

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

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

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

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

7.10 ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ В КРИСТАЛЛЕ

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

ты и примеси либо специально вводятся в кристаллы, например, в процессе легирования, либо они появляются в них на стадии выращивания. Рассмотрим, как меняется энергетический спектр кристалла при наличии в последнем примесных атомов или дефектов.

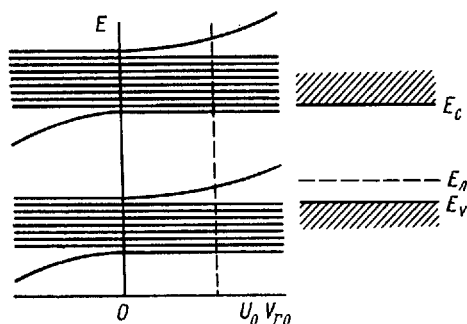


Рис. 7.16. Образование разрешенных уровней в запрещенной зоне за счет действия возмущения

Присутствие в определенном месте кристалла атома примеси или дефекта структуры приводит к тому, что на периодиче-

ский потенциал решетки $V(\vec{r})$ накладывается достаточно сильное возмущение $U(\vec{r}-\vec{r}_0)$, локализованное в некоторой малой области объемом V_{r_0} с центром в точке r_0 (там, где расположен примесный атом или дефект). Таким образом, следует решить одноэлектронное уравнение Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) + U(\vec{r}-\vec{r}_0) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (7.104)$$

Зная, что решение невозмущенного уравнения Шредингера имеет вид функций Блоха, и пользуясь методами теории возмущений, можно найти собственные значения энергии и собственные волновые функции уравнения (7.104). При этом оказывается, что наложение на потенциал $V(\vec{r})$ возмущения приводит к отщеплению уровней от разрешенной зоны. Это иллюстрируется рисунком 7.16. При $U_0 V_{r_0} > 0$ уровень, соответствующий потолку разрешенной зоны, поднимается вверх. Все остальные $(N-1)$ уровней практически не изменяют своего положения. Если $U_0 V_{r_0} < 0$, то уровень минимальной энергии опускается вниз. (U_0 — среднее значение энергии возмущения в объеме V_{r_0}). Таким образом, в запрещенной зоне появляются разрешенные уровни E_{Δ} , обусловленные примесями или дефектами.

Волновая функция $\psi_{\Delta}(\vec{r})$ такого состояния пропорциональна функции Ванье:

$$\psi_{\Delta}(\vec{r}) \sim \Phi(\vec{r}-\vec{r}_0) \quad (7.105)$$

которая близка к нулю всюду, кроме точки r_0 и ее небольшой окрестности. Это означает, что электрон с энергией E_{Δ} , лежа-

щей в запрещенной зоне, локализован в области возмущения.

Рассчитать положение уровней примесей или дефектов, даже если известен конкретный вид возмущения $U(\vec{r})$, практически невозможно, т. к. неизвестен точный вид потенциала $V(\vec{r})$. Однако, пользуясь понятием эффективной массы, уравнение (7.104) можно переписать в виде

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}). \quad (7.106)$$

Здесь уже отсутствует периодический потенциал, а появившаяся эффективная масса электрона может быть определена экспериментально. Данный метод решения уравнения Шредингера получил название *метода эффективной массы*.

Найдем в качестве примера положение локальных разрешенных уровней примесных атомов V группы таблицы Д. И. Менделеева в элементарных полупроводниках IV группы. Предположим, например, что в одном из узлов кристалла германия находится атом мышьяка, имеющий пять электронов в валентной оболочке. Четыре валентных электрона будут участвовать в образовании ковалентных связей с четырьмя соседними атомами германия. Поскольку ковалентная связь является насыщенной, пятый электрон новой связи образовать не может. Находясь в кристалле, он сравнительно слабо взаимодействует с большим числом окружающих мышьяк атомов германия. Вследствие этого его связь с атомом As уменьшается и он движется по орбите большого радиуса. Его поведение подобно поведению электрона в атоме водорода. Таким образом, задача сводится к отысканию уровней энергии водородоподобного атома. При ее решении необходимо учесть следующие обстоятельства. Поскольку электрон движется не только в кулоновском поле иона мышьяка, но и в периодическом поле решетки, ему необходимо приписать эффективную массу m^* . Кроме того, взаимодействие электрона с атомным остатком As^+ , имеющим заряд $Z \cdot e$, происходит в твердом теле, обладающем диэлектрической проницаемостью ϵ . С учетом этого потенциальная энергия электрона примесного атома будет

$$U(\vec{r}) = -\frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon \epsilon_0 r}, \quad (7.107)$$

где ϵ_0 — электрическая постоянная. Записывая $U(\vec{r})$ в виде (7.107), мы предполагаем, что расстояние между взаимодействующими зарядами достаточно велико, так что их можно считать точечными.

Учитывая все сказанное, напишем уравнение Шредингера для пятого электрона мышьяка:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \right] \psi = E_n \psi. \quad (7.108)$$

По аналогии с решением уравнения Шредингера для атома водорода можно получить собственное значение энергии этого электрона:

$$\begin{aligned} E_n &= E_c - \frac{1}{2} \frac{Z^2 e^4 m^*}{\hbar^2 \epsilon^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2} = \\ &= E_c - \frac{1}{2} \frac{m Z^2 e^4}{\hbar^2 \epsilon^2 \epsilon_0^2} \left(\frac{m^*}{m} \right) \frac{1}{n^2}. \end{aligned} \quad (7.109)$$

Здесь энергия отсчитывается от дна зоны проводимости, $n \geq 1$ — квантовое число. Если в (7.109) подставить численные значения m , e , \hbar , ϵ_0 и энергию выразить в электронвольтах, то получим

$$E_n = E_c - \frac{13,52 Z^2}{\epsilon^2} \left(\frac{m^*}{m} \right) \frac{1}{n^2} \quad (\text{эВ}). \quad (7.110)$$

Здесь величина 13,52 представляет собой энергию ионизации атома водорода (в эВ).

Энергия ионизации примесного атома E_d равна по модулю энергии основного состояния ($n=1$)

$$E_d = \frac{13,52 Z^2}{\epsilon^2} \left(\frac{m^*}{m} \right) \quad (\text{эВ}). \quad (7.111)$$

Видно, что энергия ионизации атома примеси E_d в ϵ^2 раз меньше энергии ионизации атома водорода. Из (7.111) следует также, что E_d зависит от Z^2 , т. е. уровень двукратно заряженного иона примеси лежит в запрещенной зоне ниже уровня однократно заряженного иона.

Учитывая, что в германии $\epsilon \approx 16$ а $m^* = 0,25 m$, получаем для энергии ионизации примесных атомов V группы величину $E_d \approx 0,01$ эВ. В кремнии, где $\epsilon \approx 12$, а $m^* \approx 0,4 m$, энергия ионизации должна быть $\approx 0,04$ эВ. Таким образом, достаточно весьма незначительной энергии, чтобы перевести пятый электрон из связанного состояния в «свободное», т. е. в зону проводимости. Примеси, которые поставляют свободные электроны, называются *донорными*. В таблице 7.2 приведены измеренные значения энергии ионизации доноров в кремнии и германии. Они достаточно хорошо согласуются с расчетными величинами E_d .

Пользуясь водородоподобной моделью, можно оценить размеры области, в которой локализована волновая функция

Таблица 7.2. Энергия ионизации доноров в германии и кремнии

Донор	E_d , эВ	
	кремний	германий
P	0,045	0,0128
As	0,053	0,0140
Sb	0,043	0,0098
Bi	0,069	0,0125

электрона, связанного с примесным атомом. Она определяется радиусом первой боровской орбиты, который находится из соотношения

$$a_n = a_0 \left(\frac{m}{m^*} \right) \varepsilon n^2. \quad (7.112)$$

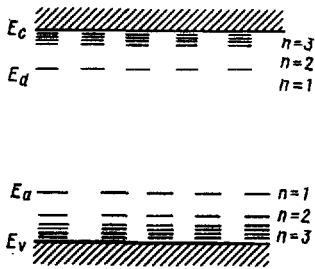
Здесь $a_0 = 0,53 \cdot 10^{-8}$ см — радиус первой боровской орбиты атома водорода. Для донорной примеси в германии получаем $a_1 = 64 \cdot a_0 \approx 34 \cdot 10^{-8}$ см. Если учесть, что постоянная решетки германия равна $\sim 0,36$ нм, то ясно, что эта орбита охватывает около 200 узлов решетки. Радиус первой боровской орбиты примеси V группы в кремнии несколько меньше $a_1 \approx 30 \cdot a_0$, однако тоже достаточно велик. Все это оправдывает использование кулоновского потенциала для вычисления E_d .

Предположим теперь, что один из узлов решетки германия замещен примесным атомом III группы таблицы Д. И. Менделеева, например атомом бора. Три валентных электрона атома бора образуют три ковалентные связи с соседними атомами германия, а четвертая связь остается незавершенной. Незавершенная связь есть не что иное, как дырка. Она ведет себя как частица с положительным зарядом $+e$, что обеспечивает электронейтральность в окружающей примесный атом области кристалла. Атом бора может захватить на незавершенную связь электрон основного вещества и превратиться в отрицательно заряженный ион. Дырка при этом становится свободной. Примеси, поставляющие свободные дырки, называют *акцепторными*.

Таблица 7.3. Энергия ионизации акцепторов в кремнии и германии

Акцептор	E_a , эВ	
	кремний	германий
B	0,045	0,0104
Al	0,057	0,0102
Ga	0,065	0,0108
In	0,16	0,0102

Рис. 7.17. Основные и возбужденные примесные состояния в запрещенной зоне



Собственные значения энергии для акцепторной примеси можно получить таким же путем, каким они были получены для донорной примеси

$$E_n = E_v + \frac{13,52 Z^2}{\epsilon^2} \left(\frac{m_p^*}{m} \right) \frac{1}{n^2} \quad (\text{эВ}). \quad (7.113)$$

Здесь m_p^* — эффективная масса дырки. Основной уровень акцепторной примеси ($n=1$)

$$E_a = \frac{13,52 Z^2}{\epsilon^2} \left(\frac{m_p^*}{m} \right) \quad (\text{эВ}) \quad (7.114)$$

должен находиться в германии на 0,01 эВ выше потолка валентной зоны. В таблице 7.3 приведены экспериментальные значения E_a примесей III группы в германии и кремнии.

Из формул (7.110) и (7.114) следует, что наряду с основными примесными уровнями в запрещенной зоне существуют возбужденные примесные состояния, соответствующие значениям квантового числа $n=2, 3, 4, \dots$ Они располагаются выше основного донорного состояния или ниже основного акцепторного (рис. 7.17).

При исследовании длинноволнового инфракрасного поглощения в кремнии при температуре жидкого гелия было определено положение возбужденных состояний в запрещенной зоне кремния. Оно хорошо согласуется с предсказываемым водородоподобной моделью. При нормальных температурах возбужденные состояния можно не учитывать, т. к. из-за малой величины E_d (или E_a) они не оказывают существенного влияния на свойства твердых тел.

7.11. ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ, СВЯЗАННЫЕ С ПОВЕРХНОСТЬЮ

Кроме примесей и дефектов любой реальный кристалл содержит еще одно нарушение периодичности, связанное с его поверхностью. До сих пор мы не учитывали наличие поверхно-