

точка, в которой смыкаются зоны, называется *точкой вырождения*, а сами зоны — *вырожденными* в этой точке. Точка вырождения есть особая точка функции $E(\mathbf{p})$: в ней смыкаются две ветви $E_l(\mathbf{p})$ и $E_{l+1}(\mathbf{p})$, т. е. это есть точка ветвления 2-го порядка.

Возможен и более сложный случай, когда в точке вырождения смыкается большее число зон. Мы имеем тогда точку ветвления более высокого порядка. Может случиться также, что в точке вырождения обе зоны (или большее их число) имеют максимум (или минимум). Пример такой ситуации представлен на рис. 3.5.

Из рассмотрения вырожденных зон (рис. 3.4, б) ясен смысл условия (4.2): как видно из рис. 3.4, б, только в этом случае равенство (4.4) оказывается справедливым для каждой зоны в отдельности *).

§ 7. Металлы и полупроводники

Представление о разрешенных и запрещенных зонах в сочетании с принципом Паули позволяет выяснить причину глубокого различия между металлами и полупроводниками, влекущую за собой различие в наблюдаемых электрических и других их свойствах. Для этой цели рассмотрим, как распределяются электроны по зонам в предельном случае температуры, стремящейся к абсолютному нулю.

Как мы знаем, объем зоны Бриллюэна составляет $(2\pi\hbar)^3/V_0$, где V_0 — объем элементарной ячейки. С другой стороны, дозволенные значения компонент квазиимпульса даются формулами (3.10'). Из них следует, что каждому дозволенному вектору \mathbf{p} — точке в зоне Бриллюэна — в обратной решетке соответствует ячейка объема $(2\pi\hbar)^3/V$, где V — объем кристалла. Таким образом, зона Бриллюэна содержит всего

$$\frac{(2\pi\hbar)^3}{V_0} / \frac{(2\pi\hbar)^3}{V} = \frac{V}{V_0} = G$$

состояний с разными квазиимпульсами — ровно столько, сколько элементарных ячеек имеется в данном кристалле. С учетом спина это означает, что полное число состояний в зоне Бриллюэна равно $2G$. Согласно § 4 это же есть и число дозволенных квантовых состояний, содержащихся в каждой отдельной энергетической зоне. По принципу Паули каждое из этих состояний может быть занято только одним электроном. Пусть в элементарной ячейке данного кристалла содержится z электронов. Тогда общее число электронов в решетке есть zG . При достаточно низкой температуре они займут

*) При доказательстве соотношения (4.4) мы воспользовались тем обстоятельством, что вещественная величина $E_l(\mathbf{p})$ не изменяется при переходе к сопряженному уравнению. В точке вырождения, однако, заранее не ясно, к каким именно зонам следует относить одинаковые значения энергии $E(\mathbf{p})$ и $E(-\mathbf{p})$.

первые zG энергетических уровней. При этом имеются три возможности:

а) самая верхняя зона, содержащая электроны, занята не полностью, а содержит и вакантные уровни;

б) верхняя зона, содержащая электроны, заполнена целиком, но смыкается (или перекрывается) со следующей — более высокой — зоной;

в) верхняя, целиком заполненная зона отделена от следующей — пустой — зоны запрещенным участком конечной величины E_g .

Случай а) заведомо реализуется, если число z нечетное. Действительно, число заполненных зон, очевидно, равно $\frac{zG}{2G} = \frac{z}{2}$. При нечетном z это число не целое.

Из сказанного, однако, не следует, что при четном z непременно должен иметь место случай в): различные энергетические зоны могут перекрываться. Выяснить (не апеллируя к опыту), будет ли это иметь место фактически, можно, только явно решая уравнение (4.1). При этом, однако, не обязательно рассматривать все электроны кристалла. Действительно, электроны полностью заполненных внутренних атомных оболочек заведомо заполняют зоны, возникающие в результате размытия соответствующих атомных уровней. Поэтому под z часто можно понимать число только валентных электронов.

Электрические свойства вещества в первых двух и третьем случаях оказываются принципиально различными. Действительно, поместим кристалл в постоянное внешнее электрическое поле. Чтобы вызвать электрический ток, поле должно сообщить электронам ускорение, т. е. произвести над ними некоторую работу. Иначе говоря, поле должно перевести электроны на высшие энергетические уровни. Очевидно, в слабом поле эти уровни должны быть близки к заполненным. С другой стороны, сами они должны быть свободны: иначе, по принципу Паули, переход электронов на них окажется невозможным. Из сказанного явствует, что в случаях а) и б) сколь угодно слабое внешнее поле создаст электрический ток — вещество в этом смысле ведет себя как металл. Ясно также, что в случае в) слабое поле тока вызвать не может: электронам некуда переходить *). Здесь для создания тока нужна предварительная «активация»: часть электронов должна быть переброшена в незаполненную зону за счет энергии теплового движения, света и т. д. Такой кристалл обладает свойствами полупроводника (в предельном случае очень больших значений E_g — изолятора). Наивысшая из заполненных (при $T = 0$) зон называется валентной (ей приписывают индекс $l = v$), наинизшая из незанятых — зоной проводимости (индекс $l = c$). Верхнюю границу (потолок) валентной зоны принято

*) В достаточно сильном поле оказывается возможным «просачивание» электронов через запрещенную зону (см. § IV.6). Для этого, однако, нужны поля с напряженностью порядка 10^6 В/см.

обозначать через E_v , а нижнюю границу (дно) зоны проводимости — через E_c .

Пример, когда заведомо реализуется случай а), дают нам кристаллы щелочных металлов, содержащих по одному валентному s -электрону на атом. Менее тривиальный пример представляют кристаллы щелочноземельных элементов, содержащих по два валентных s -электрона на атом. Металлические свойства здесь обусловлены перекрытием зон, возникающих в результате размытия s - и p -уровней электронов в атомах (реализуется случай б)).

Наконец, в кристаллах германия и кремния реализуется случай в). Валентные оболочки свободных атомов этих элементов обладают электронной конфигурацией s^2p^2 (четыре валентных электрона — по два в s - и p -состояниях).

Разности энергий s - и p -уровней сравнительно невелики; поэтому при образовании кристаллов происходит гибридизация соответствующих состояний (ср. § II.2 и § 5). В результате волновые функции валентной зоны (в приближении сильной связи) строятся из одной s - и трех p -функций. Такая зона содержит по четыре состояния на атом — ровно столько, сколько там есть валентных электронов. При $T=0$ она полностью заполнена. Следующая разрешенная зона отделена от валентной запрещенным участком. Так же обстоит дело и в алмазе.

Заметим, что наличие запрещенной зоны в этом и в других случаях обусловлено не геометрическими (как форма зоны Бриллюэна), а динамическими особенностями данного кристалла — конкретным видом и величиной потенциальной энергии электрона. В принципе можно, изменяя ее путем, например, изменения межатомных расстояний (под давлением), добиться перекрытия валентной зоны и зоны проводимости. При этом рассматриваемое вещество превратится из полупроводника в металл. Возможен и обратный случай — возникновение запрещенной зоны и переход металла в полупроводник при достаточно сильном изменении давления на образец.

Из сказанного выше ясно, что электроны заполненных зон не принимают непосредственного участия в переносе постоянного тока, а также в переносе энергий. Они образуют фон, на котором движутся электроны проводимости и дырки в валентной зоне. В дальнейшем мы будем называть электроны проводимости просто электронами (если это не поведет к путанице).

§ 8. Эффективная масса

Закон дисперсии дает довольно полную информацию о поведении электрона в данной решетке. Однако его трудно определять из опыта, ибо в общем случае речь идет здесь о нахождении явного вида функции трех практически непрерывно изменяющихся аргу-