранный выше примере вместо меди взять висмут ($E_F \sim 0,04$ эВ, $m^* \sim 0,01 m_0$), то для него экстремальным магнитным полем будет поле $H \gtrsim 5$ кЭ.

В связи с этим в физике твердого тела вещества с аномально малыми характерными энергиями занимают особое положение. К таким веществам относятся все полуметаллы, а также полупроводники с узкой запрещенной зоной. Типичными представителями этого класса веществ являются висмут и его сплавы с сурьмой. Для этих веществ условия экстремальности легко достигаются самыми различными путями: увеличением магнитных и электрических полей, всесторонним сжатием и одноосными деформациями, охлаждением до сверхнизких температур. Оказывается, что в этих условиях поведение исследуемого вещества в ряде случаев не укладывается в рамки традиционных понятий и представлений. Исследование причин этого эффекта приводит к открытию принципиально новых явлений, существенно расширяющих наши познания в физике конденсированного состояния материи.

Возможность плавной перестройки энергетического спектра носителей тока в висмуте и его сплавах с сурьмой при помощи даже относительно слабых внешних воздействий делает эти вещества чрезвычайно удобным модельным материалом, на котором можно проверить самые различные гипотезы современной физики твердого тела. И хотя полуметаллами физики занимаются почти сто лет, интерес к ним не ослабевает и в настоящее время. Только в 1975 г. в реферативном журнале «Physics Abstracts» было опубликовано свыше 75 тысяч рефератов, посвященных электронным свойствам висмута и его сплавов с сурьмой.

Благодаря уникальным свойствам носителей тока в висмуте были впервые обнаружены и изучены многие явления, сыгравшие впоследствии выдающуюся роль в развитии физики твердого тела, в особенности физики металлов. К таким явлениям, прежде всего, следует отнести квантовые осцилляции магнитосопротивления, магнитной восприимчивости, квантовые осцилляции магнитострикции, аномальный рост сопротивления в магнитном поле и т. д.

Исследование полуметаллов и полупроводников с узкой запрещенной зоной актуально и сейчас, поскольку открытие новых эффектов неизбежно ставит перед учеными новые нерешенные проблемы, работа над которыми, в свою очередь, расширяет наши познания в физике конденсированного состояния материи.

Сравнительно недавно были проведены исследования, которые можно классифицировать как открытия, сделанные на экстремальных объектах — висмуте и его сплавах с сурьмой под действием экстремальных внешних воздействий, в качестве которых применялись магнитное поле, гидростатическое давление, аномально малые размеры образцов: открытие в 1963 г. магнитных поверхностных уровней (М. С. Хайкин), в 1975 г. — фазовых переходов вещества в магнитном поле (А. А. Абрикосов, Н. Б. Брандт, Е. А. Свистова, С. М. Чудинов), в 1977 г. — явления осцилляций термодинамических и кинетических свойств пленок твердых тел. Отметим, что хотя магнитные поверхностные уровни и были открыты на олове, их первые детальные исследования проведены на монокристаллах висмута.

Об этих открытиях и других интересных явлениях, обнаруженных в полуметаллах и полупроводниках с узкой запрещенной зоной, и пойдет речь в настоящей брошюре.

ЭЛЕКТРОНЫ

В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Свойства кристаллических твердых тел определяются типом атомов, из которых они состоят, и кристаллической структурой, которую эти атомы образуют. Каким же образом будут трансформироваться свойства индивидуальных, невзаимодействующих атомов, упорядоченных в гипотетическую идеальную кристаллическую структуру со сколь угодно большим межатомным расстоянием a , если мы будем уменьшать это расстояние?

Согласно законам квантовой механики в каждом изолированном атоме электроны могут обладать только строго определенными значениями энергий, т. е. набор разрешенных состояний по энергии (энергетический спектр) нашего гипотетического кристалла, содержащего N невзаимодействующих одинаковых атомов, будет состоять из отдельных N -кратно вырожденных атомных уровней.

При уменьшении межатомного расстояния a волновые функции электронов, принадлежащих различным атомам, начнут перекрываться. Вследствие перекрытия волновых функций каждый атомный уровень расщепится на N уровней. Поскольку число атомов в кристалле чрезвычайно велико ($N \sim 10^{23}$ атомов/см³), расщепившиеся уровни располагаются очень близко друг к другу, и можно говорить о полосе или зоне разрешенных энергий.

Одним из удивительных квантовых свойств микрочастиц является существенное различие в их поведении в зависимости от того, обладают они целым или полуцелым спином. Ансамбль квантовых частиц с целым спином (их называют Бозе-частицами) при абсолютном нуле температуры занимает один, наинизший по энергии, разрешенный уровень, причем на этом уровне могут расположиться («сконденсироваться») все N Бозе-частиц, образующих рассматриваемую систему.

Совершенно иначе ведут себя квантовые частицы с полуцелым спином (Ферми-частицы), к которым, в частности, относится электрон: Ферми-частицы подчиняются принципу запрета Паули.

Согласно принципу Паули на каждом из энергетических уровней, составляющих разрешенную зону, могут находиться одновременно только два электрона с противоположными спинами. Поэтому все электроны, даже при абсолютном нуле температуры, не могут занимать один и тот же, наинизший по энергии уровень, как, например, частицы обычного газа, а будут последовательно заполнять уровни в запрещенной зоне.

В зависимости от числа валентных электронов зона может быть заполнена либо частично (рис. 1, а), либо полностью (рис. 1, б). В первом случае наивысший занятый уровень, называемый уровнем Ферми, отделен от ближайшего свободного уровня, находящегося в той же зоне, чрезвычайно маленьким энергетическим промежутком. В кристалле с такой частично заполненной зоной электроны могут ускоряться электрическим полем (изменять свою энергию), поскольку в непосредственной близости от уровня Ферми имеются свободные энергетические уровни, и, следовательно, такие кристаллы могут проводить электрический ток. Это и есть металлы (см. рис. 1, а).

Если же зона заполнена полностью (см. рис. 1, б),

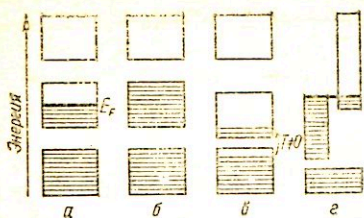


Рис. 1. Энергетический спектр металла (а), диэлектрика (б), полупроводника (в) и полуметалла (г)

ускоряться электрическим полем (не могут увеличивать энергию, так как разрешенных состояний с энергией, большей E_F , вблизи E_F нет). Кристаллы, спектр которых изображен на рис. 1, б, являются поэтому изоляторами. Если запрещенная зона не слишком велика (рис. 1, в) при температуре, отличной от нуля, тепловое возбуждение может забросить в незаполненную зону (зону проводимости) изолятора часть электронов из заполненной (валентной) зоны, и он начнет проводить электрический ток. Такие вещества называют **полупроводниками**: они проводят электрический ток только при достаточно высокой температуре и не проводят при низких температурах.

Наконец, может реализоваться и взаимное расположение зон, изображенное на рис. 1, г, когда потолок одной из зон расположен немного выше дна зоны проводимости, причем первая зона почти целиком заполнена, а другая почти пуста. Такие кристаллы проводят электрический ток, но число электронов в зоне проводимости, обусловленное незначительным перекрытием зон, мало и может изменяться в результате термического возбуждения электронов даже при не очень высоких температурах. Поэтому эти кристаллы называются **полуметаллами**.

Перекрытие волновых функций атомов в кристалле, приводящее к возникновению полос разрешенных энергий, проявляется в большей степени у электронов внешних оболочек. В результате этого появляются коллективизированные электроны, не связанные с определенными атомами решетки. В первом приближении коллективизированные электроны можно рассматривать как свободные, не взаимодействующие друг с другом части-

то ближайшим свободным уровнем будет наименьший уровень в следующей зоне, отделенный от наивысшего занятого уровня энергетическим зазором, равным ширине запрещенной зоны. Рассматривая проводимость такого кристалла при $T=0$, нетрудно понять, что электроны не могут

цы, движущиеся в эффективном поле потенциалов атомных остовов.

Рассеяние свободных электронов на потенциалах атомных остовов, которые за счет взаимодействия атомов кристаллической решетки друг с другом и с коллективизированными электронами отличаются от потенциалов изолированных атомов, является чрезвычайно трудной и не всегда разрешимой задачей. Эту трудность можно преодолеть, если вместо свободного электрона ввести некоторую новую квазичастицу с эффективной массой m^* , отличной от массы свободного электрона. Величина параметра m^* определяется характером рассеяния свободных электронов на периодическом потенциале атомов решетки.

Формально параметр m^* можно определить следующим образом. Занимем II закон Ньютона для электрона, движущегося в кристалле. На электрон с массой m_0 , кроме внешней силы $F_{\text{внеш}}$, действуют силы со стороны атомных остовов кристаллической решетки: $m_0 a = F_{\text{внеш}} + F_{\text{ат. ост.}}$. Это уравнение эквивалентно уравнению $m^* a = F_{\text{внеш}}$, в котором действие сил со стороны атомных остовов учитывается заменой массы m_0 свободного электрона на эффективную массу m^* .

Эффективная масса m^* является важной характеристикой новой частицы, называемой по-прежнему «электроном», и, естественно, зависит от типа кристаллической структуры, от вида потенциала атомных остовов и, вообще говоря, от энергии квазичастицы — электрона.

Эффективную массу, подвижность и другие характеристики носителей тока в металлах и полупроводниках можно описать с единой точки зрения, если известен энергетический спектр носителей: $E = E(p)$ — зависимость энергии электронов (или дырок) E от величины и направления их импульсов p .

Понятие об энергетическом спектре носителей (законе дисперсии) составляет основу современной физики твердого тела. Фактически в зависимости E от p заключена вся необходимая информация о характере взаимодействия электронов с потенциалами атомных остовов.

Для металлов закон дисперсии $E(p)$ можно представить наглядно, вводя в импульсном пространстве изоэнергетические поверхности $E(p) = E = \text{const}$. Изоэнер-

гетическая поверхность, отвечающая граничной энергии (E_F) заполнения электронами разрешенной энергетической полосы — $E(p) = E_F$, называется **поверхностью Ферми**. Отметим, что электроны, находящиеся на поверхности Ферми, дают определяющий вклад во все кинетические (тепло- и электропроводность, термо-ЭДС и др.) и термодинамические (теплоемкость, магнитный момент) характеристики. Это объясняется тем, что именно электроны, расположенные вблизи незанятых состояний, лежащих непосредственно за граничной фермиевской энергией, могут наиболее эффективно изменять свою энергию под действием различных внешних возмущений — электрического и магнитного поля, температуры и т. д.

Реальные кристаллы отличаются от рассмотренной нами модели идеального, строго периодического кристалла, поскольку содержат инородные примеси, дефекты, дислокации. Двигаясь в реальном кристалле, электрон рассеивается не только на периодическом потенциале решетки, что мы учли введением эффективной массы электрона m^* и разрешенных и запрещенных зон, но и на тепловых колебаниях атомов, составляющих решетку, на различных несовершенствах кристалла. Вследствие дополнительных механизмов рассеяния электрон как квазичастица с эффективной массой m^* свободно будет двигаться по кристаллу только в течение некоторого промежутка времени, называемого временем свободного пробега. Среднее расстояние, проходимое электроном между двумя последовательными столкновениями, называют длиной свободного пробега (l).

Чтобы исследовать свойства квазичастиц—электронов в кристаллах, нужно стремиться получить информацию о квазичастицах во время их свободного пробега. Если, однако, специально не понижать температуру монокристалла с целью уменьшения рассеяния электронов на тепловых колебаниях кристаллической решетки и не подвергать кристалл очистке от примесей, то длина l , а следовательно, и время свободного пробега окажутся ничтожно малыми, так что вся информация о свободных квазичастицах—электронах «потонет» в более интенсивной информации о многочисленных процессах рассеяния.

Современные методы химической очистки позволя-

ют приготовить очень совершенные монокристаллы, в которых при низких температурах длина свободного пробега достигает 1 мм, т. е. электрон пробегает без столкновений приблизительно 10^7 межатомных расстояний.

Решение задачи о получении таких совершенных кристаллов позволило провести обширный комплекс экспериментальных и теоретических исследований энергетических спектров носителей тока в кристаллических твердых телах и обнаружить ряд интереснейших явлений, существенно расширивших наши представления о поведении электронов проводимости в поле потенциалов атомных остовов кристаллической решетки.

ДВИЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОНА В ПОСТОЯННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Пусть электрон, движущийся по кристаллу, имеет импульс p . Включим постоянное магнитное поле H , направленное по оси p_z . На движущиеся в поле H заряды действует, как известно, сила Лоренца: $F_L = -(e/c) [v \times H]$. Разложим вектор p на две компоненты: вдоль поля ($p_{||}$) и перпендикулярное ему ($p_{\perp}$). На продольную компоненту $p_{||}$ сила Лоренца не действует. Поперечная компонента $p_{\perp}$ будет изменяться под влиянием силы, перпендикулярной $p_{\perp}$ и равной $|F_L| = (e/c) p_{\perp} H/m$. Эта сила является центростремительной (рис. 2), поэтому в координатном пространстве электрон будет двигаться по окружности, радиус r_H которой определяется из равенства:

$$\frac{m v^2}{r_H} = \frac{e}{c} v H, r_H = m v c / e H = p_{\perp} c / e H.$$

Так как сила Лоренца всегда перпендикулярна импульсу $p_{\perp}$, то компонента $p_{\perp}$ изменяется только по направлению, оставаясь постоянной по модулю $|p_{\perp}| = \text{const}$. Вращению по окружности радиуса r_H в координатном пространстве соответствует движение по окружности радиуса $p_{\perp}$ в импульсном пространстве: $p_{\perp} = e H r_H / c$.

Вектор скорости v и радиус-вектор r_H взаимно перпендикулярны. Поэтому, чтобы перейти от траектории в координатном пространстве к траектории в импульс-

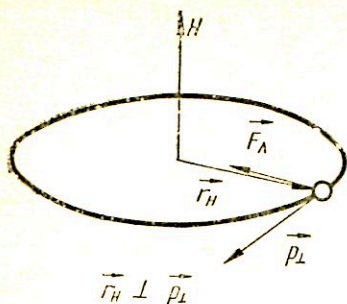


Рис. 2. Движение электрона с импульсом p в магнитном поле $H \parallel p$

ном пространстве, надо изменить масштаб первой в eH/c раз и повернуть ее на 90° .

Для нахождения энергетических уровней циклического движения электрона в постоянном магнитном поле воспользуемся квазиклассическим правилом Бора квантования орбитального движения электронов в атоме водорода: разрешены только такие орбиты,

на длине окружности которых укладывается целое число длин волн.

Длина волны определяется из соотношения де Бройля, согласно которому движение частиц с импульсом p , в то же время представляет собой волну длиной $\lambda = h/p$, где h — постоянная Планка. Для циклического движения по круговой орбите радиуса r правило квантования запишется так: $2\pi r = n\lambda$, или, что то же самое, $p \cdot 2\pi r = nh$. В том случае когда абсолютная величина импульса зависит от координат, определяющих положение частицы, а орбита не обязательно является круговой, циклическое движение нужно квантовать, исходя из более общего правила Бора—Зоммерфельда:

$$\oint p \cdot dr = (n + \gamma)h \equiv (n + \gamma) 2\pi \hbar, \text{ где } \hbar \equiv h/(2\pi).$$

Здесь γ — некоторая константа, равная $1/2$ для свободного электрона. Если абсолютная величина импульса p постоянна, а сам импульс все время параллелен элементу орбиты dr , то контурный интеграл $\oint p \cdot dr$ преобразуется к виду $p \oint dr$, т. е. по сути дела, представляет собой произведение импульса на длину орбиты.

Правило Бора—Зоммерфельда позволяет определить для произвольного закона дисперсии $E(p)$ разрешенные энергетические уровни носителей тока, движущихся в магнитном поле, в так называемом квазиклассическом приближении, в котором рассматриваются большие квантовые номера n .

Спецификой квантовомеханических величин являет-

ся то, что они не могут принимать непрерывный ряд стационарных значений, поскольку разрешены только строго определенные, дискретные значения, а все промежуточные состояния не являются стационарными. Нахождение дискретных разрешенных состояний системы, характеризующейся некоторым набором физических параметров, называют квантованием этих параметров.

В случае правила Бора—Зоммерфельда контурный интеграл $\oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{r}$ представляет собой действие, и, следовательно, физический смысл этого правила заключается в квантовании действия.

В магнитном поле $\mathbf{H}$ электрон, двигаясь по разрешенным орбитам, описывает в координатном пространстве в плоскости, перпендикулярной $\mathbf{H}$, замкнутую орбиту, ограничивающую площадь S_r . Эта площадь пронизывается силовыми линиями магнитного поля. В такой ситуации проявление квантовых свойств сводится к квантованию потока Φ магнитного поля через площадку S_r . Поток Φ может изменять свое значение только дискретными порциями, кратными кванту потока Φ_0 — величине, составленной из мировых констант h , c , e :

$$\Phi_0 = h c / e \equiv 2 \pi \hbar c / e = 4,14 \times 10^{-7} \text{ Гс} \cdot \text{см}^2.$$

Таким образом, мы получаем, что

$$\Phi_n = S_{r,n} \cdot H = (n + \gamma) \Phi_0 = (n + \gamma) \frac{2 \pi \hbar c}{e} \quad (1)$$

и, следовательно,

$$S_r = \frac{2 \pi \hbar c}{e H} (n + \gamma). \quad (2)$$

Зная соотношение между радиусом орбиты в координатном и импульсном пространстве ($p_{\perp} = e H r_n / c$), мы приходим к правилу квантования площадей в импульсном пространстве

$$S_p = \frac{2 \pi \hbar H}{c} (n + \gamma). \quad (3)$$

Мы получили фундаментальное соотношение, очень важное для изложения всего последующего материала, так называемое правило квантования площадей. Квантование циклического движения электрона в магнитном поле проявляется в том, что разрешенными являются

только такие орбиты, которые ограничивают площадь, кратную $2\pi c\hbar/(eH)$ в координатном пространстве (1), (2) и $2\pi e\hbar H/c$ — в импульсном (3). Этот результат был впервые получен Онсагером и Линфшицем.

Теперь мы легко сможем определить радиусы разрешенных орбит в импульсном $(p_{\perp, n})$ и координатно $(r_{n, n})$ пространстве:

$$\begin{aligned} \pi p_{\perp}^2 &= S_p = \gamma p_{\perp, n} = \left[\frac{2e\hbar H}{c} (n + \gamma) \right]^{1/2}, \\ \pi r_n^2 &= S_r = \gamma r_{n, n} = \left[\frac{2c\hbar}{eH} (n + \gamma) \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (4)$$

В постоянном магнитном поле электроны движутся по спирали, навитой на продольную компоненту импульса, на которую магнитное поле не действует. При этом разрешены не все, а только строго определенные орбиты с радиусами $r_{n, n}$. Энергия циклического движения также квантуется, поскольку $E = \frac{p_{\perp}^2}{2m} = \frac{e\hbar H}{mc} (n + \gamma) = \hbar \omega (n + \gamma)$. Величина $\omega = \frac{eH}{mc}$ называется циклотронной частотой. Продольная компонента импульса $p_{\parallel}$ не квантуется и может принимать непрерывный ряд значений. Полная энергия электрона, движущегося в магнитном поле, складывается из энергии поступательного продольного движения и циклического движения в плоскости, перпендикулярной магнитному полю:

$$E = \frac{p_{\perp}^2}{2m} + \frac{p_{\parallel}^2}{2m} = \hbar \omega (n + \gamma) + \frac{p_{\parallel}^2}{2m}, \quad (5)$$

Пусть в отсутствие магнитного поля мы имеем сферическую поверхность Ферми электронов. Включим магнитное поле $\mathbf{H} \parallel p_z$. При этом продольная компонента p_z импульса электронов не изменится. Зато поперечная компонента $p_{\perp}$ примет ряд дискретных значений, соответствующих различным числам n . Электроны будут теперь находиться на цилиндрах $p_{\perp} = p_{\perp, n}$. Для каждого квантового числа n , определяющего радиус $p_{\perp, n}$, существует свой цилиндр. Энергия электрона, находящегося на n -м цилиндре, определяется выражением (5). Построенные так цилиндры называются цилиндрами Ландау, который впервые в 1930 г. по-

лучил формулу для энергии электрона, движущегося в постоянном магнитном поле.

Вспомним теперь, что при $H = 0$ основной вклад во все кинетические и термодинамические эффекты вносят электроны, находящиеся в тонком слое ΔE вблизи поверхности Ферми, (для сферической поверхности — в тонком сферическом слое толщиной ΔE).

Толщина слоя ΔE определяется тепловым размытием: $\Delta E \sim kT$, где k — постоянная Больцмана; T — температура.

Что же произойдет при включении магнитного поля?

Доминирующий вклад в кинетические и термодинамические характеристики теперь будут вносить электроны, удовлетворяющие одновременно двум условиям:

- 1) их поперечный импульс $p_{\perp}$ должен иметь строго определенное, квантованное значение $p_{\perp, n}$;
- 2) они по-прежнему должны быть рядом с незаполненными состояниями, т. е. находиться в тонком сферическом слое на поверхности Ферми.

Очевидно, что электроны, удовлетворяющие этим двум условиям, находятся на «поясках», образованных пересечением цилиндров Ландау с фермиевским сферическим слоем. Заметим, что ширина «пояска» становится аномально большой, если n -й цилиндр Ландау касается сферы Ферми (рис. 3). Посмотрим теперь, как будет изменяться общая площадь поясков, определяющая число «самых эффективных» электронов, дающих доминирующий вклад в кинетические и термодинамические характеристики при изменении напряженности магнитного поля.

С увеличением магнитного поля будут возрастать и радиусы $p_{\perp, n}$ цилиндров Ландау: $p_{\perp, n} \sim [H(n + \gamma)]^{1/2}$. При некотором значении поля самый внешний n -й цилиндр Ландау соприкоснется со сферой Ферми. В этот момент «поясок» сразу станет аномально широким, появится много «эффективных» электронов и в результате резко

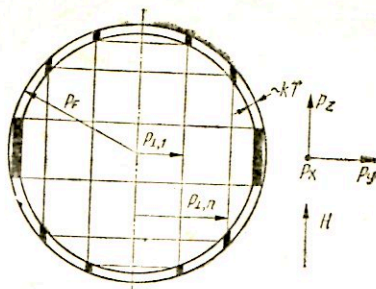


Рис. 3. «Эффективные» электроны (расположены на пересечении цилиндров Ландау с фермиевским слоем)

изменится величина электропроводности, магнитного момента и т. д. При дальнейшем увеличении поля радиусы цилиндров продолжают увеличиваться, и когда очередной, $(n-1)$ -й, цилиндр соприкоснется с фермиевской сферой, вновь будет наблюдаться особенность. Таким образом, всякий раз, когда магнитное поле H_n таково, что радиус внешнего цилиндра становится равным r_F и происходит касание цилиндра со сферой Ферми, наблюдается особенность в кинетических и термодинамических эффектах.

Итак, мы приходим к интереснейшему результату: макроскопические характеристики — сопротивление, термо-ЭДС, магнитный момент и др. должны зависеть от магнитного поля немонотонным, осциллирующим образом. Квантование циклического движения микрочастиц, электронов, в конечном счете, проявляется в осциллирующей зависимости различных макрохарактеристик от магнитного поля.

Касанию внешнего цилиндра Ландау со сферой Ферми отвечает квантование максимальной площади $S_{\max, p} = \frac{2\pi e \hbar H}{c} (n + \gamma)$. Если поверхность Ферми имеет

более сложное строение, например, является гантелеобразной, то для магнитного поля, направленного вдоль оси гантели, касание цилиндров Ландау с тонким фермиевским слоем может происходить двояким образом: цилиндры могут соприкасаться с гантелью как в области ее «шейки», так и в области «пуза». В этом случае мы должны квантовать как минимальную («шейка» гантели), так и максимальную («пузо» гантели) площади, т. е. вообще говоря, квантовым осцилляциям соответствует квантование экстремальных орбит или экстремальных сечений поверхности Ферми. Поле H_n , при котором цилиндры Ландау соприкасаются с фермиевским слоем, обратно пропорционально n или $1/H_n = 2\pi e \hbar / (c S_{\text{extr}}) (n + \gamma)$.

Замечательным свойством квантовых осцилляций, позволяющим легко их идентифицировать, является периодичность особенностей, возникающая при построении магнитосопротивления ρ , магнитного момента M и т. д., не как функций магнитного поля, а как функций обратного поля: $\rho = \rho(1/H)$; $M = M(1/H)$. Тогда расстояние между соседними экстремумами осцилляций составляет $H_{n-1}^{-1} - H_n^{-1} = 2\pi e \hbar / (c S_{\text{extr}}) = \Delta(1/H)$. Это рас-

стояние не зависит от номера особенности и фактически представляет собой период квантовых осцилляций, если их записать как функцию обратного магнитного поля. Зная период осцилляций $\Delta(1/H)$ (рис. 4), легко определить соответствующее ему экстремальное сечение $S_{\text{extr}} = 2\pi e \hbar / [c \Delta(1/H)]$. Задавая различное направление магнитного поля относительно кристаллографических осей исследуемого образца, можно по квантовым осцилляциям для различных направлений поля восстановить в конечном счете форму всей поверхности Ферми.

Эффект появления квантовых осцилляций можно наблюдать, если выполнены некоторые условия. Во-первых, образец должен быть достаточно чистым, чтобы за время свободного пробега электрон совершил как минимум один оборот в поле. (Только в этом случае можно вести речь о циклическом движении, которое и нужно квантовать).

Во-вторых, температурное размытие kT фермиевской сферы должно быть меньше расстояния $\hbar\omega$ между соседними уровнями Ландау, т. е. температура должна быть достаточно низкой, а поле — достаточно сильным.

Квантовые осцилляции были впервые обнаружены А. В. Шубниковым и де Гаазом в 1930 г. при исследовании зависимости сопротивления монокристаллического висмута от величины магнитного поля при температуре жидкого гелия (4,2 К). Эта зависимость оказалась существенно немонотонной, осциллирующей.

Несколько позже, в 1931 г., де Гааз и ван Альфен получили осциллирующую зависимость магнитного момента висмута от магнитного поля. Эти оба выдающиеся открытия были сделаны в Лейденской лаборатории, где в 30-х годах были поставлены первые эксперименты с использованием жидкого гелия для получения низких

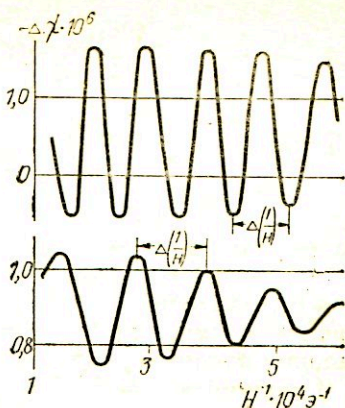


Рис. 4. Квантовые осцилляции магнитной восприимчивости ($\Delta\chi$) у висмута для двух ориентаций магнитного поля

температур, уменьшающих фоновое хаотическое тепловое движение. После того как был сведен к минимуму вклад в термодинамические и кинетические характеристики от рассеяния на фононах, удалось наблюдать отчетливые квантовые осцилляции.

Можно подумать, что квантовые осцилляции были впервые обнаружены именно у висмута только по счастливой случайности: взяли монокристалл висмута, как первый попавшийся под руку, опустили в жидкий гелий, стали вводить магнитное поле — и сопротивление висмута оказалось осциллирующей функцией магнитного поля. Однако это не так. Эффекты были открыты на висмуте, потому что именно для него проще всего выполнить условия, необходимые для наблюдения квантовых осцилляций.

Дело заключается в том, что эффективная масса электронов в висмуте чрезвычайно мала: $m^* \sim 0,01 m_0$, m_0 — масса свободного электрона. Вместе с тем относительно легко можно получить качественные монокристаллы висмута. Это дало возможность реализовать условия, необходимые для отчетливого наблюдения осцилляций в достаточно слабых полях ($H \lesssim 15$ кЭ).

Впоследствии квантовые осцилляции магнитосопротивления и магнитной восприимчивости были названы эффектом Шубникова — де Гааза и де Гааза — ван Альфена соответственно.

Для наблюдения этих эффектов требуется относительно простая экспериментальная техника, поэтому в настоящее время ими очень часто пользуются для исследования формы поверхности Ферми. Определяя экспериментально зависимость периода осцилляций $\Delta(1/H)$ от ориентации магнитного поля, можно найти экстремальные сечения поверхности Ферми и по ним восстановить ее форму.

Таким образом, сейчас определена форма поверхности Ферми у большого числа непереходных металлов, а также у многих бинарных и тройных сплавов.

КВАНТОВАНИЕ «СКАЧУЩИХ» ТРАЕКТОРИЙ

Квантовые осцилляционные эффекты являются макроскопическим проявлением квантования циклического движения электрона в магнитном поле. В предыдущей главе мы рассматривали только такие циклические тра-

ектории электрона, которые целиком лежат внутри кристалла и никак не ограничиваются его размерами. На самом деле определенная часть электронов, движущихся по кристаллу, неизбежно сталкивается с поверхностью. Столкнувшийся с поверхностью электрон может отразиться как диффузно, когда отражение происходит с равной вероятностью по всем направлениям, так и зеркально — в этом случае угол, под которым электрон отразится от поверхности, равен углу падения.

Чтобы отражение было преимущественно зеркальное, необходимо иметь возможно более совершенную поверхность, близкую к идеальной плоскости. Характерный размер шероховатости поверхности, d , должен быть намного меньше де-Бройлевской длины волны λ , связанной с импульсом падающего электрона соотношением $\lambda = h/p$: $h/p \gg d$. Однако для выполнения этого неравенства часто требуется, чтобы размер d шероховатостей был порядка нескольких межатомных расстояний. Изготовить такую совершенную поверхность, по крайней мере сейчас, практически невозможно. Но есть другой путь преодоления этой трудности. Можно взять металл, в котором мал характерный импульс электронов, отражающихся от поверхности. Тогда велика соответствующая длина волны λ де Бройля и легче выполнить условие зеркального отражения $\lambda \gg d$.

Рассмотрим теперь подробнее процесс рассеяния электронов поверхностью металла. По сути дела, взаимодействие электрона с поверхностью сводится к взаимодействию электрона с электрическим полем вблизи границы. Так как поле в металл проникает только на конечную глубину, то внутри массивного образца оно равно нулю.

Вблизи границы металла эквипотенциальные поверхности электрического поля повторяют все ее шероховатости и неровности, но чем глубже в металле находится эквипотенциальная поверхность, тем она более ровная и плоская, и, наконец, на какой-то конечной глубине эквипотенциали представляют собой вполне гладкие поверхности, параллельные некоторой усредненной по шероховатостям поверхности металла.

Электроны в металле, падающие почти перпендикулярно к поверхности, имеют достаточно большой импульс, нормальный к границе, т. е. они движутся по направлению к поверхности с большой скоростью. Эти

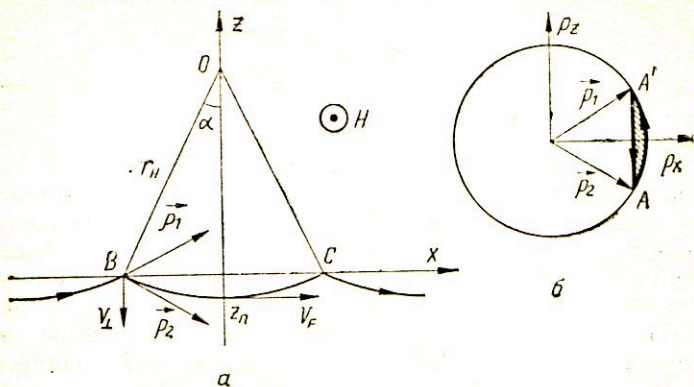


Рис. 5. Движение электрона по «скользящим» траекториям: а — в координатном; б — в импульсном пространстве

электроны проникнут достаточно близко к поверхности металла, поскольку только там есть достаточно сильное электрическое поле, способное рассеять их в глубь металла. Но вблизи поверхности эквипотенциали искривлены, и рассеяние электронов на таком пространственно неоднородном потенциале произойдет по всем направлениям с примерно равной вероятностью, т. е. нормально падающие электроны рассеются диффузно.

Электроны, движущиеся к поверхности под очень маленьким углом, обладают совсем незначительной компонентой импульса, нормальной к поверхности. Они приближаются к ней со значительно меньшей, чем в первом случае, скоростью, и поэтому для их отражения требуется сравнительно слабое поле, которое существует достаточно далеко от поверхности. Поскольку эквипотенциали этого поля, как указывалось выше, являются практически плоскими, «скользящие» электроны отразятся зеркально, подобно тому как свет при косом падении отражается от матовой поверхности.

Между столкновениями электроны под действием магнитного поля будут двигаться по окружности радиуса r_n (рис. 5, а).

В слабом магнитном поле ~ 1 Э радиус этой окружности будет большим: $r_n \sim 1/\sqrt{H}$. В результате этого электроны в приповерхностном слое движутся почти параллельно поверхности, сталкиваясь с ней при очень малых углах подхода.

Отражение от поверхности в этом случае практически зеркально, и поэтому последующий участок траектории будет в точности воспроизводить предыдущий. В результате электрон движется вдоль поверхности по траектории, состоящей из отрезков дуг окружности радиуса r_n . Такие траектории получили название скачущих. Так как электрон отражается от поверхности зеркально, то его импульсы p_1 и p_2 до и после столкновения имеют одну и ту же компоненту вдоль плоскости (по оси X) и противоположные, но равные по модулю, компоненты импульса по оси Z , направленной по нормали к поверхности металла. Движению по дуге окружности радиуса r_n в координатном пространстве соответствует движение по дуге окружности радиуса $e\hbar r_n/c$ в импульсном пространстве, а зеркальному отражению от поверхности — переход из точки A' в симметричную ей относительно оси p_x точку A на этой окружности (рис. 5, б).

При перемещении по скачущей траектории движение электрона по нормали к поверхности оказывается периодическим и, следовательно, квантуется. В результате этого возникает дискретный набор траекторий, по которым электрон может в принципе двигаться сколь угодно долго, без потерь энергии, так же, как электроны движутся в атоме по стационарным орбитам. Чтобы найти разрешенные траектории, мы должны воспользоваться правилом квантования площадей, ограниченных траекториями или в координатном, или в импульсном пространстве, как мы делали это выше.

Площадь малого сегмента, имеющего высоту Z_n и отсеченного от окружности радиуса r_n , равна

$$S_r = \frac{4}{3} [2r_n Z_n^3]^{1/2}.$$

Для нахождения стационарных, разрешенных орбит достаточно теперь приравнять эту площадь величине, кратной «кванту площади» $2\pi\hbar c/(eH)$:

$$S_r = \frac{2\pi\hbar c}{eH} (n + \gamma).$$

Отсюда получаем, что высота сегмента Z_n также является квантованной величиной:

$$Z_n = \left(\frac{3\pi\hbar}{2} \right)^{2/3} \left(\frac{c}{|e|p_F \hbar} \right)^{1/3} (n + \gamma)^{2/3}.$$

Теперь нам осталось определить значения энергии (энергетические уровни), соответствующие полученным разрешенным стационарным траекториям.

На электрон, движущийся по скачущей траектории, действует сила Лоренца $leI[\mathbf{v} \times \mathbf{H}]/c$. Для малых углов α она направлена практически по нормали к поверхности металла. При каждом столкновении с поверхностью электрон получает в направлении нормали начальную скорость αv_F , которая под действием центростремительной силы Лоренца обращается в нуль в точке поворота на глубине Z_n . Моменту остановки (максимальному удалению от поверхности) в точке Z_n соответствует начальное значение кинетической энергии

$$E_n = m (v_{\perp}^2)_n / 2 = m (v_F \alpha)^2_n / 2.$$

Величину α^2 можно определить через высоту сегмента Z_n и радиус r_n : $\alpha^2 = 2 Z_n / r_n = 2 Z_n e H / (p \cdot c)$. В результате для n -го стационарного состояния получаем величину энергии E_n , равную

$$E_n = \frac{m}{2} v_F^2 \frac{2 Z_n e H}{c} = \frac{e}{c} v_F H Z_n.$$

Энергетические уровни E_n получили название магнитных поверхностных уровней. При движении по скачущим траекториям квантуется только энергия движения по нормали к поверхности металла. Энергия E_n движения, параллельного поверхности, не квантуется и она приблизительно равна $\frac{m v_F^2}{2}$. Полная энергия электрона складывается из двух частей: квантованной и неквантованной.

Оценка энергетического зазора между ближайшими магнитными поверхностными уровнями E_n дает величину $\sim 10^{-4}$ эВ. Такой энергией обладает излучение СВЧ-диапазона с частотой $\sim 10^{10}$ Гц и длиной волны ~ 3 см. Если теперь магнитное поле $H_{n,k}$ таково, что квант СВЧ-излучения имеет энергию, в точности равную разности энергий n -го и k -го поверхностного уровня, то находящийся на k -м уровне электрон, которому соответствует траектория, расположенная ближе к поверхности металла, поглотив этот квант, перейдет на n -й, более глубокий уровень. Произойдет резонансное поглощение СВЧ-излучения.

Переходам электронов между различными уровнями с номерами n и k соответствуют частоты $\nu_{n,k}$, которые можно определить по формуле Эйнштейна $E = h\nu$:

$$\nu_{n,k} = \frac{E_n - E_k}{h} \simeq \left(\frac{H^2}{p_F h} \right)^{1/3} v_F (n^{2/3} - k^{2/3})^{3/2}.$$

Эта формула описывает спектр, линии которого образуют серии, отличающиеся квантовым числом k . Эти серии вполне аналогичны сериям Лаймана ($k=1$), Бальмера ($k=2$), Пашена ($k=3$) для водородоподобного атома. Из формулы для резонансных частот $\nu_{n,k}$ можно легко найти резонансные значения поля $H_{n,k}$, в котором расстояние между n -м и k -м поверхностными уровнями совпадает с энергией $h\nu$ кванта СВЧ-излучения, падающего на кристалл:

$$H_{n,k} \sim \left(\frac{p_F}{v_F^3} \right)^{1/2} v^{3/2} (n^{2/3} - k^{2/3})^{-3/2}. \quad (6)$$

При найденных значениях поля наблюдаются пики резонансного поглощения излучения электронами, движущимися по «скачущим» траекториям в приповерхностном слое металла, куда проникает СВЧ-излучение.

На рис. 6 показана типичная наблюдаемая в эксперименте зависимость поглощения монокристаллом висмута падающего излучения СВЧ-диапазона частотой $\sim 10^{10}$ Гц. Обычно экспериментально измеряется поверхностное сопротивление металла, которое изменяется при переходе электронов из одного квантового состояния в другое. Стрелками отмечены рассчитанные по формуле для $H_{n,k}$ значения магнитных полей, в которых «скачущие» электроны переходят с одного магнитного поверхностного уровня на другой за счет поглощения кванта $h\nu$ СВЧ-излучения.

Резонансные переходы между уровнями, полученными в результате квантования движения электронов по скачущим траекториям (эти уровни в научной литературе называют магнитными поверхностными уровнями), были впервые обнаружены в 1960 г. М. С. Хайкиным при исследовании поглощения СВЧ-излучения поверхностью монокристалла олова. Детальное исследование магнитных поверхностных уровней, выполненное на висмуте, привело к пониманию природы этого квантового эффекта и открытию нового физического явления. Суть этого открытия определяется следующей формулой:

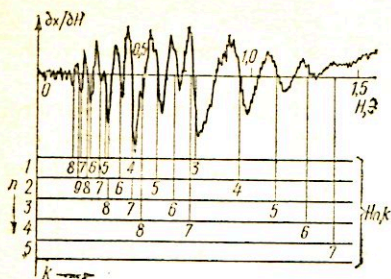


Рис 6. Зависимость поверхностного сопротивления висмута на частоте 18,9 Гц от магнитного поля. Под экспериментальной кривой указано положение экстремумов, рассчитанное по формуле (6)

«Установлена осцилляционная зависимость поверхностного сопротивления металла от слабого магнитного поля. Так, поверхностное сопротивление чистого металлического монокристалла олова (примеси $<10^{-5}$) токам частоты порядка 10 ГГц при температуре ниже 10 К и величине магнитного поля $\sim 0,1—5$ Э обнаруживает несколько осцилляций от

поверхностного сопротивления по полю».

Какие условия нужно создать для наблюдения этого эффекта? Ясно, что, во-первых, длина свободного пробега носителей тока должна быть достаточно большой, чтобы электрон смог несколько раз отразиться от поверхности, не рассеиваясь на примесях и тепловых колебаниях решетки. Следовательно, необходимы очень чистые кристаллы и достаточно низкие температуры. Во-вторых, поверхность кристалла должна быть весьма гладкой. Критерием совершенства поверхности может служить соотношение между длиной волны де Бройля λ , связанной с движением носителей тока, рассеивающихся на поверхности, и характерным размером d ее шероховатостей. Если длина волны де Бройля электронов намного превышает характерный размер шероховатости, то электроны не чувствуют мелких неровностей поверхности и она для них зеркально гладка.

Из этих рассуждений видно, что, чем больше длина волны де Бройля λ , тем менее жесткие требования предъявляются к качеству поверхности и, следовательно, отчетливее проявляется квантование «скачущих» траекторий.

Каким же образом мы можем оценить длину волны λ в том или ином металле, зная характерные для него величины — энергию Ферми E_F и эффективную массу носителей тока m^* ? Выразим импульс p электронов через энергию E_F и эффективную массу:

$\rho = \sqrt{2 m^* E_F}$. Отсюда сразу получаем, что $\lambda \sim h / (2 m^* E_F)^{1/2}$.

Теперь уже очевидно, что для наблюдения магнитных поверхностных уровней требования к совершенству поверхности тем меньше, чем меньше эффективная масса носителей тока и фермиевская энергия. Поскольку для «обычных» металлов E_F имеет величину от 1 до 10 эВ и $m^* \sim m_0$, то они должны обладать чрезвычайно совершенной поверхностью: $d \sim 10^{-8} - 10^{-7}$ см, что сравнимо с величиной межатомного расстояния ($\sim 10^{-8}$ см). У висмута $m^* \sim 0,01 m_0$ и $E_F \sim 0,01$ эВ и поэтому его поверхность может обладать неровностями, характерный размер которых почти в тысячу раз больше. Именно поэтому магнитные поверхностные уровни были впервые детально изучены на монокристаллах висмута.

Изложенные выше требования к качеству поверхности были проверены экспериментально. Предельно совершенная поверхность монокристалла, на котором наблюдались отчетливые резонансы поглощения СВЧ-излучения при введении слабого магнитного поля, умышленно портилась, например, при помощи травления. Когда поверхность становилась достаточно шероховатой, резонансные пики полностью исчезали.

Помимо перечисленных ограничений, никаких других условий на характер энергетического спектра носителей тока не накладывается. Магнитные поверхностные уровни могут возникать не только в металле, находящемся в нормальном или сверхпроводящем состоянии, но и в любом неметаллическом проводнике со свободными носителями тока — в полуметалле, в полупроводнике с примесями донорного или акцепторного типа, которые поставляют добавочные носители тока, в полупроводнике при конечной температуре, достаточной для того, чтобы перебросить часть электронов из заполненной валентной зоны в зону проводимости.

Таким образом, основной причиной возникновения магнитных поверхностных уровней, так же как и квантовых осцилляций магнетосопротивления и магнитного момента, является квантование периодического движения электронов в кристалле, помещенном в магнитное поле. Изучая магнитные поверхностные уровни, можно получить ценную информацию о том, как происходит процесс взаимодействия электронов с поверхностью.

Обычно для определения различных свойств поверхности используется внешний пучок электронов. Взаимодействие «скачущих» электронов с поверхностью делает возможным исследование поверхности изнутри металла, когда зондирующими частицами являются сами электроны проводимости.

Чрезвычайно интересным представляется также исследование магнитных поверхностных уровней, возникающих при рассеянии электронов границей двух сред. В качестве второй среды можно взять как диэлектрик, так и металл, как твердое тело, так и жидкость.

КВАНТОВЫЙ РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ

Необычные свойства висмута сделали его удобным объектом для обнаружения и исследования еще одного очень интересного нового явления, которое получило название «квантовый размерный эффект».

Представим себе электроны, движущиеся в пленке, которую мы можем сделать очень тонкой. Когда толщина пленки сравняется с длиной свободного пробега, то дополнительное рассеяние поверхностью будет действовать не только на электроны приповерхностного слоя, но и практически на все электроны внутри пленки. Движению электронов с импульсом p соответствует длина волны де Бройля $\lambda = h/p$. Возникает вопрос, как будет двигаться электрон поперек пленки, если ее толщина соизмерима с длиной волны де Бройля носителей тока?

Поскольку электрон остается внутри пленки, это означает, что волновая функция электрона должна обращаться в нуль на ее поверхности. Движение электрона в кристалле аналогично его движению в потенциальной яме с бесконечно высокими стенками, совпадающими с граничными плоскостями кристалла. Обращение в нуль волновой функции электрона на граничных поверхностях пленки означает, что на толщине пленки d должно укладываться только целое число де-бройлевских полуволи, связанных с движением электрона поперек пленки с импульсом p_z : $k\lambda/2 = d$ ($k = 1, 2, 3, \dots$; $\lambda = h/p_z$). Мы видим, что поперечная компонента импульса электронов квантуется, вследствие этого разрешенными являются только те импульсы, проекция которых на ось p_z кратна $\pi\hbar/d$: $p_z = k\pi\hbar/d$.

Энергия поперечного движения электронов E_z определяется величиной проекции p_z импульса и эффективной массой m_z^* . Поэтому дискретному набору значений p_z соответствуют строго определенные, квантованные значения энергии движения, перпендикулярного пластинке: $E_z = p_z^2 / (2 m_z^*) = (k \pi \hbar)^2 / (2 m_z^* d^2)$.

Если бы энергия перпендикулярного движения не квантовалась, как, например, в массивном кристалле в отсутствие магнитного поля, то в пределах одной энергетической зоны были бы разрешены любые значения энергии, в том числе и $E = 0$, отвечающее $p_z = 0$.

Ситуация изменяется, если энергия электрона, связанная с его движением поперек пленки, квантуется. В этом случае следует помнить, что когда размер Δz области, в которой локализован электрон, становится сравним с длиной волны де Бройля, то необходимо учитывать соотношение неопределенностей Гайзенберга: $\Delta p_z \Delta z \geq \hbar$.

Неточность Δz в определении координаты электрона связана с неточностью Δp_z в определении проекции его импульса, и чем точнее измерены координаты электрона, тем менее точно могут быть определены значения проекций его импульса.

В тонкой пленке z , координата электрона, известна с точностью $\Delta z \sim d$, следовательно, при любых обстоятельствах компонента p_z импульса электрона должна быть не меньше величины $\hbar/d$ и существует минимальная кинетическая энергия E_0 поперечного движения, определяемая минимальной величиной импульса p_z . Минимальное разрешенное значение импульса p_z в нашем случае есть $\pi \hbar / d$, чему соответствует «нулевая» энергия $E_0 = \pi^2 \hbar^2 / (2 m_z^* d^2)$. Продольное движение электронов не ограничено размерами пленки, поэтому оно не квантуется.

Мы уже знаем, что макроскопические свойства твердых тел — как массивных образцов, так и тонких пленок, определяются в основном поведением электронов, лежащих в тонком слое вблизи поверхности Ферми, расположенном рядом с незанятыми состояниями. Поэтому при варьировании толщины пленки d термодинамические и кинетические характеристики будут иметь особенность всякий раз, когда величина d такова, что условие квантования поперечной компоненты $|p_z| = \pi \hbar k / d$

импульса выполняется для электронов с $p_z = p_z F$. В результате этого плавное, монотонное изменение толщины пленки сопровождается немонотонным, осциллирующим изменением ее характеристик. Теоретически квантовые осцилляции термодинамических коэффициентов пленок твердых тел были впервые рассмотрены И. М. Лифшицем и А. М. Косевичем в 1953 г. Эффект, сущность которого состоит в квантовании поперечного движения электронов в тонких пленках с толщиной, соизмеримой с длиной де-Бройлевской волны электронов, получил название квантового размерного эффекта.

Экспериментально квантовый размерный эффект был впервые обнаружен лишь через 13 лет после того, как он был предсказан — в 1966 г. Какие же условия необходимы для его наблюдения?

Во-первых, ясно, что для наблюдения квантовых размерных эффектов нужно условие соизмеримости толщины d образца с длиной волны де Бройля электронов λ , т. е. образец должен быть очень тонким. Во-вторых, для установления поперечной стоячей электронной волны $\Psi_k(z)$ необходимо, чтобы длина свободного пробега l носителей тока была не меньше толщины d образца. Следовательно, мы должны взять достаточно чистые, однородные по толщине пленки и охладить их до низких температур.

Условие соизмеримости толщины пленки и длины волны де Бройля определяет класс веществ, которые оказываются наиболее подходящими для наблюдения квантового размерного эффекта. Дело заключается в том, что в обычных металлах фермиевская энергия E_F порядка 10 эВ, а эффективная масса m^* носителей тока приблизительно равна массе свободного электрона. Длина $\lambda = h/p = h/\sqrt{2m^*E_F}$ волны де Бройля находится именно по этим величинам и для обычных, хорошо проводящих металлов с большой концентрацией электронов составляет 10^{-8} — 10^{-7} см, т. е. сравнима с периодом кристаллической решетки. Такую пленку — тонкую, толщиной всего в несколько атомных слоев и вместе с тем очень совершенную — невозможно, по крайней мере в настоящее время. К аналогичному выводу о перспективности использования различных веществ для изготовления пленок с зеркальной отражающей поверхностью мы уже пришли выше, в параграфе, в котором

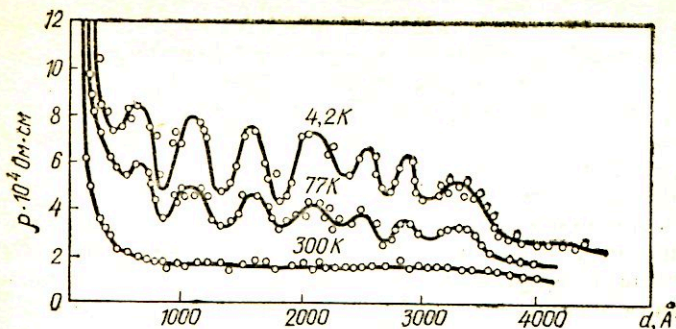


Рис. 7. Толщинные осцилляции сопротивления при 4, 2, 77 и 300 К у пленок висмута

рассматривалось движение электронов по «скачущим» траекториям.

Естественно поэтому взять материал с возможно меньшими эффективной массой и фермиевской энергией носителей тока. Таким требованиям лучше всего удовлетворяют полуметаллы и в первую очередь висмут, в котором длина волны де Бройля составляет $\sim 10^{-5}$ см. Вместе с тем носители тока в тонких пленках висмута обладают достаточно большой длиной свободного пробега. Вот поэтому-то квантовый размерный эффект был впервые обнаружен у висмута. К настоящему времени максимальное число исследований этого эффекта выполнено на пленках висмута. Сами пленки получают обычно напылением чистого Вi в высоком вакууме на слегка нагретую подложку из слюды.

На рис. 7 показана зависимость удельного сопротивления пленок висмута от их толщины при температурах 300, 77 и 4,2 К. Отчетливо видно, что при низких температурах эта зависимость является существенно немонотонной, осциллирующей. Осцилляции эквидистантны по толщине пленки, их период определяется величиной поперечной компоненты импульса: $\Delta d = \pi \hbar / p_z E_F$, что следует из соотношения для разрешенных значений компоненты p_z : $p_z = \pi \hbar k / d$. Амплитуда «толщинных» осцилляций уменьшается при повышении температуры T . При комнатной температуре (300 К) тепловое размытие на величину $\sim kT$ энергетических уровней $E_{z,k}$, обусловленных размерным квантованием поперечного движения электронов в пленке, настолько велико,

что оно превышает расстояние между соседними уровнями $E_{z,k}$ и квантовый размерный эффект не наблюдается.

Отметим, что по периоду толщинных осцилляций можно определить величину фермиевского импульса p_{zF} . Полученное значение в точности совпадает с соответствующей величиной, известной для поверхности Ферми массивных образцов висмута.

Осциллирующая зависимость от толщины пленки наблюдается не только для удельного сопротивления, но и для коэффициентов Холла и термоэлектродвижущей силы, для энергии активации. Висмут—полуметалл, поэтому в массивном образце его никакой активационной энергии, необходимой для переброски носителей тока через энергетический зазор (как, например, через запрещенную щель в полупроводнике) не нужно. Но оказывается, что в тонких пленках роль энергии активации в висмуте играет зазор между уровнем Ферми и ближайшим к нему незаполненным уровнем $E_{z,k}$, возникающим в результате размерного квантования.

Неизвестное ранее явление осцилляций термодинамических и кинетических свойств пленок твердых тел, обусловленное изменением электронных квантовых состояний в результате ограничения поперечного движения носителей заряда в пленках твердых тел, было открыто в 1977 г. Авторы этого открытия — И. М. Лифшиц, В. Н. Луцкий, М. И. Елинсон, Ю. Ф. Огрин, В. Б. Сандромирский, А. М. Косевич.

Одним из проявлений квантового размерного эффекта является, как уже знаем, отличие от нуля минимальной разрешенной энергии E_0 поперечного движения электронов в пленке, что эквивалентно сдвигу дна зоны проводимости вверх на величину E_0 . Аналогичное рассмотрение минимальной разрешенной энергии приводит к сдвигу потолка валентной зоны вниз по шкале энергии на величину E_0' .

Сдвиг границ зон приводит к следующему эффекту. Если в массивном полупроводнике минимальная энергия фотонов, необходимая для «переброски» электронов из валентной зоны в зону проводимости, определяется величиной запрещенной зоны, то в тонкой пленке того же самого полупроводника минимальная энергия фотонов будет больше на величину $E_0' + E_0$, чем в массивном образце. Минимальная энергия фотонов, не-

обходимая для перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости, называется обычно красной границей оптического поглощения, а изменение этой энергии — сдвигом красной границы поглощения.

При достаточно малой толщине пленки, изготовленной из материала, являющегося в «массивном» состоянии полуметаллом, суммарный сдвиг экстремумов зон, приводящий в данном случае к уменьшению величины перекрытия, может превысить исходную величину перекрытия зон. При дальнейшем уменьшении толщины появляется энергетическая щель, т. е. изменением толщины пленки одно и то же вещество, с той же кристаллической структурой можно перевести из полуметаллического состояния в полупроводниковое.

По своей сути, сдвиг красной границы поглощения и переход металл—диэлектрик при уменьшении толщины пленки является прямым следствием соотношения неопределенности Гайзенберга. Ограничивая область локализации носителей тока при уменьшении толщины пленки, мы тем самым увеличиваем минимальное разрешенное значение их импульса, что равносильно смещению дна зоны проводимости вверх и дна валентной зоны — вниз по шкале энергий. Для пленки, находящейся в исходном полупроводниковом состоянии, это приводит к сдвигу красной границы оптического поглощения, а для пленки в полуметаллическом состоянии — к уменьшению величины перекрытия зон и последующему переходу полуметалл—полупроводник.

Весьма интересно сравнить два типа квантования: размерное квантование поперечного движения электронов в пленках твердых тел и магнитное квантование периодического движения электронов в массивных образцах в присутствии магнитного поля. В первом случае квантуется только компонента импульса p_z электронов, нормальная к поверхности пленки: $p_z = \pi \hbar k/d$. Движение в плоскости пленки не квантуется. Во втором случае в магнитном поле, направленном по оси z , наоборот, квантуется движение в плоскости, перпендикулярной магнитному полю, а импульс p_z не квантуется и может иметь произвольное значение.

Сразу же возникает вопрос: каким будет спектр пленки в присутствии поперечного магнитного поля, когда одновременно осуществляется размерное и «магнитное» квантование?

В магнитном поле, как уже указывалось, квантуется периодическое движение электронов в плоскости, перпендикулярной магнитному полю. Разрешенными являются только состояния на цилиндрах Ландау, соответствующих набору дискретных значений поперечной компоненты: $p_{\perp} = p_{\perp, n}$ (см. формулу (4)).

С другой стороны, в пленке квантуется только компонента импульса, направленная по нормали к поверхности, а компоненты p_x и p_y , расположенные в плоскости пленки, могут изменяться непрерывно. Разрешенными в этом случае являются состояния, расположенные на семействе параллельных плоскостей $p_z = p_{z, k}$.

Пересечение плоскостей $p_{z, k}$ с цилиндрами Ландау радиуса $p_{\perp, n}$ и определяет разрешенные состояния электронов в тонкой пленке, помещенной в поперечное магнитное поле (рис. 8). Эти состояния полностью дискретны — каждому состоянию отвечают свои квантовые числа n и k — номера уровней Ландау и размерных подзон соответственно.

Энергия этих состояний задается выражением (5) для энергии электрона в магнитном поле с учетом разрешенных значений z -й компоненты ($p_z = k \pi \hbar / d$) импульса:

$$E_{n, k} = \hbar \omega (n + \gamma) + \frac{\pi^2 \hbar^2 k^2}{2 d^2 m^* z}.$$

Наличие дискретного спектра приводит к линейчатому спектру поглощения электромагнитного излучения пленками твердых тел, который обычно характерен для газа невзаимодействующих атомов.

Изучение туннелирования электронов с дискретных уровней $E_{n, k}$ через потенциальный барьер (образуемый диэлектрической пленкой в системе «изучаемая пленка—пленка диэлектрика—массивный электрод») на массивный электрод позволяет получить информацию о положении дискретных уровней $E_{n, k}$ относительно известного фермиевского уровня материала массивного электрода. Используя такую информацию, можно определить величину неэкстремальных сечений поверхности Ферми, а если еще варьировать потенциал V между исследуемой пленкой и массивным контактом, то можно изучать неэкстремальные сечения при энергии, отличной от энергии Ферми в пленке на величину, равную eV .

В принципе методами туннельной спектроскопии в системах «пленка — диэлектрик — массивный электрод» можно восстановить форму изоэнергетической поверхности носителей тока в пленке в широком интервале энергий, а не только при энергии, равной фиксированной граничной энергии заполнения зоны — энергии Ферми.

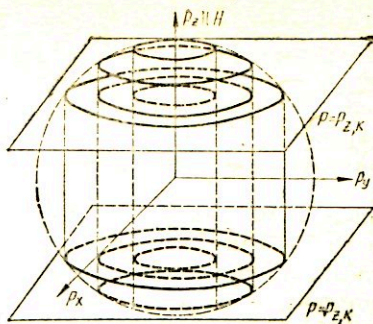


Рис. 8. Разрешенные орбиты электронов в размерно-квантованной пленке, помещенной в поперечное магнитное поле

Помимо чисто научного интереса, использование квантового размерного эффекта является перспективным и в прикладном аспекте. Этот эффект может служить основой для создания нового класса твердотельных электронных приборов. Так, например, туннельные структуры на тонких пленках могут применяться в качестве селективных управляемых фильтров. На основе тонких монокристаллических пленок могут быть созданы также перестраиваемые лазеры и фотоприемники инфракрасного диапазона.

Однако следует отметить тот факт, что в настоящее время параметры носителей тока, характеризующие структурное совершенство кристалла (отсутствие в нем примесей, дислокаций), такие, как, например, подвижность носителей тока, в пленках намного хуже, чем в массивных образцах. Поэтому сейчас большое внимание уделяется в первую очередь совершенствованию технологии изготовления тонких монокристаллических пленок твердых тел.

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Кинетические и термодинамические характеристики твердых тел во многом определяются формой поверхности Ферми, поскольку носители тока, расположенные в фермиевском слое, находятся ближе всего к незанятым состояниям и вследствие этого наиболее эффективны. Поэтому в физике твердого тела большое внимание уделяется изучению формы поверхности Ферми. Чаще

всего экстремальные сечения поверхности Ферми, фермиевские импульсы экспериментаторы определяют по положению максимумов или минимумов квантовых осцилляций самых различных типов, записанных для различных ориентаций магнитного поля по отношению к осям кристалла.

Для наблюдения квантовых осцилляций необходимо создать соответствующие условия. Обычно требуются достаточно низкие температуры, достаточно большое время свободного пробега носителей тока. Расстояние между энергетическими уровнями, равное, например, для осцилляций Шубникова — де Гааза «циклотронному кванту» $\hbar\omega$, должно быть больше теплового размытия этих уровней. Рассматривая осцилляции Шубникова — де Гааза, магнитные поверхностные уровни, толщинные осцилляции тонких пленок твердых тел, мы показали, что наиболее благоприятные условия для их наблюдения реализуются в висмуте благодаря главным образом крайне малым фермиевским энергиям носителей тока ($\sim 0,01$ эВ) и малым значениям эффективных масс ($m^* \sim 0,01 m_0$).

Поэтому естественно, что именно у висмута обнаружены и достаточно тщательно изучены самые разнообразные осцилляционные эффекты. В результате этого форма поверхности Ферми у висмута восстановлена в настоящее время с очень хорошей точностью: значения фермиевских импульсов электронов и дырок известны для всех направлений до десятой доли процента.

Поверхность Ферми электронов в висмуте состоит из трех сильно анизотропных поверхностей, близких по форме к эллипсоидам, с отношением полуосей $1:1,4:14,5$, а поверхность Ферми дырок — из эллипсоида вращения с полуосями $1:1:3,2$.

Три электронных эллипсоида расположены в трех различных, но физически эквивалентных точках L импульсного пространства, которые переходят друг в друга при вращении вокруг тригональной оси кристалла (C_3) на 120° (см., например, рис. 14, $p = 0$). Длинные оси электронных поверхностей отклонены от плоскости, перпендикулярной тригональной оси, на угол $6^\circ 23'$. Бинарная кристаллографическая ось C_2 направлена вдоль короткой оси одной из электронных поверхностей, а биссекторная ось C_1 перпендикулярна C_2 . Тройка осей C_1, C_2, C_3 образует декартову систему координат. Суще-

ствование в висмуте двух типов носителей, электронов и дырок, является следствием перекрытия L -зоны проводимости с валентной зоной, расположенной вблизи точки T импульсного пространства (рис. 9).

Перекрытие зон в висмуте аномально мало — на каждый атом приходится всего 10^{-5} электрона проводимости, и концентрация носителей тока на пять порядков меньше, чем в хорошо проводящем металле. Фермиевская энергия электронов составляет $\sim 0,03$ эВ, дырок — приблизительно $0,01$ эВ. Несколько ниже по шкале энергий у висмута в точке L импульсного пространства расположена целиком заполненная валентная зона. Величина запрещенной зоны E_{gL} в точке L также очень мала ($\sim 0,01$ эВ).

Обладея такими малыми характерными энергиями, висмут является типичным представителем веществ, энергетический спектр которых чрезвычайно чувствителен к различным внешним воздействиям: магнитному полю, всестороннему сжатию, одноосным деформациям, введению изовалентных и легирующих примесей. При помощи внешних воздействий в висмуте можно реализовать самые различные, порой уникальные случаи взаимного расположения L - и T -зон по отношению друг к другу и к граничной энергии заполнения. По сути дела, висмут представляет собой модельный материал, служащий в качестве пробного камня для проверки различных гипотез и предположений. Его очень удобно использовать для получения и исследования самых необычных состояний вещества, которые можно индуцировать внешними воздействиями — магнитным полем, давлением, легированием и т. д.

Рассмотрим, например, каким образом будет перестраиваться спектр висмута, если в качестве внешнего параметра использовать легирование донорными и акцепторными примесями. При добавлении в исходную матрицу висмута примесных донорных атомов (напри-

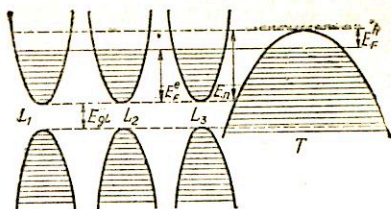


Рис. 9. Энергетический спектр (зависимость энергии от импульса) электронов и дырок в висмуте вблизи точек L и T импульсного пространства

мер, Te, Se, у которых валентность больше, чем у Bi) кулоновское притяжение лишнего электрона к ядру донорного атома ослабляется в χ раз (χ — диэлектрическая проницаемость). У висмута $\chi \sim 100$, поэтому лишний электрон донорного атома обычно отрывается от него и начинает свободно перемещаться по кристаллу. Таким образом, введение малого количества донорных атомов приводит к увеличению числа электронов проводимости и смещению уровня Ферми вверх, причем рельеф зоны проводимости при этом практически не изменяется.

Сравнивая зону с некоторым резервуаром, а электроны проводимости — с жидкостью, налитой в этот резервуар, легирование висмута малым количеством донорной примеси можно представить себе как добавление жидкости в резервуар, в результате чего уровень жидкости (аналог уровня Ферми) поднимается вверх. Введение донорной примеси вследствие смещения уровня Ферми вверх по шкале энергии приводит к уменьшению объема дырочной части поверхности Ферми и увеличению объема электронной.

Поскольку число собственных носителей в висмуте очень мало — всего 10^{-5} электронов на атом — то при добавлении донорных примесей, даже в отношении 1 атом примеси на 10^5 атомов исходной матрицы висмута, количество электронов, отданных донорными атомами, сравнимо с количеством собственных носителей.

Мы видим, что для смещения уровня Ферми по зоне проводимости в широких пределах требуется ввести всего 10^{-3} — 10^{-2} ат. % легирующей примеси. Малое количество введенной примеси, а также большая диэлектрическая проницаемость висмута позволяют нам пользоваться моделью жестких зон при слабом легировании: считать, что влияние легирующих примесей сводится только к смещению уровня Ферми в зоне, причем рельеф зоны при этом не искажается.

Добавим теперь в висмут такое количество донорных атомов, чтобы уровень Ферми сместился вверх на величину, равную фермиевской энергии E_F^h дырок. При этом дырочная изоэнергетическая поверхность, уменьшаясь, стянется в точку и исчезнет. В результате мы получим поверхность Ферми, состоящую только из трех электронных эллипсоидов.

Добавление акцепторной примеси, наоборот, приво-

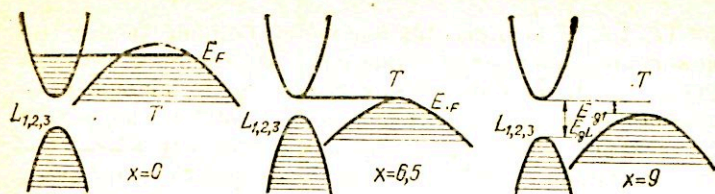


Рис. 10. Энергетический спектр носителей тока в сплавах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ при различных концентрациях сурьмы X (в ат. %)

дит к смещению уровня Ферми вниз по шкале энергий и сопровождается уменьшением объема дырочного эллипсоида. Когда уровень Ферми касается дна зоны проводимости (см. рис. 9), то наблюдается переход к поверхности Ферми, состоящей только из одного дырочного эллипсоида. Такая поверхность будет во всех тех случаях, когда уровень Ферми проходит через запрещенную щель в точке L импульсного пространства. Дальнейшее понижение уровня Ферми приведет к обратному переходу от одного дырочного эллипсоида к трем эллипсоидам, соответствующим дыркам в точке L , и одному эллипсоиду вблизи точки T импульсного пространства.

Варьирование параметров зонного спектра висмута может осуществляться и при введении изовалентной примеси, например сурьмы. Так же, как и висмут, сурьма имеет ромбоэдрическую элементарную ячейку, причем ее параметры весьма близки к параметрам элементарной ячейки висмута. Вследствие этого сурьма образует с висмутом непрерывный ряд твердых растворов замещения, т. е. при сплавлении с висмутом атом сурьмы занимает место атома висмута в кристаллической структуре. Симметрия элементарной ячейки при этом сохраняется, а ее параметры изменяются очень незначительно, что позволяет добавлением сурьмы плавно перестраивать зонный спектр висмута.

В области концентраций $0 \leq X \leq 6,5$ ат. % сплавы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ являются полуметаллами, перекрытие зон в которых уменьшается при увеличении концентрации сурьмы, что, в свою очередь, сопровождается уменьшением объема электронных и дырочных поверхностей (рис. 10). В точке $X = 6,5$ ат. % все четыре эллипсоида стягиваются в точки, поскольку дно зоны проводимости находится на одном уровне с валентной зоной.

При больших концентрациях Sb сплавы висмут—сурьма представляют собой полупроводники с шириной запрещенной зоны, зависящей от состава сплавов. Таким образом, в точке $X \sim 6,5$ ат. % наблюдается переход металл—диэлектрик, индуцированный изменением состава X в ряду сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$.

К интересной особенности полупроводниковых сплавов висмут—сурьма следует отнести наличие двух щелей в спектре — прямой щели E_{gl} между зоной проводимости и валентной зоной, расположенными вблизи одной и той же точки L в импульсном пространстве, и косвенной щели E_{gl} между T -зоной дырок и L -зоной электронов, причем в импульсном пространстве эти две зоны находятся друг от друга на некотором расстоянии P_0 .

Изменяя концентрацию X сурьмы в сплавах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, мы можем получить полупроводниковый материал с заранее заданной величиной запрещенной щели или полуметалл с желаемым (естественно, в определенных пределах) полуметаллическим перекрытием зон. А эти величины, как известно, во многом определяют электропроводность, термо-ЭДС, красную границу оптического поглощения, спектральный интервал фоточувствительности и другие свойства, ценные в практическом отношении. В конечном счете возможность управления структурой зонного спектра позволяет успешно решать задачу создания материалов с самыми различными заранее заданными свойствами.

Характерной чертой рассмотренных выше изменений энергетического спектра переходов металл—полупроводник, полупроводник—металл, а также качественного изменения топологии поверхности Ферми является то, что они обусловлены варьированием химического состава при введении в висмут изовалентных или легирующих примесей.

В то же время переход вещества в качественно новое состояние может быть индуцирован другими внешними параметрами при сохранении постоянства химического состава вещества и симметрии его кристаллической решетки. Такими параметрами могут быть, например, магнитное поле и давление.

Переходы такого типа были предсказаны теоретически И. М. Лифшицем в 1960 г. Отличительной особенностью этих электронных переходов является то, что

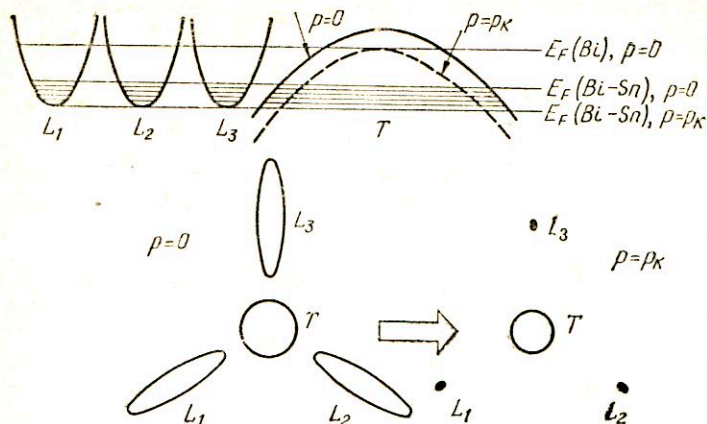


Рис. 11. Энергетический спектр висмута, легированного акцепторной примесью. Под действием давления происходит качественное изменение поверхности Ферми

они сопровождаются скачкообразным изменением топологии поверхности Ферми, поэтому их можно также назвать топологическими фазовыми переходами.

Для висмута и его сплавов с сурьмой представляет интересным, с точки зрения наблюдения разнообразных электронных переходов, сочетание двух внешних параметров: легирования донорными или акцепторными примесями и всестороннего сжатия. В этом случае становится возможным при помощи легирования получить такие монокристаллы, в которых уровень Ферми уже близок к экстремумам зон, и дальнейшую более тонкую перестройку их спектра осуществить посредством гидростатического давления. В момент касания уровня Ферми потолка валентной зоны или дна зоны проводимости появляются новые или исчезают старые изоэнергетические поверхности. Например, добавив в висмут акцепторную примесь (олово или свинец, у которых валентность меньше, чем у висмута), можно получить сплав, в котором уровень Ферми близок к дну L -зоны проводимости (рис. 11).

Если теперь поместить такой сплав в камеру, создающую всестороннее сжатие, то за счет уменьшения под давлением полуметаллического перекрытия L - и T -зон при некотором давлении p_k произойдет касание уровнем Ферми дна L -зоны проводимости. Этой ситуации

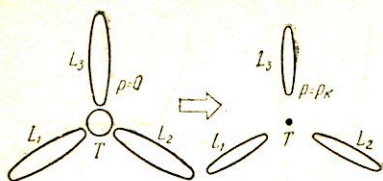


Рис. 12. Изменение поверхности Ферми у висмута, легированного донорной примесью, под действием давления

соответствует электронный переход от поверхности Ферми, состоящей из трех электронных эллипсоидов и одного дырочного, к одноэллипсоидальной поверхности Ферми.

А в висмуте, слабо легированном донорной примесью и имеющем

три электронных и одну дырочную поверхности, под действием давления уровень Ферми будет приближаться к потолку валентной T -зоны до тех пор, пока не произойдет электронный переход к трехэллипсоидальной поверхности Ферми (рис. 12).

Интересные топологические фазовые переходы можно индуцировать гидростатическим давлением в полупроводниковых сплавах висмут—сурьма.

В интервале составов $0,065 \leq X \leq 0,085$ в сплавах $\text{Bi}_{1-X}\text{Sb}_X$ потолок валентной T -зоны находится между дном L -зоны проводимости и потолком валентной L -зоны. Под давлением меняется положение энергетических зон, причем сильнее всего смещаются L -зоны: щель между зоной проводимости и валентной зоной вначале уменьшается до нуля, а затем увеличивается. Потолок валентной T -зоны движется под давлением очень медленно (рис. 13).

В такой ситуации происходит последовательный электронный переход полупроводник—полуметалл—полупроводник. Вначале ($p = p_{K1}$) возникает полуметаллическое перекрытие, увеличивающееся с давлением в интервале $p_{K1} < p < p_i$. Точка p_i отвечает касанию L -зоны проводимости с валентной L -зоной. Этот случай будет подробно разобран ниже.

Если давление увеличивается от p_i до p_{K2} , то это перекрытие монотонно убывает до нуля при $p = p_{K2}$, когда три электронных и один дырочный эллипсоид стягиваются в точки. Затем вещество вновь становится полупроводником, особенностью которого является наличие двух щелей в спектре: косвенной щели между дном L -зоны проводимости и потолком валентной T -зоны и второй, большей, прямой щели между L -зонами.

Величины характерных давлений p_{K1} и p_{K2} зависят

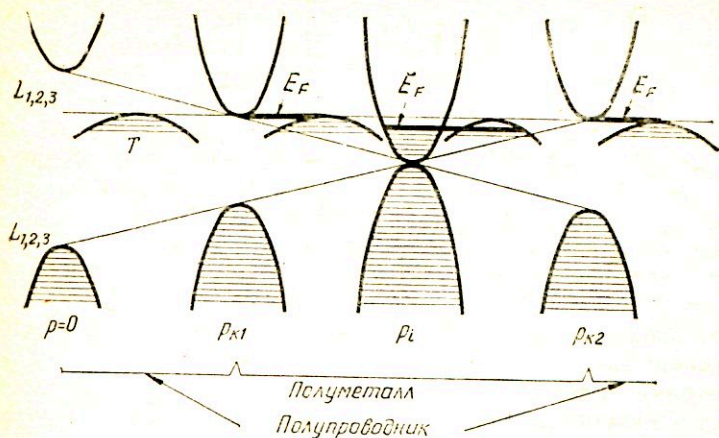


Рис. 13. индуцированный давлением последовательный электронный переход полупроводник—полуметалл—полупроводник у сплава $\text{Bi}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}$

от структуры спектра исходного сплава (концентрации сурьмы) и лежат в интервале от 0 до 15 тыс. атм. Отметим, что применение гидростатического давления в качестве внешнего параметра, варьирующего энергетический спектр носителей в сплавах висмут—сурьма, позволяет искусственно создавать самое различное взаимное расположение уровня Ферми и границ зон.

А что же происходит под давлением с поверхностью Ферми чистого висмута? Под действием давления в спектре висмута появляется седловая точка (рис. 14). Когда уровень Ферми подходит достаточно близко к ней, электронная изоэнергетическая поверхность становится гантелеобразной, а когда уровень Ферми проходит через седловую точку ($p = p_{K1}$), наблюдается изменение связности электронной изоэнергетической поверхности. Образовавшиеся в результате изменения связности шесть электронных каплеобразных поверхностей и дырочный эллипсоид уменьшаются с увеличением давления и при $p_{K2} \approx 27$ кбар стягиваются в точки. Таким образом, под давлением у висмута происходят два топологических перехода. Первый соответствует изменению связности электронной поверхности — разрыву «шеек» трех гантелеобразных поверхностей и переходу к шести электронным каплеобразным поверхно-

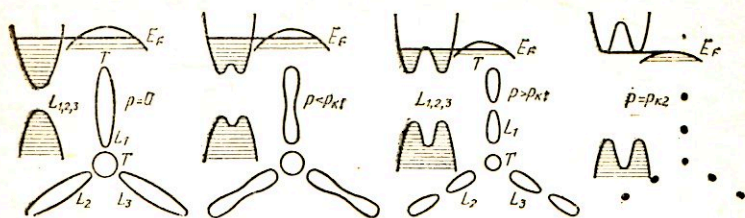


Рис. 14. Влияние давления на энергетический спектр и поверхность Ферми висмута

стям. Второй переход, типа полуметалл—полупроводник, сопровождается стягиванием в точки шести электронных и одной дырочной поверхностей.

Отличительной особенностью рассмотренных выше топологических фазовых переходов является то, что они происходят без изменения симметрии и параметров кристалла. Поэтому топологические переходы являются новым классом фазовых переходов в отличие от хорошо известных переходов первого или второго рода, когда под действием давления в точке перехода скачкообразно меняется объем или симметрия кристаллической решетки.

Рассмотрим теперь в качестве внешнего воздействия на вещество одноосные деформации, например, одноосное сжатие и растяжение. Сразу же ясно, что такое воздействие практически всегда будет изменять симметрию решетки. В частности, у висмута при деформациях, перпендикулярных тригональной оси кристалла, нарушится эквивалентность L -экстремумов. В результате этого электронные эллипсоиды поверхности Ферми висмута меняются различным образом: при сжатии вдоль биссекторной оси C_1 и растяжении вдоль перпендикулярной ей бинарной оси C_2 объем одной электронной поверхности возрастает, а двух других — уменьшается и, наоборот, при сжатии вдоль C_2 и растяжении вдоль C_1 два эллипсоида увеличиваются в объеме, а один уменьшается.

При достаточно сильных деформациях ($\sim 0,5\%$) должно произойти качественное изменение топологии электронной поверхности Ферми висмута — ее переход к одно- или двухэллипсоидалльной в зависимости от того,

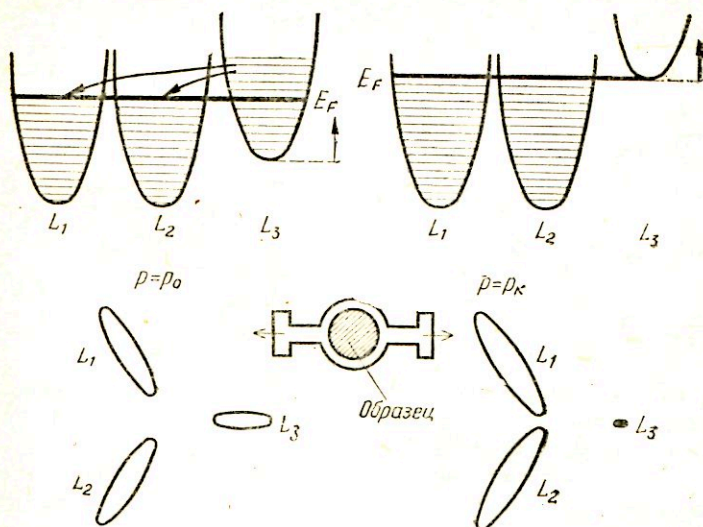


Рис. 15. Изменение энергетического спектра и формы поверхности Ферми у сплава $\text{Bi}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}$ n -типа при растяжении

в каком направлении приложена растягивающая сила: вдоль C_2 или C_1 .

Получение таких сильных деформаций на свободном образце сопряжено с определенными трудностями: образец портится и при снятии нагрузки не восстанавливает всех своих первоначальных свойств. Поэтому при исследованиях под действием достаточно сильных деформаций образец как бы «поддерживают» с боков. Весьма удачным является такое растягивающее устройство (рис. 15).

Образец, имеющий форму диска, вклеивается внутрь кольца из более прочного материала. При растяжении (или сжатии) кольца в центральной части образца удастся получать достаточно однородные деформации соответствующего типа. В то же время кольцо предохраняет образец от нежелательных боковых смещений и чрезвычайно упрощает задачу приложения к нему растягивающих или сжимающих усилий. Эта простая конструкция очень удобна в работе и позволяет получать достаточно сильные и обратимые одноосные деформации.

При помощи такой методики был обнаружен топо-

логический переход от трехэллипсоидальной поверхности к двух- или одноэллипсоидальной. Исследовался полупроводниковый сплав висмут—сурьма, легированный донорной примесью. Исходная поверхность Ферми сплава состоит из трех электронных эллипсоидов (см. рис. 15). Растяжение образца вдоль бинарной или бисекторной оси нарушает эквивалентность L -экстремумов и приводит к тому, что их положение на шкале энергий изменяется друг относительно друга. Рассмотрим для определенности растяжение вдоль бисекторной оси. Электроны из экстремума, смещающегося вверх быстрее других, будут «перетекать» на более низкие энергетические уровни, расположенные в двух других экстремумах, что приведет, в свою очередь, к увеличению объема эллипсоидов L_1 и L_2 за счет уменьшения объема эллипсоида L_3 .

Перераспределение электронов при увеличении нагрузки будет происходить до тех пор, пока все электроны из L_3 не перетекут в экстремумы L_1 и L_2 (см. рис. 15). В этот момент уровень Ферми коснется дна зоны проводимости L_3 и изменится топология поверхности Ферми: вместо трехэллипсоидальной возникнет двухэллипсоидальная поверхность. Дальнейшее увеличение нагрузки не изменяет поверхности Ферми.

Если же растягивающее усилие прикладывать вдоль бинарной оси, то объем одного эллипсоида будет возрастать за счет перетекания в него электронов из двух других, уменьшающихся в объеме. В результате топологического перехода в этом случае возникает одноэллипсоидная поверхность Ферми.

Отметим, что поскольку общее количество носителей, «налитых» в зону проводимости, определяется количеством донорных примесей, введенных в полупроводниковый сплав висмут—сурьма, то оно не изменяется при одноосных деформациях. Число носителей, в свою очередь, определяет суммарный объем электронных изоэнергетических поверхностей. Поэтому после топологического электронного перехода при дальнейшем увеличении нагрузки объемы оставшихся эллипсоидов не изменяются.

Подведем некоторые итоги. Поверхность Ферми, в конечном счете, зависит от вида атомов, составляющих кристаллическое твердое тело, и от того, в какую кристаллическую структуру эти атомы упорядочены. Зна-

ние формы поверхности Ферми дает возможность определить многие термодинамические и кинетические характеристики твердых тел.

При наложении различных экстремальных внешних воздействий — введения изовалентной и легирующей примесей, всестороннего сжатия и одноосных деформаций и т. д. — поверхность Ферми может изменяться не только количественно, уменьшаясь или увеличиваясь в объеме, но и качественно. Тогда топология этой поверхности становится совершенно другой. Качественные изменения топологии поверхности Ферми могут происходить как при изменении состава, например при легировании, так и при постоянном составе, например под давлением. В последнем случае скачкообразное изменение топологии поверхности Ферми сопровождается своеобразным фазовым переходом, который получил название фазового перехода 2,5 рода, или топологического фазового перехода.

Выше были описаны самые разнообразные топологические переходы, обнаруженные и исследованные в висмуте и его сплавах с сурьмой. Здесь следует отметить одну деталь. Во всех разобранных выше случаях не была описана методика определения различных экстремальных сечений, по которым восстанавливается форма всей поверхности Ферми. Как правило, экстремальные сечения определялись везде по периоду квантовых осцилляций, магнитосопротивления (эффект Шубникова—де Гааза) или магнитной восприимчивости (эффект де Гааза—ван Альфена).

ПОЛУМЕТАЛЛ В СИЛЬНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

До сих пор мы рассматривали поведение электронов проводимости в постоянном магнитном поле, не принимая во внимание спина электронов. В таком приближении электроны под влиянием магнитного поля H совершают циклическое движение в плоскости, перпендикулярной H , причем это движение квантуется. Если пренебречь спином электронов, то разрешенные значения энергий электронов представляют собой систему двукратно вырожденных по спину уровней Ландау, отстоящих друг от друга на расстояние $\hbar\omega = \frac{e\hbar H}{m_e c}$.

Для свободного электрона циклотронная масса

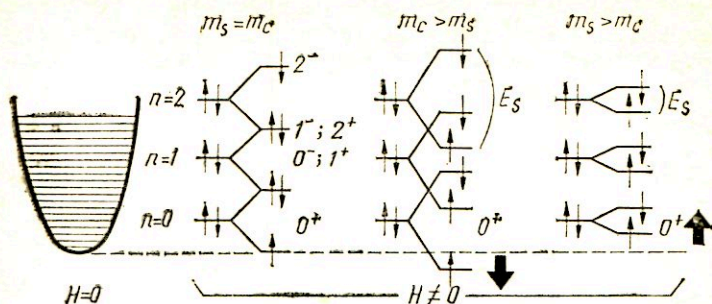


Рис. 16. Положение дна зоны проводимости в магнитном поле

$m_c^* = m_0$ и расстояние $\hbar\omega = 2\mu_B H$, где $\mu_B = e\hbar/(2m_0c)$ — магнетон Бора. Каким же образом изменится система уровней Ландау свободного электрона, если принять во внимание спин электрона? Поскольку магнитный момент свободного электрона равен магнетону Бора μ_B и может быть направлен вдоль магнитного поля или против него, то уровень Ландау для электрона с параллельным спином сместится по шкале энергий вниз на величину $\mu_B H$, а уровень для спина, антипараллельного полю, — вверх на величину $\mu_B H$.

В результате этого каждый двукратно вырожденный уровень Ландау расщепится на два уровня, отстоящих друг от друга на величину $2\mu_B H$ (рис. 16, случай $m_s = m_c$). Но для свободного электрона «циклотронный квант» $\hbar\omega$ в точности равен $2\mu_B H$, поэтому и при учете спина вновь получится система двукратно вырожденных уровней, отстоящих друг от друга по-прежнему на величину $2\mu_B H$. Однако если раньше совпадали уровни, имеющие разное спиновое число s (± 1) и одинаковый номер n уровня Ландау, то на этот раз совпадают уровни, имеющие разные спины и разные, отличающиеся на единицу номера n , причем наинизший уровень 0^+ ($n=0$; $s=+1$) не вырожден (уровни Ландау обычно обозначаются числом, соответствующим n с индексом «+» или «-» в зависимости от направления спина).

В общем случае для электрона, движущегося в периодическом поле потенциалов атомных островов, расстояние между уровнями Ландау равно $\hbar\omega = e\hbar H/(m_c^* c)$, причем, как правило, циклотронная масса m_c^* не совпадает с массой свободного электрона m_0 . Если теперь

рассматривать взаимодействие спинов электронов только с внешним полем, то системы уровней с $s = +1$ и $s = -1$ сдвинутся друг относительно друга на $2\mu_B H$. Однако имеется еще так называемое спин-орбитальное взаимодействие, которое представляет собой взаимодействие спина электрона с атомным магнитным полем.

Рассматривая поведение электронов в твердых телах, следует учитывать и то, что любой электрон, движущийся по кристаллу, на какое-то время оказывается как бы фиксированным вблизи атомного остова и, по сути дела, становится похожим на орбитальный электрон свободного изолированного атома. А в таком атоме относительно системы отсчета, связанной с электроном, движущимся по орбите, ядро, обладающее зарядом $+Z|e|$, вращается вокруг электрона и создает магнитное поле, действующее на электрон. Взаимодействие спина электрона с этим магнитным полем и есть спин-орбитальное взаимодействие.

Учет спин-орбитального взаимодействия приводит к изменению спинового расщепления E_s уровней Ландау и делает это расщепление отличным от $2\mu_B H$. Величины E_s в общем случае представляют в виде произведения некоторого параметра $g_{\text{эфф}}$, называемого эффективным g -фактором, на $\mu_B H$.

Для свободного электрона $g_{\text{эфф}} = 2$, эффективный g -фактор в реальных кристаллах может сильно отличаться от 2 именно за счет спин-орбитального взаимодействия.

Величину спинового расщепления E_s уровней Ландау иногда удобно еще записать в виде, аналогичном выражению для расстояния между уровнями без учета спина. С этой целью вводят некоторый параметр m_s , называемый спиновой массой (этот параметр, по сути дела, содержит необходимую информацию о величине спин-орбитального взаимодействия):

$$E_s = e^{\frac{1}{2}} H / (m_s c).$$

Для свободного электрона ($g_{\text{эфф}} = 2$) и $m_c = m_s$.

Теперь мы готовы к тому, чтобы ответить на вопросы: можно ли изменять положение границ зон при помощи магнитного поля и можно ли при помощи магнитного поля управлять величиной запрещенной щели или полуметаллического перекрытия?

Вследствие квантования энергии электронов в маг-

нитном поле H положение границы зоны проводимости будет теперь определяться наименьшим уровнем Ландау 0^+ . Энергию уровня 0^+ , отсчитанную от дна зоны проводимости при $H = 0$, вычислить легко:

$$E(0^+) = \frac{\hbar \omega}{2} - \frac{e \hbar H}{2 m_s c} = \frac{e \hbar H}{2 c} \left(\frac{1}{m_c} - \frac{1}{m_s} \right).$$

Если циклотронная масса меньше спиновой, то в магнитном поле дно зоны проводимости будет двигаться по шкале энергии вверх, а при $m_c > m_s$ — вниз (см. рис. 16). Мы видим, что достаточно сильное поле при определенных условиях может смещать границы зон в широких пределах.

В полуметаллах величина перекрытия зон E_n определяется расстоянием между дном зоны проводимости и потолком валентной зоны. В магнитном поле положение границ этих зон будет определяться уровнями 0^+ электронов и 0^+ дырок, т. е. перекрытие зон пропорционально величине

$$B = (m_{c\text{эл}}^{-1} - m_{s\text{эл}}^{-1} + m_{c\text{дыр}}^{-1} - m_{s\text{дыр}}^{-1}).$$

Если $B > 0$, то перекрытие зон будет уменьшаться в магнитном поле. Уменьшение перекрытия приводит к тому, что при некотором критическом значении магнитного поля $H = H_k$ энергия перекрытия обратится в нуль, а затем появится щель между зоной проводимости и валентной зоной, т. е. при $H = H_k$ происходит электронный переход полуметалл—полупроводник, индуцированный магнитным полем.

Смещая границы зон в полупроводнике при помощи магнитного поля, мы можем варьировать величину запрещенной щели. Скорость изменения щели в магнитном поле определяется величиной B , которая зависит как от вида вещества, так и от ориентации поля H . Например, в некоторых сплавах висмут—сурьма достаточно поля в 10—60 кЭ, чтобы индуцировать прямые и обратные переходы полуметалл—полупроводник.

Энергетическая щель в полупроводниках, как известно, определяет частоту излучения лазера, граничную частоту фотоприемника, построенного на базе этих полупроводников. Поэтому варьирование магнитным полем величины щели дает возможность осуществлять плавную перестройку частоты лазерного излучения или граничной частоты фотоприемника. В настоящее время та-

кие лазеры (их называют «spin—flip» — «лазеры с переворотом спина») уже созданы, например, на основе антимонода-индия.

Использование магнитного поля в качестве экстремального внешнего воздействия открывает новые возможности для целенаправленного изменения свойств твердых тел, в особенности для управления свойствами веществ с малыми характерными энергиями в спектре, когда требуются относительно слабые внешние воздействия.

НОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА: БЕСЩЕЛЕВОЕ СОСТОЯНИЕ И ЭКСИТОННЫЕ ФАЗЫ

Современная зонная теория объясняет деление твердых тел на металлы, диэлектрики, полуметаллы различием структуры энергетического спектра носителей тока. Зависимость энергии электронов ϵ от их импульса представляет собой, как мы знаем, многозначную функцию, которая образует разрешенные энергетические зоны, разделенные областями запрещенных значений энергии — «запрещенными щелями». При низких температурах электроны заполняют состояние с наименьшими энергиями, причем может оказаться, что одни зоны заполнены целиком, другие остаются пустыми (рис. 17, а).

Такое вещество при низких температурах не проводит электрического тока и представляет собой изолятор (в частности, если энергетическая щель мала, то полупроводник). Другой вариант соответствует случаю, когда одна или несколько зон (на рис. 17, б две зоны) заполнены частично. Вещество представляет собой металл, если частично заполнена одна зона, и полуметалл, если не полностью заполнены две перекрывающиеся зоны. Отметим, что это деление веществ на изоляторы, металлы, полуметаллы не абсолютно. При наложении экстремальных внешних воздействий одно и то же вещество с одной и той же симметрией кристаллической решетки в одних условиях будет металлом, в других — диэлектриком. Многочисленные случаи таких электронных переходов, индуцированных различными внешними воздействиями, были разобраны выше. Поэтому, вообще-то, правильнее говорить о состояниях вещества — металлическом и диэлектрическом.

Естественно поставить вопрос, возможен ли энерге-

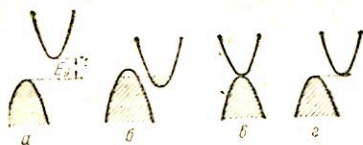


Рис. 17. Схема энергетических зон вблизи края заполнения: а — диэлектрик с энергетической щелью E_g ; б — полуметалл; в — состояние с нулевой прямой щелью; г — состояние с нулевой косвенной щелью

тический спектр, изображенный на рис. 17, в, г. Такому спектру должно соответствовать вещество, которое находится в состоянии, промежуточном между металлическим и диэлектрическим. Подобная ситуация возникает в разобранных выше примерах, когда энергетическая щель сильно изменяется под действием внешнего параметра —

магнитного поля или гидростатического давления и обращается в нуль при некотором его значении (см. рис. 13). Кроме того, ситуация типа изображенной на рис. 2, в может иметь место в некоторых кристаллах с высокой симметрией и сохраняться при внешних воздействиях, не нарушающих эту симметрию.

К веществам с энергетическими спектрами типа 2, в, которые называют бесщелевыми полупроводниками, относятся серое олово, теллурид ртути, селенид ртути и ряд других.

В каких же случаях может появиться такой энергетический спектр, какой должна быть симметрия кристалла? Сохранится ли эта форма спектра при учете взаимодействия электронов? Каковы физические свойства этих объектов?

Впервые эти вопросы были изучены теоретически А. А. Абрикосовым и С. Д. Бенеславским в 1970 г. В одноэлектронном приближении, когда электрон рассматривается как независимая квазичастица, движущаяся в усредненном поле атомных остовов и остальных электронов, различные варианты бесщелевого состояния возникают, если симметрия кристалла кубическая (имеется, правда, несколько случаев меньшей симметрии). В окрестности особой точки могут соприкаться две или больше ветвей энергетического спектра, причем вблизи точки касания зависимость энергии электронов и дырок от их импульса, $E(p)$, может быть линейной (бесщелевой полупроводник I рода) или квадратичной (бесщелевой полупроводник II рода).

Учет взаимодействия электронов, выходящий за рам-

ки одноэлектронного приближения, дает существенно различные результаты для бесщелевых полупроводников I и II рода.

Для бесщелевого полупроводника I рода учет взаимодействия приводит к тому, что энергетический спектр слегка меняется только в очень малой окрестности точки касания. Практически поправки на взаимодействие в этом случае настолько малы, что их можно не учитывать.

Совершенно иной результат получается при учете взаимодействия электронов в бесщелевых полупроводниках II рода, к которым, например, относятся α -Sr, HgTe, HgSe. В окрестности особой точки поведение электронов аналогично поведению элементарных частиц в случае сильной связи. В этой области вообще исчезает понятие одночастичного спектра, т. е. нельзя говорить ни об электронах, ни о дырках.

Однако современные теоретические методы дают возможность определить и в этом случае электронную теплоемкость, магнитную восприимчивость и рассчитать их зависимость от температуры.

Интересно отметить, что для бесщелевого полупроводника II рода получаются зависимости, отличающиеся по своему виду от аналогичных зависимостей для всех известных веществ: полупроводников, металлов, сверхпроводников. Следовательно, по своим свойствам бесщелевой полупроводник представляет собой совершенно новый тип вещества.

Под действием каких-либо параметров, которые могут существенно влиять на взаимное расположение энергетических зон, менее симметричные вещества также могут переходить в бесщелевое состояние. В этом случае большой интерес представляют полуметаллы типа висмута, которые обладают энергетическим спектром, чрезвычайно чувствительным к изменению внешних параметров, таких, как гидростатическое давление, введение изовалентных и легирующих примесей, магнитное поле.

Выше мы уже видели, что в висмуте и сплавах висмут—сурьма изменением концентрации сурьмы, давлением или сильным магнитным полем можно варьировать в широких пределах энергетическую щель в точке L импульсного пространства и можно добиться такой ситуации, когда щель вообще исчезает и L -зона прово-

димости соприкасается с валентной L -зоной. Так, под действием всестороннего сжатия экстремумы зоны проводимости и валентной зоны у полупроводниковых сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ сближаются (см. рис. 13). При некотором критическом давлении p_K , часто называемом давлением инверсии зон, энергетическая щель между ними обращается в нуль. Дальнейшее увеличение давления приводит к появлению в спектре электронов и дырок седловой точки. Спектр полупроводниковых сплавов при $p < p_K$ называют прямым, а при $p > p_K$ — инверсным. У чистого висмута расположение L -зон уже при $p = 0$ является инверсным. Точка, соответствующая бесщелевому состоянию, отделяет инверсный спектр от прямого.

Соотношение циклотронных и спиновых масс при определенных направлениях магнитного поля относительно кристаллографических осей полупроводниковых сплавов висмут—сурьма таково, что в прямом спектре щель в точке L импульсного пространства монотонно увеличивается с магнитным полем. Если же гидростатическим давлением перевести сплав в инверсную область, то под действием магнитного поля щель в точке L импульсного пространства вначале уменьшается, затем обращается в нуль и вновь начинает возрастать. Таким образом, мы можем индуцировать бесщелевое состояние при помощи комбинированного воздействия магнитного поля и гидростатического давления.

В качестве одной из интересных особенностей перехода вещества в бесщелевое состояние следует отметить увеличение подвижности носителей тока — характеристики, показывающей, насколько изменится скорость носителей в электрическом поле заданной напряженности (подвижность обычно измеряется в $\text{см}^2/\text{с}\cdot\text{В}$).

Теоретический анализ, проведенный А. А. Абрикосовым, показывает, что исчезновение энергетической щели между зонами, E_g , сопровождается значительным увеличением подвижности, причем бесщелевому состоянию соответствует максимум подвижности, а по мере удаления от состояния с $E_g = 0$ подвижность тока уменьшается.

Детальное экспериментальное исследование бесщелевого состояния было выполнено одним из авторов с сотрудниками в 1972 г. Переход в бесщелевое состояние под действием давления или магнитного поля на-

блюдался в полупроводниковых сплавах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ с концентрацией X от 6,5 до 8 ат. %. Полученные зависимости прямой энергетической щели в точке L импульсного пространства, эффективных масс и подвижностей тока от давления качественно соответствуют теоретическим предсказаниям. В частности, установлено, что из трех главных компонент тензора подвижности μ_1 , μ_2 , μ_3 , характеризующих носители тока в точках L , компонента μ_1 , соответствующая наименьшему значению эффективной массы, при переходе в бесщелевое состояние проходит через резкий максимум.

Значение подвижности μ_1 в максимуме достигало величины 10^9 $\text{см}^2/\text{с} \cdot \text{В}$, что на три порядка превышает подвижность носителей тока в классических полупроводниках — германии и кремнии.

В настоящее время исследован переход в бесщелевое состояние при изменении состава, под действием давления и магнитного поля не только в сплавах висмут—сурьма, но и в некоторых тройных соединениях: $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$, $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$, $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$.

Исследование бесщелевых полупроводников и бесщелевого состояния, в частности, в сплавах висмут—сурьма, имеет не только чисто научный интерес. Обладая рядом специфических свойств, бесщелевые полупроводники являются перспективными материалами для различных технических применений. Здесь можно, прежде всего, назвать создание приемников или генераторов электромагнитных колебаний в диапазоне длин волн от нескольких миллиметров до дальней инфракрасной области спектра (до 1—10 $\mu\text{м}$). Речь идет о приемниках на основе эффекта фотопроводимости и широкополосных генераторах, в которых используется явление рекомбинационного излучения. Большая подвижность носителей тока при переходе вещества в бесщелевое состояние обеспечивает высокую чувствительность фотоприемника в инфракрасном диапазоне, а возможность варьирования щели, определяющей граничную частоту фотоприемника, позволяет перекрыть широкий диапазон инфракрасной области спектра.

Вторая область — создание твердотельных холодильных устройств с высоким КПД, работающих на основе термомагнитных и термоэлектрических эффектов. Перспективность твердотельных холодильных устройств по сравнению с традиционными устройствами компрессион-

ного типа объясняется тем, что они производят холод без каких-либо движущихся частей, т. е. холод выделяется, например, при пропускании тока через кристалл, помещенный в магнитное поле.

Большая подвижность носителей тока вблизи бесщелевого состояния позволяет достигнуть высокой термоэлектрической эффективности материала. Оценки показывают, что, например, холодильное устройство на сплаве $\text{Bi}_{0,96}\text{Sb}_{0,04}$, легированном акцепторной примесью (Pb или Sn), может обеспечить перепад температуры от комнатной до ~ 150 К. Эффективность такого устройства не снижается и в области температур меньше температуры кипения жидкого азота.

Важная область применения рассматриваемых веществ — конструирование различных полупроводниковых приборов (туннельных диодов, переключателей и фазовращателей СВЧ и т. п.) с большим быстродействием. Благодаря использованию бесщелевых полупроводников частотная граница применения полупроводниковых приборов может быть поднята до нескольких тысяч гигагерц, а питающие и управляющие напряжения уменьшены до единиц и десятков милливольт.

Среди различных возможностей применения данных веществ следует также назвать и генерацию электромагнитных колебаний различной частоты (от десятков килогерц до десятков гигагерц) и формы (пилообразные, синусоидальные колебания, меандр и т. д.) с использованием межзонного пробоя и различных неустойчивостей колебаний твердотельной плазмы, образованной носителями тока вблизи бесщелевого состояния.

В разделе, посвященном топологическим фазовым переходам, индуцированным различными внешними воздействиями, были разобраны способы варьирования запрещенной щели, как прямой (зона проводимости и валентная зона расположены вблизи одной и той же точки импульсного пространства), так и косвенной (зона проводимости и валентная зона расположены в различных точках импульсного пространства).

Рассмотрим несколько подробнее свойства носителей тока вблизи бесщелевого состояния, возникающего, например, при переходе металл—диэлектрик (см. рис. 13, $p = p_i$), индуцированном гидростатическим давлением. Выше мы везде пренебрегали кулоновским

взаимодействием электронов в зоне проводимости с дырками в валентной зоне. Такое приближение вполне оправдано, если величина запрещенной щели E_g или полуметаллического перекрытия E_n велика по сравнению с энергией электростатического притяжения электрона и дырки. Ситуация существенно изменяется, если имеется возможность плавного варьирования параметров E_n и E_g до очень малых значений.

В этом случае кулоновское взаимодействие в определенных условиях приводит к появлению новых необычных свойств носителей тока. Особенности поведения вещества вблизи бесщелевого состояния были впервые рассмотрены Н. Моттом.

В 1949 г. Н. Мотт, изучая полуметаллическое состояние вблизи точки электронного фазового перехода металл—диэлектрик и принимая во внимание кулоновское притяжение между электронами в зоне проводимости и дырками в валентной зоне, пришел к выводу, что в металле с малым перекрытием зон основное состояние может быть неустойчивым относительно образования связанных комплексов, состоящих из электрона и дырки, спаренных электростатическим взаимодействием. Эти образования были впоследствии названы экситонами Мотта—Ванье.

Подобно тому как в атоме водорода кулоновские силы связывают электрон и протон, так и в экситоне связаны электрон и дырка, и экситон можно рассматривать как некий квазиатом, способный свободно перемещаться по кристаллу. Экситон как квазиатом представляет собой нейтральное образование: его суммарный электрический заряд равен нулю. Если в полуметалле с равным количеством электронов и дырок произойдет их полное спаривание, то образовавшиеся экситоны не смогут проводить электрический ток, поскольку они представляют собой нейтральные квазичастицы.

Воспользовавшись аналогией экситона с атомом водорода, величину энергии связи электрона и дырки в экситоне, E_0 , можно оценить по известным из атомной физики формулам Бора. Однако надо при этом учесть, что эффективные массы электронов $m_{эл}^*$ и дырок $m_{дыр}^*$ отличаются от массы m_0 свободного электрона, а кулоновское взаимодействие зарядов, помещенных в кристалл с диэлектрической проницаемостью χ , ослаблено в χ раз:

$$E_0 = m^* e^4 / (2 \chi^2 \hbar^2).$$

Здесь m^* — приведенная эффективная масса, равная $m_{\text{эл}}^* m_{\text{дыр}}^* / (m_{\text{эл}}^* + m_{\text{дыр}}^*)$.

Впервые экситоны Мотта—Ванье наблюдались в 1962 г. в закиси меди. При возбуждении экситонов удалось наблюдать целые серии переходов, аналогичные сериям Лаймана и Бальмера в атоме водорода.

При $T = 0$ К в собственном (нелегированном) полупроводнике с целиком заполненной валентной зоной и совершенно пустой зоной проводимости, разделенными прямой или косвенной щелью, для возбуждения электрона с потолка валентной зоны на дно зоны проводимости необходимо затратить энергию, равную величине запрещенной щели E_g . Если теперь образуется экситон, то энергия системы, состоящей из электрона и дырки, уменьшится на величину энергии связи и станет равной $E_g - E_0$. Существование экситона энергетически выгодно, если $E_g - E_0 < 0$, т. е. $E_g < E_0$. При выполнении обратных неравенств экситон будет существовать лишь в течение короткого промежутка времени, а затем исчезнет, так как возбужденный в зону проводимости электрон займет свободное состояние в валентной зоне. В результате такого перехода электрон и дырка рекомбинируют с испусканием кванта энергии $h\nu$, равного разности величины щели E_g и энергии связи E_0 .

В полупроводнике, у которого экстремумы зоны проводимости и валентной зоны расположены в одной и той же точке импульсного пространства (возбуждение электрона соответствует прямому переходу), образуется так называемый прямой экситон. Если экстремумы смещены в импульсном пространстве относительно друг друга на вектор $\mathbf{P}_0$, то образуется непрямой экситон.

Электрон и дырка, связанные в покоящийся, прямой экситон, могут, как мы уже знаем, непосредственно рекомбинировать, испустив фотон с энергией $h\nu = E_g - E_0$. Для непрямых экситонов такой процесс запрещен законом сохранения импульса, а рекомбинация электрона и дырки с испусканием фотона $h\nu$ сможет произойти только в том случае, если импульс $\mathbf{P}_0$ будет отдан решетке. Вследствие этого время жизни непрямых экситонов на 2—3 порядка больше, чем прямых.

Образование экситона означает, что между зоной проводимости и валентной зоной существуют уровни,

которые соответствуют связанным электрону и дырке. Пусть теперь, благодаря действию гидростатического давления, косвенная щель уменьшается, как это было, например, в случае последовательного топологического фазового перехода металл—диэлектрик—металл у сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ (см. рис. 13). Тогда, начиная с какой-то величины электрической щели $E_g = \Delta E = E_0$, образование экситонов становится энергетически выгодным, т. е. в системе должны появиться экситоны в равновесном состоянии.

Если исходный полуметалл или полупроводник содержал равное число электронов и дырок, то он перейдет в новое состояние, станет экситонным диэлектриком. Само название нового состояния вещества, в котором носители тока связаны в экситоны, отражает тот факт, что экситоны являются электрически нейтральными образованиями, вследствие чего их проводимость при абсолютном нуле температуры, как и в диэлектрике, равна нулю.

Энергетический спектр экситонного диэлектрика не может быть описан в приближении невзаимодействующих носителей тока. Дело в том, что в экситонном диэлектрике взаимодействие между электронами приводит к качественному изменению исходного электронного спектра, как, например, в случае сверхпроводимости. Причем теоретически показано, что экситонный диэлектрик имеет энергетический спектр, подобный спектру сверхпроводника. В новом состоянии вещества — в экситонной фазе — носители тока обладают рядом интересных свойств — могут, в частности, наблюдаться особенности теплопроводности, связанной с экситонами, предсказана теоретически сверхтекучесть экситонов.

Совокупность экситонов в твердом теле можно рассматривать как своего рода вещество в веществе, причем экситоны, как и обычные молекулы, могут быть упорядочены различными способами.

Здесь возможны такие варианты: газ из отдельных экситонов, газ или жидкость из экситонных молекул («биэкситонов»), молекулярный кристалл, экситонная жидкость. Теория таких переходов чрезвычайно трудна и пока еще недостаточно хорошо разработана.

Экспериментальное обнаружение фазы экситонного диэлектрика также сопряжено с большими трудностями, суть которых мы поясним на примере сплавов вис-

мут—сурьма. Если подсчитать численное значение ожидаемой энергии связи экситона для этих сплавов, то соответствующая ей температура перехода оказывается равной нескольким сотым градуса Кельвина. Более того, образование экситонов при такой температуре возможно лишь при концентрации примесей в сплаве не более 10^{12} атом/см³. Такая чистота сплава недостижима на практике, по крайней мере в настоящее время.

Однако ситуация существенно изменяется, если поместить полуметалл в сильное магнитное поле, которое увеличивает величину энергии связи экситона. Этот эффект, по существу, связан с изменением в магнитном поле энергетических уровней экситона, являющегося водородоподобным атомом.

Наложение магнитного поля приводит к тому, что на электрон, движущийся в водородоподобном атоме по боровским орбитам, помимо кулоновской силы $F_K = e^2/(r_0^2 \chi)$, действует сила Лоренца $F_L = (e/c) [\mathbf{v} \times \mathbf{H}]$, причем обе силы направлены к ядру, т. е. являются центростремительными.

Если магнитное поле слабо и сила Лоренца F_L много меньше силы кулоновского притяжения F_K , то влияние магнитного поля сводится только к слабому расщеплению атомных уровней, известному под названием эффекта Зеемана. Характерные размеры атома при $F_L \ll F_K$ практически не изменяются. Условие $F_L \gg F_K$ определяет область сверхсильных магнитных полей $H \gtrsim H_s$ для водородоподобного атома, в которых наблюдается существенное изменение его энергетических уровней.

Так как сила Лоренца совпадает по направлению с центростремительной силой кулоновского притяжения, то характерный размер водородоподобного атома в плоскости, перпендикулярной магнитному полю, начинает существенно уменьшаться при $H \gtrsim H_s$. Водородоподобный атом в сверхсильном магнитном поле из сферически симметричного образования становится эллипсоидом вращения, вытянутым вдоль магнитной силовой линии, превращаясь в тонкую «иглу» в очень сильном магнитном поле.

Отметим, что для атома водорода нижняя граница области сверхсильных магнитных полей составляет $2 \cdot 10^9$ Э, а максимальное значение магнитного поля, по-

лученное экспериментально путем сжатия магнитного потока при взрыве, достигает $2 \cdot 10^7$ Э. Так что поведение атома водорода в сверхсильном поле недоступно для изучения в земных условиях. Можно, по-видимому, только предполагать, что гигантские магнитные поля в $2 \cdot 10^9$ Э и более существуют в некоторых областях космического пространства, например в нейтронных звездах.

Экситон Мотта—Ванье является типичным водородоподобным образованием и к нему вполне применима изложенная выше теория воздействия магнитного поля на энергетические уровни водородоподобного атома.

Существенное отличие экситона от атома водорода заключается в том, что сила кулоновского взаимодействия в среде за счет поляризации атомов кристаллической решетки ослаблена в χ раз, а эффективная циклотронная масса m^* существенно меньше массы свободного электрона. Для типичных полупроводников (германий, группа $A^{III}B^V$ и др.), у которых $\chi \sim 15$ и $m^* \sim 0,05 m_0$, величина граничного сильного поля составляет $2 \cdot 10^4$ Э, а для полуметаллов типа висмута ($\chi \sim 100$, $m^* \sim 0,001 m_0$) ~ 40 Э. Эти оценки показывают, что режим сверхсильного поля для экситонов легко достигается экспериментально в полях порядка десятков килоэрстед.

В таком магнитном поле энергия связи экситона $E(H)$ следующим образом зависит от H : $E(H) \simeq E_0 \ln[\hbar\omega/E_0]$. Для веществ с малой циклотронной массой носителей и достаточно большой диэлектрической проницаемостью отношение $\hbar\omega/E_0 \sim H$ может стать довольно значительной величиной при реально достижимых магнитных полях. Увеличение энергии связи позволяет существенно ослабить ограничения на температуру и концентрацию примесей.

Среди известных веществ наиболее благоприятная ситуация имеется в сплавах висмут—сурьма, в которых в магнитном поле 60 кЭ отношение $\hbar\omega/E_0$ достигает величины $5 \cdot 10^4$ и энергия связи $E(H)$ соответственно возрастает на два порядка по сравнению с E_0 . Такое значение энергии связи соответствует температуре в несколько градусов Кельвина. Приведенные оценки для энергии связи указывают на принципиальную возможность экспериментального обнаружения перехода из полупроводниковой фазы в экситонный диэлектрик в наи-

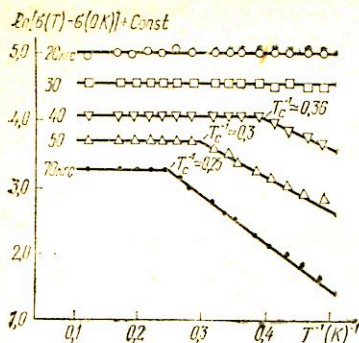


Рис. 18. Зависимость логарифма проводимости от обратной температуры для сплава $\text{Bi}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}$ под давлением ~ 10 кбар. «Изломы» соответствуют переходам в состояние экситонного диэлектрика

более чистых и совершенных образцов сплавов висмут — сурьма с концентрацией примеси $\sim 10^{14}$ атом/см³.

Образование фазы экситонного диэлектрика в магнитном поле впервые наблюдалось в 1971 г. Осуществление такого эксперимента потребовало использования комбинации различных внешних воздействий на вещество (магнитное поле, всестороннее сжатие). Был зарегистрирован фазовый переход в экситонный диэлектрик как из состояния полуметалла,

так и из состояния полупроводника. В качестве объекта исследования были выбраны полуметаллические сплавы висмут — сурьма с концентрацией примесей $\sim 10^{14}$ атом/см³.

Варьирование полуметаллического перекрытия E_n и запрещенной зоны E_g до величин, меньших энергии связи экситона, осуществлялось при помощи гидростатического давления до 15 тыс. ат. (см. рис. 13). Возникновение стационарной фазы экситонного диэлектрика наблюдалось в магнитных полях выше 35 кЭ. На рис. 18 изображена зависимость логарифма проводимости сплава Bi—Sb от обратной температуры. В таких координатах прямая линия соответствует щели E_g , пропорциональной тангенсу угла наклона прямой. Видно, что в относительно слабых полях $H < 40$ кЭ вещество ведет себя как металл: его проводимость практически не зависит от температуры. В магнитных полях $H \geq 40$ кЭ на кривой $\ln[\sigma(T) - \sigma(0)] = f(1/T)$ при температуре $T = T_c$ наблюдается «излом», при этом полуметаллический тип зависимости в области $T > T_c$ сменяется зависимостью, характерной для экситонной фазы при $T < T_c$. С ростом магнитного поля критическая температура перехода T_c увеличивается, что соответствует увеличению энергии связи экситона при увеличении поля.

Максимальное значение T_c в описываемых экспериментах достигало ~ 7 К (при $H = 65$ кЭ).

Стационарная фаза экситонного диэлектрика является новым состоянием твердого тела. Термодинамические характеристики (теплоемкость, магнитная восприимчивость, диэлектрическая проницаемость и т. п.) и кинетические коэффициенты (электропроводность, теплопроводность, термоэлектрические и термомагнитные коэффициенты и т. д.) в этой фазе качественно отличаются от соответствующих характеристик металла, полупроводника, диэлектрика, сверхпроводника и т. д.

Существование новых состояний веществ, экситонного диэлектрика и бесщелевого состояния, а также относительность деления веществ на полупроводники и металлы были установлены в результате исследования «экстремальных» объектов — полупроводников с узкой запрещенной зоной и полуметаллов в сильном магнитном поле. Эти исследования существенно расширяют наши понятия о свойствах конденсированного состояния материи и вносят фундаментальный вклад в развитие физики твердого тела.

Явление фазовых переходов вещества в магнитном поле заключается в том, что под действием сильного и сверхсильного магнитного поля происходит переход полупроводника в металл и образование бесщелевого состояния и экситонных фаз. Это явление обычно наблюдается экспериментально при низких температурах.

Предсказание теории о возможности новых состояний твердого тела — бесщелевого состояния и экситонного диэлектрика — установлено на опыте. Полученные экспериментальные данные и результаты теоретических расчетов достаточно хорошо соответствуют друг другу. Дальнейшие исследования, несомненно, приведут к углублению наших представлений об этих состояниях и к расширению сферы их практического использования.

* * *

Физика полуметаллов и узкозонных полупроводников является одной из наиболее актуальных, быстро развивающихся областей физики твердого тела. По существу, эта область расположена на стыке физики металлов, физики и химии полупроводников, быстрое развитие которых, в свою очередь, определяет прогресс в физике полуметаллов.

Естественно поэтому, что в небольшой брошюре мы не смогли рассказать обо всех интересных эффектах, наблюдающихся в полуметаллах. Впрочем, такое описание вряд ли целесообразно. Мы постарались показать, что уникальные свойства полуметаллов делают их незаменимым модельным материалом, наиболее удобным для открытия и исследования ряда новых явлений и эффектов. С этой целью мы ограничились рассмотрением лишь наиболее общих явлений, исследование которых получило в настоящее время достаточно широкое развитие. Мы старались изложить материал так, чтобы из описания физической сути этих эффектов стало ясно, почему они были впервые обнаружены именно в полуметаллах.

К таким явлениям относятся, в частности, квантовые осцилляции магнитосопротивления и магнитного момента, магнитные поверхностные уровни, квантовый размерный эффект, топологические фазовые переходы, электронные переходы в сильных магнитных полях, возникновение новых состояний вещества — бесщелевого состояния и экситонных фаз.

Наряду с этим целый ряд весьма интересных и характерных для полуметаллов эффектов выпал из рассмотрения. Здесь можно указать на обнаруженные недавно эффекты квантования усеченных орбит в тонких пластинках полуметаллов, квантование магнитного потока в тонких цилиндрических проволоках висмута, изменение магнитной восприимчивости у полуметаллических сплавов висмута с сурьмой при переходе в ультраквантовую область магнитных полей и т. д. Мы должны также отметить некоторые эффекты, причина которых в известной степени остается невыясненной. Сюда можно отнести высокотемпературные осцилляции магнитосопротивления у висмута, частота которых в два раза превышает соответствующую частоту осцилляций Шубникова—де Гааза, появление сильных комбинационных частот в осцилляциях магнитосопротивления у полуметаллов, легированных донорными примесями.

Фактически новой областью исследований является изучение тонких пленок и нитей сплавов висмут-сурьма, в которых характерный размер искривления энергетических зон вблизи границы становится сравнимым с размером образцов.

Совсем не рассматривались такие направления фи-

зики полуметаллов, как физика генерации и распространения электромагнитных волн, физика твердотельной электронно-дырочной плазмы, эффекты генерации высокочастотных колебаний в сильных электрических полях, поведение полуметаллов в сильных скрещенных электрических и магнитных полях, акустоэлектрические, термоэлектрические и термомагнитные эффекты, для исследования которых использование полуметаллов представляется весьма перспективным.

Уже одно перечисление различных эффектов и явлений, непосредственно связанных с физикой полуметаллов, указывает на широту этой области, полное описание которой может быть сделано только в специальной монографии достаточно большого объема. Тем не менее мы надеемся, что материал, изложенный в брошюре, окажется полезным для широкого круга читателей, пожелавших ознакомиться с физикой полуметаллов, а также в некоторой степени и для лиц, непосредственно работающих в этой области.

ЛИТЕРАТУРА

Брандт Н. Б., Чудинов С. М. Электронная структура металлов. М., Изд-во Моск. ун-та, 1973.

Брандт Н. Б., Ицкевич Е. С., Минина Н. Я. Влияние давления на поверхность Ферми-металлов. — «Успехи физических наук», 1971, т. 104, с. 459.

Фальковский Л. А. Физические свойства висмута. — «Успехи физических наук», 1968, т. 96, с. 409.

Хайкин М. С. Магнитные поверхностные уровни. — «Успехи физических наук», 1968, т. 96, с. 409.

Эдельман В. С. Свойства электронов в висмуте. — «Успехи физических наук», 1977, т. 123, с. 257.

СОДЕРЖАНИЕ

Электроны в кристаллических твердых телах	6
Движение электрона в постоянном магнитном поле	11
Квантование «скачущих» траекторий	19
Квантовый размерный эффект	26
Топологические фазовые переходы	33
Полуметалл в сильном магнитном поле	45
Новые состояния вещества: бесщелевое состояние и экситонные фазы	49
Литература	63

Николай Борисович БРАНДТ
Виктор Васильевич МОЩАЛКОВ

ПОЛУМЕТАЛЛЫ

Гл. отраслевой редактор *В. П. Демьянов*
 Редактор *К. А. Кутузова*
 Мл. редактор *Н. А. Львова*
 Обложка художника *Л. П. Ромасенко*
 Худож. редактор *М. А. Гусева*
 Техн. редактор *Т. В. Луговская*
 Корректор *С. П. Ткаченко*

ИБ № 1692

Т 13759. Индекс заказа 94009. Сдано в набор 31.05.79. Подписано к печати 26.07.79. Формат бумаги 84×108¹/₃₂. Бумага типографская № 3. Бум. л. 1,0. Печ. л. 2,0. Усл. печ. л. 3,36. Уч.-изд. л. 3,43. Тираж 46 480 экз. Издательство «Знание». 101835, ГСП, Москва, Центр, проезд Серова, д. 4. Заказ 1083. Типография Всесоюзного общества «Знание», Москва, Центр, Новая пл., д. 3/4.
 Цена 11 коп.

11 коп.

Индекс 70102

Белосол
Урал-30
1982
1926

