

неспаренных. В ряде случаев неспаренные электроны отдельных атомов вступают во взаимодействие друг с другом и изменяют характер своего движения таким образом, что начинают вращаться по новым молекулярным орбитам в виде электронных пар. Такие соединения называются ковалентными.

Однако число неспаренных электронов в изолированных атомах очень невелико — один или два; поэтому нередки и такие случаи, когда внутриатомные пары разрушаются и электроны изолированных атомов в ковалентном соединении образуют новые молекулярные пары. Поэтому в ковалентном соединении предельная валентность элемента определяется числом электронов во внешней незаполненной оболочке.

В других случаях, входя в соединение, атом либо стремится полностью отдать электроны внешней оболочки, либо увеличить их число до полного ее заполнения. Такие соединения называются ионными. Отсюда следует, что в ионных соединениях максимальная валентность электронов определяется числом электронов (валентность по кислороду) или числом пустых мест (валентность по водороду) на внешней оболочке. Этим объясняется с точки зрения современной физики периодический закон, открытый Менделеевым.

Здесь следует заметить, что между ковалентными и ионными соединениями не существует резкой границы. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен в § 2.3.

1.2. ЭНЕРГИЯ И ДВИЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОНА В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ЭЛЕКТРОНОВ В КРИСТАЛЛЕ

Посмотрим теперь, как изменяется характер движения и энергетический спектр валентных электронов в твердом теле. При образовании твердого тела соседние атомы настолько сближаются друг с другом, что внешние электронные оболочки не только соприкасаются, но даже перекрываются. В результате этого характер движения электронов резко изменяется: электроны, находящиеся на определенном энергетическом уровне одного атома, получают возможность переходить без затраты энергии на соответ-

ствующий уровень соседнего атома и таким образом свободно перемещаться вдоль всего твердого тела.

С точки зрения классической физики для перехода с орбиты определенного атома на соответствующую орбиту соседнего атома электрон должен преодолеть потенциальный барьер, имея необходимую для этого энергию, называемую энергией активации. Эта энергия затрачивается при отрыве электрона от первого атома и возвращается при связывании электрона со вторым атомом; таким образом, энергия электрона в начальном и конечном состояниях одинакова.

Энергия активации, или, что то же самое, высота потенциального барьера, зависит от расстояния между атомами; при больших расстояниях она равна энергии связи электрона на соответствующей орбите — потенциалу ионизации, при уменьшении расстояния эта энергия начинает уменьшаться и, наконец, когда орбиты перекрываются, обращается в нуль.

Согласно представлениям квантовой физики наряду с описанным выше возможен и другой механизм перехода электрона от атома к атому — без затраты и возврата энергии. Поскольку в этом случае электрон как бы «просачивается» через потенциальный барьер, это явление получило название туннельного эффекта. Вероятность туннельного эффекта экспоненциально возрастает по мере уменьшения высоты потенциального барьера и его ширины, т. е. расстояния между атомами. Поэтому при больших расстояниях эта вероятность исчезающе мала, а при малых (10^{-7} — 10^{-8} см) становится настолько большой, что это явление приобретает решающее значение во всех электронных переходах, осуществляющихся внутри твердого тела. Более того, если два твердых тела сближаются настолько, что расстояние между ними становится меньше чем 10^{-6} см, то в некоторых случаях надо учитывать туннельные переходы из одного тела в другое.

Вместо индивидуальных атомных орбит образуются коллективные, и подоболочки отдельных атомов объединяются в единый для всего кристалла коллектив — зону. Однако при этом число электронов, которые могут разместиться в данных подоболочках атомов, образующих кристалл, остается неизменным.

Если для изолированного атома это число было $2g$ (для s -подоболочки $g = 1$, p — $g = 3$ и т. д.) и число атомов в кристалле N , то общее число мест в зоне по-прежнему равно $2Ng$. Однако энергетический спектр электронов при этом претерпевает существенные изменения. Если в изолированном атоме каждой подоболочке соответствует строго определенная энергия, то зона состоит из Ng уровней, расположенных очень близко друг к другу, причем на каждом уровне, в соответствии с принципом Паули, могут разместиться только два электрона, движущиеся в противоположных направлениях. Различным уровням одной

зоны соответствует различная скорость поступательного движения электрона по кристаллу (кинетическая энергия) и различная потенциальная энергия, чем и объясняется различное положение уровней в зоне.

Таким образом, строго определенные значения энергии, соответствующие отдельным уровням в изолированном

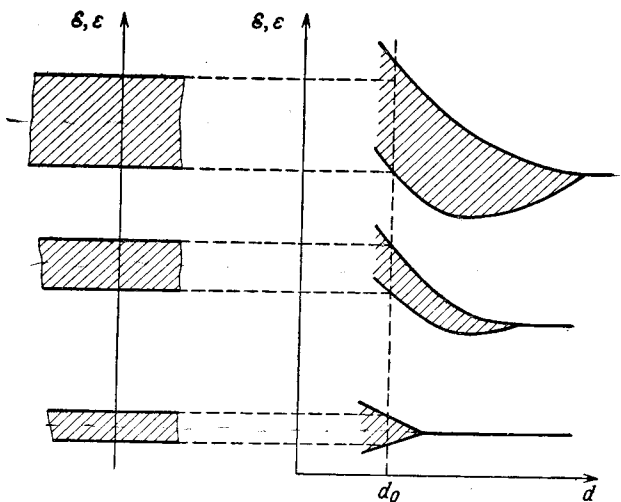


Рис. 1.1. Образование энергетических зон в кристалле из атомных энергетических уровней:

d — расстояние между соседними атомами; d_0 — равновесное расстояние между соседними атомами в кристалле.

атоме, заменяются в кристалле целым интервалом энергий — на языке квантовой механики это означает, что энергетические уровни атомов в кристалле под влиянием взаимодействия объединяются и расщепляются в зоны; в этом и состоит наиболее характерное отличие энергетического спектра кристалла от спектра изолированного атома.

Кроме этого, каждый уровень при сближении атомов несколько смещается, так как электрон теперь взаимодействует не с одним атомом, а со всеми атомами кристалла.

На рис. 1.1 представлена зависимость энергетического спектра электрона от расстояния между атомами: справа

нанесены три энергетических уровня, соответствующих изолированным атомам, левее показано, как уровни сдвигаются и расширяются по мере сближения атомов.

ДИЭЛЕКТРИКИ, ПОЛУПРОВОДНИКИ, МЕТАЛЛЫ

Мы уже говорили о том, что в изолированном атоме в каждой подоболочке помещается строго определенное число электронов; при сближении атомов спектр электрона существенно модифицируется: из локальных орбит изолированных атомов образуются зоны, единые для всего кристалла, но при этом общее число электронов, которые могут разместиться в данных подоболочках атомов, образовавших кристалл, остается неизменным. Если для изолированного атома это число составляло g (для s -подоболочки $g = 1$, для p -подоболочки $g = 3$ и т. д.) и число атомов в кристалле N , то соответствующая зона состоит из $2Ng$ состояний, расположенных попарно очень близко одно под другим, причем каждому состоянию соответствует другое, в котором электрон обладает той же энергией, но движется в противоположном направлении. Таким образом, число электронов, которые могут разместиться в данной зоне, равно общему числу мест на уровнях изолированных атомов, из которых она образовалась.

Как мы уже упоминали, внутренние оболочки в изолированных атомах целиком заполнены; так как число мест в зоне кристалла остается тем же, эти же условия должны сохраниться в соответствующих зонах кристалла.

Отсюда следует важный вывод: электроны внутренних оболочек не могут переносить электрический ток. Действительно, на каждом энергетическом уровне зоны находятся два электрона, движущиеся в противоположных направлениях, значит, суммарный переносимый ими ток равен нулю. С другой стороны, даже под воздействием поля ни один электрон не может изменить состояния своего движения, так как все соседние уровни заняты, а в силу принципа Паули на каждом уровне могут поместиться только два электрона.

Иначе может обстоять дело в самой верхней зоне, образовавшейся из уровней, на которых располагались валентные электроны; электропроводность кристаллов в основном и определяется степенью заполнения валентной зоны и ее расстоянием до следующей пустой зоны. Рассмотрим

случаи, которые встречаются в действительности и определяют разделение твердых тел на диэлектрики, полупроводники и металлы.

Валентная зона заполнена целиком, расстояние до следующей зоны велико — диэлектрики. В этом случае (рис. 1.2) валентная зона ничем не отличается от расположенных ниже; не выходя за ее пределы, электроны

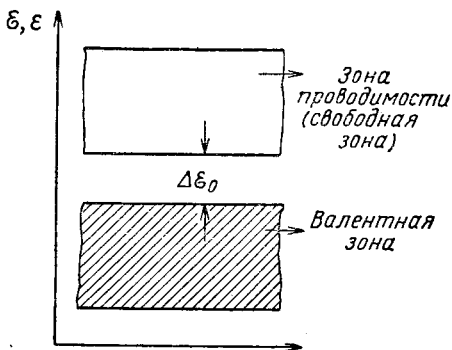


Рис. 1.2. Схема заполнения энергетических зон в диэлектрике и полупроводнике.

не могут участвовать в электрическом токе. Формулировка «расстояние до следующей зоны велико» также требует некоторого уточнения.

Характер теплового движения атомов в твердом теле и в газе существенно различается: в газе атомы хаотически движутся в пределах всего объема, в твердом теле — колеблются около равновесных положений, так как в этом случае атомы связаны друг с другом силами сцепления, колебания одного атома передаются другому и вдоль всего кристалла распространяются в самых разнообразных направлениях упругие волны. Если в кристалле существует перепад температур, то эти волны переносят тепло от горячего конца к холодному; таков механизм теплопроводности кристаллической решетки твердого тела (подробнее см. гл. 6).

Если температура всего кристалла одинакова, то одинакова и средняя кинетическая энергия тепловых колебаний атомов, и при достаточно высоких температурах она равна $\frac{3}{2} kT$, что при комнатной температуре составляет

0,04 эв *). Но кинетическая энергия атомов газа только в среднем равна $\frac{3}{2}kT$. Мгновенные же скорости распределяются по закону Максвелла; всегда имеется некоторое число атомов, скорости которых намного больше и намного меньше средних; вероятность того, что атом имеет энергию \mathcal{E}_0 , пропорциональна $e^{-\mathcal{E}_0/kT}$. Это же относится и к тепловым колебаниям твердого тела; в каждый данный момент имеется небольшое число атомов, амплитуда и энергия колебаний которых значительно больше средней.

Атомы при своих колебаниях взаимодействуют не только друг с другом, но и с электронами; колеблющийся атом может передать всю или часть своей энергии электрону. В результате этого энергия электрона увеличится и он перейдет на более высокий энергетический уровень; все это, разумеется, возможно, если уровень, на который должен перейти электрон в результате взаимодействия («столкновения») с атомом, свободен.

Этот акт взаимодействия мы будем называть в дальнейшем тепловым возбуждением электрона, в результате которого электрон может «перескочить» из заполненной валентной зоны в свободную, называемую также зоной проводимости, и уже сможет участвовать в электрическом токе. Появившееся при этом в заполненной зоне пустое место, которое мы в дальнейшем будем называть «дыркой», создает в ней возможность эстафетного (дырочного) механизма проводимости: какой-либо электрон занимает освободившееся место, его место занимает другой и т. д.

Число тепловых возбуждений в секунду (P) пропорционально числу электронов вблизи верхнего края валентной зоны C_v , числу пустых мест вблизи нижнего края свободной зоны C_c и вероятности того, что какой-либо атом приобретает при своих колебаниях энергию $\Delta\mathcal{E}_0$, достаточную для переброса электрона через запрещенную зону (рис. 1.2) в свободную. Согласно сказанному выше эта вероятность пропорциональна экспоненциальному множителю $e^{-\Delta\mathcal{E}_0/kT}$; следовательно, $P = aC_cC_v e^{-\Delta\mathcal{E}_0/kT}$, где a — некоторый коэффициент, зависящий от частоты «столкновений» атомов и электронов **).

*) 1 эв — это кинетическая энергия, которую приобретает электрон, ускоренный разностью потенциалов в 1 в.

**) Из рис. 1.2 видно, что наиболее вероятны забросы электрона с одного из верхних уровней валентной зоны на один из нижних уровней свободной зоны (так как такие забросы требуют мини-

Чем больше ширина запрещенной зоны, тем меньше вероятность этого процесса (а следовательно, и проводимость рассматриваемого кристалла).

Оценка показывает, что при ширине запрещенной зоны $\Delta \mathcal{E}_0 > 2\varepsilon \hbar$ эта вероятность остается исчезающе малой при всех доступных нам температурах и поэтому вещества, в которых выполняется это неравенство, не проводят электрический ток и называются диэлектриками; разумеется, граница $\Delta \mathcal{E}_0 = 2$ условна: и на самом деле между диэлектриками и полупроводниками, о которых речь будет ниже, нет резкой грани.

Валентная зона заполнена частично либо перекрывается со следующей свободной зоной — металлы. Мы уже упоми-

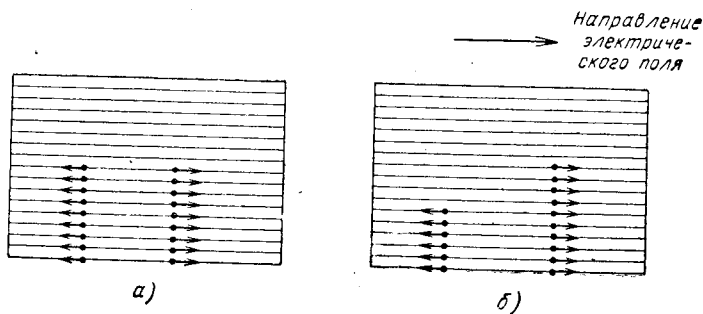


Рис. 1.3. Схема распределения электронов в валентной зоне щелочного металла:

а — в отсутствие электрического поля; б — при электрическом поле.

нали выше, что атомы благородных газов отличаются тем, что в них завершается заполнение очередной оболочки — в гелии первой, неоне второй и т. д. В щелочных металлах, следующих в периодической системе за ними, в первой *s*-подоболочке следующей оболочки имеется один электрон; всего в *s*-подоболочке есть два разрешенных места, и она в данном случае заполнена наполовину. Следовательно, валентная зона соответствующих кристаллов также заполнена наполовину; так как электроны стремятся занять энергетически наиболее выгодные уровни,

мальной затраты энергии). Поэтому C_v не полное число электронов в валентной зоне, а число электронов на ее верхних уровнях и соответственно C_p — число нижних уровней свободной зоны. (Подробнее мы рассмотрим этот вопрос в гл. 4).

то в нижней половине зоны на каждом уровне размещаются два электрона, а верхняя половина зоны оказывается пустой (рис. 1.3, а).

Так обстоит дело в отсутствие электрического поля, и поскольку на каждом уровне имеются два электрона с противоположно направленными скоростями, то суммарный ток через кристалл равен нулю. Если мы прикладываем к кристаллу разность потенциалов, то картина меняется: часть электронов, скорости которых были направ-

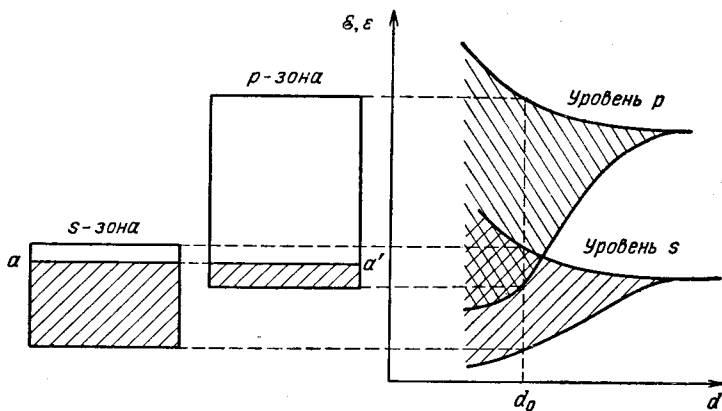


Рис. 1.4. Схема образования перекрывающихся *s*- и *p*-зон в щелочно-земельных металлах.

лены противоположно полю, под его действием изменяют направление своего движения (рис. 1.3, б), переходя на свободные уровни в верхней половине зоны, — в кристалле появляется электрический ток. Чем больше разность потенциалов, тем больше электронов изменяют направление своей скорости — электрический ток растет пропорционально приложенному напряжению. Таков механизм проводимости щелочных металлов.

В щелочно-земельных металлах на *s*-уровне находится по два электрона и поэтому *s*-зона заполнена целиком, но решетка этих металлов построена таким образом, что *s*-зона перекрывается со следующей за ней свободной *p*-зоной (рис. 1.4). Электроны из верхней части *s*-зоны переходят в *p*-зону таким образом, что обе зоны оказываются заполненными до одного и того же энергетического уровня

(a' — на рис. 1.4). Благодаря наличию пустых мест (дырок) в s -зоне и некоторого количества электронов в p -зоне кристалл становится проводником электричества.

Теория и опыт показывают, что во всех металлах и металлических сплавах валентная зона либо заполнена лишь частично, либо перекрывается следующей свободной зоной, поэтому все металлы и сплавы хорошо проводят электрический ток.

Валентная зона заполнена целиком, но расстояние до следующей свободной зоны мало (меньше $2\frac{1}{2}e\phi$) — полупроводники. При абсолютном нуле валентная зона полупроводника заполнена целиком, свободная зона пуста и электропроводность равна нулю. С повышением температуры экспоненциально растет число тепловых забросов электронов, следовательно, растет число электронов в свободной зоне и дырок в заполненной и соответственно электропроводность полупроводника.

Выше мы говорили, что число тепловых забросов в секунду, которое мы в дальнейшем обозначим g_0 , растет экспоненциально с температурой:

$$g_0 = \alpha e^{-\frac{\Delta\mathcal{E}_0}{kT}}, \quad (1.7)$$

где $\alpha = aC_c C_v$; с другой стороны, если уже имеется некоторое число электронов в свободной зоне и дырок в заполненной, то одновременно идет обратный процесс — рекомбинация электронов и дырок: часть электронов падает на пустые места и сразу же исчезают один свободный электрон и одна дырка. Число рекомбинаций в секунду пропорционально вероятности «встречи», т. е. произведению числа электронов n и числа дырок p :

$$N_{\text{рек}} = \gamma np = \gamma n^2, \quad (1.8)$$

так как в рассматриваемом случае $n = p$.

Если кристалл находится при данной температуре достаточно долго, то должно установиться равновесие:

$$\alpha e^{-\frac{\Delta\mathcal{E}_0}{kT}} = \gamma n^2. \quad (1.9)$$

Отсюда

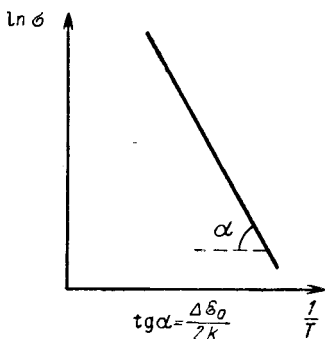
$$n = p = \sqrt{\frac{\alpha}{\gamma}} e^{-\frac{\Delta\mathcal{E}_0}{2kT}}. \quad (1.10)$$

Температурная зависимость электропроводности любого материала определяется температурными зависимостями концентрации носителей тока и их подвижности; подвижность электронов в полупроводниках, так же как и в металлах, зависит от температуры обычно по степенному закону:

$$u \sim T^{-a}, \quad (1.11)$$

где для металлов $0 \leq a \leq +1$ и для полупроводников $-3/2 \leq a \leq 3$. Но в металле концентрация свободных электронов неизменна, и поэтому температурная зависимость электропроводности целиком определяется подвиж-

Рис. 1.5. Температурная зависимость электропроводности собственного полупроводника (в полупологарифмических координатах).



ностью. В полупроводниках же n очень сильно зависит от температуры и по сравнению с этой зависимостью температурная зависимость подвижности играет слабую роль *).

Поэтому можно считать, что электропроводность полупроводников в первом приближении растет с температурой примерно по тому же закону, что и концентрация электронов и дырок:

$$\sigma \approx A e^{-\frac{\Delta \mathcal{E}_0}{2kT}}. \quad (1.12)$$

Итак, с феноменологической точки зрения полупроводники отличаются от металлов тем, что в металлах с повышением температуры электропроводность относительно медленно падает, а в полупроводниках — очень быстро растет. Температурная зависимость электропроводности полупро-

*) За исключением тех случаев, когда энергия активации $\Delta \mathcal{E}_0$ мала.

водника изображается обычно на графиках в так называемых полулогарифмических координатах; если прологарифмировать выражение (1.12), то оно примет вид

$$\ln \sigma = \ln A - \frac{\Delta \mathcal{E}_0}{2k} \frac{1}{T}. \quad (1.13)$$

Следовательно, если на графике по оси ординат откладывать $\ln \sigma$, а по оси абсцисс — $1/T$, то получим прямую с наклоном $\Delta \mathcal{E}_0/2k$ (рис. 1.5). Таким образом, зная наклон этой прямой, можно получить важнейшую характеристику полупроводника — ширину запрещенной зоны.

ПРИМЕСНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Полупроводники, которые мы рассмотрели в предыдущем разделе этого параграфа, называются собственными полупроводниками, а их проводимость — собственной проводимостью. Название это происходит оттого, что механизм появления электронов и дырок, рассмотренный выше, определяется характером собственного энергетического спектра кристалла и ничем не связан с содержанием примесей.

Наряду с этим имеется широкий класс веществ, в которых концентрация носителей определяется примесями; эти вещества называются примесными полупроводниками.

Рассмотрим механизм образования свободных электронов и дырок в этом случае. Если в решетку кристалла входит атом другого вещества, то часть энергетических уровней этого атома попадает в запрещенный промежуток между свободной и заполненной зоной. При этом надо различать два важных случая.

1. Энергетический уровень, занятый валентным электроном, оказался размещенным недалеко (на расстоянии $\Delta \mathcal{E}_1$) от нижнего края зоны проводимости (рис. 1.6). Электрон, находясь на этом уровне, не может участвовать в проводимости, но энергия теплового возбуждения, необходимая для перевода этого электрона в свободную зону, относительно мала; поэтому такие переходы будут играть основную роль при низких температурах, при которых вероятность теплового возбуждения из заполненной зоны, а следовательно, и собственная проводимость ничтожно малы. Можно показать*), что число электронов, попавших

*) Мы не приводим этот вывод, так как он в точности повторяет сделанный выше для собственной проводимости.

в зону проводимости с примесных уровней, выражается формулой

$$n_1 = \alpha_1 e^{-\frac{\Delta \mathcal{E}_1}{2kT}}, \quad (1.14)$$

где α_1 — коэффициент, пропорциональный корню из концентрации примесных атомов N_1 и C_c :

$$\alpha_1 \sim \sqrt{N_1 C_c}. \quad (1.14a)$$

Таким образом, при низких температурах в проводимости такого кристалла доминирующую роль играют электроны, перешедшие в зону проводимости с примесных

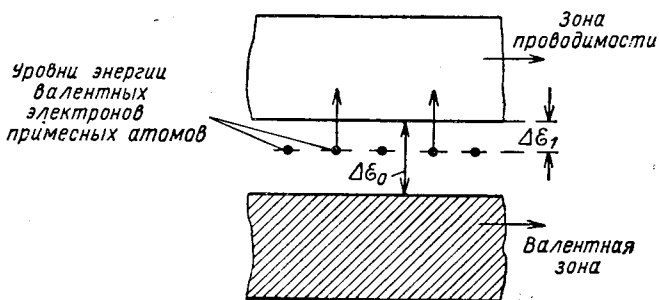


Рис. 1.6. Энергетический спектр примесного электронного полупроводника.

уровней (число дырок и электронов собственной проводимости будет во много раз меньше). Такой механизм проводимости называется *примесным*, а полупроводник в этом случае — *примесным электронным* полупроводником (в отличие от примесных дырочных полупроводников, о которых речь будет ниже). Атомы, отдающие электроны в зону проводимости, называются *донорами*, а соответствующие энергетические уровни — *донорными* уровнями.

Если прологарифмировать выражение (1.14), то оно примет вид

$$\ln n_1 = \ln \alpha_1 - \frac{\Delta \mathcal{E}_1}{2k} \frac{1}{T}, \quad (1.15)$$

соответствующий график, следовательно, имеет вид прямой с наклоном $\Delta \mathcal{E}_1 / 2k$.

Однако формула (1.15) справедлива лишь до тех пор, пока число электронов в зоне проводимости много меньше, чем общее число электронов на донорных уровнях. При достаточно высокой температуре все электроны с донорных уровней перейдут в зону проводимости и, следовательно, концентрация свободных электронов будет постоянна вплоть до тех температур, при которых начнет проявляться собственная проводимость. Таким образом, температур-

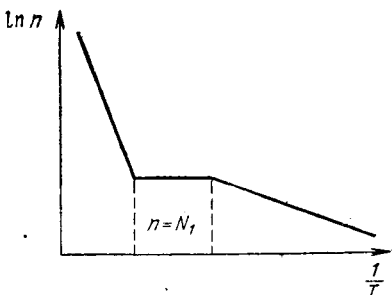


Рис. 1.7. Температурная зависимость концентрации электронов в примесном полупроводнике.

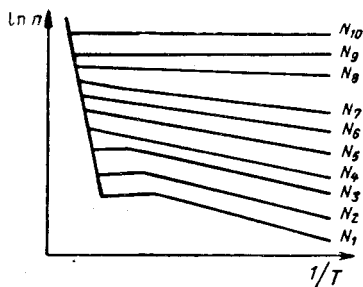


Рис. 1.8. Температурная зависимость концентрации носителей для ряда образцов с различным содержанием примесей.

ная зависимость концентрации свободных электронов в широком интервале температур будет иметь вид, представленный на рис. 1.7; при высоких температурах примесный полупроводник становится собственным.

На рис. 1.8 дана температурная зависимость концентрации носителей для ряда образцов с различным содержанием примесей ($N_1 < N_2 < N_3 \dots$).

Как видно из рисунка, при некоторой концентрации примесей (кривая N_4) горизонтальный участок кривой исчезает; это значит, что возбуждение электронов в заполненной зоне началось раньше, чем исчерпались электроны на примесных уровнях. При дальнейшем повышении содержания примесей наклон прямой на участке примесной проводимости начинает уменьшаться — энергия активации примесных электронов начинает падать и, наконец, начиная с некоторой концентрации (N_8), обращается в нуль; концентрация свободных электронов остается

постоянной начиная от самых низких температур и до температур, при которых начинается собственная проводимость. Такие вещества называются полуметаллами, при низких температурах они ведут себя как металлы (так как $n = \text{const}$, то электропроводность падает с ростом температуры за счет уменьшения подвижности), при высоких — как полупроводники.

Содержание примесей, при котором примесный полупроводник превращается в полуметалл, для различных материалов различно, но в большинстве случаев колеблется в пределах от 0,001% до 0,01%, что соответствует концентрации электронов 10^{17} — 10^{18} в 1 см^3 .

2. Уровень, занятый валентным электроном примесного атома, расположен ниже верхнего края заполненной зоны; следующий за ним свободный уровень расположен немного выше верхнего края заполненной зоны. Валентные электроны примесных атомов, попав в общую массу валентных

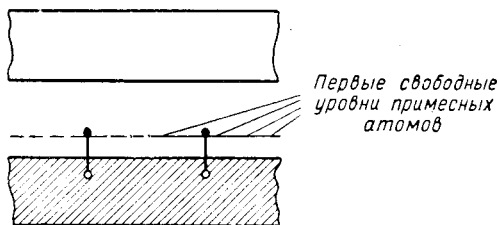


Рис. 1.9. Энергетический спектр примесного дырочного полупроводника.

электронов кристалла, не будут сколько-нибудь заметно влиять на электропроводность. В этом случае оказывается весьма существенной роль первых свободных уровней примесных атомов (рис. 1.9). При температуре, отличной от абсолютного нуля, часть электронов из заполненной зоны будет забрасываться на свободные уровни примесных атомов, в заполненной зоне появятся пустые места — дырки — и станет возможной дырочная проводимость.

В электрическом поле электроны движутся от минуса к плюсу, следовательно, дырки движутся в обратном направлении, т. е. ведут себя как положительные заряды. Таким образом, сложное эстафетное движение электронов мы можем рассматривать как перемещение фиктивной

положительно заряженной частицы — дырки. В соответствии со сказанным выше, такой механизм проводимости называется *дырочным*, а этот тип полупроводников — *примесными дырочными* полупроводниками. Энергетические уровни, на которые забрасываются электроны из заполненной зоны, называются *акцепторными*; атомы, которым принадлежат эти уровни, — *акцепторами*. Температурная зависимость концентрации дырок дырочного полупроводника имеет тот же вид, что и электронного (рис. 1.7 и 1.8). При низких температурах экспоненциально растет концентрация дырок, и затем, когда все акцепторные уровни уже забиты, она делается постоянной вплоть до той температуры, при которой начинает проявляться собственная проводимость. Точно так же при определенном содержании примесей дырочный полупроводник превращается в дырочный полуметалл.

ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА

В предыдущих параграфах мы часто использовали термин «свободные электроны», имея в виду при этом электроны, которые могут перемещаться под действием электрического поля, т. е. принимать участие в электрическом токе. Не следует, однако, понимать этот термин буквально. Свободной мы с полным правом можем называть частицу, которая настолько удалена от других тел, что не испытывает практически никакого воздействия и находится, в согласии с первым законом Ньютона, в состоянии покоя или прямолинейного и равномерного движения. Если же частица движется в поле других частиц и испытывает их притяжение, то свободной мы ее называем в том случае, если ее кинетическая энергия больше энергии связи с частицами и поэтому она движется по незамкнутой траектории, т. е. с течением времени удалится на сколько угодно большое расстояние от частиц, в поле которых она находится.

Второй случай есть и в известном смысле обобщение первого: «когда-то давно» частица была достаточно удалена от других тел и двигалась почти прямолинейно и равномерно. При своем перемещении она приблизилась к другим телам, попала в сильные поля, траектория ее искривилась и скорость стала меняться от точки к точке. Но это лишь «эпизод» в движении частицы, пройдет некоторое время и она опять выйдет из сферы действия сильных

полей и будет двигаться прямолинейно и равномерно с той же скоростью, но в другом направлении.

Совершенно в иных условиях находится электрон проводимости в кристалле. Электрон, по сути дела, при своем движении все время связан с каким-либо атомом (причем энергия связи больше его кинетической энергии) и лишь благодаря тому, что решетка построена симметрично и из одинаковых атомов и энергия электрона не зависит от того, с каким именно атомом он связан, электрон и получает возможность перемещаться от одного атома к другому. При этом энергия связи периодически меняется: при приближении к положительно заряженному ядру она очень сильно возрастает, при удалении — убывает; поэтому периодически меняется и скорость движения. Лишь средняя скорость остается постоянной. Это следует из закона сохранения энергии: полная энергия электрона остается постоянной, так как нет внешних сил, которые бы совершали работу. В аналогичных точках кристалла потенциальная энергия электрона одинакова, следовательно, должна быть одинаковой и кинетическая энергия. Поэтому если не обращать внимания на периодические колебания скорости, а говорить о средней, то можно считать, что электрон в кристалле в отсутствие внешнего поля движется прямолинейно и равномерно, в известном смысле, как свободная частица в отсутствие внешних сил.

Когда к кристаллу прикладывается разность потенциалов, то характер движения электрона должен измениться; если бы он был «по-настоящему свободным», то вопрос бы решался просто согласно закону сохранения энергии: работа силы F на пути S должна равняться изменению кинетической энергии:

$$FS = \frac{m_0 v_2^2}{2} - \frac{m_0 v_1^2}{2} \quad (1.16)$$

или

$$F \frac{v_1 + v_2}{2} \tau = \frac{m_0 (v_2 + v_1)(v_2 - v_1)}{2}, \quad (1.17)$$

где τ — время, за которое электрон пройдет путь S ; отсюда, сократив левую и правую части на $(v_1 + v_2)/2$ и поделив на τ , сразу же получаем второй закон Ньютона:

$$F = m_0 a \quad (1.18)$$

или

$$a = \frac{F}{m_0} . \quad (1.19)$$

Разумеется, закон сохранения энергии соблюдается и для электронов в кристалле, но дело осложняется тем, что в данном случае при изменении траектории движения электрона под действием внешнего поля меняется одновременно его потенциальная и кинетическая энергия и только одна часть работы сил поля переходит в кинетическую энергию, а другая — в потенциальную.

При этом движение электрона может изменяться под действием поля таким образом, что потенциальная энергия его уменьшится, а, следовательно, увеличение его кинетической энергии будет больше работы сил поля (в кинетическую энергию перейдет также часть потенциальной); в этом случае электрон будет вести себя как очень легкая частица, т. е. частица с массой, меньшей массы свободного электрона. Может случиться, что почти вся работа пойдет на увеличение потенциальной энергии, скорость электрона увеличится так незначительно, как будто его масса очень велика. Может быть и так, что увеличение потенциальной энергии будет больше работы внешних сил, т. е. в потенциальную энергию перейдет и часть кинетической — скорость электрона уменьшится и он будет вести себя как частица с отрицательной массой.

Ускорение электрона, вообще говоря, может быть не пропорционально силе поля, а связано с ним более сложной функциональной зависимостью.

Все эти возможности действительно реализуются в различных кристаллах для электронов, находящихся на различных уровнях в зоне проводимости и валентной зоне; из этого можно заключить, насколько сложен характер движения электрона в кристалле. Однако существуют и здесь некоторые общие закономерности, которые позволяют упростить анализ механизма электропроводности.

Для электронов, находящихся вблизи нижнего края зоны проводимости, ускорение (на длине свободного пробега) пропорционально приложенной силе

$$F = ma$$

или

$$a = \frac{F}{m} . \quad (1.20)$$

где m — некоторый положительный коэффициент пропорциональности, различный для различных кристаллов.

В силу формальной аналогии между выражением (1.20) и законом Ньютона (1.19) m называют эффективной массой электрона в кристалле.

Из всего сказанного следует, что эффективная масса может быть и меньше и больше массы свободного электрона, что действительно имеет место в различных кристаллах. Из сказанного выше следует также, что эффективная масса может зависеть от направления движения электрона, что также наблюдается в большинстве полупроводниковых кристаллов. В этих случаях зависимость энергии электрона от его импульса*) изображается не сферой $\varepsilon = p^2/2m$, как для свободного электрона, а эллипсоидом

$$\varepsilon = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + \frac{p_3^2}{2m_3}. \quad (1.21)$$

Во многих случаях зонная структура носит еще более сложный характер. Так, в зоне проводимости германия имеется четыре одинаковых эллипсоида вращения, в зоне проводимости кремния — три. В ряде кристаллов валентные и свободные электроны размещаются в нескольких зонах, имеющих различные параметры (т. е. абсолютные значения и анизотропию эффективных масс).

В последние годы было проведено весьма большое число работ, и теоретических и экспериментальных, посвященных исследованию энергетического спектра электронов в полупроводниках. Эти исследования показали, что при определенных условиях, даже вблизи нижнего края зоны, масса не остается постоянной, а растет с ростом энергии электрона. Эффективная масса зависит от температуры, от давления, может зависеть от характера и числа примесей и от концентрации электронов.

Впоследствии мы покажем (см. гл. 3), что скорость электронов обращается в нуль у верхнего края зоны. Электроны, находящиеся вблизи верхнего края зоны, двигаясь в направлении поля, увеличивают свою энергию, т. е. поднимаются на энергетической диаграмме вверх и таким образом приближаются к «потолку» зоны. Но это значит в свете сказанного выше, что скорость их при этом

*) Точнее, «квазиимпульса», см. гл. 3.

уменьшается; двигаясь в направлении приложенной силы, они не ускоряются, а замедляются, т. е. ведут себя как частицы с отрицательной массой. Пустые места (дырки), напротив, ведут себя здесь как нормальные положительно заряженные частицы с положительной массой. Для дырок вблизи верхнего края зоны точно так же, как для электронов, вблизи нижнего края зоны ускорение пропорционально приложенной силе

$$a = \frac{F}{m_p}, \quad (1.22)$$

где m_p — коэффициент, называемый эффективной массой дырок.

Все сказанное выше об эффективной массе электронов относится и к эффективной массе дырок; поэтому мы не будем здесь повторяться.

Для электронов, находящихся в середине зоны, обычно не существует простой пропорциональности между силой и ускорением. Мы не будем на этом случае останавливаться подробнее, так как он наиболее сложен и сравнительно редко встречается в полупроводниках.

Уже упоминалось, что общее число электронных состояний в любой зоне $2Ng$ равно сумме числа состояний на атомарных уровнях, из которых она образовалась. Однако ширина валентных и свободных зон в разных кристаллах колеблется в очень широких пределах — от долей электрон-вольта до нескольких электрон-вольт.

Чем шире зона, тем меньше число электронных состояний dG , приходящихся на определенный интервал энергии $d\varepsilon$. Величину $g(\varepsilon) = dG/d\varepsilon$ называют плотностью электронных состояний. Теория показывает, что вблизи края зоны $g(\varepsilon)$ определяется эффективной массой m и выражается через нее следующим образом:

$$g(\varepsilon) = 4\pi (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}}, \quad (1.23)$$

где m — соответственно эффективная масса электрона или дырки.

ЭЛЕКТРОНЫ В ТЕПЛОМ РАВНОВЕСИИ

При своем движении в зоне проводимости полупроводника электроны все время испытывают соударения с ато-

мами, совершающими тепловые колебания, и обмениваются с ними кинетической энергией. Именно поэтому кинетическая энергия этих электронов в среднем, так же как кинетическая энергия атомов, равна $\frac{3}{2}kT$ (при комнатной температуре приблизительно равна 0,04 эв).

Таким образом, энергия теплового движения электронов так же, как энергия частиц обычного газа, растет пропорционально температуре, скорость — пропорционально квадратному корню из температуры. Совершенно по-иному ведут себя валентные электроны в металле. Вернемся опять к примеру щелочных металлов. Как уже упоминалось, в этом случае валентная зона кристалла оказывается наполовину заполненной. Ширина валентной зоны составляет несколько электрон-вольт, и, таким образом, все энергетические уровни в ней до уровня с энергией по крайней мере в 1 эв заполнены уже при абсолютном нуле. Поэтому тепловые колебания атомов не могут оказать значительного влияния на распределение электронов по энергиям.

Действительно, электроны, находящиеся не на самых верхних уровнях, а в нижней половине зоны, не могут изменить своей энергии под действием столкновений с атомами, так как при этом они должны перейти на другой уровень, а все соседние уровни заняты. Электроны же, находящиеся на верхних уровнях, имеют энергию порядка 1 эв, в то время как средняя энергия тепловых колебаний атомов составляет при комнатной температуре всего лишь 0,04 эв, при температуре 1000° К (700° К) — 0,1 эв, т. е. во много раз меньше. Поэтому при столкновении с атомом электрон не может увеличить свою энергию; с другой стороны, он не может также и передать свою энергию атому, так как при этом он должен был бы перейти в энергетически более низкое состояние, а все нижние энергетические уровни заняты.

Впрочем, все сказанное относится лишь к столкновениям электронов с атомами со средней энергией. Наряду с этим всегда имеется некоторое число атомов, энергия которых значительно больше средней; под действием столкновений с такими атомами электроны могут переходить в верхнюю половину зоны. Так как число таких атомов очень мало, вероятность этих переходов тоже очень мала, но все же благодаря им при температуре, отличной от абсолютного нуля, всегда имеется некоторое число

электронов в верхней половине валентной зоны и некоторое число пустых мест в нижней.

Итак, в силу того что в щелочных металлах половина валентной зоны заполнена электронами, средняя энергия электронов уже при абсолютном нуле значительно выше, чем энергия тепловых колебаний атомов при любых температурах вплоть до точки плавления металла; поэтому энергия электронов не может значительно изменяться под действием соударений с атомами. Это относится и к щелочно-земельным металлам, так как в них s -зона заполнена целиком и они проводят электрический ток лишь благодаря тому, что верхний край s -зоны перекрывается нижним краем следующей, пустой p -зоны.

Такое состояние свободных электронов, когда их энергия почти не зависит от температуры, называется *вырожденным*. В полупроводниках энергия электронов растет пропорционально температуре; такое состояние электронного газа называется *невырожденным*.

Из сказанного выше ясно, что степень вырождения зависит от числа электронов в зоне проводимости. В полупроводниках это число обычно мало, и все электроны могли бы разместиться на самых низких уровнях в виде тонкого и плотного слоя «электронной жидкости». Но под действием теплового движения электроны «испаряются», т. е. забрасываются на более высокие уровни, расположенные в энергетическом интервале порядка kT , и так как число уровней в этом интервале во много раз больше, чем число электронов, то «электронная жидкость» превращается в разреженный газ. В металлах же зона заполнена до половины плотной «электронной жидкостью», над которой при температуре, отличной от нуля, имеется тонкий слой «электронного пара». Для того чтобы вся эта «жидкость» превратилась в пар (или газ), нужна очень высокая температура (в зависимости от ширины зоны — от 5 000 до 10 000°), и фактически сам металл испарится раньше, чем это должно было бы произойти.

В 1 см^3 металла содержится приблизительно 10^{22} свободных электронов; в полупроводниках концентрация свободных электронов колеблется обычно в зависимости от чистоты, ширины запрещенной зоны и температуры в пределах от 10^{12} до 10^{17} см^{-3} . Наконец, в полуметаллах и в очень «грязных» полупроводниках мы имеем дело с промежуточным случаем: в них число свободных электронов

в 1 см^3 меняется в зависимости от содержания примесей от 10^{18} до 10^{21} . Предположим для определенности, что оно порядка 10^{19} . Такое число электронов при плотной упаковке и эффективной массе $m = m_0$ заняло бы все уровни в зоне приблизительно вплоть до энергий $0,03 \text{ эв}$. Как мы уже упоминали, при комнатной температуре энергия тепловых колебаний атомов составляет примерно столько же. Поэтому в данном случае при температурах значительно ниже комнатной электронный газ будет находиться в вырожденном состоянии, при температурах значительно выше комнатной — в невырожденном. В интервале температур приблизительно от 100 до 400° К электроны будут находиться в состоянии частичного вырождения, т. е. постепенно переходить из вырожденного состояния в невырожденное. В соответствии с этим энергия электронов при низких температурах будет очень слабо зависеть от температуры, в промежуточной области зависимость постепенно усилится и, наконец, при дальнейшем нагревании средняя энергия электронов начнет расти пропорционально температуре.

Все сказанное выше о полуметаллах с концентрацией электронов 10^{19} см^{-3} будет относиться ко всем полуметаллам (в том числе и дырочным) с той лишь разницей, что в зависимости от концентрации электронов или дырок переходная область будет сдвигаться соответственно в сторону либо более высоких, либо более низких температур.

Примесный полупроводник с большой концентрацией примесей и малой энергией активации также может при низких температурах находиться в вырожденном состоянии.

Качественно это можно объяснить следующим образом (на примере электронного примесного полупроводника). При температуре, близкой к абсолютному нулю, число электронов в зоне проводимости ничтожно и поэтому они находятся в невырожденном состоянии.

При увеличении температуры начинают конкурировать два процесса: заброс электронов в зону проводимости и «расселение» их по зоне в силу растущего теплового движения этих электронов. Если первый процесс будет преобладать, то в некотором интервале температур электроны в зоне могут «забыть» все нижние уровни и наступит вырождение. При дальнейшем увеличении температуры вырождение всегда снимается.

Более того, вырожденное состояние может иметь место и в собственном полупроводнике, если плотность состояний в валентной зоне во много раз больше, чем в свободной, и ширина запрещенной зоны невелика.

При этих условиях относительно небольшое число электронов, перешедших из валентной зоны в свободную, может заполнить последнюю до высокого уровня и, таким образом, создать вырождение. Это действительно имеет место в антимониде индия.

ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕРМИ

Выше мы упоминали, что в щелочных металлах при абсолютном нуле все состояния, расположенные ниже середины зоны, заняты, а все состояния, расположенные выше середины зоны, свободны. При температуре, отличной от нуля, под влиянием столкновения с колеблющимися атомами часть электронов испаряется в верхнюю половину зоны, а в нижней половине появляются пустые места — дырки.

Нечто подобное происходит и в собственном полупроводнике: при абсолютном нуле вся валентная зона заполнена, а зона проводимости пуста; при температуре, отличной от нуля, часть электронов «испаряется» из валентной зоны в зону проводимости; отличие от металла заключается в том, что валентная зона и зона проводимости разделены запрещенным промежутком, а верхняя и нижняя половины зоны металла непосредственно примыкают друг к другу.

В примесном электронном полупроводнике в зону проводимости переходят электроны с донорных уровней, а на них появляются неподвижные дырки. В дырочном полупроводнике электроны забрасываются на акцепторные уровни из валентной зоны и «застревают» там, а в зоне появляются подвижные дырки.

Для анализа подавляющего большинства явлений недостаточно только этих качественных представлений и даже знания того, сколько электронов при данной температуре находится в зоне проводимости полупроводника (или в верхней половине валентной зоны металла), а необходимо знать, как эти электроны распределены по энергиям. Для этого вводится так называемая функция распределения $f_0(\epsilon)$ (названная функцией распределения Ферми),

характеризующая вероятность того, что состояние с данной энергией ϵ занято:

$$f_0(\epsilon) = \frac{n(\epsilon)}{g(\epsilon)}. \quad (1.24)$$

Как показывает теория, $f_0(\epsilon)$ является универсальной функцией; плотность состояний также может быть более или менее точно вычислена для полупроводников и металлов; таким образом, распределение электронов по энергиям $n(\epsilon)$ может быть получено из (1.23) и (1.24):

$$n(\epsilon) = g(\epsilon) f_0(\epsilon). \quad (1.25)$$

Вычисление плотности состояний и вывод функции распределения отложим до гл. 4, здесь же приведем выражение для $f_0(\epsilon)$ без вывода:

$$f_0(\epsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} + 1}, \quad (1.26)$$

где μ — величина, зависящая от энергетического спектра электронов в данном материале, числа электронов в нем и температуры.

Вычисление μ мы также отложим до гл. 4; пока же ограничимся качественным рассмотрением вопроса.

Как видно из (1.26), μ имеет размерность энергии, поэтому на энергетической диаграмме μ характеризует определенный уровень, который называют уровнем химического потенциала или уровнем Ферми.

Исследуем графически, как зависит функция распределения от энергии и температуры. Для этого будем откладывать, как это мы всегда делаем, по оси ординат энергию ϵ , а по оси абсцисс — $f_0(\epsilon)$ (рис. 1.10). Нуль отсчета энергии, как всегда, произволен; уровень μ на рис. 1.10 обозначен горизонтальной штрих-пунктирной линией.

Рассмотрим сначала вид $f_0(\epsilon)$ при абсолютном нуле. При $T \rightarrow 0$ и при $\epsilon > \mu$ значение $(\epsilon - \mu)/kT \rightarrow \infty$ и величина $f_0(\epsilon) \rightarrow 0$; при $\epsilon < \mu$ $(\epsilon - \mu)/kT \rightarrow -\infty$ и $f_0(\epsilon) \rightarrow 1$; при $\epsilon = \mu$ $f_0(\epsilon)$ скачком переходит от значения $f_0(\epsilon) = 1$ к значению $f_0(\epsilon) = 0$ и, следовательно, изображается ломаной кривой, представленной на рис. 1.10, а. Таким образом, все состояния ниже уровня Ферми заполнены, а выше него пусты. В соответствии с изложенным это означает, что при абсолютном нуле уровень Ферми

проходит в щелочном металле как раз посредине валентной зоны.

При температуре, отличной от абсолютного нуля, согласно (1.26) будет по-прежнему $f_0(\epsilon) = 0$ при $(\epsilon - \mu)/kT \gg 0$ и $f_0(\epsilon) = 1$ при $(\epsilon - \mu)/kT \ll 0$, но для значений энергий, близких к μ , положение существенно изменяется (рис. 1.10, б). Теперь при $\epsilon = \mu$ значение $f_0(\epsilon) = 1/2$, при $\epsilon < \mu$ $1/2 < f_0(\epsilon) < 1$ и при $\epsilon > \mu$

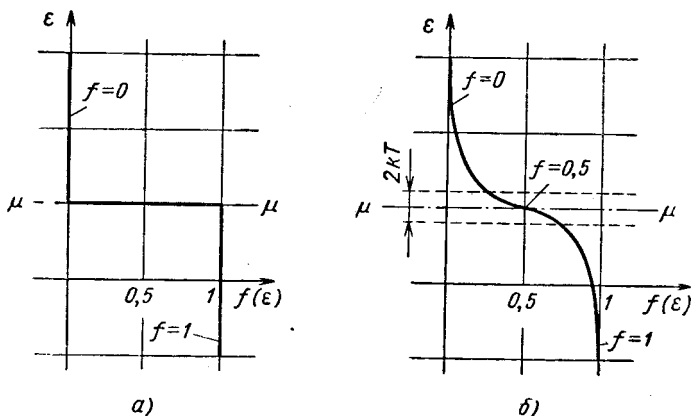


Рис. 1.10. Функция распределения Ферми при двух различных температурах: а) $T = 0^\circ \text{K}$; б) $T > 0^\circ \text{K}$.

имеет место неравенство $0 < f_0(\epsilon) < 1/2$; функция распределения теперь уже плавно переходит от значения $f_0(\epsilon) = 1$ к значению $f_0(\epsilon) = 0$, причем интервал энергий, в котором происходит этот постепенный переход, порядка $4kT$ (рис. 1.10, б). Чем выше температура, тем больше «расплывается» функция распределения Ферми. Качественно это означает, что часть электронов забрасывается из нижней половины зоны в верхнюю. Так как все это происходит в интервале энергий порядка $4kT$, что при комнатной температуре составляет всегда лишь 0,1 эв, то в среднем энергия всех свободных электронов в металле почти не изменится; как мы упоминали, такое состояние электронов, в котором их энергия почти не зависит от температуры, называется вырожденным.

Рассмотрим теперь, как обстоит дело в полупроводниках. Общее число состояний в свободной зоне полупровод-

ника равно $2Ng$, где N — число атомов и g — кратность уровня, из которого образовалась зона. Число атомов в 1 см^3 твердого тела $N \approx 10^{22}$, следовательно, такого же порядка будет и число состояний. Число же свободных электронов в полупроводниках колеблется обычно в пределах 10^{12} — 10^{18} см^{-3} . Это значит, что доля занятых состояний ничтожно мала или, иными словами, $f_0(\epsilon) \ll 1$ для всех состояний, включая самые нижние, примыкающие ко дну зоны *).

Но если $f_0 \ll 1$, то это значит, что $e^{(\epsilon - \mu)/kT} \gg 1$ или $(\epsilon - \mu)/kT \gg 1$, т. е. уровень химического потенциала должен проходить ниже дна зоны. В этом случае для всех состояний в зоне проводимости мы можем пренебречь единицей в выражении для $f_0(\epsilon)$ (1.26) и, следовательно,

$$f_0(\epsilon) = e^{\frac{\mu - \epsilon}{kT}}. \quad (1.27)$$

Приближенное выражение (1.27) называется распределением Максвелла — Больцмана. Состояние электронного газа, в котором $f_0(\epsilon) \ll 1$ и которое описывается поэтому приближенной формулой (1.27), называется невырожденным. Мы увидим ниже, что в этом случае энергия в отличие от вырожденного состояния растет пропорционально температуре. Анализ положения и температурной зависимости уровня Ферми (гл. 4) позволяет сделать следующие выводы.

1. В области собственной проводимости уровень химического потенциала обычно (если эффективные массы электронов и дырок примерно одинаковы) проходит посредине зоны.

2. В примесном (некомпенсированном) электронном полупроводнике при температуре абсолютного нуля уровень химического потенциала проходит посредине между дном зоны проводимости и примесными уровнями, а затем начинает подниматься. При этом конкурируют два процесса: заброс электронов в зону проводимости и расселение (или «испарение» со дна зоны) заброшенных электронов. **).

*) Это условие не выполняется в вырожденных полупроводниках и полуметаллах.

**) Если энергия активации примесных уровней мала, а число их велико, то уровень химического потенциала при этом может пересечь дно зоны, и неравенство $f_0(\epsilon) \ll 1$ нарушится. В некотором интервале температур полупроводник будет частично вырожден.

До тех пор пока первый процесс преобладает, плотность электронного газа в зоне проводимости растет и уровень Ферми поднимается. Когда начинает преобладать второй процесс, уровень Ферми начинает опускаться; когда половина примесных электронов перешла в зону, уровень Ферми совпадает с примесными уровнями, затем пересекает их и приближается к середине зоны — начинается область собственной проводимости.

3. Аналогично все происходит в дырочном (нескомпенсированном) полупроводнике. При абсолютном нуле уровень Ферми проходит посередине между верхним краем валентной зоны и акцепторными уровнями, затем сначала опускается и приближается ко дну валентной зоны, потом начинает подниматься, пересекает акцепторные уровни и приближается к середине запрещенной зоны.

В некоторых случаях мы еще более упростим вопрос и будем считать, что уровень химического потенциала во всей области примесной проводимости проходит посередине между примесными уровнями и краем соответствующей зоны.

1.3. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

ФОРМУЛЫ ДЛЯ ПОДВИЖНОСТИ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

В отсутствие поля скорости свободных электронов имеют всевозможные направления. Под действием электрического поля E электроны получают ускорение $a = -eE/m_n$ и направленную по полю добавку к скорости $\Delta v = a\tau_n$, где τ_n — время, в течение которого действует ускорение a . Если бы τ_n не было ничем ограничено, то и скорость электрона в направлении поля неограниченно возрастала бы. В действительности, однако, это не так. Теория показывает, что в строго периодическом поле, т. е. в идеальной кристаллической решетке с покоящимися атомами, электроны действительно двигались бы ускоренно на протяжении очень больших промежутков времени. Но идеальных кристаллов не существует. В реальных же кристаллах всегда существуют нарушения периодического потенциала, обусловленные, во-первых, тепловыми колебаниями атомов и, во-вторых, всевозможными дефектами решетки: