

Глава 3

Элементы зонной теории твёрдого тела

§1. Затруднения классической электронной теории

К концу XIX в. в физике накопились экспериментальные данные (законы электролиза Фарадея, поведение катодных лучей в электрических и магнитных полях, фотоэффект, радиоактивность и др.), которые свидетельствовали о наличии элементарной порции электрического заряда. В 1897 г. английский физик Дж. Томсон эксперименталь-

но измерил удельный заряд $\frac{e}{m}$ той частицы, которая обладала этим элементарным зарядом.

Но ещё за несколько лет до этого элементарной порции электрического заряда было дано имя – «электрон» («крёстным отцом» был ирландский физик Стоун (1891 г.)), а голландский физик Г. Лоренц на основе представлений о существовании такой частицы построил физическую теорию, обычно называемую классической электронной теорией (КлЭТ). В этой теории все вещества разделялись на два класса в отношении их электрических свойств: проводники (металлы) и непроводники (диэлектрики). В первых средах предполагалось, что электроны отрываются от атомов и существуют в веществе в виде свободного «газа» – электронного газа, частицы которого не взаимодействуют между собой и перемещаются в междуузлиях кристаллической решётки в поле положительно заряженных ионов. Это движение хаотично, но если к образцу приложить внешнее электрическое поле, то возникнет направленное движение электронов – электрический ток. В диэлектриках электроны сильно связаны с атомами и поэтому не могут участвовать в электропроводности.

КлЭТ удалось теоретически сделать вывод закона Ома, т.е. связать плотность тока проводимости с напряжённостью электрического поля в проводнике.*

* См. Прил. 9

Однако оказалось, что температурная зависимость полученного выражения не соответствует эксперименту. Большую трудность, так и не преодоленную КлЭТ, представляла проблема не участия электронного газа в создании теплоёмкости металлов при комнатных температурах. Не могла КлЭТ объяснить и существование большой группы веществ, названных полупроводниками. Были затруднения в объяснении и других физических явлений и свойств.

Всё это требовало создания новой теории твёрдого тела. И такая теория возникла в 1927 – 1928 гг. в результате использования положений только что созданной квантовой механики, в которой элементарной частице приписывались не только корпускулярные, но и волновые свойства. Новая теория твёрдых тел получила название квантовой электронной теории твёрдого тела (КвЭТ), или зонной теории твёрдого тела. Последнее название связано с новым физическим образом, который КвЭТ ввела при описании свойств валентных электронов атомов твёрдых тел. Зонная теория твёрдого тела по сути дела является теорией валентных электронов кристаллической решётки. Если классическая теория рассматривает кристалл в виде однородной полости, в которой движется электронный газ, то зонная теория учитывает наличие периодической кристаллической решётки.

§2. Энергетические состояния электрона в атоме.

Образование энергетических зон

В 1911 г. на основании своих многочисленных опытов по рассеянию альфа – частиц (ядер атомов гелия) на тонких металлических фольгах, английский физик Э. Резерфорд выдвинул гипотезу: почти вся масса атома сосредоточена в его ядре, имеющем положительный электрический заряд, вокруг которого по орбитам вращаются электроны. Из аналогии со строением солнечной системы такая модель атома получила название «планетарной». И хотя она соответствовала эксперименту, физически планетарная модель атома была несостоятельной. Дело в том, что по законам классической электродинамики ускоренно движущийся электрон (при круговом движении электрон имеет центростремительное ускорение) должен непрерывно излучать электромагнитные волны, терять энергию и упасть на ядро. Всё это должно длиться всего лишь 10^{-10} с. Но атомы существуют миллиарды лет...

Выход из кризисной ситуации нашёл молодой датский физик Н. Бор. В 1913 году, он выдвигает «безумные» (на то состояние науки) постулаты: 1) в атоме имеются устойчивые, стационарные орбиты, двигаясь по которым, электрон не излучает электромагнитные волны; 2) только, при переходе с одной орбиты на другую электрон может освободиться от излишней энергии или поглотить её. Планетарная модель атома была «спасена», но с помощью постулатов, несовместимых с положениями классической физики.

Потребовалось более 10 лет, чтобы понять постулаты Н. Бора. Но это смогли сделать, лишь построив новую, более общую физическую теорию – квантовую механику, в основе которой лежит экспериментально наблюдаемый дуализм элементарных частиц, т. е. обладание ими как корпускулярными, так и волновыми свойствами. Из этой теории естественно вытекает существование в атомах дискретных энергетических состояний.

В квантовой механике нет такого понятия как «орбита», можно лишь говорить об энергетических состояниях электронов в атомах. В связи с этим на смену «планетарной» схеме строения атома приходит представление о «потенциальной яме» с дискретными энергетическими состояниями в ней. Будем называть «потенциальной ямой» ограниченную область пространства, в которой энергия частицы меньше, чем вне её. Такой «потенциальной ямой» для электрона является область вокруг ядра атома, где проявляется кулоновское взаимодействие положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Как показывается в квантовой механике (путём решения основного уравнения этой теории – уравнения Шредингера), у электрона в потенциальной яме атома могут быть только дискретные энергетические состояния. Графически предыдущие рассуждения можно представить так (рис.27).

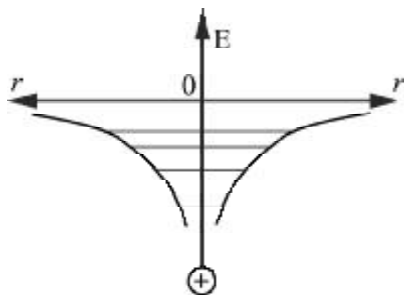


Рис.27.

(В дальнейшем мы постоянно будем использовать это плоское изображение потенциальной ямы, помня при этом, однако, что «яма» является «объёмной», но не в обычном трёхмерном пространстве декартовых координат X , Y , Z , а в особом «пространстве», в котором

координатами являются энергия E и расстояние r . С подобными рисунками мы часто встречаемся в других разделах физики, например, в термодинамике при построении графиков в осях P - V , или P - T .) Расчёты показывают, что в атоме водорода (это самый простой атом, он содержит помимо ядра ещё лишь один электрон) энергия электрона зависит от некоторого целого положительного числа:

$$E \sim -\frac{1}{n^2},$$

число n называется главным квантовым числом, так как оно определяет важнейшую характеристику системы (атома) – её энергию. Знак (-) обусловлен тем, что взаимодействуют разноимённо заряженные элементарные частицы: положительно заряженное ядро, и отрицательно заряженный электрон.

Поскольку число n может принимать любые (не равные нулю) положительные значения, то, таким образом, в атоме имеется бесчисленное число энергетических состояний ($n = 1, 2, 3, \dots$), которые асимптотически подходят к области $E \geq 0$. Обладая энергией $E > 0$, электрон становится свободным и покидает потенциальную яму атома. Наинизшим, основным состоянием электрона в атоме является состояние с $n = 1$. Чтобы «освободить» электрон из атома, ему надо сообщить энергию, не меньшую (по модулю), чем энергия основного состояния.

Как известно из курса химии, взаимодействие двух атомов (например, в молекуле водорода) осуществляется путём обмена ими внешними, валентными электронами. Чтобы графически изобразить этот процесс, воспользуемся потенциальными ямами двух атомов (рис. 27), приведём их в «соприкосновение», что будет символизировать взаимодействие атомов. Но чтобы осуществлялось обменное взаимодействие путём перехода электронов из одной потенциальной ямы в другую, необходимо понизить высоту барьерной стенки со стороны соседнего атома так, как это показано на рис. 28.

Так как уровень АА (рис. 28) и все выше расположенные уровни простираются через обе потенциальные ямы, становятся общими, то электроны, расположенные на этих уровнях, могут переходить из одной потенциальной ямы в другую и тем самым осуществлять взаимодействие атомов.

Но обратим внимание на то, что уровень АА (и все выше расположенные общие уровни) изображены на рисунке двойными. Это связано с требованием важного в микромире квантово-механического принципа,

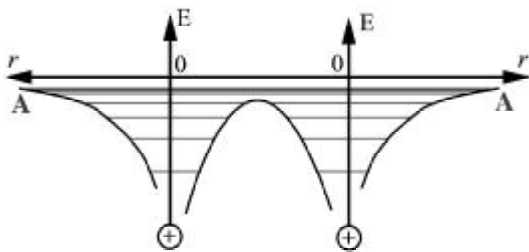


Рис. 28.

так называемого принципа Паули. Этому принципу подчиняются электроны при заполнении энергетических состояний в атоме. Применительно к нашей задаче этот принцип можно сформулировать так: в определённом энергетическом состоянии в атоме может находиться только один электрон (у принципа Паули имеется несколько эквивалентных формулировок, мы воспользовались одной из них). Среди различных характеристик, определяющих состояние электрона, есть одна, являющаяся векторной величиной, к тому же не имеющая классического аналога. Эта характеристика получила название «СПИН». Модуль проекции вектора спина электрона на некоторое направление (и протона, и нейтрона, и некоторых других элементарных частиц, имеющих общее название – фермионы) равен $\frac{1}{2}\hbar$, где $\hbar$ – так называемая постоянная Планка

($\hbar = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$). Так как спин является векторной величиной, то он может иметь определённое направление. Как показывается в квантовой механике, относительно некоторого направления спин может принимать лишь два дискретных положения: по или против этого направления. Но эти две ориентации спина определяют два разных состояния электрона. Поэтому в атоме на одном энергетическом уровне могут расположиться два электрона, состояния которых отличаются только ориентацией спина. Именно поэтому уровень АА на рис.28 изображён двойным. Таким образом, если на одном исходном уровне находилось два электрона (с противоположно направленными спинами), то на объединённом уровне могут расположиться четыре электрона (по два на каждом уровне). Говорят, что каждый энергетический уровень оказывается дважды вырожденным. Именно всё это представлено на рис. 28, благодаря удвоению каждого объединённого уровня. Но

это расщепление энергетического уровня на два подуровня происходит при взаимодействии двух атомов. А что произойдёт с энергетическим уровнем, если во взаимодействие придут три, четыре N атомов?

Очевидно, что при объединении трёх атомов каждый общий уровень оказывается трижды вырожденным (рис. 29), и на нём могут рас-

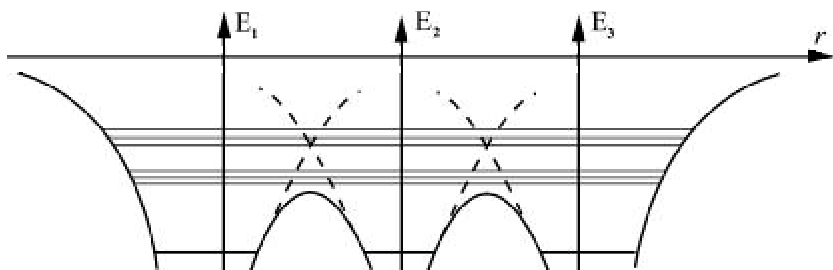


Рис.29.

положиться 6 электронам (это максимальное число, а в реальных случаях может быть и меньшее число электронов), не приходя в противоречие с принципом Паули. Представим себе что сблизилась N атомов, образовав кристаллическую решётку. На основании предыдущих рассуждений можем утверждать, что объединившиеся энергетические состояния окажутся уже N – кратно вырожденными, состоящими из N подсостояний. А на схеме это изобразится расщеплением каждого уровня на N подуровней. Именно эти N – кратно вырожденные состояния (N – кратно вырожденные уровни, состоящие из N подуровней) получили название «ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН». С учётом принципа Паули, в полностью заполненной зоне могут расположиться $2N$ электронов.

Энергетические зоны разделены запретными зонами, в которых нет дозволённых энергетических состояний тех атомов, из которых «построена» кристаллическая решётка.

В силу чисто квантовых свойств энергетический уровень электрона в атоме имеет некоторую «размытость», так называемую «естественную ширину». Её существование непосредственно следует из соотношения неопределённостей Гейзенберга вида $\Delta E \cdot \Delta t = h$, где ΔE – «размытость» энергетического состояния, Δt – время пребывания в данном состоянии, h – постоянная Планка. В атоме возбуждённое со-

стояние электрона (пребывание его в состоянии выше основного) длится 10^{-8} с, а затем, если этому ничто не препятствует, электрон возвращается в исходное состояние. Элементарный расчёт даёт для естественной ширины возбуждённого состояния в изолированном атоме величину порядка 10^{-7} эВ. Как мы видели выше, при образовании кристаллической решётки свойства атомов изменяются, изменяется и естественная ширина коллективного уровня – энергетической зоны. Расчёты показывают, что в этом случае ширина энергетической зоны оказывается порядка 1 эВ, так что на каждый подуровень «приходится» 10^{-23} эВ. *)

Образование объединённых энергетических состояний, называемых нами «**энергетическими зонами**», подтверждается не только совпадением предсказаний зонной теории с экспериментом, но и возможностью измерить ширину этих зон. Если облучать кристалл мягкими рентгеновскими лучами, то электроны вырываются не из внутренних глубже расположенных электронных оболочек (о классификации электронных оболочек см. ниже в § 3), а из наружных электронных оболочек атома. Пусть при образовании кристаллической решётки так называемая *М*-оболочка превращается в энергетическую зону (рис. 30).

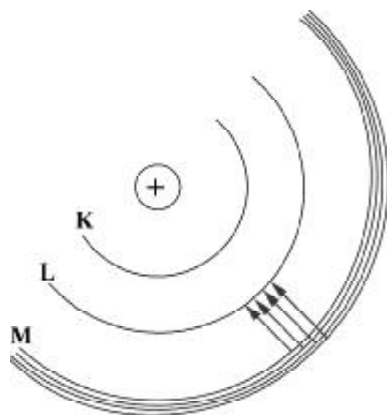


Рис. 30.

Если под действием рентгеновских лучей электроны выбиваются из предыдущей оболочки, то на их место могут перейти электроны из *М* – оболочки. Если бы *М* – оболочка не превратилась в энергетическую зону, то характеристический рентгеновский спектр состоял бы из тонких линий естественной ширины. Опыт же даёт «уширение» линий в соответствии с предсказаниями зонной теории.

*) Математическое обоснование образования энергетических зон дано в главе 4, § 2.

Вместе с тем следует иметь в виду, что, понятие «энергетическая зона» является исключительно образным, модельным представлением состояний валентных электронов в твёрдом теле. И под «энергетической зоной» не следует по-

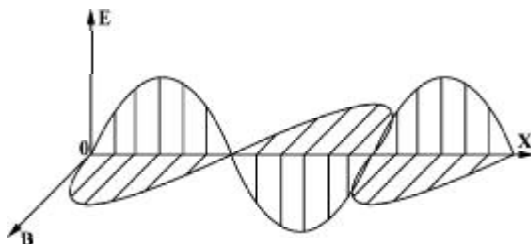


Рис.31.

нимать нечто существующее в обычном трёхмерном геометрическом пространстве. Здесь можно провести аналогию с электромагнитной волной, распространение которой мы изображаем так, как представлено на рис. 31. Но никто из физиков не представляет себе синусоиды, по закону которых происходят изменения векторов поля, реально существующими в окружающем пространстве.

§ 3. Примеры «построения» энергетических зон

Построить энергетические зоны данного вещества – это в значительной степени решить вопрос о строении этого твёрдого тела, понять многие его свойства. Действительно, характер деформации потенциальных ям атомов кристаллической решётки при их взаимодействии зависит не только от свойств самих структурных частиц, но и от их взаимодействия, от типа сил взаимодействия между структурными частицами твёрдого тела. Известно пять типов взаимодействий: 1) Ван-дер-Ваальсово, 2) ионное, 3) металлическое, 4) ковалентное, 5) водородное. Именно от этого и возникает различие физических и химических свойств веществ, особенно, если они состоят из одних и тех же частиц. Например, алмаз и графит состоят из атомов углерода, существует белое и серое олово, альфа- и гамма-железо и т. д.

В настоящее время не для всех твёрдых тел удалось построить зонные схемы, однозначно решить, какие уровни при образовании кристаллической решётки становятся общими, как они заполняются коллективизированными электронами. Да и не все построенные схемы имеют простой вид. Поэтому ниже мы рассмотрим наиболее типичные и, вместе с тем, простые случаи построения энергетических зон.

Для понимания дальнейших рассуждений нам необходимо познакомиться со структурными формулами записи заполнения электронными электронными оболочками атомов. Впервые такие обозначения были введены в теории атома Бора, они сохранились и в последующих теориях. Считается, что электроны в атоме располагаются по электронным оболочкам, которые получили условные названия K -, L -, M - и т. д. оболочки. Каждой оболочке сопоставляется определённое число: 1, 2, 3 ... - это значения так называемого квантового числа n , оно определяет энергию электрона в атоме. Но в каждой оболочке могут быть орбиты разного профиля (круговые, эллиптические) и разной ориентации. Например, в K - оболочке может быть только круговая орбита, в L – оболочке – круговая и эллиптическая и т. д. Круговые орбиты получили обозначение – s , эллиптические – p , d , в зависимости от вытянутости (эксцентриситета), причём размеры и формы орбит строго определённые и во всех одинаковых атомах в соответствующих оболочках – одинаковые.

На каждой орбите, в каждой оболочке может находиться определённое максимальное число электронов. Например, в K – оболочке имеется лишь одна орбита – s – орбита, на которой в согласии с принципом Паули может расположиться не более двух электронов; на L – оболочке имеется как s – орбита, на которой также могут находиться не более 2-х электронов, так и p – орбита, на которой уже могут расположиться шесть электронов, движение которых происходит по орбитам одинакового размера, но разной ориентации (p – орбита имеет три возможных расположения в пространстве). Других орбит в L – оболочке нет. В теории показывается, что с данным главным квантовым числом n возможно $2n^2$ различных состояний и, следовательно, по принципу Паули может быть не более $2n^2$ электронов. В следующей M – оболочке снова имеется s – и p – орбиты и, кроме того, возможна орбита с символическим обозначением d – это эллипс с большими размерами, чем эллипсы p – орбиты.

С помощью введённых чисел и букв можно кратко записывать заполнение электронных оболочек химических элементов*. Например, для электрона атома водорода символическая запись основного состояния такова: $1s^1$, где цифра впереди указывает на номер оболочки (это главное квантовое число), в данном случае это K – оболочка, буква s –

* Количество электронов в нейтральном атоме равно заряду ядра, а он равен порядковому номеру элемента в таблице Д. И. Менделеева.

вид орбиты (в данном случае – круговая), показатель степени указывает на число электронов, располагающихся на данной орбите (у атома водорода всего один электрон, он и располагается в $1s^1$ состоянии). Символически запись расположения электронов в атоме Na : $1s^1 2s^2 2p^6 3s^1$. Все состояния на K – и L – оболочках полностью заполнены в атоме Na , на M – оболочке находится лишь один электрон в наименьшем состоянии – на s – орбите.

Ниже мы приведём ещё несколько символических записей. А теперь мы можем приступить к рассмотрению процесса образования коллективных уровней в кристалле натрия, символическая формула заполнения электронных оболочек атомов которого была приведена выше.

Эксперимент убеждает, что при образовании кристаллической решётки натрия возникает лишь одна заполненная электронами энергетическая зона, соответствующая $3s$ – состоянию, так как другие уровни находятся глубоко в потенциальных ямах и не коллективизируются. Конечно, происходит объединение и выше расположенных $3p$ и следующих состояний, но все валентные электроны в атоме Na в нормальных состояниях располагаются в $3s$ – состоянии. Поэтому зоны, соответствующие $3p$ и т. д. выше расположенным состояниям, пусты и нет смысла говорить о соответствующих зонах для атомов, находящихся в нормальном состоянии.

При объединении N атомов натрия возникает N раз вырожденная зона. На отдельном энергетическом уровне, согласно принципу Паули, могут находиться два электрона, поэтому на подуровнях образовавшейся зоны могут разместиться $2N$ электронов. У взаимодействующих же N атомов натрия имеется всего лишь N электронов на $3s$ – уровнях.

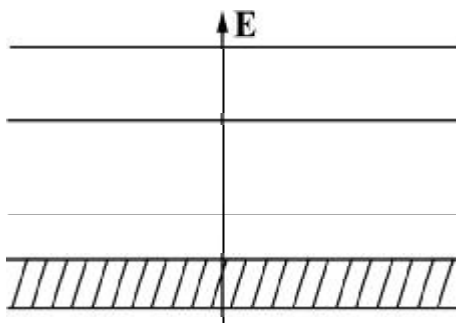


Рис.32.

Следовательно, не все, а только половина всех возникших, причём нижних (это энергетически выгодно) состояний в зоне будет занята валентными электронами. На рис. 32 дано графическое изображение $3s$ энергетической зоны в кристалле натрия.

Рассмотрим образование энергетических зон в твёрдом неоне. Символическая запись заполнения энергетических оболочек неона тако-
ва: $1s^2 2s^2 2p^6$. Напомним, что в p – состоянии может находиться не более шести электронов. Таким образом, все возможные p – состояния у неона заняты. При объединении N атомов неона образуется одна коллективная зона из $2p^6$ – состояний. На всех подуровнях этой зоны могут расположиться $6N$ электронов ($2p$ – состояние отдельного атома содержит три подуровня, на каждом из которых находятся по 2 электрона). Но у N атомов неона в $2p$ – состоянии как раз и имеется $6N$ электронов. Таким образом, все подуровни в образовавшейся зоне заняты. Проведённые рассуждения графически представлены на рис. 33.

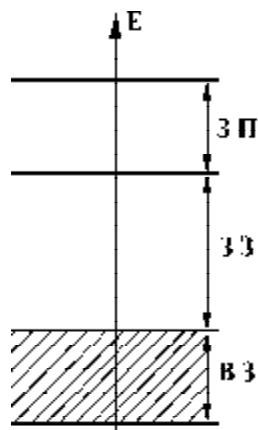


Рис.33.

Дадим названия образовавшимся зонам: полностью заполненная валентными электронами зона получила название *валентной зоны* ($BЗ$), выше расположенная зона (у неона она совершенно пуста, в случае натрия – она заполнена наполовину) называется *зоной проводимости* ($ЗП$). Между этими зонами находится так называемая *запретная зона* ($ЗЗ$). Смысл этих названий будет раскрыт в следующем параграфе.

Процесс образования энергетической зоны можно представить в виде следующей графической картины (рис.34), на которой видна зависимость между шириной зоны и рас-

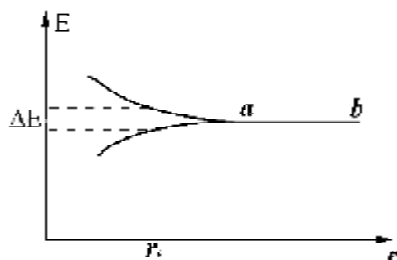


Рис.34.

стоянием между двумя взаимодействующими атомами. Из рисунка видно, что на расстояниях, превышающих во много раз постоянную решётки кристалла r_0 , атомы практически не взаимодействуют друг с другом. Энергетический уровень в каждом атоме имеет естественную ширину (участок ab), зоны нет. При сближении атомов на расстояние порядка постоянной решётки r_0 уровни атомов коллективизируются, возникает зона (в данном случае она двукратно вырождена, в этой зоне могут располагаться четыре электрона).

Мы рассмотрели два наиболее простых случая образования энергетических зон. Рассмотрим более сложный случай их образования в алмазе. Электронная конфигурация электронов в атоме углерода записывается так: $1s^2 2s^2 2p^2$. В алмазе мы имеем пример сложной перестройки энергетических уровней взаимодействующих атомов. На рис. 35 показано, что при сближении атомов углерода в алмазе происходит не только образование зон и соответствующих одинаковых состояний, но, перекрытие зон, образованных из разных энергетических состояний.

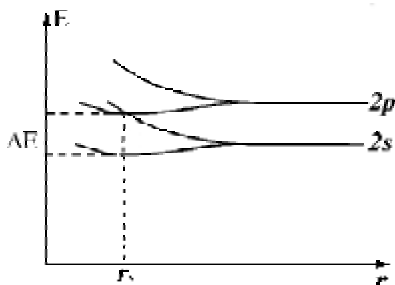


Рис. 35.

Это приводит к тому, что изменяется число подуровней в зоне. Если до образования решётки у N атомов углерода на $2s$ уровнях могло находиться $2N$ электронов, то в результате перекрытия зон, число подуровней удваивается, удваивается и число электронов, которые могут находиться в нижней зоне, соответствующей $2s$ - состояниям: максимальное число электронов в этой зоне может быть равно $4N$. Но именно столько электронов имеется у N атомов углерода в $2s$ - и $2p$ - состояниях вместе. Следовательно, все $2s$ и $2p$ электроны окажутся в нижней зоне, заполняя её полностью. Зона, соответствующая коллективизированным $2p$ - уровням, окажется пустой.

Ещё один случай построения энергетических зон можно наблюдать в кристалле $NaCl$. Запишем электронную конфигурацию изолированных атомов Na и галоида Cl ; для $Na - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, для $Cl - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. В результате взаимодействия сближающихся атомов Na и Cl , происходит изменение в расположении уровней (рис. 36): уровень атома хлора $3p$ оказывается ниже $3s$ - уровня атома натрия. В силу энергетической выгоды валентный электрон $3s$ атома натрия переходит на $3p$ - уровень атома хлора и превращает его электронную оболочку в оболочку инертного иона. Таким образом, создаваемая $3s$ - уровнями атомов натрия энергетическая зона оказывается полностью пустой (а сам атом натрия превращается в положительно заряженный ион). Зона же, соответствующая $3p$ - состояниям галоида - полностью заполненной (а атом хлора превращается в отрицательно заряженный ион). Между этими энергетичес-

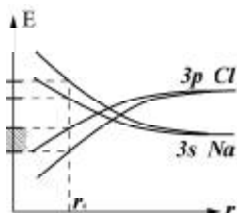


Рис. 36.

Зона, соответствующая $3p$ - состояниям галоида - полностью заполненной (а атом хлора превращается в отрицательно заряженный ион). Между этими энергетичес-

кими зонами располагается широкая запретная зона, в которой нет энергетических состояний тех структурных частиц, которые образуют кристаллическую решетку поваренной соли.

§4. Деление твёрдых тел на диэлектрики, полупроводники и проводники

Классическая электронная теория могла разделить все твёрдые тела по их электрическим свойствам лишь на два класса: диэлектрики и проводники (металлы). Считалось, что в проводниках валентные электроны свободны и при включении внешнего электрического поля могут приобрести направленное движение. Поэтому металлы являются хорошими проводниками электрического тока. В диэлектриках же валентные электроны сильно связаны со своими атомами и поэтому не способны коллективизироваться и участвовать в макроскопическом направленном движении при действии внешнего электрического поля.

Огромная группа веществ – полупроводники – не находила себе места в этой классификации. Зонная же теория позволяет провести деление всех твёрдых тел на три класса: диэлектрики, полупроводники и металлы. **По зонной теории все валентные электроны у всех твёрдых тел являются общими, коллективизированными.** Именно благодаря этому и возникают энергетические зоны при объединении атомов (ионов) в кристаллическую решётку. **Поэтому говорить о свободных и связанных валентных электронах с точки зрения зонной теории неправильно.**

Если валентная зона у данного твёрдого тела полностью заполнена, а зона проводимости – пуста (см. рис. 33), то такое тело при низких температурах ведёт себя как хороший диэлектрик. Если ширина запретной зоны очень велика (порядка 5-10 эВ), то при нагревании (или в слабом внешнем электрическом поле) это вещество по-прежнему будет проявлять диэлектрические свойства, так как электроны не будут обладать достаточной энергией, чтобы преодолеть запретную зону и оказаться в зоне проводимости.

При ширине же запретной зоны порядка 0,1-1,5 эВ отдельные электроны из валентной зоны будут уже способны переходить в зону проводимости (для сравнения: при $T=300\text{K}$ средняя энергия теплового движения $kT = 0,025$ эВ, а это уже сравнимо с шириной 33). Если такое вещество составляет участок замкнутой цепи, то при включении внеш-

него электрического поля электроны, оказавшиеся в зоне проводимости, и «дырки», возникшие в валентной зоне, способны будут переходить на более высокие энергетические уровни в соответствующих зонах. К скорости беспорядочного теплового движения прибавится скорость направленного движения: электронов – против направления электрического поля, «дырки»* – по полю. Такие вещества получили название полупроводников. При низких температурах эти вещества подобны диэлектрикам, при нагревании и во внешнем поле они ведут себя как проводники. Естественный критерий отнесения вещества либо

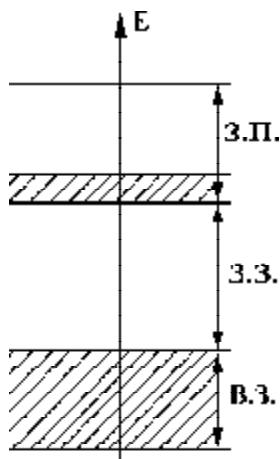


Рис. 37.

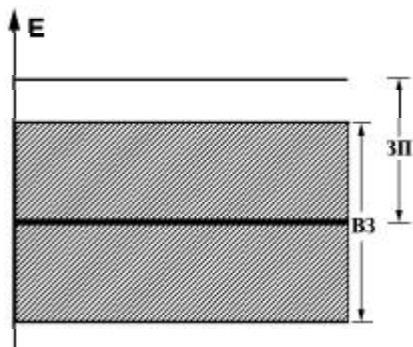


Рис. 38.

* Образование «дырок» в валентной зоне можно объяснить так. При возбуждении электрона из ВЗ в ЗП одно из энергетических состояний в ВЗ оказывается свободным, оно условно и названо «дыркой». При включении внешнего электрического поля электроны в ВЗ, расположенные на нижних, чем дырка, подуровнях, имеют возможность возбудиться в пределах самой же ВЗ. На переместившееся свободное состояние снова может переместиться другой, той же зоны, электрон, получивший от поля достаточную для этого процесса добавочную энергию. Такое перемещение электронов в ВЗ удобнее описать, рассматривая перемещение самого свободного состояния, т. е. «дырки», т. к. электроны движутся против направления поля, то «дырка» перемещается по полю, как если бы она обладала положительным электрическим зарядом. Но при этом всегда нужно помнить, что и в ЗП, и в ВЗ реальными частицами являются электроны. Поэтому дырку называют квазичастицей (как бы частицей). Мы вернёмся к этому вопросу в дальнейшем.

к диэлектрику, либо к полупроводнику – это ширина запретной зоны (у диэлектрика она порядка 5-10 эВ, у полупроводника – 0,1-1,5 эВ, разница на порядок, а это в микромире очень большая разница).

Если при образовании кристалла зона проводимости окажется частично заполненной (рис.37) или валентная зона наложится на зону проводимости (рис.38), то такое вещество в отношении электрических свойств проявит металлические качества. Когда в замкнутой цепи включается внешнее электрическое поле, электроны в зоне проводимости металла получают добавочную энергию, возбуждаются, переходят на более высокие энергетические уровни и приобретают скорость направленного движения. В цепи возникает электрический ток.

Может возникнуть естественный вопрос: не будет ли скорость электронов возрастать до бесконечности? Ответ будет отрицательным, так как наряду с ускоряющим действием внешнего поля, электроны будут испытывать торможение при упругом и неупругом взаимодействии с узлами кристаллической решётки и её многочисленными дефектами разных типов. Известно, что средняя скорость направленного движения электронов в металлах составляет десятую долю миллиметра в секунду. Введём понятие об эффективной массе электрона, находящегося в энергетической зоне.* Расчёты показывают (и эксперимент подтверждает эти расчёты), что только у дна энергетической зоны масса электрона численно совпадает с инертной массой свободного электрона. Где-то в середине зоны эффективная масса (так будем называть массу зонного электрона) становится бесконечно большой. Это означает, что эффективная масса не эквивалентна инертной массе, которая является инвариантной, абсолютной характеристикой любого вещественного тела или частицы. При дальнейшем перемещении электрона к верху зоны эффективная масса изменяется не только по величине, но и по знаку (а инертная масса всегда положительная величина!). В верхней части зоны электрон ведёт себя как частица с отрицательной массой. В классической физике таких свойств у частиц не существовало. Эффективная масса – это чисто квантовое понятие и имеет математический смысл, оно вводится для того, чтобы понять некоторые явления, происходящие в твёрдых телах. (Напомним, что и энергетическая зона – это понятие, которое также помогает нам понять, что происходит с энергетическими состояниями атомов при объединении их в твёрдое тело, увидеть зону нельзя никакими приборами. Вме-

* Математическое обоснование понятия «эффективная масса» дано в Гл.4, §3.

сте с тем, использование такого образа позволяет не только понять свойства электронов в твёрдых телах, но и предсказать новые эффекты, в этом смысл введения подобных понятий в современной физике.)

Частица с отрицательной эффективной массой и отрицательным электрическим зарядом эквивалентна по своим свойствам частице с положительной массой и положительным электрическим зарядом: у

них одинаков удельный заряд $\frac{e}{m} = \frac{-e}{-m}$. Можно говорить о «мутаци-

ях» электрона при движении его в зоне. Такое поведение электрона при движении через зону объясняет, например, так называемый аномальный эффект Холла, который наблюдается в некоторых твёрдых телах (бериллий, цинк, кадмий, хром, железо, кобальт, свинец и др.).

У этих веществ зонная схема соответствует случаю, изображённому на рис. 38. Свободными оказываются уровни, расположенные в верхней части зоны проводимости. Именно там электрон ведёт себя как частица с отрицательным электрическим зарядом и отрицательной эффективной массой. При включении внешнего магнитного поля перпендикулярно (это даст максимальный эффект) направлению тока движущиеся электрические заряды под действием силы Лоренца отклоняются в сторону, противоположную той, куда бы отклонялись обычные электроны, если бы они были носителями заряда. Этот эффект можно обнаружить, определяя направление электрического поля, возникающего в проводнике между его боковыми гранями (участок цепи берётся в форме прямоугольного бруска), если при прохождении тока этот участок электрической цепи поместить в поперечное магнитное поле (в этом и состоит эффект Холла).*

§5. Зонные модели некоторых дефектов кристаллической решётки

5.1 Зонная теория твёрдого тела позволяет относительно «наглядно» представить механизм различных физических процессов, происходящих в кристаллической решётке. Выше уже отмечалось, что многие свойства твёрдых тел обусловлены дефектами структуры. Рассмотр-

* В §15 данной главы будет представлена теория классического эффекта Холла, в главе 4, §14 рассматривается теория квантового эффекта Холла.

рим зонные модели некоторых дефектов кристаллической решётки и используем их затем для объяснения кинетики ряда электрических, механических, оптических и магнитных процессов.

При нагревании твёрдого тела в нём возникают возбуждённые состояния структурных частиц. Это возбуждение не остаётся локализованным, а передаётся от одной частицы к другой благодаря смещению частиц около своих положений равновесия. Можно говорить, что по кристаллической решётке перемещаются возбуждения в виде упругих волн. Это приводит к нарушению идеального расположения частиц в твёрдом теле.

Рассматриваемое дефектное образование в кристаллической решётке назвали «фононом». Одним из способов создания фононов является процесс нагревания твёрдого тела, что сопровождается увеличением его размеров, удалением структурных частиц друг от друга, ослаблением связи между ними. И как результат этого – уменьшение ширины энергетических зон (рис. 34).

5.2 Если электроны валентной зоны в результате какого-либо физического воздействия получают добавочную энергию, равную или большую ширины запретной зоны, то они способны будут преодолеть эту запретную зону и перейти в зону проводимости. При этом в кристаллической решётке образуются дефекты: свободные электроны в ЗП и «дырки» в ВЗ (рис. 39).

Электроны, оказавшиеся в зоне проводимости, имеют возможность при последующем возбуждении, например, во внешнем электрическом поле, прийти в направленное движение, получая дополнительный импульс от внешнего поля. Аналогично и электроны в ВЗ способны при возбуждении перемещаться по свободным состояниям, по «дыркам». Как уже говорилось выше (см. примечание на стр.105), вместо движения электронов в ВЗ удобнее говорить об эквивалентном движении «дырок». Если электроны движутся в направлении против внешнего поля, то «дырки» перемещаются в противоположную сторону, по полю. «Дырка» ведёт себя, как будто она является частицей, это позволяет приписать дырке положительный заряд, ввести эффективную массу и ряд других физических характеристик. И всё же «дырка» – это свободное состояние в ВЗ. Поэтому «дырка» – это не реальная частица, а так называемая квази-частица (как бы частица). Только вводя

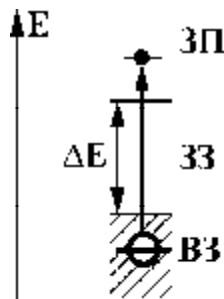


Рис. 39.

это понятие, мы сможем в дальнейшем объяснить ряд физических явлений, в том числе электропроводность полупроводников.

5.3. Под воздействием электрического поля электрона структурные частицы кристаллической решётки в той или иной степени поляризуются. Таким образом, вокруг электрона возникает поляризованная область, обращённая к электрону положительным эффективным зарядом. В зависимости от свойств структурных частиц, эта поляризованная область может своим полем захватить тот самый электрон, который создал эту поляризованную область внутри твёрдого тела. Возникает особое, поляризованное состояние, включающее в себя как электрон, так и некоторую область самой решётки. Это состояние получило название поляризованного состояния, а локализованный поляризованной областью решётки, выполняющий роль «потенциальной ямы», электрон – поляроном. Такой электрон не является свободным, т.е. его нельзя считать находящимся в зоне проводимости. Вместе с тем, он не находится и в валентной зоне. Поэтому, его состояние изображается в запрещённой зоне так, как это сделано на рис. 40: поляронные состояния находятся в ЗЗ вблизи её верха. Но эти состояния не образуют зон, так как поляроны находятся далеко друг

от друга и практически не взаимодействуют между собой. Говорят, что поляронные состояния – это локальные (местные) состояния.

В силу близости поляронного уровня к дну зоны проводимости, полярон может под воздействием внешнего электрического поля порвать связь с «поляронной ямой» и перейти в зону проводимости и участвовать в электропроводности (рис.40а). И всё-таки такой электрон нельзя считать (при малых внешних полях) свободным, так как вслед за движущимся поляроном будет перемещаться и поляризованная область. При выключении внешнего электрического поля, электрон снова «втянется» в поляризованную область. На зонной схеме этот процесс можно изобразить переходом электрона из ЗП в ЗЗ на поляронный уровень (рис.40б). Таким образом, полярон может излучать и

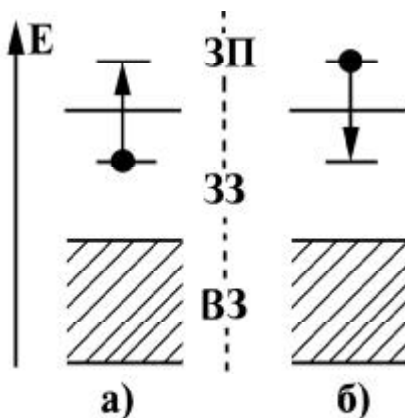


Рис. 40.

поглощать энергию. Полярон - одно из основных представлений современной теории полупроводников и диэлектриков с ионной решёткой, позволившее по-новому истолковать электрические, фотоэлектрические и оптические явления в этих веществах.

Теоретически поляроны были предсказаны советскими физиками Л. Ландау (1933г.) и Я. Френкелем (1936г.). Поляроны обнаружены экспериментально в щёлочно-галогидных кристаллах, *BaO*, *NiO*, *PLS*, *JnSb*, *GaAs* и др.

5.4. В ряде кристаллов при возбуждении электрона из валентной зоны возможно образование энергетической связи между электроном и «дыркой», возникшей в валентной зоне. В первую очередь такое состояние возникает благодаря кулоновскому притяжению разноименно заряженных электрона и «дырки». Образуется сложный дефект кристаллической решётки, названный **экситоном**. Как и в случае полярона, электрон экситона оказывается связанным (в случае полярона – поляронной потенциальной ямой, в экситоне – электростатическим полем «дырки»), поэтому его энергетические состояния располагаются в запретной зоне. (рис. 41).

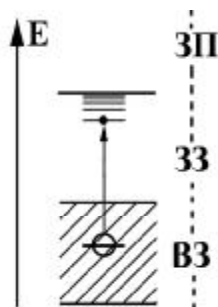


Рис. 41.

Экситон по своей структуре напоминает водородный атом, роль ядра (положительно заряженного протона) выполняет «дырка». Возбужденные уровни экситона вплотную подходят к дну зоны проводимости. При дополнительном возбуждении экситон может распасться, и тогда его электрон, перейдя в ЗП, становится свободным. Именно такой механизм объясняет один из интересных этапов так называемого внутреннего фотоэффекта, когда фототок появляется не вовремя освещения фотоэлемента светом, а некоторое время спустя: в результате облучения сначала возникают нейтральные экситоны, не участвующие в электропроводности, и только затем, в результате их распада, образуются свободные носители заряда – электроны в ЗП и «дырки» в ВЗ. Впервые экситоны экспериментально были обнаружены советским физиком Е.Ф. Гроссом (1951г.) в *Cu₂O*.

5.5. Дефектом кристаллической решетки является нарушение ее регулярности (правильности) как при выходе структурной частицы из узла в междоузлие или на поверхность кристалла, так и внедрение в междоузельное пространство или замещение в узле структурной частицы чужеродным атомом или ионом. Свободные узлы кристалличес-

кой решетки получили название **вакансий**. Подобные дефекты (вакансии, междоузельные частицы, собственные или чужеродные) оказывают существенное влияние практически на все свойства твердых тел, на их механические, тепловые, электрические и оптические свойства. Подобные дефекты обладают своими энергетическими состояниями, некоторые из них (и это самый важный случай) на зонной схеме попадают в запретную зону, где у идеальной кристаллической решётки никаких состояний не может быть. При этом различаются два крайних случая. Если дефектный уровень располагается в запретной зоне вблизи ее дна и, притом, на нём нет электрона, то на этот уровень могут перейти электроны валентной зоны и закрепиться на нем. Возникшая же в ВЗ «дырка» может принять участие в электропроводности. Такой дефектный уровень получил название **акцепторного**, а дефект, его создающий – **акцептора** (рис.42).

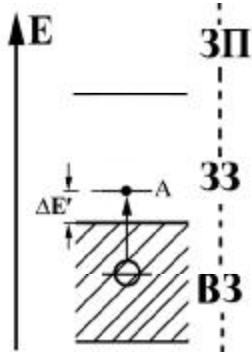


Рис. 42.

Акцептором может быть примесь замещения с валентностью, меньшей, чем валентность структурных частиц решетки (например, трехвалентный индий в узле вместо четырехвалентного германия). Но это условие не обязательно, чтобы дефект оказался акцептором. Если же примесный уровень располагается в ЗЗ вблизи ее верха и на нем есть электрон, то последний может возбудиться и перейти в ЗП. А там, этот электрон свободен и может участвовать в электропроводности. Такой дефект (примесный атом или ион) называется **донором**, а его уровень – **донорным** (рис. 43).

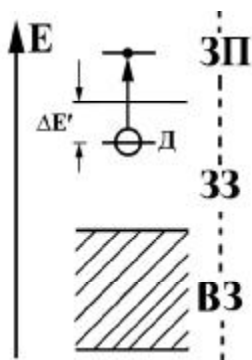


Рис. 43.

Донором будет пятивалентный мышьяк в решётке – четырехвалентного германия. Однако, как и в случае с определением акцептора, примесь и с иной валентностью, чем указано выше, может проявлять донорные свойства. Это зависит как от свойств кристаллической решётки, так и от места расположения примесного уровня в ЗЗ. Если же примесный уровень оказывается в области ЗП. или ВЗ. основной решётки, то соответствующая примесь не является ни донором, ни ак-

цептором. Вероятность перехода электрона из ВЗ на акцепторный уровень, или электрона с донорного уровня в ЗП больше вероятности перехода электрона непосредственно из ВЗ в ЗП во столько раз, во сколько

раз значение $\exp\left(-\frac{\Delta E'}{kT}\right)$ больше величины $\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$, где T – абсолютная температура кристалла, ΔE – ширина запрещенной зоны, $\Delta E'$ – расстояние (в энергетической шкале) от донорного (акцепторного) уровня до дна зоны проводимости (верха валентной зоны). Именно поэтому присутствие донорной или акцепторной примеси в кристалле может существенно изменить свойства этого кристалла (об этом будет идти речь далее при рассмотрении свойств полупроводников). Донорные и акцепторные уровни являются локальными, они не трансформируются в энергетические зоны. Причиной этого является значительная (по масштабам кристаллической решетки) удаленность одного примесного атома (иона) от другого. Если в одном кубическом сантиметре твердого тела содержится около 10^{23} структурных частиц, то при максимальной концентрации примеси порядка 10^{17} – 10^{18} 1/см³, атомы ее в среднем удалены друг от друга на сотни и тысячи постоянных решеток. Практически между этими примесными атомами нет взаимодействия, а именно сильное взаимодействие структурных частиц твердого тела приводит к коллективизации энергетических состояний, к образованию энергетических зон.

5.6. Как было указано выше, вакансии в ионных кристаллах обладают эффективными электрическими зарядами (можно провести аналогию с возникновением эффективного заряда у «дырки»). Так галоидная вакансия в щелочно-галоидных кристаллах проявляет себя так, как если бы она имела положительный электрический заряд. Соответственно, вакансия щелочного металла имеет отрицательный эффективный заряд. Благодаря кулоновскому взаимодействию, разноименные вакансии могут образовывать сложный нейтральный дефект – диполон, также оказывающий значительное влияние на многие свойства щелочно-галоидных кристаллов. С другой стороны, вакансия иона галоида, также благодаря кулоновскому взаимодействию, может образовывать с электроном нейтральный дефект, получивший название F -центра окраски. Это название связано с оптическими свойствами F -центра: при наличии в кристаллической решетке F -центров щелочно-галоидные кристаллы приобретают видимую окраску. Облучая кристалл даже

белым светом, можно его обесцветить: в результате поглощения энергии света электрон F -центра возбуждается и переходит в зону проводимости, F -центр разрушается, кристалл обесцвечивается, возникает электронная проводимость.

5.7. Используя зонную схему, объясним явление люминесценции в твердых телах. Явление люминесценции заключается в том, что в результате облучения светом, рентгеновскими или гамма - лучами, потоком частиц, при трении, под воздействием электрического поля и т.д. ряд веществ испускает электромагнитное излучение (иногда в видимой части спектра), не будучи нагретыми. Это холодное свечение и названо люминесценцией, оно детально изучено советским физиком С.И. Вавиловым. Рассмотрим зонную схему явления люминесценции (рис. 44).

В результате внешнего физического воздействия электрон примеси (рис.44а) возбуждается и переходит в зону проводимости. Блуждая по кристаллу (на схеме – перемещаясь в зоне проводимости по направлению стрелки), он может встретить примесь и перейти на её уровень. При этом излучается квант света. Такой процесс обычно завершается за миллиардную долю секунды. Поэтому свечение является кратковременным, т.е. практически прекращается вслед за прекращением внешнего воздействия. Этот

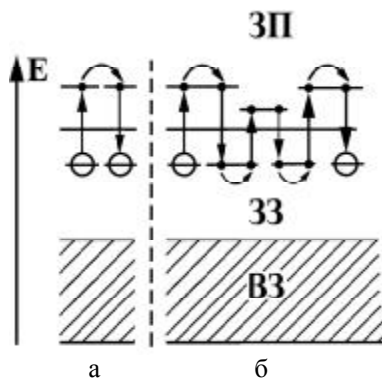


Рис. 44.

случай люминесценции имеет свое название – флуоресценция. Длительная люминесценция (называемая фосфоресценцией) возникает тогда, когда в запрещенной зоне есть дополнительные, дефектные уровни между дном зоны проводимости и уровнем чужеродного атома, называемого в данном явлении активатором (рис.44б). Электрон чужеродного иона, оказавшись в ЗП, имеет возможность закрепиться на одном из промежуточных уровней (их называют уровнями ловушек). Только в результате взаимодействия с фононами (см. выше) такой электрон получает возможность вернуться в зону проводимости, а затем или снова повторится его захват ловушкой, или он перейдет на уровень активатора. В последнем случае рождается квант света. Длительность всего процесса определяется продолжительностью пребывания электронов на уровнях ловушек.

5.8. Воспользуемся зонной схемой диэлектрика и объясним возникновение электретного состояния под действием света и сильного внешнего электрического поля. В результате поглощения кванта света электрон, из валентной зоны переходит в зону проводимости, а оттуда на один из дополнительных уровней примеси в запрещенной зоне. (рис. 45).

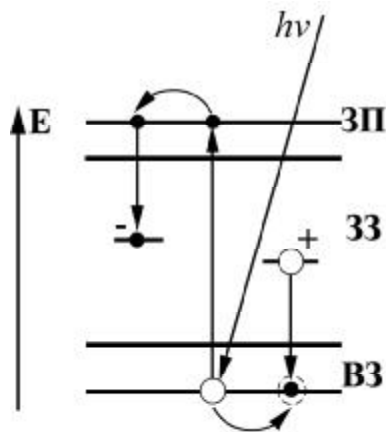


Рис. 45.

Под действием электрического поля электрон, находясь в зоне проводимости, переместится в кристалле против поля. Одновременно по направлению поля произойдет перемещение «дырки» и затем переход её на уровень примеси, создавшей локальное состояние в запрещенной зоне. На противоположных сторонах кристалла возникают не скомпенсированные разноименные электрические заряды. Диэлектрик окажется в поляризованном состоянии, такое состояние и называется электретным. Благодаря тому, что примесные уровни в ЗЗ являются локальными, это состояние может сохраняться долго. Однако, как в результате нагрева, так и при освещении светом электретное состояние может быть разрушено.

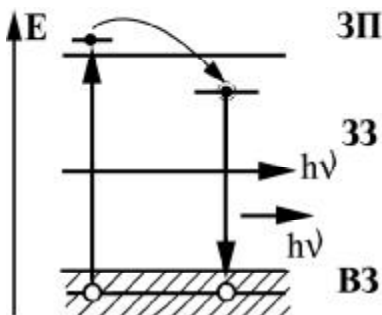


Рис. 46.

5.9. Зонная схема позволяет «наглядно» представить работу квантового усилителя, например, в котором рабочим «телом» служит кристалл рубина $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_3$ (рис.46).

Внешне зонная схема рубинового лазера напоминает зонную схему фосфоресцирующего вещества (см. рис.45). Примесные уровни хрома располагаются в запрещенной зоне Al_2O_3 . Эти уровни являются ловушками. Если после возбуждения электронов Al_2O_3 из валентной зоны в зону проводимости и последующего перехода их на локальные уровни хрома в ЗЗ, через кристалл пропустить фотон, энергия которого

как раз равна энергии перехода электрона с уровня ловушки в валентную зону, в кристалле произойдет индуцированный, вынужденный одномоментный переход (размеры рабочего тела малы и квант пролетит его, за ничтожно малое время) почти всех электронов с уровней ловушек в валентную зону. Из кристалла выйдет многократно усиленный практически монохроматический луч. Мы ещё вернемся к вопросу о квантовом усилителе и рассмотрим другой процесс получения монохроматического излучения.

§ 6. Собственная проводимость полупроводников

В середине XX в. полупроводники нашли широкое практическое применение в электротехнике, радиотехнике, электронике, химической промышленности, в технике люминофоров и лазеров и т.д. Их теоретическое изучение способствовало развитию физики твердого тела, обогатило физическую науку новыми представлениями и новым толкованием целого ряда физических явлений.

Остановимся на электрических свойствах полупроводников и дадим объяснение этим свойствам на основе зонной теории. Как уже было сказано выше, только в этой теории удалось объяснить сам факт существования такого вида веществ, и, соответственно, истолковать их свойства.

К полупроводникам относятся тела*, имеющие сравнительно узкую запрещенную зону (0,1-1,5 эВ) при полностью пустой зоне проводимости (так, у германия 33 – 0,66 эВ, у кремния – 1,08 эВ, у антимона индия – 0,17 эВ, у серого олова – 0,08 эВ). Удельное сопротивление полупроводников имеет значение в интервале 10^3 - 10^9 Ом·см, в то время как у диэлектриков оно порядка 10^{22} Ом·см, у металлов – 10^{-6} Ом·см. Под влиянием внешнего воздействия электроны валентной зоны по-

* К полупроводникам относятся элементы 4-й группы таблицы Менделеева (углерод, кремний, германий, серое олово) и их химические соединения, химические соединения элементов 3-й группы с элементами 5-й группы таблицы Менделеева (соединения индия и галлия с фосфором, мышьяком и сурьмой), химические соединения элементов 2-й группы (цинк, кадмий) с элементами 6-й группы (селен, сера, теллур) и т.д. К полупроводникам относится большое число кислородных соединений элементов (окиси железа, закись меди и т.д.), соединений с серой, селеном, ряд органических веществ (например, нафталин), некоторые полимеры, стекла (халькогенидные) и т.д.

лупроводника могут приобрести достаточную энергию для преодоления ЗЗ и перехода из ВЗ в ЗП. В качестве внешнего воздействия может быть использовано нагревание, облучение светом или ионизирующими излучениями, механическое воздействие (деформация) и т.д.

При переходе части электронов из ВЗ в ЗП в первой возникают свободные состояния (рис. 47).

Электроны ВЗ имеют возможность переходить в пределах этой зоны в свободные состояния, и при действии внешнего электрического поля – участвовать в направленном движении (двигаясь против поля), т.е. будет возникать электрический ток (об этом мы уже говорили в § 5 при рассмотрении зонных схем некоторых дефектов кристаллической решётки). Рассмотрим этот вопрос подробнее, чем это сделано в § 5. Для упрощения задачи рассмотрим движение в ВЗ одного электрона. Это, означает, что в ЗП возбудился лишь один электрон, а в ВЗ возникло лишь одно свободное состояние. Фактически в движение придет множество электронов в ВЗ, но эти переходы будут происходить последовательно на перемещающееся свободное состояние. Именно поэтому допустимо говорить об электрическом токе, создаваемом одним электроном:

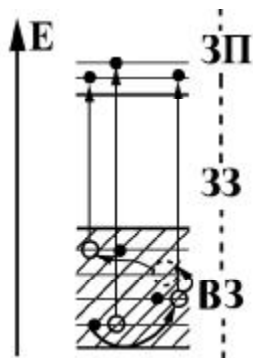


Рис. 47.

$$J_s = -ev_s,$$

где $(-e)$ – заряд электрона с учётом его знака, v – скорость направленного движения электрона, s – его номер. Переход всех электронов в единицу времени породит ток:

$$I_p = -\sum_{i \neq s} ev_i,$$

где суммирование производится по номерам всех электронов за вычетом номера s электрона, который перешёл в ЗП (если в ВЗ будет полностью заполнена электронами, то в этом случае $I_p = 0$ по, определению, т.к. в силу заполненности зоны всякому электрону, движущемуся

со скоростью v_i , будет соответствовать электрон со скоростью v_k , причём $v_i = -v_k$, и суммарное направленное движение всех электронов в заполненной ВЗ равно нулю, тока нет).

Проведём элементарные арифметические действия, добавив и вычтя из суммы J_p , отсутствующее слагаемое J_s :

$$J_p = -e \sum_i v_i - (-ev_s) = -e \sum_i v_i + ev_s = ev_s,$$

т.к. слагаемое $-e \sum_i v_i$ на основании предыдущих рассуждений равно нулю. Поэтому при наличии в ВЗ лишь одного свободного состояния – «дырки» – в кристалле возникает электрический ток (естественно, при соблюдении необходимых условий), который эквивалентен току, обусловленному движением в зоне одной частицы с положительным зарядом $+e$, которая отождествляется с вакантным состоянием. Для описания свойств этой квазичастицы (как бы частицы) – «дырки» – используют те же физические характеристики, что и для описания электронов: массу (её называют «эффективной» массой, т.к. она не всегда численно, совпадает с массой свободного электрона), импульс (также обычно называемый квазиимпульсом), энергию, спин, электрический заряд.

Таким образом, в чистом полупроводнике результирующий ток образует движение электронов как в ЗП, так и в ВЗ (эта составляющая полного тока обычно называется «дырочным» током):

$$J_{\text{полн}} = J_{\text{эл}} + J_{\text{дыр}}.$$

Рассмотренная электропроводность чистого полупроводника, обусловленная возбуждением электронов из ВЗ в ЗП, называется **соб-**

ственной проводимостью. Сделаем несколько замечаний о $J_{\text{полн}}$. Этот ток равен арифметической сумме электронного (в ЗП) и «дырочного» (в ВЗ) токов. И это несмотря на то, что «дырки» движутся по направлению внешнего электрического поля, а электроны – в противоположном направлении. Дело в том, что обе составляющие полного тока порождены движением реальных частиц одного сорта – электронов, а понятия «дырка» и «дырочный» ток введены для удобства, упрощения рассуждений о движении электронов в ВЗ. На зонной схеме (рис. 47) движение электронов в зонах будет происходить снизу вверх, что соответствует переходу электронов за счет энергии электрического поля на более высокие энергетические уровни. В идеально чистом полупро-

воднике число «дырок» равно числу электронов (в ЗП). И все же слагаемые полного тока $J_{эл}$ и $J_{дыр}$ могут быть не равны друг другу. Дело в том, что средняя скорость упорядоченного движения электронов не всегда равна средней скорости движения «дырок». Это обусловлено тем, что движение «дырок» в ВЗ сопряжено фактически с перемещением электронов в этой почти заполненной зоне, а это как показывают расчеты, не равносильно движению электронов в почти свободной ЗП (см. таб. 6.)

Табл. 6.

Вещество	Подвижность $10^{-2} \frac{m/c}{B/m} *$	
	электронов	«дырок»
Германий	36	19
Кремний	6,5	18
Сернистый свинец	18	5
Углерод (алмаз, T=500 K)	8	12

Введенная в зонной теории величина – «эффективная масса» обладает рядом уникальных свойств. В частности, она может быть как больше, так и меньше нуля, и даже быть бесконечно большой по величине. Поэтому «эффективная масса» по сути дела не является физической величиной в обычном понимании. Для примера укажем «эффективные массы» электрона у дна ЗП в германии $m_{эф}^{эл} = 0,56 m_e$, «дырки» у верха валентной зоны $m_{эф}^{дыр} = -0,59 m_e$ соответственно в кремнии $m_{эф}^{эл} = 1,08 m_e$, $m_{эф}^{дыр} = -0,37 m_e$ где m_e – масса свободного электрона.

Строгая теория (и эксперимент это подтверждает) предсказывает изменение «эффективной массы» электрона (и «дырки») в зависимости от его местонахождения в зоне. С повышением температуры собственная проводимость чистого полупроводника возрастает по экспоненциальному

$\left(\approx e^{\frac{-\Delta E}{kT}} \right)$ закону, так как по такому закону растет концентрация электронов в ЗП и, соответственно, «дырок» в ВЗ (в пока-

* Подвижность – это физическая характеристика движущихся зарядов, численно равная отношению скорости направленного движения к напряженности электрического поля.

зателе экспоненты величина ΔE - ширина запретной зоны, k - постоянная Больцмана). Как известно, в металлах с увеличением температуры проводимость уменьшается *. Если чистый полупроводник облучать монохроматическим светом меняющейся частоты и наблюдать за электрическим током в той цепи, в которую включен последовательно исследуемый полупроводник, то можно заметить, что при определен-

ной энергии фотонов $E_{\phi} = h\nu$ ток начинает возрастать. Наблюдаемое явление называется фотопроводимостью. Очевидно, исходя из зонной схемы чистого полупроводника, что этот процесс начинается тогда, когда энергия световых квантов становится равной ширине запретной зоны. Так определяют одну из важнейших характеристик зонных схем чистых полупроводников.

В заключение рассмотрим физическую сущность одного из способов получения чистых веществ. Он получил название метода зонной очистки. В основе его лежит явление меньшей растворимости примесей в твердой фазе вещества, чем в его жидком состоянии. Поэтому, если произвести нагрев кристалла вплоть до плавления отдельными тонкими слоями, то при затвердевании одного слоя примеси будут перемещаться в соседний разогреваемый слой. Поэтому, перемещая стержень из полупроводникового материала через печь специальной конструкции, можно сконцентрировать примеси на одном конце стержня. Эту процедуру повторяют сотни раз. В результате один конец полупроводникового стержня становится пригодным для использования в научных и технических целях как практически чистый полупроводник.

§ 7. Примесная проводимость полупроводников

Выше уже неоднократно отмечалось, что, дефекты кристаллической решётки очень часто просто необходимы, чтобы получить твердые тела с определенными нужными свойствами. Наличие дефектов, в

* Если температурный коэффициент сопротивления у металлов – величина положительная; то у полупроводников он – отрицательная величина. Именно такую аномалию обнаружил М.Фарадей в 1833 г.; измеряя температурную зависимость сопротивления у сульфида серебра. Эту дату можно считать моментом обнаружения полупроводников. Но систематическое изучение и практическое применение полупроводников началось лишь спустя более 100 лет.

том числе чужеродных примесей, может, например, очень сильно изменить электрические свойства полупроводника. Так, добавление в чистый кремний одного атома бора в расчете на 10^5 атомов кремния увеличивает его проводимость при комнатной температуре в 1000 раз.

В § 5 мы рассмотрели зонные схемы таких дефектов кристаллической решётки, которые были названы донорами и акцепторами (рис. 42 и 43). Дефектные уровни могут располагаться и в ЗП, и в ВЗ. Но особый интерес в рассматриваемом вопросе представляют такие дефектные уровни, которые располагаются там, где нет собственных энергетических состояний, т.е. в запрещенной зоне, именно эти уровни и были названы донорными и акцепторными.

Так как примесных атомов на несколько порядков (10^5 - 10^{10}) меньше, чем собственных структурных частиц, то примесные атомы не взаимодействуют между собой и поэтому не образуют примесные энергетические зоны. Уровни чужеродной примеси, оказавшиеся в области запрещенной зоны, остаются изолированными, локальными. Это наглядно представлено на рисунках 42 и 43. Следует подчеркнуть, что возникновение примесных состояний не обязательно связано с различной валентностью атомов примеси и основного вещества. Так, в ионных полупроводниках дополнительные энергетические состояния в ЗЗ могут возникнуть не только от присутствия инородной примеси, но также и от избытка каких-нибудь из основных, структурных частиц. Например, избыток атомов свинца в сернистом свинце действует как донорная примесь. Главным критерием того, будет ли примесь донором или акцептором, является то, где расположится примесный уровень: в ЗЗ или в ВЗ, или в ЗЗ (рис. 48, масштаб на рисунке умышленно нарушен для достижения наглядности).

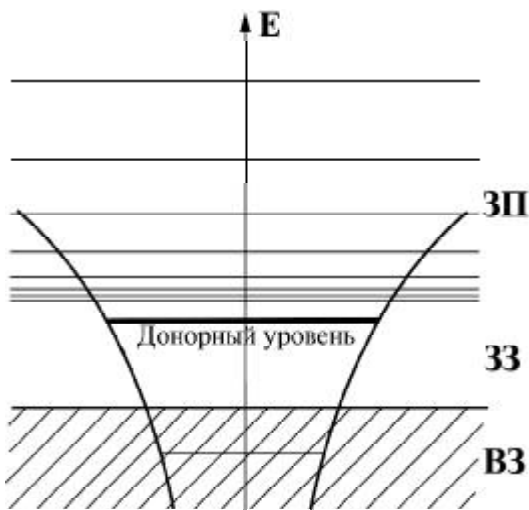


Рис. 48.

Рассмотрим, как влияют акцепторы и доноры на электропроводность полупроводника. Пусть имеется лишь один, акцепторный уровень (рис. 42). Он располагается вблизи верха ВЗ в ЗЗ. Между верхом В.З. и акцепторным энергетическим уровнем расстояние (в энергетическом масштабе) порядка 0,1 эВ и меньше. Поэтому электронам валентной зоны с энергетической точки зрения легче перейти на акцепторный уровень, нежели возбудиться в зону проводимости (напомним, что на –акцепторном уровне должно быть вакантное энергетическое состояние, только в этом случае примесь может называться акцептором). Конечно, определенная доля электронов, обладая избыточной (флуктуационной) энергией теплового движения, может перейти и в зону проводимости, но преобладающее большинство их задержится на акцепторных уровнях (ведь их всё-таки 10^{13} - 10^{17} в одном кубическом сантиметре!). Последующий переход электронов с акцепторных уровней в ЗП требует дополнительной энергии – энергии активации (энергии перехода). Вероятность таких переходов без интенсивного внешнего воздействия будет мала. Поэтому, если рассматриваемый полупроводник поместить во внешнее электрическое поле, замкнуть электрическую цепь, то полный ток в полупроводнике, как и в случае собственной проводимости, будет слагаться из электронного тока в ЗП и «дырочного» тока в ВЗ. Но носителей тока в ЗП будет очень мало по сравнению с их числом в В.З. Поэтому практически полный ток при наличии акцепторных уровней будет совпадать с током в ВЗ, т.е. с «ды-

рочным» током: $J_{полн} \approx J_{дыр}$. В этом случае говорят, что полупроводник обладает дырочной проводимостью, или проводимостью *p*-типа (*p*-первая буква слова *positiv* – положительный). Это означает, что основными носителями зарядов в этом полупроводнике являются «дырки», электроны же, оказавшиеся в ЗП, являются не основными носителями.

Проанализируем зависимость сопротивления полупро-



Рис. 49.

водника (с дырочной проводимостью) и металла при изменении температуры образца (рис. 49).

В металле число носителей заряда, участвующих в электропроводности, вплоть до температуры плавления практически остается постоянным. Решающим фактором, влияющим на величину сопротивления, является возрастающее с увеличением температуры колебательное движение структурных частиц в узлах кристаллической решётки, мешающее направленному движению электронов. Сопротивление металла с возрастанием температуры приблизительно пропорционально первой степени температуры. Иначе обстоит дело в полупроводнике. Здесь решающим фактором является увеличение числа носителей заряда по экспоненциальному закону (за счет притока энергии при теплопередаче электроны ВЗ получают необходимую энергию для преодоления запретной зоны). При высоких температурах (300° С и выше) электроны валентной зоны способны возбуждаться не только до акцепторных уровней, но и вплоть до уровней зоны проводимости. Наряду с дырочной проводимостью, возникает равновеликая электронная проводимость, и проводимость полупроводника приобретает характер собственной проводимости. Поэтому при нагревании полупроводника его сопротивление убывает почти по экспоненциальному закону (небольшое влияние все же оказывает состояние решётки). Эта зависимость полупроводниковой проводимости от температуры используется при градуировке полупроводниковых термометров сопротивления – термисторов (терморезисторов). В качестве датчика в термисторах служит кристаллик полупроводника, электрическая цепь содержит, помимо датчика, еще источник тока и гальванометр. Чувствительность термистора настолько велика, что, поместив датчик в фокус параболического зеркала, можно обнаружить тепловое излучение (например человека) на расстоянии сотни метров. Термисторы можно использовать не только для определения температуры, но и для определения других характеристик, например, определять расход жидкостей или газов по изменению температуры обтекающих датчик жидкостей или газов.

Рассмотрим влияние донорных примесей на проводимость полупроводника (рис. 43). При возбуждении электронов донорной примеси они могут перейти в ЗП. При включении внешнего электрического поля электроны, оказавшиеся в ЗП, получают направленное движение,

создавая электрический ток $J_{эл}$. Дырочный ток в валентной зоне и на

донорных уровнях практически равен нулю. Поэтому полупроводник с донорными уровнями будет проявлять электронную проводимость, или проводимость n -типа (n – первая буква слова *negativ* – отрицательный). В таком полупроводнике электроны являются основными носителями заряда, а «дырки» – не основными. Зависимость сопротивления полупроводника n – типа при изменении температуры качественно такая же, как и в полупроводниках с проводимостью p – типа. При значительных повышениях температуры проводимость полупроводников n – и p – типа изменяется и становится не примесной, а собственной. Это объясняется тем, что энергии теплового движения становится уже достаточно, чтобы возбудить электроны ВЗ и переводить их в ЗП. А так как концентрация примеси на несколько порядков меньше концентрации собственных структурных частиц, то именно «свои» электроны и «дырки» определяют проводимость полупроводника. Так, у кремния, легированного фосфором, температура перехода от примесной проводимости к собственной лежит в интервале 130-200° С (при концентрации примеси порядка 10^{17} см⁻³).

В слабых электрических полях, пока концентрация электронов и «дырок», а также их подвижности, не зависят от напряженности внешнего поля, в примесных полупроводниках выполняется закон Ома:

$\vec{j} = s \vec{E}$. В сильных электрических полях порядка 10^3 В/см эти условия нарушаются, обнаруживается отступление от закона Ома. Увеличение скорости направленного движения носителей заряда под действием внешнего электрического поля эквивалентно повышению температуры носителей заряда. Поэтому такой эффект называется разогревом электронного («дырочного») газа, а электроны («дырки»), имеющие среднюю кинетическую энергию выше средней кинетической энергии атомов решётки, – горячими электронами («дырками»).

Под действием сильных электрических полей могут произойти новые физические процессы, благодаря которым изменяется и концентрация носителей зарядов. К этим явлениям можно отнести: 1) термоэлектрическую эмиссию (переход электронов в зону проводимости через запретную зону за счет работы внешнего поля); 2) ударную ионизацию электронами зоны проводимости атомов решётки; 3) электростатическую ионизацию благодаря туннелированию электронов валентной зоны в зону проводимости через запретную зону (это явление называется эффектом Зинера).