

где индекс 1 относится к параллельной, а индекс 2 — к антипараллельной ориентациям спинов. Предполагая, что $\mathfrak{M}H \ll \mu$, можем написать

$$n_1 - n_2 = \mathfrak{M}H \frac{\partial Z}{\partial \mu}.$$

Магнитный момент единицы объема будет

$$I = \mathfrak{M} (n_1 - n_2) = \mathfrak{M}^2 \frac{\partial Z}{\partial \mu} H,$$

а магнитная восприимчивость электронного газа

$$\kappa = \mathfrak{M}^2 \frac{\partial Z}{\partial \mu} = \mathfrak{M}^2 \frac{\partial n}{\partial \mu}.$$

Согласно формуле (99.5) $n \sim \mu^{3/2}$, и потому $dn/n = 3/2 d\mu/\mu$. С учетом этого

$$\kappa = \frac{3}{2} \frac{\mathfrak{M}^2 n}{\mu}. \quad (99.17)$$

Подставив сюда значение для \mathfrak{M} и воспользовавшись формулой (99.6), получим

$$\kappa = \left(\frac{3n}{\pi^4} \right)^{1/3} \frac{e^2}{4mc^2}. \quad (99.18)$$

Формула (99.18) получена в предположении, что $T = 0$. Влияние температуры на магнитную восприимчивость электронного газа в состоянии сильного вырождения может сказаться лишь в виде малого поправочного члена порядка $(kT/\mu)^2$ к основному эффекту, выражаемому формулой (99.18). Поэтому можно сказать, что парамагнетизм электронного газа не зависит от температуры. При выводе не учтено влияние магнитного поля на движение электронов. Если это учесть методами квантовой механики, то, как показал Л. Д. Ландау, выражение (99.18) надо уменьшить на одну треть. В таком виде формула удовлетворительно согласуется с опытом для щелочных металлов натрия и калия.

§ 100. Металлы и полупроводники

1. Удельная проводимость λ металлов при комнатной температуре меняется примерно в пределах от $6 \cdot 10^3$ до $6 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Твердые вещества с удельной проводимостью примерно от 10^4 до $10^{10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ принято относить к классу так называемых *полупроводников*, а вещества с еще меньшей λ (приблизительно от 10^{10} до $10^{20} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) — к классу *диэлектриков*, или *изоляторов*. Носителями тока в полупроводниках и диэлектриках могут быть как электроны, так и ионы. В последнем случае говорят о *твердых*

электролитах, так как прохождение электрического тока в этом случае сопровождается электролизом. Электролитический характер проводимости был установлен во многих солях (безводные NaNO_3 , KNO_3 , AgNO_3 , LiH , NaCl , CsCl и пр.) и их расплавах. Однако в настоящее время полупроводниками принято называть только вещества, у которых носителями тока являются *электроны*. Только такие полупроводники нашли широкое применение в технике.

К полупроводникам относятся многие химические элементы (углерод в виде графита, бор, кремний, германий, фосфор, мышьяк, селен, серое олово, теллур, йод и др.), громадное количество сплавов и химических соединений. Почти все неорганические вещества окружающего нас мира — полупроводники. С чисто эмпирической точки зрения качественное различие между металлами и полупроводниками проявляется в характере зависимости удельной проводимости от температуры. С понижением температуры проводимость металлов возрастает и для чистых металлов стремится к бесконечности при приближении температуры к абсолютному нулю. У полупроводников, напротив, с понижением температуры проводимость убывает, вблизи абсолютного нуля полупроводник фактически становится изолятором. При высоких температурах проводимость полупроводников приближается к проводимости металлов. Такой ход проводимости объясняется тем, что концентрация носителей тока (электронов проводимости) в металлах практически не зависит от температуры, а в полупроводниках носители тока сами возникают в результате теплового движения.

2. Почему одни тела являются проводниками, а другие полупроводниками и изоляторами — на этот вопрос нельзя ответить в рамках модели газа свободных электронов. Необходимо учитывать взаимодействие атомов между собой и с электронами. Представим себе, что кристаллическая решетка металла или полупроводника образуется в результате сближения изолированных атомов. Наружные, так называемые *валентные*, электроны атомов металла сравнительно слабо связаны с атомными ядрами, а такие же электроны полупроводников — значительно сильнее. При сближении атомов последние приходят во взаимодействие друг с другом. В результате этого валентные электроны отрываются от атомов металла и становятся «*свободными электронами*», которые могут перемещаться по всему металлу, «*коллективизируются*», по образному выражению Я. И. Френкеля. В полупроводниках, благодаря значительно более сильной связи валентных электронов с ядрами атомов, положение иное. Чтобы оторвать электрон от атома и превратить его в электрон проводимости, требуется сообщить ему некоторую энергию, называемую *энергией ионизации*. Такая энергия поставляется тепловыми колебаниями атомов решетки. Она может быть сообщена и иначе, например облучением полупроводника короткими электромагнитными волнами, потоком быстрых частиц, воздействием

сильного электрического поля и т. д. Для разных полупроводников энергия ионизации валентного электрона лежит в пределах от 0,1 до 2 эВ, т. е. заметно выше средней кинетической энергии теплового движения атома $\frac{3}{2}kT \approx 0,04$ эВ. Несмотря на это, тепловое движение вызывает ионизацию атомов, так как из-за его хаотичности мгновенная кинетическая энергия атома может в несколько раз превышать ее среднее значение. Число атомов с энергией, равной или превышающей энергию ионизации, относительно очень мало. Поэтому в полупроводниках мала и концентрация свободных электронов, образующихся в результате ионизации. Однако с повышением

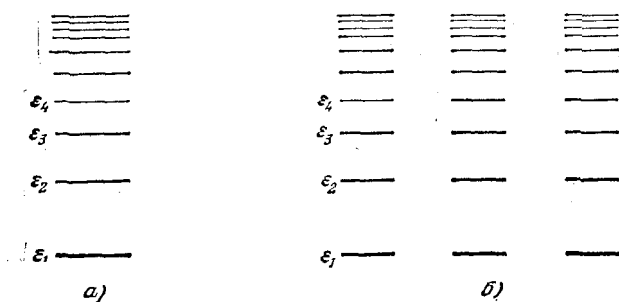


Рис. 239.

температуры эта концентрация и связанная с ней электропроводность повышаются. Процессы *ионизации*, конечно, сопровождаются обратными процессами *рекомбинации*, в результате которых свободные электроны вновь захватываются атомами. В состоянии равновесия средние числа актов ионизации и рекомбинации одинаковы, и устанавливается вполне определенная *равновесная* концентрация свободных электронов, зависящая от температуры полупроводника.

3. Для более детального анализа процессов, происходящих в металлах и полупроводниках, необходимо исследовать структуру энергетических уровней, которые могут занимать валентные электроны в этих телах. Энергетические уровни какого-либо валентного электрона в одном изолированном атоме представлены на схематическом рис. 239, а. Для простоты будем считать их *простыми*, т. е. *невырожденными*. Наинизший уровень, или уровень с наименьшей энергией ϵ_1 , называется *основным* или *невозбужденным*. Все остальные уровни называются *возбужденными*. Рассмотрим теперь N тождественных атомов, удаленных друг от друга настолько далеко, что их взаимодействием можно полностью пренебречь. Энергетические уровни того же валентного электрона системы N невзаимодействующих атомов получатся, если рис. 239, а повторить N раз — столько, сколько содержится атомов в системе (рис. 239, б). Теперь

каждый простой уровень превращается в уровень кратности N . Будем сближать атомы друг с другом, чтобы они образовали кристаллическую решетку. Тогда из-за взаимодействия между атомами каждый кратный энергетический уровень расщепится на N простых уровней (рис. 240). Совокупность энергетических уровней, на которые расщепляется кратный уровень, называется *энергетической зоной* или просто *зоной* кристалла. Зона, возникающая в результате расщепления N -кратного вырожденного основного уровня, называется *основной зоной*, а все остальные зоны — *зонами возбужденных уровней*. Ввиду того, что N очень велико, расстояния между уровнями одной и той же зоны крайне малы, так что требуется ничтожная энергия, чтобы перевести электрон в пределах зоны с одного энергетического уровня на соседний. В этом смысле энергетические уровни

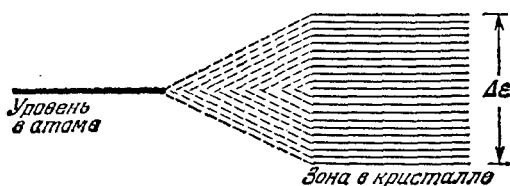


Рис. 240.

каждой зоны ведут себя практически так, как если бы они были непрерывны. Однако соседние энергетические зоны, вообще говоря, разделены конечными интервалами энергии. Эти интервалы называются *запрещенными зонами*, так как энергия электрона не может принимать значения, лежащие в пределах таких интервалов. В противоположность запрещенным, зоны с дозволёнными значениями энергии называются *разрешенными*. Энергетические зоны, разумеется, нельзя путать с пространственными зонами, т. е. областями пространства, в которых может находиться электрон.

Для правильного понимания изложенных результатов необходимо дополнить их следующим замечанием. Последовательный учет взаимодействия электронов между собой и с ионами кристаллической решетки требует решения «задачи многих тел» для систем с колоссальным количеством частиц. (В одном кубическом сантиметре меди содержится $\sim 10^{22}$ электронов проводимости!) В строгой постановке такая задача неразрешима. Для возможности решения ее сильно упрощают и сводят к «задаче одного тела». Теория твердого тела, характеризующаяся таким упрощенным подходом, называется *зонной теорией*. В зонной теории считается, что электрон движется в постоянном электрическом поле, создаваемом ионами и всеми остальными электронами. Ионы, ввиду их относительно больших масс, считаются неподвижными. Электроны учитываются

суммарно. Они как бы заменяются заряженной отрицательно электронной жидкостью, равномерно заполняющей пространство между ионами. Роль электронов в этой модели сводится только к тому, чтобы суммарно скомпенсировать положительные заряды ионов решетки, сделав последнюю *электрически нейтральной*. Электрическое поле в такой модели периодически в пространстве, причем периодами являются соответствующие *пространственные периоды* кристаллической решетки. В результате мы приходим к задаче о движении *одного* электрона в постоянном периодическом электрическом поле. Решение такой задачи в квантовой механике приводит к той же зонной структуре энергетических уровней, которая описана выше. Таким образом, такая структура характеризует возможные энергетические состояния *одного электрона*, находящегося в постоянном периодическом электрическом поле кристаллической решетки.

4. Внесем тело в постоянное электрическое поле, напряженность которого очень мала по сравнению с напряженностью внутриатомных и внутримолекулярных полей. Такое поле не меняет общий характер зонной структуры. Число энергетических уровней в зоне остается неизменным, но сами уровни смещаются, так как к энергии взаимодействия электрона с решеткой добавляется потенциальная энергия электрона во внешнем электрическом поле. Электроны, находящиеся в зоне, будут вести себя по-разному в зависимости от того, заполняют ли они все уровни зоны или некоторые уровни остаются свободными. При решении этого вопроса будем предполагать сначала, что абсолютная температура тела равна нулю.

Рассмотрим случай, когда *все* энергетические уровни зоны *заполнены электронами*. Если это имеет место в отсутствие электрического поля, то то же самое будет и после наложения слабого поля. Движение электрона в квантовой механике следует рассматривать как *процесс перехода* его из *одного* возможного квантового состояния в *другое*. Для возможности такого перехода необходимо, чтобы конечное квантовое состояние было *свободно*, т. е. не занято электроном. Но по условию все квантовые состояния зоны заполнены электронами. В этом случае между различными квантовыми состояниями зоны невозможны никакие квантовые переходы, а потому электроны зоны *не могут* быть носителями электрического тока.

Рассмотрим теперь случай, когда *только часть* возможных квантовых уровней зоны *заполнена электронами*, а остальные уровни *свободны*. Если нет теплового движения или других источников, поставляющих энергию электронам, то заполненными окажутся все уровни с *самыми низкими* значениями энергии. Более высокие уровни окажутся свободными. То же будет и после наложения постоянного электрического поля *E*. Однако при этом произойдет *смещение* энергетических уровней. Уровни, бывшие наиболее низкими в отсутствие электрического поля, могут перестать быть таковыми после наложения поля. Получится другая система наиболее

низких энергетических уровней. Начнутся квантовые переходы на эти уровни с прежних заполненных уровней. Они будут сопровождаться пространственными перемещениями электронов в направлении против электрического поля. Если электроны не могут уйти из тела, то этот процесс быстро прекратится, так как возникшие пространственные заряды создадут поле, которое внутри тела уничтожит внешнее приложенное поле. Если же смещающиеся электроны непрерывно отводить от тела (это происходит в замкнутой электрической цепи), то квантовые переходы электронов будут продолжаться непрерывно, пока в электрической цепи действует генератор, создающий в теле электрическое поле. Такие квантовые

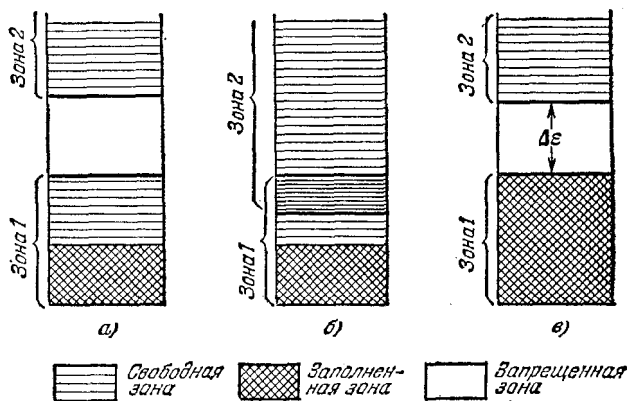


Рис. 241.

переходы и приводят к возникновению электрического тока в цепи. Таким образом, для возможности электрического тока необходимо, чтобы энергетическая зона была заполнена электронами не целиком, а частично.

5. В металлах основная энергетическая зона валентных электронов может быть отделена запрещенной зоной конечной ширины от вышележащей зоны возбужденных уровней (рис. 241, а). Но может быть и такой случай, когда ширина запрещенной зоны равна нулю, т. е. основная зона примыкает или даже перекрывается с ближайшей зоной возбужденных уровней (рис. 241, б). Этот случай сводится к предыдущему, так как обе зоны можно объединить в одну, рассматривая последнюю как основную зону. В металлах основная зона всегда заполнена только частично. Благодаря этому металлы и являются проводниками электрического тока.

В полупроводниках основная зона отделена от зоны возбужденных уровней конечным интервалом энергии $\Delta\varepsilon$ (рис. 241, в). Основную зону полупроводника принято называть валентной, а зону воз-

бужденных уровней — зоной проводимости. При абсолютном нуле температур валентная зона полностью заполнена электронами, а зона проводимости — полностью свободна. Поэтому при абсолютном нуле температур полупроводники не проводят электрического тока, т. е. являются изоляторами. Изоляторы отличаются от полупроводников только большими значениями ширины запрещенной зоны $\Delta\varepsilon$. Условно к изоляторам относят те полупроводники, для которых $\Delta\varepsilon$ превосходит примерно 2 эВ. Никакого качественного различия между полупроводниками и изоляторами нет. Различие — чисто количественное.

При повышении температуры электроны начинают обмениваться энергией с ионами кристаллической решетки. Благодаря этому электрон может получить добавочную кинетическую энергию порядка kT . Этой энергии может оказаться достаточно, чтобы некоторые электроны перевести из валентной зоны в зону проводимости. Такие электроны, перейдя в зону проводимости, начинают проводить электрический ток. Но проводимость возникает и по другой причине. В валентной зоне освобождаются квантовые состояния, не занятые электронами. Такие квантовые состояния получили весьма неудачное название *дырок*. Дырки также являются носителями электрического тока.

Действительно, при наличии дырок электроны могут рекомбинировать с ними, т. е. совершать квантовые переходы из каких-то квантовых состояний в незаполненные состояния, т. е. дырки. Прежние заполненные состояния при этом освобождаются, т. е. превращаются в дырки. Последние в свою очередь могут рекомбинировать с другими электронами с образованием новых дырок и т. д. В результате этих процессов установится вполне определенная *равновесная концентрация* дырок, которая при отсутствии электрического поля будет одна и та же по всему объему полупроводника. При наличии электрического поля однородное распределение дырок в полупроводнике нарушится. Всякий квантовый переход электрона, сопровождающийся его перемещением против поля, уменьшает, а переход, связанный с перемещением в направлении поля, увеличивает потенциальную энергию системы. Поэтому первые переходы будут преобладать над вторыми. Это значит, что через полупроводник потечет электрический ток в направлении приложенного электрического поля E . В незамкнутом полупроводнике ток будет продолжаться до тех пор, пока возникшее электрическое поле не компенсирует внешнее приложенное поле E . Однако если непрерывно отводить перемещающиеся электроны (как это делается в замкнутой электрической цепи), то ток будет течь непрерывно. Конечный результат явления получается таким же, как если бы носителями тока были не электроны, а положительно заряженные частицы — дырки. Поэтому различают *электронную* и *дырочную проводимость* полупроводников.

Конечно, *истинными носителями тока* в металлах и полупроводниках являются *реальные электроны*, а не формально введенные дырки. Никаких дырок, как реально существующих положительно заряженных частиц, в действительности нет. Однако представление о дырках оказалось весьма плодотворным по следующим соображениям. Классическими законами для движения электронов можно пользоваться в тех случаях, когда концентрация этих частиц в соответствующей энергетической зоне *мала*. Этому условию удовлетворяют электроны в зоне проводимости полупроводника. Но в валентной зоне мы имеем дело с противоположным случаем. Там почти все состояния заполнены электронами, зато мала концентрация дырок. Здесь классические уравнения к движению электронов неприменимы. Электроны надо рассматривать квантовомеханически. Такое рассмотрение, благодаря *малой концентрации дырок*, приводит к поразительно простому результату. Оказывается, что в *электрическом поле дырки движутся так, как двигались бы при классическом рассмотрении положительно заряженные частицы*, обладающие определенной массой. Столь простой результат и оправдывает представление о дырках. Заметим в связи с этим, что благодаря малости концентрации *к электронам в зоне проводимости и к дыркам в валентной зоне применима классическая статистика Больцмана*.

6. Электропроводность полупроводников, как электронная, так и дырочная, о которой говорилось выше, не связана с наличием примесей в полупроводнике. Поэтому ее называют *собственной электропроводностью* в отличие от *примесной электропроводности*, обусловленной наличием примесей атомов других химических элементов. Уже ничтожные количества примесей чрезвычайно сильно увеличивают электропроводность полупроводников. Так, добавление к чистому кристаллу кремния фосфора в количестве всего 0,001 атомного процента увеличивает электропроводность этого кристалла более чем в сто тысяч раз. В металлах, как мы видели, наблюдается обратное: примеси всегда уменьшают электропроводность металлов.

Такое поведение полупроводников объясняется тем, что при наличии примесей появляются *добавочные энергетические уровни*, располагающиеся в запрещенной зоне полупроводника. На схематическом рис. 242, *а* изображены энергетические зоны чистого полупроводника. Допустим, что добавочные уровни в запрещенной зоне появились вблизи нижнего края зоны проводимости (рис. 242, *б*). С этих уровней электроны будут переходить в зону проводимости. Если интервал энергии $\Delta\epsilon_1$, отделяющий добавочные уровни от зоны проводимости, мал по сравнению с шириной запрещенной зоны $\Delta\epsilon$, то количество электронов в зоне проводимости, а с ним и электропроводность полупроводника могут увеличиться на несколько порядков. Примеси такого типа, поставляющие электроны в зону проводимости, называются *донорами* или *донорными приме-*

сями. Добавочные энергетические уровни, которые они создают в запрещенной зоне, называются также *донорными уровнями*.

Примером донорной примеси могут служить атомы мышьяка, вводимые в кристаллическую решетку кремния. Кремний — четырех-, а мышьяк — пентавалентный. Это значит, что наружная оболочка атома кремния содержит четыре, а атома мышьяка — пять электронов. Пятый электрон может отщепиться от атома мышьяка в результате теплового движения. Получившийся положительный ион мышьяка может вытеснить из решетки один из атомов кремния и встать на его место. В результате этого между узлами решетки появится электрон проводимости.

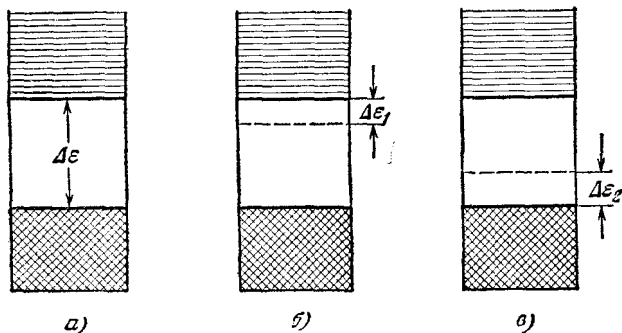


Рис. 242.

Допустим теперь, что при введении атомов примеси добавочные уровни в запрещенной зоне появляются вблизи верхнего края валентной зоны (рис. 242, в). Тогда электроны из валентной зоны начнут переходить на эти добавочные уровни. В валентной зоне появятся дырки, а с ними и электропроводность полупроводника, но уже не электронная, а дырочная. Соответствующие примеси называются *акцепторами* или *акцепторными примесями*. Дополнительные уровни, которые они создают в запрещенной зоне, также называются *акцепторными уровнями*.

Примером акцепторной примеси могут служить атомы бора или какого-либо другого элемента из третьей группы периодической системы. Наружная оболочка атома бора содержит три электрона. Атом бора может захватить недостающий четвертый электрон из какого-либо соседнего места кристалла. В этом месте образуется дырка, а образовавшийся отрицательный ион бора может вытеснить из кристаллической решетки атом кремния и встать на его место. Так в кристалле кремния возникает дырочная проводимость.

Какой проводимостью обладает полупроводник — электронной или дырочной — об этом можно судить по знаку эффекта Холла.

Полупроводники с донорной примесью называются *электронными* или *полупроводниками n-типа* (от английского слова *negative* — отрицательный), а полупроводники с акцепторной примесью — *дырочными* или *полупроводниками p-типа* (от английского слова *positive* — положительный). Могут быть и *смешанные полупроводники*, в которых носителями тока являются как электроны, так и дырки. Носители, которым принадлежит больший вклад в величину тока, называются *основными*, а прочие — *неосновными*.

ЗАДАЧА

Твердый водород является диэлектриком, плотность которого при нормальном давлении равна $0,076 \text{ г/см}^3$. Оценить плотность твердого водорода, при которой он становится металлом. Энергия ионизации атома водорода $\epsilon_{\text{ион}} = 13,6 \text{ эВ} = 2,18 \cdot 10^{-11} \text{ эрг}$.

Решение. Сжатие вещества сопровождается повышением уровня Ферми, которым при заданной плотности вещества определяется максимальная кинетическая энергия свободного электрона. Когда энергия Ферми μ становится равной энергии ионизации атома $\epsilon_{\text{ион}}$, происходит ионизация атомов диэлектрика. Наружные электронные оболочки атомов разрушаются, валентные электроны коллективизируются, и диэлектрик становится металлом. Таким образом, концентрация атомов диэлектрика n , при которой он становится металлом, определяется условием $\mu \sim \epsilon_{\text{ион}}$. Определив величину n из формулы (99.6) и умножив ее на массу атома водорода m_{H} , получим

$$\rho \approx \frac{\pi m_{\text{H}}}{3h^3} (8m\epsilon_{\text{ион}})^{3/2} \approx 0,38 \text{ г/см}^3.$$

§ 101. Термоэлектронная эмиссия

1. То обстоятельство, что «свободные электроны» удерживаются внутри металла, указывает на то, что в поверхностном слое металла возникает задерживающее электрическое поле, препятствующее электронам выходить из металла в окружающий вакуум. Чтобы покинуть металл, электрон должен совершить некоторую работу, называемую *работой выхода*. Одна из причин возникновения работы выхода состоит в следующем. Если при тепловом движении электрон вылетит из металла, то он индуцирует на поверхности последнего заряды противоположного знака. Возникнет сила притяжения между электроном и поверхностью металла (так называемая «*сила электрического изображения*», см. § 23), стремящаяся вернуть электрон обратно в металл. На преодоление этой силы требуется производство работы. Можно указать другую причину. Электроны, совершая тепловое движение, могут пересекать поверхность металла и удаляться от нее на небольшие расстояния (порядка атомных). Над поверхностью металла возникает электронная атмосфера, плотность которой быстро убывает при удалении от металла. Под ней у поверхности металла остается слой положительно заряженных ионов. В результате образуется *двойной электрический слой*, действующий подобно конденсатору. Он не создает электрического поля во внешнем пространстве.