

ГЛАВА VI

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ТЕПЛОВЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

§ 1. Металлы, диэлектрики и полупроводники

В гл. IV мы рассмотрели поведение отдельного электрона в периодическом поле идеального кристалла. Было показано, что электрону в стационарном состоянии соответствует незатухающая средняя скорость (IV.3.28), т. е. он свободно перемещается по всему объему кристалла. На первый взгляд все вещества должны были бы быть очень хорошими проводниками (металлами) с числом электронов проводимости, равным полному числу электронов в теле. На самом деле, даже в металлах число электронов проводимости значительно меньше — порядка числа атомов, а в диэлектриках — равно нулю (при абсолютном нуле температуры).

Для того чтобы понять эту ситуацию, рассмотрим совокупность всех NsZ электронов твердого тела, где N — число кристаллических ячеек, s — число атомов в кристаллической ячейке и Z — число электронов атома (атомный номер)¹⁾. Взаимодействие между электронами мы учитываем только в среднем посредством самосогласованного поля, но мы учтем принцип Паули, согласно которому в одном квантовом состоянии (характеризующемся волновым вектором k) не может находиться больше двух электронов и только с противоположно направленными спинами. При абсолютном нуле температуры, когда система находится в наинижем энергетическом состоянии, электроны твердого тела должны занять наинижие $NsZ/2$ квантовых состояний, подробно рассмотренных в гл. IV. При этом возможны два случая: либо наивысший, заполненный электронами уровень энергии совпадет с верхним краем одной из разрешенных зон энергии (рис. VI.1, а), либо он попадет внутрь такой зоны (рис. VI.1, б). В последнем случае, если приложить к телу даже слабое электрическое поле, то электроны, расположенные вблизи границы ϵ_0 , будут уско-

¹⁾ Для простоты мы рассматриваем простое (одноатомное) вещество.

ряться и переходить в другие более высокие квантовые состояния, непрерывно примыкающие к ϵ_0 , не занятые другими электронами. В результате число электронов, движущихся по и против поля, не будет одинаково — возникнет электрический ток; тело будет вести себя как металл. В первом случае, когда электроны полностью заполняют верхнюю энергетическую зону, электрическое поле не может вызвать перераспределения электронов, по крайней мере до тех пор, пока оно не слишком велико (меньше 10^6 в/см) и не вызывает переброса электронов в более высокие разрешенные зоны энергии (пробой). В этом случае электрический ток возникнуть не может, тело ведет себя как диэлектрик (изолятор). Также ведут себя и электроны более глубоких, полностью заполненных энергетических зон в металле. Такое простое качественное объяснение отличия между металлом и диэлектриком явилось большим триумфом зонной теории.

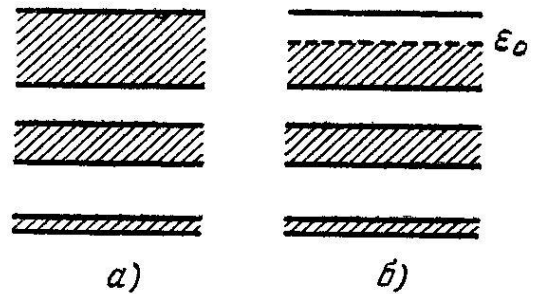


Рис. VI. 1.

Каждая отдельная зона энергии содержит $2N$ квантовых состояний; поэтому для простого кристалла ($s=1$) число заполненных электронами зон равно $NZ:2N=Z/2$. Таким образом, если Z нечетно, то заполнено нецелое число зон, т. е. элементы с нечетным атомным номером, кристаллизующиеся в простой решетке, — металлы. Обратное заключение, что элементы с четным Z (при $s=1$) ведут себя как диэлектрики, неправильно, так как всегда возможно перекрытие энергетических зон (гл. IV, § 5), а в этом случае тело будет вести себя как металл. Более сложная структура решетки (меньшая симметрия) и в особенности наличие атомов разных сортов способствуют разделению энергетических зон, т. е. образованию диэлектрика. Твердый водород — диэлектрик, хотя на первый взгляд он должен был бы вести себя как щелочной металл. Такое поведение водорода и ряда других элементов связано с тем, что при кристаллизации образуются молекулы вещества, которые связаны в решетке ван-дер-ваальсовскими силами ($s \neq 1$). С зонной точки зрения мы должны, конечно, в этом случае иметь полностью заполненную электронами полосу энергии. Таким образом, при абсолютном нуле температуры все твердые тела ведут себя либо как металлы, либо как диэлектрики.

В случае диэлектрика, когда электроны полностью заполняют самую верхнюю зону (валентную), отделенную от следующей полосы разрешенных энергий (зоны проводимости) запрещенной зоной шириною ϵ_0 , электроны будут при повышении температуры переходить из валентной зоны в зону проводимости.

Если ϵ_0 порядка 1 эв или меньше, то при комнатных температурах и выше чистые кристаллы вещества обнаруживают заметную электропроводность, обусловленную движением электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне.

Такие чистые вещества с узкой запретной зоной получили название *собственных полупроводников*. Практически чаще приходится иметь дело с *примесными полупроводниками*, когда поставщиками электронов в зоне проводимости являются доноры, а поставщиками дырок в валентной зоне — акцепторы гл. V, § 2, п. 1.

Добавляя различные примесные атомы в разных количествах к чистому веществу, можно получить полупроводники с весьма разнообразными электрическими свойствами. Такие процессы легирования или допирования полупроводника различными примесями наиболее широко были исследованы для германия и кремния, которые получили в последние годы большое техническое применение.

§ 2. Статистическое равновесие свободных электронов в полупроводниках и металлах

1. В настоящей главе мы рассмотрим некоторые свойства полупроводников и металлов, обусловленные свободными электронами (дырками), находящимися в состоянии статистического (термодинамического) равновесия с тепловыми колебаниями кристаллической решетки. Важной особенностью систем, находящихся в состоянии статистического (термодинамического) равновесия, является то, что их свойства не зависят от механизма взаимодействия, приводящего к этому равновесию. Поэтому в нашем случае нет необходимости рассматривать конкретный механизм взаимодействия свободных электронов и дырок с колебаниями решетки и процессы теплового возбуждения и рекомбинации электронов (дырок). Как мы увидим в следующих главах, эти механизмы существенны при рассмотрении кинетических явлений, т. е. процессов электро- и теплопроводности, гальвано- и термомагнитных явлений и т. д.

В одноэлектронном приближении взаимодействие между электронами кристалла учитывается только посредством самосогласованного поля, в котором каждый электрон движется независимо от других. Со статистической точки зрения одноэлектронное приближение соответствует модели идеального газа. В состоянии статистического равновесия идеальный газ электронов подчиняется статистике Ферми—Дирака. В статистическом равновесии среднее число электронов в определенном квантовом состоянии, характеризующемся тремя квантовыми числами

k_1, k_2, k_3)¹⁾, с энергией ε_k при температуре T равно²⁾

$$f_0(\varepsilon_k) = \frac{1}{\exp \frac{\varepsilon_k - \zeta}{k_0 T} + 1}. \quad (2.1)$$

Здесь ζ — химический потенциал в расчете на 1 электрон, k_0 — постоянная Больцмана. Функция $f_0(\varepsilon_k)$ называется *функцией распределения Ферми — Дирака*.

Полное число электронов в объеме V равно

$$N = \sum_k f_0(\varepsilon_k) = \sum_k \frac{1}{\exp \frac{\varepsilon_k - \zeta}{k_0 T} + 1}, \quad (2.2)$$

где суммирование ведется по всем квантовым состояниям электрона в объеме V с учетом спина, т. е. с учетом того, что в каждом орбитальном квантовом состоянии могут находиться (в соответствии с принципом Паули) два электрона с противоположно направленными спинами.

Равенство (2.2) определяет химический потенциал ζ как функцию концентрации электронов $n = N/V$ и температуры T . Если число квантовых состояний электрона (без учета спина) в 1 см^3 в интервале энергии $d\varepsilon$ равно $g(\varepsilon) d\varepsilon$, то число электронов в единице объема с энергией между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$ равно

$$n(\varepsilon) d\varepsilon = 2f_0(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (2.3)$$

Если состояние электронов в кристалле характеризуется волновым вектором \mathbf{k} ($k_1 = k_x, k_2 = k_y, k_3 = k_z$), то в некоторых случаях удобнее пользоваться не функцией $g(\varepsilon)$, а числом квантовых состояний электрона, конец волнового вектора которого \mathbf{k} лежит в элементе $d\tau_k$ \mathbf{k} -пространства. Это число квантовых состояний в 1 см^3 , согласно (III.5.27), равно $d\tau_k / (2\pi)^3$ ³⁾. Число электронов, у которых составляющие волнового вектора лежат в интервалах от k_x до $k_x + dk_x, k_y$ до $k_y + dk_y, k_z$ до $k_z + dk_z$, равно

$$n(\mathbf{k}) dk_x dk_y dk_z = 2f_0(\mathbf{k}) \frac{dk_x dk_y dk_z}{(2\pi)^3}. \quad (2.3a)$$

Здесь $f_0(\mathbf{k})$ — функция распределения (2.1), в которой энергия

¹⁾ k_1, k_2, k_3 — три дискретных или квазидискретных квантовых числа, характеризующих орбитальное движение электрона; очень часто мы будем под ними понимать три составляющих волнового вектора электрона \mathbf{k} ($k_1 = k_x, k_2 = k_y, k_3 = k_z$); для электрона в атоме им будут соответствовать: главное квантовое число n , азимутальное квантовое число l и магнитное квантовое число m .

²⁾ Ансельм А. И., гл. IX, § 2.

³⁾ В пространстве квазиимпульса $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, аналогичное число квантовых состояний отличается множителем \hbar^{-3} .

$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon(\mathbf{k})$, выражена через волновой вектор \mathbf{k} (в приближении скалярной эффективной массы $\varepsilon(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m^* = p^2 / 2m^*$).

Мы видели, что для электронов в периодическом поле $g(\varepsilon)$ определяется выражением (IV.3.25). Если энергия электрона $\varepsilon = \frac{1}{2m^*} p^2$, то

$$g(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2}}{2\pi^2} \frac{m^{*3/2}}{\hbar^3} \sqrt{\varepsilon}. \quad (2.4)$$

Таким образом, в этом случае концентрация электронов

$$\begin{aligned} n &= 2 \int_0^\infty f_0(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{m^{*3/2}}{\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{\exp \frac{\varepsilon - \zeta}{k_0 T} + 1} = \\ &= \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{(m^* k_0 T)^{3/2}}{\hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^{x-z} + 1}, \quad (2.5) \end{aligned}$$

где $x = \varepsilon / k_0 T$ и $z = \zeta / k_0 T$. Это выражение определяет ζ как функцию n , T и m^* .

Интеграл, стоящий в правой части (2.5), не выражается через элементарные функции от z . Интегралы вида

$$\mathcal{F}_n(z) = \int_0^\infty \frac{x^n dx}{e^{x-z} + 1} \quad (2.6)$$

часто встречаются в электронной теории кристаллов (в уравнении (2.5) $n = 1/2$). Для случая $n = -1/2, 1/2, 3/2$ интегралы (2.6) были табулированы Мак-Дугаллом и Стонером¹⁾; для $n = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$ — Биром с сотрудниками²⁾ и для $n = 1, 2, 3, 4$ — Родсом³⁾.

Рассмотрим два важных предельных случая, когда интеграл в выражении (2.5) может быть просто вычислен.

2. Рассмотрим случай сильно вырожденного электронного газа, когда $z \gg 1$, т. е. химический потенциал $\zeta \gg k_0 T$. Как мы увидим ниже, этот случай реализуется в хороших металлах, у которых концентрация электронов проводимости $n \approx \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Очевидно, что в этом случае $f_0(\varepsilon) \approx 1$ для $\varepsilon \ll \zeta$ и $f_0(\varepsilon) \approx 0$ для $\varepsilon \gg \zeta$; крутой спад $f_0(\varepsilon)$ происходит вблизи точки $\varepsilon = \zeta$ в интервале шириной порядка $k_0 T$.

Функции $f_0(\varepsilon)$ и $\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)$ схематически изображены на рис.

VI.2. Чем ниже температура, тем $\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)$ ближе к дельта-

¹⁾ Mc. Dougall T., Stoner E. C.—Phil. Trans. Roy. Soc., 1938, v. A 237, p. 350.

²⁾ Beer A. C., Chase M. N., Choquard P. F.—Helv. Phys. Acta, 1955, v. 28, p. 529.

³⁾ Rhodes P.—Proc. Roy. Soc., 1950, v. A 204, p. 396.

функции. В самом деле, $\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)$ отлична от нуля только вблизи точки $\varepsilon = \zeta$ и

$$\int_0^{\infty} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon = -\int_0^{\infty} df_0 = f_0(0) - f_0(\infty) = 1,$$

так как $f_0(0) = 1$ и $f_0(\infty) = 0$.

Таким образом, $\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) = \delta(\varepsilon - \zeta_0)$, где ζ_0 — значение ζ при $T = 0$.

Вычислим в случае сильного вырождения интеграл ($\chi(\varepsilon)$ — произвольная функция):

$$\begin{aligned} I &= \int_0^{\infty} \chi(\varepsilon) f_0(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\infty} f_0(\varepsilon) d\varphi(\varepsilon) = \\ &= f_0(\varepsilon) \varphi(\varepsilon) \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} \varphi(\varepsilon) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = -\varphi(0) + \int_0^{\infty} \varphi(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon, \end{aligned} \quad (2.7)$$

где на первом этапе выполнено преобразование $\chi(\varepsilon) d\varepsilon = d\varphi(\varepsilon)$, обычное при интегрировании по частям. Как мы увидим ниже, $\varphi(0) = 0$ для всех практических случаев, поэтому

$$I = \int_0^{\infty} \varphi(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon. \quad (2.7a)$$

Используем эту формулу для вычисления выражения (2.5) в приближении, когда $\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) \approx \delta(\varepsilon - \zeta_0)$.

Так как в (2.5) $\chi(\varepsilon) = 2g(\varepsilon)$, то $\varphi(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{m^{*3/2}}{\hbar^3} \frac{2}{3} \varepsilon^{3/2}$. Таким образом,

$$n = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{m^{*3/2}}{\hbar^3} \frac{2}{3} \int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2} \delta(\varepsilon - \zeta_0) d\varepsilon = \frac{(2m^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \zeta_0^{3/2}, \quad (2.8)$$

откуда химический потенциал

$$\zeta_0 = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 n)^{2/3} = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2m^*} \left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{2/3}, \quad (2.8a)$$

что в точности совпадает с максимальной кинетической энергией электронов ε_0 идеального ферми-газа при абсолютном нуле температуры (Приложение 4).

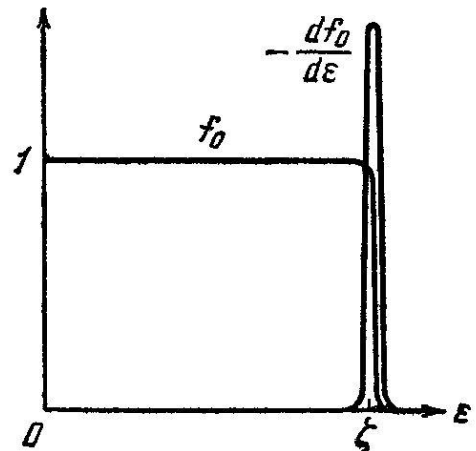


Рис. VI. 2.

В следующем приближении (Приложение 17) химический потенциал

$$\zeta = \zeta_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_0 T}{\zeta_0} \right)^2 \right]. \quad (2.9)$$

Используя нулевое приближение для химического потенциала, запишем условие сильного вырождения в явном виде:

$$\frac{\zeta_0}{k_0 T} = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}}{2m^* k_0 T} \gg 1. \quad (2.10)$$

Как видно из функции распределения $f_0(\varepsilon)$, условие вырождения (2.10) носит на самом деле экспоненциальный характер, т. е. $\exp(\zeta_0/k_0 T) \gg 1$; поэтому, если $\zeta_0/k_0 T \approx 5 \div 7$, то вырождение можно считать сильным.

Из (2.10) мы видим, что вырождению способствует высокая концентрация n , малая эффективная масса m^* и низкая температура T . Для типичного металла с $n \approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $m^* \approx 10^{-27} \text{ г}$ при комнатной температуре $\zeta_0/k_0 T \approx 10^2$, т. е. вырождение очень сильное. Легко видеть, что свободные электроны в металле остаются сильно вырожденными вплоть до его температуры плавления.

3. Мы рассмотрели случай положительного химического потенциала ζ , удовлетворяющего неравенству $\exp(\zeta/k_0 T) \gg 1$ (условие вырождения). Рассмотрим теперь противоположный случай — отрицательного химического потенциала, удовлетворяющего неравенству $\exp(-\zeta/k_0 T) \gg 1$. В этом случае функция распределения

$$f_0(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\zeta)/k_0 T} + 1} \approx e^{\zeta/k_0 T} e^{-\varepsilon/k_0 T} = A e^{-\varepsilon/k_0 T}, \quad (2.11)$$

т. е. переходит в распределение Максвелла—Больцмана с нормировочной константой $A \equiv \exp(\zeta/k_0 T)$. Концентрация электронов в зоне проводимости, согласно (2.5), равна

$$n = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{m^{*3/2}}{\hbar^3} \int_0^\infty A e^{-\varepsilon/k_0 T} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{(2\pi m^* k_0 T)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3} A. \quad (2.12)$$

При вычислении интеграла мы ввели переменную $x = \varepsilon^{1/2}$ и воспользовались формулой (П.7.2). Из формулы (2.12) следует

$$A = e^{\zeta/k_0 T} = \frac{4\pi^3 \hbar^3 n}{(2\pi m^* k_0 T)^{3/2}}, \quad (2.12a)$$

$$\zeta = k_0 T \ln \left[\frac{4\pi^3 \hbar^3 n}{(2\pi m^* k_0 T)^{3/2}} \right]. \quad (2.12b)$$

В противоположность вырожденному случаю (2.9), в классической статистике химический потенциал ζ , как видно из (2.12b), довольно сильно зависит от температуры.

Функция распределения (2.11) может быть записана теперь в следующем виде:

$$f_0(\varepsilon) = \frac{4\pi^3 \hbar^3 n}{(2\pi m^* k_0 T)^{3/2}} e^{-\varepsilon/k_0 T}. \quad (2.11a)$$

Критерий применимости классической статистики имеет вид

$$\exp\left(-\frac{\xi}{k_0 T}\right) = \frac{1}{A} = \frac{(2\pi m^* k_0 T)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3 n} \gg 1, \quad (2.13)$$

что согласуется с (2.10).

Мы видим, что применению классической статистики способствует малая концентрация n , высокая температура T и большая эффективная масса m^* . Для $n \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $m^* \approx 10^{-27} \text{ г}$ при комнатной температуре $\frac{1}{A} \approx 300$, т. е. критерий (2.13) выполняется с избытком. Граничное значение концентрации, соответствующее $\frac{1}{A} \approx 1$, равно $n \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

4. Обычно в полупроводниках концентрация электронов в зоне проводимости сама является функцией температуры. Это происходит в силу теплового возбуждения электронов примесей и валентной зоны. Формулы, полученные выше, остаются, конечно, правильными, но мало эффективными, так как нам неизвестна явная зависимость $n(T)$. Кроме того, при возбуждении электронов из валентной зоны в ней остаются положительно заряженные подвижные дырки, которые наряду с электронами зоны проводимости участвуют в явлениях переноса. Поэтому в этом случае задача должна быть рассмотрена иначе. На рис. VI.3 представлена схема уровней энергии примесного полупроводника с запрещенной зоной шириной ε_G и донорными и акцепторными уровнями, отстоящими от нижнего края зоны проводимости на величину ε_D и ε_A . Все энергии условимся отсчитывать от нулевого уровня, совпадающего с нижним краем зоны проводимости. Вероятность того, что квантовое состояние с энергией ε не занято электроном, т. е. по определению является дыркой, равна

$$f'_0(\varepsilon) = 1 - f_0(\varepsilon) = 1 - \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \xi}{k_0 T}} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{\xi - \varepsilon}{k_0 T}} + 1}, \quad (2.14)$$

где $f'_0(\varepsilon)$ — функция распределения Ферми—Дирака для дырок.

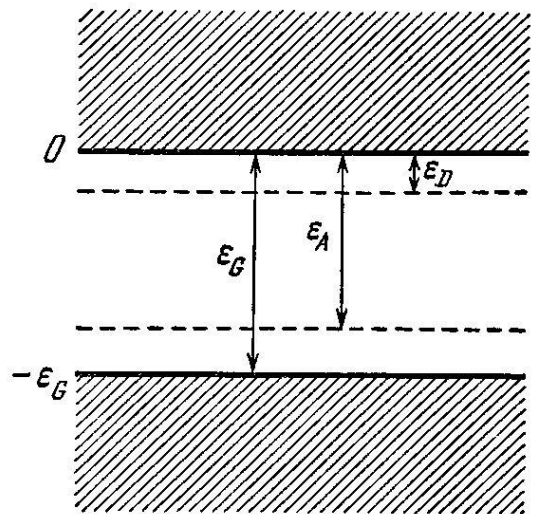


Рис. VI. 3.

Если отсчитывать все энергии от нижнего края зоны проводимости, то энергия электрона в зоне проводимости равна $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2m_n$, на донорном уровне $\varepsilon = -\varepsilon_D$, на акцепторном уровне $\varepsilon = -\varepsilon_A$ и в валентной зоне $\varepsilon = -\varepsilon_G - \varepsilon'$, где $\varepsilon' = \hbar^2 k'^2 / 2m_p$ — «кинетическая» энергия дырки, а ε_G — ширина запрещенной зоны.

Если ввести «химический потенциал дырок» $\zeta' = -\varepsilon_G - \zeta$, то функция распределения для дырок (2.14) может быть записана в виде

$$f'_0(\varepsilon) = \frac{1}{\exp \frac{\varepsilon' - \zeta'}{k_0 T} + 1} \quad (2.14a)$$

— совершенно аналогично функции распределения (2.1) для электронов.

Условие нейтральности полупроводника, из которого определяется его химический потенциал ζ , может быть выражено в следующей форме: (число электронов в зоне проводимости) + (число электронов на акцепторных уровнях) = (число дырок в валентной зоне) + (число дырок на донорных уровнях), т. е.

$$\int_{\text{(зона пров.)}} \frac{2g(\varepsilon) d\varepsilon}{\exp \frac{\varepsilon - \zeta}{k_0 T} + 1} + \sum_{(A)} \frac{1}{\exp \frac{-\varepsilon_A - \zeta}{k_0 T} + 1} = \int_{\text{(вал. зона)}} \frac{2g(\varepsilon') d\varepsilon'}{\exp \frac{\zeta + \varepsilon_G + \varepsilon'}{k_0 T} + 1} + \sum_{(D)} \frac{1}{\exp \frac{\zeta + \varepsilon_D}{k_0 T} + 1}. \quad (2.15)$$

Если электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне подчиняются классической статистике: $A \equiv \exp(\zeta/k_0 T) \ll \ll 1$ и $\exp \frac{\zeta + \varepsilon_G}{k_0 T} \gg 1$, то интегралы в (2.15) аналогичны интегралу в (2.12), так что

$$\frac{(2\pi m_n k_0 T)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3} A + \frac{n_A}{A \exp \left(-\frac{\varepsilon_A}{k_0 T} \right) + 1} = \frac{(2\pi m_p k_0 T)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3} \frac{1}{A} e^{-\frac{\varepsilon_G}{k_0 T}} + \frac{n_D}{A \exp \left(+\frac{\varepsilon_D}{k_0 T} \right) + 1}. \quad (2.15a)$$

Здесь n_A и n_D — концентрации акцепторов и доноров. Из (2.15a) видно, что концентрации электронов проводимости n и дырок в валентной зоне p равны

$$n = \frac{(2\pi m_n k_0 T)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3} \exp \frac{\zeta}{k_0 T}, \quad (2.15б)$$

$$p = \frac{(2\pi m_p k_0 T)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3} \exp \left(-\frac{\varepsilon_G + \zeta}{k_0 T} \right). \quad (2.15в)$$

Уравнение нейтральности (2.15a) определяет величину A или химический потенциал $\zeta = k_0 T \ln A$. В общем случае это алгеб-

раическое уравнение 4-й степени относительно A . Существуют эффективные численные и графические методы его решения. Мы ограничимся рассмотрением ряда частных, но важных случаев, когда решение может быть получено в виде простых формул.

1) Собственный полупроводник ($n_A = n_D = 0$).

Из (2.15а) получим

$$A = \left(\frac{m_p}{m_n}\right)^{3/4} \exp\left(-\frac{\varepsilon_G}{2k_0T}\right), \quad (2.16)$$

откуда

$$\zeta = -\frac{\varepsilon_G}{2} + \frac{3}{4} k_0T \ln\left(\frac{m_p}{m_n}\right). \quad (2.16a)$$

Так как множитель $\frac{3}{4} \ln\left(\frac{m_p}{m_n}\right) \sim 1$, то второе слагаемое в (2.16а) порядка k_0T и, следовательно, с такой точностью химический потенциал ζ в собственном полупроводнике (диэлектрике) находится в середине запрещенной зоны. Если $m_p = m_n$, то это утверждение точно, и в этом случае ζ от температуры не зависит (в той мере, в какой мы не рассматриваем зависимость ширины зоны ε_G от температуры). Концентрации электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне одинаковы и равны

$$n_i = \frac{(2\pi \sqrt{m_n m_p} k_0T)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3} \exp\left(-\frac{\varepsilon_G}{2k_0T}\right) = n_T^0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_G}{2k_0T}\right). \quad (2.16б)$$

Легко видеть, что предэкспоненциальный множитель n_T^0 по порядку величины равен концентрации, соответствующей одной частице на объем λ^3 , где λ — длина дебройлевской волны электрона (дырки), движущегося с тепловой скоростью. Для $m_n = m_p = m = 0,9 \cdot 10^{-27}$ г и $T = 294^\circ$ К $n_T^0 = 2,44 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Концентрация n_T^0 неограниченно возрастает при $T \rightarrow \infty$ и не ограничена числом электронов в валентной зоне. Это связано с тем, что при выводе уравнения (2.15а) нигде не учитывается конечная ширина валентной зоны. Условие нормировки в случае собственного полупроводника заключается только в утверждении, что число электронов в зоне проводимости равно числу свободных мест (дырок) в валентной зоне.

2) Примесный полупроводник (например, донорного типа $n_A = 0$) с широкой запрещенной зоной ($\varepsilon_G \gg \varepsilon_D$).

Из (2.15а) имеем

$$\frac{(2\pi m_n k_0T)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3} A \left(A e^{\frac{\varepsilon_D}{k_0T}} + 1 \right) = n_D, \quad (2.17)$$

где мы пренебрегли членом, пропорциональным $\exp\left(-\frac{\varepsilon_G}{k_0T}\right)$ ($\varepsilon_G \gg \varepsilon_D$!).

Рассмотрим два случая.

$$\text{а) } Ae^{\frac{\varepsilon_D}{k_0T}} \gg 1.$$

Так как $A \ll 1$, то это может иметь место только в случае $\varepsilon_D \gg k_0T$. Пренебрегая в скобке выражения (2.17) единицей, получим

$$A = \frac{(2\pi\hbar)^{3/2} n_D^{1/2}}{\sqrt{2} (2\pi m_n k_0 T)^{3/4}} e^{-\frac{\varepsilon_D}{2k_0T}} \quad (2.18)$$

и

$$\zeta = -\frac{\varepsilon_D}{2} + \frac{1}{2} k_0 T \ln \frac{(2\pi\hbar)^3 n_D}{2 (2\pi m_n k_0 T)^{3/2}}. \quad (2.18a)$$

При концентрации доноров $n_D = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $m_n = 10^{-27} \text{ г}$ и температуре $T = 300^\circ \text{ К}$ величина, стоящая под логарифмом в (2.18a) порядка 10^{-2} , т. е. второе слагаемое порядка k_0T . Это означает, что химический потенциал проходит примерно посередине между нижним краем зоны проводимости и уровнем донора.

Концентрация электронов проводимости

$$n = \frac{2^{1/2} (2\pi m_n k_0 T)^{3/4} n_D^{1/2}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-\frac{\varepsilon_D}{2k_0T}}. \quad (2.18b)$$

Заметим, что $n \sim \sqrt{n_D}$.

$$\text{б) } Ae^{\frac{\varepsilon_D}{k_0T}} \ll 1.$$

Так как $A \ll 1$, то этот случай всегда реализуется, если $\varepsilon_D \leq k_0T$. Пренебрежем в этом случае в скобке (2.17) величиной $A \exp \frac{\varepsilon_D}{k_0T}$; получим

$$A = \frac{4\pi^3 \hbar^3 n_D}{(2\pi m_n k_0 T)^{3/2}}, \quad (2.19)$$

$$\zeta = k_0 T \ln \frac{4\pi^3 \hbar^3 n_D}{(2\pi m_n k_0 T)^{3/2}}. \quad (2.19a)$$

Концентрация электронов проводимости

$$n = n_D. \quad (2.19b)$$

Этот результат имеет вполне наглядный смысл: если $k_0T \geq \varepsilon_D$, то практически все доноры ионизованы и $n \approx n_D$. Легко видеть, что химический потенциал ζ при этом отрицателен и расположен ниже донорного уровня, т. е. $|\zeta| > \varepsilon_D$.

Если $\varepsilon_D \gg k_0T$, то можно всегда подобрать такие малые n_D , чтобы выполнялось условие б). Например, если $\varepsilon_D = 10k_0T$, то для того, чтобы все доноры были ионизованы при комнатной температуре, необходимо, чтобы $n_D \ll 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Это тоже имеет вполне наглядный смысл, так как малая концентрация доноров весьма затрудняет переходы на них электронов из зоны проводимости.

Аналогично случаю 2) может быть рассмотрен примесный полупроводник акцепторного типа ($n_D = 0$).

Если учитывать в статистическом равновесии электронов одновременно зону проводимости, валентную зону и один сорт примесей (например, доноры), то уравнение (2.15а) превращается в алгебраическое уравнение 3-й степени относительно A и может решаться численно или графически.

Перемножая (2.15б) и (2.15в) и сравнивая с (2.16б), получим полезную формулу

$$np = \frac{(2\pi \sqrt{m_n m_p} k_0 T)^3}{(4\pi^3 \hbar^3)^2} e^{-\frac{\varepsilon_G}{k_0 T}} = n_i^2, \quad (2.20)$$

т. е. произведение концентраций электронов и дырок в примесном полупроводнике равно квадрату концентрации электронов (или дырок) в том же полупроводнике, лишенном примесей (собственном полупроводнике).

5. Для того чтобы применить уравнение (2.15) к полупроводникам со сложной структурой энергетической зоны, таким, например, как германий или кремний, надо определить в этом случае плотность состояний $g(\varepsilon)$.

В n -германии и n -кремнии энергетический спектр электронов состоит из ряда эквивалентных минимумов, симметрично расположенных в зоне Бриллюэна. Вблизи каждого из этих минимумов энергия

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{k_x^2}{m_1} + \frac{k_y^2}{m_2} + \frac{k_z^2}{m_3} \right), \quad (2.21)$$

где \mathbf{k} — волновой вектор электрона, отсчитываемый от точки минимума; оси x , y и z направлены по главным осям эллипсоида энергии $\varepsilon(\mathbf{k}) = \text{const}$ (для германия и кремния поверхности постоянной энергии — эллипсоиды вращения, так что $m_1 = m_2$).

Введем в \mathbf{k} -пространстве преобразование

$$k_x = k'_x \sqrt{m_1}, \quad k_y = k'_y \sqrt{m_2}, \quad k_z = k'_z \sqrt{m_3}. \quad (2.21a)$$

Тогда энергия

$$\varepsilon = \hbar^2 k'^2 / 2. \quad (2.21б)$$

Число состояний в 1 см^3 в элементарном объеме $dk_x dk_y dk_z$ равно

$$\frac{dk_x dk_y dk_z}{8\pi^3} = (m_1 m_2 m_3)^{1/2} \frac{dk'_x dk'_y dk'_z}{8\pi^3}.$$

Учитывая (2.21б), получим аналогично (IV.3.27)

$$g(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2}}{2\pi^2} N_c \frac{(m_1 m_2 m_3)^{1/2}}{\hbar^3} \sqrt{\varepsilon}, \quad (2.22)$$

где N_c — число эквивалентных минимумов. Для германия $N_c = 4$, для кремния $N_c = 6$.

Мы видим, что величина m^* в (IV.3.27) заменяется на $N_c^{2/3} (m_1 m_2 m_3)^{1/3}$.

Для того чтобы (2.22) имело вид, аналогичный (IV.3.27), можно ввести «эффективную массу для плотности состояний»

$$m_{\text{eff}} = N_c^{2/3} (m_1 m_2 m_3)^{1/3}. \quad (2.22a)$$

Таким образом, при вычислении химического потенциала из (2.126) надо заменить m^* на m_{eff} .

Для дырок в валентной зоне германия и кремния энергия для каждой из «гофрированных» поверхностей может быть приведена к виду (IV.15.5)

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Phi(\vartheta, \varphi), \quad (2.23)$$

где m — масса электрона и $\Phi(\vartheta, \varphi)$ — определенная функция полярных углов ϑ и φ . При определении $g(\varepsilon)$ нас по сути дела будет интересовать переход от переменных k, ϑ, φ к $\varepsilon, \vartheta, \varphi$, т. е. от k к ε при постоянных ϑ и φ . Число состояний в 1 см^3 в объеме $k^2 dk \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = k^2 dk d\Omega$ равно

$$\frac{k^2 dk d\Omega}{8\pi^3} = \frac{\sqrt{2} m^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} V^{-1} \varepsilon d\varepsilon \frac{1}{4\pi} \Phi^{-3/2}(\vartheta, \varphi) d\Omega,$$

где мы использовали связь между k и ε (2.23) при постоянных ϑ и φ . Отсюда

$$g(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2} m^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} V^{-1} \varepsilon \sum_n \frac{1}{4\pi} \int \Phi_n^{-3/2}(\vartheta, \varphi) d\Omega, \quad (2.24)$$

где интегрирование ведется по полному телесному углу, а суммирование — по разным энергетическим поверхностям (тяжелым и легким дыркам).

Для дырок «эффективная масса для плотности состояний»

$$m_{\text{eff}} = m \left[\sum_n \frac{1}{4\pi} \int \Phi_n^{-3/2}(\vartheta, \varphi) d\Omega \right]^{2/3}. \quad (2.24a)$$

В табл. VI.1 приведены отношения $\left(\frac{m_{\text{eff}}}{m}\right)^{3/2}$ для электронов и дырок в германии и кремнии. Произведение $m^{3/2}$ на число, взятое из таблицы, дает $m_{\text{eff}}^{3/2}$, непосредственно входящее в плотность состояний.

6. Согласно уравнениям (2.166) или (2.186), при понижении температуры до абсолютного нуля ($T = 0$) концентрация электронов также стремится к нулю и, следовательно, сопротивление полупроводника неограниченно возрастает. Однако сопротивление большинства полупроводников при $T \rightarrow 0$ остается конечным.

Причина этого заключается в том, что при достаточно большой плотности примесных центров волновые функции локализованных электронов перекрываются. При этом энергетические уровни этих электронов несколько расширяются — образуется

Таблица VI.1

Носители тока	Ge (4 минимума)	Si (6 минимумов)
Электроны	0,412	1,129
Дырки (1)	0,208	0,390
Дырки (2)	0,0084	0,068
Все дырки	0,216	0,458
Среднее геометрическое значение $\frac{m_{\text{eff}}^{3/2}}{m^{3/2}}$		
для дырок и электронов	0,299	0,719

примесная зона и электроны получают возможность передвигаться по всему объему кристалла. Такой механизм электрического тока получил название *примесной проводимости*. Обычно подвижность электронов в примесной зоне намного меньше подвижности электронов в зоне проводимости. Примесная подвижность слабо зависит от температуры и быстро уменьшается по мере уменьшения концентрации примесей. Однако она наблюдается и при сравнительно малых концентрациях примесных центров, например, в германии — до концентраций порядка 10^{15} см^{-3} .

При более высоких концентрациях примесей примесная зона сливается с зоной проводимости, при этом электроны остаются в ней при всех температурах и их концентрация не зависит от температуры. Такие вещества называются *полуметаллами*. Перекрытие волновых функций электронов на примесях наступает тем легче, чем больше их боровский радиус, т. е. чем больше диэлектрическая постоянная ϵ и меньше эффективная масса электрона m^* . Поэтому вещества с большим ϵ и малой m^* становятся полуметаллами при сравнительно низких концентрациях примеси; так, в *n-InSb* уже при $n_D \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ все примеси остаются ионизованными при любой температуре, а в *n-Ge* такой эффект наблюдается только при концентрациях, больших $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В очень чистых образцах, например в *n*- и *p*-германии с концентрацией примесей 10^{13} см^{-3} , проводимость по примесной зоне не наблюдается и их сопротивление при понижении температуры возрастает в соответствии с уравнением (2.186).

§ 3. Теплоемкость свободных электронов в металлах и полупроводниках

1. При изучении теплоемкости кристаллической решетки (гл. III, § 11) мы уже отмечали то обстоятельство, что металлы при высоких температурах подчиняются закону Дюлонга и Пти