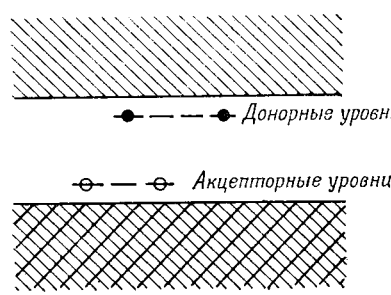
Вопрос о том, может ли дырка двигаться как свободная частица в ионном кристалле, вызывает сомнение. Незначительное перекрытие волновых функций валентных электронов соседних ионов приводит к тому, что валентная зона оказывается очень узкой (см. § 4 гл. 3) и соответствующая эффективная масса велика. По-видимому, это создает необходимые условия для *самозахвата* дырки. Например, в кристалле KCl он осуществляется путем локализации дырок в области между двумя ионами Cl^-, которые подтягиваются друг к другу с образованием устойчивого *V-центра*; дырка может высвободиться из него лишь благодаря термическому возбуждению. Это образование, называемое *полароном малого радиуса* (см. § 3 гл. 8), столь чувствительно к дискретной природе решетки, что оно может передвигаться лишь посредством «прыжков» из ячейки в ячейку. По этой причине представление о «валентной зоне» в ионном кристалле имеет мало смысла (ср. § 2 гл. 4).

§ 7. Экситоны

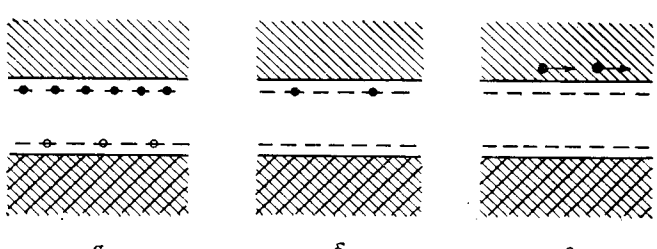
Существование двух типов носителей заряда противоположного знака, но в остальных отношениях обладающих близкими свойствами, лежит в основе прикладной физики полупроводников. В § 6 гл. 4 уже было показано, как можно путем легирования акцепторной примесью увеличивать число дырок до любого желаемого уровня, приготовляя тем самым образец *p*-типа.

В § 4 настоящей главы мы видели, что в случае донорных примесей притяжение избыточных электронов приводит к образованию примесных уровней непосредственно под дном зоны проводимости (фиг. 108). Те же соображения справедливы и для акцепторных примесей, заряженных отрицательно (ибо они должны захватить четвертый валентный электрон для сохранения структуры связей в решетке) и, следовательно, притягивающих дырки. В результате образуются связанные состояния для дырок, расположенные немного ниже нулевого уровня их кинетической энергии, т. е. немного выше потолка валентной зоны. «Энергию ионизации» такого *акцепторного уровня* можно приближенно вычислить по формуле типа (6.33), хотя и здесь предположение о том, что $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ есть простая квадратичная функция, подобная (с обратным знаком) функции (6.31), может оказаться слишком наивным.



Фиг. 108. Примесные уровни в полупроводнике.

В *компенсированном образце*, в котором в заметном количестве присутствуют и донорные и акцепторные примеси, некоторые электроны могут «свалиться» с донорных уровней и аннигилировать с дырками на акцепторах (фиг. 109). В соответствии с формулой (4.42) результирующее число носителей заряда (и их знак) определяется разностью $N_d - N_a$. Однако стоит заметить, что «пустые» атомы примеси не являются электрически нейтральными объектами; доноры будут заряжены положительно, а акцепторы — отрицательно, так что они будут притягивать или отталкивать остающиеся носители заряда.



Фиг. 109. *а* — донорные и акцепторные уровни, занятые электронами и дырками; *б* — электроны и дырки рекомбинируют; *в* — избыточные электроны, термически возбужденные в зону проводимости.

Рассмотрим теперь собственный полупроводник или образец, столь тщательно скомпенсированный, что числа электронов и дырок определяются формулой (4.39) и почти одинаковы. Эти частицы заряжены противоположным образом и поэтому притягиваются друг к другу. Можно построить водородоподобные волновые функции, соответствующие вращению электрона и дырки вокруг их общего центра массы; понижение энергии пары окажется величиной того же вида, что и (6.33), с тем исключением, что массу m^* нужно заменить приведенной эффективной массой.

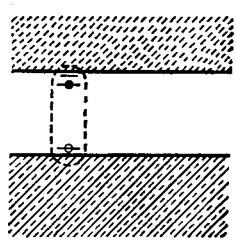
Это означает, что несколько ниже дна зоны проводимости существует энергетический уровень электрона, связанного с дыркой на уровне, находящемся непосредственно над потолком валентной зоны. Собственно, имеется даже целая серия таких уровней, соответствующих различным квантовым числам атома водорода, и, более того, целая зона *экситонных состояний*, соответствующая добавлению кинетической энергии общего центра массы электронно-дырочной пары (фиг. 110, 111, *а*).

Образование экситона можно представить себе и иным образом, рассматривая возбужденные атомы. Пусть один из электронов атома или иона приведен в возбужденное состояние, описывае-

мое, скажем, функцией $\phi_e(\mathbf{r})$. Построим тогда функцию Блоха вида

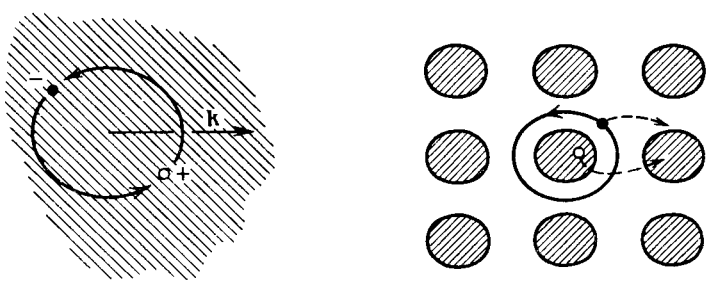
$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_l e^{i\mathbf{k}\cdot l}\phi_e(\mathbf{r}-l), \tag{6.49}$$

чтобы обеспечить возможность распространения возбуждения по кристаллу (см. фиг. 111, *б*). На первый взгляд здесь больше не содержится ничего, кроме состояния в зоне проводимости. Однако приближение сильной связи (§ 4 гл. 3), на котором мы должны были бы основываться, является одноэлектронным — взаимодействие между электронами в нем не принимается во внимание. Волновая функция, описывающая экситон, сложнее, чем (6.49); движущийся электрон несет с собой локальную поляризацию других электронов валентной зоны, иными словами, он несет с собой и собственную дырку. Требуется еще небольшое количество энергии, чтобы разделить эту электронно-дырочную пару на два независимых носителя заряда.



Фиг. 110. Экситонные состояния.

По существу эти два способа описания экситона эквивалентны. Однако практически в разных случаях оказывается полезным тот или иной из них. В полупроводнике с легкими носителями



Фиг. 111. *а* — экситон Ваннье — Мотта; *б* — экситон Френкеля.

заряда и высоким значением диэлектрической проницаемости более удачным приближением служит *экситон Ваннье — Мотта*, которому отвечают водородоподобные состояния большого радиуса. В случае молекулярного кристалла (типа твердого аргона или антрацена) правильнее исходить из модели *экситона Френкеля*, у которого волновая функция почти целиком концентрируется в одной элементарной ячейке. В ионном кристалле, например в NaCl, экситон характеризуется радиусом промежуточной вели-

чины, и его поведение удается вполне удовлетворительно описать, считая просто, что электрон с иона Cl^- переходит на соседний узел с Na^+.

Экситонные линии можно обнаружить в оптических спектрах полупроводников и изоляторов (см. § 5 гл. 8). Однако, будучи электрически нейтральным, это возбуждение не дает непосредственного вклада в электропроводность. Хотя экситон представляет собой подвижный объект, способный в принципе переносить энергию в кристалле, обнаружить этот эффект экспериментально не так-то легко [1]).

§ 8. Пробой Зинера. Туннелирование

Теория эквивалентного гамильтониана, развитая в § 4 настоящей главы, основывается на предположении о том, что можно пренебречь междузонными переходами. Это справедливо только при не слишком сильном электрическом поле; мы должны иметь возможность опустить матричные элементы типа

$$\mathcal{U}_{nn'}(l, l) = \int a^*_{n'}(\mathbf{r} - l)\, \mathcal{U}(\mathbf{r})\, a_n(\mathbf{r} - l)\, d\mathbf{r} \qquad (6.50)$$

по соображениям ортогональности функций Ваннье в различных зонах.

Если потенциал $\mathcal{U}(\mathbf{r})$ быстро меняется в пространстве, то гарантировать обращение в нуль матричного элемента (6.50) невозможно. С чисто математической точки зрения очевидно, что вероятность междузонного перехода будет зависеть от величины $\nabla\mathcal{U}$.

Мы могли бы в принципе вычислить эту вероятность по методу § 4 настоящей главы. Легче, однако, рассмотреть это явление более «физическим» способом. Посмотрим сначала, что происходит с электроном под действием слабого электрического поля. Если электрон свободен, он непрерывно ускоряется полем, скорость его беспредельно увеличивается, и он летит до тех пор, пока не рассеется или пока не выйдет из образца.

Но предположим, что электрон находится в одной отдельно взятой простой зоне. Мы можем рассматривать одномерную модель с электрическим полем, направленным вдоль оси x. Изображающая точка в $\mathbf{k}$-пространстве непрерывно движется от O к A (фиг. 112). Последняя эквивалентна точке A', так что мы могли бы представить себе, что тут произошел внезапный скачок назад. Или, если использовать схему повторяющихся зон § 3 гл. 3, этот процесс можно рассматривать как движение вверх и вниз по периодической кривой $OABC$ и т. д.

---

[1]) По-видимому, в молекулярных кристаллах экситонный механизм миграции энергии установлен довольно надежно.— *Прим. ред.*