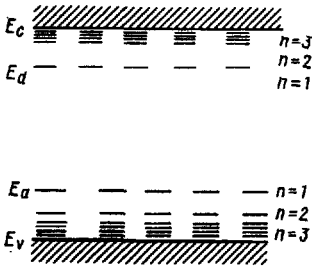


Рис. 7.17. Основные и возбужденные примесные состояния в запрещенной зоне



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-

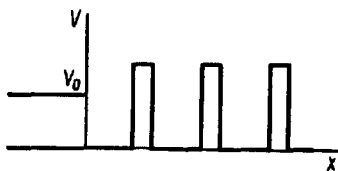


Рис. 7.18. Потенциальная энергия электрона в одномерной ограниченной цепочке атомов

сти, предполагая кристалл бесконечным или вводя циклические граничные условия. Однако в 1932 г. И. Е. Таммом было показано, что кроме «зонных» и «примесных» состояний в кристаллах существуют *поверхностные состояния*. Они обладают дискретным энергетическим спектром и волновыми функциями, экспоненциально затухающими по мере удаления как в глубину кристалла, так и в сторону вакуума.

Чтобы продемонстрировать, как ограничение кристалла влияет на энергетический спектр электронов, рассмотрим следующий наиболее простой пример. Предположим, что мы имеем дело с одномерной, ограниченной с одной стороны цепочкой атомов, для которой зависимость потенциальной энергии электрона от расстояния имеет вид, изображенный на рис. 7.18. Внутри кристалла ($x > 0$) зависимость $V(x)$ является периодической с периодом решетки, а вне кристалла ($x < 0$) $V(x) \approx V_0$. Плоскость $x=0$ представляет собой поверхность кристалла.

Необходимо решить одноэлектронное уравнение Шредингера:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V(x) \right] \psi = E \psi.$$

Внутри кристалла, т. е. в области $x > 0$, решение имеет вид

$$\psi_1 = A_1 U_{+\kappa}(x) e^{i\kappa x} + A_2 U_{-\kappa}(x) e^{-i\kappa x}, \quad (7.115)$$

где, как и раньше, $U_{\pm\kappa}(x)$ — периодическая функция с периодом решетки, A_1 и A_2 — произвольные коэффициенты. Волновой вектор является определенной функцией энергии электрона $\kappa = \kappa(E)$. Волновая функция (7.115) должна быть конечной. В неограниченном кристалле это условие выполняется, когда κ вещественно. Значения энергии, при которых $\kappa(E)$ вещественно, являются разрешенными (разрешенные зоны), интервалы энергий в которых $\kappa(E)$ комплексно запрещены (запрещенные зоны). В ограниченном кристалле решение (7.115) следует считать в плоскости $x=0$ с решением в области вакуума. При $E < V_0$ в области $x < 0$ решением, конечным при $x \rightarrow \infty$, будет функция

$$\psi_2 = A \exp\left(-\frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} x\right) \quad (7.116)$$

Условия сшивки

$$\psi_1(0) = \psi_2(0) \quad \text{и} \quad \left. \frac{d\psi_1}{dx} \right|_{x=0} = \left. \frac{d\psi_2}{dx} \right|_{x=0}$$

приводят к следующей взаимосвязи коэффициентов

$$A_1 U_{\kappa}(0) + A_2 U_{-\kappa}(0) = \bar{A}, \quad (7.117)$$

$$A_1 \left[\frac{dU_{\kappa}}{dx} \Big|_{x=0} + i\kappa U_{\kappa}(0) \right] + A_2 \left[\frac{dU_{-\kappa}}{dx} \Big|_{x=0} - \right. \\ \left. - i\kappa U_{-\kappa}(0) \right] = \frac{A\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}. \quad (7.118)$$

Таким образом, коэффициенты A , A_1 , A_2 должны быть выбраны так, чтобы удовлетворялись соотношения (7.117) и (7.118). Кроме того, ψ -функция (7.115) должна быть конечной в области $x > 0$.

Рассмотрим два случая.

1. Допустим, что электрон имеет энергию, попадающую в одну из разрешенных зон неограниченного кристалла. Для него $\kappa(E)$ вещественно. При этом ψ -функция (7.115) конечна для любых значений коэффициентов. Остается только выполнить условия (7.117)—(7.118), которые представляют собой два линейных уравнения с тремя неизвестными: A , A_1 , A_2 . Они имеют решения при любых значениях коэффициентов, т. е. при любых значениях энергии в пределах разрешенной зоны. Это означает, что все энергетические уровни, которые являются разрешенными в неограниченном кристалле, оказываются разрешенными и в кристалле, ограниченном поверхностью.

2. Пусть теперь энергия электрона соответствует одной из запрещенных зон неограниченного кристалла, т. е. $\kappa(E)$ является комплексной величиной. Условие конечности волновой функции (7.115) в этом случае будет выполнено, если один из коэффициентов A_1 или A_2 (в зависимости от знака мнимой части κ) положить равным нулю. Тогда (7.117) и (7.118) превращаются в два линейных однородных уравнения с двумя неизвестными. Они имеют решение только при таком значении энергии, при котором определитель системы равен нулю. Все остальные значения E запрещены. Таким образом, ограничение кристалла поверхностью приводит к тому, что в области энергий, соответствующих запрещенной зоне неограниченного кристалла, появляются разрешенные энергетические уровни. Эти состояния локализованы вблизи поверхности и получили название *поверхностных уровней*. Волновые функции, соответствующие поверхностным состояниям, экспоненциально затухают по мере удаления от поверхности. В области вакуума ψ -функция затухает монотонно, а в области $x > 0$, т. е. в кристалле, она затухает, осциллируя. Это видно из формул (7.116) и (7.115), если в последней положить κ комплексным и один из коэффициентов равным нулю.

Рассчитать положение поверхностных уровней в запрещенной зоне очень сложно, т. к. неизвестен точный вид периодиче-

ского потенциала. Однако сам факт существования этих уровней не вызывает сомнения (какова бы ни была функция $V(x)$).

Плотность поверхностных уровней в трехмерном кристалле определяется числом одномерных цепочек атомов, выходящих на единицу площади поверхности. Она достигает величины $10^{15} \div 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Кроме рассмотренных нами уровней, называемых *уровнями Тамма*, существуют поверхностные состояния, связанные с дефектами, выходящими на поверхность, адсорбированными примесными атомами и т. п. Их концентрация зависит от условий обработки поверхности.

ГЛАВА 8

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

8.1. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Металлы обладают многими замечательными свойствами. Высокая пластичность и прочность позволяют применять их как конструкционные материалы. Уникальные магнитные свойства металлов используются при создании различных магнитных элементов. Однако в настоящей главе нас будут интересовать, в первую очередь, их электрические свойства. Прежде чем обсуждать различные теоретические модели, их достоинства и недостатки, полезно напомнить, что об этих свойствах известно из эксперимента.

Электропроводность. Выше, в главах 6 и 7, мы уже отмечали, что наиболее характерным свойством металлов является их высокая электропроводность. В таблице 8.1 приведены значе-

Таблица 8.1. Электропроводность некоторых металлов

Металл	Электропроводность, $\text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	
	$T=77 \text{ К}$	$T=273 \text{ К}$
Li	$9,61 \cdot 10^5$	$1,17 \cdot 10^5$
Na	$1,25 \cdot 10^6$	$2,38 \cdot 10^5$
K	$7,25 \cdot 10^5$	$1,64 \cdot 10^5$
Rb	$4,55 \cdot 10^5$	$9,10 \cdot 10^4$
Cs	$2,22 \cdot 10^5$	$5,31 \cdot 10^4$
Cu	$5,0 \cdot 10^6$	$6,41 \cdot 10^5$
Ag	$3,33 \cdot 10^6$	$6,62 \cdot 10^5$
Au	$2,0 \cdot 10^6$	$4,90 \cdot 10^5$
Nb	$3,33 \cdot 10^5$	$6,58 \cdot 10^4$
Fe	$1,52 \cdot 10^6$	$1,12 \cdot 10^5$
Zn	$9,09 \cdot 10^5$	$1,82 \cdot 10^5$
Cd	$6,25 \cdot 10^5$	$1,47 \cdot 10^5$
Al	$3,33 \cdot 10^6$	$4,08 \cdot 10^5$
Pb	$2,12 \cdot 10^5$	$5,26 \cdot 10^4$