

Второй же член дает энергию связи электрона и дырки в экситоне ($m = m_e m_h / (m_e + m_h)$) — приведенная масса системы). При заданном k дискретные уровни энергии системы сгущаются по мере увеличения энергии к границе непрерывного спектра. Условие применимости формулы (66,3) состоит в требовании достаточно большой величины «радиуса орбиты» $r_{ex} \sim \hbar^2 \epsilon n^2 / m_e^2 \gg a$. Это условие заведомо выполняется при больших n , но в кристаллах с большим ϵ может выполняться и для $n \sim 1$ ¹⁾.

В заключение этого параграфа вернемся к упомянутому в § 61 утверждению о существовании нижней границы для плотности числа электронов проводимости в полуметалле.

В диэлектрике, где электроны и дырки при $T = 0$ отсутствуют, возможность образования ими связанных состояний означает лишь появление новых ветвей энергетического спектра. В компенсированном же металле такая возможность означала бы, что состояние со свободными электронами и дырками не является низшим, т. е. спектр металлического типа был бы неустойчивым. Возможность образования связанных состояний устраняется экранировкой кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой находящимися «между ними» другими квазичастицами. Другими словами, среднее расстояние между квазичастицами должно быть порядка величины или меньше размеров экситона r_{ex} (в его основном состоянии). Обратим внимание на то, что устанавливаемый этим требованием нижний предел допустимых для металла плотностей числа электронов и дырок падает с уменьшением их эффективных масс.

§ 67. Электроны и дырки в полупроводниках

Энергетический спектр чистых (или, как говорят, *собственных*) полупроводниковых кристаллов отличается от спектра диэлектриков только в количественном отношении — меньшими значениями щели Δ , в результате чего при обычных температурах в полупроводнике имеется значительная (по сравнению с диэлектриком) плотность носителей тока. Ясно, что это различие условно, и к тому же зависит от интересующей нас области температур²⁾. В *примесных* (или *легированных*) полупроводниках дополнительным источником электронов или дырок являются атомы примесей, для которых энергетическая щель

¹⁾ Интересно отметить, что вблизи верхнего края (максимума) зоны, где эффективные массы отрицательны, могут образовываться связанные состояния два электрона (или две дырки). Энергия таких состояний лежит в запрещенной области выше максимума суммарной энергии электронов.

²⁾ Приведем значения энергетической щели Δ для некоторых полупроводников: Si — 1,17 эв, Ge — 0,74 эв, InSb — 0,24 эв, GaAs — 1,52 эв, PbS — 0,29 эв. Для типичного диэлектрика алмаза $\Delta = 5,4$ эв.

по отношению к отдаче электрона в решетку (*донорная примесь*) или его захвата из решетки (*акцепторная примесь*) оказывается меньше, чем энергетическая щель в основном спектре.

Рассмотрим подробнее вопрос о связи между величиной щели Δ и плотностью электронов проводимости и дырок в полупроводнике (или диэлектрике).

Попарное возникновение или исчезновение электрона (e) и дырки (h) можно рассматривать, с термодинамической точки зрения, как «химическую реакцию» $e + h \rightleftharpoons 0$ (основное состояние кристалла играет роль «вакуума»). По общим правилам (см. V § 101) условие термодинамического равновесия этой реакции записывается в виде

$$\mu_e + \mu_h = 0, \quad (67,1)$$

где μ_e и μ_h — химические потенциалы электронов и дырок. Ввиду сравнительно небольшой плотности электронов (n_e) и дырок (n_h) в полупроводнике (при $T \ll \Delta$) распределение Ферми для них с большой точностью сводится к распределению Больцмана, так что электроны и дырки образуют классический газ¹⁾. Из условия (67,1) следует тогда обычным образом (см. V § 101) закон действующих масс, согласно которому произведение равновесных плотностей

$$n_e n_h = K(T), \quad (67,2)$$

где справа стоит функция температуры, зависящая только от свойств основной решетки, на атомах которой и происходит рождение и уничтожение электронов и дырок; эта функция не зависит от наличия или отсутствия примесей. Вычислим функцию $K(T)$, приняв для определенности, что энергии электронов и дырок являются квадратичными функциями квазиимпульса (66,1).

Распределение электронов (в единице объема) по квазиимпульсам дается распределением Больцмана

$$\exp\left(\frac{\mu_e - \varepsilon_e(\mathbf{k})}{T}\right) 2 \frac{d^3k}{(2\pi)^3}$$

(множитель 2 учитывает два направления спина). Переход к распределению по энергиям осуществляется заменой

$$2 \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \rightarrow \frac{\sqrt{2} m_e^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon_e - \Delta} d\varepsilon_e,$$

где $m_e = (m_1 m_2 m_3)^{1/3}$, а m_1, m_2, m_3 — главные значения тензора эффективных масс m_{ik}^e . Полное число электронов в единице

¹⁾ Плотности электронов и дырок в полупроводниках при обычных температурах составляют $10^{13} - 10^{17}$ см⁻³, в то время как в металлах они составляют $10^{22} - 10^{23}$ см⁻³.

объема есть, следовательно,

$$n_e = \frac{\sqrt{2} m_e^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} e^{\mu_e/T} \int_{\Delta}^{\infty} \sqrt{\varepsilon_e - \Delta} e^{-\varepsilon_e/T} d\varepsilon_e$$

(в виду быстрой сходимости интегрирование можно распространить до бесконечности). Вычислив интеграл, находим

$$n_e = 2 \left(\frac{m_e T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{(\mu_e - \Delta)/T}. \quad (67,3)$$

Аналогичным образом, получим

$$n_h = 2 \left(\frac{m_h T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{\mu_h/T}. \quad (67,4)$$

Наконец, перемножив оба выражения и учтя (67,1), получим искомый результат

$$n_e n_h = \frac{(m_e m_h)^{3/2}}{2\pi^3 \hbar^6} T^3 e^{-\Delta/T}. \quad (67,5)$$

В собственном полупроводнике, где все электроны и дырки возникли парами:

$$n_e = n_h = \frac{(m_e m_h)^{3/4}}{\sqrt{2} \pi^{3/2} \hbar^3} T^{3/2} e^{-\Delta/2T}. \quad (67,6)$$

Приравняв же выражения (67,6) и (67,3), найдем химический потенциал электронов¹⁾

$$\mu_e = \frac{\Delta}{2} + \frac{3T}{4} \ln \frac{m_h}{m_e}. \quad (67,7)$$

Что касается вклада электронов и дырок в термодинамические величины полупроводника, то при $T \ll \Delta$ он экспоненциально мал. Учитывая, что на рождение одной пары электрон — дырка требуется энергия, близкая к Δ , имеем для электронно-дырочного вклада во внутреннюю энергию $E_{eh} \approx V n_e \Delta$ с n_e из (67,6). Этой величиной можно обычно пренебречь по сравнению с решеточным вкладом в энергию кристалла.

§ 68. Электронный спектр вблизи точки вырождения

В этом параграфе мы покажем на простых примерах, каким образом можно, исходя из соображений симметрии, найти вид энергетического спектра электронов или дырок в полупровод-

¹⁾ В литературе эту величину часто называют уровнем Ферми. Подчеркнем, однако, что химический потенциал электронов в полупроводнике отнюдь не имеет того смысла граничной энергии, которым он обладает в металлах.