

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Томский государственный университет
систем управления и радиоэлектроники

**Физические основы
твёрдотельной электроники**

Учебно-методическое пособие

Томск
Издательство ТУСУРа
2019

УДК 621.382(075.8)
ББК 32.85я73
Ф505

Авторы:

Ю.А. Бурачевский, А.С. Климов,
А.В. Медовник, Ю.Г. Юшков

Рецензенты:

Андреев Ю.А., канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр.
лаб. высокочастотной электроники ИСЭ СО РАН;

Чистякова Н.В., канд. физ.-мат. наук, ст. преподаватель Отделения
экспериментальной физики Инженерной школы ядерных технологий
Томского политехнического университета

Физические основы твердотельной электроники: учеб.-метод. по-
Ф505 собие / Ю.А. Бурачевский [и др.]. – Томск: Изд-во Томск. гос. ун-та
систем упр. и радиоэлектроники, 2019. – 152 с.

ISBN 978-5-86889-828-0

Представлены физико-математические элементы, необходимые для освоения
твердотельной электроники. Рассмотрены элементы физической статистики, физики
твердого тела, электропроводность металлов и полупроводников, особенности зон-
ной структуры полупроводников, явление сверхпроводимости, а также контактные
явления и базовые принципы работы полупроводниковых диодов и транзисторов.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по техническим на-
правлениям подготовки и специальностям.

УДК 621.382(075.8)
ББК 32.85я73

ISBN 978-5-86889-828-0

© Бурачевский Ю.А., Климов А.С.,
Медовник А.В., Юшков Ю.Г., 2019
© Томск. гос. ун-т систем упр.
и радиоэлектроники, 2019

Оглавление

| | |
|---|-----|
| Введение | 4 |
| 1. ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ | |
| 1.1. Способы описания коллектива частиц | 5 |
| 1.2. Классические статистики | 10 |
| 1.3. Квантовые статистики | 27 |
| 2. ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА | |
| 2.1. Предмет физики твердого тела | 46 |
| 2.2. Понятие о теории кристаллической решетки | 55 |
| 2.3. Тепловые свойства твердых тел | 62 |
| 3. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ В КРИСТАЛЛАХ | |
| 3.1. Расщепление энергетических уровней и возникновение зон при образовании кристаллической решетки | 80 |
| 3.2. Деление твердых тел на металлы, полупроводники и изоляторы | 83 |
| 3.3. Динамика электронов в кристаллической решетке. Эффективная масса электрона | 87 |
| 4. МЕТАЛЛЫ | |
| 4.1. Электропроводность металлов | 91 |
| 4.2. Сверхпроводимость | 95 |
| 5. ПОЛУПРОВОДНИКИ | |
| 5.1. Собственная проводимость полупроводников | 107 |
| 5.2. Примесная проводимость полупроводников | 113 |
| 5.3. Фотопроводимость (внутренний фотоэффект) | 119 |
| 6. КОНТАКТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ | |
| 6.1. Работа выхода электронов | 124 |
| 6.2. Термоэлектронная эмиссия | 126 |
| 6.3. Контактная разность потенциалов | 128 |
| 6.4. Термоэлектрические явления | 131 |
| 6.5. Электронно-дырочный переход (<i>p-n</i> -переход) | 135 |
| 6.6. Электроемкость <i>p-n</i> -перехода | 141 |
| 6.7. Туннельный диод (диод Эсаки) | 142 |
| 6.8. Транзистор | 147 |
| Рекомендуемая литература | 151 |

Введение

Предлагаемое учебно-методическое пособие является физико-математическим фундаментом для освоения твердотельной электроники. В пособии рассмотрены элементы физической статистики, физики твердого тела, электропроводность металлов и полупроводников, особенности зонной структуры полупроводников, явление сверхпроводимости, а также контактные явления и базовые принципы работы полупроводниковых диодов и транзисторов.

Пособие предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по всем направлениям подготовки и специальностям.

1. Элементы физической статистики

1.1. Способы описания коллектива частиц

Термодинамический способ. Химический потенциал

Любое вещество представляет собой систему (коллектив), состоящую из огромного числа микрочастиц.

Существует два способа описания состояния коллектива частиц – *термодинамический* и *статистический*.

При термодинамическом описании коллектива систему (коллектив) рассматривают в целом, не интересуясь, из каких частиц она состоит. Система может быть изолированной (не взаимодействующей с окружающей средой) и не изолированной.

Состояние системы, в котором она может находиться сколько угодно долго, называется *равновесным*. Оно однозначно определяется заданием совокупности независимых физических параметров – *параметров состояния* (объем V , давление P , температура T).

Всякое изменение в системе, связанное с изменением хотя бы одного параметра, называется *термодинамическим процессом*.

Совокупность всех видов энергии, заключенных в изолированной системе, называется *внутренней энергией* (U). Внутренняя энергия является функцией состояния системы.

В результате обмена энергией с окружающей средой термодинамическая система может отдавать или получать некоторое количество теплоты (dQ) или совершать работу (dA).

Первое начало термодинамики устанавливает соотношение между теплотой dQ , работой dA и изменением внутренней энергии системы ΔU : изменение внутренней энергии системы равно количеству сообщенной системе теплоты минус количество работы, совершенной системой против внешних сил:

$$\Delta U = dQ - dA.$$

или $dA = p \cdot dV \Rightarrow dU = dQ - p \cdot dV$.

Согласно *второму началу термодинамики* изменение энтропии определяется равенством

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

Если подставим это выражение в первое начало, то для обратимых процессов получим термодинамическое тождество

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV.$$

Однако энергия системы может изменяться и при изменении числа частиц в системе (N), так как каждая уходящая частица уносит с собой определенную энергию:

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \mu \cdot dN,$$

где dN – изменение числа частиц в системе; μ – химический потенциал системы, термодинамический параметр.

Название «химический» эта величина получила потому, что ввел ее в науку американский физик-теоретик Джозайя Гиббс (1839–1903) при рассмотрении химического равновесия в многокомпонентных системах.

Для изолированной системы при постоянном объеме $dV = 0$, $dQ = 0$. Для такой системы

$$dU = \mu \cdot dN,$$

откуда химический потенциал $\mu = \frac{dU}{dN}$.

Физический смысл химического потенциала: *химический потенциал* выражает изменение энергии изолированной системы при постоянном объеме, вызванное изменением в ней числа частиц на единицу.

Рассмотрим условие равновесия системы, полное число частиц которой остается неизменным, но частицы могут переходить из одной части системы в другую, например контакт двух металлов при постоянной температуре (рисунок 1.1).

На рисунке 1.1 μ_1 – химический потенциал первого металла, μ_2 – химический потенциал второго металла. Пусть из первого металла во второй перейдет dN электронов. Это вызовет уменьшение внутренней энергии первого металла на $dU_1 = \mu_1 \cdot dN$ и

увеличение внутренней энергии второго металла на $dU_2 = \mu_2 \cdot dN$. Чтобы металлы находились в равновесии, необходимо выполнение условия $dU_1 = dU_2$, т.е. $\mu_1 \cdot dN = \mu_2 \cdot dN$.

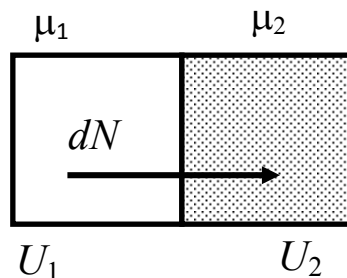


Рисунок 1.1 – Контакт двух металлов

Таким образом, условие равновесия $\mu_1 = \mu_2$.

Условием равновесия любых систем является равенство их химических потенциалов.

Статистический способ

Состояние каждой частицы коллектива описывается заданием трех координат (x, y, z) и трех составляющих импульса (P_x, P_y, P_z). Но частиц очень много – порядка 10^{26} 1/м³. Решать такое число уравнений бессмысленно и не нужно. Частицы непрерывно изменяют свои координаты и импульсы, а система в целом остается неизменной, если не изменяются параметры ее состояния.

Коллектив как целое является системой, отличной от отдельных частиц. Его поведение подчиняется **статистическим закономерностям**.

Основной особенностью статистических закономерностей является их вероятностный характер. Можно лишь предсказать вероятность наступления того или иного события. Вероятностный характер предполагает отклонения от равновесных значений. При малых значениях числа частиц отклонения от среднего значения (флуктуации) обязательно будут и могут быть значительными.

Невырожденные и вырожденные коллективы

По характеру поведения в коллективе все микрочастицы можно разделить на две группы: *фермионы* и *бозоны*.

К фермионам относятся электроны, протоны, нейтроны и другие частицы с полуцелым спином: $\hbar/2$, $3\hbar/2$, $5\hbar/2$ и т.д. Бозоны – это фотоны, фононы, α -частицы и другие частицы с целочисленным спином: 0 , \hbar , $2\hbar$, $3\hbar$ и т. д.

Фермионы в коллективе проявляют ярко выраженное стремление к «уединению». Если какое-либо квантовое состояние уже занято, то никакой другой фермион данного типа не может находиться в этом состоянии (принцип Паули). Бозоны, напротив, обладают стремлением к «объединению». Они могут неограниченно заселять одно и то же состояние и делают это тем «охотнее», чем их больше в этом состоянии.

Рассмотрим, как влияет специфика частиц на свойства их коллектива как целого.

Для проявления специфики необходимо, чтобы частицы «встречались» друг с другом достаточно часто. Под «встречей» понимается попадание двух частиц в одно и то же состояние или в достаточно близкие состояния.

Предположим, что на N одинаковых частиц приходится G состояний. Микрочастицы будут «встречаться» редко, если выполняется условие

$$\frac{N}{G} \ll 1. \quad (1.1)$$

В таких условиях специфика фермионов и бозонов проявиться не может, так как в распоряжении каждой частицы имеется множество свободных состояний. Поэтому свойства коллектива как целого не будут зависеть от специфики микрочастиц. Подобные коллективы называются *невырожденными*, а условие (1.1) является *условием невырожденности*.

Если $\frac{N}{G} \approx 1$, то вопрос о том, как заселять состояния, поодиночке или коллективно, становится актуальным. Специфика частиц проявляется в полной мере и оказывает значительное влияние

на свойства коллектива как целого. Такие коллективы называются *вырожденными*.

Вырожденные коллективы могут образовываться только из квантово-механических объектов (частиц), так как только у таких частиц параметры состояния изменяются *дискретно*, вследствие чего число состояний G *конечно*.

У классических частиц параметры состояния меняются непрерывно и число состояний G бесконечно велико.

Следует отметить, что между невырожденностью и классичностью частиц нет однозначного соответствия. Классические частицы всегда невырождены и их поведение описывается классическими статистиками. Квантовые частицы могут описываться как классическими статистиками, если выполняется условие (1.1), так и квантовыми статистиками, если оно не выполняется.

Классическая и квантовая статистики

Физическая статистика, изучающая свойства невырожденных коллективов, называется классической (статистикой Максвелла – Больцмана).

Физическая статистика, изучающая свойства вырожденных коллективов, называется квантовой. Квантовая статистика микрочастиц с полужелым спином (фермионов) – это статистика Ферми – Дирака. Статистика частиц с целочисленным спином (бозонов) – статистика Бозе – Эйнштейна.

В квантовых статистиках фигурируют только квантовые частицы. В классической статистике могут фигурировать как классические, так и квантовые микрочастицы. Если уменьшать число частиц или увеличивать число возможных состояний, то вырожденный коллектив превращается в невырожденный. В этом случае независимо от специфики частиц коллектив будет описываться статистикой Максвелла – Больцмана. Рассмотрим более подробно каждую из статистик.

1.2. Классические статистики

Скорости газовых молекул. Опыт Штерна

Среднеквадратичная скорость определяет среднюю энергию молекул. Из основного уравнения молекулярно-кинетической теории газов известно

$$\frac{m \cdot v_{\text{КВ}}^2}{2} = \frac{3}{2} kT, \text{ отсюда } v_{\text{КВ}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

Умножим и разделим подкоренное выражение на число Авогадро N_A и получим

$$v_{\text{КВ}} = \sqrt{\frac{3k \cdot N_A \cdot T}{m \cdot N_A}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}.$$

Из уравнения Менделеева – Клапейрона

$$P \cdot V = \frac{m}{\mu} RT \Rightarrow \frac{RT}{\mu} = P \frac{V}{m} = \frac{P}{\rho}.$$

В результате получим

$$v_{\text{КВ}} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}}.$$

Эта формула позволяет вычислить среднеквадратичную скорость молекул из данных измерений чисто макроскопических величин – давления и плотности. Например, плотность азота при нормальных условиях (0 °С и 100 кПа) равна 1,25 кг/м³, а $v_{\text{КВ}} \approx 500$ м/с.

Интересно отметить, что скорости молекул в газах близки к скорости звука в этих газах. Это объясняется тем, что звуковые волны в газах переносятся движущимися молекулами. Поэтому неудивительно, что скорость звука определяется выражением

$$v_{\text{Звук}} \approx \sqrt{\frac{P}{\rho}}.$$

Первое непосредственное опытное определение скорости газовых молекул было проведено Отто Штерном в 1920 году (Отто

Штерн, немецкий физик-экспериментатор в области молекулярной, атомной, ядерной физики и квантовой теории. Нобелевский лауреат 1943 года).

Он взял два связанных между собой коаксиальных цилиндра, которые вращались с угловой скоростью ω вокруг общей оси (рисунок 1.2). Внутренний цилиндр имел узкую щель, параллельную оси цилиндра. По оси была натянута платиновая проволока, покрытая серебром. Все устройство находилось в вакууме.

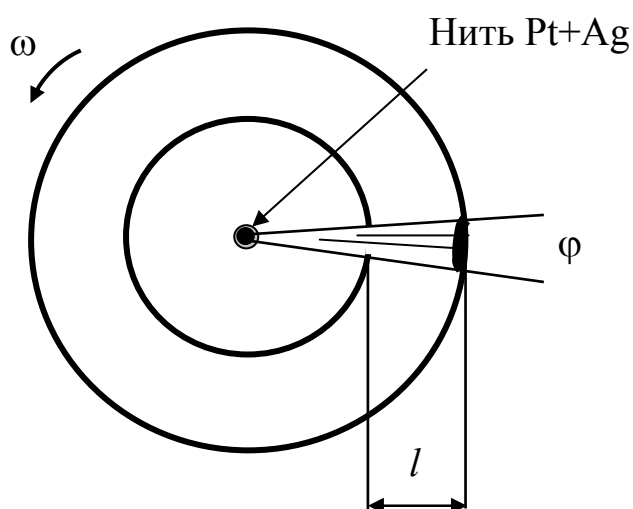


Рисунок 1.2 – Опыт Штерна

Платиновая проволока нагревалась. Серебро – одноатомное вещество, испарялось и его атомы летели во все стороны. Пока атомы серебра пролетали расстояние l , цилиндры успевали повернуться на некоторый угол

$$\varphi = \omega \cdot t = \omega \cdot \frac{l}{v}$$

Угол φ измерялся и определялась скорость $v = \frac{\omega \cdot l}{\varphi}$.

Совпадение измеренных и вычисленных значений скорости оказалось исключительно хорошим.

Но уже в опыте Штерна было замечено размытие полоски серебра. Толщина осадка серебра на внешнем цилиндре была разная. Единственное объяснение этому – различные скорости вылетающих молекул (рисунок 1.3).

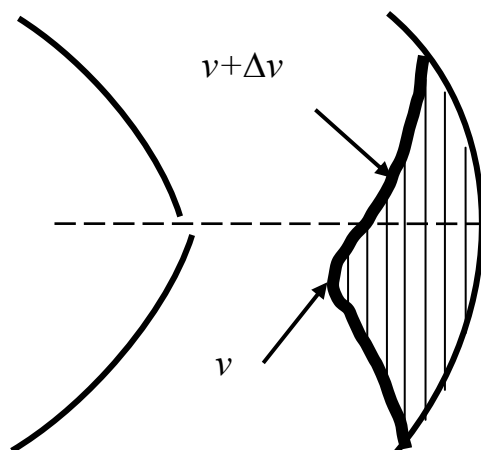


Рисунок 1.3 – Иллюстрация различных скоростей молекул в опыте Штерна

И это действительно так из-за хаотического теплового движения молекул.

Вероятность события. Понятие о распределении

Вероятность какого-либо события – это предел, к которому стремится отношение числа случаев, приводящих к осуществлению события, к общему числу случаев при бесконечном увеличении последних:

$$P = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n'}{n},$$

где n' – число раз, когда событие произошло; n – общее число событий.

Пример. В урне 20 шаров, 4 белых и 16 черных. Какова вероятность вынуть любой белый шар? Из теории сложения вероятностей следует

$$\frac{1}{20} + \frac{1}{20} + \frac{1}{20} + \frac{1}{20} = \frac{4}{20} = \frac{1}{5}.$$

Какова вероятность вынуть и белый, и черный шар? Теорию об умножении вероятностей применяют, когда рассматривают вероятность сложного события, состоящего из совмещения нескольких независимых событий:

$$P_{\text{бел}} = \frac{1}{5} \Rightarrow P_{\text{черн}} = \frac{16}{20} = \frac{4}{5} \Rightarrow P_{\text{сложн.}} = \frac{1}{5} \cdot \frac{4}{5} = \frac{4}{25}.$$

Пусть в результате n_1 опытов получаем величину a_1 , в результате n_2 опытов получаем величину a_2 . Среднее арифметическое величины a будет

$$\langle a \rangle = \frac{n_1 \cdot a_1 + n_2 \cdot a_2}{n_1 + n_2}.$$

Можно переписать по-другому:

$$\frac{n_1 \cdot a_1}{n} = P_1 \cdot a_1 \Rightarrow \frac{n_2 \cdot a_2}{n} = P_2 \cdot a_2.$$

Тогда получим

$$\langle a \rangle = P_1 \cdot a_1 + P_2 \cdot a_2 + \dots$$

Среднее арифметическое некоторой величины равно сумме произведения отдельных значений на вероятность проявления этих значений.

Благодаря беспорядочным движениям молекул и их взаимным столкновениям молекулы газа каким-то образом **распределяются по скоростям**. Среди них есть и очень быстрые, и очень медленные молекулы.

Несмотря на случайный характер столкновений и вызываемых ими изменений скорости молекул распределение оказывается не случайным, а вполне определенным. И теория, и опыт подтверждают это. Данное распределение оказывается однозначным и единственно возможным и не противоречит представлению о хаотичности движения молекул, а именно хаотичностью и обусловлено.

Чтобы определить распределение молекул по скоростям, казалось бы, надо определить число молекул, обладающих той или иной заданной скоростью. Однако в такой постановке задача не имеет смысла, так как число молекул, имеющих точно (математически) заданную скорость, равно нулю. Число различных значений скорости бесконечно, а число молекул конечно. Поэтому число молекул, приходящихся на долю каждого произвольно заданного значения скорости, равно нулю.

Задача должна формулироваться следующим образом: сколько молекул или какая их часть обладает скоростями, лежащими в некотором интервале вблизи заданной скорости.

Именно так всегда ставятся статистические задачи.

Пример. При переписи населения, когда называют возраст, допустим, 20 лет, это не означает 20 лет, 0 месяцев, 0 недель, 0 дней, 0 часов, 0 минут, 0 секунд. Эта цифра свидетельствует о том, что возраст лежит в интервале от 20 лет до 21 года.

Распределение молекул газа по скоростям. Функция распределения Максвелла

Мы будем искать число частиц Δn в единице объема, скорости которых лежат в определенном интервале значений Δv (от v до $v + \Delta v$).

Очевидно, что Δn должно быть пропорционально n – концентрации молекул. Также очевидно, что Δn молекул в единице объема, скорости которых лежат в интервале от v до $v + \Delta v$, тем больше, чем больше интервал Δv . Число частиц Δn зависит и от самой скорости, так как в одинаковых по величине интервалах, но при различных абсолютных значениях скорости число молекул будет разным:

$$\Delta n = n \cdot f(v) \cdot \Delta v \quad \text{или} \quad f(v) = \frac{\Delta n}{n \cdot \Delta v}.$$

Переходя к пределу, получим

$$dn = n \cdot f(v) \cdot dv, \quad (1.2)$$

где $f(v)$ – функция распределения.

Трудность вычисления выражения (1.2) заключается именно в нахождении функции распределения, которая показывает, какова вероятность любой молекулы газа в единице объема иметь скорость в единичном интервале, включающем скорость v , и называется **плотностью вероятности**.

Математическое выражение функции распределения молекул идеального газа по скоростям было получено Максвеллом

(1860 г.) с помощью методов теории вероятностей. В [1] приведен вывод этого выражения. Мы воспользуемся его результатами.

Скорость величина векторная. Рассмотрим сначала распределение для составляющей скорости v_x :

$$dn_x = n \cdot f(v_x) \cdot dv_x;$$

$$f(U_x) = \frac{dn_x}{n \cdot dv_x} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1/2} \cdot \exp \left[-\frac{m \cdot v_x^2}{2kT} \right]. \quad (1.3)$$

Постоянные множители, стоящие перед экспонентой, обозначим A , получим $f(U_x) = A \cdot \exp \left[-\frac{m \cdot v_x^2}{2kT} \right]$.

Графическое изображение функции распределения по одной координате приведено на рисунке 1.4.

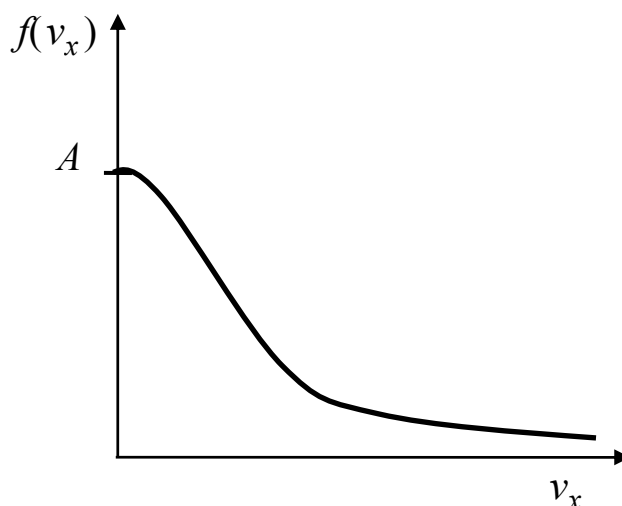


Рисунок 1.4 – Графическое изображение функции распределения по одной координате

Из рисунка видно, что доля молекул с $v_x = 0$ не равна нулю. При $v_x = 0$ имеем $f(v_x) = A$. В этом и заключается физический смысл постоянной A .

Для других компонентов

$$f(U_y) = A \cdot \exp \left[-\frac{m \cdot v_y^2}{2kT} \right];$$

$$f(U_z) = A \cdot \exp \left[-\frac{m \cdot v_z^2}{2kT} \right].$$

Вероятность того, что скорость молекул одновременно удовлетворяет трем условиям (компонент x лежит в интервале от v_x до $v_x + dv_x$; компонент y лежит в интервале от v_y до $v_y + dv_y$; компонент z лежит в интервале от v_z до $v_z + dv_z$), будет равна произведению вероятностей каждого из условий (событий) в отдельности.

Обозначим dn_{xyz} число молекул в единице объема газа, составляющие по осям координат которых лежат в пределах, указанных выше. Тогда получим

$$\frac{dn_{xyz}}{n} = A^3 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z; \quad (1.4)$$

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2.$$

Перепишем в следующем виде:

$$dn_{xyz} = n \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z. \quad (1.5)$$

Формуле (1.5) можно дать наглядное геометрическое толкование. Это число молекул, находящихся в параллелепипеде со сторонами dv_x , dv_y , dv_z , т.е. в объеме $d\omega = dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$, который расположен на расстоянии v от начала координат в пространстве скоростей (рисунок 1.5).

Число этих молекул не зависит от направления скорости v . Поэтому можно получить функцию распределения молекул по скоростям независимо от их направления. Если собрать все молекулы единицы объема, скорости которых заключены в интервале от v до $v + dv$ по всем направлениям, и выпустить их, то через одну секунду они окажутся в шаровом слое толщиной dv и радиусом v (рисунок 1.6). Этот шаровой слой складывается из тех параллелепипедов, о которых говорилось выше.

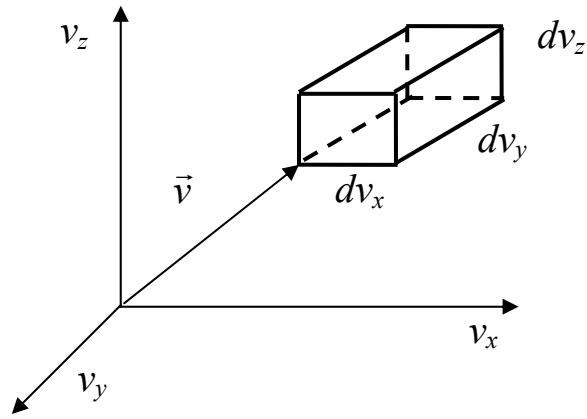


Рисунок 1.5 – К выводу распределения Максвелла по модулю скорости

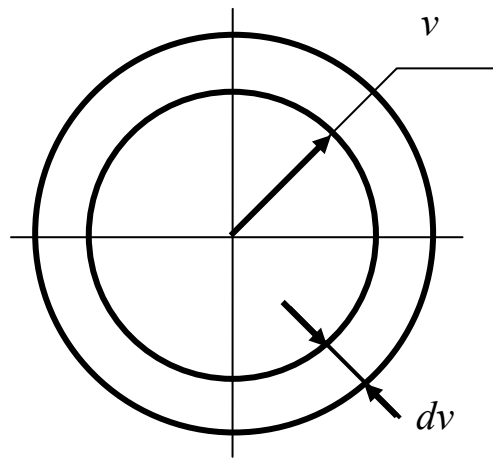


Рисунок 1.6 – Графическое представление интервала скоростей от v до $v + dv$

Число молекул во всем шаровом слое найдем, умножив число молекул в единице объема этого слоя на объем всего шарового слоя ($d\Omega$). Количество молекул dn_{xyz} разделим на объем, в котором они находились: $d\omega = dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$. Тогда из выражения (1.5) получим

$$\frac{dn_{xyz}}{d\omega} = n \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

Это число молекул в единице объема параллелепипеда. Общее число молекул в слое будет

$$dn = n \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot d\Omega.$$

Объем шарового слоя $d\Omega = 4\pi \cdot v^2 \cdot dv$.

$$\text{Тогда } dn = 4\pi n \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv.$$

В итоге получим закон Максвелла распределения молекул по скоростям

$$\frac{dn}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2 \cdot dv. \quad (1.6)$$

Распределение показывает долю (относительное число) всех молекул в единице объема, скорости которых лежат в интервале от v до $v + dv$. При $dv = 1$ выражение (1.6) дает функцию распределения (плотность вероятности)

$$f(v) = \frac{dn}{n \cdot dv} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2.$$

Функция распределения представлена на рисунке 1.7.

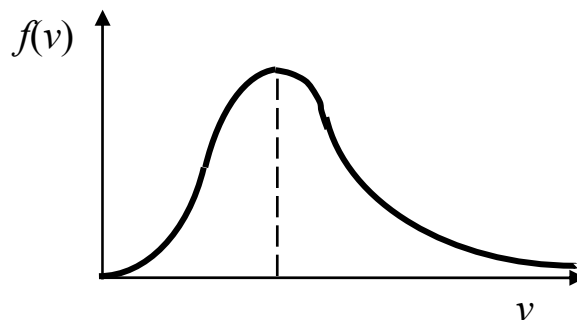


Рисунок 1.7 – Распределение Максвелла по модулю скорости

Видно, что число молекул с очень маленькими и очень большими скоростями невелико.

Можно функцию распределения Максвелла переписать в следующем виде:

$$dn = n \cdot A_1 \cdot e^{-\frac{W_k}{kT}} \cdot v^2 \cdot dv, \quad (1.7)$$

где W_k – кинетическая энергия.

Проанализируем распределение Максвелла.

1. Вид функции распределения для каждого газа зависит от рода газа (m) и параметра состояния (температуры T). Давление и объем газа на распределение молекул по скоростям не влияют.

2. Показатель степени в формуле (1.7) $-W_k/kT$ – безразмерная величина, характеризующая отношение кинетической энергии, соответствующей скорости U , к произведению kT – характеризующему *среднюю* энергию молекул при данной температуре.

Итак, распределение Максвелла $f(v)$ характеризует распределение частиц по значениям кинетической энергии, т.е. показывает, какова вероятность при данной температуре обладать именно таким значением кинетической энергии.

Наиболее вероятная, средняя квадратичная и средняя арифметическая скорости молекул газа

Скорость, соответствующая максимуму функции распределения (рисунок 1.8), есть *наиболее вероятная* скорость v_B . Найдем эту скорость. Как и для любой функции, точку, соответствующую экстремуму функции, найдем, приравняв первую производную нулю:

$$\begin{aligned} f(v) &= A \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2; \\ \frac{df(v)}{dv} &= A \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot 2v + A \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot \left(-\frac{2m \cdot v}{2kT}\right) = \\ &= A \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v \cdot \left(2 - \frac{m \cdot v^2}{kT}\right) = 0. \end{aligned}$$

Постоянная A не зависит от скорости.

Чтобы найти скорость v_B , нужно значение в скобках приравнять нулю:

$$2 - \frac{m \cdot v^2}{kT} = 0.$$

Отсюда $v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$. Умножим и поделим подкоренное выра-

жение на число Авогадро, окончательно получим $v_B = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$.

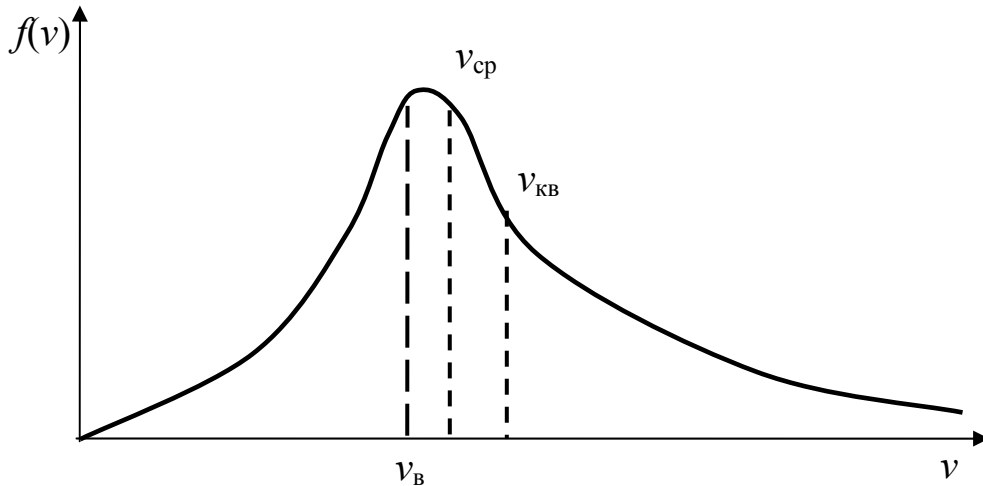


Рисунок 1.8 – Наиболее вероятная, средняя квадратичная и средняя арифметическая скорости молекул газа на распределении Максвелла

Среднюю квадратичную скорость найдем, используя следующее выражение:

$$\frac{m \cdot v^2}{2} = \frac{3}{2} kT.$$

Отсюда получим

$$v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}.$$

Средняя арифметическая скорость

$$v_{\text{ср}} = \frac{1}{n} \cdot \int_0^{\infty} v \cdot n \cdot f(v) \cdot dv,$$

где $n \cdot f(v) \cdot dv$ – число молекул со скоростями от v до $v + \Delta v$.

Подставляя $f(v)$ и вычисляя, получим

$$v_{\text{cp}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}.$$

Зависимость функции распределения Максвелла от температуры газа

Проанализируем распределение Максвелла в следующем виде:

$$\frac{dn}{dv} = \frac{4n}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2.$$

Нарисуем график этой зависимости от скорости (рисунок 1.9).

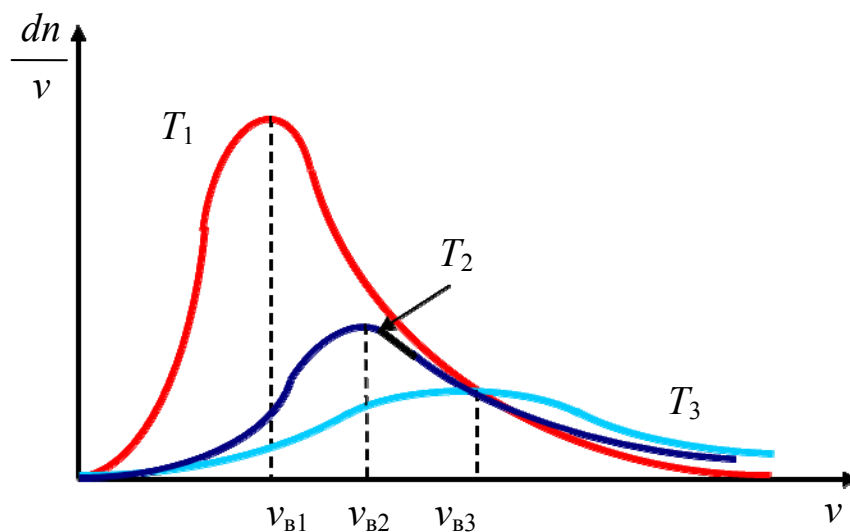


Рисунок 1.9 – Распределение Максвелла при разных температурах ($T_1 < T_2 < T_3$)

Из кривых видно, что с повышением температуры наиболее вероятная скорость молекул газа v_B возрастает ($v_{B1} < v_{B2} < v_{B3}$), а доля молекул, обладающих этой скоростью, уменьшается.

Распределение Максвелла по значениям кинетической энергии

Перейдем от скорости v к кинетической энергии E . Запишем распределение для скоростей:

$$\frac{dn}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2 \cdot dv.$$

Известно:

$$E = \frac{m \cdot v^2}{2} \Rightarrow v^2 = \frac{2E}{m} \Rightarrow v = \sqrt{\frac{2}{m}} \cdot E^{1/2};$$

$$dv = \sqrt{\frac{2}{m}} \cdot \frac{1}{2} \cdot E^{-1/2} \cdot dE = \sqrt{\frac{1}{2mE}} \cdot dE.$$

Подставим в распределение для скоростей:

$$\begin{aligned} \frac{dn}{n} &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot \frac{2E}{m} \cdot \sqrt{\frac{1}{2mE}} \cdot dE = \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot \sqrt{\frac{4E^2}{m^3 \cdot 2E}} \cdot dE = \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot (2E)^{1/2} \cdot \left(\frac{1}{m} \right)^{3/2} dE. \end{aligned}$$

В итоге получаем

$$\frac{dn}{n} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{1}{kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot E^{1/2} \cdot dE.$$

Формула Максвелла для относительных скоростей

Для решения многих задач удобно пользоваться формулой Максвелла, в которой скорость выражена в относительных единицах.

Относительная скорость определяется следующим образом:

$$U = \frac{v}{v_B}, \text{ где } v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$

– наиболее вероятная скорость. Запишем распределение Максвелла в виде

$$dn = \frac{4n}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2 \cdot dv.$$

Замечаем, что

$$\frac{m}{2kT} = \frac{1}{v_B^2}, \quad dU = d\left(\frac{v}{v_B}\right) = \frac{dv}{v_B}.$$

Подставляем эти соотношения в распределение Максвелла, преобразуем и получаем

$$\begin{aligned} dn &= \frac{4n}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{v_B}\right)^{3/2} \cdot U^2 \cdot e^{-\frac{v^2}{v_B^2}} \cdot dv = \\ &= \frac{4n}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{v_B^3} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{v^2}{v_B^2}} \cdot dU = \frac{4n}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{v^2}{v_B^2}} \cdot \left(\frac{v}{v_B}\right)^2 \cdot \frac{dv}{v_B}. \end{aligned}$$

Окончательно имеем

$$dn = \frac{4n}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-U^2} \cdot U^2 \cdot dU.$$

Это универсальное уравнение. В таком виде функция распределения не зависит ни от температуры, ни от рода газа.

Из последнего выражения рассмотрим графическую зависимость $dn/(ndU)$ от относительных скоростей молекул U (рисунок 1.10).

Доля молекул газа dn/n , скорости которых лежат в интервале от v/v_B до $v/v_B + dv/v_B$ или, что то же самое, от U до $U + dU$, численно равна площади dS , заштрихованной криволинейной трапеции на рисунке: $dS = dn/n$.

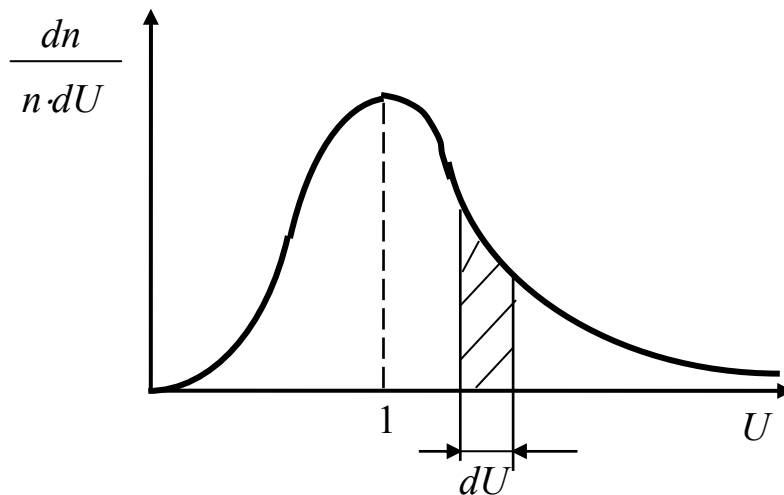


Рисунок 1.10 – Распределение Максвелла для относительных скоростей молекул

Площадь, ограниченная кривой и осью абсцисс на рисунке, равна единице.

Барометрическая формула

Рассмотрим еще один важный вероятностный закон. Воспользуемся простейшим доказательством (рисунок 1.11).

Атмосферное давление на высоте h обусловлено весом вышележащих слоев газа. Пусть P – давление на высоте h ; $P + dP$ – давление на высоте $h + dh$. Причем при $dh > 0$ $dP < 0$, так как с увеличением высоты давление уменьшается.

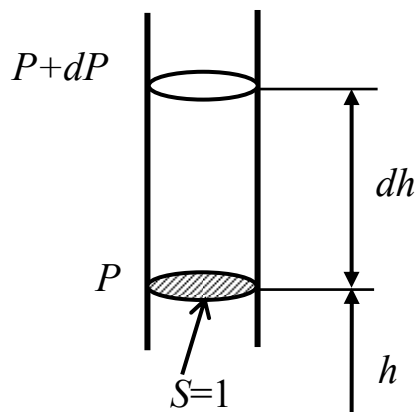


Рисунок 1.11 – Давление слоя воздуха на высоте h

Разность давлений P и $P + dP$ равна весу газа, заключенного в объеме цилиндра с площадью основания, равной единице, и высотой dh . Выразим вес газа:

$$\frac{mg}{S} = \frac{\rho \cdot dV \cdot g}{S} = \frac{\rho \cdot S \cdot dh \cdot g}{S} = \rho \cdot g \cdot dh.$$

Тогда

$$P - (P + dP) = \rho \cdot g \cdot dh. \quad (1.8)$$

В этих формулах ρ – плотность газа на высоте h , которую можно найти из уравнения Менделеева – Клапейрона

$$PV = \frac{m}{\mu} RT \Rightarrow \rho = \frac{m}{V} = \frac{P \cdot \mu}{RT}.$$

Подставим это выражение в формулу (1.8) и учтем, что при $h \leq 100$ км ускорение силы тяжести $g \approx \text{const}$. Получаем

$$dP = -\frac{P \cdot g \cdot \mu}{RT} \cdot dh \Rightarrow \frac{dP}{P} = -\frac{\mu \cdot g}{RT} \cdot dh. \quad (1.9)$$

Предположим, что в интервале dh температура T постоянна ($T = \text{const}$). Это достаточно грубое приближение. Интегрируем соотношение (1.9) и получаем

$$\ln P = -\frac{\mu \cdot g \cdot h}{RT} + \ln C,$$

где C – постоянная интегрирования.

Потенцируем и получаем

$$P = C \cdot e^{-\frac{\mu \cdot g \cdot h}{RT}}. \quad (1.10)$$

При $h = 0$ константа $C = P_0$, т.е. равна давлению на высоте $h = 0$. Тогда окончательно получим

$$P = P_0 \cdot e^{-\frac{\mu gh}{RT}}.$$

Это и есть барометрическая формула.

Из нее следует, что давление убывает с высотой тем быстрее, чем тяжелее газ (чем больше μ) и чем ниже температура T .

Распределение Больцмана

Нам уже известно основное уравнение молекулярно-кинетической теории $P = nkT$ ($P_0 = n_0 \cdot kT$). Заменим P и P_0 в барометрической формуле и получим

$$n = n_0 \cdot e^{-\frac{\mu gh}{RT}}. \quad (1.11)$$

В этом выражении n_0 – число молекул в единице объема на высоте $h = 0$, n – на высоте, равной h .

Так как $\frac{\mu \cdot N_A}{R \cdot N_A} = \frac{m}{k}$, то $\frac{\mu}{R} = \frac{m}{k}$. Тогда выражение (1.11) мож-

но переписать в виде

$$n = n_0 \cdot e^{-\frac{mgh}{kT}}. \quad (1.12)$$

С уменьшением температуры число молекул на высоте, отличной от нуля, уменьшается. При температуре $T = 0$ все молекулы расположились бы на земной поверхности. При высоких температурах T , наоборот, молекулы оказываются распределенными по высоте почти равномерно. Все определяется соотношением между mgh и kT .

Известно, что $mgh = W_{\text{п}}$ – это потенциальная энергия. На разной высоте она различна. Следовательно, выражение (1.12) характеризует распределение частиц по значениям потенциальной энергии. Можем записать

$$n = n_0 \cdot e^{-\frac{W_{\text{п}}}{kT}}. \quad (1.13)$$

Это функция распределения Больцмана.

В выражении (1.13) n_0 – число молекул в единице объема, где потенциальная энергия $W_{\text{п}} = 0$.

Больцман доказал, что выражение (1.13) справедливо не только в потенциальном поле сил гравитации, но и в любом потенциальном поле. Оно называется *распределением Больцмана* или *распределением по координатам*.

Отношение n/n_0 – доля молекул, обладающих именно таким значением потенциальной энергии ($W_{\text{п}}$) при данной температуре.

В 1908 году французский физик Ж.Б. Перрен (Нобелевский лауреат 1926 года) исследовал распределение броуновских частиц (очень мелких твердых частиц) в жидкости. Эти частицы участвуют в тепловом хаотическом движении жидкости как гигантские молекулы и на них распространяются закономерности молекулярно-кинетической теории, в частности закон распределения Больцмана. В качестве броуновских частиц использовались шарики из гуммигута (сгущенного молочного сока, получаемого из коры некоторых деревьев, растущих в Южной Азии). Распределение броуновских частиц по высоте было использовано Перреном для определения постоянной Авогадро.

Итак, Больцман получил распределение частиц по значениям потенциальной энергии, а Максвелл – по значениям кинетической энергии. Оба распределения можно объединить в один закон – *распределение Максвелла – Больцмана*.

Число молекул в единице объема, скорости которых лежат в интервале от v до $v + \Delta v$, будет определяться следующим выражением:

$$dn_{W_{\text{п}},v} = n_0 \cdot \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mgh + \frac{mv^2}{2}}{kT}} \cdot v^2 \cdot dv,$$

где n_0 – число молекул в единице объема в той точке, где потенциальная энергия $W_{\text{п}} = 0$.

1.3. Квантовые статистики

Функция распределения

Для того чтобы задать состояние коллектива, надо указать его термодинамические параметры. Чтобы задать состояние частиц в коллективе, надо указать значения их координат и составляющих импульса или энергию частиц, которая определяется их координатами и импульсом.

Связь между этими двумя типами величин осуществляет статистическая функция распределения, которую чаще всего выражают через энергию (или потенциал)

$$N_{\mu,T}(E) \cdot dE \equiv N(E) \cdot dE.$$

Эта функция определяет число частиц с энергией от E до $E + \Delta E$ в системе, состояние которой описывается термодинамическими параметрами μ и T .

Такую функцию называют **полной статистической функцией распределения**. Для упрощения записи знаки термодинамических параметров обычно опускают.

Полную функцию распределения можно представить в виде произведения числа состояний $g(E)$, приходящихся на интервал dE , на вероятность заполнения этих состояний $f(E)$:

$$N(E) \cdot dE = f(E) \cdot g(E) \cdot dE,$$

где $f(E)$ – функция распределения. Это вероятность обладать данным значением энергии E . Если на 100 состояний есть 10 частиц, то $f(E) = 0,1$; $f(E)$ можно трактовать как среднее число частиц, находящихся в данном состоянии.

Таким образом, задача о вычислении полной функции распределения сводится к отысканию функции $g(E) \cdot dE$, описывающей распределение состояний по энергиям, и функции $f(E)$, определяющей заполнение этих состояний.

Пример: $g(E) \cdot dE$ – распределение комнат по этажам гостиницы, а $f(E)$ – вероятность заполнения этих комнат.

Число состояний для микрочастиц. Понятие о фазовом пространстве микрочастицы и его квантовании

В классической механике состояние частицы определяется заданием координат (x, y, z) и импульсов (P_x, P_y, P_z) . Представим себе шестимерное пространство с осями координат x, y, z, P_x, P_y, P_z . Состояние частицы в этом пространстве в каждый момент времени будет определяться точкой (x, y, z, P_x, P_y, P_z) . Такое

пространство называют фазовым. Точки, определяющие положение частиц в этом пространстве, называют фазовыми точками.

Величина $\Delta\Gamma = \Delta\Gamma_V \cdot \Delta\Gamma_P = dx \cdot dy \cdot dz \cdot dP_x \cdot dP_y \cdot dP_z$ называется элементом объема фазового пространства, где $\Delta\Gamma_V = dx \cdot dy \cdot dz$ – элемент объема пространства координат; $\Delta\Gamma_P = dP_x \cdot dP_y \cdot dP_z$ – элемент объема пространства импульсов.

У классической частицы координаты и составляющие импульса могут меняться непрерывно, поэтому $\Delta\Gamma_V$ и $\Delta\Gamma_P$, а вместе с ними и $\Delta\Gamma$ могут быть сколь угодно малыми.

Для системы не взаимодействующих частиц, не подверженных влиянию внешнего поля, потенциальная энергия равна нулю. Такие частицы называются *свободными*. Для них удобно пользоваться не шестимерным фазовым пространством, а трехмерным пространством импульсов. Так как от координат потенциальная энергия частиц не зависит, то $W_{\text{п}} = 0$. Поэтому пространство координат не квантуется. В этом случае $\Delta\Gamma_V = V$, т.е. объему, в котором движутся эти частицы, поскольку никаких других ограничений на их положение не налагается.

Несколько иначе обстоит дело с делением фазового пространства в том случае, если частицей является электрон или другой микрообъект, обладающий волновыми свойствами. Согласно принципу неопределенности два состояния

$$(x, y, z, P_x, P_y, P_z)$$

$$\text{и } (x+dx, y+dy, z+dz, P_x + dP_x, P_y + dP_y, P_z + dP_z)$$

неразличимы, если произведение

$$dx \cdot dy \cdot dz \cdot dP_x \cdot dP_y \cdot dP_z < h^3. \quad (1.14)$$

Вспомним, что $\Delta P_x \cdot \Delta x \geq \hbar \Rightarrow [(\Delta P \cdot \Delta x)^3] = h^3$. Если $\Delta P \cdot \Delta x < h$, то неопределенность будет полнейшая и состояния неразличимы.

Так как произведение (1.14) выражает собой элемент фазового пространства, отсюда следует, что различным элементам шестимерного фазового пространства будут отвечать различные

квантовые состояния микрочастицы лишь в том случае, если размер этих элементов объема не меньше h^3 .

Поэтому в квантовой статистике за элементарную ячейку объема фазового пространства принимают объем

$$\Delta\Gamma = \Delta\Gamma_V \cdot \Delta\Gamma_P = h^3 \text{ или } \Delta\Gamma = h^3.$$

Эта ячейка не учитывает наличия спина у микрочастицы.

Для свободных микрочастиц, для которых $\Delta\Gamma_V = V$, элемент трехмерного пространства импульсов $\Delta\Gamma_P = \frac{h^3}{V}$.

Каждому такому элементу соответствует квантовое состояние, отличное от других состояний.

Процесс деления фазового пространства на ячейки конечной величины (h^3 или h^3/V) называется *квантованием фазового пространства*.

Плотность состояний

Рассмотрим плотность состояний для не взаимодействующих частиц. Это проще, так как число состояний не зависит от того, взаимодействуют частицы или нет.

Пересчитаем число состояний, которыми обладает микрочастица в интервале импульсов от P до $P + dP$. Для этого рассмотрим в пространстве импульсов две сферы радиусами P и $P + dP$ (рисунок 1.12).

Между этими сферами находится шаровой слой объемом $dV = 4\pi P^2 dP$.

Число элементарных ячеек, заключенных в этом слое, будет

$$g(P)dP = \frac{dV}{\Delta\Gamma_P} = \frac{4\pi P^2 \cdot dP \cdot V}{h^3} = \frac{4\pi P^2 V}{h^3} dP. \quad (1.15)$$

Число ячеек равно числу состояний, приходящихся на интервал dP , так как каждая ячейка соответствует одному состоянию частицы.

Перейдем от импульсов к энергиям, т.е. найдем число состояний в интервале энергий от E до $E + dE$. Для свободных, не взаимодействующих друг с другом частиц полная энергия E равна кинетической энергии.

Поэтому $E = \frac{P^2}{2m}$, откуда $dE = \frac{P}{m}dP$ (мы нашли полный дифференциал от обеих частей равенства).

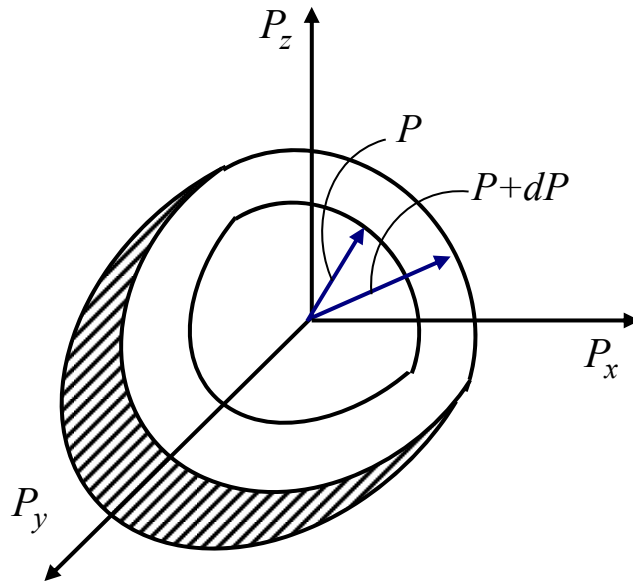


Рисунок 1.12 – К выводу плотности состояний

$$\text{Имеем: } P^2 = 2mE, \quad P = \sqrt{2mE}, \quad dP = \frac{m dE}{P},$$

$$g(E)dE = \frac{4\pi V}{h^3} E \cdot 2m \frac{m dE}{\sqrt{2mE}} = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} dE.$$

Это и есть число состояний для частиц в интервале энергий dE , заключенных между E и $E + dE$ (без учета спина).

Плотность состояний – число состояний в единичном интервале энергий:

$$g(E) = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}. \quad (1.16)$$

Графическое изображение функции $g(E)$ представлено на рисунке 1.13.

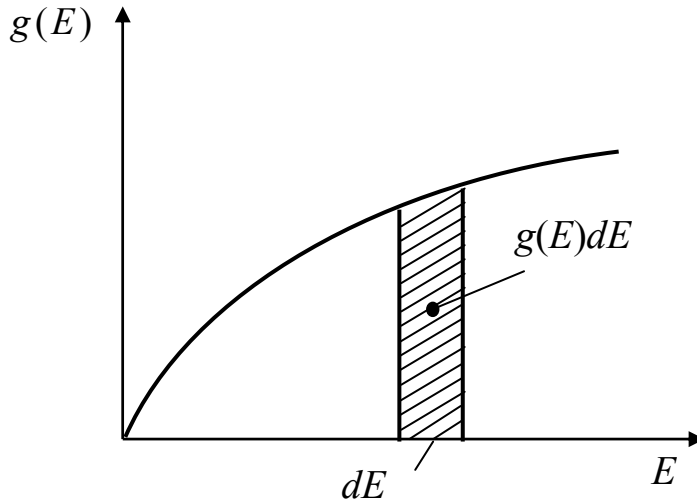


Рисунок 1.13 – Графическое изображение функции плотности состояний

Для электронов каждой фазовой ячейке отвечают два состояния, отличающиеся направлением спина, поэтому для электронов плотность состояний будет

$$g(E) = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} E^{1/2}. \quad (1.17)$$

Невырожденность идеального газа и вырожденность электронов в металле

К идеальному газу мы применяли статистику Максвелла – Больцмана. Какую статистику надо применять, описывая поведение электронов в металле? Для ответа на этот вопрос найдем общее число состояний G в интервале энергий от 0 до E . Проинтегрируем выражение (1.16):

$$\begin{aligned} G &= \int_0^E g(E) dE = 2\pi V \cdot \left(\frac{2m}{h^2} \right) \cdot \int_0^E E^{1/2} dE = \\ &= \frac{4}{3} \pi V \cdot \left(\frac{2m}{h^2} \right) \cdot E^{3/2}. \end{aligned}$$

Для молекул идеального газа (одноатомных молекул) и электронов $E = \frac{3}{2}kT$.

И тогда общее число состояний можно записать в виде

$$G = \frac{4}{3}\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{3}{2}kT\right)^{3/2} \cong V \left(\frac{2\pi m \cdot kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

(при допущении, что $\pi \cong 3$, $\sqrt[3]{2} \cong 1$).

Критерий невырожденности коллектива $\frac{N}{G} \ll 1$, где $N = n \cdot V$, n – концентрация частиц. Запишем

$$\frac{N}{G} = \frac{n \cdot V}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m \cdot kT}\right)^{3/2} = n \left(\frac{h^2}{2\pi m \cdot kT}\right)^{3/2}. \quad (1.18)$$

Возьмем самый легкий газ – водород, у которого $m = 2 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27}$ кг. При $P \cong 10^5$ Па и комнатной температуре $T \cong 290$ К $n \cong 10^{25}$ м⁻³, $kT \cong 4 \cdot 10^{-21}$ Дж.

Подставив эти значения в формулу (1.18), получим $\frac{N}{G} \cong 7 \cdot 10^{-6} \ll 1$. В то же время для электронов в металле

$m = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг, $n \cong 10^{28}$ м⁻³, тогда $\frac{N}{G} \cong 350 \gg 1$.

Для идеального газа необходимо использовать распределение Максвелла – Больцмана, а электроны в металле – вырожденный коллектив, и его поведение подчиняется статистике Ферми – Дирака. При температуре $T \sim 10^5$ К отношение N/G (1.18) равно 0,5, т.е при высоких температурах электронный газ в металлах будет невырожденным.

Из выражения (1.18) следует, что невырожденности можно добиться уменьшением концентрации n . При $n = 10^{22}$ м⁻³ для электронов $N/G \sim 10^{-3}$. Такая и меньшая концентрация имеет место в собственных и слаболегированных полупроводниках. В них поведение электронов во многих случаях может описываться статистикой Максвелла – Больцмана. Такие полупроводники называются *невырожденными*.

Функция распределения для невырожденного газа. Функция распределения Максвелла – Больцмана

В невырожденном коллективе могут быть как классические (имеющие непрерывный спектр состояний), так и квантовые (имеющие дискретный набор состояний) частицы. Поведение таких коллективов описывается хорошо известной в классической физике функцией Максвелла – Больцмана. Твердое тело – не идеальный газ, поэтому функция Максвелла – Больцмана имеет свои особенности применительно к металлам. Функция распределения для невырожденного электронного газа имеет вид

$$f_M(E) = e^{-\frac{E-\mu}{kT}}. \quad (1.19)$$

Расчет показывает, что для невырожденного газа химический потенциал

$$\mu = kT \ln \left[\frac{N}{V} \cdot \left(\frac{h^2}{2\pi m \cdot kT} \right)^{3/2} \right]. \quad (1.20)$$

Подставим выражение (1.20) в формулу (1.19) и получим

$$f_M(E) = n \cdot \left(\frac{h^2}{2\pi m \cdot kT} \right)^{3/2} e^{-E/kT}. \quad (1.21)$$

Пусть $f(E) \cdot dE$ – вероятность заполнения частицами состояний с энергиями, заключенными в интервале от E до $E + dE$. Из графика функции Максвелла – Больцмана (рисунок 1.14) видно, что наибольшую вероятность заполнения имеют состояния с низкими энергиями.

Умножив функцию $f_M(E)$ на число состояний $g(E)dE$, получим полную функцию распределения

$$N(E) \cdot dE = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \cdot e^{-\frac{E-\mu}{kT}} dE. \quad (1.22)$$

Поскольку электрические свойства твердых тел определяют электроны, здесь и в дальнейшем будем пользоваться функциями распределения с учетом спина.

На рисунке 1.14 показаны графики зависимости $f_M(E)$ и полной функции распределения $N(E)$ от энергии частиц E при двух температурах, причем $T_2 > T_1$.

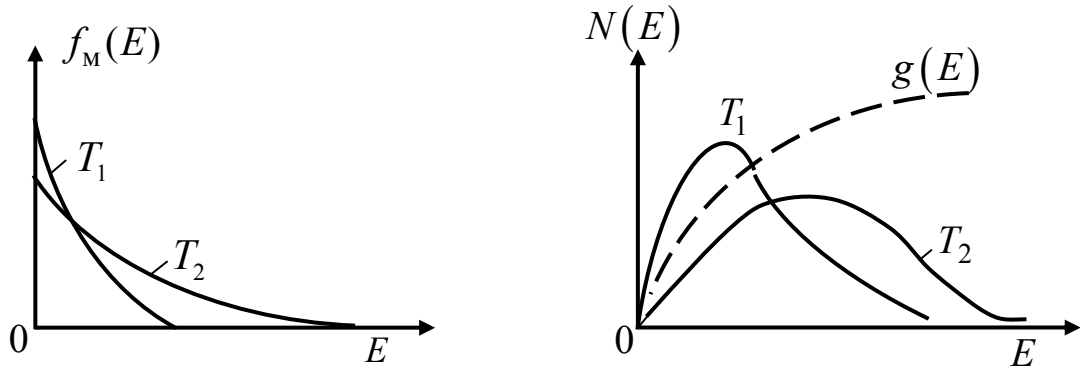


Рисунок 1.14 – Зависимости $f_M(E)$ и полной функции распределения $N(E)$ от энергии частиц при двух температурах

Видно, что с уменьшением температуры число частиц с малыми значениями энергии неограниченно возрастает. При температуре абсолютного нуля все частицы займут самое нижнее энергетическое состояние. Так как в соотношении (1.22) полная энергия E находится и под корнем, и в показателе экспоненты, то полная функция распределения имеет максимум.

Функция распределения для вырожденного газа фермионов Ферми - Дирака

Эта функция была получена независимо друг от друга итальянцем Э. Ферми и англичанином П. Дираком в 1926 году. Она имеет вид

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1} = \left(e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1 \right)^{-1}, \quad (1.23)$$

где E – полная энергия частицы.

В каждом виде распределения частиц должен быть свой химический потенциал. В разных коллективах изменение числа

частиц на единицу приводит к разному изменению внутренней энергии. Химический потенциал для фермионов называется энергией Ферми (E_F). Следовательно:

$$f(E) = \left(e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1 \right)^{-1}. \quad (1.24)$$

(Строго $\mu \equiv E_F$ для идеального вырожденного газа фермионов при температуре 0 К.)

Наглядное представление о характере функции Ферми – Дирака можно получить, рассматривая вырожденный электронный газ при $T = 0$ К:

а) $E < E_F - f(E) = \frac{1}{e^{-\infty} + 1} = 1$ ($e^{-\infty} \rightarrow 0$);

б) $E > E_F - f(E) = \frac{1}{e^{+\infty} + 1} = 0$.

Таким образом, при $T = 0$ К функция Ферми – Дирака является ступенчатой (рисунок 1.15,а).

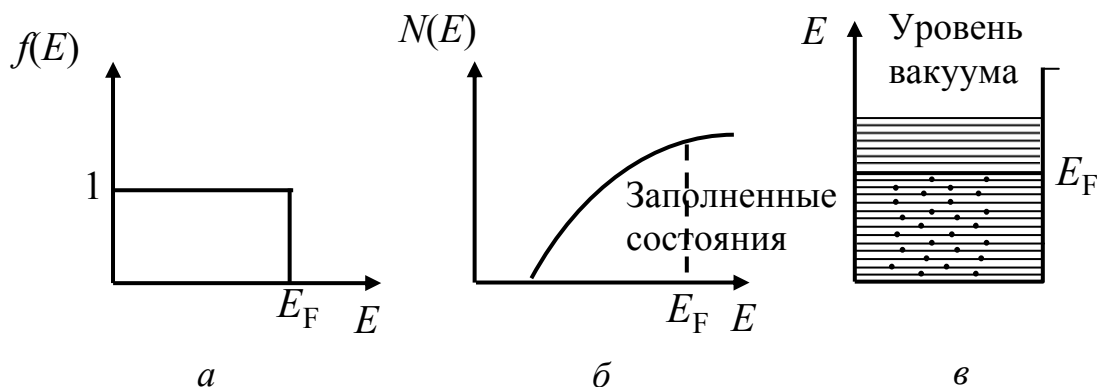


Рисунок 1.15 – График функции Ферми – Дирака (а), полная функция распределения (б), электроны в металле (в)

Все состояния с энергией $E < E_F$ заняты (вероятность заполнения их равна единице), а состояния с $E > E_F$ пусты (вероятность заполнения равна нулю). Это наглядно видно в случае распределения электронов в металле (рисунок 1.15,в).

Полная функция распределения для $E > E_F$ ведет себя как $g(E)$: $N(E) = g(E) \cdot f(E)$, а $f(E) = 1$; при $E > E_F$ и $N(E) = 0$ $f(E) = 0$ (рисунок 1.15,б).

Функция Ферми – Дирака позволяет выявить смысл энергии Ферми. При $T > 0$ и $E = E_F$ имеем $f(E) = \frac{1}{e^{\frac{0}{kT}} + 1} = \frac{1}{1+1} = \frac{1}{2}$.

Таким образом, E_F – энергия состояния, вероятность заполнения которого равна $\frac{1}{2}$.

Более глубокий анализ позволяет сделать заключение, что **энергия Ферми** – максимальная кинетическая энергия, которой может обладать электрон при абсолютном нуле. Энергия Ферми имеет квантовую природу – это кинетическая энергия, но не энергия теплового хаотического движения.

Определим значение энергии Ферми при $T = 0$ К для электронов в металле. При $T = 0$ К $f(E) = 1$ и полная функция распределения

$$N(E)dE = g(E)dE = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE. \quad (1.25)$$

Найдем полное число электронов N , т.е. проинтегрируем выражение (1.25) от 0 до E_F :

$$N = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{E_F} E^{1/2} dE = \frac{8\pi}{3} V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2}. \quad (1.26)$$

Концентрация электронов $n = \frac{N}{V}$ или

$$n = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2}, \quad (1.27)$$

откуда

$$E_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}. \quad (1.28)$$

Порядок величины концентрации электронов в металлах $n \cong 10^{28} \text{ м}^{-3}$, подставив в формулу (1.28), получим

$$E_F \cong \frac{(6,62 \cdot 10^{-34})^2}{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31}} \left(\frac{3 \cdot 10^{28}}{8\pi} \right)^{3/2} \cong 2 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} \cong 1 \text{ эВ}.$$

Итак, по порядку величины E_F составляет единицы электронвольт. Более точные расчеты дают: для меди $E_F = 7,1 \text{ эВ}$, для алюминия $E_F = 11,8 \text{ эВ}$, для калия $E_F = 1,9 \text{ эВ}$, для бериллия $E_F = 12 \text{ эВ}$, для лития $E_F = 3,7 \text{ эВ}$ и т.д.

Определим скорость электронов, имеющих энергию $E = E_F \cong 5 \text{ эВ}$:

$$\frac{mv^2}{2} = E_F;$$

$$v = \sqrt{\frac{2E_F}{m}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 5 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{9,1 \cdot 10^{-31}}} \cong 1,5 \cdot 10^6 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

И это при $T = 0 \text{ К}$! Для металлов температура, соответствующая энергии Ферми, – это температура вырождения:

$$kT = E_F \Rightarrow T_F = T_B = \frac{E_F}{k}. \quad (1.29)$$

Для меди, например, $T_B = \frac{7,1 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23}} \cong 8 \cdot 10^4 \text{ К}$.

Следовательно, электроны в металлах при любых температурах ниже температуры испарения – вырожденный коллектив.

Температура вырождения – это температурная граница, ниже которой электронный газ в металле всегда вырожден, а выше – всегда не вырожден.

Влияние температуры на распределение Ферми – Дирака

С повышением температуры электроны подвергаются тепловому возбуждению и переходят на более высокие энергетические уровни (рисунок 1.16,а). Меняется и характер распределения

электронов по состояниям. Однако в интервале температур, при которых $kT \ll E_F$ (а это практически всегда), тепловому возбуждению подвергаются только электроны, находящиеся вблизи уровня Ферми.

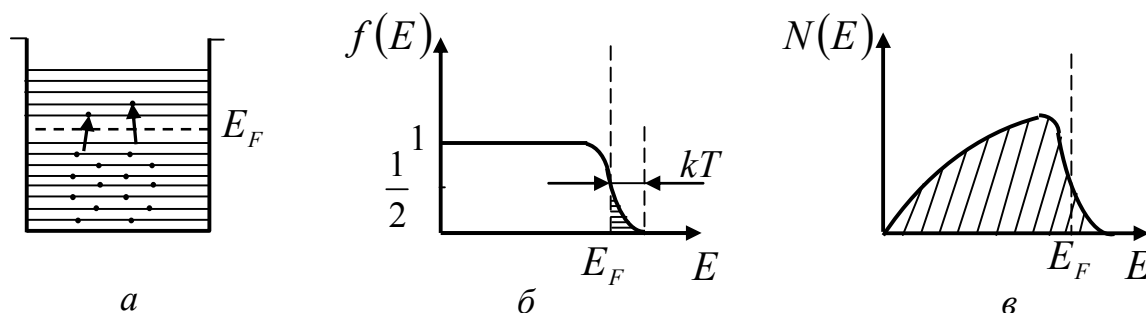


Рисунок 1.16 – Переход электронов на другой энергетический уровень (а), функция распределения (б), полная функция распределения (в)

Электроны более глубоких уровней остаются практически не затронутыми, так как энергии kT недостаточно, чтобы перевести их на более высокие пустые энергетические уровни. У функции распределения и соответственно у полной функции распределения появляется «хвост» (рисунок 1.16, б, в). Доля электронов, которая подвергается возбуждению: $\frac{\Delta N}{N} = \frac{kT}{E_F}$.

При комнатной температуре ($T \cong 290$ К) $kT \cong 0,025$ эВ, тогда $\frac{\Delta N}{N} = \frac{25 \cdot 10^{-3}}{5} = 5 \cdot 10^{-3} = 0,5\%$. Таким образом, только 0,5% электронов возбуждается, т.е. переходит на уровни выше E_F . Даже если увеличить температуру в 4 раза, т.е. при $T \cong 1200$ К, получим $\frac{\Delta N}{N} \cong 2,0\%$. Итак, при всех разумных температурах тепловому возбуждению подвергается не более 2% электронов. Отсюда следует, что во всем диапазоне рабочих температур электроны в металле являются вырожденным коллективом и функция распределения мало отличается от распределения при $T = 0$ К.

При переходе электронов на уровни $E > E_F$ уровень Ферми тоже поднимается. При решении задач полезна эмпирическая формула

$$E_F(T) = E_F(0) \left[1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F(0)} \right)^2 \right],$$

где $E_F(0)$ – энергия Ферми при $T = 0$ К.

Средняя энергия вырожденного газа фермионов. Давление электронного газа

Мы знаем, что энергия электронов проводимости изменяется от 0 до E_F . Казалось бы, должно быть $\langle E \rangle = \frac{1}{2} E_F$. Но это не так, поскольку число состояний увеличивается с ростом энергии и, следовательно, увеличивается число электронов, имеющих большую энергию. Найдем среднее значение энергии для вырожденного газа электронов при 0 К.

$$\text{В общем случае } \langle E \rangle = \frac{\int_0^{\infty} E \cdot N(E) dE}{\int_0^{\infty} N(E) dE}, \text{ но так как электронов}$$

с $E > E_F$ нет, то

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^{E_F} E \cdot N(E) dE}{\int_0^{E_F} N(E) dE} = \frac{4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{E_F} E^{3/2} dE}{4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{E_F} E^{1/2} dE} = \frac{E_F^{5/2} \cdot 2 \cdot 3}{5 \cdot E_F^{3/2} \cdot 2} = \frac{3}{5} E_F,$$

$$\langle E \rangle_{\text{выр}} = 0,6 E_F.$$

Для невырожденного газа $\langle E \rangle_{\text{невыр}} = \frac{3}{2} kT \cong 3,7 \cdot 10^{-2}$ эВ.

Таким образом, если $E_F \cong 5$ эВ, то $\langle E \rangle_{\text{выр}} \cong 10^2 \langle E \rangle_{\text{невыр}}$.

Давление электронного газа можно найти через работу по сжатию: если есть давление, то оно будет оказывать сопротивление сжатию. Элементарная работа сжатия $dA = -PdV$ (знак «минус» означает, что это работа внешних сил). Совершенная внешними

силами работа переходит во внутреннюю энергию электронного газа: $dE = -PdV$, отсюда

$$P = -\frac{dE}{dV}. \quad (1.30)$$

$$\text{Запишем } E = \langle E \rangle \cdot N = \frac{3}{5} E_F \cdot N = \frac{3}{5} \cdot \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} \cdot N.$$

Концентрация электронов $n = \frac{N}{V}$, тогда, вынеся n из скобок, получим

$$E = \frac{3}{5} \cdot \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} \frac{N^{5/3}}{V^{2/3}} = \frac{3}{5} \cdot \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} N^{5/3} V^{-2/3};$$

$$\frac{dE}{dV} = -\frac{2}{3} \cdot \frac{3}{5} \cdot \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \frac{N^{5/3}}{V^{5/3}} = -\frac{2}{5} \cdot \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} \cdot n = -\frac{2}{5} E_F \cdot n.$$

Подставив выражение (1.30), получим

$$P = \frac{2}{5} E_F \cdot n = 0,4 E_F \cdot n.$$

Функция распределения Бозе – Эйнштейна

В отличие от фермионов, подчиняющихся принципу Паули, бозоны могут занимать как свободные, так и занятые другими бозонами состояния, причем тем «охотнее», чем с большей плотностью эти состояния заселены.

Функция распределения бозонов по состояниям была впервые получена в 1924 году индийским физиком Ш. Бозе (1894–1974) и распространена А. Эйнштейном на молекулы идеальных газов. (Используя свою статистику, Бозе вывел формулу Планка для теплового излучения абсолютного черного тела.) Функция Бозе – Эйнштейна имеет следующий вид:

$$f_B(E) = \left(e^{\frac{E-\mu}{kT}} - 1 \right)^{-1}.$$

Ее графики для разных частиц приведены на рисунке 1.17.

Бозоны – это фотоны, фононы, мезоны, α -частицы и т.д., обладающие целочисленным спином.

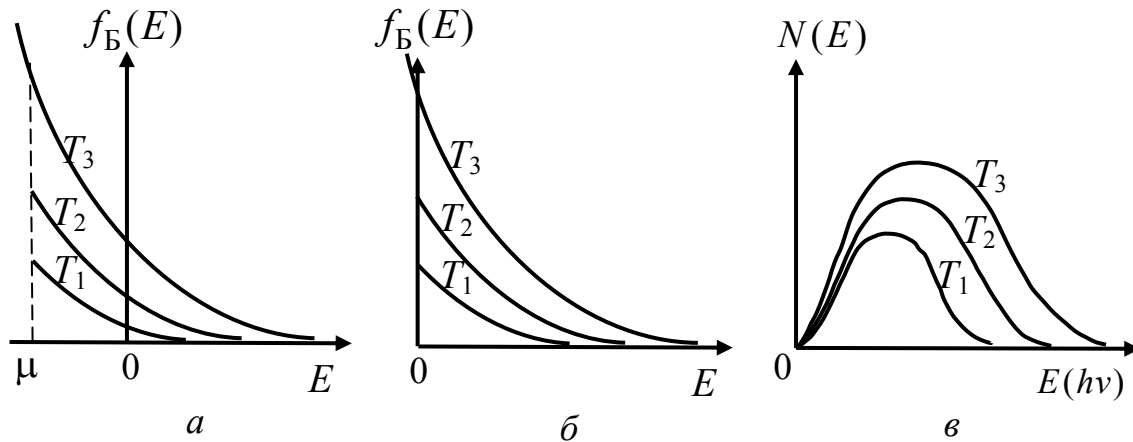


Рисунок 1.17 – Зависимости $f_B(E)$: *a* – для бозонов с $\mu < 0$; *б* – для фотонов и фононов, $\mu = 0$; *в* – полная функция распределения для фотонов при различных температурах ($T_3 > T_2 > T_1$)

Переносчики всех фундаментальных взаимодействий (фотоны, W^- , W^+ -бозоны, глюоны, гравитоны) являются бозонами. Для фотонов и фононов химический потенциал $\mu = 0$, для всех других частиц $\mu < 0$.

Наиболее наглядно различие между функциями распределения видно, если представить их в зависимости от безразмерной координаты $\frac{E - \mu}{kT}$ (рисунок 1.18).

Скопление частиц на нижних энергетических уровнях характерно для классических частиц и для бозонов. Но у бозонов это скопление выражено значительно сильнее. Более того, при $T \rightarrow 0$ бозоны могут сконденсироваться в одном-единственном, самом низшем состоянии, образуя так называемый бозе-конденсат. Именно состояние бозе-конденсата объясняет явления сверхпроводимости и сверхтекучести.

В заключение получим формулу Планка для теплового излучения.

При обычных (не лазерных) интенсивностях световые волны не возмущают друг друга. Это область линейной оптики. Здесь фотоны, которые можно сопоставить этим волнам, не взаимодей-

ствуют между собой. Поэтому излучение, находящееся в равновесии со стенками полости, в которой оно заключено, можно представить как идеальный фотонный газ.

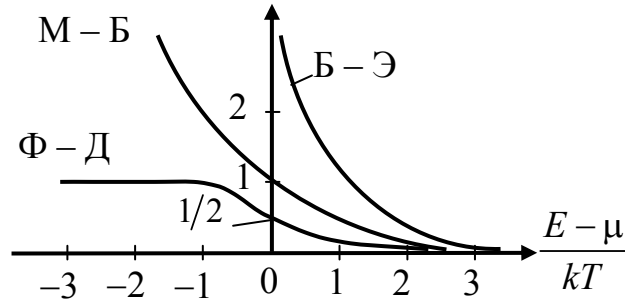


Рисунок 1.18 – Функции распределения Бозе – Эйнштейна (Б – Э), Максвелла – Больцмана (М – Б) и Ферми – Дирака (Ф – Д)

Спин фотона равен единице. Фотоны являются бозонами. Стенки полости непрерывно излучают и поглощают фотоны. Поэтому число фотонов определяется объемом полости и температурой стенок. Их распределение по состояниям соответствует распределению Бозе – Эйнштейна. Среднее число фотонов в данном состоянии будет

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_i/kT) - 1}. \quad (1.31)$$

Мы сделали замену $E = \hbar\omega_i$ и учли, что $\mu = 0$

Энергия фотона не зависит от координат и направления его движения. То есть энергия частицы определяется только модулем ее импульса: $E = f(p)$. Поэтому изоэнергетическая поверхность (поверхность, все точки которой соответствуют одинаковой энергии) представляет собой сферу радиуса p . Отсюда следует, что объем $\Delta\tau$ тонкого энергетического слоя равен объему шарового слоя радиуса p и толщиной Δp , умноженному на объем сосуда, в котором находится газ:

$$\Delta\tau = V \cdot 4\pi p^2 \cdot \Delta p. \quad (1.32)$$

Найдем число состояний Z_i фотона в i -м тонком энергетическом слое объема

$$\Delta\tau_i = V \cdot 4\pi p_i^2 \cdot \Delta p_i.$$

Объем ячейки в пространстве импульсов равен h^3 . В каждой ячейке «помещаются» два состояния фотона, различающихся направлением поляризации. Следовательно, для числа состояний имеем

$$Z_i = 2 \frac{\Delta\tau_i}{h^3} = V \cdot 8\pi \frac{p_i^2 \cdot \Delta p_i}{8\pi^3 \hbar^3} = V \frac{p_i^2 \cdot \Delta p_i}{\pi^2 \hbar^3}. \quad (1.33)$$

Мы учли, что $h = 2\pi\hbar$. Импульс фотона $p = \hbar\omega/c$. Соответственно числитель в формуле (1.33) можно записать в виде

$$p^2 \cdot \Delta p = \frac{\hbar^3 \omega^2 \cdot \Delta\omega}{c^3}.$$

Подставим в формулу (1.33) и получим

$$Z_i = V \frac{\omega_i^2 \cdot \Delta\omega_i}{\pi^2 \cdot c^3}. \quad (1.34)$$

Умножив Z_i на среднее число заполнения $\langle n_i \rangle$, найдем число фотонов, частоты которых заключены в интервале $\Delta\omega_i$, а умножив это число на энергию фотона $E = \hbar\omega_i$, получим энергию фотонов

$$\Delta E_i = Z_i \cdot \langle n_i \rangle \cdot \hbar\omega.$$

Подставив сюда выражения (1.31) и (1.34), приходим к выражению

$$\Delta E_i = V \frac{\hbar\omega_i^3 \cdot \Delta\omega_i}{\pi^2 \cdot c^3} \cdot \frac{1}{\exp(\hbar\omega_i/kT) - 1}. \quad (1.35)$$

Разделив ΔE_i на V и на $\Delta\omega_i$, найдем плотность энергии электромагнитного излучения, отнесенную к единичному интервалу частот, т.е. получим плотность энергии излучения $u_{\omega T}$. Опустим за ненадобностью индекс i и получим формулу, совпадающую с формулой Планка:

$$u_{\omega,T} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}.$$

Формула Планка для спектральной плотности энергетической светимости имеет вид

$$r_{\omega,T} = \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^2 c^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}.$$

2. Элементы физики твердого тела

2.1. Предмет физики твердого тела

Прогресс современной науки и техники во многом связан с успехами физики твердого тела, и особенно физики полупроводников. В первую очередь это касается развития электроники (твердотельной электроники, микроэлектроники), т.е. всего того, что является элементной базой радиотехники, промышленной электроники, оптоэлектроники и вычислительной техники.

Предметом физики твердого тела является изучение состава твердых тел, их атомно-электронной структуры, установление зависимости между составом, структурой и различными физическими свойствами.

Основные виды твердых тел

Существуют два вида твердых тел, отличающиеся своей структурой: *кристаллические* и *аморфные*.

Кристаллические тела состоят из кристаллов – твердых тел, имеющих правильное периодическое расположение составляющих их частиц (атомов или молекул). Кристаллы ограничены плоскими, упорядоченно расположенными друг относительно друга гранями, сходящимися в ребрах и вершинах.

При охлаждении жидкости до определенной температуры в ней появляются мельчайшие кристаллики (области упорядоченно расположенных и прочно связанных между собой атомов или молекул) – центры кристаллизации. При дальнейшем охлаждении они разрастаются за счет присоединения частиц из жидкой фазы.

Известны вещества (сургуч, воск, смола), у которых кристаллизация вообще не наблюдается. Эти вещества называются аморфными телами. Есть вещества, например стекло, способные кристаллизироваться, но вязкость у них быстро возрастает с понижением температуры и это затрудняет перемещение молекул, необходимое для формирования и роста кристаллов. Вещество успевает затвердеть до наступления кристаллизации. Такие веще-

ства называют *стеклообразными*. Они также относятся к аморфным телам. Иногда одно и то же вещество может затвердеть как в кристаллической, так и в аморфной форме в зависимости от условий охлаждения, например сера при быстром охлаждении превращается в аморфное вещество.

Аморфные тела можно рассматривать как жидкости с очень высоким коэффициентом вязкости. Необходимо отметить, что кристаллическая форма более устойчива, чем аморфная. Строго говоря, твердыми следует называть только кристаллические тела. Основное отличие между кристаллическими и аморфными телами с энергетической точки зрения связано с различием перехода из одного фазового состояния в другое при плавлении или отвердевании (рисунок 2.1).

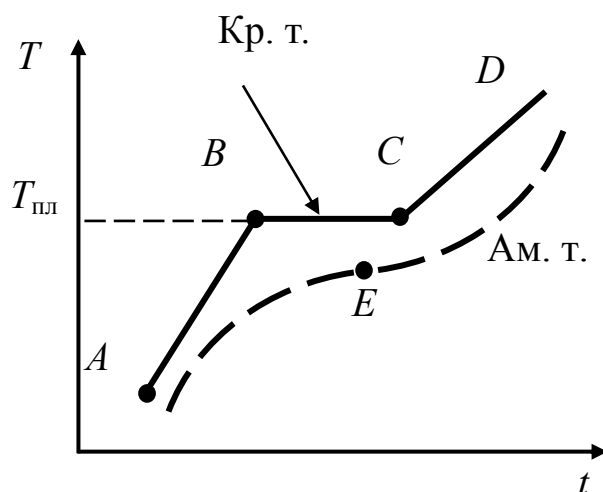


Рисунок 2.1 – Плавление твердого кристаллического и аморфного тела

Кристаллические тела имеют точку плавления ($T_{пл}$), при которой вещество находится в устойчивом состоянии в обеих фазах (твердой и жидкой). Аморфные тела, постепенно размягчаясь, не имеют определенной температуры фазового перехода. Для кристаллического тела участок BC – плавление. На этом участке температура тела не изменяется, хотя тепло подводится. Теплота расходуется на процесс плавления. Для аморфных тел наблюдается лишь точка перегиба E , которую условно называют температурой размягчения аморфного тела.

Виды межатомных связей в твердых телах

Любая система стремится к состоянию с минимальной энергией. Поэтому образование нейтральных атомов приводит к существенному изменению энергии системы, состоящей из положительных ядер и отрицательных электронов. Так, при образовании атома водорода из электрона и протона выделяется энергия 13,6 эВ (энергия связи электрона в атоме водорода).

Дальнейшее понижение энергии происходит при образовании молекул из атомов, например при образовании двухатомной молекулы азота N_2 выделяется 9,8 эВ.

Рассмотрим виды связей.

1. Силы Ван-дер-Ваальса. Это наиболее общий вид связи, возникающий между любыми атомами и молекулами. Силы Ван-дер-Ваальса возникают между электрически нейтральными системами и системами, не обладающими электрическим моментом.

При взаимодействии инертных газов они являются единственными силами, делающими возможным существование жидкого и твердого состояния этих веществ. Такие вещества в твердом состоянии образуют *молекулярные* кристаллы, поэтому силы Ван-дер-Ваальса еще называют молекулярными. К их числу относятся почти все кристаллы органических веществ.

Силы Ван-дер-Ваальса обусловлены взаимной поляризацией атомов при сближении друг с другом (рисунок 2.2).

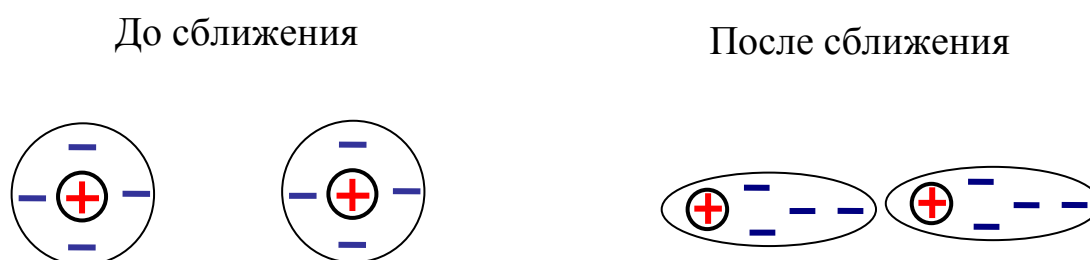


Рисунок 2.2 – Взаимная поляризация атомов

При этом электроны каждого атома смещаются относительно ядра в присутствии другого атома, т.е. атом превращается в электрический диполь. Поляризация способствует уменьшению энер-

гии системы, поэтому диполи притягиваются друг к другу, что создает возможность кристаллизации.

Это взаимодействие слабое. Соответствующие ему силы являются короткодействующими, т.е. они быстро убывают с увеличением расстояния между атомами. Энергия связи невелика – около 10^3 Дж/моль. Эти кристаллы не имеют большого практического применения, так как плавятся при низких температурах. По электрическим свойствам они являются изоляторами. Оптически они прозрачны в очень широком спектральном диапазоне.

2. Ионная связь (полярная или гетерополярная). Ионную связь образуют атомы, стоящие в периодической таблице Менделеева рядом с инертными газами. Это щелочные металлы (K, Na, Li, Rb, Cs, Fr) и галоиды (F, Cl, Br, I, At), которые способны принимать конфигурацию инертных газов посредством отдачи или принятия электрона. Электронная конфигурация инертных газов, когда все электронные оболочки полностью заполнены, является наиболее устойчивой. У щелочных металлов на внешней оболочке имеется один валентный электрон, который слабо связан с ядром. У галоида недостает одного электрона для полного заполнения электронной оболочки. В качестве примера рассмотрим NaCl (рисунок 2.3).

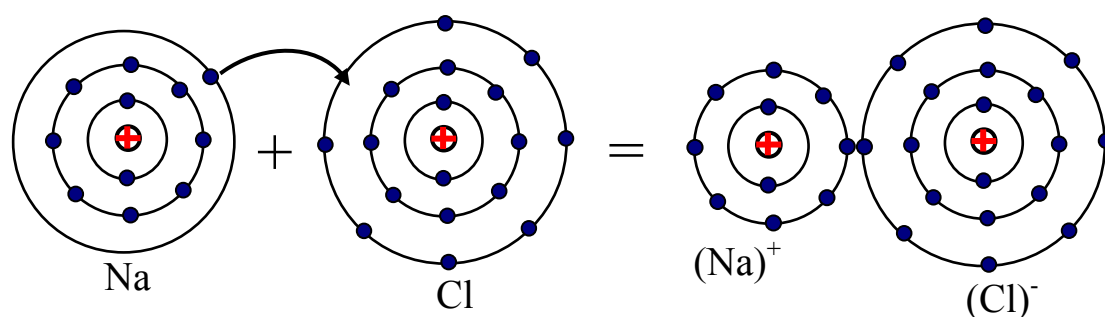


Рисунок 2.3 – Ионные связи

Связь осуществляется следующим образом. Вначале происходит перезарядка обоих атомов. Электрон от атома щелочного металла переходит к атому галоида. Атом металла превращается в положительный ион, а атом галоида – в отрицательный ион. Эти ионы взаимодействуют друг с другом по закону Кулона как два разноименных заряда.

Под действием силы притяжения ионы стремятся сблизиться друг с другом, но с уменьшением расстояния этому препятствуют силы отталкивания между ядрами, которые быстро растут с уменьшением расстояния. Зависимость энергии взаимодействия от расстояния между ионами приведена на рисунке 2.4:

при $r > r_0$ – притяжение;

при $r < r_0$ – отталкивание;

при $r = r_0$ – энергия системы $U = U_0$ (энергия связи молекулы);

$U_0 \sim (3-4) \cdot 10^5$ Дж/моль.

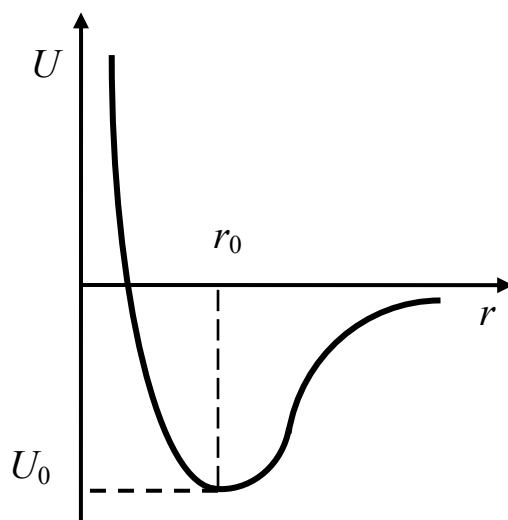


Рисунок 2.4 – Зависимость энергии взаимодействия от расстояния между ионами

К ионным кристаллам относятся NaCl, KCl, CsI и другие вещества, составляющие большой класс кристаллов, называемых щелочно-галогенидами.

Все ионные кристаллы по своим физическим свойствам являются изоляторами. По оптическим свойствам чистые кристаллы прозрачны в широком спектральном диапазоне – от сотни нанометров до десятков микрометров. Эти два важнейших свойства и определяют их применение в качестве изоляторов (достаточно редко) и в качестве призм, окон в оптических приборах, особенно в приборах инфракрасного диапазона.

3. Ковалентная связь (обменная, атомная или гомеоплярная). Ковалентная связь ответственна за образование молекул и кристаллов, состоящих из одинаковых атомов или с близким

строением электронных оболочек. Это соединения типа H_2 , O_2 , N_2 , C , Si , Ge (последние три имеют решетку типа алмаза). Ковалентная связь может быть сильной, сравнимой с ионной, и даже сильнее. Энергия связи системы из двух атомов может быть найдена из решения уравнения Шредингера. Решение сложно, общая теория таких расчетов (теория возмущений) рассматривается в курсах квантовой механики.

Ковалентная связь осуществляется следующим образом. При больших расстояниях между атомами все электроны одного атома образуют вокруг ядра электронное облако. То же самое и у другого атома. По мере сближения атомов начинает возрастать вероятность перехода электронов от одного ядра к другому. При некотором расстоянии ($\sim 0,2$ нм для H_2) наступает заметное перекрытие электронных облаков этих атомов. При дальнейшем сближении степень перекрытия облаков возрастает, и частота обмена электронами увеличивается настолько, что теряет смысл говорить о принадлежности данного электрона какому-либо отдельному атому. Возникает новое состояние, отличающееся тем, что электроны принадлежат одновременно обоим ядрам, т.е. являются обобществленными. Причем спины этих электронов ориентированы противоположно. В результате возникает состояние с повышенной плотностью электронного облака, заполняющего межъядерное пространство, что вызывает уменьшение энергии системы и приводит к появлению сил притяжения между атомами. То есть электронное облако, которое образуется в межъядерном пространстве, как бы стягивает ядра.

При ковалентной связи пары электронов, осуществляющие связь, принадлежат одновременно обоим атомам (рисунок 2.5). В основе этой связи лежит обменный эффект, имеющий чисто квантовую природу.

Важно, что ковалентная связь образуется в том направлении, в котором расположена наибольшая часть электронного облака коллективизированных электронов. Таким образом, ковалентная связь имеет направленный характер.

В ковалентных (атомных) кристаллах атомы, находящиеся в узлах кристаллической решётки, связаны со своими ближайшими соседями ковалентной связью, характеризующейся определенной

направленностью. Поэтому атомы образуют вполне определенные пространственные конфигурации (решетки).

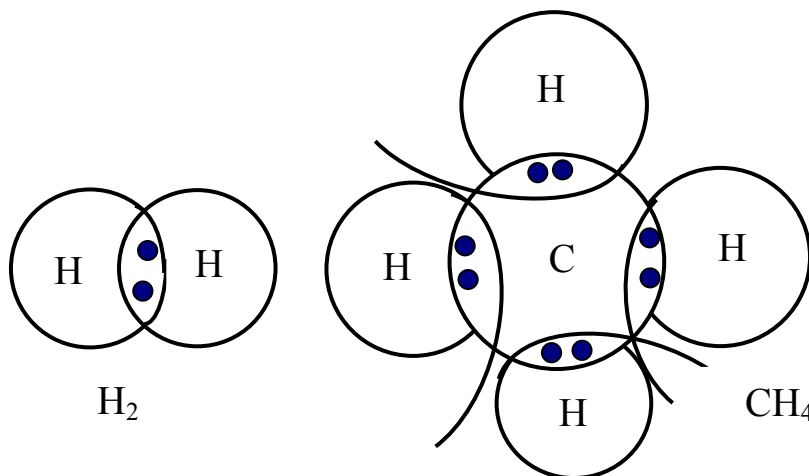


Рисунок 2.5 – Ковалентная связь пары электронов

Рассмотрим качественные результаты (весьма упрощенные) сближения атомов (рисунок 2.6).

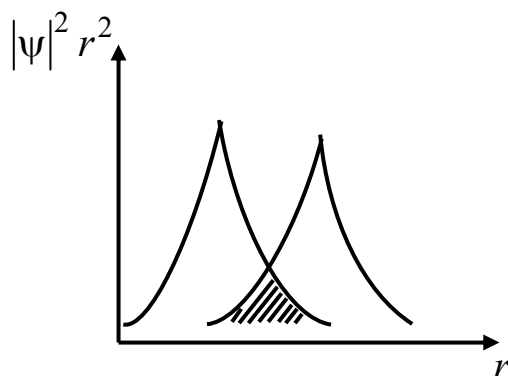


Рисунок 2.6 – Волновые функции валентных электронов при сближении атомов

Волновые функции валентных электронов при сближении атомов перекрываются, электроны «обобществляются». В двух-атомной системе для движения электронов имеется больше места, и энергия, связанная с принципом неопределенности, уменьшается: $\Delta x \cdot \Delta P_x \geq \hbar$, увеличение Δx приводит к уменьшению ΔP_x , т.е. кинетической энергии. Мало того, притяжение будет еще сильнее, если электроны имеют противоположные спины. Общее решение имеет вид $E = E_1 + E_2 + \Delta E$, где E_1 и E_2 – энергии изолированных

атомов, E – энергия системы. Добавка ΔE зависит от взаимной ориентации спинов:

$$\Delta E = \Delta E_1 \pm \Delta E_2 = \frac{A - CD}{1 - C^2} \pm \frac{AC - D}{1 - C^2},$$

где A – поправка, определяемая электростатическим взаимодействием ядер и электронных облаков (обычная энергия электростатического взаимодействия); C и D – интегралы, описывающие так называемую **обменную энергию**. Она возникает потому, что электроны неразличимы и должны описываться несимметричными волновыми функциями (эти интегралы появились не из физики, а из математики – из правил операций с несимметричными волновыми функциями). Существование обменной энергии не может быть объяснено на основе классической физики, природа ее до сих пор до конца не ясна. Большинство ученых считает, что обменная энергия – это вклад в энергию электростатического взаимодействия принципа Паули.

Таким образом, ковалентная связь имеет чисто квантовый характер, она объединяет электроны попарно в системы с нулевым спином. Валентные электроны «обобществляются» и принадлежат не отдельным атомам, а молекуле в целом. Например, в молекуле азота N_2 в химической связи участвуют все три $2P$ -электрона ($1S^2 2S^2 2P^3$), которые связываются попарно.

Интересную группу ковалентных кристаллов образуют алмаз, кремний, германий, серое олово. Структура алмаза характеризуется тем, что каждый атом в решетке связан с четырьмя ближайшими соседями (рисунок 2.7). На каждую связь атом «выделяет» один из четырех валентных электронов. Каждый из соседних атомов также выделяет по одному электрону на каждую связь. Таким образом, все валентные электроны участвуют в связи (в каждой связи электроны с противоположными спинами) и атомы оказываются связанными не менее прочно, чем в ионных кристаллах.

Как уже говорилось, ковалентные кристаллы – это C, Si, Ge, GaSb и другие.

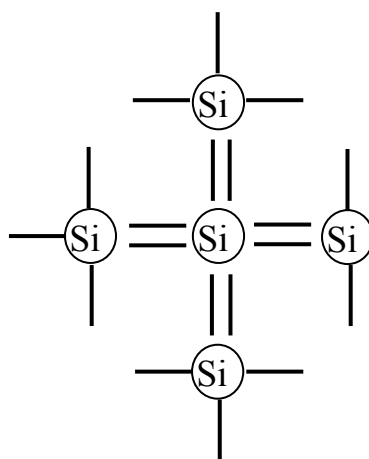


Рисунок 2.7 – Структура алмаза

К этому классу относятся полупроводники. Важность их применения в технике хорошо известна.

4. Металлическая связь. Металлы образуют особую группу твердых тел. Все металлы расположены в начале каждого периода периодической таблицы. Связь между атомами в металле нельзя объяснить ковалентной связью, так как металлы имеют 1–2 валентных электрона, а в кристалле, например, атом меди окружен 12 ближайшими соседями. Рассмотрим природу этой связи.

Волновые функции электронов гораздо сильнее «размазаны» в пространстве, чем волновые функции электронов предпоследней, полностью заполненной оболочки. Так, для атома лития $2S$ -электроны в среднем находятся от ядра в 5 раз дальше, чем $1S$. При сильном сближении атомов средние расстояния $2S$ -электронов до «чужих» ядер оказываются меньшими, чем до «своих». Приближение этих электронов к чужим ядрам вызывает эффект притяжения и, следовательно, уменьшение энергии системы. Кинетическая энергия электронов при этом не увеличивается, так как область распространения электронов не сужается (как, например, при приближении к своему ядру). Уменьшение энергии системы при сближении таких атомов означает уменьшение потенциальных барьеров между ними. Если у атомов есть энергетические уровни, расположенные «выше» потенциальных барьеров, то находящиеся на них электроны становятся *свободными*, т.е. могут перемещаться по всему кристаллу. Внешние валентные электроны слабо связаны с ядрами и при образовании кристалла становятся «свободными». Они могут свободно перемещаться в

кристалле, поэтому их еще называют электронным газом. Связь в кристаллической решетке возникает вследствие взаимодействия положительных ионов с электронным газом. Электроны, находящиеся между ионами, как бы стягивают их, уравнивая силы отталкивания между одноименно заряженными ионами. При достижении минимума энергии системы силы притяжения уравниваются силами отталкивания и кристаллическая решетка становится устойчивой.

Как видно, металлическая связь имеет сходство с ковалентной связью. В основе ее также лежит обобществление валентных электронов. Однако при ковалентной связи обобществляется пара электронов атомов, ближайших соседей. Эти электроны все время находятся между ядрами своих атомов.

При металлической связи в обобществлении валентных электронов участвуют все атомы кристалла и обобществленные электроны не локализируются у своих атомов, а свободно перемещаются внутри всей решетки.

Металлические кристаллы (Na, Al, Cu, Ag, Zn и другие) обладают высокой электропроводностью и оптически не прозрачны. Поэтому они используются в качестве проводников и зеркал.

2.2. Понятие о теории кристаллической решетки

Индексы Миллера

Кристаллическое тело обладает упорядоченной периодической внутренней структурой в трехмерном пространстве. Результатом такой структуры является внешняя симметрия кристаллов (рисунок 2.8).

Наименьший параллелепипед, перемещая который вдоль трех независимых направлений, можно получить кристалл, называют *элементарной ячейкой*.

Если взять большое число таких ячеек и плотно уложить в определенном объеме, сохраняя параллельность ребер и граней, то будем иметь пример строения идеального кристалла.

Формы кристаллов многообразны. Их изучением занимается специальная наука – *кристаллография*.

Важнейшим геометрическим свойством кристаллов, решеток и их ячеек является симметрия по отношению к определенным направлениям (осям) и плоскостям.

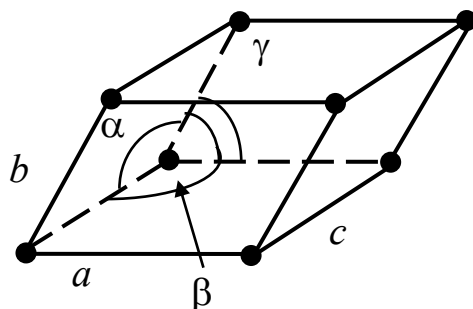
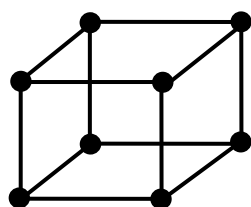


Рисунок 2.8 – Внешняя симметрия кристаллов

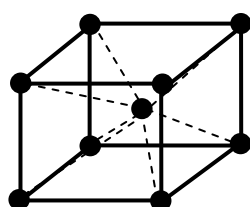
Французский физик О. Браве в 1848 году положил начало геометрической теории структуры кристаллов и доказал существование 14 типов кристаллических решёток (решеток Браве). Это самые простые решетки. В 1867 году русский инженер и кристаллограф А.В. Гадолин показал существование 32 возможных комбинаций элементов симметрии. В 1881 году русский кристаллограф Е.С. Федоров установил, что внутри 32 классов симметрии могут существовать 230 различных типов геометрического расположения атомов в кристалле.

В зависимости от углов α , β , γ и соотношения между a , b , c (см. рисунок 2.8) различают 7 кристаллических систем.

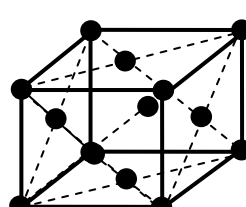
Простейшие – это кубические системы, у которых $a = b = c$ и $\alpha = \beta = \gamma$ (рисунок 2.9).



Простая



Объемно
центрированная



Гране-
центрированная

Рисунок 2.9 – Кубические системы

Все кубические решетки изотропны по своим физическим свойствам. Существуют типы решеток, обладающие анизотропией свойств. Многие элементы при кристаллизации образуют структуру, представляющую собой комбинацию из кубических решеток. В этих комбинированных структурах одна решетка проникает внутрь другой. Например, структура алмаза, которую имеют такие полупроводники, как германий и кремний, представляет собой сочетание двух гранецентрированных кубических решеток, вставленных друг в друга. Подобная решетка обладает анизотропией. Возможны и многие другие сочетания расположения атомов. Поэтому для исследования свойств твердых тел важно знать ориентацию кристалла и его составляющих.

Период кристаллической решетки a , b , c составляет порядка единиц ангстрем ($\sim 10^{-10}$ м).

Для обозначения узлов, направлений и плоскостей кристаллов используются индексы Миллера (рисунок 2.10).

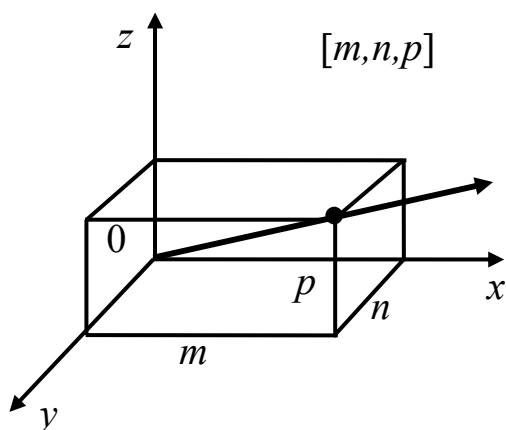


Рисунок 2.10 – К определению индексов Миллера

Индексы узлов. Положение любого узла относительно выбранного начала координат определяется координатами x , y , z . Эти координаты можно выразить следующим образом:

$$x = m \cdot a;$$

$$y = n \cdot b;$$

$$z = p \cdot c,$$

где a, b, c – параметры решетки; m, n, p – целые числа, которые и являются координатами узла.

Индексы направлений (рисунок 2.11). Прямая, проходящая через начало координат и узел, показывает направление. Ее положение полностью определяется индексом узла.

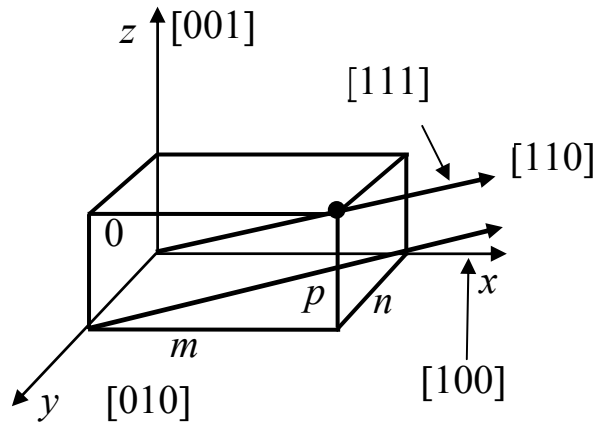


Рисунок 2.11 – Индексы направлений

Индексы плоскостей (рисунок 2.12). Положение плоскости определяется заданием отрезков A, B, C , которые она отсекает на осях решетки. Уравнение такой плоскости имеет вид

$$\frac{x}{A} + \frac{y}{B} + \frac{z}{C} = 1, \quad (2.1)$$

где x, y, z – координаты точки, лежащей в этой плоскости.

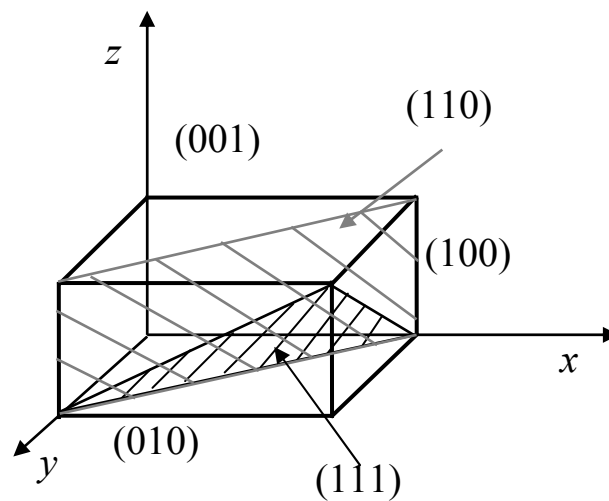


Рисунок 2.12 – Индексы плоскостей

Интерес представляет лишь та плоскость, которая проходит через узлы решетки, а координаты узла равны индексам этого узла: $x = m$, $y = n$, $z = p$. Тогда уравнение (2.1) переписывается в следующем виде:

$$m \frac{1}{A} + n \frac{1}{B} + p \frac{1}{C} = 1. \quad (2.2)$$

Так как m , n , p – целые числа, то уравнение (2.2) возможно лишь при условии, что $1/A$, $1/B$, $1/C$ – рациональные числа (целые и дробные числа, соизмеримые с масштабом измерения, а $\sqrt{2} = 1,41$ – это иррациональное число). Отношение этих рациональных чисел обозначим следующим образом:

$$\frac{1}{A} : \frac{1}{B} : \frac{1}{C} = h : k : l. \quad (2.3)$$

Данные числа и являются индексами плоскости. Плоскость задается этими индексами и обозначается (h, k, l) .

На практике важно знание плоскостей, так как от этого, например в полупроводниках, будут зависеть параметры прибора, изготовленного на той или иной плоскости.

Параметры решетки, положение плоскостей определяют различными методами, в том числе с помощью дифракции рентгеновских лучей.

Дефекты в кристаллах

Изложенные выше рассуждения о строении кристаллов и о кристаллической решетке относятся только к так называемым идеальным кристаллам. В реальных кристаллах существуют нарушения идеальной пространственной решетки называются дефектами. Все дефекты в кристаллах оказывают значительное влияние на их физические свойства. Дефекты в кристаллах подразделяются на нульмерные (точечные), одномерные и двумерные. Точечные дефекты в свою очередь можно разделить на энергетические, электронные и атомные. Рассмотрим вначале точечные дефекты.

Энергетические дефекты. Атомы твердого тела совершают непрерывные тепловые колебания около своего равновесного положения, нарушая периодичность решетки. Так как атом связан в решетке с другими атомами, то в колебательный процесс вовлекается весь кристалл. Кристалл для атомов – это связанная система, и каждый атом совершает сложное движение, которое является результатом наложения $3N$ независимых и не взаимодействующих простых упругих волн.

Эти волны называются элементарными возбуждениями кристалла. Каждое такое возбуждение несет определенную энергию и импульс. Поэтому распространение элементарных возбуждений в кристалле уподобляют движению невзаимодействующих фиктивных частиц – **квантов возбуждения (фононов)**. Они названы так по аналогии с фотонами.

В металлах с ростом температуры сопротивление возрастает из-за рассеяния носителей тока на фононах (на колеблющихся узлах кристаллической решетки).

Электронные дефекты. К электронным дефектам относятся избыточные электроны в кристалле, или недостаток электронов (незаполненные валентные связи в кристалле, которые называются **дырками**), а также **экситоны**. Экситоны – это парные дефекты, состоящие из электрона и дырки, которые связаны кулоновскими силами и образуют связанные состояния, сходные с состояниями в атоме водорода. Экситон электронейтрален и не вносит вклад в электропроводность. Дырки и электроны оказывают сильное влияние на электропроводность.

Атомные дефекты. Они встречаются в виде вакантных узлов (дефект Шоттки), смещения атома из узла в междоузлие (дефект Френкеля), примеси замещения и примеси внедрения (рисунок 2.13). Точечные дефекты типа Шоттки и Френкеля всегда имеются в кристалле. В реальных кристаллах они постоянно зарождаются и исчезают под действием тепловых флуктуаций.

Примеси – это очень важный и распространенный дефект. Они могут замещать атомы основного вещества в узле или внедряться в промежуток между атомами кристалла. Так как чужеродные атомы по своей физической природе и размерам отлича-

ются от атомов основного вещества, то их присутствие вызывает искажение решетки кристалла.

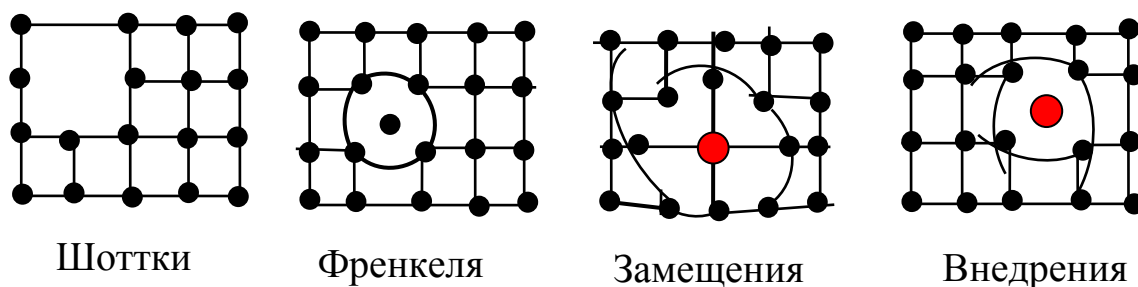


Рисунок 2.13 – Дефекты в кристаллах

Дефекты данного типа оказывают сильное влияние на электрические и оптические свойства кристаллов. Окраска кристаллов обусловлена наличием примесей. Корунд Al_2O_3 в чистом виде не окрашен, но введение примесей различных металлов дает голубой цвет – сапфир, красный – рубин, зеленый – изумруд.

Линейные дефекты. Дислокации (дислокация – смещение) – это одномерный линейный дефект, обусловленный сдвигом одних атомных плоскостей относительно других (рисунок 2.14).

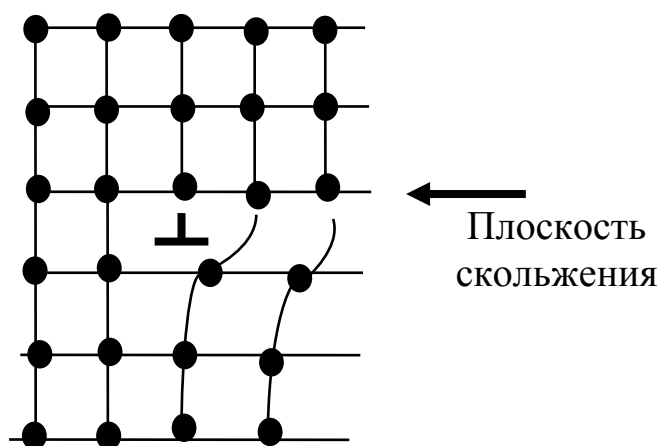


Рисунок 2.14 – Дислокации в кристаллических решетках

Значком перевернутое Т обозначено ядро дислокации. Дислокации ответственны за пластическую деформацию и механическую прочность кристалла. К двумерным (плоскостным) дефектам относятся границы между зёрнами кристаллов, ряды линейных дислокаций. Сама граница кристалла (поверхность)

тоже рассматривается как двумерный дефект. Имеются макродефекты. Объемные дефекты – это поры, раковины.

2.3. Тепловые свойства твердых тел

Понятие о нормальных колебаниях решетки

Атомы твердых тел совершают тепловые колебания около положения равновесия. Вследствие сильного взаимодействия атомов между собой характер этих колебаний весьма сложен и точное описание крайне затруднительно. Поэтому используют упрощения и приближенные методы.

Одно из главных упрощений основано на действии мощных сил связи между атомами решетки. Колебание, возникшее у одной частицы, немедленно передается соседним частицам, и в кристалле возникает коллективное движение в форме упругой волны. **Упругая волна**, распространяющаяся в кристалле, называется **нормальным колебанием** решетки (рисунок 2.15). Число нормальных колебаний, которое может возникнуть в решетке, равно числу степеней свободы всех частиц кристалла, т.е. $3N$, где N – число атомов, образующих кристалл.

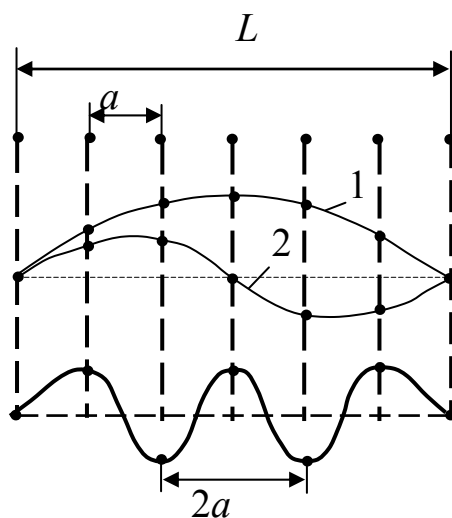


Рисунок 2.15 – Нормальные колебания решетки

Рассмотрим одномерную модель кристалла длиной L , у которого a – постоянная кристаллической решетки. Такую цепочку

атомов можно трактовать как струну. Основное колебание, соответствующее минимальной частоте, соответствует стоячей волне с узлами на концах (1). Этой частоте соответствует длина волны $\lambda_{\max} = 2L$.

Следующему колебанию отвечает стоячая волна с узлами на концах и в середине цепочки (2). Третьей гармонике соответствует стоячая волна с двумя узлами и т.д. Самая короткая длина волны $\lambda_{\min} = 2a$, именно она характеризует кристаллическую решетку и не зависит от размера кристалла. Ей соответствует максимальная частота

$$\omega_{\max} = \frac{2\pi\nu}{\lambda_{\min}} = \frac{2\pi\nu}{2a} = \frac{\pi\nu}{a},$$

где ν – скорость распространения волны (скорость звука).

Эта частота является постоянной для материала, так как зависит только от параметров a и ν . Например, для меди $a = 3,6 \text{ \AA} = 3,6 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $\nu = 3550 \text{ м/с}$, отсюда $\omega_{\max} = 3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

Таков порядок частоты колебаний атомов в твердом теле.

Нормальные колебания бывают двух типов: *акустические* – когда соседние атомы колеблются практически в одной фазе, и *оптические* – соседние атомы колеблются в противофазе. Акустические колебания играют основную роль в тепловых свойствах кристаллов (теплоемкости, теплопроводности, тепловом расширении). Их мы и будем рассматривать. Оптические колебания играют основную роль в процессах взаимодействия света с веществом. Частота этих колебаний соответствует частоте световой волны.

Спектр нормальных колебаний решетки

Одним из основных вопросов теории колебаний решетки является распределение нормальных колебаний по частотам.

Рассмотрим простейший случай нормальных колебаний линейной цепочки атомов. Длины волн, которые могут возникать в такой цепочке (см. рисунок 2.15), определяются выражением

$$\lambda_n = \frac{2L}{n},$$

где $n = 1, 2, 3, \dots, N$; L – длина цепочки; N – число атомов в ней.

Следовательно, число нормальных колебаний z'_n с разными длинами волн λ_n равно n : $z'_n = \frac{2L}{\lambda_n}$. В трехмерном кристалле объ-

емом V (в кубе с ребром L объем $V = L^3$) $z'_n = \left(\frac{2L}{\lambda_n}\right)^3 = \frac{8V}{\lambda_n^3}$.

В твердых телах, кроме поперечных волн, возможны и продольные волны. Точный расчет дает $z_n = \frac{4\pi V}{\lambda_n^3}$.

В реальном кристалле число атомов очень велико, можно считать, что $N \rightarrow \infty$. Поэтому число нормальных колебаний может быть аппроксимировано непрерывной функцией $z(\omega)$.

Перейдем от λ к ω : $\lambda = \frac{v}{\omega} = \frac{2\pi v}{\omega}$. Тогда $z = \frac{4\pi V \omega^3}{8\pi^3 v^3} = \frac{V \omega^3}{2\pi^2 v^3}$.

Величина $\frac{dz}{d\omega}$ – это число нормальных колебаний, заключенных в единичном интервале частот, то есть плотность нормальных колебаний:

$$\frac{dz}{d\omega} = g(\omega) = \frac{3V \omega^2}{2\pi^2 v^3}. \quad (2.4)$$

Формула (2.4) – это и есть искомая функция распределения нормальных колебаний по частотам. Следует отметить, что $g(\omega) \sim \omega^2$ (чем больше частота, тем больше плотность нормальных колебаний).

Характеристическая температура Дебая

Полное число нормальных колебаний можно найти по фор-

муле $\int_0^{\omega_{\max}} g(\omega) d\omega$.

С другой стороны, полное число нормальных колебаний равно $3N$. Итак:

$$\int_0^{\omega_{\max}} \frac{3V\omega^3}{2\pi^2\nu^3} d\omega = \frac{3V}{2\pi^2\nu^3} \int_0^{\omega_{\max}} \omega^2 d\omega = 3N.$$

Обозначим $\omega_{\max} = \omega_{\text{Д}}$ (характеристическая частота Дебая).

Получим

$$\frac{V\omega_{\text{Д}}^3}{2\pi^2\nu^3} = 3N \Rightarrow \nu^3 = \frac{V\omega_{\text{Д}}^3}{6\pi^2 N}. \quad (2.5)$$

Подставим соотношение (2.5) в (2.4) и получим

$$g(\omega) = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2\nu^3} = \frac{3V\omega^2 6\pi^2 N}{2\pi^2 V\omega_{\text{Д}}^3} = \frac{9N\omega^2}{\omega_{\text{Д}}^3}. \quad (2.6)$$

Из формулы (2.5) следует

$$\omega_{\text{Д}} = \nu \left(6\pi^2 n \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2.7)$$

где $n = \frac{N}{V}$ – концентрация атомов в кристалле.

Колеблющийся атом, как и любое колеблющееся тело, обладает энергией. Поскольку нормальные колебания суть стоячие волны в кристалле, энергия этих волн квантуется. Эйнштейн первым обратил на это внимание, выразив энергию нормальных колебаний как $E = \hbar\omega$. Тогда максимальная энергия осциллятора (колеблющегося атома) $E = \hbar\omega_{\text{Д}}$. Эту энергию можно выразить через температуру:

$$\hbar\omega_{\text{Д}} = k\theta \Rightarrow \theta = \frac{\hbar\omega_{\text{Д}}}{k}, \quad (2.8)$$

где θ – характеристическая температура Дебая. Ее физический смысл: при температуре θ в твердом теле возбуждаются все колебания, весь спектр, включая ω_{\max} . При $T > \theta$ новые колебания не возникают.

Примеры: $\theta_{\text{Be}} = 1160 \text{ K}$, $\theta_{\text{Au}} = 165 \text{ K}$, $\theta_{\text{Al}} = 418 \text{ K}$. В физике твердого тела $T > \theta$ называется областью высоких температур, хотя, как в случае с золотом, это может быть $T > -108 \text{ }^\circ\text{C}$! В этой области увеличение температуры приводит только к увеличению амплитуды колебаний.

Гармонический осциллятор. Фононы

Гармоническим осциллятором называют частицу, совершающую одномерное движение под действием квазиупругой силы. Колеблющийся атом в большинстве моделей рассматривают именно как гармонический осциллятор. Его потенциальная энергия $U = \frac{kx^2}{2}$, а собственная частота колебаний $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$. С учетом

этого $U = \frac{m\omega^2 x^2}{2}$.

Стационарное уравнение Шрёдингера в одномерном случае имеет вид

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{m\omega^2 x^2}{2} \right) \psi = 0, \quad (2.9)$$

где E – полная энергия осциллятора.

Из решения уравнения (2.9) собственные значения полной энергии

$$E = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (2.10)$$

где $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Уровни энергии гармонического осциллятора являются эквидистантными, т.е. равноотстоящими друг от друга (рисунок 2.16).

Наименьшее значение энергии $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ называется **нулевой** энергией. Существование нулевой энергии вытекает из принципа неопределенности. Классическое выражение для полной энергии осциллятора

$$E = E_{\text{к}} + E_{\text{п}} = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}.$$

Так как p и x не могут одновременно обращаться в нуль, энергия осциллятора не может быть равна нулю.

Существование нулевой энергии подтверждается экспериментами по рассеянию света кристаллами при низких температурах. Оказывается, интенсивность рассеянного света по мере снижения температуры стремится не к нулю, а к некоторому конечному значению. Это указывает на то, что вблизи абсолютно нуля колебания атомов не прекращаются.

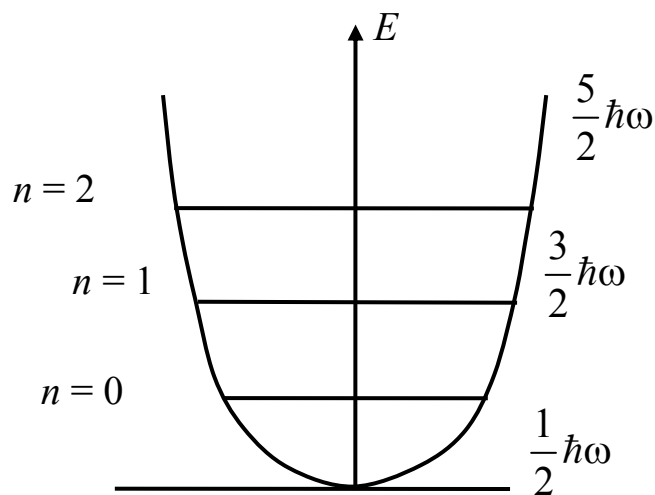


Рисунок 2.16 – Уровни энергии гармонического осциллятора

Квантовая механика позволяет вычислить вероятности различных переходов. Возможны лишь переходы между соседними уровнями, т.е. существует правило отбора для гармонического осциллятора: $\Delta n = \pm 1$.

Энергия гармонического осциллятора может изменяться лишь порциями, равными $\hbar\omega$.

Квантовая механика как теория, описывающая поведение микрочастиц, основана на том, что любой вид взаимодействия описывается как обмен частицами (или квазичастицами): электромагнитное взаимодействие – обмен фотонами, сильное взаимодействие – обмен пионами (или глюонами в кварковой модели) и т.д.

Обмен энергией между атомами в кристаллической решетке квантовая механика трактует как обмен квазичастицами – **фононами**.

Минимальная порция энергии нормальных колебаний, которой могут обмениваться осцилляторы (атомы), называется фононом. Фононы – квазичастицы, их нельзя изъять из кристалла. Но как и настоящие частицы, фононы обладают энергией $E_{\text{ф}} = \hbar\omega$ и импульсом $\vec{P}_{\text{ф}} = \hbar\vec{k}$. Система звуковых волн, проходящих через кристалл, при квантовом подходе эквивалентна фононному газу, заполняющему кристалл.

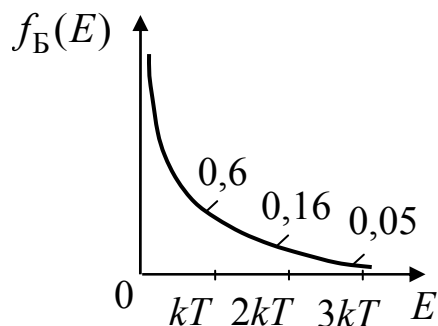


Рисунок 2.17 – Функция распределения Бозе – Эйнштейна

Фононы – бозоны, не подчиняются принципу Паули и описываются статистикой Бозе – Эйнштейна (рисунок 2.17)

$$f_B(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} - 1}, \quad \mu = 0.$$

Поскольку $f_B(E)$ есть среднее число фононов, обладающих энергией $\hbar\omega$, то, умножив $\hbar\omega$ на $f_B(E)$, получим среднюю энергию фонона:

$$\langle E_{\text{ф}} \rangle = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \quad (2.11)$$

Энергию фонона нельзя путать с энергией нормальных колебаний: фонон – энергия, которой обмениваются колеблющиеся

атомы. У осцилляторов есть неотъемлемая часть – нулевые колебания, поэтому средняя энергия нормальных колебаний

$$\langle E_{\text{н.к}} \rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{kT} - 1}. \quad (2.12)$$

Теплоемкость диэлектриков (теория Дебая)

В диэлектриках (и высокоомных полупроводниках) нет или очень мало свободных носителей заряда. Энергия кристалла у них будет определяться только энергией кристаллической решетки.

Теплоемкость $C = \frac{dE_{\text{реш}}}{dT}$.

Итак, нужно найти энергию кристаллической решетки

$$E_{\text{реш.}} = \int_0^{\omega_{\text{Д}}} \langle E_{\text{н.к}} \rangle g(\omega) d\omega, \quad (2.13)$$

где $g(\omega) = \frac{9N\omega^2}{\omega_{\text{Д}}^3}$.

Далее,

$$E_{\text{реш.}} = \frac{9N}{\omega_{\text{Д}}^3} \int_0^{\omega_{\text{Д}}} \left(\frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{kT} - 1} \right) \omega^2 d\omega. \quad (2.14)$$

Первый член в соотношении (2.14) – нулевая энергия кристаллической решетки:

$$E_0 = \frac{9N\hbar}{2\omega_{\text{Д}}^3} \int_0^{\omega_{\text{Д}}} \omega^3 d\omega = \frac{9N\hbar\omega_{\text{Д}}^4}{8\omega_{\text{Д}}^3} = \frac{9}{8} N\hbar\omega_{\text{Д}}.$$

Для одного моля вещества $N = N_{\text{А}}$, заменим $\omega_{\text{Д}} = \frac{k\theta}{\hbar}$:

$$E_{0\mu} = \frac{9}{8} N_{\text{А}} \cdot \hbar \cdot \frac{k\theta}{\hbar} = \frac{9}{8} R\theta. \quad (2.15)$$

Итак:

$$E_{\text{реш.}} = E_0 + \frac{9N\hbar}{\omega_{\text{Д}}} \int_0^{\omega_{\text{Д}}} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{kT} - 1}. \quad (2.16)$$

Удобно перейти к безразмерной переменной:

$$x = \frac{\hbar\omega}{kT} \Rightarrow x_{\text{max}} = \frac{\hbar\omega_{\text{Д}}}{kT} = \frac{\hbar k\theta}{\hbar kT} = \frac{\theta}{T}; \quad (2.17)$$

$$\omega = \frac{kTx}{\hbar}, \quad d\omega = \frac{kT}{\hbar} dx.$$

Подставим в формулу (2.16):

$$\begin{aligned} E_{\text{реш.}} &= E_0 + \frac{9N\hbar^4 k^3 T^3 \cdot kT}{k^3 \theta^3 \cdot \hbar^3 \cdot \hbar} \int_0^{x_{\text{max}}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \\ &= E_0 + \frac{9NkT^4}{\theta^3} \int_0^{x_{\text{max}}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Рассмотрим отдельно области высоких и низких температур.

Область высоких температур $T > \theta$. При этом $\frac{\hbar\omega}{kT} < 1$, т.е.

x – малая величина.

Можно воспользоваться разложением в ряд $e^x = 1 + x + \dots$, подставив в формулу (2.18):

$$\begin{aligned} E_{\text{реш.}} &= E_0 + \frac{9NkT^4}{\theta^3} \int_0^{x_{\text{max}}} \frac{x^3 dx}{1 + x - 1} = \\ &= \frac{9NkT^4}{\theta^3} \int_0^{\frac{\theta}{T}} x^2 dx = E_0 + \frac{9NkT^4 \theta^3}{\theta^3 T^3 \cdot 3}; \\ E_{\text{реш.}} &= E_0 + 3NkT. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Для 1 моля $N = N_A$, тогда $E_{\text{реш.}\mu} = E_{0\mu} + 3RT$;

$$C_{\text{реш.}} = \frac{dE_{\text{реш.}\mu}}{dT} = 3R. \quad (2.20)$$

Получили закон Дюлонга и Пти: $C_{\text{реш.}} = C_V$ и не зависит от температуры. У атома в твердом теле 6 степеней свободы: упругие колебания вдоль трех осей координат связаны с наличием как кинетической, так и потенциальной энергии.

$$\text{Итак: } C_V = \frac{i}{2} R = \frac{6}{2} R = 3R.$$

(Изменением объема при нагревании твердого тела можно пренебречь, так как $V = \text{const.}$)

Область низких температур $T \ll \theta$. При этом $x_{\text{max}} = \frac{\theta}{T} \rightarrow \infty$.

Тогда

$$\int_0^{x_{\text{max}}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}.$$

Подставим в формулу (2.18):

$$E_{\text{реш.}\mu} = E_{0\mu} + 9N_A k \frac{T^4}{\theta^3} \cdot \frac{\pi^4}{15} = E_{0\mu} + \frac{3}{5} \pi^4 R \frac{T^4}{\theta^3}. \quad (2.21)$$

Тогда

$$C_{\mu} = \frac{dE}{dT} = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\theta} \right)^3. \quad (2.22)$$

Это закон Дебая для области низких температур или закон кубов Дебая.

Насколько хорошо теория Дебая согласуется с экспериментом, видно из рисунка 2.18. Раньше П. Дебая создал теорию теплоемкости А. Эйнштейн, в которой он впервые использовал дискретные значения энергии осцилляторов, но считал их независимыми друг от друга и получил экспоненциальный закон $C_V \sim e^T$, что не совпадало с экспериментом, особенно в области низких температур.

Почему наблюдается разная зависимость C_V при разных температурах? Дело в том, что при $T > \theta$ увеличивается только амплитуда колебаний: $\langle E \rangle \sim T$, $g(\omega) = \text{const.}$

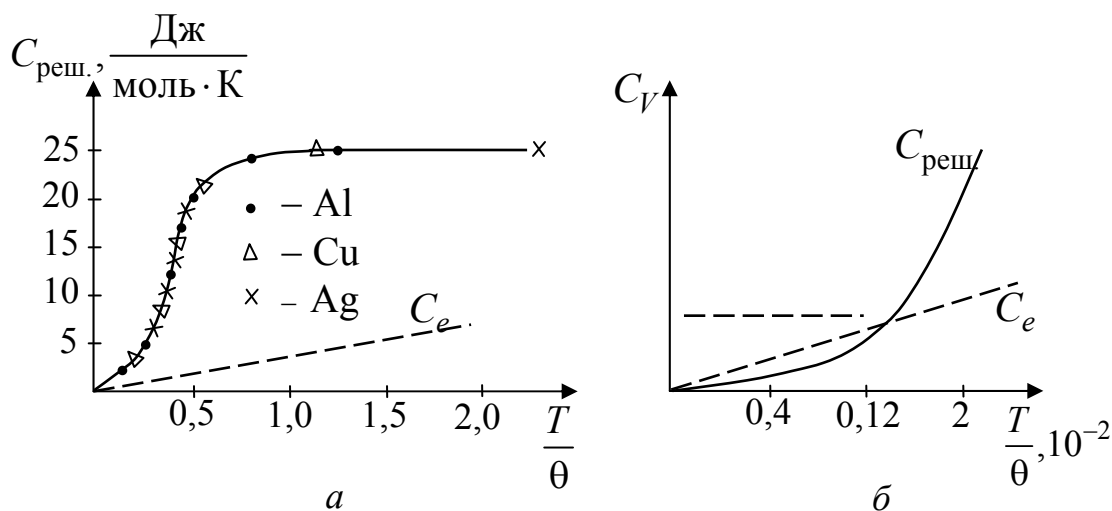


Рисунок 2.18 – Зависимость теплоемкости кристаллической решетки от температуры для некоторых металлов. Пунктиром показана зависимость электронной составляющей теплоемкости

В области низких температур ($T \ll \theta$) растет и амплитуда колебаний, и $g(\omega) \sim T^2$; ($g(\omega) \sim \omega^2$, $\omega = \frac{kT}{\hbar}$, следовательно, $g(\omega) \sim T^2$); $E_{\text{реш.}} \sim T^4$ (см. выражение (2.21)), $C_V = \frac{dE_{\text{реш.}}}{dT} \sim T^3$.

Теплоемкость электронного газа (теплоемкость металлов)

В металлах, помимо ионов, образующих решетку, имеются свободные электроны, число которых равно примерно числу атомов. Поэтому $C_{\text{Me}} = C_{\text{реш.}} + C_e$, где C_e – теплоемкость электронного газа.

Если бы электронный газ был классическим (невырожденным), то каждый электрон обладал бы средней энергией $\frac{3}{2}kT$ и теплоемкость одного моля металла составляла $C_{\text{Me кл}} = 3R + \frac{3}{2}R = \frac{9}{2}R \cong 37 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$. На самом же деле у металлов в области высоких температур $C_{\text{Me}} \cong 25 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$, как у ди-

электриков. Электронный газ не вносит заметного вклада в теплоемкость металлов. Это обстоятельство, совершенно непонятное с классической точки зрения, нашло естественное объяснение в квантовой теории.

В самом деле, электронный газ в металлах является вырожденным и подчиняется статистике Ферми – Дирака. При повышении температуры тепловому воздействию подвергается только небольшая часть электронов ($< 1\%$), находящихся вблизи уровня Ферми. Теплоемкость электронного газа $C_e < 0,01C_{e\text{кл}}$, поэтому теплоемкость металлов в целом практически равна теплоемкости решетки.

Рассмотрим этот вопрос более подробно. Доля электронов, способных принять тепловую энергию, приблизительно равна $\frac{kT}{E_F}$. Число электронов $N \cong N_0 \left(\frac{kT}{E_F} \right)$. Для одного моля $N_0 = N_A$.

Каждый из возбужденных электронов приобретает энергию $\frac{3}{2}kT$.

Поэтому вклад электронов во внутреннюю энергию металла

$$E_{e\mu} = N_A \left(\frac{kT}{E_F} \right) \cdot \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2} \left(\frac{kT}{E_F} \right) RT.$$

Отсюда электронная теплоемкость

$$C_{e\mu} = \frac{dE_e}{dT} \cong 3R \left(\frac{kT}{E_F} \right). \quad (2.23)$$

Более детальный расчет электронной теплоемкости с учетом распределения Ферми – Дирака дает

$$C_{e\mu} = \frac{\pi^2}{3} R \left(\frac{kT}{E_F} \right). \quad (2.24)$$

Пример: при $T = 300\text{ К}$ для цезия $\frac{kT}{E_F} = 0,016$; для алюминия

$$\frac{kT}{E_F} = 0,002.$$

Важным является то, что теплоемкость C_e линейно зависит от температуры (см. рисунок 2.18). Она значительно меньше $C_{\text{реш.}}$ практически во всем рабочем интервале температур. Но при $T < 5 \text{ К}$ (см. рисунок 2.18,б) $C_e > C_{\text{реш.}}$. Влияние C_e при $T > \theta$ сказывается в том, что $C_V \neq \text{const}$, а монотонно увеличивается. В принципе, возможно, что C_e станет больше $C_{\text{реш.}}$ при высоких температурах, но задолго до этого металлы превращаются в газ.

Тепловое расширение твердых тел

С повышением температуры происходит расширение твердых тел. Для характеристики этого явления существуют коэффициенты линейного α и объемного α_V расширения:

$$\Delta l = l_0 \alpha \cdot \Delta T, \quad (2.25)$$

где l_0 – длина тела при $0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Формула теплового расширения имеет вид

$$l = l_0 + \Delta l = l_0 (1 + \alpha \cdot \Delta T). \quad (2.26)$$

Для большинства твердых тел $\alpha \cong 10^{-5} - 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Физический смысл коэффициента $\alpha = \frac{dl}{l_0 \cdot dT}$ – относительное удлинение при нагревании на $1 \text{ }^\circ\text{C}$.

В результате линейного расширения увеличивается и объем тела:

$$V = V_0 (1 + \alpha_V \Delta T), \quad (2.27)$$

где $\alpha_V \cong 3\alpha$.

Почему происходит тепловое расширение тел? Ответим на этот вопрос посредством качественного анализа, строгая теория сложна.

Причина в *ангармоничности* колебаний атомов около положения равновесия. Изображенная на рисунке 2.19 кривая показывает зависимость потенциальной энергии U взаимодействия двух соседних атомов от расстояния между ними r . Для простоты счи-

таем, что атом 1 неподвижен, колеблется атом 2. Положению равновесия r_0 соответствует $U = U_{\min}$.

С ростом температуры увеличивается амплитуда колебаний, энергия атома повышается и он поднимается по оси энергий вверх.

Если бы кривая $U(r)$ была симметрична, то амплитуда колебаний атома 2 влево и вправо была бы одинаковой; среднее значение координаты атома не изменялось бы ($r = r_0$) и расширение не происходило.

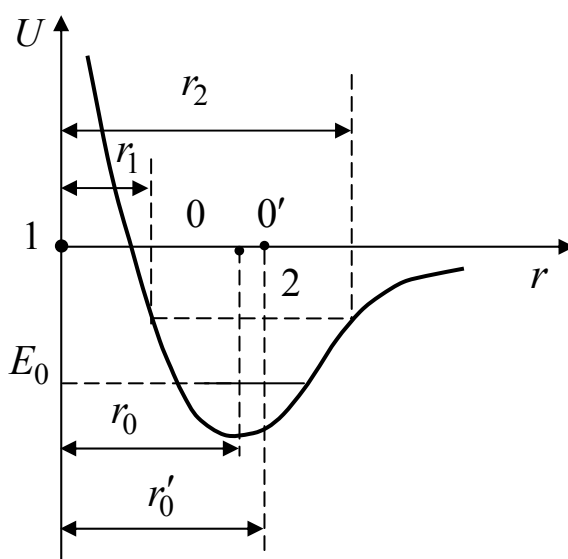


Рисунок 2.19 – Зависимость потенциальной энергии U взаимодействия двух соседних атомов от расстояния между ними r

Но кривая асимметрична (зависимость силы отталкивания и силы притяжения от r различна) и среднее расстояние $r'_0 = \frac{r_1 + r_2}{2}$ между атомами увеличивается.

Теплопроводность решетки (диэлектриков)

Передача тепловой энергии колебаниям решетки происходит довольно просто: если атом колеблется возле положения равновесия с амплитудой, определяемой температурой T , то он действует с периодической силой на своих соседей и увеличивает амплитуду их колебаний. Те в свою очередь увеличивают амплитуду

колебаний своих соседей. Если концы твердого тела поддерживать при разных температурах, то возникает непрерывный поток теплоты.

Обычное уравнение теплопроводности для потока тепловой энергии

$$dQ = -\chi \cdot \text{grad} T \cdot S \cdot dt. \quad (2.28)$$

Если поток тепла распространяется в одном направлении, то

$$dQ = -\chi \frac{dT}{dx} S \cdot dt \Rightarrow Q = \frac{1}{L} \chi (T_1 - T_2) \cdot S \cdot t, \quad (2.29)$$

где L – длина образца; S – площадь поперечного сечения; T_1 и T_2 – температура концов образца; t – время измерения теплового потока Q ; χ – коэффициент теплопроводности, он равен количеству тепла, прошедшего через единицу площади в единицу времени при единичном градиенте температур, $[\chi] = \frac{\text{Дж} \cdot \text{м}}{\text{с} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{К}} = \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$.

Квантовая теория дает следующее выражение для коэффициента теплопроводности решетки:

$$\chi_{\text{реш}} = \frac{1}{3} C_{\text{реш.}} \cdot v_{\text{ф}} \langle \ell_{\text{ф}} \rangle, \quad (2.30)$$

где $C_{\text{реш.}}$ – теплоемкость *единицы объема* кристаллической решетки; $v_{\text{ф}}$ – средняя скорость распространения фононов; $\langle \ell_{\text{ф}} \rangle$ – средняя длина свободного пробега фононов.

Если бы колебания атомов были гармоническими, то рассеяние фононов происходило бы на дефектах решетки и границах кристалла, $\langle \ell_{\text{ф}} \rangle$ была бы велика. Но колебания атомов ангармонические, что приводит к возникновению различных фононов и рассеянию *фононов на фононах*, а это резко ограничивает величину $\langle \ell_{\text{ф}} \rangle$.

Количественная теория теплопроводности, обусловленной колебаниями решетки, довольно трудна: длина свободного пробега фононов $\langle \ell_{\text{ф}} \rangle$ лежит в пределах 1–10 нм, в области $T > \theta$

$$\langle \ell_{\text{ф}} \rangle \sim \frac{1}{T}.$$

С уменьшением температуры $\chi_{\text{реш}}$ увеличивается (колебания атомов становятся более гармоничными, что приводит к уменьшению рассеяния фононов на фононах). При $T \rightarrow 0 \text{ К}$ $\chi_{\text{реш}}$ достигает очень большой величины. Особенно это заметно у кристаллов, построенных из легких атомов и с жесткими связями. Например, у алмаза (углерод) уже при комнатной температуре $\chi_{\text{реш}}$ больше теплопроводности серебра, обладающего самой большой теплопроводностью среди всех металлов.

Теплопроводность металлов

В металлах перенос тепла осуществляется не только фононами, но и свободными электронами:

$$\chi_{\text{Ме}} = \chi_{\text{реш.}} + \chi_e, \quad (2.31)$$

где χ_e – коэффициент теплопроводности электронов:

$$\chi_e = \frac{1}{3} C_e v_F \langle \ell_e \rangle, \quad (2.32)$$

где C_e – теплоемкость единицы объема электронного газа, $C_e \sim T$; $v_F = \text{const}$ – скорость электронов на уровне Ферми; $\langle \ell_e \rangle$ – длина свободного пробега электронов.

Зависимость коэффициента χ_e от температуры сложна (рисунок 2.20), объясним ее на качественном уровне.

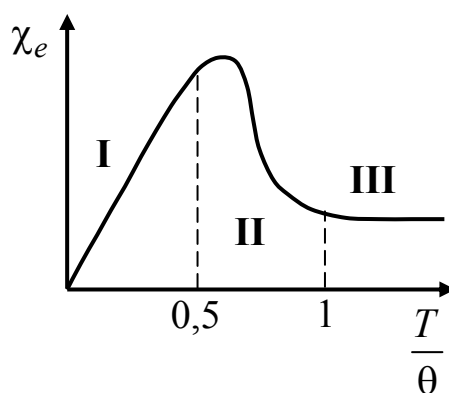


Рисунок 2.20 – Зависимость коэффициента теплопроводности от относительной температуры

Область I. $T \ll \theta$. Концентрация фононов мала, превалирует рассеяние на примесях:

$$\langle \ell_e \rangle \sim \frac{1}{N_{\text{пр}}} \neq f(T),$$

поэтому $\chi_e \sim T$, так как $C_e \sim T$.

Область II. В этой области концентрация фононов $n_{\text{ф}} \sim T^3$, поэтому $\langle \ell_e \rangle \sim \frac{1}{T^3}$, но так как $C_e \sim T$, то $\chi_e \sim \frac{1}{T^2}$.

Область III. $T > \theta$. Новые фононы не возникают, но $\langle \ell_e \rangle \sim \frac{1}{T}$, так как увеличивается амплитуда колебаний. Поскольку и здесь $C_e \sim T$, то $\chi_e = \text{const}$.

Для чистых металлов отношение коэффициентов $\frac{\chi_{\text{реш.}}}{\chi_e} \cong 5 \cdot 10^{-2}$, т.е. теплопроводность чистых металлов обусловлена в основном теплопроводностью электронного газа.

Закон Видемана - Франца

В 1853 году немецкие ученые Г. Видеман и Р. Франц установили, что отношение теплопроводности металлов к их электропроводности γ пропорционально температуре T и не зависит от природы металла. Закон был установлен для области $T > \theta$, в области низких температур он не действует. Современная запись закона имеет вид

$$\frac{\chi}{\gamma} = LT, \quad (2.33)$$

где L – коэффициент пропорциональности, называемый числом Лоренца, $L = 2,4 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Вт} \cdot \text{Ом}}{\text{К}^2}$. (Позже Лоренц получил этот закон, базируясь на своей теории электропроводности металлов.)

Согласно квантовой теории

$$\frac{\chi_e}{\gamma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 T,$$

где $\frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Вт} \cdot \text{Ом}}{\text{К}}$.

С позиции современных знаний закон кажется естественным: и ток, и теплопроводность металлов обусловлены электронами – чем больше концентрация электронов и их длина свободного пробега, тем больше электропроводность, но тем больше и теплопроводность. Их отношение при данной температуре остается неизменным.

3. Энергетические зоны в кристаллах

3.1. Расщепление энергетических уровней и возникновение зон при образовании кристаллической решетки

Электронные состояния в твердых телах имеют сходство с состояниями электронов в отдельных атомах. Взаимодействие между соседними атомами не может разрушить исходную структуру электронных уровней отдельных атомов. С другой стороны, взаимодействия между атомами достаточно сильны для того, чтобы вызвать серьезное возмущение энергетических уровней электронов. Наиболее сильное возмущение наблюдается у уровней валентных электронов. Это приводит к расщеплению энергетических уровней атомов в почти непрерывные энергетические зоны.

Решение данной квантово-механической задачи является очень сложным. Поэтому при описании свойств кристалла необходимо знать прежде всего состояние валентных электронов в кристалле. Такой подход упрощает задачу, хотя не позволяет решить ее точно. Эту многоэлектронную задачу благодаря ряду упрощений сводят к одноэлектронной задаче о движении одного электрона в самосогласованном электрическом поле кристалла.

Упрощения в основном заключаются в следующем:

1) так как массы электронов и ядер сильно отличаются ($m_e \ll m_n$), это приводит к большой разнице в их скоростях, поэтому движение ядер не учитывают, а рассматривают движение электронов в поле неподвижных ядер;

2) взаимодействие каждого электрона с остальными рассматривают как взаимодействие электрона с самосогласованным полем, создаваемым усредненным пространственным распределением заряда всех остальных электронов.

В результате этих упрощений уравнение Шредингера оказывается разрешенным. Его решение дает возможные энергии электронов в кристалле.

Рассмотрим вначале качественно процесс образования зон (рисунок 3.1).

При сближении атомов на расстояние менее нанометра взаимодействие между ними оказывает возмущающее действие на первоначальные энергетические уровни. Симметрия электронных состояний, существовавших в изолированных атомах, нарушается, вследствие чего энергетические уровни расщепляются. Причем наибольшее возмущение и расщепление претерпевают возбужденные и валентные уровни. Энергетические уровни внутренних электронов расщепляются очень слабо. Таким образом, вместо системы дискретных энергетических уровней, которыми характеризуется отдельный атом, в кристалле появляется система энергетических зон. Если кристалл состоит из N атомов, то каждый уровень изолированного атома расщепляется в кристалле на N густо расположенных уровней, образующих квазинепрерывную зону. Ширина энергетических зон определяется природой атомов, образующих кристалл, и строением кристалла.

Валентные электроны движутся в кристалле не совсем свободно – на них действует периодическое поле решетки. Это приводит к тому, что спектр возможных значений энергий валентных электронов распадается на ряд чередующихся разрешенных и запрещенных зон. В пределах разрешенных зон энергия изменяется квазинепрерывно (расстояние между соседними уровнями в зоне составляет $\sim 10^{-23}$ эВ).

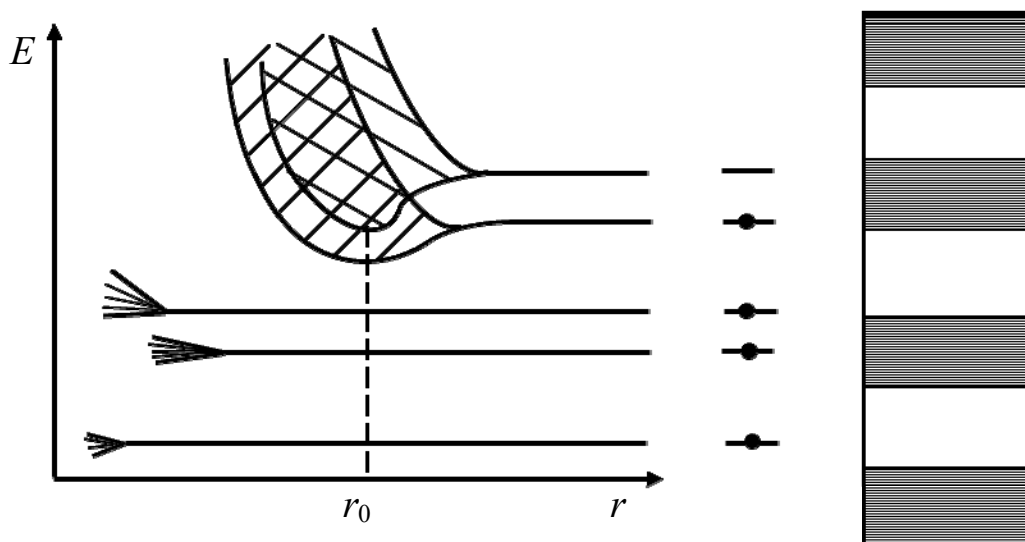


Рисунок 3.1 – Зонная структура энергетических уровней

В зависимости от свойств атомов равновесное расстояние r_0 может быть таким, как изображено на рисунке 3.1, или когда между зонами, образованными валентными и возбужденными уровнями, существует запрещенная для электронов зона. Первый случай соответствует металлу, а второй случай – либо полупроводнику, либо диэлектрику.

Зонная структура энергетических уровней получается непосредственно из решения уравнения Шредингера для электрона, движущегося в периодическом силовом поле. Это поле создается решеткой кристалла. Уравнение имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U\psi = E\psi, \quad (3.1)$$

где $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ – оператор Лапласа; E – полная энергия частицы; U – функция (потенциал), обладающая следующими свойствами:

$$\begin{aligned} U(x+a, y, z) &= U(x, y, z), \\ U(x, y+b, z) &= U(x, y, z), \\ U(x, y, z+c) &= U(x, y, z) \end{aligned} \quad (3.2)$$

(a, b, c – периоды решетки вдоль осей x, y, z).

В 1928 году американский физик-теоретик Феликс Блох доказал, что решение уравнения Шредингера с периодическим потенциалом имеет вид

$$\psi_k = U_k(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad (3.3)$$

где $\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar}$ – волновой вектор электрона; p – импульс электрона;

$U_k(\vec{r})$ – функция, имеющая периодичность потенциала.

Решение (3.3) называют функциями Блоха.

В случае периодического поля зависимость полной энергии электрона E от волнового вектора k (от его импульса) имеет вид, представленный на рисунке 3.2, для одномерного случая.

Видно, что изображенные сплошными линиями зоны квазинепрерывно изменяющейся энергии (разрешенные зоны) чередуются с запрещенными зонами. Каждая разрешенная зона состоит из близко расположенных уровней, расстояние между которыми $\sim 10^{-23}$ эВ, а их число равно числу атомов в образце кристалла.

Область k -пространства, внутри которой энергия электрона в кристалле меняется квазинепрерывно, называется зоной Бриллюэна. На границах зон энергия терпит разрыв.

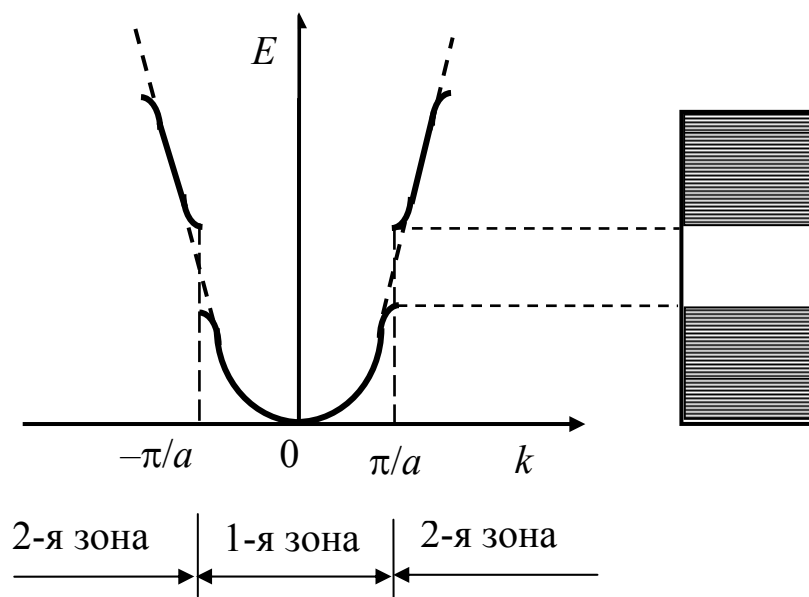


Рисунок 3.2 – Зоны Бриллюэна

Для трехмерного кристалла границами зон Бриллюэна являются замкнутые многогранные поверхности, заключенные одна в другую. Использование зон Бриллюэна позволяет теоретически предсказать многие свойства твердых тел, например зависимость ширины запрещенной зоны полупроводника от кристаллографического направления.

3.2. Деление твердых тел на металлы, полупроводники и изоляторы

Наличие энергетических зон позволяет с единой точки зрения объяснить существование металлов, полупроводников и изоляторов (диэлектриков).

Разрешенную зону, возникшую из того уровня, на котором находятся валентные электроны в основном состоянии атома, называют **валентной зоной**.

При абсолютном нуле валентные электроны заполняют попарно нижние уровни валентной зоны. Более высокие разрешенные зоны от электронов свободны. В зависимости от степени заполнения валентной зоны электронами и ширины запрещенной зоны возможны три случая (рисунок 3.3).

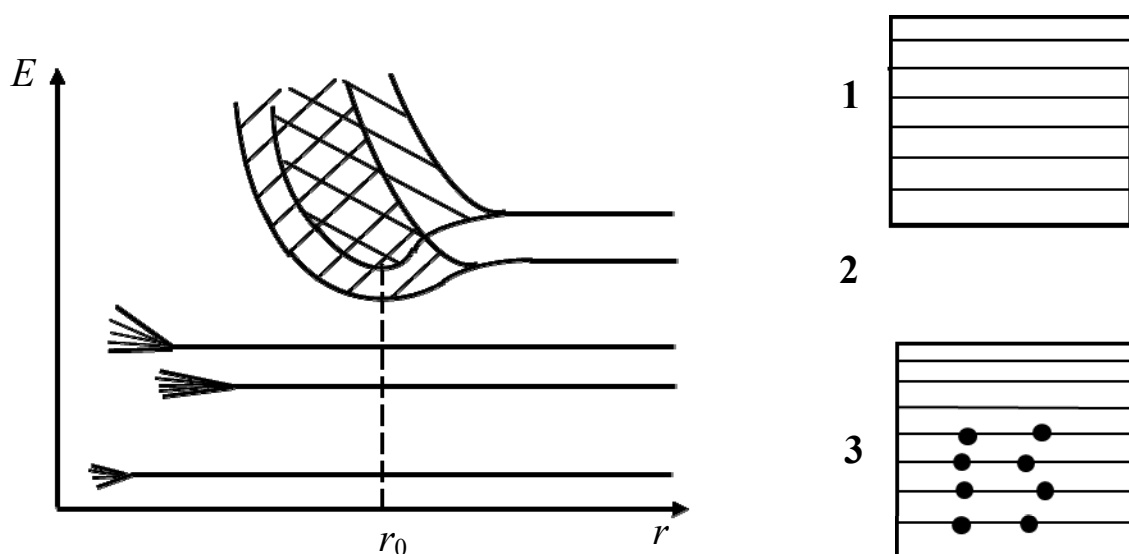


Рисунок 3.3 – Зонная диаграмма металла

В этом случае зона 3 образовалась из-за перекрытия расщепленных валентных и возбужденных уровней, из-за чего она заполнена не полностью. Поэтому достаточно сообщить электронам, находящимся на верхних уровнях, совсем небольшую энергию (10^{-23} – 10^{-22} эВ), чтобы перевести их на более высокие уровни. Энергия теплового движения kT при температуре 1 К составляет величину порядка 10^{-4} эВ. То есть при температурах, отличных от абсолютного нуля, часть электронов переводится на более высокие энергетические уровни. Следовательно, электроны могут ускоряться электрическим полем и приобретать дополнительную скорость в направлении, противоположном направлению поля. Поэтому металлы являются хорошими проводниками.

Частичное заполнение валентной зоны (в случае металла ее также называют **зоной проводимости**) наблюдается в тех случа-

ях, когда на последнем занятом уровне находится только один электрон или когда имеет место перекрытие зон.

На рисунке 3.4 представлена полная функция распределения для бериллия $N(E)$. Ниже уровня Ферми все уровни заняты, выше – свободны. Достаточно небольшой энергетической добавки для перевода электронов на свободные уровни, где они могут двигаться в электрическом поле.

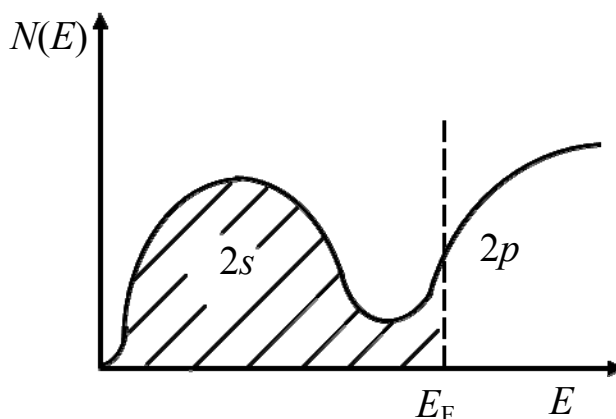


Рисунок 3.4 – Полная функция распределения электронов для бериллия

Рассмотрим изоляторы (диэлектрики) и полупроводники.

В случае полупроводника или диэлектрика уровни валентной зоны полностью заполнены электронами (рисунок 3.5). Для того чтобы увеличить энергию электрона, необходимо сообщить ему количество энергии, не меньшее, чем ширина запрещенной зоны ΔE_0 . Электрическое поле сообщить электрону такую энергию не в состоянии (во всяком случае такой напряженности, при которой не происходит электрический пробой кристалла). При этих условиях электрические свойства кристалла определяются шириной запрещенной зоны ΔE_0 . Если эта ширина невелика (порядка нескольких десятых электронвольта), то энергия теплового движения оказывается достаточной для того, чтобы перевести часть электронов в свободную верхнюю зону. Они будут находиться там в условиях, аналогичных тем, в которых находятся валентные электроны в металле. Свободная зона оказывается для них зоной проводимости. Одновременно станет возможным переход электронов валентной зоны на ее освободившиеся верхние уровни.

Такое вещество называется *собственным* или *электронным полупроводником*.

Если ширина запрещенной зоны велика (порядка нескольких электронвольт), то тепловое движение не сможет забросить в свободную зону заметное число электронов. В этом случае кристалл оказывается диэлектриком.

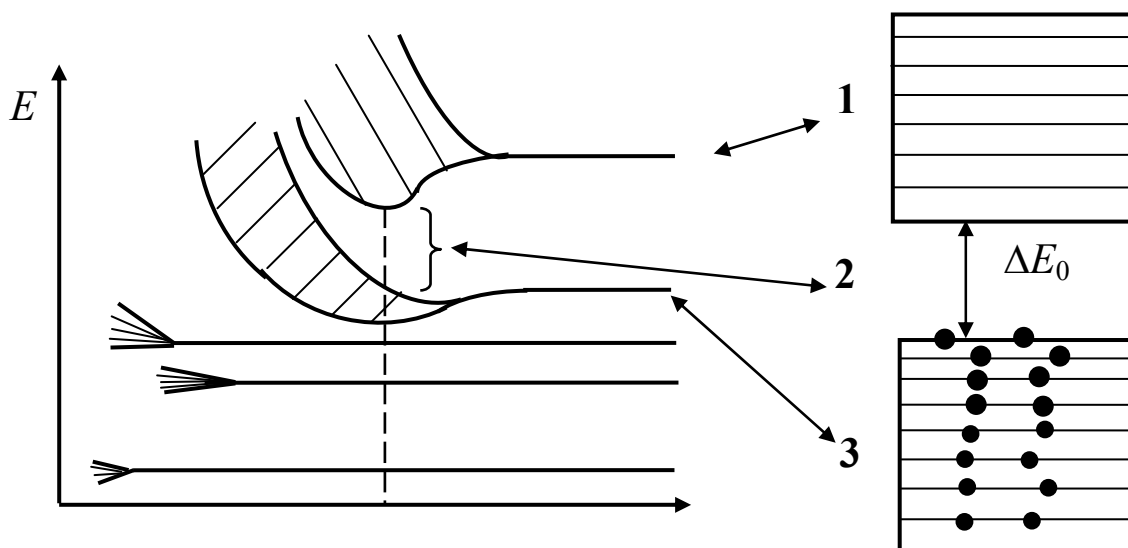


Рисунок 3.5 – Зонная диаграмма диэлектрика

Рассмотрим для примера зависимость полной функции распределения от энергии $N(E)$ для хлористого натрия (рисунок 3.6).

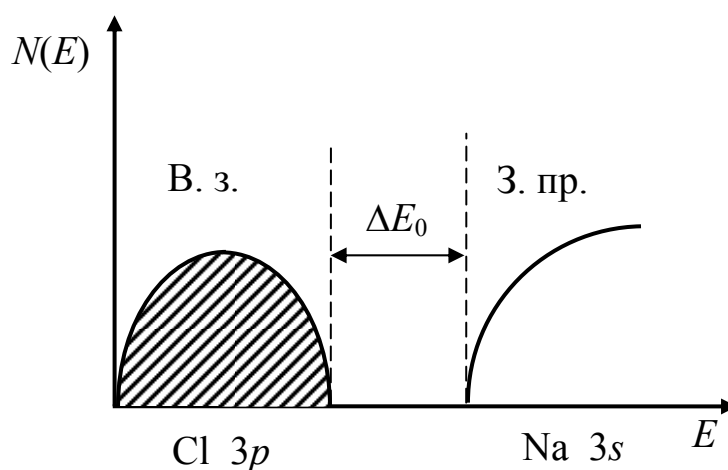


Рисунок 3.6 – Зависимость полной функции распределения от энергии $N(E)$ для NaCl

Заполненная и незаполненная зоны отделены друг от друга запрещенной зоной. В ионном кристалле заполненная зона соответствует уровням, занятым валентными электронами отрицательного иона (Cl^-), а незаполненная зона соответствует уровням положительного иона (Na^+). Так как валентность натрия равна +1, то он имеет один электрон, который легко теряет. Это $3s$ -электрон. Хлор имеет валентность, равную -1 и легко принимает один электрон на место в $3p$ -оболочке, которая полностью заполняется. А полоса, соответствующая уровню $3s$ атома натрия, становится свободной. Для хлористого натрия (NaCl) ширина запрещенной зоны $\Delta E_0 \approx 7$ эВ.

3.3. Динамика электронов в кристаллической решетке. Эффективная масса электрона

Волновое число k связано с импульсом электрона p равенством $p = \hbar k$. Заменяя в соотношении неопределенностей $\Delta p \cdot \Delta x \sim \hbar$ импульс на волновое число, получим соотношение неопределенностей для k и x :

$$\Delta k \cdot \Delta x \approx 1. \quad (3.4)$$

Из этого соотношения следует, что при точно определенном волновом числе k положение электрона в кристалле будет совершенно неопределенным. Для того чтобы можно было изучать динамику электронов в кристалле, необходимо располагать выражениями для его скорости и ускорения. О скорости можно говорить лишь в том случае, если электрон будет хотя бы приближенно локализован в пространстве.

Положим Δk отличным от нуля. Тогда электрон будет локализован в пределах области $\Delta x \sim 1/\Delta k$. Согласно принципу суперпозиции пси-функция электрона может быть представлена в виде суммы плоских волн вида $\exp(ikr)$, значения волновых чисел которых заключены в пределах Δk . Если Δk невелико, суперпозиция плоских волн образует волновой пакет. Максимум амплитуды результирующей волны перемещается с групповой скоростью

$$v_{\text{гр}} = \frac{d\omega}{dk}. \quad (3.5)$$

Наиболее вероятное местонахождение электрона совпадает с центром группы волн. Следовательно, скорость (3.5) представляет собой скорость электрона в кристалле.

Воспользуемся соотношением $E = \hbar\omega$ и выразим в равенстве (3.5) частоту через энергию. В результате получим

$$v_{\text{гр}} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{dE}{dk}. \quad (3.6)$$

Выясним, как будет вести себя электрон под действием приложенного к кристаллу внешнего электрического поля E . В этом случае, кроме сил $F_{\text{крист}}$, создаваемых полем решетки, будет действовать сила $F = e \cdot E$. За время dt эта сила совершит над электроном работу $dA = Fv_{\text{гр}}dt$. Подставим сюда соотношение (3.6) и получим

$$dA = \frac{F}{\hbar} \cdot \frac{dE}{dk} dt. \quad (3.7)$$

Эта работа идет на приращение энергии электрона в кристалле: $dA = dE$. Заменим в уравнении (3.7) dA на dE и примем во внимание, что $dE = (dE/dk) \cdot dk$:

$$\frac{dE}{dk} \cdot dk = \frac{F}{\hbar} \cdot \frac{dE}{dk} dt.$$

Отсюда следует

$$\frac{dk}{dt} = \frac{F}{\hbar}. \quad (3.8)$$

Продифференцируем выражение (3.6) по времени t и найдем ускорение электрона в кристалле:

$$\frac{dv_{\text{гр}}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{d^2E}{dk^2} \cdot \frac{dk}{dt}.$$

Приняв во внимание равенство (3.8), получим

$$\frac{dv_{\text{гр}}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{d^2E}{dk^2} \cdot \frac{F}{\hbar}.$$

Перепишем следующим образом:

$$\left(\frac{\hbar^2}{d^2 E / dk^2} \right) \cdot \frac{dv_{\text{гр}}}{dt} = F. \quad (3.9)$$

Из соотношения (3.9) вытекает, что ускорение электрона в кристалле пропорционально внешней силе $e \cdot E$. Этот результат оказывается нетривиальным, поскольку ускорение должно быть пропорционально сумме сил $e \cdot E$ и $F_{\text{крист}}$. Своеобразие силы $F_{\text{крист}}$ приводит к тому, что в случае пропорциональности ускорения сумме сил $e \cdot E$ и $F_{\text{крист}}$ имеет место также его пропорциональность слагаемому $e \cdot E$. Сопоставляя формулу (3.9) с уравнением второго закона Ньютона $m \frac{dv}{dt} = F$, приходим к выводу, что выражение

$$m^* = \frac{\hbar^2}{d^2 E / dk^2} \quad (3.10)$$

формально играет по отношению к внешней силе $F = e \cdot E$ роль массы, в связи с чем величину (3.10) называют *эффективной массой* электрона в кристалле. Это обусловлено тем обстоятельством, что в действительности уравнение второго закона Ньютона имеет вид

$$m \frac{dv}{dt} = F + F_{\text{крист}}. \quad (3.11)$$

Сопоставление выражения (3.11) с уравнением $m^* \frac{dv}{dt} = F$ наглядно показывает, что m^* может существенно отличаться от m . Несмотря на это, именно значение m^* определяет характер движения электрона в решетке под действием силы $e \cdot E$. Введение эффективной массы позволяет, абстрагируясь от взаимодействия электрона с решеткой, определить характер движения электрона под действием внешнего поля. Приписав электрону массу m^* , мы можем исследовать его поведение под действием силы $e \cdot E$, считая электрон свободным. Из сказанного следует, что соотношения,

полученные в приближении свободных электронов, справедливы для электрона, движущегося в периодическом поле, если в них заменить истинную массу m на эффективную массу m^* .

Таким образом, *эффективная масса электрона в твердом теле (в кристалле)* есть мера инертности при его поступательном движении в периодическом внутреннем потенциальном поле ядер и остальных электронов. То есть это мера инертности при трансляционном движении.

Эффективная масса электрона может быть как больше, так и меньше его массы покоя. Эффективная масса зависит от влияния кристаллической решетки и может сильно отличаться от фактической массы электрона m . В частности, она может принимать даже отрицательные значения. Например, в германии $m_{\text{Ge}}^* = 0,56m$, в кремнии $m_{\text{Si}}^* = 1,08m$.

4. Металлы

4.1. Электропроводность металлов

Вспомним основные понятия и законы электропроводности.
Закон Ома

$$\vec{j} = \gamma \vec{E}^*, \quad (4.1)$$

где j – плотность тока; γ – электропроводность; E^* – напряженность электрического поля.

Еще одна формула:

$$\vec{j} = env_{др}, \quad (4.2)$$

где n – концентрация носителей заряда; $v_{др}$ – дрейфовая скорость, скорость направленного движения заряженных частиц.

Подвижность носителей заряда

$$b = \frac{v_{др}}{E^*}. \quad (4.3)$$

Подставив в равенство (4.2), получим $j = enb \cdot E^*$, с учетом выражения (4.1) найдем

$$\gamma = enb. \quad (4.4)$$

Напомним, что $\gamma = \frac{1}{\rho}$, где ρ – удельное сопротивление проводника; $[\gamma] = \frac{1}{\text{Ом} \cdot \text{м}} = \frac{\text{См}}{\text{м}}$, $\text{См} = \frac{1}{\text{Ом}}$.

Квантово-механический расчет показывает, что в случае идеальной кристаллической решетки электроны при движении не должны испытывать сопротивление (длина волны де Бройля электрона много больше постоянной кристаллической решетки a). Однако кристаллическая решетка никогда не бывает идеальной: как минимум, нарушения периодичности решетки обусловлены тепловыми колебаниями атомов.

Найдем выражение для электропроводности металла. В отсутствие внешнего поля $v_{др} = 0$ (тока нет), $v_{др} \sim eE^*$. Но ток в металлах при $E^* = \text{const}$ не растет до бесконечности: в установившемся состоянии $v_{др} = \text{const}$. Следовательно, кроме силы eE^* (ускоряющей электроны), действует сила сопротивления $F_c = -rv_{др}$, где r – коэффициент сопротивления. Уравнение движения электрона

$$m^* \frac{dv_{др}}{dt} = -eE^* - rv_{др}. \quad (4.5)$$

Если после установления стационарного состояния выключить внешнее поле E^* , $v_{др}$ начнет убывать. Найдем закон убывания скорости (тока). Так как $E^* = 0$, то $m^* \frac{dv_{др}}{dt} + rv_{др} = 0$,

$$\frac{dv_{др}}{dt} + \frac{r}{m^*} v_{др} = 0.$$

Решение этого уравнения

$$v_{др}(t) = v_{др}(0) e^{-\frac{r}{m^*} t}, \quad (4.6)$$

где $v_{др}(0)$ – дрейфовая скорость в момент выключения внешнего поля.

Коэффициент сопротивления r трудно измерить, еще труднее вычислить, а вот спад тока измеряется легко. Обозначим $\tau = \frac{m^*}{r}$ – время релаксации, т.е. время, по истечении которого $v_{др}$ (ток) уменьшается в e раз, отсюда $r = \frac{m^*}{\tau}$ и сила сопротивления

$$F_c = -rv_{др} = -\frac{m^*}{\tau} v_{др}.$$

Установившееся значение $v_{др}$ можно найти из условия

$$\frac{dv_{др}}{dt} = 0 \text{ (см. формулу (4.5)). Тогда } -eE^* - \frac{m^*}{\tau} v_{др} = 0, \text{ откуда}$$

$$v_{\text{др}} = -\frac{eE^* \tau}{m^*}. \quad (4.7)$$

Плотность тока в стационарном режиме, когда $E^* = \text{const}$,

$$\vec{j} = -en \left(-\frac{e\tau}{m^*} \vec{E}^* \right) = \frac{ne^2\tau}{m^*} \vec{E}^*. \quad (4.8)$$

Откуда

$$\gamma = \frac{ne^2\tau}{m^*}. \quad (4.9)$$

Классическая теория Друде – Лоренца дает следующее выражение для электропроводности:

$$\gamma = \frac{ne^2\tau'}{2m}, \quad (4.10)$$

где m – масса электрона; τ' – время свободного пробега, т.е. время от столкновения до столкновения электрона с атомами в узлах кристаллической решетки.

В классической теории $\tau' = \frac{a}{v_T}$, где a – постоянная кристаллической решетки; v_T – скорость теплового хаотического движения электронов, $v_T \gg v_{\text{др}}$. Так как $\langle a \rangle$ от температуры практически не зависит, но $v_T \sim \sqrt{T}$, то $\gamma \sim \frac{1}{\sqrt{T}}$ и $\rho \sim \sqrt{T}$.

Согласно квантовой теории в электропроводности участвуют только электроны, лежащие вблизи уровня Ферми, скорость этих электронов $v_F \gg v_T$, т.е. не зависит от температуры. Другой смысл имеет и время свободного пробега $\tau = \frac{\langle e \rangle}{v_F}$, где $\langle e \rangle$ – средняя длина свободного пробега. Известно, что $\langle e \rangle \sim \frac{1}{T}$, следовательно, должно быть $\gamma \sim \frac{1}{T}$ и $\rho \sim T$.

Что же показывает эксперимент? На рисунке 4.1 представлены результаты измерений температурной зависимости удельного сопротивления различных образцов меди.

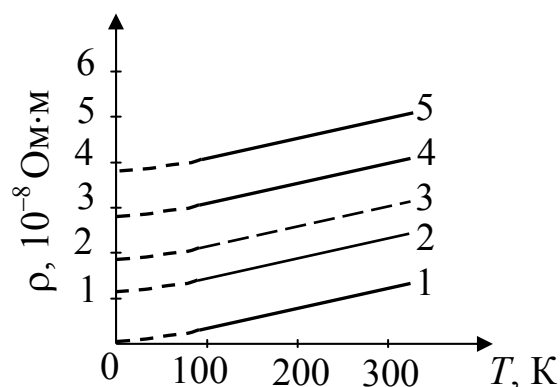


Рисунок 4.1 – Зависимость удельного сопротивления от температуры

Основываясь на этих и других подобных измерениях, Маттисен сформулировал правило, характеризующее *аддитивную* природу сопротивления металлов:

$$\rho = \rho_T + \rho_{\text{пр}} + \rho_{\text{деф}}, \quad (4.11)$$

где ρ_T – сопротивление, обусловленное тепловыми колебаниями решетки; $\rho_{\text{пр}}$ – сопротивление, обусловленное нарушениями периодичности кристаллической решетки атомами примеси; $\rho_{\text{деф}}$ – сопротивление, обусловленное деформацией образца.

Любые нарушения периодичности кристаллической решетки приводят к увеличению ρ , при этом $\rho_{\text{пр}}$ и $\rho_{\text{деф}}$ не зависят от температуры.

Из рисунка 4.1 отчетливо видна линейная зависимость $\rho(T)$, т.е. эксперимент подтверждает справедливость формулы (4.9), следовательно, средняя длина свободного пробега $\langle e \rangle$ определяется расстоянием от нарушения до нарушения периодичности кристаллической решетки.

4.2. Сверхпроводимость

В 1908 году в физической лаборатории Лейденского университета под руководством Камерлинг-Оннеса был получен жидкий гелий ($T_{\text{кип}} = 4,21 \text{ К}$). Начались исследования свойств материалов при столь низких, прежде недоступных, температурах. Физиков очень интересовала температурная зависимость удельного сопротивления металлов. Камерлинг-Оннес исследовал зависимость $\rho = f(T)$ ртути.

В 1911 году он установил, что при $T = 4,2 \text{ К}$ сопротивление ртути скачком обращается в нуль (рисунок 4.2). Камерлинг-Оннес назвал это явление *сверхпроводимостью*. Предполагалось, что при $T \rightarrow 0 \text{ К}$ $\rho \rightarrow 0$, но переход должен быть плавным, а оказалось, что он осуществляется скачком и при $T > 0 \text{ К}$.

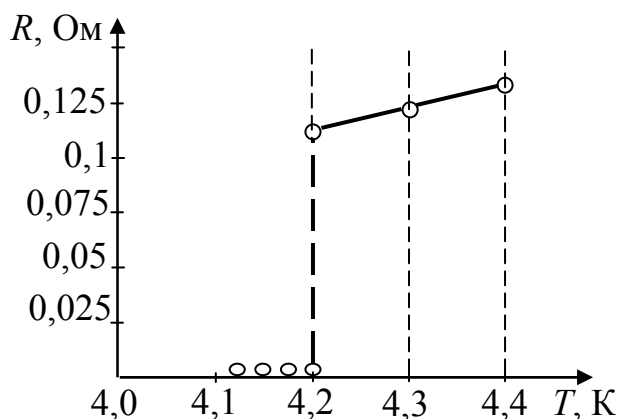


Рисунок 4.2 – Сопротивление сверхпроводника при низких температурах

Что значит $\rho = 0$? Разумеется, сопротивление должно иметь конечное значение, но измерить столь малую величину точно пока нечем. В 1959 году американский физик Коллинз измерял затухание тока в свинцовом сверхпроводящем (свп) контуре, измеряя магнитное поле, создаваемое этим током. За 2,5 года затухание не было обнаружено, отсюда следовало, что $\rho_{\text{свп}} < 10^{-25} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ (для сравнения: $\rho_{\text{Cu}} \cong 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$).

В настоящее время известно около тысячи веществ, в основном сплавов, обладающих сверхпроводимостью. Причем у таких

хороших проводников, как Au, Ag, Cu, сверхпроводимость не обнаружена. Легче обнаружить сверхпроводимость у сплавов с большим значением ρ . Не обнаружена сверхпроводимость и у сплавов, содержащих ферромагнетики (Fe, Ni, Co).

Основные свойства сверхпроводников

По своим свойствам сверхпроводники делятся на сверхпроводники 1-го рода (чистые металлы) и сверхпроводники 2-го рода (сплавы). Мы рассмотрим свойства только сверхпроводников 1-го рода.

1. Наличие критической температуры T_K перехода из нормального состояния в сверхпроводящее и обратно. Каждый сверхпроводник обладает четко фиксируемой температурой T_K , присущей только ему (таблица 4.1). Ширина температурного интервала, в течение которого происходит переход, у сверхпроводника 1-го рода составляет 10^{-3} – 10^{-4} К и возрастает при наличии примесей и дефектов структуры.

Таблица 4.1 – Зависимость критической температуры от магнитного поля

| Вещество | Al | Sn | Ta | Pb | Nb | V ₃ Ge | Nb ₃ Sn | Nb ₃ Ge |
|----------------------------|------|------|------|------|------|-------------------|--------------------|--------------------|
| T_K , К | 1,2 | 3,7 | 4,5 | 7,2 | 9,25 | 14,5 | 18,0 | 23,0 |
| H_K , $10^5 \frac{A}{M}$ | 0,08 | 0,25 | 0,66 | 0,64 | 3,2 | 278 | 199 | 480 |

2. Зависимость T_K от величины внешнего магнитного поля H – чем больше H , тем меньше T_K (рисунок 4.3).

Следствием этой зависимости является наличие критической напряженности магнитного поля H_K , которая снимает сверхпроводящее состояние (в таблице 4.1 приведены значения H_K для $T \cong 1$ К). Приближенная формула, по которой можно вычислить H_K при определенной температуре T , имеет вид

$$H_k = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_k} \right)^2 \right], \quad (4.12)$$

где H_0 – критическая напряженность при $T = 0$ К.

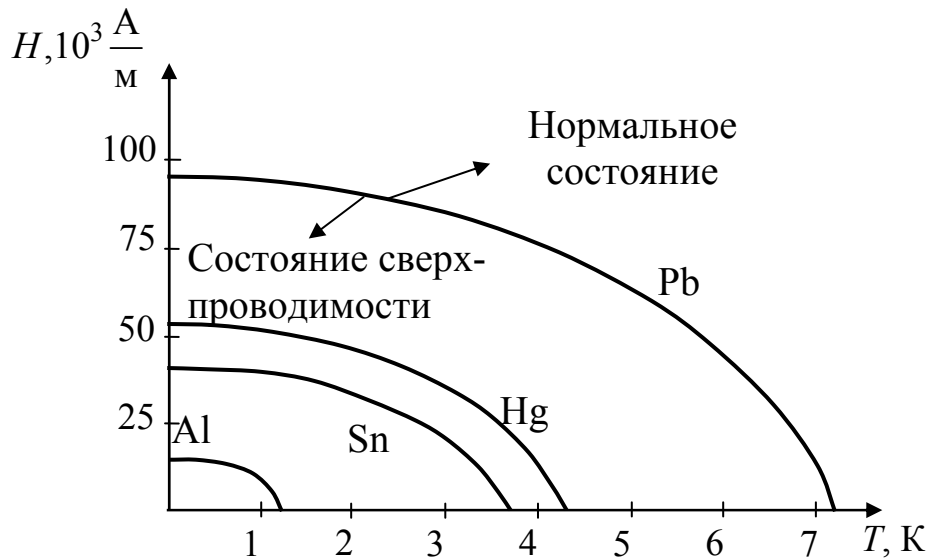


Рисунок 4.3 – Напряженность магнитного поля в зависимости от температуры

Наличие критической напряженности H_k затрудняет использование сверхпроводников для создания мощных электромагнитов. Протекающий по сверхпроводнику ток тоже создает магнитное поле, которое, как и внешнее, разрушает сверхпроводящее состояние. Критический ток J_k – ток, создающий магнитное поле, равное H_k . Ясно, что чем больше T_k , тем меньше J_k .

3. Сверхпроводник является **идеальным диамагнетиком**. В 1933 году немецкие физики Мейсснер и Оксенфельд открыли одно из наиболее фундаментальных свойств сверхпроводников – явление выталкивания магнитного поля из сверхпроводника – эффект Мейсснера (рисунок 4.4). Это означает, что в присутствии внешнего поля сверхпроводник ведет себя как идеальный диамагнетик.

В дальнейшем выяснилось, что эффект Мейсснера связан с тем, что при $H < H_k$ в поверхностном слое сверхпроводника (толщиной 10–100 нм) индуцируется круговой незатухающий ток,

величина которого такова, что магнитное поле этого тока компенсирует внешнее магнитное поле в толще сверхпроводника. Глубина проникновения магнитного поля равна толщине слоя, в котором магнитное поле уменьшается в e раз.

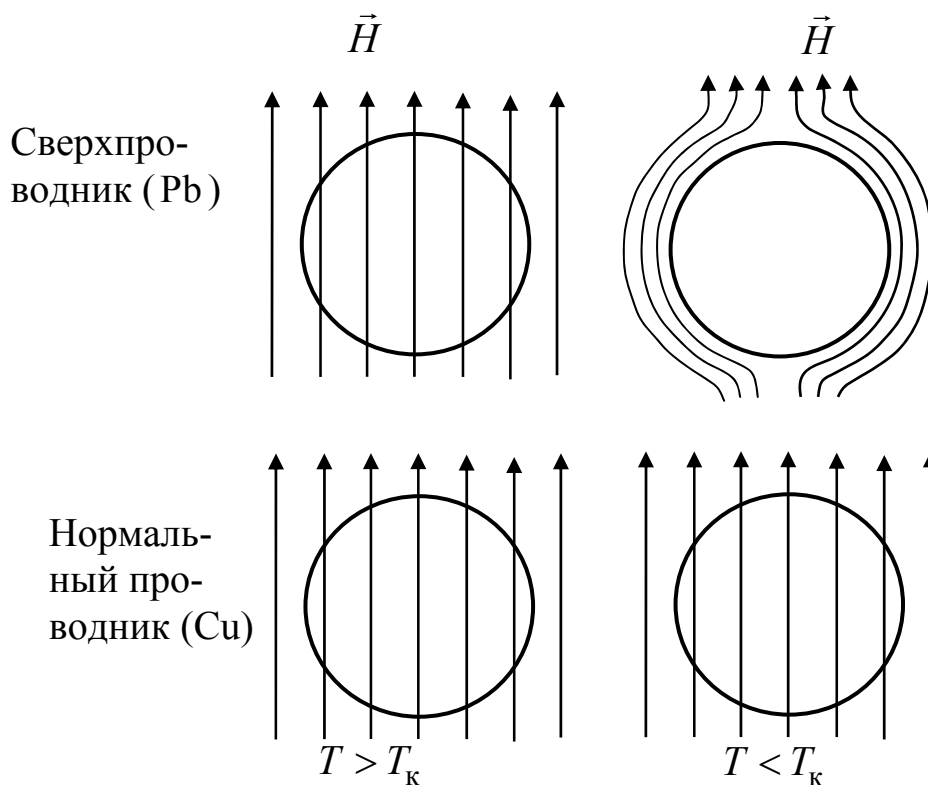


Рисунок 4.4 – Выталкивание магнитного поля из сверхпроводника (эффект Мейсснера)

4. Переход в сверхпроводящее состояние (и обратно) – фазовый переход второго рода. Теплоемкость металла складывается из теплоемкости решетки $C_{\text{реш}}$ и электронов C_e . При очень низких температурах $C_{\text{реш}} < C_e$.

Зависимость теплоемкости от температуры имеет вид $C_e \sim T$, $C_{\text{реш}} \sim T^3$. Прямые измерения теплоемкости сверхпроводников при $H = 0$ показывают, что при $T = T_K$ $C_{\text{свп}}$ испытывает скачок до величины, которая в 2–2,5 раза превышает ее значение в нормальном состоянии при $T \geq T_K$.

При этом теплота перехода $\Delta Q = 0$. Это классическая характеристика фазовых переходов 2-го рода (рисунок 4.5). Теплоем-

кость решетки у сверхпроводников ведет себя, как и у нормальных металлов, т.е. $C_{\text{реш}} \sim T^3$. Следовательно, скачок связан с изменением C_e , т.е. происходит какая-то перестройка электронов проводимости. Какая?

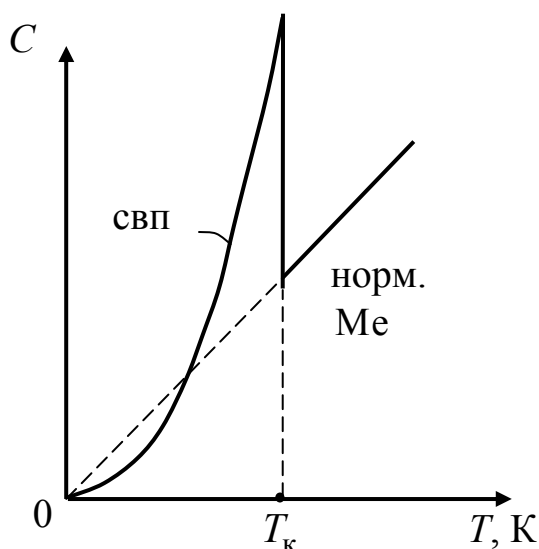


Рисунок 4.5 – Фазовый переход 2-го рода

5. Открытие изотопического эффекта (Максвелл, Рейнольдс, 1950 г.) сыграло, пожалуй, решающую роль в создании теории сверхпроводимости. Исследование изотопов различных сверхпроводников привело к установлению связи между T_k и массой изотопов:

$T_k = \frac{\text{const}}{\sqrt{A}}$, где A – атомная масса изотопа. Масса изотопа –

характеристика решетки кристалла и может влиять на ее свойства.

Например, частота нормальных колебаний решетки $\omega \sim \frac{1}{\sqrt{A}}$. Но

сверхпроводимость – свойство электронов металла, следовательно, кристаллическая решетка (масса атомов) влияет на поведение электронов проводимости.

Природа сверхпроводимости. Качественные положения теории Бардина, Купера, Шриффера

Явление сверхпроводимости было открыто в 1911 году, а объяснено только в 1957 году. Американские ученые Бардин, Купер, Шриффер разработали последовательную микроскопическую теорию сверхпроводимости, названную теорией БКШ по первым буквам фамилий авторов. Математические построения этой теории сложны, поэтому рассмотрим лишь ее основные качественные положения .

Главное содержание теории БКШ – образование так называемых *куперовских пар*. Оказалось, что при низких температурах и определенных условиях электроны могут притягиваться друг к другу, образуя пары. Природа притяжения такова: электрон, движущийся в металле, поляризует решетку (притягивает к себе положительные ионы, образующие решетку). Плотность положительного заряда в этом месте увеличивается, и этот эффективный положительный заряд «чувствует» другой электрон, находящийся от 1-го электрона на расстоянии порядка 1 мкм – так возникает куперовская пара. Особенно велика сила притяжения, если спины электронов антипараллельны, т.е. в образовании пары участвуют не только электростатические, но и обменные силы. Понятно, почему для образования пары нужны очень низкие температуры: смещение тяжелого иона под действием силы притяжения к электрону становится заметным только на фоне очень малых амплитуд колебаний ионов. И понятно, что смещение легких ионов будет более существенным (изотопический эффект).

Сверхпроводимость представляет собой сугубо квантовый эффект, но проявляющийся в макроскопических масштабах. Для того чтобы был возможен квантовый макроскопический эффект – незатухающий сверхпроводящий ток, необходимо, чтобы одной волновой функцией описывалось великое множество переносчиков тока, т.е. электронов. А чтобы волновая функция была одна и та же, необходимо, чтобы все электроны были в одном и том же квантовом состоянии. Но электроны – фермионы, подчиняющиеся принципу Паули! Идея о спаривании в корне меняет ситуацию. Электроны с противоположными спинами, объединяющиеся в па-

ру, представляют собой бозон с нулевым спином. На куперовские пары принцип запрета Паули уже не распространяется.

Куперовские пары накапливаются в самом низком (основном) состоянии. Для разрыва связи между электронами пары, т.е. для перевода их в нормальное состояние, нужно затратить энергию, не меньшую, чем ширина *запрещенной зоны* (ΔE , еще ее называют *энергетической щелью*), разделяющую электроны в нормальном и сверхпроводящем состоянии (рисунок 4.6,*а*). По квантовой теории смещение иона – испускание фонона. Следовательно, куперовские пары образуются в результате электрон-фононного взаимодействия. Расчет энергии этого взаимодействия при $T \approx 0$ К дает

$$\Delta E \cong 3,5kT_k, \quad (4.13)$$

где T_k – критическая температура перехода; $\Delta E \cong 10^{-3}$ эВ. При увеличении температуры ΔE уменьшается и при $T = T_k$ исчезает.

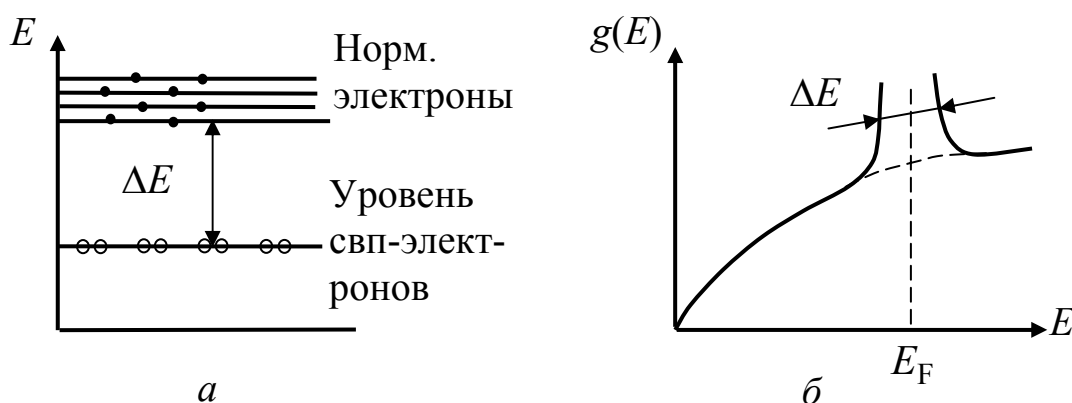


Рисунок 4.6 – Энергетическая диаграмма сверхпроводника (*а*), кривая плотности состояний $g(E)$ металла в сверхпроводящем состоянии (*б*)

Естественно, что перемещаться по кристаллу и вступать во взаимодействие с фононами при низких температурах могут только электроны, находящиеся вблизи уровня Ферми (рисунок 4.6,*б*).

По квантовой теории магнитный поток в сверхпроводнике должен квантоваться (и это было подтверждено в 1961 году); квант магнитного потока (магنون, Вб)

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e}, \quad (4.14)$$

где e – заряд электрона; h – постоянная Планка.

Наличие щели очень просто объясняет сверхпроводимость: электроны пары не могут принять энергию $E < \Delta E$, поэтому не рассеиваются на низкоэнергетических фононах и перемещаются по кристаллу без сопротивления. При увеличении T увеличивается амплитуда тепловых (ангармоничных) колебаний решетки, что приводит к уменьшению притяжения между электронами пары, т.е. к уменьшению ΔE .

Наличие энергетической щели в сверхпроводниках было доказано А. Живером серией экспериментов в 1960 году. Он исследовал туннельный ток через контакт нормального металла и сверхпроводника при $T = 4,2$ К. Использовалась система $Al - Al_2O_3 - Pb$, где Al играл роль нормального металла ($T_k = 1,2$ К), пленка Pb – сверхпроводящего ($T_k = 7,2$ К).

Пленка диэлектрика Al_2O_3 имела толщину $d \cong 1$ нм. Вольт-амперная характеристика контакта (рисунок 4.7) явно свидетельствовала о наличии ΔE : тока через контакт не было, пока энергия электронов не становилась больше ΔE : $eU \geq \Delta E$.

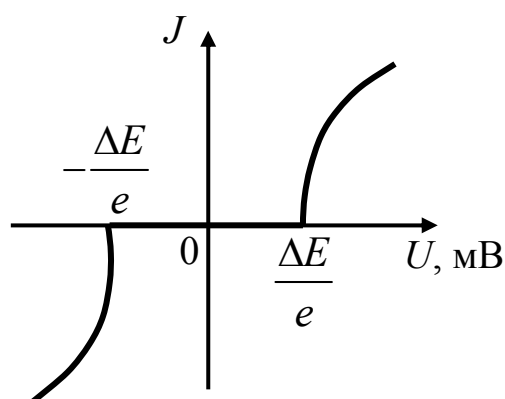


Рисунок 4.7 – Вольт-амперная характеристика системы $Al - Al_2O_3 - Pb$ при разной полярности напряжения

Рассмотрим ток через контакт более подробно.

При сближении нормального металла N и сверхпроводящего S возникает, как и в случае контакта разных нормальных метал-

лов, контактная разность потенциалов, которая выравнивает уровень Ферми для одиночных электронов в N -металле и для пар в S -металле (рисунок 4.8,*а*).

Приложим к контакту небольшую разность потенциалов: + к сверхпроводнику (рисунок 4.8,*б*). Энергия электронов в N будет увеличиваться, а в сверхпроводнике – уменьшаться. Но тока не будет до тех пор, пока E_F в нормальном металле не сравняется с уровнем, соответствующим минимальной энергии нормальных электронов. Только тогда электроны из N смогут переходить в S , поскольку теперь для них в S есть свободные состояния. При дальнейшем увеличении напряжения U ток резко возрастает, так как плотность состояний $g(E)$ увеличивается с ростом энергии.

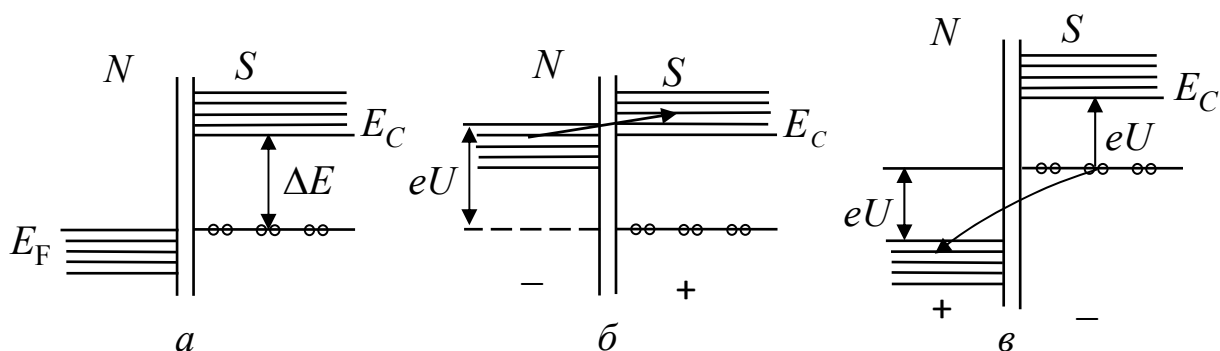


Рисунок 4.8 – Энергетические диаграммы контакта нормальный металл – сверхпроводник: *а* – при отсутствии напряжения; *б* – при отрицательном потенциале на N ; *в* – при положительной полярности нормального металла; E_C – уровень минимальной энергии нормальных электронов

Приложим к S отрицательный потенциал. Ток опять не будет, поскольку куперовские пары не могут переходить в N -металл (там нет состояния сверхпроводимости). И только когда уровень Ферми в нормальном металле опустится на величину $eU \geq \Delta E$, потечет ток: куперовская пара разрывается, один из электронов (теперь уже нормальный) переходит в N , а другой поднимается на один из свободных уровней для нормальных электронов в том же металле (рисунок 4.8,*в*). Следует обратить внимание на закон сохранения энергии: суммарное изменение энергии электронов пары равно нулю.

Наличие критического магнитного поля объясняется следующим образом. Увеличение магнитного поля приводит к увеличению скорости движения пар. И как только скорость пар становится равной скорости распространения фононов в данном кристалле (скорости звука), обмен фононом между электронами пары не успевает произойти и эффект притяжения исчезает, куперовская пара разрушается.

Эффекты Джозефсона

В 1962 году английский физик Джозефсон предсказал существование двух необычных эффектов. Вскоре они были обнаружены экспериментально.

Стационарный эффект Джозефсона. Он состоит в протекании постоянного тока через туннельный контакт, образованный двумя разными сверхпроводниками, разделенными тонким (~ 1 нм) слоем диэлектрика. Замечательно то, что при этом не нужна разность потенциалов!

Поведение электрона можно описать волновой функцией $\psi_1 = \psi_0 e^{-i\varphi_1}$, где φ_1 – фаза волновой функции в первом металле; в другом металле $\psi_2 = \psi_0 e^{-i\varphi_2}$. Поскольку все пары находятся в одном и том же состоянии, то для всех пар первого металла будет одна и та же функция ψ_1 , для всех пар второго металла – ψ_2 . Это свойство сверхпроводника называется *фазовой когерентностью*. Если образовать контакт двух сверхпроводников, то между ними будет разность фаз и через контакт потечет ток с плотностью $j = j_0 \sin \Delta\varphi$.

Это явление подтверждает фундаментальность фазы волновой функции. Впервые поставлен эксперимент, в котором такое макроскопическое явление, как ток, определяется фазой волновой функции.

Нестационарный эффект Джозефсона. Если к контакту двух разных сверхпроводников приложить постоянную разность потенциалов, то контакт будет излучать электромагнитные волны (рисунок 4.9). Энергия куперовской пары при прохождении через контакт увеличивается на $2eU$ (U – приложенная к контакту раз-

ность потенциалов) и становится избыточной по отношению к энергии основного состояния сверхпроводника.

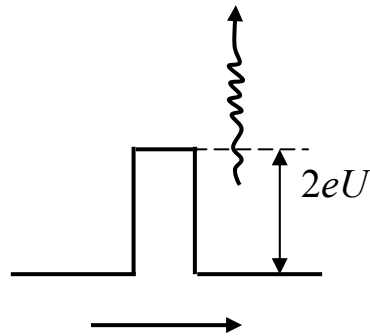


Рисунок 4.9 – Излучение электромагнитных волн при контакте двух сверхпроводников

При возвращении в основное состояние она выделяется в виде электромагнитных волн:

$$h\nu = 2eU \Rightarrow \nu = \frac{2eU}{h}.$$

Например, при $U = 1 \text{ мкВ} = 10^{-6} \text{ В}$ получим $\nu = 5 \cdot 10^8 \text{ Гц}$.

Прямую регистрацию джозефсоновского излучения впервые наблюдали американские (Живер и др., мощность излучения $\approx 10^{-11} \text{ Вт}$) и советские ученые в Харькове (мощность излучения $\approx 10^{-13} \text{ Вт}$). Эти эксперименты полностью подтвердили важнейшие положения теории БКШ:

- 1) электроны связываются в пары;
- 2) куперовские пары заполняют одно квантовое состояние.

Эффект Джозефсона используется при создании уникальных по точности приборов для измерения малых токов (до 10^{-10} А), напряжений (до 10^{-15} В), магнитных полей (до 10^{-18} Тл) и др.

Высокотемпературная сверхпроводимость

В апреле 1986 года вышла статья Мюллера и Беднорца «Возможность высокотемпературной сверхпроводимости в системе Ва – La – Cu – О». В ней сообщалось о резком падении сопротивления в этой керамике при $T \cong 35 \text{ К}$. До этого максимальное

значение $T_K \cong 23 \text{ K}$ (Nb_3Ge) не могли преодолеть многие лаборатории в течение многолетних экспериментов. И вдруг такой скачок. Самое удивительное в том, что эта система при обычных температурах была керамическим диэлектриком.

В 1987 году появилось сообщение, что обнаружена сверхпроводимость у керамик $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($T_K \cong 36 \text{ K}$). Исследования различных керамик на сверхпроводимость начались широким фронтом, и в марте 1987 года в Хьюстонском университете была достигнута $T_K \cong 92 \text{ K}$ в иттриевой керамике (рисунок 4.10).

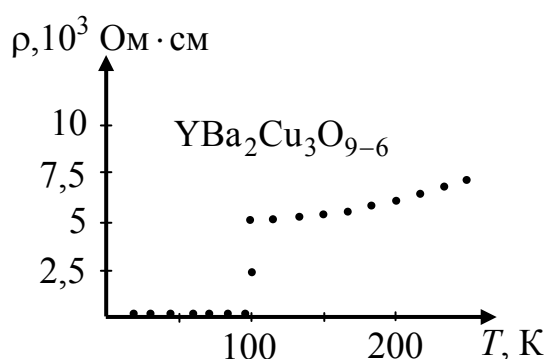


Рисунок 4.10 – Удельное сопротивление $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-6}$ в зависимости от температуры

Это явление названо **высокотемпературной** сверхпроводимостью. Механизм явления не ясен до сих пор. Теория БКШ дает максимальную $T_K = 20\text{--}40 \text{ K}$. Практическое использование высокотемпературной сверхпроводимости затруднено тем, что эти керамики хрупки, имеют малую механическую прочность. Но вся история развития науки и техники говорит о том, что однажды будет раскрыт механизм явления и человек найдет способ его практического применения.

5. Полупроводники

5.1. Собственная проводимость полупроводников

Полупроводники обязаны своим названием тому, что по величине электропроводности они занимают промежуточное положение между металлами и диэлектриками. Проводимость проводников находится в пределах

$$10^{-8} < \gamma < 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Под полупроводниками понимают кристаллические тела, электропроводность которых связана с наличием «квазисвободных» электронов и увеличивается в широких пределах с ростом температуры. Свойства полупроводников обусловлены дефектами кристаллического строения. В большинстве случаев эти дефекты связаны с наличием в решетке чужеродных атомов.

Различают собственные и примесные полупроводники.

Явления в полупроводниках исключительно сложны и рассматриваются с позиций методов квантовой механики. Мы будем рассматривать эти явления в упрощенном виде.

Собственными называют чистые беспримесные полупроводники. К ним относятся 12 простых веществ: бор В, углерод С, кремний Si, фосфор Р, сера S, германий Ge, мышьяк As, селен Se, серое олово Sn, сурьма Sb, теллур Тl, йод J. Полупроводниковыми свойствами обладают многие сложные соединения: $A^I B^{VII}$ (AgCl); $A^{II} B^{VI}$ (CdS, ZnS); $A^{III} B^V$ (GaAs, InSb) и многие другие.

При абсолютном нуле уровень Ферми E_F располагается точно посередине запрещенной зоны, валентная зона полностью заполнена, зона проводимости пуста. Если приложить напряжение, тока не будет. Однако если нагревать полупроводник, то, начиная с некоторой температуры, часть валентных электронов, образующих ковалентную связь между атомами германия (Ge) или кремния (Si), становится свободной – валентная связь разрывается (рисунк 5.1,а).

Разрыв валентной связи на энергетической диаграмме изображается как переход электрона из валентной зоны в зону проводимости (рисунок 5.1,б). Поэтому ΔE есть энергия, необходимая для разрыва валентной связи между атомами, образующими полупроводник. Ее часто называют энергией активации проводимости собственного полупроводника.

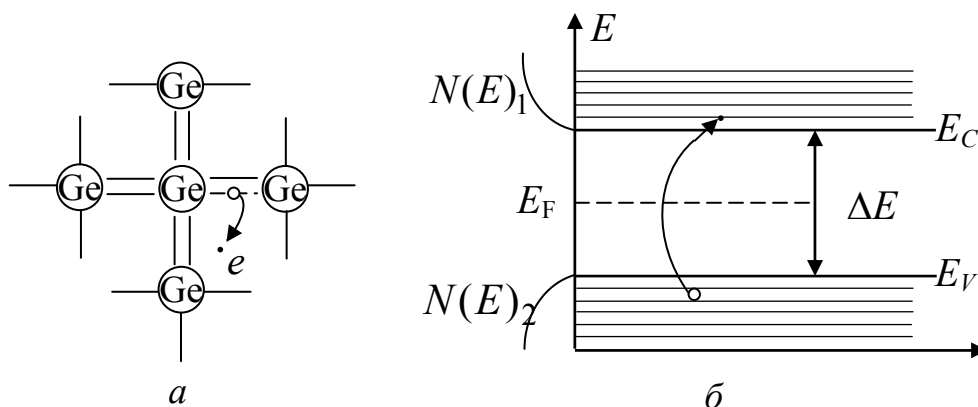


Рисунок 5.1 Образование пары электрон – дырка (а); энергетическая диаграмма собственного полупроводника (б): E_C – дно зоны проводимости; E_V – потолок валентной зоны; ΔE – ширина запрещенной зоны; E_F – уровень Ферми; $N(E)_1$ и $N(E)_2$ – полные функции распределения электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне

В валентной зоне остается вакансия, имеющая положительный заряд (до ухода электрона атом был нейтральным). Другой свободный электрон, образовавшийся за счет разрыва другой валентной связи, может занять эту вакансию (процесс называется рекомбинацией). Эту последовательность событий можно рассматривать как перемещение вакансии. Поэтому движение положительно заряженной вакансии рассматривают как движение **квазичастицы**, которую назвали **дыркой** (p). Она, как и любая частица, обладает эффективной массой m_p^* , спином $S = \frac{1}{2} \hbar$, подвижностью b_p и т.д.

Таким образом, проводимость собственных полупроводников обусловлена движением носителей зарядов двух типов: электронов e и дырок p , причем их концентрации строго равны:

$$n_e = n_p = n_i. \quad (5.1)$$

Это обстоятельство используется для определения положения уровня Ферми. Вероятность перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости определяется функцией распределения Ферми – Дирака (1.23). Но для собственных полупроводников функцию Ферми – Дирака можно упростить. Дело в том, что в полупроводниковых приборах не используются полупроводники с $\Delta E < 0,2$ эВ. Тогда $\frac{E_C - E_F}{kT} \cong \frac{\Delta E}{2kT} \cong \frac{0,2}{2 \cdot 0,025} \cong 4$ (при $T \cong 300$ К $kT \cong 0,025$ эВ).

Итак, $e^{\frac{E_C - E_F}{kT}} \cong e^4 \cong 55$, при этом единицей в знаменателе функции Ферми – Дирака можно пренебречь и, используя равенство $n_e = n_p$, записать

$$G_C e^{\frac{E_C - E_F}{kT}} = G_V e^{\frac{E_F - E_V}{kT}}, \quad (5.2)$$

где G_C , G_V – концентрации разрешенных состояний в зонах проводимости и валентной.

С учетом спина электрона и дырки имеем

$$2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\frac{E_C - E_F}{kT}} = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\frac{E_F - E_V}{kT}}.$$

Упростив, получим

$$m_e^{*3/2} e^{\frac{E_C - E_F}{kT}} = m_p^{*3/2} e^{\frac{E_F - E_V}{kT}}. \quad (5.3)$$

Обратим внимание, что $E_F > E_V$ (см. рисунок 5.1,б), поэтому $e^{\frac{E_V - E_F}{kT}} = e^{-\frac{E_F - E_V}{kT}}$.

Логарифмируем (5.3):

$$\frac{3}{2} \ln m_e^* - \frac{E_C - E_F}{kT} = \frac{3}{2} \ln m_p^* - \frac{E_F - E_V}{kT};$$

$$\begin{aligned} \frac{3}{2}kT \ln m_e^* - E_C + E_F &= \frac{3}{2}kT \ln m_p^* - E_F + E_V; \\ 2E_F &= E_C + E_V + \frac{3}{2}kT \ln \frac{m_p^*}{m_e^*}; \\ E_F &= \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{3}{4}kT \ln \frac{m_p^*}{m_e^*}. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Так как эффективные массы электрона и дырки не сильно отличаются друг от друга и произведение kT мало, то из формулы (5.4) следует, что при $T = 0$ К E_F лежит посередине ΔE . Тогда для электронов в собственных полупроводниках функция Ферми – Дирака будет иметь вид

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E_C - E_F}{kT}} + 1} \cong \frac{1}{e^{\frac{\Delta E}{2kT}}} \cong e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}. \quad (5.5)$$

Следует отметить еще одну особенность квазичастиц – дырок: они, как пузырьки воздуха в воде, естественно всплывают, поэтому для дырок увеличение энергии означает движение вниз на энергетической диаграмме. Вследствие этого электроны скапливаются у дна зоны проводимости (как частицы, имеющие массу), а дырки – у потолка валентной зоны.

Запишем выражение для электропроводности собственного полупроводника:

$$\gamma = en_e b_e + en_p b_p = en_i (b_e + b_p). \quad (5.6)$$

Выразив концентрацию:

$$n_i = G_C \cdot f(E) = 2 \left(\frac{2\pi \sqrt{m_n^* \cdot m_p^* \cdot kT}}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}, \quad (5.7)$$

получим

$$\gamma = 2e \left(\frac{2\pi \sqrt{m_n^* \cdot m_p^* \cdot kT}}{h^2} \right)^{3/2} (b_e + b_p) \cdot e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}. \quad (5.8)$$

Подвижность носителей тока зависит от температуры сложным образом (рисунок 5.2).

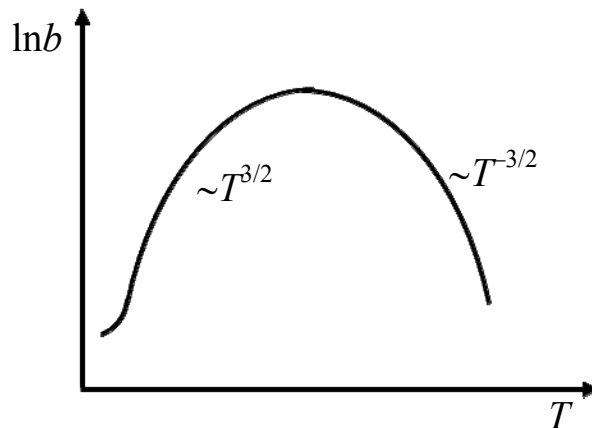


Рисунок 5.2 – Зависимость подвижности носителей тока от температуры

При низких температурах рассеяние носителей тока происходит на ионах примесей. В этом случае $b \sim T^{3/2}$. При высоких температурах (комнатной и выше) рассеяние происходит на тепловых колебаниях атомов (фононах) и $b \sim T^{-3/2}$. Поэтому в данном диапазоне температур $\gamma_0 = \text{const}$. Можно записать

$$\gamma = \gamma_0 e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}. \quad (5.9)$$

Следует отметить, что γ_0 определяется кристаллической решеткой полупроводника: γ_0 зависит от эффективных масс m_e^* , m_p^* и подвижностей b_e и b_p .

Укажем некоторые параметры германия и кремния.

У германия $\Delta E = 0,7$ эВ; $m_e^* = 0,56m$; $m_p^* = 0,59m$;
 $b_e = 0,39 \frac{\text{М}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$; $b_p = 0,19 \frac{\text{М}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$.

У кремния $\Delta E = 1,2$ эВ; $m_e^* = 1,08m$; $m_p^* = 0,37m$;
 $b_e = 0,135 \frac{\text{М}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$; $b_p = 0,048 \frac{\text{М}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$.

Зависимость (5.9) используется для определения ширины запрещенной зоны ΔE собственных полупроводников.

Запишем

$$\ln \gamma = \ln \gamma_0 - \frac{\Delta E}{2k} \cdot \frac{1}{T}. \quad (5.10)$$

Это уравнение прямой линии (рисунок 5.3), где $a = \frac{\Delta E}{2k}$, откуда $\Delta E = 2k \cdot a$.

Измерив a , вычисляют ΔE .

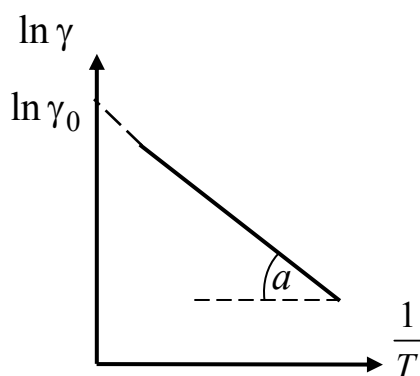


Рисунок 5.3 – К определению ширины запрещенной зоны собственных полупроводников

У химически чистых полупроводников при температуре абсолютного нуля проводимость равна нулю. При повышении температуры тепловые колебания атомов могут сообщить электронам валентной зоны энергию, достаточную для преодоления запрещенной зоны. В этом случае электропроводность будет осуществляться электронами в зоне проводимости и дырками в валентной зоне:

$$\gamma = enb_n + epb_p, \quad (5.11)$$

где n и p – концентрации электронов и дырок соответственно.

Так как в собственном полупроводнике $n = p$, то выражение (5.11) можно переписать в следующем виде:

$$\gamma = en(b_n + b_p). \quad (5.12)$$

Часто используется не проводимость γ , а удельное сопротивление ρ ($\rho = 1/\gamma$):

$$\rho = \rho_0 e^{+\frac{\Delta E}{2kT}}. \quad (5.13)$$

В температурной зависимости γ для металлов и полупроводников имеется принципиальное различие. В металлах электроны – вырожденный коллектив, концентрация электронов практически не зависит от температуры; $\gamma(T)$ определяется зависимостью подвижности $b_e(T)$, которая в свою очередь определяется зависимостью $\langle \ell \rangle = f(T): b_e \sim \langle \ell \rangle \sim \frac{1}{T}$, т.е. проводимость металла с ростом температуры уменьшается. В полупроводниках зависимость $\gamma(T)$ определяется зависимостью $n(T)$, поэтому в них проводимость γ с увеличением T увеличивается, причем экспоненциально. Это свойство полупроводников широко используется для создания термосопротивлений (терморезисторов или термисторов). Для их изготовления используются полупроводники с большой шириной запрещенной зоны. Они применяются в электронных схемах для стабилизации параметров при изменении температуры, а также как термометры сопротивления.

5.2. Примесная проводимость полупроводников

Введем в четырехвалентный полупроводник (Ge или Si) пятивалентную примесь (As, Sb, P). Один из электронов атома примеси не нужен для образования валентных связей с основными атомами полупроводника, поэтому энергия активации (энергия отрыва от атома) этого электрона невелика, $\cong 0,01\text{эВ}$. Уже при температурах $\sim 10^2$ К эти электроны отрываются от атомов примеси (ее называют **донорной**), превращая их в положительные ионы, и становятся свободными. На энергетической диаграмме этот процесс изображается переходом электрона с примесного уровня E_d , находящегося в запрещенной зоне вблизи дна зоны проводимости E_C , в зону проводимости. В данном случае образование свободных электронов не сопровождается образованием

дырок в валентной зоне. Проводимость обусловлена движением носителей заряда одного типа – электронами, поэтому такие полупроводники называют *электронными* или *n-типа*.

Положение E_F в электронном полупроводнике (рисунок 5.4) определяется выражением

$$E_F = \frac{E_C + E_d}{2} + \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{n_d}{G_C}\right), \quad (5.14)$$

где n_d – концентрация донорной примеси; G_C – плотность состояний в зоне проводимости.

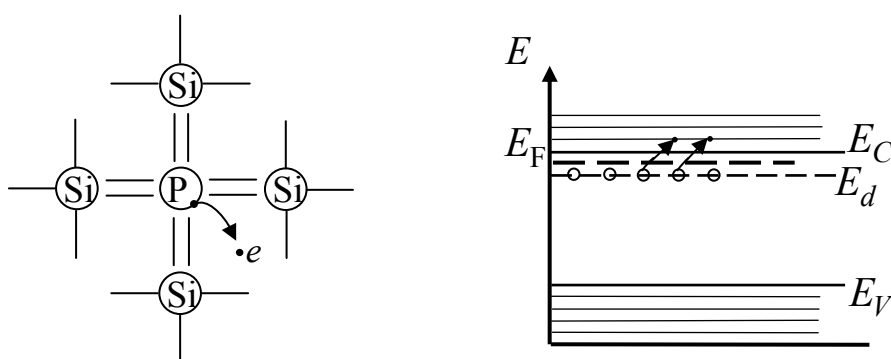


Рисунок 5.4 – Положение E_F в полупроводнике n-типа

Из выражения (5.14) видно, что при $T = 0$ К E_F лежит посередине между E_C и E_d . При увеличении T в полупроводнике протекают два процесса: увеличение концентрации электронов n_e в зоне проводимости вследствие ионизации атомов примеси и увеличение числа состояний $G_C \sim T^{3/2}$. Если n_e растет быстрее, чем G_C , то E_F поднимается вверх до тех пор, пока n_e не сравняется с G_C . При дальнейшем повышении T концентрация n_e начинает отставать от G_C (логарифм становится отрицательным) и E_F опускается.

При ионизации всех атомов примеси концентрация электронов в зоне проводимости равна концентрации атомов примеси: $n_e = n_d$. Тогда

$$E_F = kT_S \ln\left(\frac{n_d}{G_e}\right). \quad (5.15)$$

При $T = T_S$ E_F лежит ниже E_d (рисунок 5.5), поскольку $E_F = E_d$ при 50 % ионизации атомов примеси.

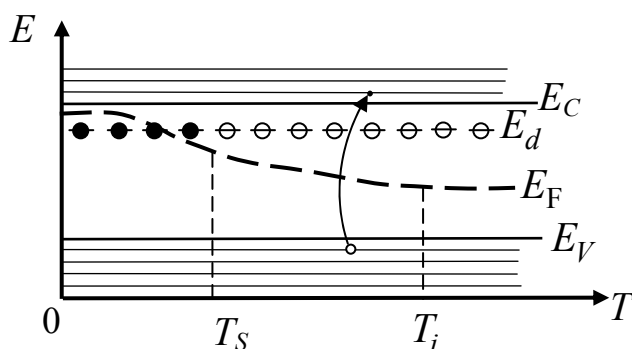


Рисунок 5.5 – Зависимость положения E_F от температуры в полупроводнике n -типа

При дальнейшем росте температуры увеличивается вероятность разрыва связей между основными атомами полупроводника, что соответствует переходу электрона из валентной зоны в зону проводимости (переход «зона – зона»). Поскольку концентрация основных атомов полупроводника в 10^3 – 10^7 раз больше концентрации атомов примеси, интенсивное протекание этого процесса приводит к резкому увеличению концентрации электронов в зоне проводимости, но и к такому же увеличению концентрации дырок в валентной зоне; уровень Ферми опускается вниз. При $T = T_i$ $n_e \cong n_p$, где $n_e = n_d + n_i$, E_F находится вблизи середины ΔE и полупроводник становится «почти собственным», его называют **компенсированным**, с той разницей, что удельное сопротивление компенсированного полупроводника в миллионы раз больше, чем у собственного полупроводника. Например, для Ge при $n_d = 10^{22} \text{ м}^{-3}$, $E_d = 10^{-2} \text{ эВ}$ $T_S = 46 \text{ К}$, $T_i = 450 \text{ К}$ ($177 \text{ }^\circ\text{С}$).

Если ввести в качестве примеси атомы трехвалентного элемента (В, Ga, Jn), которые называют **акцепторной** примесью, то у акцептора не хватает одного электрона для образования полноценной связи с соседними атомами полупроводника. Но эта вакансия не дырка, она не имеет заряда (атом примеси нейтрален). Дырка образуется при разрыве валентной связи между атомами основного вещества; если свободный электрон будет захвачен

вакансией, то дырка останется, а свободного электрона, ушедшего оттуда, не будет. На энергетической диаграмме образование дырок в валентной зоне обусловлено переходом электронов из валентной зоны на уровень акцепторной примеси E_A , находящийся вблизи потолка валентной зоны ($E_A - E_V$ редко превышает 10^{-2} эВ). Так образуется **дырочная** проводимость, или проводимость **p-типа** (рисунок 5.6).

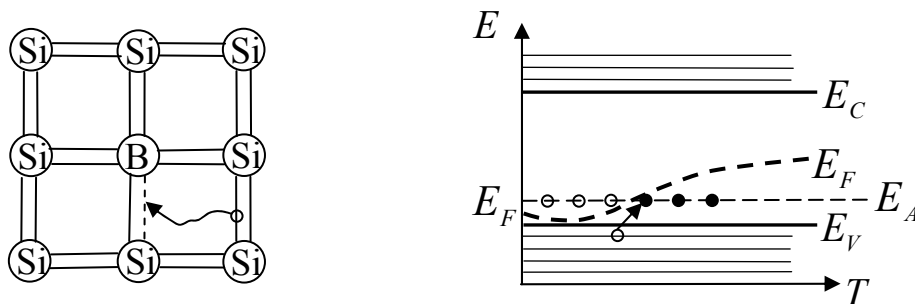


Рисунок 5.6 – Образование дырочной проводимости, или проводимости *p*-типа

Процессы, протекающие в дырочном полупроводнике при увеличении температуры, полностью аналогичны процессам в полупроводнике *n*-типа: зависимость $E_F(T)$ такая же, формулы (5.14) и (5.15) аналогичны, только надо заменить $E_d \rightarrow E_A$, $n_d \rightarrow n_A$, $G_C \rightarrow G_V$, где n_A – концентрация акцепторной примеси, G_V – плотность состояний в валентной зоне.

Механизм образования дырочной проводимости объясняет, почему подвижность дырок всегда меньше подвижности электронов: для перемещения дырки необходимы два процесса – разрыв связи между основными атомами и захват свободного электрона вакансией в валентной связи акцептора.

Описанные выше процессы изменения концентрации носителей заряда с ростом температуры хорошо иллюстрируются зависимостью электропроводности примесных полупроводников от величины, обратной температуре (рисунок 5.7). При низких температурах (участок 1) происходит ионизация атомов примеси, угловой коэффициент a_1 характеризует энергию активации примесных атомов: $E_C - E_d$ для доноров и $E_A - E_V$ для акцепторов. На

участке 2 все атомы примеси ионизированы, но еще не начался процесс перехода «зона – зона». Возможное уменьшение γ на этом участке связано с уменьшением подвижности носителей заряда (электронов или дырок) при росте T .

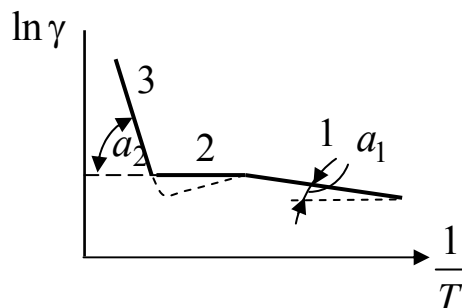


Рисунок 5.7 – Зависимость электропроводности примесных полупроводников от величины, обратной температуре

На третьем участке начинается интенсивный процесс перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости и угловой коэффициент a_2 характеризует ширину запрещенной зоны полупроводника ΔE .

В донорном полупроводнике при протекании тока заряд переносится в основном электронами, которые в силу этого называются основными носителями. Но наряду с ионизацией атомов примеси наблюдаются процессы ионизации атомов основного вещества, т.е. вместе с электронами в процессе проводимости участвуют дырки, которые в донорном полупроводнике являются неосновными носителями и их концентрация мала. Таким образом, для донорного полупроводника получаем

$$\gamma = \gamma_n + \gamma_p \approx \gamma_n = eb_n n, \quad (5.16)$$

так как $p \ll n \Leftrightarrow \gamma_p \ll \gamma_n$.

В акцепторном полупроводнике основными носителями являются дырки, а неосновными – электроны. Проводимость акцепторного полупроводника

$$\gamma = \gamma_n + \gamma_p \approx \gamma_p = eb_p p, \quad (5.17)$$

так как $n \ll p \Leftrightarrow \gamma_n \ll \gamma_p$.

Концентрация носителей заряда в примесных полупроводниках превосходит концентрацию носителей заряда в собственном полупроводнике, поэтому введение примеси (легирование) в полупроводник приводит к понижению его сопротивления.

Максимальная концентрация носителей в донорном полупроводнике равна концентрации донорной примеси: $n = N_d$; а в акцепторном полупроводнике – концентрации акцепторной примеси: $p = N_a$. В этом случае при температуре, меньшей температуры истощения, зависимость концентрации электронов в зоне проводимости донорного полупроводника определяется следующим образом:

$$n = \frac{2(2\pi \cdot m_n^* \cdot kT)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{\Delta E_d}{kT}}, \quad (5.18)$$

где E_d – энергия активации донорной примеси.

Для акцепторного полупроводника концентрация дырок в валентной зоне будет определяться выражением

$$p = \frac{2(2\pi \cdot m_p^* \cdot kT)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{\Delta E_a}{kT}}. \quad (5.19)$$

Необходимо помнить, что в любом полупроводнике произведение концентраций электронов и дырок при данной температуре есть величина постоянная:

$$n \cdot p = 4 \left(\frac{2\pi \cdot kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot (m_n^* \cdot m_p^*)^{3/2} \cdot e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}} = \text{const}. \quad (5.20)$$

Исходя из выражений (5.18) и (5.19), можно записать

$$\gamma_n = \gamma_{0n} \cdot e^{-\frac{\Delta E_d}{kT}}; \quad (5.21)$$

$$\gamma_p = \gamma_{0p} \cdot e^{-\frac{\Delta E_a}{kT}}. \quad (5.22)$$

В общем случае проводимость примесного полупроводника будет складываться из двух составляющих, обусловленных собст-

венными и примесными носителями. Для донорного полупроводника

$$\gamma_n = \gamma_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{2kT}} + \gamma_{0n} \cdot e^{-\frac{\Delta E_d}{kT}} . \quad (5.23)$$

Для акцепторного полупроводника.

$$\gamma_p = \gamma_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{2kT}} + \gamma_{0p} \cdot e^{-\frac{\Delta E_a}{kT}} . \quad (5.24)$$

5.3. Фотопроводимость (внутренний фотоэффект)

Взаимодействие света с полупроводниками представляет собой чрезвычайно сложное явление. Поэтому мы рассмотрим качественно самые простые случаи.

Фотопроводимость возбуждается за счет поглощения света в полупроводнике. К фотопроводимости приводят следующие виды поглощения света.

Собственное или **фундаментальное** поглощение света приводит к переходу электрона из связанного состояния в свободное. То есть электрон под действием света переходит из валентной зоны в зону проводимости (рисунок 5.8). Собственное поглощение возможно лишь при условии $h\nu \geq \Delta E$. Оно приводит к появлению электронов и дырок, участвующих в создании проводимости полупроводника.

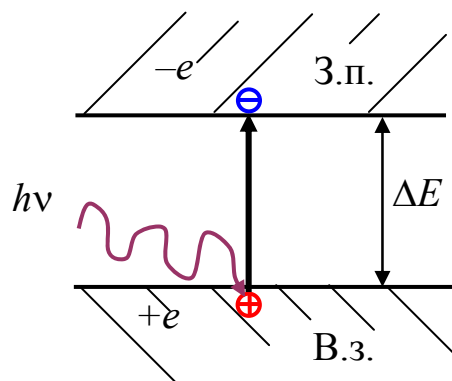


Рисунок 5.8 – Внутренний фотоэффект в полупроводнике (З.п. – зона проводника; В.з. – валентная зона)

Примесное поглощение вызвано ионизацией атомов примеси, т.е. переходом электронов от атома примеси в зону проводимости или из валентной зоны на уровень примеси (рисунок 5.9).

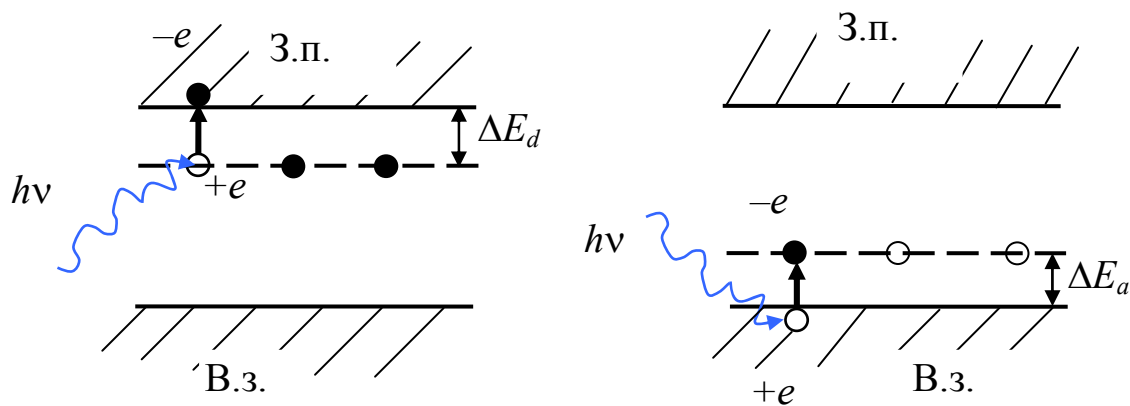


Рисунок 5.9 – Примесное поглощение

Примесное поглощение возможно при условиях $h\nu \geq \Delta E_d$ или $h\nu \geq \Delta E_a$. При этом также возникают носители заряда, участвующие в проводимости.

Поглощение света свободными носителями заряда происходит следующим образом. Под действием электрического поля световой волны свободные носители заряда ускоряются. Электромагнитная волна отдает часть своей энергии носителям заряда, что приводит к ее ослаблению. Этот вид поглощения не изменяет концентрацию носителей заряда, однако при этом нарушается равновесное распределение носителей заряда по состояниям. Они становятся более «горячими», вследствие чего их подвижность может изменяться. А это в свою очередь приводит к изменению проводимости.

Образование связанной пары электрон-дырка (экситона), или экситонное поглощение, непосредственно не увеличивает концентрацию носителей заряда. Оно является фотоэлектрически неактивным поглощением, что свидетельствует об особом механизме возбуждения атомов. Экситон был впервые введен советским ученым Я.И. Френкелем в 1931 году для объяснения отсутствия фотопроводимости при наличии сильного поглощения света.

Образование экситона происходит следующим образом. При поглощении света возбужденный электрон не теряет связи с дыркой, возникающей в валентной зоне, а образуется единая связанная система электрон-дырка, которую назвали *экситоном*. Энергетический спектр экситона сходен со спектром возбужденного атома водорода (рисунок 5.10). В обоих случаях около положительного единичного заряда движется электрон и энергетический спектр является дискретным.

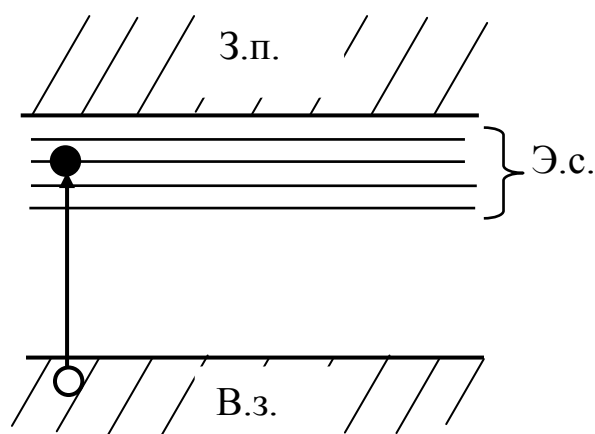


Рисунок 5.10 – Энергетический спектр экситона (З.п. – зона проводимости; В.з. – валентная зона; Э.с. – энергетический спектр)

Уровни энергии экситона располагаются у дна зоны проводимости в запрещенной зоне. Экситон – электрически нейтральная система и вклад в электропроводность не дает. Однако экситоны, возникнув при поглощении света, некоторое время блуждают по объему полупроводника. При столкновении с фононами, примесными центрами и другими дефектами решетки экситон или рекомбинирует, или «разрывается». В первом случае возбужденные атомы переходят в нормальное состояние, а энергия возбуждения передается узлам кристаллической решетки (в виде тепла) или, что менее вероятно, излучается в виде квантов света. Во втором случае образуется пара электрон-дырка, что вносит вклад в фотопроводимость полупроводника.

Изменение электрического сопротивления полупроводника, обусловленное непосредственным действием излучения, называ-

ется фоторезистивным эффектом или внутренним фотоэффектом. Этот эффект можно описать величиной световой проводимости

$$\gamma_{\text{св}} = eb_n \cdot \Delta n + eb_p \cdot \Delta p, \quad (5.25)$$

где Δn и Δp – избыточная концентрация электронов и дырок, создаваемая светом.

Если $\gamma_{\text{св}}$ увеличивается при освещении, то это положительный фоторезистивный эффект, если уменьшается, – отрицательный.

Основная проводимость полупроводника обусловлена тепловым возбуждением и называется *темновой* ($\gamma_{\text{т}}$). Полная проводимость может быть представлена в виде суммы темновой и световой проводимостей:

$$\gamma = eb_n (n_0 + \Delta n) + eb_p (p + \Delta p) = \gamma_{\text{т}} + \gamma_{\text{св}}. \quad (5.26)$$

Красная граница внутреннего фотоэффекта определяется следующими выражениями:

$$\lambda_0 = \frac{hc}{\Delta E} \text{ – для собственного полупроводника;}$$

$$\lambda_{01} = \frac{hc}{\Delta E_d} \text{ – для донорного; } \lambda_{02} = \frac{hc}{\Delta E_a} \text{ – для акцепторного.}$$

Для собственных полупроводников красная граница, как правило, находится в видимой области спектра, для примесных – в инфракрасной области.

На рисунке 5.11 представлена зависимость фотопроводимости $\gamma_{\text{св}}$ и коэффициента поглощения A от длины волны падающего света. Свет с $\lambda > \lambda_0$ (красная граница) является неактивным. При $\lambda > \lambda'$ наблюдается экситонное поглощение.

На фотопроводимость сильное влияние оказывает температура. При снижении температуры уменьшается темновой ток и увеличивается доля фототока. Изменение температуры вызывает изменение красной границы фотопроводимости.

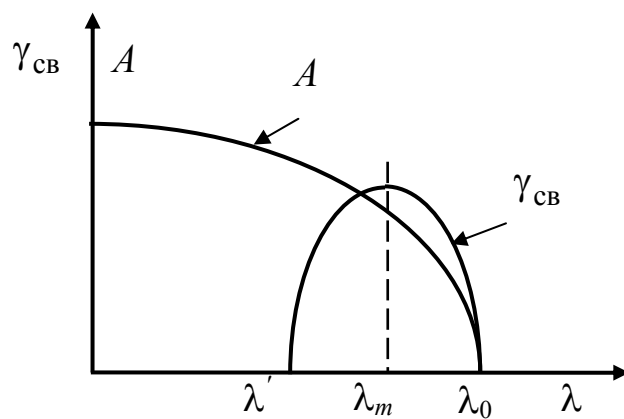


Рисунок 5.11 – Зависимость фотопроводимости $\gamma_{св}$ и коэффициента поглощения A от длины волны падающего света

Фоторезистивный эффект (фотопроводимость) используется для создания фотосопротивлений (фоторезисторов) для оптических измерений, а также приемников оптического излучения в широком спектральном диапазоне.

6. Контактные явления

6.1. Работа выхода электронов

Электроны проводимости не могут в заметном количестве покидать металл, потому что металл представляет для них потенциальную яму. Покинуть металл могут лишь те электроны, энергия которых оказывается достаточной для преодоления потенциального барьера на поверхности металла. Потенциальный барьер обусловлен тем, что удаление электрона из металла приводит к возникновению в том месте, которое покинул электрон, избыточного положительного заряда. Кулоновское взаимодействие с этим зарядом заставляет электрон, скорость которого мала, вернуться обратно. Таким образом, отдельные электроны все время покидают поверхность металла, удаляясь от нее на несколько межатомных расстояний, а затем возвращаются обратно. В результате металл оказывается окруженным тонким подвижным слоем электронов. Получается подобие конденсатора – двойной электрический слой. Силы, действующие на электрон в таком слое, – силы зеркального отображения, которые направлены внутрь металла (рисунок 6.1).

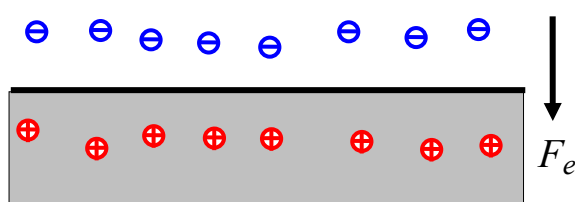


Рисунок 6.1 – Силы, действующие на электрон в слое металла

Работа, совершаемая против этих сил при выходе электрона наружу, идет на увеличение потенциальной энергии электрона (связанный внутри любого вещества электрон обладает отрицательной энергией). При абсолютном нуле максимальная кинетическая энергия электрона – это энергия Ферми. Для удаления за пределы металла разным электронам требуется сообщить разную

энергию – от самого нижнего уровня в потенциальной яме до уровня Ферми. Минимальная энергия, которую нужно затратить, чтобы вырвать электрон из металла, называется **работой выхода** A (рисунок 6.2,а). Естественно, что минимальной будет энергия, отсчитываемая от уровня Ферми:

$$A = e\varphi = E_{p0} - E_F. \quad (6.1)$$

Следует отметить, что, чем больше работа A , тем меньше вероятность вылета электрона и тем меньше отрицательный потенциал вблизи поверхности.

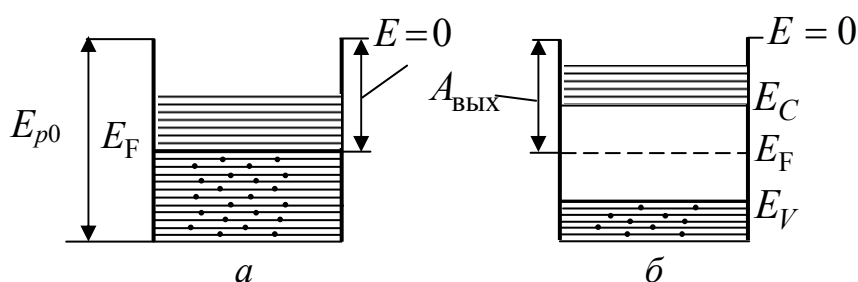


Рисунок 6.2 – Энергетические диаграммы металла (а) и полупроводника (б)

Вылет электронов из металла называется **электронной эмиссией**. В зависимости от того, каким способом сообщена энергия электронам металла, различают фотоэмиссию (фотоэффект), термоэлектронную эмиссию, вторичную электронную эмиссию (при бомбардировке поверхности металла потоком электронов), автоэлектронную, или холодную, эмиссию (вытягивание электронов сильным электрическим полем).

Выражение (6.1) верно для абсолютного нуля. Но оно справедливо для любых температур. Только надо помнить, что и уровень Ферми, и глубина потенциальной ямы зависят от температуры (из-за теплового расширения). Но эта зависимость незначительна. Существенно большую зависимость обуславливает состояние поверхности металла. Например, работа выхода у вольфрама 4,5 эВ. Нанесение на вольфрам слоя окисла щелочноземельного металла (кальция, бария) снижает работу выхода до 1,5–2 эВ.

Необходимо обратить внимание на то, что работа выхода электронов из полупроводников отсчитывается от уровня Ферми (рисунок 6.2,б).

6.2. Термоэлектронная эмиссия

При температурах, отличающихся от абсолютного нуля, имеется некоторое количество электронов, энергии которых достаточно, чтобы преодолеть потенциальный барьер на границе металл – вакуум. При повышении температуры количество таких электронов резко возрастает. Испускание электронов нагретым металлом называется *термоэлектронной эмиссией*.

Исследование термоэлектронной эмиссии осуществляется с помощью двухэлектродной вакуумной лампы – вакуумного диода (рисунок 6.3).

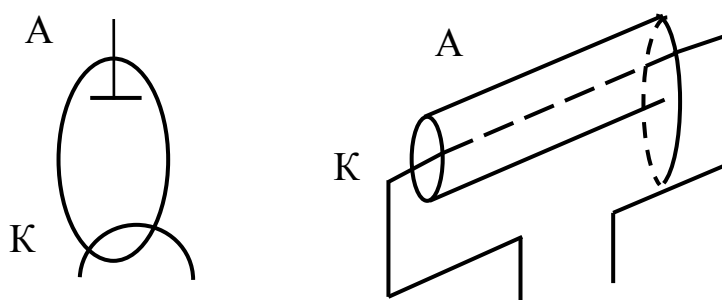


Рисунок 6.3 – Двухэлектродная вакуумная лампа (вакуумный диод)

Катод нагревается электрическим током. Меняя напряжение накала, можно изменять температуру катода. При постоянном токе накала вольт-амперная характеристика (ВАХ) вакуумного диода имеет вид, представленный на рисунке 6.4.

Рассмотрим ВАХ. При $U_a = 0$ вылетающие из катода электроны образуют вокруг него отрицательный пространственный заряд – электронное облако. Это облако отталкивает вылетающие из катода электроны и большая часть из них возвращается обратно. Небольшая часть электронов достигает анода, в результате чего в анодной цепи течет слабый ток. Чтобы тока не было, надо приложить небольшое запирающее напряжение. Из рисунка 6.4

видно, что закон Ома для вакуумного диода не выполняется. Начальный участок кривой хорошо описывается *законом трех вторых*, полученным в 1913 году Ленгмюром (американский физик, 1881–1957) и Богуславским (русский физик, 1883–1923).

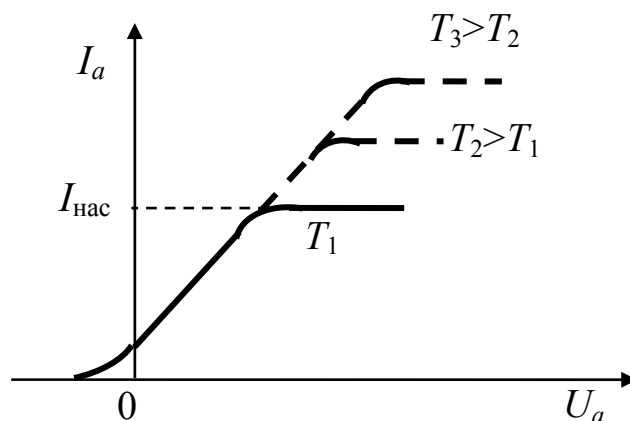


Рисунок 6.4 – Вольт-амперная характеристика вакуумного диода

Согласно этому закону $I_a = A \cdot U_a^{3/2}$, где $A = \text{const}$. С ростом анодного напряжения все большее число электронов отсасывается электрическим полем к аноду, наконец, при определенном значении U_a электронное облако полностью рассасывается и все вылетевшие из катода электроны достигают анода. Дальнейший рост U_a не увеличивает силу анодного тока, ток достигает насыщения.

Именно ток насыщения характеризует термоэлектронную эмиссию. Измеряя ток насыщения при различной силе тока накала катода, можно найти количество электронов, вылетающих с единицы поверхности катода при разных температурах.

В 1901 году английский физик Оуэн Ричардсон (1879–1859) исходя из классических представлений получил выражение для тока насыщения термоэлектронной эмиссии. В 1923 году американский физик Саул Дэшман получил аналогичную формулу. В настоящее время эта формула называется формулой Ричардсона – Дэшмана и имеет следующий вид:

$$j_{\text{нас}} = A \cdot T^2 \cdot \exp(e\phi/kT),$$

где A – постоянная, зависящая от состояния поверхности металла; $e\phi$ – работа выхода. Эта формула хорошо описывает экспериментальную зависимость (рисунок 6.5).

Из формулы следует, что уменьшение работы выхода $e\phi$ резко повышает эмиссию. При температуре 1160 К, т.е. при $kT = 0,1$ эВ, уменьшение работы выхода от 3 до 1 эВ приводит к росту тока насыщения почти в $5 \cdot 10^8$ раз. Поэтому современные термокатоды (оксидные катоды) покрывают окисью бария или стронция, что снижает их работу выхода до 1,0–1,2 эВ.

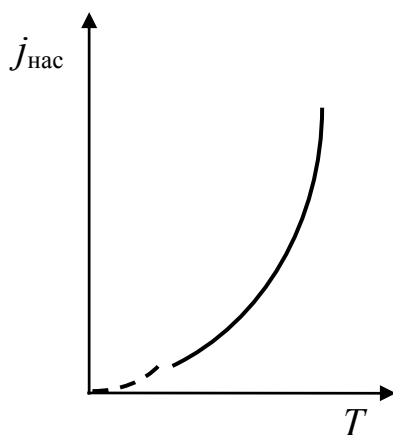


Рисунок 6.5 – Зависимость тока насыщения от температуры термокатода

Диод пропускает ток только в одном направлении, когда потенциал анода выше, чем катода. При отрицательном напряжении ток в цепи анода отсутствует. Это свойство вакуумного диода позволяет использовать его для выпрямления переменного тока. Диод, предназначенный для этой цели, называют *кенотроном*.

6.3. Контактная разность потенциалов

Рассмотрим два проводника с разными работами выхода ($e\phi_1$ и $e\phi_2$), находящихся в электрическом контакте. Температура проводников одинаковая. Между этими проводниками возникает разность потенциалов, которая называется контактной. Контактная разность потенциалов обусловлена тем, что при соприкосновении металлов часть электронов из одного металла переходит в другой (рисунок 6.6).

На рисунке сверху изображены два металла, а внизу – графики потенциальной энергии электрона. В первом металле уровень Ферми лежит выше, чем во втором. Естественно, что при возникновении контакта между металлами электроны с самых высоких уровней первого металла будут переходить на более низкие свободные уровни второго металла. В результате потенциал первого металла возрастает. Соответственно и потенциальная энергия электронов в первом металле уменьшается, а во втором – увеличивается.

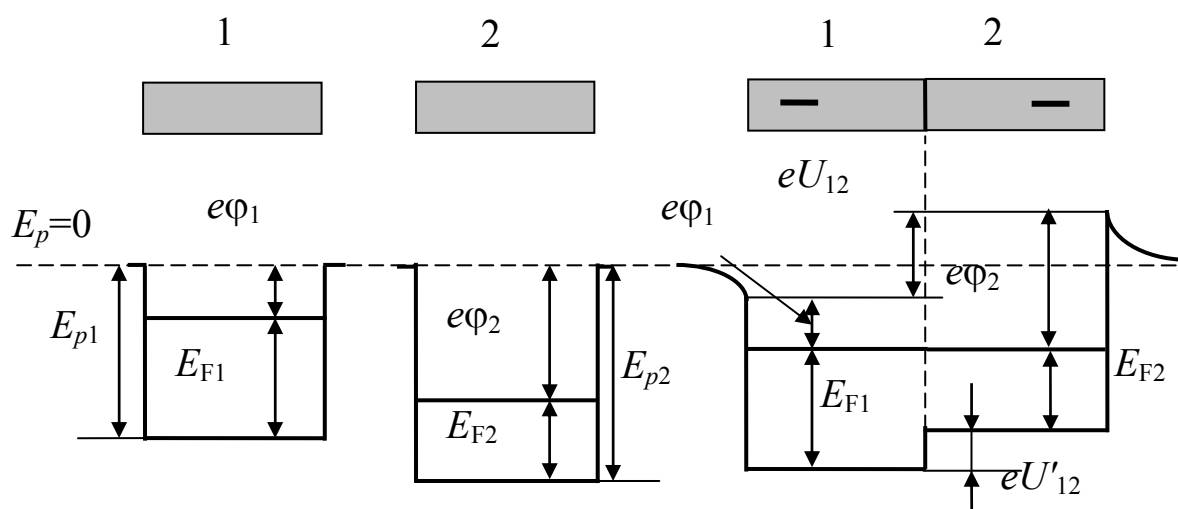


Рисунок 6.6 – К объяснению контактной разности потенциалов

Условием равновесия между металлами является равенство полных энергий, соответствующих уровням Ферми. То есть в случае контакта уровни Ферми располагаются на одном уровне. Из рисунка 6.6 видно, что потенциальная энергия электрона в непосредственной близости к поверхности металла (1) будет на $e\varphi_2 - e\varphi_1$ меньше, чем вблизи металла (2). Следовательно, потенциал на поверхности первого металла будет выше, чем на поверхности второго металла, на величину

$$U_{12} = \frac{e\varphi_2 - e\varphi_1}{e} = \varphi_2 - \varphi_1.$$

Эта величина называется **внешней контактной разностью потенциалов**. Она равна разности работ выхода, деленной на элементарный заряд, или просто разности потенциалов выхода

второго и первого металлов. Контактная разность потенциалов устанавливается непосредственно вблизи поверхности металлов.

Между внутренними точками металлов также возникает разность потенциалов, которая называется *внутренней*. Из рисунка 6.6 видно, что потенциальная энергия электронов в первом металле меньше, чем во втором, на величину $E_{F1} - E_{F2}$. Соответственно внутри первого металла она выше, чем внутри второго металла, на величину

$$U'_{12} = \frac{E_{F1} - E_{F2}}{e}.$$

Это выражение определяет внутреннюю контактную разность потенциалов. На такую величину убывает потенциал при переходе из первого металла во второй.

Чтобы разобраться с этими величинами, рассмотрим рисунок 6.7.

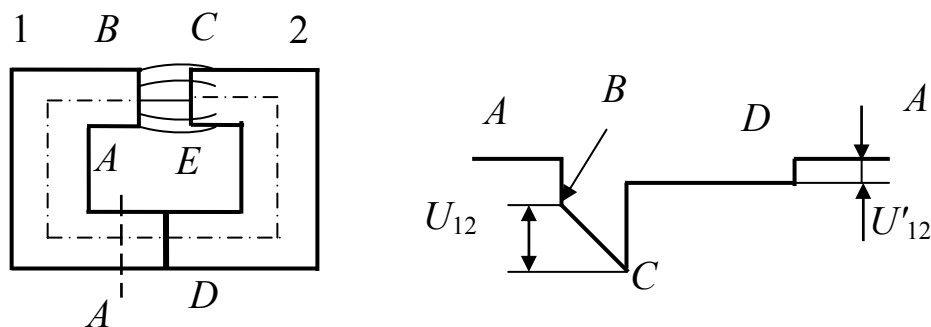


Рисунок 6.7 – Распределение потенциала при контакте двух металлов

Если придать металлам изображенную на рисунке форму и привести их в соприкосновение, то в зазоре $B-C$ возникнет электрическое поле. Справа на рисунке изображено изменение потенциала вдоль контура, обозначенного штрихпунктирной линией. То есть поле в зазоре обусловлено как внешней, так и внутренней разностью потенциалов.

Если привести в соприкосновение несколько различных металлов, то разность потенциалов между концами цепи будет определяться разностью работ выхода металлов, образующих крайние звенья этой цепи.

Мы рассматривали контакт двух металлов. Однако контактная разность потенциалов возникает и на границе металл – полупроводник, а также на границе между двумя полупроводниками.

6.4. Термоэлектрические явления

Между тепловыми и электрическими процессами в металлах и полупроводниках имеется взаимосвязь, которая обуславливает явления, называемые термоэлектрическими. К их числу принадлежат явление Зеебека, явление Пельтье и явление Томсона.

Явление Зеебека. В 1821 году немецкий физик Зеебек (1770–1831) обнаружил, что если спаи двух разнородных металлов, образующих замкнутую цепь, имеют неодинаковую температуру, то в цепи течет ток. Изменение разности температур спаев приводит к изменению направления тока.

Термоэлектродвижущая сила (термоэдс) обусловлена тремя факторами:

- 1) зависимостью уровня Ферми от температуры (с ростом температуры энергия Ферми возрастает);
- 2) диффузией электронов;
- 3) увлечением электронов фононами.

Уровень Ферми зависит от температуры. Поэтому скачок потенциала при переходе из одного металла в другой (т.е. внутренняя разность потенциалов) будет определяться формулой

$$U'_{12} = \frac{E_{F1} - E_{F2}}{e}.$$

Для спаев, находящихся при разных температурах, эта величина будет разная. В результате возникает эдс, показанная стрелкой на рисунке.

Чтобы понять вторую причину возникновения термоэдс, рассмотрим однородный металлический проводник, вдоль которого имеется градиент температуры (рисунок 6.8). В этом случае концентрация электронов с энергиями $E > E_F$ у нагретого конца будет больше, чем у холодного. У холодного конца, наоборот, концентрация электронов с энергиями $E < E_F$ будет больше. Вдоль проводника возникает градиент концентрации электронов с данным

значением энергии, что влечет за собой диффузию более быстрых электронов к холодному концу, а более медленных – к горячему. Диффузионный поток быстрых электронов будет больше, чем медленных электронов. Поэтому вблизи холодного конца образуется избыток электронов, а вблизи горячего – их недостаток. Это приводит к возникновению диффузионной слагаемой термоэдс.

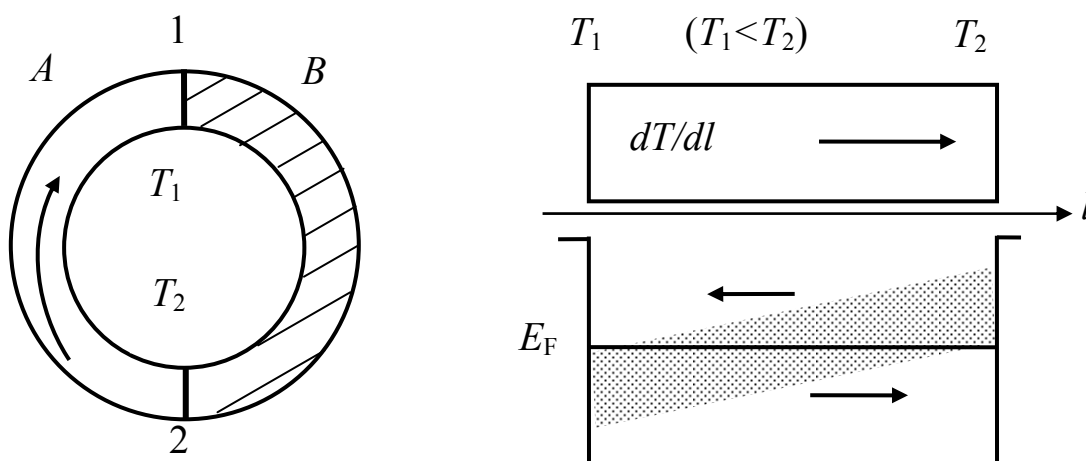


Рисунок 6.8 – Однородный металлический проводник

Третья причина возникновения термоэдс заключается в увлечении электронов с фононами. При наличии градиента температуры вдоль проводника возникает дрейф фононов. Сталкиваясь с электронами, фононы сообщают им направленное движение от более нагретого конца к менее нагретому концу. В результате происходит накопление электронов на холодном конце и обеднение электронами горячего конца, что приводит к возникновению фоновой слагаемой термоэдс.

Оба процесса ведут к перераспределению электронов в проводнике, в результате чего в нем возникает электрическое поле, направленное навстречу градиенту температуры.

Величину термоэдс отдельной пары металлов характеризуют *дифференциальной*, или *удельной*, термоэдс

$$\alpha_{AB} = \alpha_A - \alpha_B,$$

где α – коэффициент термоэдс: $\alpha = \frac{d\phi}{dT} - \frac{1}{e} \cdot \frac{dE_F}{dT}$; ϕ – потенциал выхода.

Величина термоэдс будет определяться как

$$\varepsilon_{\text{Термо}} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha_{AB} \cdot dT,$$

где α_{AB} имеет порядок 10^{-5} – 10^{-4} В/К. В отдельных случаях удельная термоэдс α_{AB} слабо зависит от температуры, тогда

$$\varepsilon_{\text{Термо}} = \alpha_{AB} \cdot (T_2 - T_1).$$

Как правило, α_{AB} зависит от температуры сложным образом, поэтому и термоэдс имеет сложную зависимость от температуры.

Явление Зеебека используется для измерения температуры. Соответствующее устройство называется *термопарой*. Один спай помещают в среду, температуру которой нужно измерить, а другой поддерживают при постоянной известной температуре (например, при 0 °С). О величине температуры судят по величине термоэдс. Предварительно термопару градуируют. Точность измерения температуры термопарами составляет обычно порядка сотых долей градуса.

Термопары из полупроводниковых материалов обладают большим коэффициентом полезного действия (~10 %), чем из металлов (~0,5 %), и используются как источники питания радиоаппаратуры. В таблице 6.1 приведены зависимости значений термоэдс от температуры.

Таблица 6.1 – Зависимость термоэдс от температуры (мВ)

| Термопара | $T_a, \text{ }^\circ\text{C}$ | | | |
|--|-------------------------------|------|------|------|
| | 100 | 400 | 800 | 1500 |
| Платина – платинородий (10 % родия) | 0,64 | 3,25 | 7,33 | 15,5 |
| Железо – константан (60 % Cu, 40 % Ni) | 5 | 22 | 45 | – |

Явление Пельтье. Его открыл в 1834 году французский физик Пельтье (1785–1845). Это явление заключается в том, что при

протекании тока через цепь, составленную из разнородных металлов или проводников, в одних спаях происходит выделение тепла, а в других – поглощение. Таким образом, явление Пельтье оказывается обратным явлению Зеебека.

Количество тепла, выделившегося или поглотившегося в спае, пропорционально величине прошедшего через спай заряда:

$$Q_{AB} = \Pi_{AB} \cdot q = \Pi_{AB} \cdot I \cdot t,$$

где Π_{AB} – коэффициент Пельтье. Ток течет от A к B .

При перемене направления тока Q меняет знак, т.е. вместо выделения тепла наблюдается его поглощение или наоборот. Следовательно, $\Pi_{AB} = -\Pi_{BA}$.

Коэффициент Пельтье и удельная термоэдс связаны соотношением

$$\Pi_{AB} = \alpha_{AB} \cdot T.$$

В случае контакта двух веществ с одинаковым видом носителей заряда (металл – металл, металл – полупроводник n -типа, два полупроводника n -типа, два полупроводника p -типа) эффект Пельтье имеет следующее объяснение. Носители тока по разные стороны от спая обладают различной средней энергией (имеется в виду полная энергия – кинетическая и потенциальная). Если носители, пройдя через спай, попадают в область с меньшей энергией, они отдают избыток энергии кристаллической решетке, в результате чего спай нагревается. В другом спае носители переходят в область с большей энергией. Недостающую энергию они заимствуют у решетки, что приводит к охлаждению спая.

Советский физик А.Ф. Йоффе (1880–1960) выдвинул идею использовать явление Пельтье для создания холодильных установок. Рабочим элементом является спай из полупроводниковых материалов, так как они обладают более высоким коэффициентом полезного действия по сравнению с металлами. При надлежащем направлении тока одни спаи (внутренние) поглощают тепло, а другие (наружные) – отдают его внешней среде.

Явление Томсона. В 1856 году английский физик У. Томсон (лорд Кельвин, 1824–1907) предсказал на основании термодина-

мических соображений, что тепло, аналогичное теплу Пельтье, должно выделяться (или поглощаться) при прохождении тока по однородному проводнику, вдоль которого имеется градиент температуры. Этот эффект впоследствии был экспериментально обнаружен и получил название явления Томсона.

Количество тепла, выделяющегося вследствие явления Томсона в единицу времени в элементе проводника длиной dl , определяется выражением

$$dQ = \tau \cdot I \cdot \frac{dT}{dl} \cdot dl,$$

где I – сила тока; dT/dl – градиент температуры; τ – коэффициент Томсона.

Явление Томсона объясняется по аналогии с явлением Пельтье. Пусть ток течет в направлении возрастания температуры. Если носители тока – электроны, они будут двигаться из мест с более высокой температурой (и следовательно, с большей средней энергией электронов) в места с более низкой температурой (и меньшей средней энергией). Избыток своей энергии электроны отдадут решетке, что приведет к выделению тепла.

6.5. Электронно-дырочный переход (*p-n*-переход)

Контакт двух примесных полупроводников, один из которых имеет электронную проводимость, а другой – дырочную проводимость, получил название *электронно-дырочного перехода* или *p-n-перехода*.

Рассмотрим процессы, возникающие в *p-n*-переходе, на качественном уровне (рисунок 6.9).

Пусть донорный полупроводник (*n*-типа) имеет работу выхода A_n и уровень Ферми μ_n , а акцепторный полупроводник (*p*-типа) имеет работу выхода A_p и уровень Ферми μ_p . Если привести эти полупроводники в соприкосновение, происходит выравнивание их уровней Ферми (химических потенциалов). Устанавливается равновесие между полупроводниками путем диффузии электронов из *n*-полупроводника, где их концентрация

больше, в p -полупроводник, где их концентрация меньше, а также за счет диффузии дырок из p -полупроводника, где их концентрация больше, в n -полупроводник, где их концентрация меньше. В результате в граничном слое n -полупроводника, потерявшем часть электронов, образуется положительный объемный заряд, а в граничном слое p -полупроводника, потерявшем часть дырок, образуется отрицательный объемный заряд. При одинаковой концентрации донорной и акцепторной примесей толщина слоев объемного заряда будет одинаковой ($D_1 = D_2$). Между этими слоями возникает контактная разность потенциалов U_k , направленная от n к p .

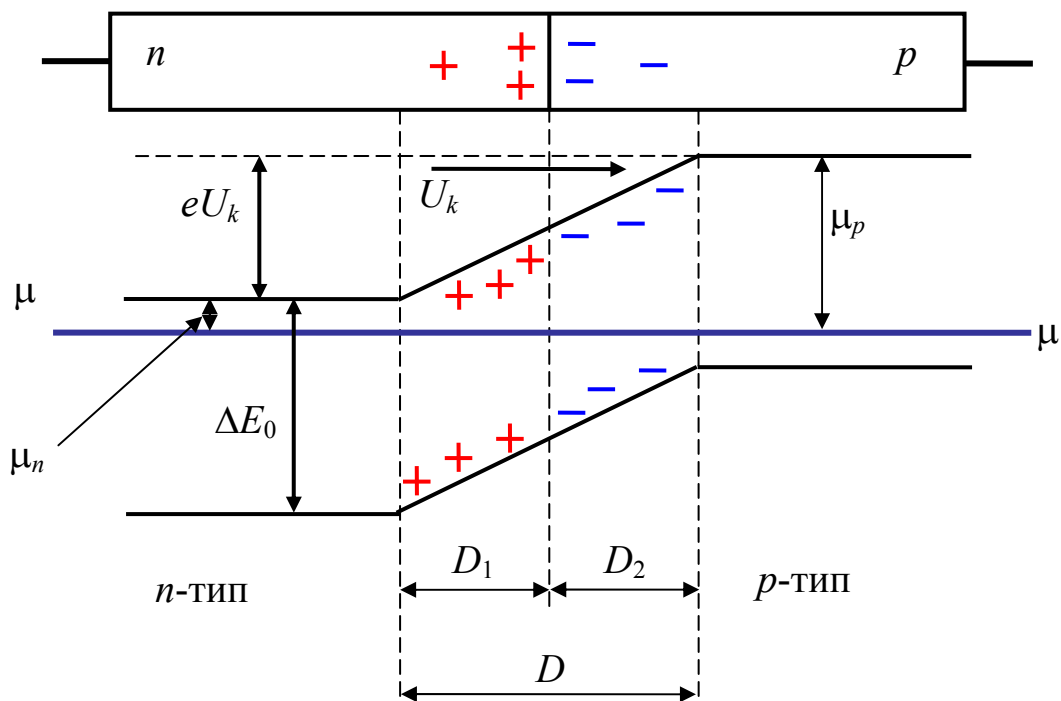


Рисунок 6.9 – Электронно-дырочный переход

Поле контактной разности потенциалов препятствует переходу электронов из n в p и способствует их переходу из p в n . Переход электронов из n в p требует затрат энергии на преодоление потенциального барьера eU_k . Поэтому все энергетические уровни в полупроводнике p -типа подняты относительно уровней в полупроводнике n -типа. Подъем уровней происходит на протяжении толщины двойного электрического слоя D .

В электронном полупроводнике n -типа основные носители – электроны, а неосновные носители – дырки. В акцепторном полу-

проводнике p -типа, наоборот, основные носители – дырки, а неосновные – электроны.

Поток электронов из полупроводника n -типа, где они основные носители, в полупроводник p -типа, где они неосновные носители, в условиях термодинамического равновесия будет определяться выражением, записанным через плотность тока:

$$J_{0f} = B \cdot \exp\left[-\frac{\mu_n + eU_k}{kT}\right], \quad (6.2)$$

где B – постоянная, зависящая от температуры; μ_n – расстояние от дна зоны проводимости до уровня Ферми в полупроводнике n -типа.

Поток электронов из p -полупроводника, где они являются неосновными носителями, в n -полупроводник (плотность тока) определяется формулой

$$J_{0n} = B \cdot \exp\left[-\frac{\mu_p}{kT}\right], \quad (6.3)$$

где μ_p – расстояние от уровня Ферми до дна зоны проводимости в полупроводнике p -типа.

При наступлении равновесия $\mu_p = \mu_n + eU_k$. Подставляя это выражение в формулу (6.3), получим $J_{0f} = J_{0n}$, т.е. потоки электронов равны друг другу. Также равны друг другу потоки дырок.

Таким образом, в условиях равновесия потоки основных носителей компенсируются потоками неосновных носителей, идущих в противоположных направлениях, и результирующий поток носителей через p - n -переход равен нулю.

Если приложить к p - n -переходу внешнюю разность потенциалов в запирающем направлении, т.е. в направлении, совпадающем с направлением контактной разности потенциалов V_k (плюс на n -тип, а минус на p -тип), это вызовет увеличение высоты потенциального барьера для электронов, переходящих из n в p , на величину eU (рисунок 6.10). Изменение высоты барьера не сказывается на величине потока электронов из p в n , так как J_{0n} определяется лишь расстоянием μ_p , т.е. поток неосновных носителей не изменяется.

В то же время поток электронов (плотность тока) J_f , идущий из n в p , уменьшается по сравнению с равновесным состоянием на величину потенциального барьера, который стал равен $e(U_k + U)$.

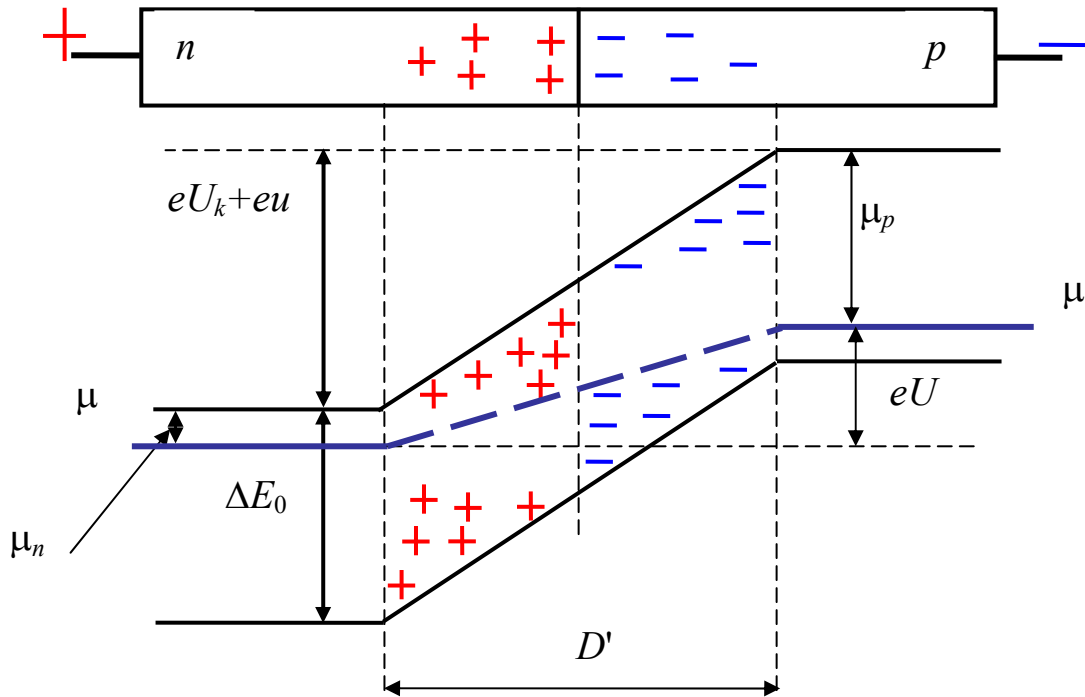


Рисунок 6.10 – Приложение к p - n -переходу внешней разности потенциалов в запирающем направлении

Этот барьер способно преодолеть в $\exp(-eU/kT)$ раз меньшее число электронов, чем барьер высотой eU_k . Поток электронов слева направо тогда будет

$$J_f = J_{0f} \cdot \exp\left[-\frac{eU_k}{kT}\right] = J_{0n} \cdot \exp\left[-\frac{eU}{kT}\right]. \quad (6.4)$$

Уменьшение потока слева направо при неизменной величине потока справа налево приводит к возникновению в цепи тока, текущего слева направо:

$$J_n = J_f - J_{0n} = J_{0n} \cdot \left(\exp\left[-\frac{eU}{kT}\right] - 1 \right). \quad (6.5)$$

В случае приложения к p - n -переходу внешней разности потенциалов в пропускающем направлении (минус на n -тип, а плюс на p -тип, рисунок 6.11) высота потенциального барьера уменьша-

ется и становится равной $e(U_k - U)$, что приводит к увеличению потока электронов слева направо ($n \rightarrow p$) в $\exp(eU/kT)$ раз. Этот ток течет справа налево. Его плотность

$$J_n = J_f - J_{0n} = J_{0n} \left(\exp \left[\frac{eU}{kT} \right] - 1 \right). \quad (6.6)$$

Во всех приведенных выражениях J_{0n} – плотность тока неосновных носителей в p -области (электронов), которая определяется следующим соотношением:

$$J_{0n} = \frac{e \cdot L_n \cdot n_p}{\tau_n},$$

где n_p – концентрация электронов (неосновных носителей) в p -области; L_n – средняя длина пути от границы p - n -перехода вглубь n -области за время τ_n (среднее время жизни этих электронов, неосновных носителей, до рекомбинации с ионизированными донорами в n -области). Параметр L_n еще называют диффузионной длиной носителей тока.

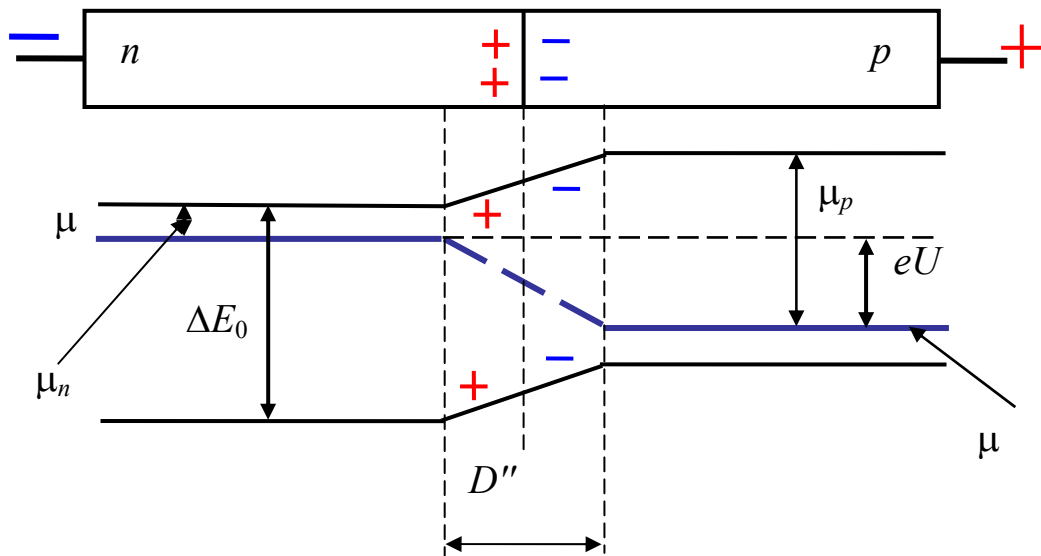


Рисунок 6.11 – Приложение к p - n -переходу внешней разности потенциалов в пропускающем направлении

В общем случае можно записать

$$J_n = J_{0n} \cdot \left(\exp \left[\pm \frac{eU}{kT} \right] - 1 \right), \quad (6.7)$$

где плюс относится к пропускающему направлению, а минус – к запирающему.

Выражение (6.7) определяет электронную составляющую тока через p - n -переход, возникающую под действием внешней разности потенциалов U .

Но существует и дырочная составляющая тока, обусловленная переходом дырок из p -полупроводника в n -полупроводник и из n -полупроводника в p -полупроводник:

$$J_p = J_{0p} \cdot \left(\exp \left[\pm \frac{eU}{kT} \right] - 1 \right), \quad (6.8)$$

где $J_{0n} = \frac{e \cdot L_p \cdot p_n}{\tau_p}$ – плотность тока неосновных носителей в n -области (дырок); p_n – концентрация дырок в n -области, где они являются неосновными носителями; τ_p и L_p – среднее время жизни дырок в свободном состоянии и их диффузионная длина в p -области соответственно.

Полный ток (плотность тока) через p - n -переход

$$J = J_n + J_p = (J_{0n} + J_{0p}) \cdot \left(\exp \left[\pm \frac{eU}{kT} \right] - 1 \right) = J_s \cdot \left(\exp \left[\pm \frac{eU}{kT} \right] - 1 \right). \quad (6.9)$$

В случае приложения разности потенциалов U в запирающем направлении (плюс на n -тип, а минус на p -тип) с ростом U $\exp(-eU/kT)$ стремится к нулю, а $(\exp(eU/kT) - 1)$ стремится к минус единице, плотность тока в цепи J стремится к плотности тока насыщения

$$J_s = \frac{e \cdot L_n \cdot n_p}{\tau_n} + \frac{e \cdot L_p \cdot p_n}{\tau_p}. \quad (6.10)$$

При $U = 0,1$ В $J = J_s$ и величина J_s оказывается очень большой, а это означает, что в запирающем направлении p - n -переход практически не пропускает ток. При подаче напряжения

в прямом направлении ток растет по экспоненте. У хороших $p-n$ -переходов коэффициент выпрямления ($K = I_{\text{пр}}/I_{\text{обр}}$) может достигать сотни тысяч. Так как концентрация неосновных носителей растет с температурой, то растет и обратный ток J_s (ток насыщения). При температурах, при которых примесные атомы в полупроводниках n - и p -типа оказываются полностью ионизированными, уровни Ферми μ_n и μ_p перемещаются в середину запрещенной зоны ΔE_0 и барьер $\mu_n - \mu_p = eV$ исчезает. Исчезает и выпрямляющее действие $p-n$ -перехода (область A на рисунке 6.12).

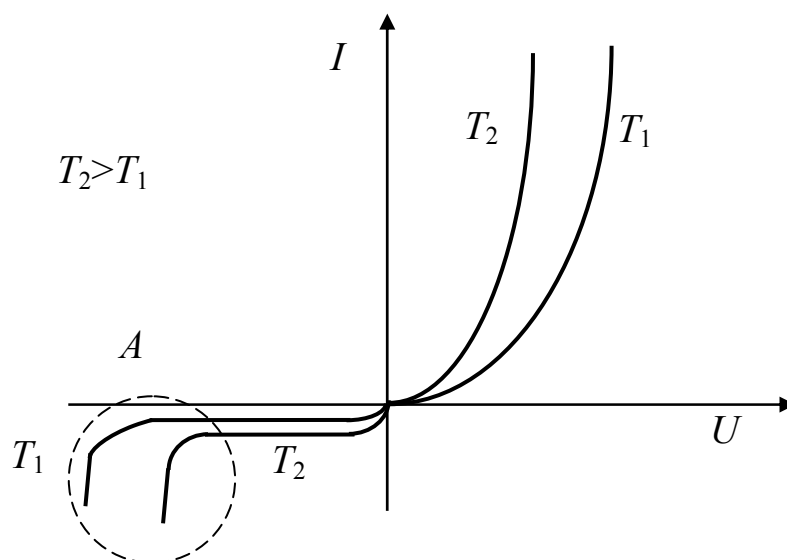


Рисунок 6.12 – Вольт-амперная характеристика $p-n$ -перехода

Это ограничивает область применения выпрямителей с $p-n$ -переходами.

6.6. Электроемкость $p-n$ -перехода

Как следует из вышеизложенного материала о $p-n$ -переходе, электронно-дырочный переход можно рассматривать как двойной электрический слой, заряд и ширина которого изменяются с приложенным напряжением. Следовательно, $p-n$ -переход обладает емкостью

$$C = S \cdot \frac{\partial Q}{\partial U},$$

где S – площадь p - n -перехода; Q – заряд слоя обеднения.

Этот заряд определяется выражением

$$Q = e \int_{D_1}^0 (n_p - n_n) dx \quad \text{или} \quad Q = e \int_0^{D_2} (n_p - n_n) dx,$$

где n_n и n_p – концентрация электронов и дырок в двойном слое.

Так как положительный и отрицательный заряды в p - n -переходе равны, то емкость C называют зарядной или барьерной. Мы ограничимся результатами вывода емкости

$$C = S \frac{\epsilon \epsilon_0}{D_i},$$

где D_i – ширина двойного слоя, которая зависит и от величины, и от полярности приложенного напряжения.

Необходимо отметить, что емкость p - n -перехода зависит не только от концентрации примеси, но и от ее распределения в p - n -переходе. Создание различных распределений концентрации примесей в полупроводниках в области p - n -перехода позволяет создать нелинейные конденсаторы, т.е. конденсаторы с зависимостью от напряжения ($C = f(U)$), и эта зависимость не линейная.

Конденсаторы на основе p - n -переходов нашли широкое применение в микроэлектронике (в микросхемах). Такие конденсаторы имеют емкость порядка 100 пФ.

6.7. Туннельный диод (диод Эсаки)

Туннельные диоды были разработаны японским ученым Лео Эсаки в 1957 году (Нобелевская премия 1973 года). В основе их действия лежит туннельный эффект, т.е. эффект прохождения частиц через потенциальный барьер (рисунок 6.13). Природу туннельного эффекта определяют волновые свойства микрочастиц. Этот барьер могут пройти только частицы, неопределенность

энергии которых больше его высоты. Соотношение неопределенности Гейзенберга для энергии и времени имеет вид

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Вероятность прохождения частицы через потенциальный барьер уменьшается с увеличением ширины барьера и ростом массы частицы и увеличивается с ростом энергии частицы.

Туннельные диоды представляют собой плоскостные диоды с высоколегированными n - и p -областями. Если в обычных диодах применяются полупроводники, содержащие концентрацию легирующих атомов не более 10^{23} $1/\text{м}^3$ (невырожденный полупроводник), то полупроводники, идущие на изготовление туннельных диодов, содержат концентрацию легирующей примеси порядка 10^{24} – 10^{26} $1/\text{м}^3$ (вырожденный полупроводник). Это приводит к уменьшению ширины p - n -перехода.

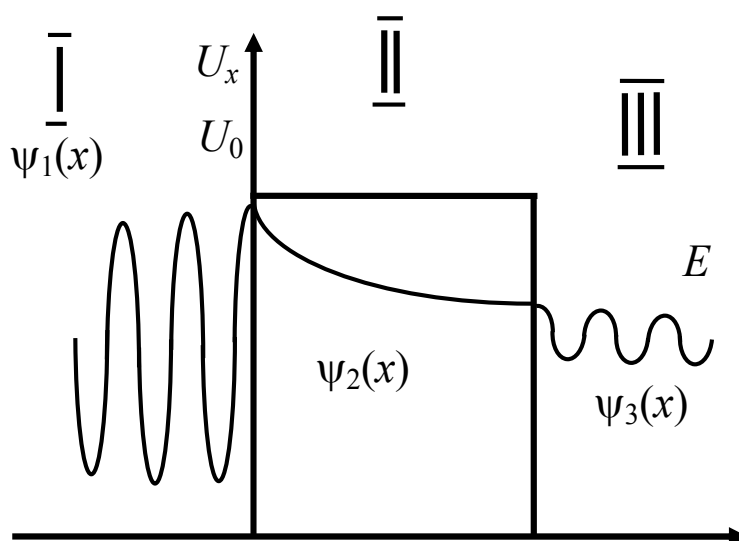


Рисунок 6.13 – Изменение Ψ -функции электрона при прохождении потенциального барьера

Примерно в таких же пределах находится и концентрация свободных носителей заряда. Причем донорные и акцепторные уровни образуют не один узкий энергетический уровень, а целую зону. Каждая зона из-за близости к разрешенной энергетической зоне основных атомов кристалла сливается с ней. Донорные уровни перекрываются с зоной проводимости n -области,

а акцепторные уровни перекрываются с валентной зоной p -области. Ширина запрещенной зоны уменьшается. Уровень Ферми располагается внутри соответствующей зоны.

На энергетической схеме (рисунок 6.14) видно, что часть электронов в зоне проводимости n -области располагается на уровнях с энергиями, равными энергиям электронов в валентной зоне p -области. Небольшая ширина p - n -перехода делает возможным проникновение электронов через этот переход благодаря туннельному эффекту. Но небольшая ширина является недостаточным условием для протекания тока. Нужно, чтобы против занятого электронами энергетического уровня по одну сторону p - n -перехода был свободный уровень по другую его сторону. В условиях равновесия (как показано на рисунке 6.14) уровни Ферми в n - и p -областях совпадают, и электроны равновероятно могут переходить туда и обратно. Тока через p - n -переход нет.

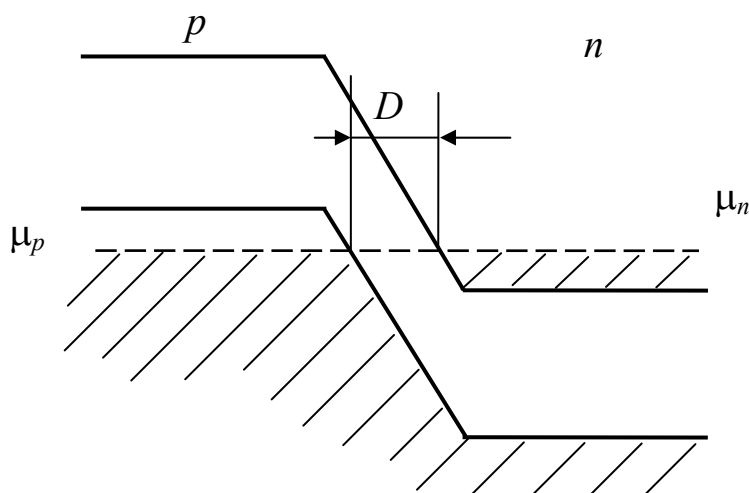


Рисунок 6.14 – Энергетическая диаграмма туннельного диода

Проследим за ходом вольт-амперной характеристики при различных смещениях на p - n -переходе (рисунки 6.15, 6.16).

При подаче отрицательного смещения (плюс на n -тип, а минус на p -тип) перекрытие зон увеличивается и заполненные состояния валентной зоны p -области оказываются лежащими против свободных состояний n -области. Вследствие этого количество туннельных переходов слева направо превышает количество переходов справа налево и ток возрастает. Чем больше величина об-

ратного смещения, тем значительней будет перекрытие зон и тем больше обратный ток.

При подаче прямого смещения (минус на n -тип, а плюс на p -тип) по мере его роста перекрытие зон будет уменьшаться.

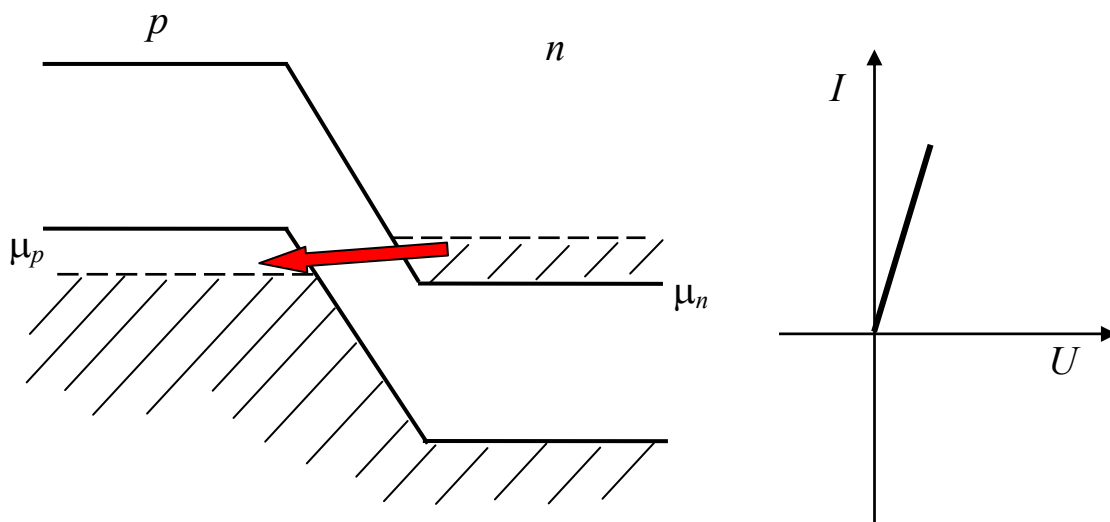


Рисунок 6.15 – Энергетические зоны при подаче отрицательного смещения на p - n -переход

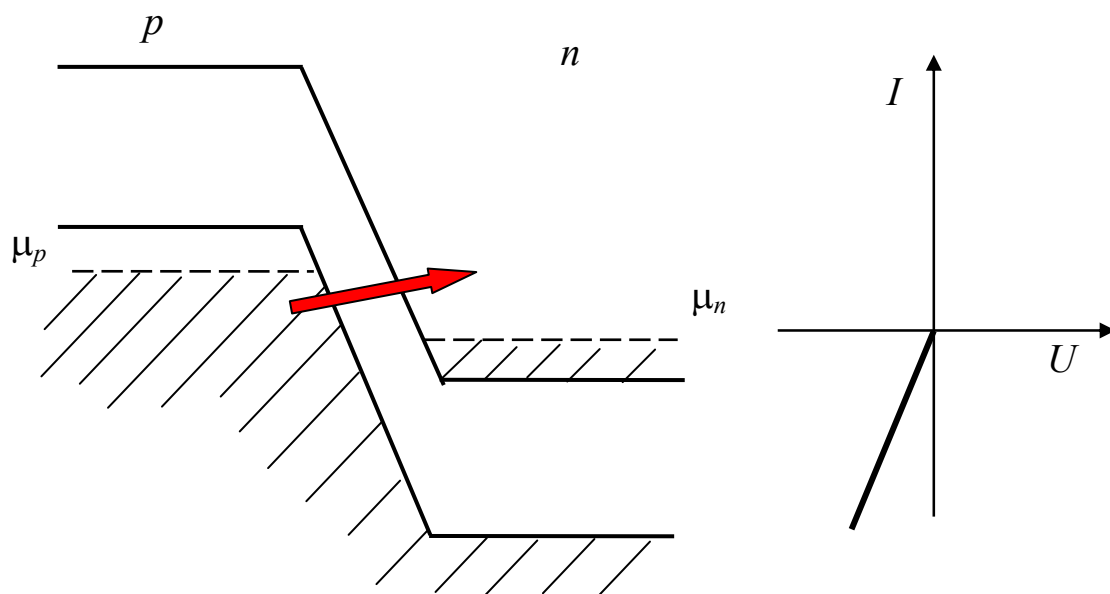


Рисунок 6.16 – Энергетические зоны при подаче прямого смещения на p - n -переход

Заполненные состояния зоны проводимости n -области (лежащие выше уровня химического потенциала p -области) окажутся против незаполненных состояний валентной зоны p -области.

Количество туннельных переходов справа налево превысит количество обратных переходов и прямой ток начнет расти. Когда дно зоны проводимости n -области окажется на одной горизонтали с уровнем химического потенциала p -области, туннельный ток достигнет максимума. Дальнейшее увеличение прямого смещения приводит к уменьшению туннельного тока (падающий участок характеристики), так как число занятых состояний в зоне проводимости n -области, лежащих против свободных состояний в валентной зоне p -области, становится меньше из-за того, что значительная часть их оказывается против запрещенной зоны p -области. Наконец, при таком смещении, когда исчезает перекрытие зон, т.е. положение дна зоны проводимости n -области совпадает с положением потолка валентной зоны p -области, туннельные переходы прекратятся и ток достигнет минимума (рисунок 6.17).

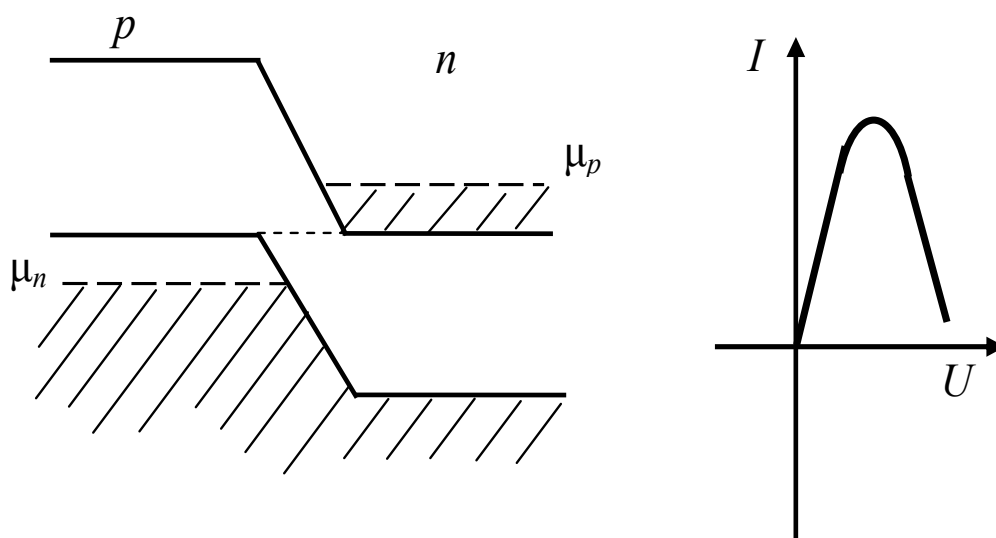


Рисунок 6.17 – Энергетические зоны при высоком прямом напряжении смещения

Последующее увеличение прямого смещения приводит к **инжекции**, т.е. к проникновению электронов в p -область и дырок в n -область – появляется обычный ток через p - n -переход, включенный в пропускном направлении. Изложенные объяснения на качественном уровне позволяют объяснить ход вольт-амперной характеристики туннельного диода (рисунок 6.18), на которой

участок 1 соответствует туннельному току, а участок 2 – току инжекции.

Лучшими материалами для туннельных диодов являются арсенид галлия (GaAs – галлий – мышьяк) и индий стибидум (InSb – индий – сурьма). В качестве акцепторов используют цинк (Zn), кадмий (Cd), а в качестве доноров – олово (Sn), теллур (Te), свинец (Pb).

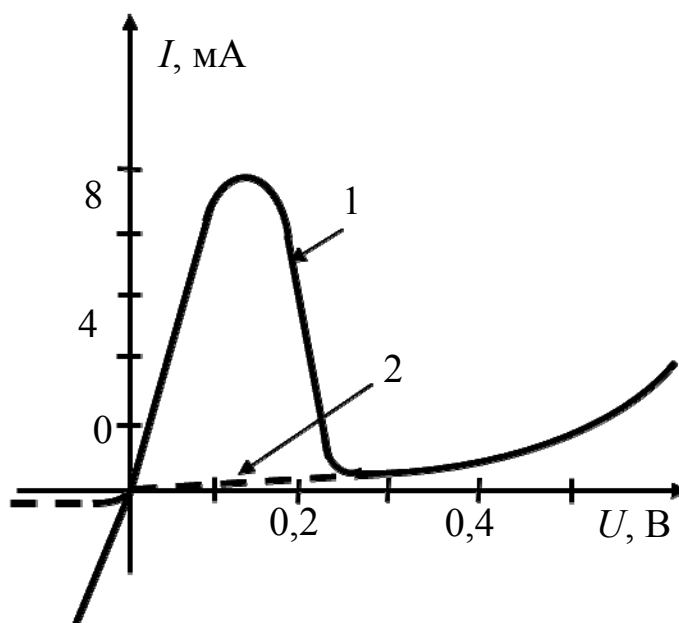


Рисунок 6.18 – Вольт-амперная характеристика туннельного диода

Туннельные диоды обладают вольт-амперной характеристикой *N*-типа с участком отрицательного сопротивления. Это дает возможность использовать их для усиления и генерации слабых сигналов, в схемах переключения (постоянная времени – десятые доли наносекунд), в качестве логических элементов (1 – 0). Малые размеры, напряжения и потребляемые мощности позволяют широко использовать туннельные диоды в вычислительной технике.

6.8. Транзистор

В 1948 году американские ученые Д. Бардин и В. Браттейн создали точечный полупроводниковый триод (транзистор). В 1949 году американец В. Шокли разработал плоскостной

транзистор. Все ученые получили за эти работы Нобелевскую премию 1956 года.

Схематически плоскостной транзистор изображен на рисунке 6.19. Возможны две структуры: $p-n-p$ и $n-p-n$.

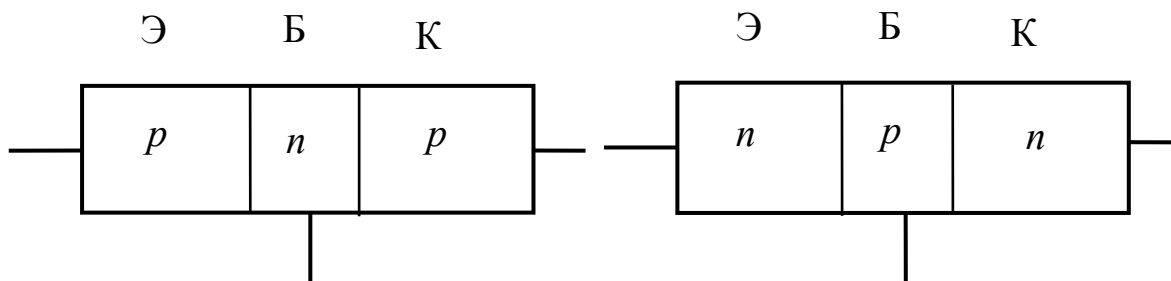


Рисунок 6.19 – Схематические изображения $p-n-p$ - и $n-p-n$ -транзисторов

Принцип действия их одинаков. Различие в том, что в $p-n-p$ -транзисторе главную роль играют дырки, а в $n-p-n$ – электроны. Последние обладают лучшими частотными характеристиками, поскольку подвижность электронов выше.

Все три области создаются в одном монокристалле. Левую область назвали эмиттером (Э), среднюю – базой (Б), а правую – коллектором (К). Соответственно левый $p-n$ -переход называют эмиттерным, а правый – коллекторным. Контакт к базе должен быть омическим. Главной особенностью транзистора является то, что толщина базовой области много меньше длины свободного пробега неосновных носителей в этой области ($a \ll L_n$ или $a \ll L_p$).

Схема включения транзистора $n-p-n$ с общей базой представлена на рисунке 6.20.

Энергетические зоны транзистора при термодинамическом равновесии показаны на рисунке 6.21.

В схеме с общей базой на эмиттерный переход подают прямое смещение, а на коллекторный – обратное смещение (рисунок 6.22).

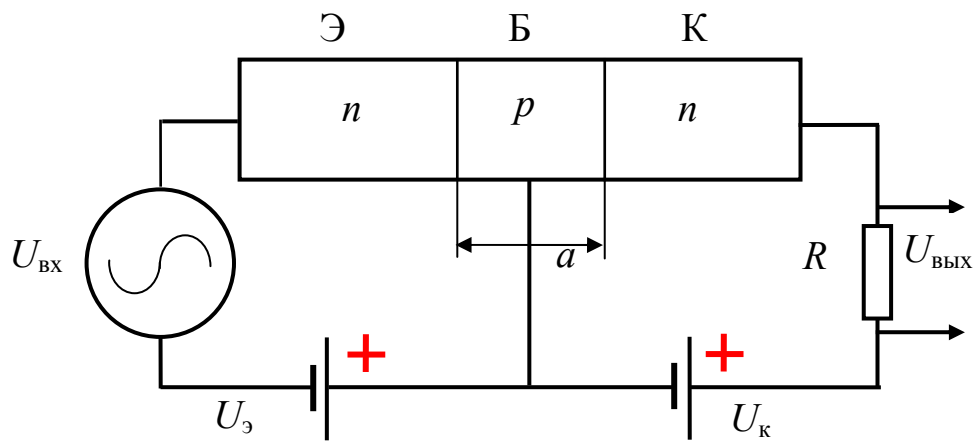


Рисунок 6.20 – Схема включения транзистора

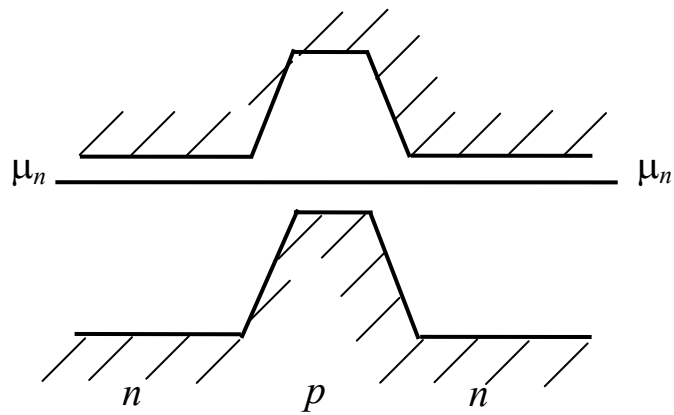


Рисунок 6.21 – Энергетические зоны транзистора при термодинамическом равновесии

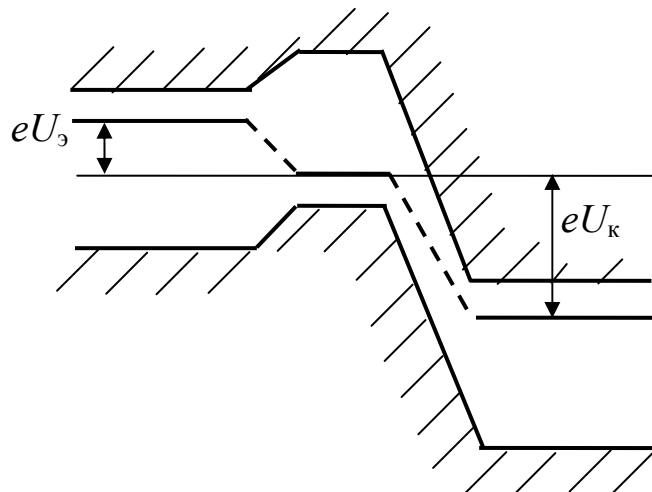


Рисунок 6.22 – Энергетические зоны транзистора в схеме с общей базой

В эмиттерной n -области ток создается преимущественно основными носителями (электронами). В p - n -переходе эти электро-

ны инжектируются в базовую область и в качестве неосновных носителей диффундируют к коллектору. Если толщина базы много меньше диффузионной длины электронов $a \ll L_n$, то почти все инжектированные в базовую область электроны достигают коллектора. Войдя в коллектор в качестве основных носителей, они сильно увеличивают его ток, который до появления инжектированных электронов равнялся току насыщения J_s p - n -перехода, включенного в запирающем направлении, и был весьма мал.

Так как коллекторный переход включен в запирающем направлении, его сопротивление огромно. Это позволяет включить в цепь коллектора большое нагрузочное сопротивление R . При подаче на эмиттерный p - n -переход незначительного напряжения $U_{вх}$ ток коллектора сильно изменяется и на нагрузочном сопротивлении возникает большое напряжение. Поэтому такое устройство будет работать как усилитель напряжения (мощности).

Рекомендуемая литература

1. Савельев, И.В. Курс общей физики. В 3 т. Т. 3. Квантовая оптика. Атомная физика. Физика твердого тела. Физика атомного ядра и элементарных частиц : учеб. пособие / И.В. Савельев. – СПб.: Лань, 2018. – 320 с.
2. Савельев, И.В. Сборник вопросов и задач по общей физике : учеб. пособие / И.В. Савельев. – СПб.: Лань, 2018. – 292 с.
3. Иродов, И.Е. Задачи по общей физике : учеб. пособие / И.Е. Иродов. – СПб.: Лань, 2018. – 420 с.

Учебное издание

Бурачевский Юрий Александрович,
Климов Александр Сергеевич,
Медовник Александр Владимирович,
Юшков Юрий Георгиевич

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Учебно-методическое пособие

Подписано в печать 06.05.19. Формат 60x84/16.

Усл. печ. л. 8,84. Заказ № 139. Тираж 200 экз.

Томский государственный университет
систем управления и радиоэлектроники.

634050, г. Томск, пр. Ленина, 40.

Тел. (3822) 533018.