

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОВОДИМОСТЬ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В.И. Мурзов, Ю.И. Савилова

Цели работы:

1. Изучить основы зонной теории твердых тел.
2. Исследовать температурную зависимость электропроводности металла и полупроводника.
3. Определить температурный коэффициент сопротивления металла и энергию активации полупроводника.

Элементы зонной теории твердого тела

Полная теория твердого тела, включающая описание проводимости металлов и полупроводников, должна основываться на квантовомеханическом рассмотрении системы большого числа составляющих его частиц. Для вычисления различных физических характеристик такой системы нужно решить соответствующее уравнение Шрёдингера, представляющее собой дифференциальное уравнение в частных производных, содержащее столько переменных, сколько степеней свободы имеет эта система.

В физике твердого тела в эту систему входят все электроны и ядра атомов, образующие тело. Таким образом, число степеней свободы, а с ним и число переменных в уравнении Шрёдингера оказывается макроскопически большим – порядка 10^{22} – 10^{23} . Вследствие взаимодействия между частицами переменные не разделяются, и мы приходим к математической задаче исключительной трудности, решение которой вряд ли возможно даже с привлечением сверхмощных компьютеров.

По этой причине современная квантовая теория вынуждена основываться на ряде упрощающих предположений. Зонная теория представляет сравнительно простую квантовомеханическую схему, учитывающую наиболее важные особенности движения электронов во многих кристаллах. Зонная теория базируется на следующих основных предположениях:

1) при описании движения электронов атомные ядра, ввиду их большой массы, рассматриваются как неподвижные источники поля, действующего на электроны;

2) расположение ядер в пространстве считается точно периодическим: они размещаются в узлах идеальной решетки данного кристалла. Математически это выражается в том, что для любого кристалла можно указать три таких не лежащих в одной плоскости основных вектора $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, что весь кристалл можно представить как последовательное повторение построенного на них параллелепипеда, называемого *элементарной ячейкой* данного кристалла;

3) система электронов, взаимодействующих с атомными ядрами и друг с другом по закону Кулона, заменяется системой *независимых* электронов, движущихся в потенциальном поле, которое складывается из поля атомных ядер и эффективного поля, приближенно описывающего взаимодействие между электронами.

Волновая функция электрона в периодическом поле

Таким образом, в рамках зонного приближения квантовомеханическая задача о системе электронов в твердом теле сводится к задаче об одном электроном, движущемся в заданном внешнем электростатическом поле, описываемом потенциалом $\varphi(\vec{r})$. Правильную пространственную структуру кристалла естественно отразить условием периодичности потенциала при сдвиге аргумента \vec{r} на вектор решетки $\vec{a}_n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$:

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r} + \vec{a}_n), \quad (3.11.1)$$

где индекс n обозначает совокупность целых чисел (n_1, n_2, n_3) .

Поведение электрона в кристалле описывается решениями стационарного уравнения Шрёдингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi(\vec{r})+U(\vec{r})\psi(\vec{r})=E\psi(\vec{r}), \quad (3.11.2)$$

где m_e – масса электрона, $U(\vec{r}) = -e\phi(\vec{r})$ – потенциальная энергия электрона в кристалле. Определив из уравнения (3.11.2) волновую функцию $\psi(\vec{r})$, можно найти по известным правилам квантовой механики средние значения всех величин, характеризующих поведение электрона в кристалле.

Потенциальная энергия электрона обладает, согласно (3.11.1), свойством инвариантности (invariant – неизменный) относительно сдвига на вектор решетки \vec{a}_n . Это обстоятельство позволяет установить важное свойство волновой функции $\psi(\vec{r})$, не решая уравнения (3.11.2). Действительно, поскольку оператор Лапласа ∇^2 также инвариантен относительно сдвига $\vec{r} \rightarrow \vec{r} + \vec{a}_n$, то функция $\psi(\vec{r} + \vec{a}_n)$ также является решением уравнения (3.11.2), принадлежащим тому же собственному значению энергии E . Если этому собственному значению принадлежит только одна собственная функция (т. е. энергетический уровень не вырожден), то функции $\psi(\vec{r})$ и $\psi(\vec{r} + \vec{a}_n)$ могут отличаться только постоянным множителем:

$$\psi(\vec{r} + \vec{a}_n) = c_n \psi(\vec{r}). \quad (3.11.3)$$

Легко найти явный вид зависимости c_n от вектора \vec{a}_n . Для этого нужно произвести два последовательных сдвига аргумента функции $\psi(\vec{r})$ на \vec{a}_n и $\vec{a}_{n'}$, учитывая, что по определению вектора решетки $\vec{a}_n + \vec{a}_{n'} = \vec{a}_{n+n'}$. Тогда из (3.11.3) следует, что $c_n c_{n'} = c_{n+n'}$. Прямой подстановкой легко убедиться, что это функциональное уравнение имеет решение

$$c_n = e^{i\vec{k}\vec{a}_n}, \quad (3.11.4)$$

где \vec{k} – произвольный вещественный вектор ($\vec{k}\vec{a}_n$ – скалярное произведение).

Равенства (3.11.3) и (3.11.4) позволяют придать функции $\psi(\vec{r})$ следующий вид:

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (3.11.5)$$

где $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ – периодическая функция с периодом решетки:

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a}_n), \quad (3.11.6)$$

удовлетворяющая дифференциальному уравнению

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 u_{\vec{k}}(\vec{r}) - i \frac{\hbar^2}{m_e} \vec{k} \nabla u_{\vec{k}}(\vec{r}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} u_{\vec{k}}(\vec{r}) + U(\vec{r}) u_{\vec{k}}(\vec{r}) = E u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (3.11.7)$$

Это уравнение следует из уравнения (3.11.2) при подстановке в него функции (3.11.5). Функции вида (3.11.5) с условием периодичности (3.11.6) называют *функциями Блоха*.

Уравнение (3.11.7) представляет собой обычную задачу на собственные функции и собственные значения, в которой компоненты вектора \vec{k} играют роль параметров. Разумеется, от них зависят не только собственные функции, но и собственные значения энергии: $E = E(\vec{k})$. Проводя формальную аналогию функции (3.11.5) с пространственной частью плоской волны $\psi(\vec{r}) = A e^{i\vec{k}\vec{r}}$ с амплитудой A и волновым вектором \vec{k} , вектор \vec{k} в (3.11.5) называют *квазиволновым вектором*.

Зоны Бриллюэна

Из (3.11.5) и (3.11.6) очевидно вытекает, что

$$\psi(\vec{r} + \vec{a}_n) = e^{i\vec{k}\vec{a}_n} \psi(\vec{r}). \quad (3.11.8)$$

Таким образом, вектор \vec{k} характеризует закон преобразования волновой функции электрона при сдвиге ее аргумента на какой либо вектор решетки.

Кроме того, различным значениям квазиволнового вектора соответствуют различные функции $u_{\vec{k}}(\vec{r})$, входящие в $\psi(\vec{r})$. Поэтому его компоненты можно рассматривать как квантовые числа, характеризующие данное стационарное состояние. Однако квазиволновой вектор определяется неоднозначно. Действительно, так как мнимая экспонента является периодической функцией с периодом 2π , то векторы \vec{k} и $\vec{k} + \vec{b}$, будучи подставленными в правую часть (3.11.8), дадут один и тот же результат, если $\vec{a}_n \vec{b} = 2\pi q$, где q – целое число.

Следовательно, векторы \vec{k} и $\vec{k} + \vec{b}_m$ физически эквивалентны: оба они определяют одно и то же преобразование волновой функции. Нетрудно показать, что это условие выполняется для любого вектора

$$\vec{b} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \equiv \vec{b}_m, \quad (3.11.9)$$

где $m = (m_1, m_2, m_3)$, m_1, m_2, m_3 – произвольные целые числа, а $\vec{b}_1 = (2\pi/V_0) \vec{a}_2 \times \vec{a}_3$, $\vec{b}_2 = (2\pi/V_0) \vec{a}_3 \times \vec{a}_1$, $\vec{b}_3 = (2\pi/V_0) \vec{a}_1 \times \vec{a}_2$, $V_0 = |\vec{a}_1 (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|$ – объем элементарной ячейки кристалла (« \times » – знак векторного произведения). Модули векторов $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ имеют размерность обратной длины. На векторах $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ так же, как на векторах $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, можно построить периодическую решетку, которую называют *обратной* (по отношению к решетке данного кристалла). Векторы $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ называют основными векторами *обратной решетки*, а \vec{b}_m – вектором обратной решетки.

Итак, векторы \vec{k} и $\vec{k} + \vec{b}_m$ эквивалентны физически и поэтому соответствующие значения энергии должны совпадать: $E(\vec{k} + \vec{b}_m) = E(\vec{k})$. Это обстоятельство позволяет ограничить изменение компонент вектора \vec{k} конечной областью, исчерпывающей все их физически неэквивалентные значения. Такая область называется *зоной Бриллюэна*. Ее выбор неоднозначен. Можно, например, выбрать в качестве зоны Бриллюэна область в \vec{k} -пространстве, определяемую неравенствами

$$-\pi < \vec{k}\vec{a}_1 \leq \pi, \quad -\pi < \vec{k}\vec{a}_2 \leq \pi, \quad -\pi < \vec{k}\vec{a}_3 \leq \pi. \quad (3.11.10)$$

Ее называют *первой зоной Бриллюэна*. Первая зона Бриллюэна представляет собой в \vec{k} -пространстве некоторый параллелепипед, содержащий начало координат. В частности, в простой кубической решетке векторы $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ взаимно перпендикулярны, причем $a_1 = a_2 = a_3 = a$ (константу a называют *постоянной решетки*). Тогда, выбирая координатные оси вдоль этих векторов, получаем из (3.11.10):

$$-\frac{\pi}{a} < k_x \leq \frac{\pi}{a}, \quad -\frac{\pi}{a} < k_y \leq \frac{\pi}{a}, \quad -\frac{\pi}{a} < k_z \leq \frac{\pi}{a}. \quad (3.11.11)$$

Неравенства (3.11.11) определяют в \vec{k} -пространстве куб со стороной $2\pi/a$. Любой вектор \vec{k}' с компонентами вне этой зоны будет эквивалентен некоторому вектору \vec{k} с компонентами внутри нее, определяемому равенством $\vec{k} = \vec{k}' + \vec{b}_m$, где \vec{b}_m – выбранный должным образом вектор (3.11.9). Зона Бриллюэна есть чисто геометрическое понятие. Ее форма зависит только от структуры решетки.

Неравенства (3.11.11) определяют пределы изменения компонент квази-волнового вектора, но ничего не говорят об их физически допустимых значениях. Таковые определяются граничными условиями, накладываемыми на волновую функцию $\psi(\vec{r})$. Строго говоря, граничные условия должны отражать физическую ситуацию на поверхности образца, определяемую характером сил, действующих на электроны. Выделим тогда «внутреннюю область» кристалла, определив ее как область, в которой не сказываются поверхностные эффекты. Внутреннюю область разобьем на ряд достаточно больших частей. Например, в кристалле с простой кубической решеткой – на ряд кубов со стороной $L = Na$, $N \gg 1$. Поскольку различные кубы ничем не выделены, естественно потребовать, чтобы значения функции $\psi(\vec{r})$ в отстоящих друг от друга на расстоянии L точках соседних кубов были одинаковыми:

$$\Psi(x, y, z) = \Psi(x + L, y, z) = \dots = \Psi(x + L, y + L, z + L). \quad (3.11.12)$$

Условия (3.11.12) называются *условиями периодичности Кармана – Борна*. Накладывая эти условия на функцию (3.11.5) и принимая во внимание (3.11.6), находим допустимые значения компонент квазиволнового вектора:

$$k_x = \frac{2\pi}{L}n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L}n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L}n_z, \quad (3.11.13)$$

где n_x, n_y, n_z – целые числа, ограниченные условиями (3.11.11). Таким образом, значения компонент квазиволнового вектора образуют дискретную совокупность. Однако разности их соседних значений, равные $2\pi/L$, очень малы. Спектр значений такого типа называют *квазинепрерывным*.

Энергетические зоны

Как уже отмечалось, собственные значения энергии электрона в кристалле, определяемые из уравнения (3.11.7), зависят от квазиволнового вектора: $E = E(\vec{k})$. При заданном векторе \vec{k} уравнение (3.11.7) имеет много собственных значений и принадлежащих им собственных функций. Пронумеруем их индексом q , расположив значения $E_q(\vec{k})$ в возрастающем порядке:

$$E_1(\vec{k}) \leq E_2(\vec{k}) \leq \dots$$

Пусть компоненты вектора \vec{k} пробегает квазинепрерывно первую зону Бриллюэна. Тогда можно доказать, что для каждого q значения функции $E_q(\vec{k})$ квазинепрерывно заполняют некоторый промежуток $[E_{q,\min}(\vec{k}), E_{q,\max}(\vec{k})]$ на энергетической оси, т. е.

$$E_{q,\min}(\vec{k}) \leq E_q(\vec{k}) \leq E_{q,\max}(\vec{k}). \quad (3.11.14)$$

Этот промежуток носит название *энергетической зоны*. Число различных зон равно числу значений, принимаемых индексом q . По этой причине его называют *номером зоны* или *зонным индексом*. Границы промежутка $E_{q,\min}(\vec{k})$

и $E_{q,\max}(\vec{k})$ называют, соответственно, *дном* и *потолком* зоны. Разность $\Delta E_q = E_{q,\max}(\vec{k}) - E_{q,\min}(\vec{k})$ называют *шириной* q -й зоны. Обратимся теперь к зависимости собственных значений энергии от зонного индекса q . Рассмотрим две соседние зоны, характеризуемые функциями $E_q(\vec{k})$ и $E_{q+1}(\vec{k})$. Согласно (3.11.14), может реализоваться одна и двух возможностей:

$$E_{q,\max}(\vec{k}) < E_{q+1,\min}(\vec{k}) \quad (3.11.15)$$

или
$$E_{q,\max}(\vec{k}) \geq E_{q+1,\min}(\vec{k}). \quad (3.11.16)$$

В случае (3.11.15) значения энергии, лежащие в интервале, разделяющем q -ю и $q+1$ -ю зоны, не относятся к собственным значениям задачи (3.11.7). Физически это означает, что в отсутствие внешних полей электрон в идеальном кристалле такую энергию иметь не может. В связи с этим интервал $(E_{q,\max}(\vec{k}), E_{q+1,\min}(\vec{k}))$ называют *запрещенной зоной*. Разность $\Delta E_{q,q+1} = E_{q+1,\min}(\vec{k}) - E_{q,\max}(\vec{k})$ есть *ширина* запрещенной зоны. В противоположность запрещенной зоне, энергетическая зона (3.11.14) называется *разрешенной* (рис. 3.11.1, а). При выполнении же условия (3.11.16) q -я и $q+1$ -я зоны или перекрываются, или смыкаются (в случае знака равенства). Запрещенная зона в любом случае отсутствует (рис. 3.11.1, б).

Характеристики зонного спектра, т. е. ширины разрешенных и запрещенных зон, значения компонент квазиволнового вектора, при которых функции $E_q(\vec{k})$ достигают максимумов и минимумов, и т. п. определяются конкретными особенностями данного кристалла. Их можно найти, решая уравнение Шрёдингера (3.11.2) с соответствующей данному кристаллу функцией $U(\vec{r})$.

Таким образом, рассмотренная схема описания, сводящая многоэлектронную задачу к одноэлектронной, приводит к выводу о зонном характере

энергетического спектра электрона в идеальном кристалле. Это обстоятельство и определило ее название – *зонная теория*.

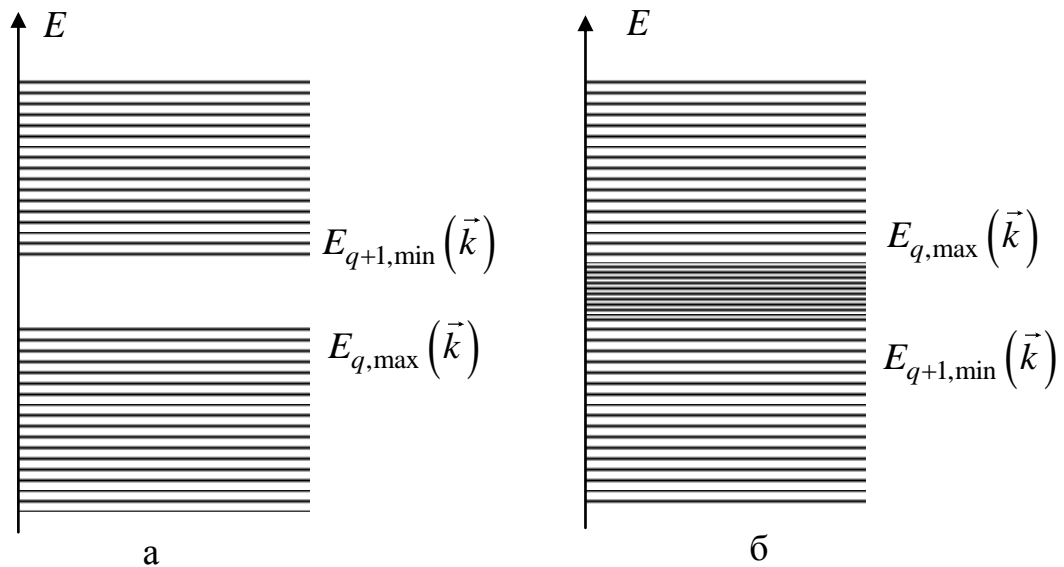


Рис. 3.11.1. Энергетические зоны:

а – неперекрывающиеся; б – перекрывающиеся

Распределение электронов в кристалле по состояниям

Тот факт, что в рамках зонной теории рассматривается многоэлектронная система, находит свое отражение при распределении электронов в кристалле по найденным одночастичным состояниям. Это распределение производится в соответствии с квантовой статистикой Ферми – Дирака, в основе которой лежат *принцип тождественности (неразличимости)* одинаковых частиц (например, электронов в кристалле) и *принцип Паули*. Применительно к электронам принцип Паули гласит: ***в любой многоэлектронной системе не существует более одного электрона в данном квантовом состоянии.***

Таким образом, количество электронов на каждом из энергетических уровней разрешенных зон не может быть больше кратности вырождения уровня. В частности, при вырождении уровней только по спиновому квантовому числу $m_s = \pm 1/2$, количество электронов на каждом уровне не превышает двух.

Закон распределения N_e электронов, находящихся в объеме V при температуре T по одночастичным состояниям, называемый *законом распределения Ферми – Дирака*, имеет следующий вид:

$$dN_e = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} d\nu(E). \quad (3.11.17)$$

Здесь dN_e – число электронов, распределенных между $d\nu(E)$ одночастичными состояниями с энергией в интервале от E до $E + dE$, k – постоянная Больцмана, E_F – зависящий от N_e, T и V параметр распределения, имеющий размерность энергии. Этот параметр называется *энергией Ферми* (или *уровнем Ферми*) и определяется из условия нормировки, фиксирующего полное число частиц системы:

$$\int_0^\infty \frac{d\nu(E)}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} = N_e. \quad (3.11.18)$$

Входящую в закон (3.11.17) функцию

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1}, \quad (3.11.19)$$

называют *функцией распределения Ферми – Дирака*.

Металлы, полупроводники и диэлектрики

Представление о разрешенных и запрещенных зонах в сочетании с принципом Паули позволяет выяснить причину различия между металлами, полупроводниками и диэлектриками, влекущую за собой различие и в наблюдаемых электрических, и других их свойствах.

Для этой цели рассмотрим, как распределяются электроны по уровням разрешенных энергетических зон, в предельном случае температуры, стремящейся к абсолютному нулю. Будем считать для простоты, что каждый уровень двукратно вырожден по квантовому числу m_s . Тогда в соответствии с принци-

пом Паули при $T \rightarrow 0$ К все N_e электронов в кристалле займут первые $[N + 1/2]$ уровней энергии (квадратные скобки обозначают целую часть числа). При этом имеются три возможности:

1) самая верхняя зона, содержащая электроны, занята не полностью, а содержит и вакантные уровни;

2) верхняя зона, содержащая электроны, заполнена целиком, но смыкается или перекрывается со следующей более высокой зоной;

3) верхняя, целиком заполненная зона, отделена от следующей свободной разрешенной зоны промежутком запрещенных значений энергии (запрещенной зоной).

Наивысшую из заполненных (при $T = 0$ К) зон во всех трех случаях называют *валентной*, а наинизшую из свободных в случаях 2) и 3) – *зоной проводимости*.

Верхнюю границу (потолок) валентной зоны принято обозначать через E_v , а нижнюю границу (дно) зоны проводимости – через E_c .

Электрические свойства кристаллов в первых двух и в третьем случаях оказываются принципиально различными. Действительно, поместим кристалл в постоянное внешнее электрическое поле. Чтобы вызвать электрический ток, поле должно сообщить электронам ускорение, а это значит перевести их на более высокие энергетические уровни.

Очевидно, что в слабом поле эти уровни должны быть близки к заполненным и свободными. Иначе, по принципу Паули, переход электронов на них окажется невозможным. Из сказанного следует, что в случаях 1) и 2) сколь угодно слабое внешнее поле создаст электрический ток. Кристалл в этих случаях ведет себя как *металл*.

Понятно, что в случае 3) слабое поле тока вызвать не может: электронам некуда переходить. Здесь для создания тока нужна их предварительная «активация». Часть электронов должна быть переведена в состояния, соответствующие уровням энергии свободной зоны за счет какого-либо источника энергии

(условно говорят, что часть электронов должна быть переведена из валентной зоны в зону проводимости). Ясно, что энергия активации должна быть не меньше ширины запрещенной зоны $\Delta E = E_v - E_c$. В случае $\Delta E \sim 1\text{--}2$ эВ такой кристалл является *полупроводником*, а если $\Delta E > 2$ эВ – *диэлектриком*.

Влияние температуры на проводимость полупроводников и металлов

Итак, согласно сказанному выше, полупроводниками являются кристаллические вещества, у которых при $T = 0$ К валентная зона полностью заполнена валентными электронами, а ширина запрещенной зоны невелика. Название *полупроводники* обусловлено тем, что по величине электропроводности они занимают промежуточное положение между металлами и диэлектриками. Однако их характерным свойством является не величина проводимости, а ее увеличение с повышением температуры (у металлов она уменьшается).

При объяснении этого свойства в рамках зонной теории большую роль играет понятие «дырки». Обсудим физический смысл этого понятия на примере *собственного* полупроводника, т. е. химически чистого полупроводника, не содержащего никаких примесей.

При $T > 0$ К часть электронов полупроводника с верхних уровней валентной зоны переходит в результате тепловой активации на нижние уровни зоны проводимости. В этих условиях слабое электрическое поле может изменять состояние электронов, перешедших в зону проводимости.

Кроме того, вследствие появления вакантных мест на энергетических уровнях в валентной зоне (точнее, вакантных состояний, соответствующих энергетическим уровням валентной зоны) электроны этой зоны также придут в движение под воздействием внешнего поля, внося вклад в плотность тока. Оказывается, что при наличии N вакантных мест коллективное поведение электронов валентной зоны можно представить как поведение $N_p = N$ положительно заряженных квазичастиц, получивших название «дырок».

Действительно, по общему правилу квантовой механики среднюю скорость $\vec{v}_q(\vec{k})$ электрона в состоянии с энергией $E_q(\vec{k})$, описываемом функцией Блоха $\psi_{\vec{k}q}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}q}(\vec{r})$, можно определить следующим образом:

$$\vec{v}_q(\vec{k}) = \frac{1}{m_e(V)} \int \psi_{\vec{k}q}^*(\vec{r}) \hat{p} \psi_{\vec{k}q}(\vec{r}) dV,$$

где $\hat{p} = -i\hbar \nabla_{\vec{r}}$ – оператор импульса частицы, а интегрирование ведется по объему кристалла. Используя уравнение (3.11.7), можно показать, что

$$\vec{v}_q(\vec{k}) = \hbar^{-1} \nabla_{\vec{k}} E_q(\vec{k}). \quad (3.11.20)$$

Из уравнения (3.11.7) также следует, что $E_q(-\vec{k}) = E_q(\vec{k})$, т. е. энергия электрона является четной функцией квазиволнового вектора. Из (3.11.20) тогда очевидно следует, что $\vec{v}_q(-\vec{k}) = -\vec{v}_q(\vec{k})$. Но тогда в случае полностью заполненной электронами энергетической зоны сумма их скоростей для каждой ориентации спина будет равна нулю, т. е. $\sum_{\vec{k}} \vec{v}_q(\vec{k}) = \vec{0}$, где суммирование охватывает первую зону Бриллюэна. Пусть теперь один электрон удален из зоны, в результате чего освободилось состояние с квазиволновым вектором \vec{k}' . Тогда $\sum_{\vec{k} \neq \vec{k}'} \vec{v}_q(\vec{k}) + \vec{v}_q(\vec{k}') = \vec{0}$ и, следовательно, $\sum_{\vec{k} \neq \vec{k}'} \vec{v}_q(\vec{k}) = -\vec{v}_q(\vec{k}')$. Умножая это равенство на заряд электрона $-e$, получаем

$$-e \sum_{\vec{k} \neq \vec{k}'} \vec{v}_q(\vec{k}) = e \vec{v}_q(\vec{k}'). \quad (3.11.21)$$

Равенство (3.11.21) означает, что плотность тока всех оставшихся в валентной зоне электронов $\vec{J} = -\frac{e}{V} \sum \vec{v}_q(\vec{k})$ (где V – объем кристалла) эквивалентна плотности тока $\vec{j} = \frac{e}{V} \vec{v}_q(\vec{k}')$, который создавала бы частица с положительным зарядом e , имеющая скорость отсутствующего электрона. Эта вооб-

ражаемая частица и есть *дырка*. Совершенно аналогичное заключение можно сделать, рассматривая удаление из валентной зоны N электронов, приводящее к появлению в ней N вакантных мест.

Итак, по своим электрическим свойствам валентная зона, содержащая N вакантных мест, эквивалентна свободной зоне с $N_p = N$ положительно заряженными квазичастицами – частицами, называемыми дырками. При этом можно ввести статистику дырок, рассматривая не количество заполненных состояний, а количество незанятых состояний. Обратимся для этого к закону распределения (3.11.17).

Поскольку в соответствии с принципом Паули каждое состояние может быть занято только одним электроном, то из всех $d\nu(E)$ возможных состояний незанятыми будут $dN_p(E) = d\nu(E) - dN_e(E)$ состояний. Применительно к валентной зоне это количество и будет равно количеству дырочных состояний с энергией в интервале от E до $E + dE$. Таким образом, закон распределения дырок в валентной зоне с учетом (3.11. 18) принимает следующий вид

$$dN_p(E) = \left(1 - \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} \right) d\nu(E) = \frac{1}{e^{\frac{E_F-E}{kT}} + 1} d\nu(E). \quad (3.11.22)$$

Подчеркнем, что движение дырки не является движением какой-то реальной положительной частицы. Представление о дырках отражает характер движения всей многоэлектронной системы в кристалле. В отсутствие электронов понятие дырки лишается смысла. Именно по этой причине дырки называют *квазичастицами*.

Интегрируя (3.11.17) по энергии от дна E_c до верхней границы E_{\max} зоны проводимости, а (3.11.22) от нижней границы E_{\min} до потолка E_v валентной зоны, можно найти количество электронов N_e и дырок N_p соответственно в зоне проводимости и в валентной зоне при температуре T , определив из равенства $N_p = N_e$ энергию Ферми E_F . Эта задача сильно упрощается в случае

$|E - E_F|/kT \gg 1$ (невырожденные полупроводники). В этом случае единицей в знаменателе (3.11.17) и (3.11.22) можно пренебречь, т. е.

$$N_e = \int_{E_c}^{E_{\max}} e^{-\frac{E-E_F}{kT}} d\nu(E) = e^{\frac{E_F-E_c}{kT}} \int_{E_c}^{E_{\max}} e^{-\frac{E-E_c}{kT}} d\nu(E) = e^{\frac{E_F-E_c}{kT}} \nu_c(T), \quad (3.11.23)$$

$$N_p = \int_{E_{\min}}^{E_v} e^{-\frac{E_F-E}{kT}} d\nu(E) = e^{\frac{E_v-E_F}{kT}} \int_{E_{\min}}^{E_v} e^{-\frac{E-E_v}{kT}} d\nu(E) = e^{\frac{E_v-E_F}{kT}} \nu_v(T), \quad (3.11.24)$$

где введены обозначения $\nu_c(T) = \int_{E_c}^{E_{\max}} e^{-\frac{E-E_c}{kT}} d\nu(E)$ и $\nu_v(T) = \int_{E_{\min}}^{E_v} e^{-\frac{E-E_v}{kT}} d\nu(E)$.

Приравнивая друг другу (3.11.23) и (3.11.24), находим выражение для энергии Ферми:

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{\nu_v(T)}{\nu_c(T)}. \quad (3.11.25)$$

Дальнейшее более детальное рассмотрение вопроса показывает, что во многих случаях $\nu_v(T) \approx \nu_c(T)$. Поэтому второе слагаемое в (3.11.25) очень мало и уровень Ферми располагается приблизительно в середине запрещенной зоны (точно в середине при $T=0$ К). Тогда в соответствии с (3.11.23) и (3.11.24) концентрация носителей тока в полупроводнике запишется в виде

$$n_e = n_p = \frac{N_e + N_p}{2V} = e^{-\frac{\Delta E}{2kT}} \frac{\nu_c(T) + \nu_v(T)}{2V} = n_0(T) e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}, \quad (3.11.26)$$

где $\Delta E = E_c - E_v$ – ширина запрещенной зоны или энергия активации, $n_0(T) = (\nu_c(T) + \nu_v(T))/2V$.

Удельная проводимость вещества σ , как известно, пропорциональна концентрации носителей тока и их подвижности. Поэтому для полупроводника можно записать

$$\sigma = \sigma_0(T) e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}, \quad (3.11.27)$$

где $\sigma_0(T) = en_0(T)u(T)$, причем $n_0 \sim T^{3/2}$, а $u \sim T^{-1}$ – суммарная подвижность электронов и дырок, медленно убывающая вследствие роста числа их столкновений с колеблющимися узлами кристаллической решетки (тепловые колебания) при нагревании ($\sim T^{-1}$). Поэтому множитель $\sigma_0(T)$ изменяется с ростом T гораздо медленнее быстро растущей экспоненты $e^{-\Delta E/2kT}$, и в достаточно широком интервале температур, близких к комнатной, его можно считать константой. В соответствии с (3.11.27) удельное сопротивление полупроводника $\rho = \sigma^{-1}$ будет быстро убывать с ростом температуры по закону

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{\Delta E}{2kT}}. \quad (3.11.28)$$

Для металлов валентная зона является одновременно зоной проводимости, так что концентрация носителей тока (электронов) в кристалле с ростом температуры будет оставаться неизменной, совпадая с их концентрацией при $T = 0\text{ K}$. Поэтому зависимость удельной проводимости металла при нагревании определяется только зависимостью от нее подвижности электронов $u(T)$.

Как показывает квантовая теория, при температурах, близких к комнатной, подвижность электронов в кристалле убывает обратно пропорционально T , обеспечивая линейную зависимость от температуры удельного сопротивления металла:

$$\rho = \rho_0 (1 + \alpha \Delta T). \quad (3.11.29)$$

Описание лабораторной установки

Электрическая схема лабораторной установки изображена на рис. 3.11.2.

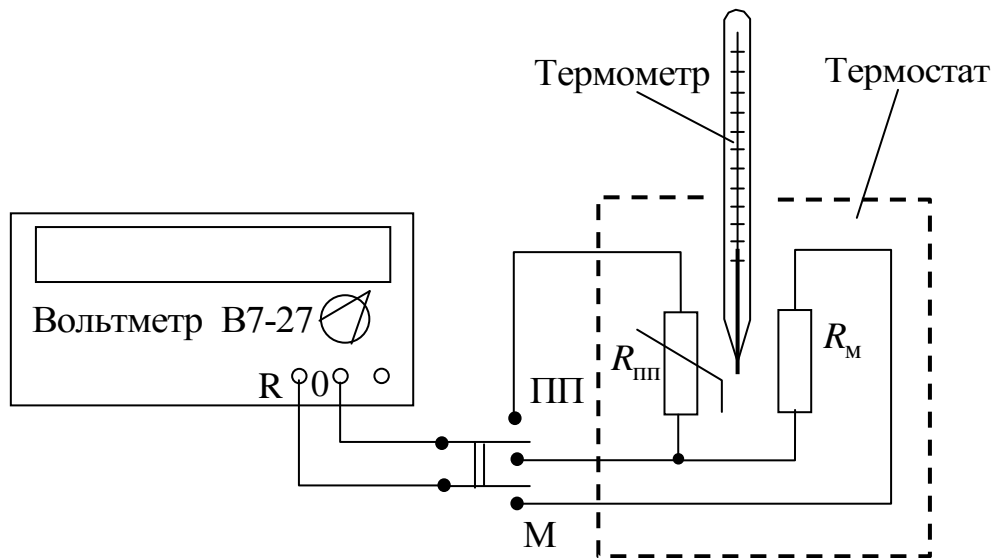


Рис. 3.11.2

Установка состоит из нагревательной камеры (термостата), куда на одном уровне с термометром помещают металлический и полупроводниковый образцы, в качестве которых используются медная проволока и термосопротивление. Для установления температурной зависимости $R(T)$ металл М и полупроводник ПП с помощью ключа поочередно подключают к клеммам измерительного прибора (вольтметра).

Порядок выполнения экспериментальной части работы

1. Изучить лабораторную установку.
2. Подключить термостат и вольтметр к электросети. На вольтметре переключатель РОД РАБОТЫ поставить в положение R, а тумблер СЕТЬ – в верхнее положение.
3. Исследовать зависимость сопротивления металла М и полупроводника ПП от температуры T через каждые 3°C (20 точек). Подключения М или ПП к измерителю производить тумблером в положение М–ПП. По мере измерений

сопротивления ПП шкалу вольтметра выбирайте 10 мОм, 1 мОм, а сопротивления М – шкалу 100 кОм, 1 кОм.

4. Результаты измерений и вычислений занести в таблицу:

№	$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$1/T, \text{K}^{-1}$	$R_{\text{М}}, \text{Ом}$	$R_{\text{ПП}}, \text{Ом}$	$\ln R_{\text{ПП}}$
1						
2						
...						

5. Отключить термостат и вольтметр от электросети.

Содержание отчета

1. Цель работы.
2. Схема установки.
3. Таблица результатов измерений и вычислений.
4. График зависимости сопротивления металла $R_{\text{М}}$ от температуры t .

Сравнить полученный график с выражением (3.11.29).

5. По графику $R_{\text{М}}(t)$ определить температурный коэффициент сопротивления металла α по формуле

$$\alpha = \frac{R_2 - R_1}{R_1 t_2 - R_2 t_1}, \quad (3.11.30)$$

где t_1, R_1, t_2 и R_2 – значения координат точек

1 и 2, выбранных на прямой (рис. 3.11.3). Сравнить полученный результат с табличными значениями.

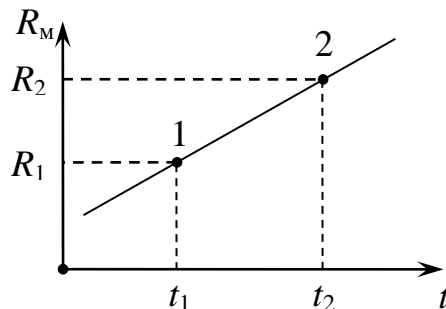


Рис. 3.11.3

6. График зависимости сопротивления полупроводника $R_{\text{ПП}}$ от температуры T . Сравнить полученный график с выражением (3.11.28).

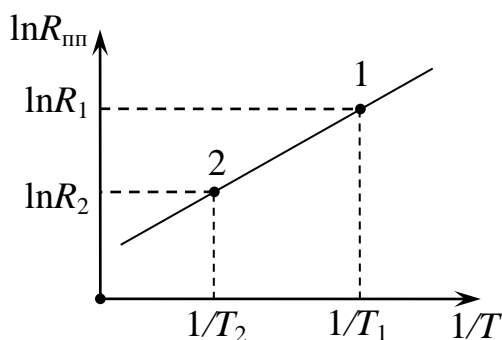


Рис. 3.11.4

7. График зависимости $\ln R_{\text{пп}}(1/T)$, с помощью которого определить энергию активации полупроводника по формуле:

$$\Delta E = 2k \cdot \frac{\ln R_1 - \ln R_2}{1/T_1 - 1/T_2}, \quad (3.11.31)$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж \cdot К $^{-1}$ – постоянная Больцмана; $1/T_1$, $\ln R_1$, $1/T_2$ и $\ln R_2$ – значения координат точек 1 и 2, выбранных на прямой (рис. 3.11.4).

Сравнить полученный результат с табличными значениями и установить вида полупроводника.

8. Вывод. В соответствии с целями работы дать оценку полученных результатов.

Контрольные вопросы

1. Сформулировать основные положения зонной теории твердых тел.
2. Записать уравнение Шрёдингера и его решения для электрона, движущегося в кристалле.
3. Как определяются значения энергии электронов в кристалле? Что называют квазиволновым вектором \vec{k} ?
4. Какие области в \vec{k} -пространстве называются зонами Бриллюэна? Первой зоной Бриллюэна?
5. Записать и объяснить условия периодичности Кармана – Борна.
6. Что представляют собой энергетические зоны? «дно»? «потолок»? ширина? номер зоны?
7. Какие энергетические зоны называются разрешенными? запрещенными? валентной зоной? зоной проводимости?
8. Дать определение валентной зоны и зоны проводимости. Изобразите их графически для металлов, проводников и диэлектриков.
9. Сформулировать принцип Паули.

10. Записать закон распределения Ферми – Дирака. Что называют уровнем Ферми?

11. Как объясняются электрические свойства металлов, полупроводников и диэлектриков с точки зрения зонной теории?

12. Какова зависимость электрического сопротивления полупроводников и металлов от температуры?

13. На основании выражения (3.11.29) вывести формулу (3.11.30).

14. Что называют дырочной проводимостью?

15. Что называют энергией активации?

16. На основании выражения (3.11.28) вывести формулу (3.11.31).

Литература

1. Савельев, И. В. Курс общей физики. В 3 т. Т. 3 / И. В. Савельев. – М. : Наука, 1987.

2. Офир, Дж. Физика. В 2 т. Т. 2 / Дж. Офир. – М. : Мир, 1981.

3. Бонч-Бруевич, В. Л. Физика полупроводников / В. Л. Бонч-Бруевич. – М. : Наука, 1990.