

В полулогарифмическом масштабе

$$\ln n = f\left(\frac{1}{T}\right), \quad (4.55)$$

$$\ln n = \ln A - \frac{\Delta \mathcal{E}_0}{2kT}, \quad (4.56)$$

где  $A$  приблизительно постоянно, таким образом, (4.56) изобразится прямой с наклоном  $\Delta \mathcal{E}_0/2k$ .

#### 4.4. ЭНЕРГИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В ЗОНЕ ПРОВОДИМОСТИ, ВЫРОЖДЕНИЕ

Остановимся коротко на термине «вырождение», который в теоретической физике имеет свой особый смысл.

Вырожденными в квантовой механике называются системы, энергия которых не зависит от какого-либо параметра. Если при каких-либо изменениях в условиях существования системы ее энергия начинает зависеть от этого параметра, то мы говорим, что «вырождение снимается».

##### ВЫРОЖДЕНИЕ В АТОМЕ

В водородном атоме, т. е. при кулоновской зависимости потенциальной энергии от расстояния до ядра ( $U = -e^2/r$ ), энергия электрона не зависит от эксцентриситета орбиты (орбитального квантового числа  $l$ ), а зависит только от размера ее большой полуоси — главного квантового числа  $n$ . Все подоболочки:  $p$ ,  $d$ ,  $f$ ,  $s$ , внутри одной оболочке вырождены, т. е. имеют одну и ту же энергию. В более сложных атомах поле других электронов экранирует поле ядра; поэтому по мере удаления от ядра потенциальная энергия убывает быстрее, чем в атоме водорода. В непосредственной близости от ядра  $U = -ze^2/r$  постепенно убывает до  $U' = -e^2/r$  на больших расстояниях. Поэтому энергия валентных электронов тем меньше (или энергия связи тем больше), чем ближе данная орбита подходит к ядру. Таким образом, в результате взаимодействия электронов друг с другом вырождение снимается, энергия подоболочек в порядке возрастания располагается в следующей последовательности:  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ .

Второй тип вырождения, имеющегося в любом атоме, так называемое ориентационное. Благодаря шаровой симметрии атомного потенциала энергия электронов на всех

орбитах одной подоболочки одинакова независимо от их ориентации. Этот тип вырождения снимается при наличии магнитного поля (эффект Зеемана) или электрического поля (эффект Штарка) и, в частности, периодического поля в кристалле.

#### ВЫРОЖДЕНИЕ В КРИСТАЛЛЕ

В системе из большого числа  $N$  одинаковых невзаимодействующих (т. е. достаточно удаленных друг от друга) атомов для электронов существует так называемое трансляционное вырождение — в силу трансляционной симметрии энергия электрона не зависит от того, на каком из атомов он (электрон) находится. Таким образом, каждый атомный уровень становится  $N$ -кратно вырожденным.

Энергия системы не зависит также от того, какой атом возбужден, ионизован и т. д.; таким образом, все возбужденные состояния кристалла также вырождены. Если расстояние между атомами уменьшается и из изолированных атомов образуется конденсированная система — твердое тело (или жидкость), то в результате взаимодействия атомов трансляционное вырождение снимается. Из  $N$  независимых атомов образуется одна гигантская молекула, кристалл, и  $N$ -кратно вырожденный уровень объединяется в зону из  $N$  уровней, единых для всего кристалла и расположенных очень близко один над другим.

Мы уже упоминали, что нижнему и верхнему уровням в зоне соответствуют состояния электрона, в которых скорость его поступательного движения по кристаллу (или групповая скорость волны  $v = dv/dk = h^{-1} \cdot \partial \epsilon / \partial k$ ) равна нулю, в промежутке скорость проходит через максимальное значение. На корпускулярном языке различные уровни энергии в зоне обусловлены различными скоростями поступательного движения электронов — кинетической энергией, а также их потенциальной энергией. Это видно из того, что каждому значению скорости соответствуют два состояния с различной потенциальной энергией.

На волновом языке (если исходить из приближения сильно связанных электронов, т. е. за исходные состояния брать атомные функции) различные состояния в зоне отличаются различным сдвигом по фазе между волновыми состояниями соседних атомов: для самого нижнего и самого верхнего этот сдвиг по фазе равен 0 и  $\pi$  соответственно, а для остальных пробегает все промежуточные значения.

Состояние электронного газа называется вырожденным, если его энергия не зависит от температуры или, точнее, слабо зависит от температуры — слабее, чем это следует из законов классической физики \*).

Рассмотрим вначале качественно температурную зависимость энергии электронного газа в полупроводнике и металле, а затем введем необходимые математические соотношения.

При своем движении в зоне проводимости невырожденного полупроводника, рассмотренного выше, электроны испытывают соударения с атомами, совершающими тепловые колебания, и обмениваются с ними кинетической энергией; поэтому кинетическая энергия этих электронов в среднем, так же как кинетическая энергия атомов, равна  $\frac{3}{2} kT$  (при комнатной температуре 0,04 эв).

В силу этого 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 к примеру щелочных металлов. Как уже упоминалось, в этом случае валентная зона кристалла оказывается наполовину заполненной. Ширина валентной зоны составляет несколько электрон-вольт, и, следовательно, все энергетические уровни в ней до уровня с энергией по крайней мере в один электрон-вольт 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, т. е. в нижней половине зоны, не могут изменить своей энергии под действием столкновения 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 не менее 1 эв, в то время как средняя энергия тепловых колебаний атомов составляет при комнатной температуре всего лишь 0,04 эв,

---

\*) Состояние, в котором энергия совершенно не зависит от температуры, называется состоянием полного вырождения.

при температуре  $1000^{\circ}\text{K}$  ( $700^{\circ}\text{C}$ )—  $0,1 \text{ \AA}$ , т. е. по крайней мере в 10 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.

Все сказанное выше относится, впрочем, лишь к столкновениям электронов с атомами со средней энергией. Наряду с этим всегда при температуре, отличной от абсолютного нуля, 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 (и растет с температурой) некоторое число электронов в верхней половине валентной зоны и соответствующее число пустых мест в нижней.

Итак, в силу того, что в щелочных металлах заполнена электронами половина валентной зоны, 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. Все сказанное выше относится и к щелочно-земельным металлам.

Выше мы уже упоминали, что 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 очень 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 разрежен-

ный газ \*). В металлах же зона проводимости 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 газ, нужна очень высокая температура (в зависимости от ширины зоны от 5000 до 10 000°).

В 1 см<sup>3</sup> металла содержится приблизительно 10<sup>22</sup> свободных электронов, в полупроводниках концентрация свободных электронов колеблется обычно в зависимости от чистоты, ширины запрещенной зоны и температуры в пределах от 10<sup>12</sup> до 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>. Наконец, в полуметаллах и в очень «грязных» полупроводниках мы имеем дело с промежуточным случаем: в них число свободных электронов меняется в зависимости от содержания примесей от 10<sup>18</sup> до 10<sup>21</sup> см<sup>-3</sup>. Предположим для определенности, что оно равно 10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>. Такое число электронов при плотной упаковке заняло бы все уровни в зоне приблизительно до энергии 0,03 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 энергии электронов при низких температурах будут очень слабо зависеть от температуры, в промежуточной области эта зависимость постепенно усилится и, наконец, при дальнейшем нагревании средняя энергия электронов начнет расти пропорционально температуре.

Все сказанное выше о полуметаллах с концентрацией электронов 10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup> 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.

Более строгий анализ показывает, что и в полупроводниках иногда наблюдается состояние частичного вырожде-

---

\*) Или, как ее называют, «фермиевская жидкость», так как она подчиняется статистике Ферми — превращается в «максвелловский газ».

ния. Действительно, мы установили в предыдущем параграфе, что при абсолютном нуле температуры уровень химического потенциала проходит посередине между дном зоны проводимости и примесными уровнями, а затем начинает подниматься. При этом если энергия активации примесных уровней мала, а число их велико, то уровень химического потенциала может приблизиться к дну зоны и даже пересечь его так, что неравенство  $f \ll 1$  нарушится и все выводы предыдущего параграфа, основанные на нем, будут по крайней мере неточны.

Качественно причина этого заключается в следующем. В примесном полупроводнике с ростом температуры одновременно происходят два процесса: 1) заброс электронов с примесных уровней в зону проводимости, что увеличивает плотность электронного газа (в энергетическом пространстве), т. е. степень вырождения, и 2) расселение под действием все усиливающегося теплового движения этих электронов в более широком интервале энергий, которое приводит к обратному результату.

При низких температурах первый процесс преобладает — плотность электронного газа растет и уровень Ферми поднимается; при высоких температурах примесные уровни начинают истощаться, а скорость расселения электронов в зоне роста, плотность электронов в энергетическом пространстве падает, степень вырождения уменьшается и уровень Ферми начинает понижаться.

Отметим в заключение, что, как следует из самого определения функции распределения

$$f(\epsilon) = \frac{n(\epsilon)}{g(\epsilon)}, \quad (4.57)$$

степень вырождения зависит не только от числа электронов с данной энергией, но и от плотности состояний [см. (4.30) и (4.33)].

В свою очередь  $g(\epsilon)$  определяется эффективной массой. Поэтому чем меньше эффективная масса, тем при меньшей концентрации электронов наступает вырождение.

В полупроводниках с резко отличающейся массой электронов и дырок (например, в InSb) вырождение может иметь место даже в области собственной проводимости: если например,  $m_n \ll m_p$ , то даже небольшое число электронов, перейдя из валентной зоны в свободную, могут заполнить

последнюю настолько, что электроны в ней будут в вырожденном состоянии.

Перейдем теперь к количественному рассмотрению вопроса.

*Концентрация носителей тока \**

В общем случае согласно (4.25) и (4.33)

$$n = \int_0^{\infty} f(\varepsilon) dG(\varepsilon) \approx \frac{4\pi}{h^3} (2m_{\text{пс}})^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1}. \quad (4.58)$$

Поделив и умножив правую часть на  $(kT)^{3/2}$ , можно привести интеграл к безразмерному виду

$$n = \frac{4\pi}{h^3} (2m_{\text{пс}}kT)^{3/2} F_{1/2}(\mu^*), \quad (4.59)$$

где  $F_{1/2}(\mu^*)$  — так называемый интеграл Ферми:

$$F_{1/2}(\mu^*) = \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{e^{x-\mu^*} + 1}, \quad (4.60)$$

$x$  — приведенная (безразмерная) энергия  $x = \varepsilon/kT$  и  $\mu^*$  — приведенный химический потенциал  $\mu^* = \mu/kT$ . Интеграл Ферми  $F_i(\mu^*)$  для целочисленных и полуцелочисленных значений  $i$  протабулированы (см. приложения).

В случае, если электронный газ не вырожден,  $e^{x-\mu} \gg 1$ , и единицей в (4.60) можно пренебречь, выражение (4.60) легко интегрируется (см. выше).

В случае полного вырождения ( $T = 0$ )  $f = 1$  при  $x < \mu^*$  и  $f = 0$  при  $x > \mu^*$ . В соответствии с этим

$$n \approx 2 \frac{4\pi}{3} p_{\text{макс}}^3 / h^3 = \frac{8\pi}{3h^3} (2m_{\text{пс}}\mu_0)^{3/2}, \quad (4.61)$$

где  $\mu_0$  — значение уровня химического потенциала при абсолютном нуле;  $p_{\text{макс}} = \sqrt{2m\mu_0}$  — граничное значение квазиимпульса.

Физический смысл (4.61) очевиден — все электроны при абсолютном нуле размещаются внутри сферы

\*) Все рассуждения в этом параграфе мы проводим на примере электронов, однако все здесь сказанное в равной мере относится и к дыркам.

радиуса  $\rho_{\text{макс}}$ ; согласно (4.61)

$$\mu_0 = \frac{\hbar^2}{2m_{\text{пс}}} \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}. \quad (4.62)$$

В случае сильного (но не полного) вырождения (металл при температуре, отличной от абсолютного нуля) выражение (4.60) может быть приближенно вычислено интегрированием по частям [11]:

$$n \approx \frac{8\pi}{3\hbar^3} (2m_{\text{пс}})^{3/2} \left[ \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} \frac{(kT)^2}{\mu^{1/2}} \right] \quad (4.63)$$

и

$$\mu = \mu_0 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right]. \quad (4.64)$$

Формула (4.35) дает удовлетворительную точность ( $\approx 5\%$ ) при  $\mu^* < -2$ , формулы (4.63) и (4.64) — при  $\mu^* > 10$ ; при промежуточных значениях  $-2 < \mu^* < 16$  следует пользоваться (4.59) и протабулированными значениями  $F_{1/2}(\mu)$ .

Согласно (4.35) при отсутствии вырождения

$$\mu^* \approx \ln \frac{\hbar^3 n}{2 (2\pi m k T)^{3/2}}. \quad (4.65)$$

Иногда (главным образом в старых книгах) величину  $\eta = \hbar^3 n / 2 (2\pi m k T)^{3/2}$  называют критерием вырождения, имея в виду при этом, что при  $n < 1$  и  $\mu^* < 0$  электронный газ не вырожден, а при  $\eta > 1$  и  $\mu^* > 0$  — частично вырожден.

Этим критерием можно пользоваться лишь для весьма грубых оценок; в частности, следует заметить, что сама формула (4.65) при  $\mu^* = 0$  дает ошибку в определении  $\mu^* \approx 30\%$ .

Полная энергия электронов в зоне проводимости

$$\mathcal{E} = \int \epsilon f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon = \frac{4\pi}{\hbar^3} (2m_{\text{пс}})^{3/2} kT F_{3/2}(\mu^*); \quad (4.66)$$

средняя

$$\bar{\epsilon} = \frac{\mathcal{E}}{n} = kT \frac{F_{3/2}(\mu^*)}{F_{1/2}(\mu^*)}. \quad (4.67)$$



В случае невырожденного электронного газа

$$\bar{\varepsilon} = kT \frac{\int_0^{\infty} x^{3/2} e^{-x} dx}{\int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-x} dx} = \frac{3}{2} kT. \quad (4.68)$$

Таким образом, средняя кинетическая энергия электронов в невырожденном полупроводнике выражается точно такой же формулой, как кинетическая энергия одноатомных молекул газа.

В случае полного вырождения согласно (4.67)  $\bar{\varepsilon} = \frac{3}{5} \mu_0$  и в случае сильного, но не полного вырождения ( $\mu^* > 10$ )

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{5} \mu_0 \left[ 1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left( \frac{kT}{\mu_0} \right)^2 \right]. \quad (4.69)$$

В промежуточных случаях  $-2 < \mu^* < 10$  следует пользоваться формулой (4.67) и таблицами интегралов Ферми (см. приложение).