

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

К ТРИДЦАТИЛЕТИЮ СОВЕТСКОЙ ФИЗИКИ

СОВЕТСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ЭЛЕКТРОННЫМ ПОЛУПРОВОДНИКАМ

Б. И. Давыдов

Сегодняшняя физика является техникой завтрашнего дня. Это утверждение относится почти ко всем отделам физики. Исследование электронных полупроводников является, однако, одним из тех отделов физики, которые, не утратив чисто научного интереса, находят важные технические применения уже в настоящее время. Если лет десять назад основной интерес исследователей, работающих в области полупроводников, был направлен на выяснение общенаучных вопросов, то уже в настоящее время технические применения, как, например, фотоэлементы и выпрямители, приобрели важное практическое значение, и исследование связанных с ними явлений выдвинулось на первый план. Этим, в значительной мере, объясняется то внимание, которое уделяется полупроводникам у нас, в Советском Союзе.

Следуя историческому ходу исследования, мы начнём с чисто научных советских работ из области электронных полупроводников.

Современное развитие физики полупроводников тесно связано с появлением квантовой механики и относится, таким образом, к нашему послереволюционному периоду. Действительно, все наши представления о движении электронов в твёрдых телах и, в частности, в неметаллических твёрдых телах основаны на квантовой механике.

При изучении электропроводности диэлектриков экспериментаторам, конечно, уже много раньше приходилось сталкиваться с электронной проводимостью. Прежние работы основоположника советской школы физики полупроводников акад. А. Ф. Иоффе, выполненные отчасти совместно с В. К. Рентгеном в Мюнхене, отчасти в Петроградском политехническом институте в период с 1904 по 1922 г., были посвящены прежде всего ионной проводимости. Однако уже тогда авторы пришли к заключению, что фотопроводимость рентгенизированной или естественно окрашенной каменной соли обязана освобождающимся электронам. Заключение это получило полное

подтверждение в опубликованной вскоре после Октябрьской революции работе П. И. Лукирского, наблюдавшего при этом эффект Холла.

С установлением общих законов квантовой механики электронная теория твёрдых тел стала широко развиваться (1928 — 1931 гг.). Представления, сложившиеся в электронной теории металлов, были перенесены на электронные полупроводники. Тем самым было создано общетеоретическое основание физики полупроводников. Необходимо, впрочем, иметь в виду, что, с одной стороны, специальные предположения блоховской теории металлов вовсе не обязательны для обоснования теории полупроводников, так как всё, что здесь требуется, можно получить из более общих соображений. С другой же стороны, представления теории металлов являются слишком узкими для интерпретации поведения электронов в неметаллических телах.

Для полупроводников характерна их чувствительность к химическим примесям, к отклонениям от стехиометрического соотношения и т. п. Даже самые незначительные примеси, порядка тысячных долей процента и ниже, могут существенно изменять все их электрические свойства. Это в равной мере относится как к кристаллам с ионной проводимостью, исследованным в упомянутых работах акад. А. Ф. Иоффе, так и к электронным полупроводникам.

Работа В. П. Жузе и Б. В. Курчатова (1935 г.), выполненная в ЛФТИ и относящаяся уже к современному периоду, ясно показала, что в закиси меди при низких температурах главное значение имеет электропроводность, связанная с наличием примесей. Повидимому, роль таких примесей здесь играет избыток кислорода или, вернее, недостаток меди. При высоких температурах основное значение приобретает собственная электропроводность решётки закиси меди. Этот переход проявляется в изломе кривой для логарифма электропроводности в зависимости от $1/T$. Из исследований по влиянию примесей на электропроводность при различных температурах следует упомянуть также работу А. Н. Арсеньевой и Б. В. Курчатова, изучавших MoO_3 , VO_3 и другие вещества.

Из советских общетеоретических работ по электронным полупроводникам мы должны отметить прежде всего небольшую, но важную заметку Л. Д. Ландау о прилипании свободных электронов в идеальной кристаллической решётке.

В большой работе Я. И. Френкеля (1936 г.) основательно критикуется механический перенос теоретических представлений электронной теории Блоха-Пайерльса на неметаллические кристаллы. В теории полупроводников приближение, считающее, что все валентные электроны движутся по всему кристаллу независимо друг от друга, едва ли является разумным. Это предположение к тому же приводит к совершенно искажённому спектру стационарных состояний электронов в неметаллическом кристалле, поскольку исключается возможность возбуждённых состояний, не обладающих электрическим током. Состояния эти соответствуют возбуждению атомов газа, в то

время как блоховские возбуждённые состояния, обладающие током, соответствуют их ионизации. Благодаря периодичности кристаллической решётки возбуждение может по ней распространяться в виде плоских волн—экситонов.

Современные представления об электронных полупроводниках далеко ещё не могут считаться законченными. Как теоретическое, так и, в особенности, экспериментальное их изучение в различных условиях может выяснять много неясных вопросов, имеющихся сейчас в наших воззрениях на строение твёрдых тел.

В наиболее чистом виде основную характеристику полупроводника—число свободных электронов—даёт эффект Холла, если только картина не запутывается наличием свободных зарядов двух знаков: свободных электронов и положительных дырок. Электропроводность даёт, как известно, более сложную величину, зависящую также и от подвижности электронов. Из других эффектов наибольшее теоретическое значение в полупроводниках имеет термоэлектродвижущая сила. Она при том же имеет и практическое значение.

Тщательные измерения эффекта Холла в закиси меди при различных температурах как в темноте, так и при освещении производили И. К. Кикоин и М. Н. Носков (ЛФТИ, 1932 г.). Благодаря различным примесям все свойства полупроводников сильно меняются от образца к образцу. Чтобы получить возможно полную картину, все измерения необходимо производить на одном и том же образце. Такое комплексное изучение различных эффектов в полупроводниках было предпринято в ЛФТИ В. А. Давиденко (1939 г.).

Из исследований по термоэлектрическим явлениям необходимо упомянуть опыты Б. М. Гохберга, М. С. Соминского и Ю. П. Масляковца, поставленные в ЛФТИ с 1935 по 1940 г. При этом выявилась сложная картина, заставляющая в ряде случаев предполагать наличие смешанной проводимости (нормальные электроны и положительные «дырки»).

Если в начале 30-х годов внимание экспериментаторов привлекали, по преимуществу, те гальваномагнитные и термоэлектрические явления в полупроводниках, которые раньше уже были изучены в металлах, то позже главный интерес перемещается на эффекты, характерные именно для полупроводников—эффекты, наиболее важные в техническом отношении.

К таким вопросам относится поведение полупроводников в сильных электрических полях. В металле сильное электрическое поле вообще неосуществимо, так как проводник при этом просто расплавится. Вследствие этого во всей области доступных полей в металлах сохраняет силу закон Ома. В полупроводниках область применения закона Ома очень ограничена и при более сильных полях, далёких, впрочем, от пробивного поля, наблюдается характерный рост электропроводности. Он обычно описывается как экспоненциальное возрастание электропроводности с полем—так называемый закон Пуля.

Сильным полям были посвящены тщательные исследования акад. А. Ф. Иоффе и А. В. Иоффе, относящиеся к 1937—1938 гг. Экспериментально здесь важно было устранить нагревание образца при пропускании тока, которое благодаря положительному температурному коэффициенту электропроводности может имитировать рост её с полем. Это заставляет производить измерения в возможно более короткие промежутки времени. Опыты акад. А. Ф. Иоффе и А. В. Иоффе, исследовавших целый ряд веществ, показали, что рост электропроводности является реальностью: при полях порядка 10^3 — 10^4 В/см электропроводность начинает расти. Впрочем, рост этот не укладывается в простую экспоненциальную зависимость, и закон Пуля должен рассматриваться, скорее, как качественное приближение.

Теоретически вопрос о подвижности электронов в сильных полях был поставлен в работе Л. Д. Ландау и А. Компанейца (ЛФТИ, 1934 г.) и Б. И. Давыдовым (1935—1937 гг.), которые получили для полупроводника с атомной решёткой уменьшение подвижности с ростом поля. Эффект этот экспериментально, повидимому, не наблюдается; впрочем, достаточно точные данные отсутствуют. Для полупроводников с ионной решёткой (а таких большинство) соответствующие расчёты были выполнены Б. И. Давыдовым и И. М. Шмушкевичем (ЛФТИ, 1940 г.), получившим здесь уже рост подвижности с усилением электрического поля.

На опыте главную роль играет, однако, не изменение подвижности свободных электронов с полем, а рост их числа. Рост этот связан, повидимому, с лавинообразной ударной ионизацией электронов, разгоняющихся в сильном электрическом поле. Вслед за примерными расчётами, имевшимися в упомянутых работах по сильным полям, Б. И. Давыдов показал уже в 1942 г., что учёт ступенчатой ударной ионизации приводит не только к объяснению резкого возрастания числа свободных электронов, но и к последовательной теории пробоя. При этом пробой проявляется как наступающее при некотором критическом поле скачкообразное изменение силы тока, в полном согласии с наблюдаемыми фактами.

Кроме нагревания, кажущиеся отклонения от закона Ома в сильных электрических полях могут также появляться в результате образования приэлектродных скачков потенциала, связанных с накоплением объёмных зарядов. При низких температурах на такие скачки натолкнулись Д. Н. Наследов и Л. М. Неменов (ЛФТИ, 1935 г.). Позже их более подробно исследовали В. И. Ляшенко и Г. А. Федорус в Физическом институте АН УССР (1937—1940 гг.).

Л. И. Русинов (ЛФТИ, 1934 г.), измеряя электропроводность карборунда по токам Фуко, показал, что низкая электропроводность здесь связана с наличием переходных сопротивлений между зёрнами. Истинная электропроводность материала значительно выше, порядка 1 см⁻¹. Как показывает теория выпрямления, к которой мы сейчас перейдём, подобные переходные сопротивления вообще характерны

для полупроводников, особенно при низких температурах, и связаны с контактными потенциалами.

Твёрдые (кристаллические) выпрямители являются одним из наиболее важных технических применений полупроводников. Поэтому естественно, что у нас, в Советском Союзе, уделялось значительное внимание как исследованию физических процессов, которым обязано выпрямление, так и разработке и усовершенствованию технических выпрямителей.

Хотя уже в 1935 г. В. П. Жузе в ЛФТИ изготовил и исследовал искусственные выпрямители, запирающие слои которых специально были изготовлены из различных изолирующих веществ, даже самый механизм выпрямления долгое время оставался неясным. Относящиеся к 1931—1932 гг. теоретические работы, приписывавшие выпрямление квантовому туннельному эффекту (Я. И. Френкель, А. Ф. Иоффе и др.), при ближайшем сравнении с опытом оказались несостоятельными. Они давали даже неправильный знак выпрямления. На основании экспериментального материала А. Ф. Иоффе пришёл к заключению о связи выпрямления с различием механизма тока в соприкасающихся слоях полупроводников.

Подобные соображения привели к появлению диффузионной теории выпрямления, разработанной у нас Б. И. Давыдовым (ЛФТИ) и Д. И. Блохинцевым (ФИАН), а также С. И. Пекарем (Киев). При этом было показано, что благодаря асимметричному накоплению объёмных зарядов у поверхностей раздела выпрямление может иметь место, с одной стороны, на границе между двумя полупроводниками с электропроводностью разного типа (нормальные электроны и положительны дырки). В случае лучше всего исследованного меднозакисного выпрямителя возможно, что прилегающий к электроду слой обладает нормальной электронной проводимостью, тогда как в основном слое закиси электропроводность, как известно, дырочная.

С другой стороны, выпрямление должно наблюдаться и в полупроводниках с электропроводностью одного какого-либо типа, если в них имеется достаточно резкая граница между слоями с различной электропроводностью. Такого рода выпрямление тесно связано с контактной разностью потенциалов между полупроводником и металлическим электродом, так как, при соответствующем её знаке, слой с малой электропроводностью появляется в полупроводнике автоматически.

Основные представления теории выпрямления были, таким образом, разработаны. Соответствующие работы иностранных авторов (Н. Ф. Мотт, В. Шоттки) появились приблизительно одновременно и независимо.

А. Ф. Иоффе и А. В. Иоффе исследовали на целом ряде полупроводников связь выпрямления с контактной разностью потенциалов между металлическим электродом и полупроводником, а также и между различными парами полупроводников. Они получили при этом

качественное согласие с теорией. Исследованные полупроводники оказалось возможным расположить в виде ряда, каждые два члена которого дают при контакте выпрямление, знак которого соответствует их положению в ряду. Точно так же выпрямление у металлического электрода получается у нормальных электронных полупроводников при контакте с более электроотрицательным электродом, у дырочных — с более электроположительным. Во всех этих случаях выпрямление получается, однако, при значительно больших разностях потенциалов, чем этого требует существующая теория. Условия у контакта несомненно сложнее, чем простейшие теоретические представления.

Предположение Б. И. Давыдова о нормальной электропроводности запирающего слоя в меднозакисных выпрямителях нашло экспериментальное подтверждение в изящной работе В. Е. Лашкарева (Киев, 1940 г.), промерившего при помощи термозонда термоэлектродвижущую силу в запирающем слое фотоэлемента и показавшего, что она обратного знака.

Далее, П. В. Шаревскому (ЛФТИ) удалось и непосредственно получить закись меди с нормальной электронной проводимостью.

Одновременно с теоретическими работами шла и близкая к технике экспериментальная работа по исследованию и улучшению существующих выпрямителей и по разработке новых. Новые сульфидные выпрямители, дающие большую силу тока, были разработаны и исследованы в ЛФТИ Б. В. Курчатовым при участии Ю. А. Дунаева (1937—1940 гг.). Здесь авторы натолкнулись на значительную инерционность, технически неприятную. Эта инерционность качественно, впрочем, не отличается от инерционности, наблюдаемой в других полупроводниках, особенно при низких температурах, и не свидетельствует о ионной проводимости.

Обычные меднозакисные и селеновые выпрямители были также подвергнуты тщательному изучению, частью в научных институтах (П. В. Шаревский, А. З. Левинсон — ЛФТИ), частью в заводских лабораториях (В. Т. Ренне, Т. И. Молдавер и др.).

Мы переходим к исследованиям по внутреннему фотоэффекту в полупроводниках. Фотопроводимость в различных веществах и при разных, особенно при низких, температурах была исследована рядом авторов. А. Ф. Иоффе и А. В. Иоффе объяснили (1931 г.) наблюдающееся распределение чувствительности по спектру зависимостью коэффициентов поглощения и отражения от частоты падающего света: если свет не поглощается вообще, то, естественно, отсутствует и внутренний фотоэффект; но если он поглощается и отражается слишком сильно, то фотопроводимость также отсутствует, так как свет в глубь образца не проникает.

Фотоэлектродвижущая сила, возникающая в неравномерно освещенных кристаллах, например, закиси меди — так называемый эффект Дембера — была также подробно исследована А. Ф. Иоффе и

А. В. Иоффе. При этом обнаружилась довольно сложная картина, связанная, повидимому, с наличием свободных зарядов двух знаков. Теоретическому объяснению этого явления были посвящены работы Я. И. Френкеля, Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица и др.

И. К. Кикоин и М. М. Носков (ЛФТИ, позже УФТИ в Свердловске), изучая эффект Холла на фотоэлектронах, натолкнулись в 1934 г. на совершенно новое фотогальваномагнитное явление: значительная электродвижущая сила порядка $1V$ появляется в освещённом кристалле закиси меди, помещённом в поперечном магнитном поле, уже при отсутствии тока. Эта электродвижущая сила перпендикулярна как к направлению падающего света, так и к направлению магнитного поля. По существу мы имеем здесь эффект Холла на квазинейтральном потоке фотоэлектронов и положительных дырок, диффундирующих из освещённых частей образца в неосвещённые.

Ряд экспериментальных работ был, в качестве естественного продолжения старых работ А. Ф. Иоффе, посвящён фотопроводимости окрашенных щёлочно-галогидных кристаллов. Этими вопросами занимались П. С. Тартаковский, предложивший новую схему уровней электронов в кристалле, Арцыбашев и др. А. Н. Арсеньева показала, что количество фотоэлектронов при этом пропорционально поглощённой световой энергии. Теоретически движением электронов в окрашенных кристаллах занимался Я. И. Френкель.

Большое техническое значение имеет так называемый вентильный фотоэффект в фотоэлементах с запирающим слоем. Исследованию этих фотоэлементов было поэтому посвящено значительное количество работ. Ещё в 1931 г. Ю. П. Маслаковец (ЛФТИ) предложил эквивалентную электрическую схему такого фотоэлемента. Позже, на основе современных теоретических представлений, он дал схему действия вентильных фотоэлементов, которая качественно объясняет наблюдаемую картину.

В то время как в наиболее распространённых меднозакисных и селеновых фотоэлементах передний электрод заряжается (в переднестеночных фотоэлементах) отрицательно, в разработанных Б. Т. Коломийцем (ЛФТИ, 1938 г.) серно-таллиевых фотоэлементах передний электрод заряжается положительно. Это указывает на то, что главную роль здесь играют не обычные свободные электроны, а положительные дырки. Вообще, работы группы полупроводников ЛФТИ показали, что во многих полупроводниках, изменяя концентрацию различных примесей, можно, по желанию, получать как нормальную электронную, так и дырочную проводимость. Фотоэлементы Б. Т. Коломийца обладают высокой чувствительностью и выгодным спектральным её распределением. Они уже получили техническое применение, например, в звуковом кино.

Приблизительно одновременно Д. С. Гейхман в Киеве получила хорошие результаты с сернисто-серебряными фотоэлементами. Эти фотоэлементы, также обладающие положительным фотоэффектом

приближаясь по чувствительности к фотоэлементам Б. Т. Коломийца, обладают большей устойчивостью.

Интересные экспериментальные исследования о влиянии примесей на вентильный фотоэффект в закиси меди, связанные с современными теоретическими представлениями, выполнил В. Е. Лашкарев в Киеве (1940 г.).

В заключение нужно ещё упомянуть работы О. В. Лосева по свечению кристаллического карборунда и по «обратимому» вентильному фотоэффекту в нём (1931—1940 гг.).

В послевоенные годы в Физико-техническом институте получены принципиально важные результаты при изучении полупроводников малого удельного сопротивления, свойства которых представляют собой сочетание полупроводниковых и металлических явлений. Многие сплавы металлов оказались полупроводниками. Обнаружено, что характерные свойства полупроводников и, в частности, дырочный механизм проводимости сохраняются и в расплавленном состоянии, где нет кристаллической решётки.

В нашем обзоре мы не затрагивали работ по оптическим свойствам полупроводников, по фосфоресценции и т. п. Эти работы вошли в другую обзорную статью *).

Вся работа по электронным полупроводникам, проводившаяся в Советском Союзе, подытоживалась на конференциях, созывавшихся Академией наук СССР. Первая такая конференция состоялась при участии ряда представителей иностранной физики в Ленинграде, в 1931 г. Последние — в 1938 г. в Киеве и в 1940 г. в Ленинграде. Материалы последних конференций опубликованы в ИМЕН.

Как видно из нашего беглого обзора, исследования по электронным полупроводникам вначале сосредоточивались по преимуществу в Ленинградском физико-техническом институте. Работа эта велась там под непосредственным руководством и при деятельном участии акад. А. Ф. Иоффе. Однако в последние годы интересные работы по полупроводникам выполняются и в других физических институтах. Особенно привлекают внимание работы Физического института Академии наук УССР в Киеве.

*) Т. П. Кравец, Тридцать лет советской оптики, УФН, т. XXXIII, вып. 1, стр. 23.