

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ НЕМЕТАЛЛОВ*)****Г. Буш****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Ионная и электронная проводимость в твёрдых телах	258
2. Типы полупроводников	259
2.1. Собственные полупроводники	259
2.2. Электронные и дырочные полупроводники	263
2.3. Случай вырождения	266
2.4. Об энергии активации. Природа примесных уровней	268
3. Электропроводность и гальваномагнитные явления	276
3.1. Теоретические положения	276
3.2. Экспериментальная часть	282
3.3. Сводка экспериментальных данных	285
4. Термоэлектродвижущая сила в полупроводниках	312
4.1. Формула для дифференциальной термоэдс	312
4.2. Экспериментальные данные	314
5. Заключение	317

**1. ИОННАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ
В ТВЁРДЫХ ТЕЛАХ**

Электрическая проводимость твёрдого тела обуславливается переносом ионов или электронов под действием электрического поля.

В то время как ионная проводимость наблюдается по существу только в гетерополярных кристаллах и стёклах, электронная проводимость принципиально может быть в каждом твёрдом теле независимо от характера связи.

В свою очередь электронные проводники подразделяются на две различные группы: металлы и полупроводники.

Металлы характеризуются высокой электропроводностью, которая лежит приблизительно в пределах $5,9 \cdot 10^3$ — $6,7 \cdot 10^6$ $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Электропроводность металлов растёт с понижением температуры, причём у ряда металлов и их соединений вблизи абсолютного нуля температуры наступает сверхпроводимость **)—

*) G. Busch, Zeitschr. angew. Math. und Physik, 1, 3, 1950 и 2, 81, 1950. Перевод с немецкого П. П. Конорова под редакцией акад. А. Ф. Иоффе.

**) См., например, 5.

состояние, при котором электропроводность становится порядка $10^{80} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Согласно современным представлениям наступление сверхпроводимости однозначно характеризует металлическое состояние. Что же касается большой величины проводимости и её отрицательного температурного коэффициента, то они ещё не являются достаточными признаками металлического состояния.

Различные элементы, такие как Si, Ge, Te, ранее рассматривались как металлы; с современной же точки зрения на электропроводность они должны рассматриваться как полупроводники.

Полупроводниками в современном смысле слова называются электронные проводники, электропроводность которых становится исчезающе малой вблизи абсолютного нуля. С повышением температуры электропроводность полупроводников возрастает. Однако могут быть температурные области, где их температурный коэффициент отрицателен. Вообще говоря, можно полагать, что для каждого полупроводника существует определённая критическая температура, выше которой температурный коэффициент проводимости становится отрицательным, как у металлов.

Положительный температурный коэффициент электропроводности не является однозначным признаком полупроводника, так как электропроводность твёрдых тел с ионной проводимостью в большинстве случаев имеет ту же температурную зависимость. Кроме того, часто наблюдается одновременно ионная и электронная проводимости.

Чёткое разделение полупроводников и веществ с ионной проводимостью гораздо труднее, чем принято считать, и требует по крайней мере точного измерения чисел переноса. Известный случай с $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ даёт ясное представление о трудностях подобного анализа механизма электропроводности *).

Предлагаемый обзор касается электропроводности, гальваномагнитных и термоэлектрических явлений в полупроводниках. Вещества с ионной проводимостью и металлы в этом обзоре не рассматриваются. Также не рассматриваются явления выпрямления, характерные для границы металла с полупроводником и вопросы фотопроводимости и фотоэдс.

2. ТИПЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

2.1. СОБСТВЕННЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Кристаллизующееся в регулярной решётке вещество содержит в некотором объёме R большое число N одинаковых атомов или ионов. На основании электронной теории твёрдого тела^{1,2,7,8,9} известно, что энергетический спектр совокупности всех находящихся в объёме R электронов представляет собой прерывный ряд дис-

*) См., например,³.

кретных энергетических уровней (см. рис. 1). «Разрешённые» энергетические зоны, ограниченные значениями энергий $E_0 \div E_1$, $E_2 \div E_3$, $E_4 \div E_5$ (на рис. 1 заштриховано горизонтальными линиями) чередуются с запрещёнными энергетическими зонами $E_1 \div E_2$, $E_3 \div E_4$... Каждая энергетическая зона содержит N возможных уровней, на каждом из которых может разместиться не более двух электронов при условии, что их спины имеют противоположные направления. Следовательно, каждая энергетическая зона может содержать не более $2N$ электронов. У элементов с чётным числом электронов энергетические зоны целиком заполнены. На-

оборот, неполное заполнение зон характерно для элементов с нечётным числом электронов.

Металлическое состояние характеризуется тем, что электроны полностью заполняют самую верхнюю разрешённую зону (щелочные металлы) или же заполненная зона перекрывается с соседней незаполненной зоной (щелочно-земельные металлы). Напротив, для неметаллического состояния типичным является полное заполнение разрешённой зоны $2N$ электронами при температуре абсолютного нуля.

В практически достижимых электрических полях электроны, находящиеся в полностью заполненной зоне, не могут приобрести добавочного импульса и, следовательно, не могут участвовать в создании

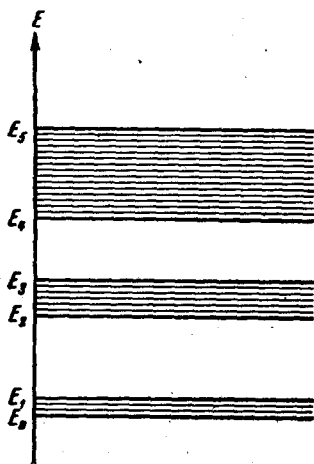


Рис. 1. Энергетические зоны в кристаллической решётке.

электрического тока. Следовательно, вблизи абсолютного нуля неметаллы являются изоляторами. Однако для конечных температур дело обстоит иначе. С ростом температуры растёт вероятность того, что электроны с верхних уровней заполненной зоны будут попадать на уровни соседней вышележащей свободной зоны. Эти освобождённые тепловым движением электроны могут более или менее свободно перемещаться по решётке и под действием внешнего электрического поля создавать электрический ток. Число n_E электронов, попавших в зону проводимости, будет в точности равно числу n_L оставшихся пустых мест или «дырок» в заполненной зоне, которые под действием поля создадут «дырочный» ток. В то время как электроны, имея отрицательный заряд, будут ускоряться против поля, «дырки», которые можно рассматривать как положительные заряды, будут двигаться в направлении поля. Таким образом, движение зарядов возможно в обеих зонах.

Непроводящий при абсолютном нуле кристалл становится проводящим при более высоких температурах.

Число N_E электронов в зоне проводимости может быть рассчитано следующим образом¹²⁹: число энергетических состояний (собственных значений) в интервале энергии dE , т. е. так называемая плотность состояний $D(E)$ вблизи нижнего края E_2 зоны проводимости равна

$$D_2(E) dE = \frac{R}{4\pi^2} \left(\frac{2m_2^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E - E_2)^{\frac{1}{2}} dE, \quad (1)$$

где R — объём некоторой области кристалла, m_2^* — эффективная масса электрона в зоне проводимости, $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,01 \cdot 10^{-27}$ эрг. сек (постоянная Планка).

Для верхнего края заполненной зоны

$$D_1(E) dE = \frac{R}{4\pi^2} \left(\frac{2m_1^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E_1 - E)^{\frac{1}{2}} dE, \quad (2)$$

где m_1^* — эффективная масса электрона в заполненной зоне.

Эффективные массы электронов m_1^* и m_2^* вообще не тождественны с массой покоящегося электрона m_0 . Они вводятся в рассмотрение для того, чтобы отразить тот факт, что электрон внутри кристаллической решётки движется не в поле с постоянным потенциалом, а в поле, потенциал которого имеет пространственную периодичность с периодом кристаллической решётки.

Для числа электронов $N(E)$ с энергиями, лежащими в интервале $E, E + dE$, имеем:

$$N(E) dE = 2D(E) W(E) dE, \quad (3)$$

где $W(E)$ — функция распределения Ферми-Дирака, равная

$$W(E) = \frac{1}{e^{\frac{E - \zeta}{kT}} + 1}, \quad (4)$$

где ζ — энергетический параметр, равный при $T = 0$ граничной энергии распределения Ферми-Дирака, k — постоянная Больцмана и T — абсолютная температура.

В стационарном случае общее число электронов в зоне проводимости должно быть равно числу «дырок» в заполненной зоне. Исходя из этого и учитывая (3), имеем:

$$N_E = N_L = 2 \int D_2(E) W(E) dE = 2 \int D_1(E) [1 - W(E)] dE. \quad (5)$$

зона проводимости
заполненная зона

Принимая во внимание выражения (1), (2) и (4) и подставляя пределы интегрирования, получаем:

$$m_2^* \frac{3}{2} \int_{E_1}^{\infty} \frac{(E - E_2)^{\frac{1}{2}} dE}{e^{\frac{(E - \zeta)}{kT}} + 1} = m_1^* \frac{3}{2} \int_{-\infty}^{E_1} \frac{(E_1 - E)^{\frac{1}{2}} dE}{e^{-\frac{(E - \zeta)}{kT}} + 1}. \quad (6)$$

Граничная энергия Ферми ζ лежит между границами зон E_1 и E_2 (см. рис. 2). В левой части равенства (6) интегрирование

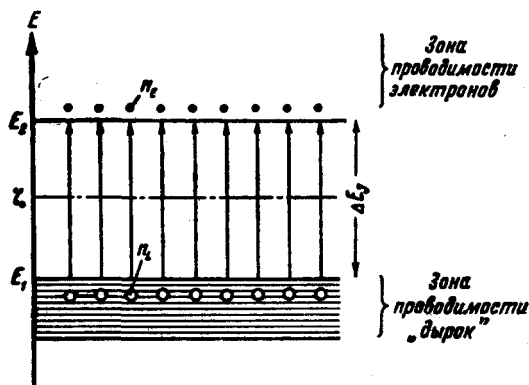


Рис. 2. Энергетическая схема собственного полупроводника.

ведётся по энергиям $E \gg E_2 > \zeta$. Для интеграла в правой части равенства $E \leq E_1 < \zeta$.

Если ширина запрещённого промежутка

$$\Delta E_1 = E_2 - E_1 \quad (7)$$

не очень мала, то при достаточно низких температурах единица в знаменателе много меньше экспоненты, и ею можно пренебречь. Это означает, что энергетические уровни зоны проводимости оказываются заполненными лишь частично. Концентрация электронов в зоне проводимости, как и «дырок» в заполненной зоне, также очень мала. Вследствие этого электронный газ оказывается невырожденным и может быть довольно точно описан статистикой Максвелла-Больцмана. Проблема вырождения будет рассмотрена в следующем параграфе.

В случае отсутствия вырождения равенство (6) упрощается и принимает вид:

$$m_2^* \frac{3}{2} \int_{E_1}^{\infty} (E - E_2)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E - \zeta}{kT}} dE = m_1^* \frac{3}{2} \int_{-\infty}^{E_1} (E_1 - E)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{E - \zeta}{kT}} dE,$$

что приводит к следующему выражению для граничной энергии ζ :

$$\zeta = \frac{E_1 + E_2}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left(\frac{m_1^*}{m_2^*} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (8)$$

Исходя из формул (1), (4), (5) и (7) и подставляя найденное выражение для ζ в формулы (5) и (7) при $n = \frac{N}{R}$, получим выражение для концентрации электронов в зоне проводимости и «дырок» в заполненной зоне:

$$n_E = n_L = \frac{1}{4} \left(\frac{2 m_2^* kT}{\pi \hbar^2} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{m_1^*}{m_2^*} \right)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}. \quad (9)$$

Из этого выражения видно, что концентрация носителей тока очень быстро возрастает с ростом температуры, зависит от эффективных масс носителей m_1^* и m_2^* и, кроме того, существенно зависит от величины ΔE — так называемой энергии активации. Каждая из этих величин зависит от геометрии решётки, а также от способа соединения атомов или ионов в решётку.

Вещества, проводимость которых осуществляется описанным выше механизмом, называются собственными полупроводниками.

Так как проводимость пропорциональна числу носителей тока, то на основании формулы (9) в данной кристаллической решётке она должна зависеть только от температуры и при данной температуре должна быть материальной константой для каждого данного вещества.

Это, однако, находится в противоречии с большей частью проделанных до сих пор опытов. Установлено, что электропроводность существенно зависит от степени отклонения состава вещества от стехиометрии, а также от рода и концентрации посторонних для решётки примесей.

2. 2. ЭЛЕКТРОННЫЕ И ДЫРОЧНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Всекие нарушения идеальной кристаллической решётки, как, например, изъяны в решётке или примеси чужеродных атомов, приводят к появлению в системе энергетических уровней электронов новых дополнительных энергетических уровней. Если ширина энергетического промежутка между каким-нибудь из этих уровней, заполненных при низких температурах электронами, и нижним краем зоны проводимости мала, то такой уровень действует как поставщик электронов (донорный уровень). При повышении температуры электроны будут переходить с таких уровней в зону проводимости

и создадут там электронную проводимость (рис. 3). Если эти уровни при низких температурах свободны от электронов и находятся вблизи верхнего края заполненной зоны, то они оказывают обратное действие и могут захватывать электроны (акцепторные уровни). При повышении температуры часть акцепторных уровней заполняется электронами из заполненной зоны. При этом в заполненной зоне образуются «дырки», и это приводит к дырочной проводимости кристалла (рис. 4). Первые полупроводники называются электронными или полупроводниками *n*-типа, а вторые — дырочными или полупроводниками *p*-типа. Все вместе они называются примесными полупроводниками.

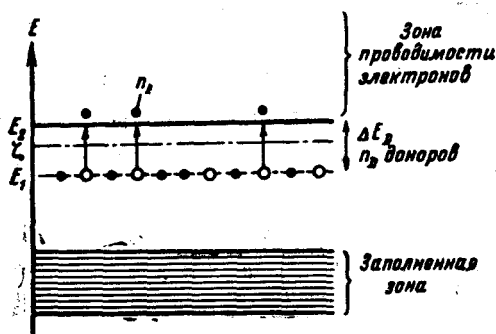


Рис. 3. Схема энергетических уровней электронного полупроводника.

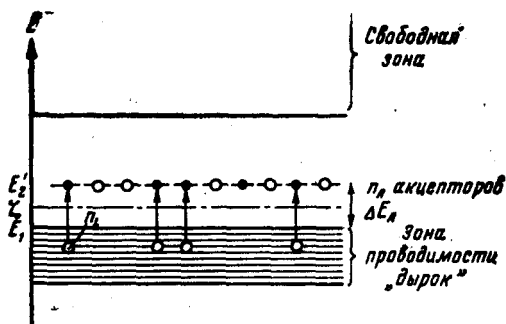


Рис. 4. Схема энергетических уровней дырочного полупроводника.

венных полупроводников. В состоянии теплового равновесия число электронов в зоне проводимости должно быть равно числу ионизованных донорных уровней, т. е.

$$N_E = 2 \int_{E_2}^{\infty} D_2(E) \cdot W(E) dE = N_D [1 - W(E'_1)], \quad (10)$$

где N_D — число донорных уровней, E'_1 — энергетический уровень примеси, содержащий избыточные электроны. Подставляя сюда из формулы (1) выражение для собственного значения энергии,

а также вводя явное выражение для функции распределения и концентрации донорных уровней $n_D = \frac{N_D}{R}$, имеем:

$$\frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_2^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{E_2}^{\infty} \frac{(E - E_2)^{\frac{1}{2}} dE}{e^{\frac{E - \zeta}{kT}} + 1} = \frac{n_D}{e^{\frac{E_1' - \zeta}{kT}} + 1}. \quad (11)$$

Это выражение упрощается, если энергия активации $\Delta E_D = E_2 - E_1'$ (рис. 3) достаточно велика и температура низка:

$$\frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_2^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{E_2}^{\infty} (E - E_2)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E - \zeta}{kT}} = n_D e^{-\frac{E_1' - \zeta}{kT}}. \quad (12)$$

Интеграл легко берётся, и для ζ получается следующее выражение:

$$\zeta = \frac{E_2 + E_1'}{2} + kT \left[\ln n_D^{\frac{1}{2}} - \ln \left(\frac{m_2^* kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{4}} \right]. \quad (13)$$

Отсюда, принимая во внимание правую часть равенства (12), получаем:

$$n_E = \frac{1}{2} \left(\frac{2m_2^* kT}{\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{4}} n_D^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\Delta E_D}{2kT}}, \quad (14)$$

где n_D — число донорных уровней в 1 см^3 , m_2^* — эффективная масса электрона в зоне проводимости и ΔE_D — энергия активации донорных примесей.

Подобное же выражение имеем и для дырочных полупроводников:

$$n_L = \frac{1}{2} \left(\frac{2m_1^* kT}{\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{4}} n_A^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\Delta E_A}{2kT}}, \quad (15)$$

где n_A — число акцепторных уровней в 1 см^3 , m_1^* — эффективная масса электрона в заполненной зоне и ΔE_A — энергия активации акцепторных примесей.

В обоих случаях зависимость концентрации от температуры такая же, как для собственных полупроводников, с той лишь разницей, что показатель степени у температуры, входящей в предэкспоненциальный множитель, меньше. Кроме того, в качестве новых величин здесь появились концентрации донорных и акцепторных уровней n_D и n_A . Этим самым теория формально учиты-

вает тот экспериментальный факт, что электропроводность всех известных полупроводников может изменяться в широких пределах под влиянием таких химических процессов, как, например, окисление и восстановление или введение чужеродных атомов примеси.

В каждом полупроводнике могут одновременно находиться и донорные и акцепторные уровни. При этом следует иметь в виду, что находящиеся вместе донорные и акцепторные примеси обладают разной энергией активации. Кроме того, нужно принять во внимание, что каждый примесный полупроводник при достаточно высокой температуре, не меняющей, однако, существенно кристаллической решётки, должен обнаруживать собственную проводимость.

Из всего изложенного выше следует, что для объяснения явлений проводимости в примесных полупроводниках нужны очень тщательные экспериментальные исследования и подробный анализ полученных данных.

2. 3. СЛУЧАЙ ВЫРОЖДЕНИЯ

Приведённые в предыдущем параграфе выражения для концентрации носителей как функции температуры справедливы лишь до тех пор, пока концентрация значительно меньше критического значения, которое получается из критерия вырождения:

$$n_{\text{крит}} = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2mk}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} = 3,6 \cdot 10^{15} T^{\frac{3}{2}}. \quad (16)$$

Температура, при которой наступает вырождение электронного газа в полупроводнике, зависит от того, каким образом меняется с температурой концентрация электронов n .

Из выражения для зависимости концентрации от температуры

$$n \sim e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}$$

видно, что концентрация очень быстро падает с уменьшением температуры, а при увеличении температуры стремится к постоянному значению. Следовательно, вырождения не будет ни при очень низких, ни при очень высоких температурах, а его следует ожидать при некоторых средних температурах.

При более высоких концентрациях, чем $n_{\text{крит}}$, сделанные при выводе формул (9), (14) и (15) пренебрежения, равносильные применению статистики Максвелла-Больцмана, недопустимы.

С другой стороны, концентрация электронов или «дырок» даже в хорошо проводящих полупроводниках не достигает таких больших величин, какие имеются в металлах, у которых наблюдается полное вырождение электронного газа. Поэтому в полу-

проводниках следует ожидать лишь слабого вырождения. Эта существенная для полупроводников область слабого вырождения подробно разобрана Шифриным¹²¹.

Для электронных полупроводников эту задачу можно решить строго с помощью равенства (11).

Обозначая

$$x = \frac{E - E_2}{kT}, \quad \mu = \frac{\zeta - E_2}{kT} \quad \text{и} \quad s = \frac{E_2 - E_1'}{kT} = \frac{\Delta E_D}{kT},$$

из равенства (11) получаем:

$$\frac{A^*}{e^s + \mu + 1} = \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{e^{x-\mu} + 1} = f_{1/2}(\mu), \quad (17)$$

где

$$A^* = \pi^2 n_D \left(\frac{\hbar^2}{2m_e^* kT} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Шифрин показал, что параметр μ в этих формулах выражает степень вырождения электронного газа. Условие $\mu = 0$ идентично критерию вырождения (16) и означает, что граничная энергия ζ точно совпадает с нижним краем зоны проводимости.

В том случае, когда $\mu \leq -2$, т. е. пока граничная энергия лежит ниже нижнего края зоны проводимости более чем на $2kT$, электронный газ можно считать невырожденным. Напротив, для значений $\mu \geq +1$ наступает уже полное вырождение. В этом случае граничная энергия ζ лежит выше нижнего края зоны проводимости.

Из уравнения $\mu = 0$, эквивалентного формуле (16), можно легко получить соотношение между критическим значением энергии активации ΔE_D и концентрацией донорных примесей n_D как функции температуры, при которой наступает вырождение. Решение задачи требует снова определения ζ или μ из равенства (17) как функции температуры. Шифрин применил для этого графический метод. С другой стороны, Буш и Лабгарт³⁶ получили для $f_{1/2}(\mu)$ явное выражение в виде функции, справедливой для всех значений $\mu \leq +1,5$ с удовлетворительной точностью $\pm 3,5\%$, что создало возможность применения формулы (17) для аналитических расчётов*). Для значений $\mu \geq +1,5$ существует известное выражение в электронной теории металлов Зоммерфельда.

*) Как заметил Путлей¹⁰⁸, функция $f_{1/2}(\mu)$ очень точно вычислена и табулирована Мак-Дугаллом и Стонером⁹². (Прим. ред.)

Явления вырождения играют существенную роль для хорошо проводящих полупроводников, таких как PbS , PbSe , SiC и для особенно интересных в настоящее время полупроводниковых элементов, таких как Si и Ge ^{81, 106, 108}.

2. 4. ОБ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ. ПРИРОДА ПРИМЕСНЫХ УРОВНЕЙ

Энергия активации ΔE_1 собственного полупроводника представляет собой энергетический зазор между зоной проводимости и первой нижележащей заполненной зоной (рис. 2). Теоретическое определение этой величины требует точного знания собственных функций и собственных значений энергий электронов для каждой решётки. Подобные расчёты были, например, проведены Кимбаллом⁸⁴ и Хундом⁷⁶ для алмаза и Мюллентеем¹⁰² и Голмстом⁷⁶ для кристаллического кремния, имеющего решётку типа алмаза,

К сожалению, для полупроводников, имеющих малые энергетические зазоры, эти расчёты до сих пор сделаны слишком неточно; поэтому обычно пользуются экспериментальными определениями энергии активации.

Для примесных полупроводников иногда можно рассчитать энергию активации, если воспользоваться модельными представлениями, соответствующими характеру примесей.

2. 41. Ионные кристаллы

Согласно современным представлениям, основывающимся на экспериментальных работах главным образом Вагнера и Шоттки *), гетерополярные кристаллы состоят из положительных металлических (M^+) и отрицательных металлоидных (X^-) ионов с соответствующими отклонениями от идеального кристаллического строения решётки в виде различных нарушений периодичности. Эти нарушения и могут обуславливать начало электронной проводимости.

Существуют два типичных случая нарушения периодичности:

А. Нейтральный атом металла M внедрён в междоузлие кристаллической решётки (рис. 5). Так как, вообще говоря, в пространстве между узлами кристаллической решётки слишком мало места для нейтрального атома, то он будет находиться там в виде иона M^+ , у которого в силовом поле оказался оторванным электрон.

Б. Отдельные места ионов (X^-) в кристаллической решётке не заняты (рис. 6).

*) См. 4.

Для сохранения нейтральности решётки вместо каждого отсутствующего иона (X^-) находится электрон, который, химически соединяясь с одним из соседних ионов M^+ , превращает его в нейтральный атом M . Так как электрон может с одинаковой вероятностью присоединиться к любому из соседних ионов M^+ , то «дырку» $\square$ (оставшееся пустое место после отрицательного заряда) можно рассматривать как положительный заряд, в силовом поле которого движется электрон.

В обоих случаях в кристаллической решётке имеется избыток металла, который может создаваться либо путём химического восстановления, либо путём прогрева кристалла в парах данного ме-

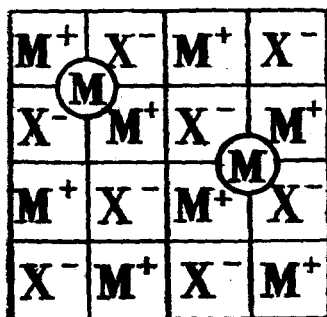


Рис. 5. Места искажений в ионной решётке с избытком металла. Нейтральный атом металла находится в междоузлии кристаллической решётки. Электронный полупроводник.

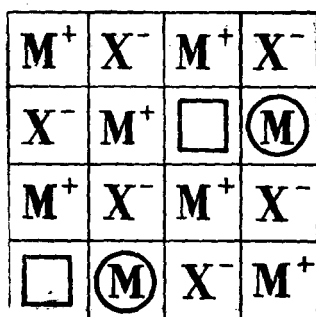


Рис. 6. Нарушения ионной решётки избытком металла. Вместо отрицательных ионов пустые места. Электронный полупроводник.

талла. Согласно Мотту⁶, примеси вышеописанного рода, независимо от вида внесённых или отсутствующих ионов, можно рассматривать как водородоподобные атомы, у которых электрон движется в поле с кулоновым потенциалом

$$V(r) = -\frac{e}{r^2} \frac{1}{K_{\text{эфф}}}, \quad (18)$$

где $K_{\text{эфф}}$ — эффективная диэлектрическая постоянная, которая зависит от поляризации, окружающей место нарушения (примесный атом) среды и значение которой лежит между статической и оптической диэлектрическими постоянными кристалла.

Радиус орбиты такого электрона из-за ослабления поля значительно больше, чем в водородном атоме и может составлять несколько атомных расстояний.

Для энергетических состояний электрона в этом случае получается выражение, подобное выражению для водородного атома,

$$E_n = -\frac{e^4 m^*}{2 \hbar^2 n^2} \frac{1}{K_{\text{эфф}}^2} \quad (19)$$

с квантовым числом $n = 1, 2, 3, \dots$

Энергия ионизации E_j какого-либо примесного атома будет поэтому в $\frac{1}{K_{\text{эфф}}^2}$ раз меньше, чем для водородного атома, т. е.

$$E_{jE} = \frac{e^4 m_E^*}{2 \hbar^2} \frac{1}{K_{\text{эфф}}^2} = \frac{13,53}{K_{\text{эфф}}^2} \frac{m_E^*}{m_0} \text{ эв}, \quad (20)$$

где m_E^* — эффективная масса электрона, m_0 — масса покоящегося

электрона, а E_{jE} — не что иное, как работа, необходимая для того, чтобы освободить находящийся на уровне примеси электрон, т. е. перевести его в зону проводимости. Основное состояние примесного атома лежит также в пределах E_{jE} под нижним краем зоны проводимости, т. е. E_{jE} тождественна с энергией активации ΔE_D электронного полупроводника (рис. 3).

Величину ΔE_{jE} можно оценить, пользуясь формулой (20). Эта оценка показывает, что для энергии активации можно ожидать тем меньшие значения, чем сильнее поляризация кристаллической решётки.

Полупроводники с примесями типа А и В являются электронными полупроводниками, так как эти уровни

Рис. 7. Нарушение ионной решётки недостатком металла. Вместо положительных ионов — пустые места. Дырочный полупроводник.

M ⁺	X ⁻	M ⁺	X ⁻
X ⁻	□	⊗	M ⁺
M ⁺	X ⁻	M ⁺	X ⁻
X ⁻	M ⁺	⊗	□

примеси действуют, как доноры. Их концентрация повышается с ростом избытка металла, т. е. при химическом восстановлении полупроводника. Таким образом, полупроводники с избытком металла и полупроводники, полученные путём химического восстановления, тождественны.

Одним из типичных и наиболее исследованных представителей этой группы полупроводников является ZnO. Другие примеры таких полупроводников будут указаны в разделе 3.3.

В. Нарушениям типа А могут соответствовать полупроводники с избыточными атомами металлоида X в междоузлиях решётки. Однако подобный род нарушения порядка в решётке не может быть осуществлён из-за больших ионных радиусов у металлоидов.

Г. Отдельные места M⁺-ионов в решётке не заняты (рис. 7). Для сохранения электрической нейтральности решётки на каждый

отсутствующий металлический ион должен быть удалён один электрон из решётки. Этот электрон может оторваться от одного из соседних X^- -ионов и образовать, таким образом, нейтральный атом X . Однако с таким же успехом этот электрон может быть оторван от M^{+} -иона, после чего образуется M^{++} -ион. Какой из этих двух случаев осуществится на самом деле, зависит от того, принадлежат ли электроны в самой верхней заполненной зоне X^- -ионам или M^{+} -ионам.

Отсутствующий электрон ведёт себя как положительно заряженная «дырка», которая движется подобно тому, как в случае Б движется в силовом поле отрицательный заряд, образующий пустое место (отсутствующий положительный заряд).

Объяснение Мотта можно распространить и на этот случай, поскольку и здесь мы имеем систему, подобную водородному атому, с разницей лишь в знаках зарядов.

Для ионизации подобных примесей, иначе говоря, для создания дырочной проводимости, необходима та же энергия E_{JL} , определяемая формулой (20) с учётом различия в эффективных массах m^* . Но удаление положительно заряженной «дырки» физически равносильно присоединению электрона. Поэтому, чтобы в заполненной зоне образовалась свободно перемещающаяся «дырка», необходимо электрону в заполненной зоне сообщить дополнительный запас энергии, равный E_{JL} . Эта энергия, соответствующая энергетическому уровню акцептора, равна

$$E_{JL} = \frac{13,53}{K_{эф}^2} \frac{m_L^*}{m_0} эв, \quad (21)$$

и уровень акцептора находится выше верхнего края заполненной зоны (рис. 4). Здесь m_L^* — эффективная масса «дырки».

Таким образом, E_{JL} равна энергии активации ΔE_A для дырочного полупроводника. В обоих случаях В и Г в решётке имеется недостаток атомов металла. Концентрация акцепторов растёт при уменьшении количества металла против стехиометрического соотношения, т. е. при окислении.

Одним из наиболее тщательно исследованных дырочных полупроводников является Cu_2O . Другие дырочные полупроводники будут указаны в разделе 3.3.

Известно также несколько соединений, которые могут иметь как дырочную, так и электронную проводимость.

Исследования Бауэра²¹, Эккарта и Райтеля⁴⁸, Эйзенмана⁵⁰, Гинтенберга⁷⁰ и Мортон¹⁰¹ соединений PbS и $PbSe$, а также исследования Майера и Нельделя⁹⁶ UO_2 показали, что эти вещества при избытке металла обнаруживают электронную, а при избытке металлоида дырочную проводимость. Такие полупроводники мы будем называть амфотерными.

2.42. Валентные кристаллы

Ясно, что в полупроводниках (или изоляторах), решётки которых построены из нейтральных атомов, как, например, алмаз, Si, Ge, SiC с целиком заполненными энергетическими зонами, должен быть другой механизм проводимости, чем в ионных кристаллах.

На основании обширных экспериментальных работ*) можно составить себе следующие представления о проводимости этих веществ. Кремний и германий являются элементами IV группы периодической системы. Установлено, что примесь в небольшой концентрации трёхвалентных элементов, как, например, В и Al, вы-

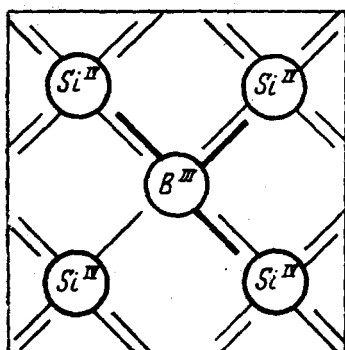


Рис. 8. Искажение решётки валентного кристалла. Трёхвалентный атом бора замещает атом кремния. Дырочная проводимость.

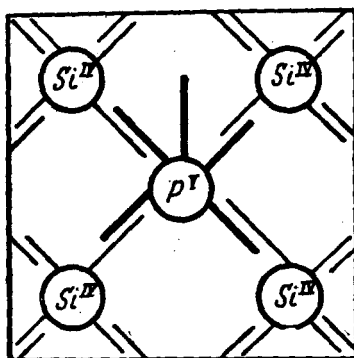


Рис. 9. Искажения в решётке валентного кристалла. Пятивалентный атом фосфора замещает атом кремния.

зывает дырочную проводимость, а примесь пятивалентных элементов, как P, Sb, As, напротив, электронную. Появляющиеся при этом нарушения периодичности решётки согласно данным Пирсона и Бардина¹⁰⁶ имеют характер замещения, т. е. регулярные места в кристаллической решётке, занимаемые обычно атомами кремния, замещаются чужеродными атомами P или B (рис. 8 и 9).

В идеальной решётке кремния (решётке типа алмаза) каждый из атомов кремния располагается в вершинах правильного тетраэдра. Если теперь один из атомов кремния заместить пятивалентным атомом фосфора, то один из валентных электронов атома фосфора не будет участвовать в химической связи. Он будет вести себя подобно электрону, захваченному пустым узлом в решётке

*) См., например, 10.

ионного кристалла, т. е. будет двигаться вокруг внедрённого атома Р по водородоподобной орбите.

Количественный расчёт здесь совершенно такой же, как для ионной решётки. Он показывает, что в этом случае наступает электронная проводимость.

Если в качестве примеси ввести трёхвалентный атом бора, то ему, напротив, не хватает одного электрона по сравнению с окружающими атомами для насыщения валентных связей, и, как легко видеть, это приводит к дырочной проводимости.

На основании этих представлений следует ожидать, что полупроводники с гомеополярным характером связи являются в основном амфотерными. Действительно, у Si, Ge и SiC можно наблюдать как дырочную, так и электронную проводимость.

В этой интерпретации всё же остаются некоторые неясные моменты. Введение, например, в качестве примеси атомов Sn, который также принадлежит к IV группе периодической системы, тоже вызывает примесную проводимость, что с описанной выше точки зрения объяснить трудно.

2.43. Полупроводники с незаполненной 3d-оболочкой

Особое положение среди полупроводников занимают соединения элементов Se, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co и Ni. У этих элементов оболочка 3d является неполностью заполненной, в то время как оболочка 4s целиком, или, по крайней мере, частично заполнена. Химические соединения этих элементов, как, например, MnO, CoO, NiO, Fe₂O₃ и т. д., также обладают неполностью заполненной зоной 3d-уровней. Согласно зонной теории электропроводности у этих веществ следует ожидать металлической проводимости. В действительности же их электропроводность при комнатной температуре имеет величину порядка $10^{-7} - 10^{-8} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а зависимость электропроводности от температуры соответствует типичным полупроводникам. На эти обстоятельства впервые указали Де-Бур и Фервей⁴⁴. Точка зрения Де-Бура и Фервея на механизм проводимости полупроводников переходных элементов заключается в следующем. К этим соединениям зонная теория неприменима, так как из-за слабого взаимодействия собственные функции 3d-электронов соседних атомов или ионов в решётке этих соединений не перекрываются. Другими словами, 3d-электроны принадлежат определённому атому или иону и не могут свободно передвигаться по решётке, как это предполагается для электронов в металле. Между отдельными слоями кристаллической решётки имеются, таким образом, потенциальные «горбы», и 3d-электроны не участвуют в механизме образования химической связи.

3d-зона у положительного двукратно заряженного иона лежит энергетически глубоко (3-й ионизационный потенциал) и вследствие ничтожного взаимодействия между 3d-электронами соседних

атомов её ширина мала. При этих условиях механизм электропроводности в соединениях с незаполненной $3d$ -оболочкой очень похож на механизм электронной проводимости в ионных проводниках. $3d$ -электроны могут вследствие теплового возбуждения и туннельного эффекта перемещаться в соседние эквивалентные места кристаллической решётки. Если окружающие узлы заполнены нормально, то электроны будут тотчас же возвращаться обратно.

Однако, если по соседству находится ион того же элемента, у которого нехватает одного электрона, то время пребывания электрона в этом месте окажется настолько большим, что за это время на свободное место перескочит электрон с какого-нибудь другого места кристаллической решётки. Если приложить к кристаллу электрическое поле, то оно в этом случае создаёт преимущественное направление такого обмена местами, так что в результате мы получим направленное перемещение зарядов.

Для осуществления такого механизма электропроводности необходимо, чтобы в эквивалентных местах кристаллической решётки находились ионы одного и того же элемента с различными зарядами. Это может осуществляться по разным причинам. Во-первых, причиной этому может служить отклонение от правильного стехиометрического соотношения вещества. Примером этому может служить NiO с небольшим избытком кислорода. Согласно исследованиям Де-Бура и Фервея в этом случае в решётке остаются пустые места от ионов Ni^{++} . Для сохранения нейтральности решётки два соседних с этим дефектом иона Ni^{++} должны отдать по одному электрону.

Возникшие таким образом ионы Ni^{++} , несколько влияющие на положение $3d$ -зон, и обуславливают возникновение вышеупомянутого механизма проводимости.

Во-вторых, такую проводимость может давать кристаллическая решётка, в которой на эквивалентных местах могут располагаться ионы одного и того же элемента, но с разными зарядами. Такое соотношение имеет место, например, в решётке типа шпинели. Эта решётка присуща соединениям, принадлежащим к описанным здесь группам, как, например, Fe_3O_4 , $FeOCr_2O_3$, $MnOFe_2O_3$ и т. д.

Решётка шпинели имеет наиболее плотную, в сущности кубическую, упаковку ионов кислорода (рис. 10). Если в такой решётке выделить элементарную кубическую ячейку, которая содержит 32 кислородных иона, то между этими кислородными ионами окажется 32 пустых места, окружённых октаэдрически ионами O^{--} , и 64 пустых места, окружённых тетраэдрически ионами O^- . Из всех этих пустых мест 16 октаэдрических и 64 тетраэдрических заполняются соответственно двух- или трёхвалентными ионами металла, так что сохраняется кубическая голоэдрическая симметрия.

У многих веществ все трёхвалентные ионы сидят в октаэдрических, а все двухвалентные ионы — в тетраэдрических пустых местах. Таким образом, в этом случае в эквивалентных узлах решётки везде находятся ионы с одинаковыми зарядами, что делает такую решётку непроводящей. Барт и Поздняк¹⁹, однако, показали, что у многих веществ со шпинельной решёткой восемь тетраэдрических пустых мест бывает занято трёхвалентными ионами, так что 16 октаэдрических пустых мест оказываются занятыми двух- и трёхвалентными ионами в равном числе. На этом основании Фервей, Гайман и Ромейн¹²⁴ построили свою теорию механизма и электропроводности в окислах со структурой шпинели.

Сущность этой теории заключается в следующем: если двух- трёхвалентные ионы, занимающие октаэдрические пустые места решётки, принадлежат одному и тому же элементу и распределены статистически, то переход электрона от двухвалентного к трёхвалентному иону не будет сопровождаться изменениями в решётке и в среднем энергия решётки не изменится. При наложении поля будет течь электрический ток.

Наличием такой своеобразной шпинельной решётки у Fe_3O_4 можно объяснить высокую электропроводность этого соединения. В Fe_3O_4 ионы Fe^{++} легко замещаются другими двухвалентными ионами, как, например, ионами Ni^{++} , Zn^{++} и т. д., и в таком кристалле обнаруживается статистическое распределение по октаэдрическим пустым местам ионов Ni^{++} и Fe^{+++} .

Переход электрона от Ni^{++} к Fe^{+++} требует затраты энергии и является менее вероятным*). Поэтому введение таких ионов уменьшает электропроводность вещества, а при больших разностях в энергии вещество практически становится изолятором.

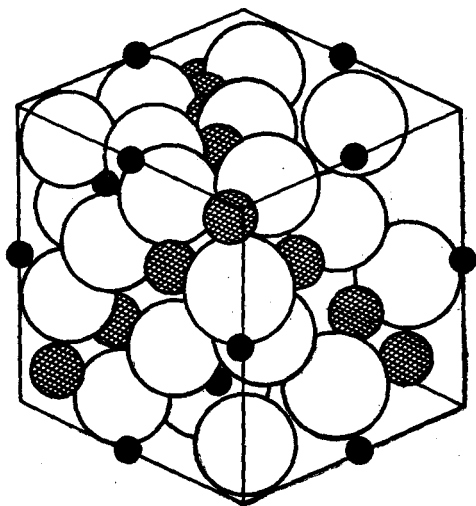


Рис. 10. Элементарная ячейка решётки шпинели.

*) Если в этом случае будет выигрываться энергия, то никель будет играть роль трёхвалентного, а железо — двухвалентного иона. (Прим. ред.)

3. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

3.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

3.1.1. Электропроводность

Электропроводность полупроводников, в которых существуют одновременно электронная и дырочная проводимости, определяется следующим выражением:

$$\sigma = en_E b_E + en_L b_L. \quad (22)$$

n_E и n_L обозначают соответственно концентрации электронов и «дырок» и выражаются формулами (9), (10) и (11); b_E и b_L — подвижности соответствующих носителей зарядов.

Подвижность есть средняя трансляционная скорость носителей зарядов, приобретаемая ими под действием поля, равного 1 в/см .

В случае невырожденного электронного газа подвижность можно вычислить по формуле, даваемой классической теорией Лорентца,

$$b_{E,L} = \frac{4}{3} \frac{e l_{E,L}}{(2 \pi m_{E,L}^* k T)^{1/2}}, \quad (23)$$

где $l_{E,L}$ означает длину свободного пробега, а $m_{E,L}^*$ — эффективные массы соответственно для электронов и «дырок».

Основное затруднение для теории электропроводности полупроводников заключается как раз в определении величины длины свободного пробега. Вопрос о зависимости длины свободного пробега от температуры во многих случаях оказывается гораздо проще. Поскольку вопрос о длине свободного пробега играет существенную роль в теории полупроводников, мы остановимся на нём здесь несколько более подробно.

Длина свободного пробега электрона обратно пропорциональна вероятности рассеяния электрона внутри кристаллической решётки. Мерой вероятности рассеяния электронов служит степень отступления от строгой периодичности идеальной кристаллической решётки. Эти отклонения вызываются, с одной стороны, тепловыми движениями атомов или ионов в решётке, а с другой стороны, — искажениями решётки, заключающимися в отсутствии атомов или ионов в междоузлиях или в наличии примесей чужеродных атомов или ионов.

Как и для сплавов, длину свободного пробега l можно представить состоящей из двух частей. Это, конечно, будет справедливо лишь в простейшем случае, а именно, в предположении независимости этих двух аддитивных членов, как это имеет место в сплавах:

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_g} + \frac{1}{l_s}. \quad (24)$$

При этом l_g зависит от тепловых колебаний решётки, а l_s — от нарушений кристаллической решётки, т. е. от внедрения чужеродных атомов.

Температурную зависимость части l_g , определяемую колебаниями решётки, можно понять на основании элементарных соображений. Вероятность рассеяния электрона, обусловленная тепловым движением частиц в решётке, пропорциональна эффективному поперечнику рассеяния, т. е. пропорциональна квадрату амплитуды теплового движения, и поэтому при достаточно высоких температурах пропорциональна абсолютной температуре T . Средняя длина свободного пробега l_g обратно пропорциональна вероятности рассеяния и, следовательно, обратно пропорциональна температуре, т. е.

$$l_g \sim \frac{1}{T}. \quad (25)$$

Вильсон¹²⁹ и Бронштейн³¹ теоретически рассмотрели количественную сторону этой проблемы. В дополнение к теории Блоха²³ они учли взаимодействие электронов в полупроводнике со звуковыми колебаниями решётки. Отличие от теории металлов состоит здесь в том, что электроны рассматриваются как невырожденный газ, т. е. как частицы, обладающие тепловыми движениями. Это даёт не только для высоких, но и для всех практически достижимых температур, т. е. начиная с $T > 1^\circ \text{K}$, ту же зависимость от температуры, как даваемая формулой (25).

Более совершенная теория длины свободного пробега электронов в ионных кристаллах была дана Фрейлихом и Моттом^{57, 58}. В этой теории учитывается поляриность кристаллической решётки. Основной причиной рассеяния электронов здесь служит оптическая ветвь колебаний решётки. Пользуясь статистикой Максвелла-Больцмана, эти авторы нашли, что для температур ниже характеристической температуры решётки θ , т. е. для $T < \theta$, имеет место следующая зависимость:

$$l_g = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \frac{\varepsilon - \varepsilon_0 + 1}{\varepsilon - \varepsilon_0} a_0 \left(\frac{T}{\theta} \right)^{\frac{1}{2}} \left(e^{\frac{\theta}{T}} - 1 \right), \quad (26)$$

где постоянные ε и ε_0 — статическая и, соответственно, оптическая диэлектрические постоянные

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m^* e^2},$$

m^* — эффективная масса электрона и e — его заряд.

Соответствующая теория для валентного кристалла была разработана Зейтцем¹²⁰. В этом случае, в силу неполярного характера валентной связи, электрическая поляризация не проявляется ни в акустической ни в оптической ветвях колебаний решётки. Эта модель соответствует ранее рассмотренной модели Вильсона и

Бронштейна, и поэтому следует ожидать сходных результатов. Действительно, Зейтц на основании своей более строгой теории получил для длины свободного пробега обратную зависимость от температуры, именно:

$$l_g = \frac{9\pi}{4} \frac{\hbar^2 c^3 n_0 M}{C^2 k m^{*2}} \frac{1}{T}, \quad (27)$$

где c — скорость распространения звуковых колебаний, n_0 — число атомов в 1 см^3 , M — масса атома, k — постоянная Больцмана и C — постоянная, которая приблизительно пропорциональна характеристической температуре решётки и служит мерой взаимодействия электронов с решёткой. К сожалению, эта величина непосредственно определяется очень неточно и может быть лишь грубо оценена.

В теории Зейтца рассматриваются взаимодействия электронов с энергиями порядка kT лишь с акустическими колебаниями решётки, так как оптические колебания в силу высоких характеристических температур большинства валентных кристаллов при практически достижимых температурах можно не учитывать.

Влияние примесей в решётке на длину свободного пробега или, соответственно, на подвижность b_s было исследовано Конвеллом и Вейскопфом⁴² в предположении упругого рассеяния электронов тепловых скоростей на чужеродных ионах, статистически распределённых в решётке. При этом они получили:

$$\frac{1}{b_s} = \frac{n_s \pi^{\frac{3}{2}} e^3 m^{\frac{1}{2}}}{2^{\frac{3}{2}} e^3 (kT)^{\frac{3}{2}}} \ln(1 + x^2), \quad (28)$$

где

$$x = \frac{bedkT}{e^2},$$

а остальные постоянные имеют следующее значение: n_s — концентрация чужеродных ионов, e — диэлектрическая постоянная кристалла, $2d$ — среднее расстояние между соседними чужеродными ионами.

Для невырожденных электронных и дырочных полупроводников со статистически распределёнными чужеродными ионами на основании теоретических расчётов получается следующая картина: в то время как слагаемое l_g , зависящее от колебаний решётки, согласно формуле (26) или (27) уменьшается с ростом температуры, слагаемое l_s , обусловленное наличием примесей, согласно формуле (28) должно с ростом температуры увеличиваться. Это позволяет для валентных кристаллов с примесью чужеродных

ионов вычислить истинный ход зависимости подвижности от температуры. Исходя из формул (23) и (28) и в предположении аддитивности длины свободного пробега, выражаемой формулой (24), получаем:

$$\frac{1}{b} = \beta_s T^{\frac{3}{2}} + \beta_s T^{-\frac{3}{2}}. \quad (29)$$

Первый член выражения справа обусловлен колебаниями решётки, а второй — рассеянием на примесях.

Для ионных кристаллов согласно формуле (26) следует ожидать другой зависимости от температуры. Сравнение с опытом дано в разделе 3.3.

На основании вышеприведённого следует, что простые и наглядные соотношения можно получить лишь в случае специальных допущений относительно механизма рассеяния. Ограничиваясь лишь валентными кристаллами и областью достаточно высоких температур, можно в этом случае довольно просто представить себе зависимость электропроводности от температуры.

В этом случае рассеяние электронов проводимости происходит лишь на тепловых колебаниях решётки, так что в формуле (29) остаётся лишь первый член. С другой стороны, если взять достаточно низкие температуры, при которых отсутствует заметная собственная проводимость, то из формулы (22) при $n_L = 0$ и формул (29) и (14) получается следующая закономерность для проводимости чисто электронного полупроводника:

$$\sigma = a_D T^{-\frac{3}{4}} e^{-\frac{\Delta E_D}{2kT}}, \quad (30)$$

где

$$a_D = \frac{e}{2\beta_0} \left(\frac{2m_2^*k}{\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{4}} n_D^{\frac{1}{2}}. \quad (30a)$$

В этом выражении все величины, не зависящие от температуры, входят в константу a_D . Это, собственно, и есть одна из формул для электропроводности, выведенных на основании работ Вильсона.

Однако формула (30) не даёт общей закономерности и неудивительно, что вообще лишь немногие экспериментальные результаты этому соответствуют.

Вырожденные полупроводники естественно требуют иного решения вопроса об электропроводности. Для случая полного вырождения найдено выражение⁸¹, подобное выражению для проводимости металлов. Что же касается неполного вырождения (переходная область слабого вырождения), то эти вопросы находятся ещё в стадии изучения^{36, 121}.

3.12. Холл-эффект

Исследование эффекта Холла имеет исключительно важное значение для выяснения механизма электропроводности в полупроводниках. Если в проводнике, находящемся в магнитном поле H_z , направленном по оси z в направлении оси x , течёт электрический ток j_x , то в таком проводнике возникает электрическое поле E_y , перпендикулярное к направлениям j_x и H_z и равное по величине

$$E_y = R j_x H_z, \quad (31)$$

где R — так называемая постоянная Холла.

Для полупроводников с одновременной электронной и дырочной проводимостью электронная теория даёт следующее выражение для постоянной Холла:

$$R = - \frac{3\pi^{\frac{1}{2}}}{8e} \frac{n_E b_E^2 - n_L b_L^2}{(n_E b_E + n_L b_L)^{\frac{3}{2}}}. \quad (32)$$

Отсюда в случае собственной проводимости ($n_E = n_L$) получается следующее выражение:

$$R_J = - \frac{3\pi}{8} \frac{1}{ne} \frac{b_E - b_L}{b_E + b_L}. \quad (33)$$

Для чисто электронного полупроводника ($n_L = 0$):

$$R_E = - \frac{3\pi}{8} \frac{1}{en_E}. \quad (34)$$

Для чисто дырочного полупроводника ($n_E = 0$):

$$R_L = + \frac{3\pi}{8} \frac{1}{en_L}. \quad (35)$$

В формулах (32)—(35) e означает абсолютную величину заряда электрона. Отрицательное значение холловской постоянной соответствует отрицательному знаку носителей тока, т. е. электронам; положительное значение — положительному знаку носителей тока, т. е. «дыркам».

Таким образом, по знаку постоянной Холла можно судить о характере проводимости полупроводника — дырочная она или электронная.

При смешанной проводимости постоянная Холла согласно формуле (32) при известных обстоятельствах может обратиться в нуль (если $n_E = n_L$ и $b_E = b_L$).

Количественное определение R позволяет, кроме того, определить концентрацию носителей n_E или n_L , знание которой имеет существенное значение.

Сопоставляя постоянную Холла R с электропроводностью σ , можно получить следующий замечательный результат. Умножая выражение для σ , соответствующее чисто электронному полупро-

воднику ($n_L = 0$) и определяемое по формуле (22), на соответствующее выражение для R , даваемого формулой (34), получаем

$$(R\sigma)_E = -\frac{3\pi}{8} b_E, \quad (36)$$

и, соответственно, для чисто дырочного полупроводника

$$(R\sigma)_L = \frac{3\pi}{8} b_L. \quad (37)$$

Измеряя зависимость σ и R от температуры и подставляя их значения в формулу (36) или (37), мы получаем зависимость подвижности b , а следовательно, и длины свободного пробега l от температуры.

Для выяснения механизма проводимости в полупроводниках необходимы, таким образом, одновременные измерения проводимости и эффекта Холла.

Влияние вырождения на эффект Холла очень незначительно. При этом изменяется только множитель в формулах (32)–(35), который при полном вырождении вместо $\frac{3\pi}{8} = 1,175$ становится равным точно 1.

3.13. Изменение электропроводности в магнитном поле

Изменение проводимости или, соответственно, удельного сопротивления ρ в магнитном поле тесно связано с Холл-эффектом. Теория даёт следующее выражение для относительного изменения проводимости в магнитном поле H :

$$\frac{\sigma_0 - \sigma_H}{\sigma_0} = B(T) H^2. \quad (38)$$

Такая квадратичная зависимость справедлива для полей с напряжённостью $H \ll H_0$, где H_0 — критическая напряжённость, являющаяся при комнатной температуре величиной $\sim 500\,000 \text{ а.с.м}^{-1}$.

Для температурной зависимости $B(T)$ найдена следующая формула:

$$B(T) = \frac{4-\pi}{\pi} (R\sigma_0)^2. \quad (39)$$

Величина $(R\sigma_0)^2$ согласно формулам (36) или (37) для чисто электронных или чисто дырочных полупроводников с точностью до постоянного множителя совпадает с квадратом подвижности b . Согласно этому, пренебрегая в формуле (29) зависимостью примесной части от температуры, для $B(T)$ можно ожидать следующую температурную зависимость:

$$B(T) \sim \frac{1}{T^3}. \quad (40)$$

Следовательно, величина проводимости для полупроводников в постоянном магнитном поле быстро растёт с уменьшением температуры, что, как известно, характерно для металлов.

Для сильных полей, т. е. для $H \gg H_0$, напротив, следует ожидать достижения предельного значения для σ , не зависящего от материала и температуры

$$\frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{\sigma_0} = 0,117. \quad (41)$$

Таким образом, из измерений зависимости изменения σ в магнитном поле от температуры также можно сделать заключение о ходе изменения подвижности с температурой, как и из измерений электропроводности и эффекта Холла.

3. 2, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3. 21. Опытные данные

Изложенные выше теоретические соображения справедливы лишь для однородных проводников. В действительности же ни один полупроводник не может считаться однородным в строгом смысле этого слова, так как в решётке всегда имеются распределённые примеси. Условие однородности почти равносильно требованию, чтобы в каждой области, размеры которой по порядку величины равны длине свободного пробега, находилось постоянное число одинаковых примесных атомов. Практически это условие выполняется лишь в очень ограниченном числе случаев и сильно зависит от обстоятельств, при которых проходит кристаллизация. Поэтому приготовление надлежащих препаратов для исследования представляет для экспериментаторов одну из основных проблем.

Имеющийся в большом количестве экспериментальный материал по свойствам полупроводников получен на образцах, изготовленных самыми различными способами, а именно, на:

1. естественных монокристаллах (минералах);
2. синтезированных монокристаллах, полученных, например, сублимацией или кристаллизацией из расплава с присадкой или без присадки минерализаторов;
3. плотных поликристаллических телах, полученных, например, из расплава или путём окисления металла (из металлической фольги);
4. пористых поликристаллических телах, например, на прессованных и спечённых образцах;
5. конденсированных поликристаллических слоях, полученных напылением в вакууме.

Из всех перечисленных здесь возможностей — вторая является наиболее целесообразной. Методом сублимации можно получить необходимые монокристаллы с вполне определённым стехиометрическим соотношением. Трудность заключается лишь в получении монокристаллов достаточно большой величины.

Фритшем⁵⁶ были получены путём сублимации монокристаллы ZnO . При этом наиболее крупные кристаллы были получены в виде игл длиной до 5 мм и толщиной в несколько десятых миллиметра. О последних исследованиях, проведённых на монокристаллах ZnO , сообщается в работах Гана, Рюсселя и Миллера⁶⁵. Однако в этом направлении предстоит ещё очень много работы.

Кристаллизация из расплава позволяет получить довольно большие монокристаллы, однако, нужно учесть, что неизбежно присутствующее при этом вещество тигля или, во всяком случае, прибавленные минерализаторы могут реагировать сготавливаемым веществом, и это обстоятельство не поддаётся контролю.

Измерения электропроводности очень чистых монокристаллов теллура были проделаны Картрайтом^{38, 40, 41}, Кайзером, Теммерманом и Коленбундером⁴⁵, а также Боттом²⁷. Исследования по методу Шмидта и Вассермана¹¹² были в основном проведены на монокристаллах, приготовленных искусственным путём.

Следует указать также на исследования Буша и Лабгарта⁸⁶, проведённые на тщательно приготовленных синтетических кристаллах SiC . Нужно заметить, что имеющийся в продаже готовый продукт с неизвестной степенью чистоты обычно не пригоден для решения многих важных вопросов.

Заслуживающий внимания метод изготовления образцов закиси меди был предложен Энгельгартом⁴⁹. Он заключается в том, что при многочасовом прокаливании в токе воздуха монокристалла меди последний превращается в однородный монокристалл закиси меди (Cu_2O).

Твёрдые поликристаллические образцы из расплава удаётся получить лишь в редких случаях, так как в большинстве своём полупроводниковые соединения имеют очень высокую температуру плавления. Исключения в этом отношении представляют собой кремний и германий. Последние работы по кремнию и германию¹⁰ были проведены на образцах, полученных из расплава. Однако в этом случае дело осложняется трудностью воспроизводства условий приготовления образцов.

Следующий способ, позволяющий получать довольно плотные образцы, сводится к окислению очень чистой металлической фольги в токе кислорода. В последнее время Райт и Эндрюс³⁰, пользуясь этим способом, исследовали электропроводность NiO .

К сожалению, преобладающее число измерений проводимости полупроводников было сделано на прессованных и спечённых образцах. Однородность полученных таким образом образцов большей частью является весьма сомнительной, так как стехиометрическое соотношение у наружной части образца может быть иное, чем внутри. Благодаря такой неоднородности могут возникнуть различные контактные явления между отдельными кристалликами образца, которые как известно, приводят к искажению результатов.

Этим обстоятельством можно, например, объяснить тот факт, что исследования различных авторов одного и того же вещества, если не в качественном, то, по крайней мере, в количественном отношении никогда не давали совпадающих результатов.

Не лучше обстоит дело в этом отношении и для полупроводниковых слоёв, полученных распылением в вакууме с последующим окислением. Преимущества этого метода заключаются в том, что процессы окисления и восстановления в этом случае легко выполнимы. Однако трудность здесь состоит в определении абсолютных значений электропроводности, так как толщина и плотность слоя могут быть определены лишь приблизительно.

Измерения на тонких плёнках были проделаны, например, Бауэром²⁰ на окислах Cd, Tl и Sn, Гинтенбергером⁷⁰ на PbS и Фритшем⁶⁶ на ZnO.

3. 22. Методы измерений

Электропроводность в простейшем случае может быть измерена посредством измерения падения напряжения на образце правильной геометрической формы, причём напряжение измеряется статически или компенсационным методом между двумя зондами. Измерения без потенциальных зондов в силу общеизвестных свойств контактов на границе металл — полупроводник являются менее надёжными.

Поскольку подлежащие исследованию вещества обычно готовятся в виде мелкозернистого порошка, то представляют интерес и другие методы исследования проводимости. Фёлкл¹²⁵ и Гюллер⁶² помещали исследуемый полупроводник, приготовленный в виде порошка, в свободную от диэлектрических потерь среду, например в вазелин или кварцевый порошок, и использовали полученную массу как диэлектрик для заполнения конденсатора. Вместе с катушкой самоиндукции конденсатор, заполненный этой смесью полупроводника и диэлектрика, образовывал колебательный контур. Измерение декремента затухания этого контура позволяло определить проводимость данного полупроводника. Недостатком этого метода является то, что достаточно хорошие результаты измерений могут быть получены лишь на образцах с проводимостью от 10^{-5} до 10^{-7} ом⁻¹.см⁻¹.

Аналогичный метод, пригодный для измерения веществ с более высокой проводимостью, был предложен Курчатовым, Костиной и Русиновым⁸⁶. В полупроводниковых частицах посредством высокочастотного магнитного поля индуцировались вихревые токи. Измеряя происходящее при этом повышение температуры, можно было судить об электропроводности данного полупроводника. Однако в этом случае для точных измерений необходимо знать форму и размеры частичек.

Наконец, Фербротер⁵¹ развил метод для измерения проводимости, пригодный при высоких температурах. Этот метод заключается в следующем: вещество, проводимость которого нужно измерить, наносится в виде плотного слоя на вольфрамовую проволоку, которую можно нагревать током. Эта система устанавливается в газоразрядной трубке. Электропроводность полупроводникового слоя определяется из вольтамперной характеристики, причём одним из электродов служит вольфрамовая нить, а другим — плазма газового разряда. Следует отметить, что метод этот также не свободен от недостатков.

Все перечисленные методы, за исключением первого, имеют ограниченное применение*). Для измерения эффекта Холла естественно приходится пользоваться только первым методом.

3.3. СВОДКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

3.31. Полупроводниковые вещества

Количество исследованных полупроводников очень велико. Здесь мы ограничимся лишь перечислением исследованных веществ и только в отдельных случаях коснёмся механизма проводимости.

При классификации полупроводниковых веществ мы будем придерживаться способа, предложенного Мейером⁹⁵. Соединения, характер проводимости которых не является достоверным, поставлены в скобки. Литературные ссылки сделаны на основании новейших работ.

Электронные полупроводники:

Al_2O_3 ⁶⁶, TiO_2 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , (CuO) , Cu_2O ¹³¹, ZnO , MoO_3 , (ScN) , (Nb_2O_5) , CdO , CdS , CdSe , SnO_2 , SnSe ⁴³, Cs_2S , Cs_2Se , BaO , BaTiO_3 ³⁴, Ta_2O_5 , WO_3 , (Au_2O_3) , $\text{Hg}_2\text{S}_{\text{красн.}}$ ($\text{Hg}_2\text{S}_{\text{чёрн.}}$), Ti_2O_3 , PbCrO_4 ^{60,88}, Bi_2Se_3 ⁴³, U_3O_8 (UO_3).

Дырочные полупроводники:

Cr_2O_3 , (MnO) , CoO , (Co_3O_4) , NiO , CuI , Cu_2O , Cu_2S , (Cu_2Se) , (Cu_2Te) , (GeO) , MnO_2 ⁷¹, Ag_2O , (SnO) , SnS^{12} , (Sb_2S_3) , (Ti_2O) , (Ti_2S) ⁷¹, (Bi_2O_3) , (Bi_2S_3) , (BiSe_3) , (BiTe_3) .

*) Оригинальный метод измерения проводимости хорошо проводящих полупроводников в твёрдом и жидком состоянии разработан А. Р. Регелем. Этим методом в настоящее время произведены измерения целого ряда полупроводников. См. А. Р. Регель, «Измерение электропроводности металлов и сплавов во вращающемся магнитном поле, ЖТФ 18, 1511 (1948) и А. И. Блум и А. Р. Регель, Электрические свойства твёрдых растворов селенида ртути и селена, ЖТФ 21, 316 (1951). (Прим. ред.)

Амфотерные полупроводники:

Si¹⁰⁶, SiC⁸⁶, (Cr₅O₉), (Mn₂O₃), (Mn₃O₄), (Co₃O₄), Ge^{87, 107, 108, 109}, RnO₂, (Os₂S₈), IrO₂, (PbO), PbS, PbSe, UO₂.

В следующем параграфе будут подробно рассмотрены некоторые специальные случаи проводимости полупроводников, исследование которых было проведено особенно тщательно.

3.32. Специальные примеры

3.321. Окись цинка ZnO. Окись цинка очень много исследовалась. Она исследовалась Бахом¹⁷ на естественных моно-

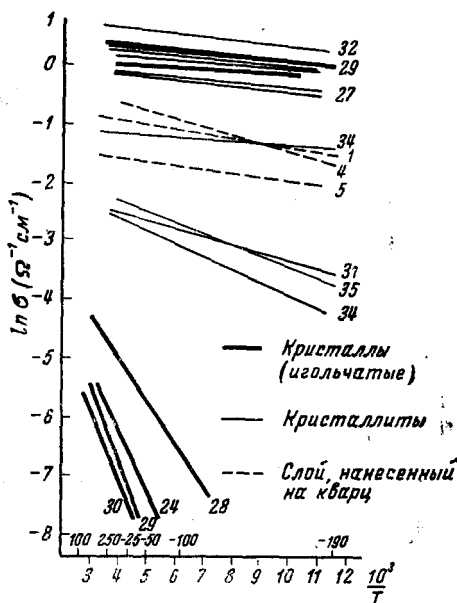


Рис. 11. Электропроводность ZnO при низких температурах.

кристаллах неизвестной чистоты, затем Зоммервилем¹²³, Яндером и Штаммом⁷⁵, Фридрихом⁵⁸ и Гюллери⁶² на прессованных образцах и надежнее всего Скаупи¹²³, Гюллери⁶⁴, Майером⁸⁴, Баумбахом и Вагнером²² на спеченных образцах.

Измерения на синтетическом монокристалле из чистого ZnO были впервые проведены Фритшем⁵⁶. Результаты его измерений даны на рис. 11.

Пунктирные кривые 1 и 3 показывают ход проводимости для двух монокристаллов ZnO. Их проводимость при комнатной температуре равна 3,1 и 1,4 $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а энергия активации соответственно равна 0,012 и 0,009 эв.

При нагревании в атмосфере водорода в течение 30 часов при 900° С проводимость при комнатной температуре падала до $4 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Одновременно энергия активации возрастала до 0,4 (см. кривые 24, 28 и 30). Между 300 и 80° К во всех случаях зависимость $\ln \sigma$ от $\frac{1}{T}$ изображается прямой линией, как этого и следовало ожидать согласно формуле (30) для электронного или дырочного полупроводника.

Согласно измерениям Баумбаха и Вагнера проводимость ZnO при высоких температурах является однозначной функцией давления кислорода (рис. 12) и при постоянной температуре выражается эмпирическим соотношением:

$$\sigma = \text{const} \cdot p^{-\frac{1}{4,3}}.$$

Как видно, проводимость падает при увеличении давления кислорода, т. е. при уменьшении избыточного количества Zn по отношению к стехиометрическому соотношению. ZnO является, следовательно, электронным полупроводником. Это прямо подтверждено измерениями эффекта Холла, сделанным Фритшем. К сожалению, Фритш не продолжил измерения эффекта Холла на тех же монокристаллах, а ограничился только измерениями на

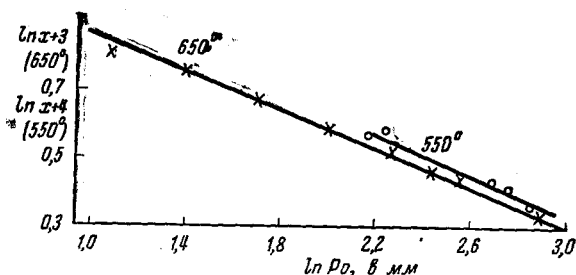


Рис. 12. Зависимость электропроводности ZnO от давления кислорода.

спечённых образцах. Для постоянной Холла R получились значения между $-7,5$ и $-380 \frac{\text{см}^3}{\text{а} \cdot \text{сек}}$ и знак, соответствовавший отрицательному знаку носителей.

Подвижность b_E лежит между 7 и $30 \frac{\text{см}^2}{\text{в} \cdot \text{сек}}$ и обнаруживает удивительно слабый рост с понижением температуры.

Последние измерения Гана, Рюсселя и Миллера⁶⁵ были проделаны на монокристаллах и спечённых образцах. При этом у монокристаллов оказалась более высокая подвижность, а именно: $b_E \sim 100 - 200 \frac{\text{см}^2}{\text{в} \cdot \text{сек}}$, а для спечённых образцов, напротив, всего лишь $5 - 60 \frac{\text{см}^2}{\text{в} \cdot \text{сек}}$, т. е. значения, совпадающие по порядку величины с данными Фритша. Меньшие подвижности для поликристаллических образцов могут быть объяснены влиянием переходных слоёв между зёрнами. Есть основание думать что в кристаллах ZnO , обладающих гексагональной решёткой, существует

ясно выраженная анизотропия подвижности, которая сглаживается в спечённых образцах.

Вопрос об уменьшении энергии активации с ростом концентрации избыточных атомов Zn до настоящего времени остаётся полностью не выясненным. Согласно Мотту⁶ это можно объяснить тем, что при больших концентрациях появляющееся взаимное

влияние орбит электронов примесных атомов уменьшает энергию активации.

Выше комнатной температуры эти соотношения несколько упрощаются. Согласно Баумбаху и Вагнеру до температуры примерно 900°K проводимость экспоненциально растёт с ростом $\frac{1}{T}$. При более высоких тем-

пературах рост электропроводности становится более медленным. Если при этом действительно наступает «насыщение», как думает Миллер⁹⁷, то вопрос этот остаётся не решённым. Миллер обнаружил на спечённых образцах выше 600°K подобный же ход проводимости, какой наблюдали Баумбах и Вагнер. При этом он получил для энергии активации значение, равное

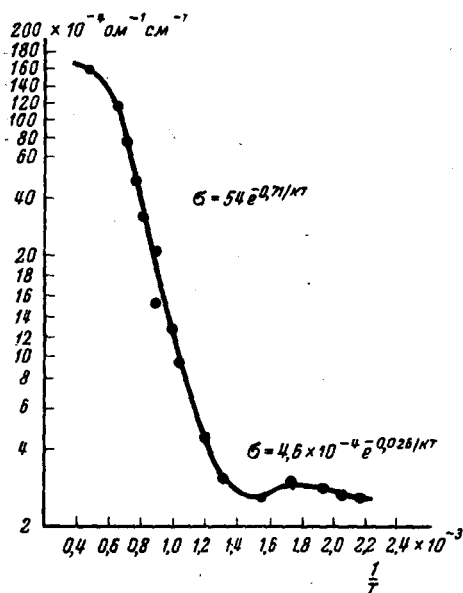


Рис. 13. Электропроводность ZnO при высоких температурах.

0,71 эв (рис. 13). Измерения производились настолько быстро, что не успевало устанавливаться равновесие с кислородом воздуха. Число искажений в решётке при этом оставалось постоянным, а ход проводимости был хорошо обратимым. Между 300 и 400°K у некоторых образцов наблюдалось большое уменьшение проводимости и рост подвижности с ростом температуры. Жаль, что Миллер, результаты исследований которого в основном подтвердили более ранние работы, не приводит кривых зависимости σ от T для всей исследованной температурной области.

В общем видно, что, несмотря на многочисленные экспериментальные работы, количественного понимания механизма проводимости ZnO не достигнуто. Поэтому необходимы дальнейшие тщательные исследования на хорошо образованных монокристаллах.

3.322. Закись меди Cu_2O . Из работ Ауэрса¹⁶, Дюнвальда и Вагнера⁴⁷, Гуддена⁶¹, Гундермана, Гауффе и Вагнера⁶⁴, Ле Блана и Саксе⁹¹ и Вайбеля следует, что проводимость закиси меди возрастает с увеличением избытка кислорода, т. е. с уменьшением относительного количества меди.

Энгельгарт⁴⁹ исследовал проводимость и Холл-эффект ниже комнатной температуры на образцах закиси меди, полученных окислением меди. Нагреванием в атмосфере кислорода или в вакууме между 500 и 1000°C можно было варьировать концентрацию

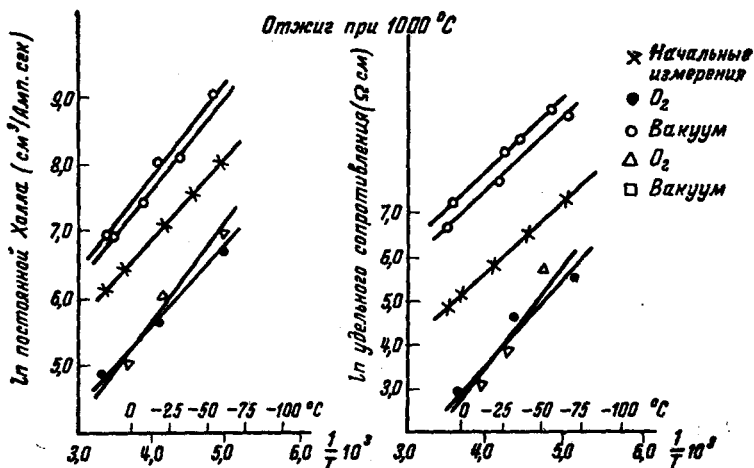


Рис. 14 и 15. Постоянная Холла и удельное сопротивление Cu_2O при низких температурах.

кислорода. На рис. 14 и 15 представлены основные результаты его измерений.

Зависимость проводимости Cu_2O от температуры может быть выражена в обычной форме:

$$\sigma = A e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}.$$

Постоянная Холла имеет положительный знак, что показывает, что Cu_2O является дырочным полупроводником. Для энергии активации получаются значения между 0,232 и 0,390 эв. Вообще говоря, окисление даёт большие, а восстановление — меньшие значения для энергии активации. Предэкспоненциальный множитель A особенно сильно зависит от предварительной обработки материала.

Концентрация акцепторов, вычисленная для одного из образцов, имела значение $n_A = 1,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При нагревании в атмосфере кислорода она повышалась до $3,4 \cdot 10^{19}$, а при нагревании в вакууме падала до $5,4 \cdot 10^{17}$. Эти данные находятся в согласии с теоретическими представлениями.

Из измерений проводимости σ и постоянной Холла R можно получить зависимость подвижности от температуры, которая пред-

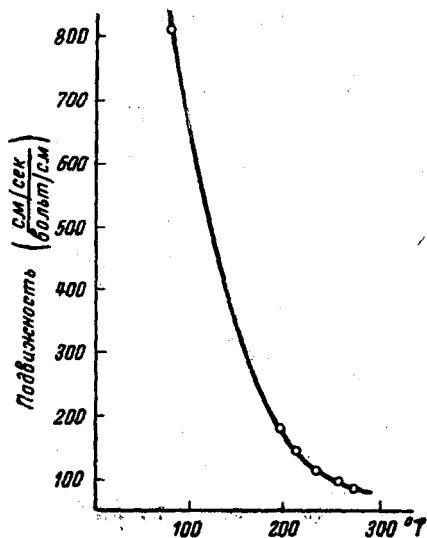


Рис. 16. Зависимость подвижности «дырок» в Cu_2O от температуры.

ставлена на рис. 16. Согласно Фрёлху и Мотту⁵⁸ экспериментальная кривая совпадает с теоретической, построенной на основании формулы (26), если предположить, что характеристическая температура закиси меди $\theta = 280^\circ$, а эффективная масса электрона $m^* = 0,25 m_0$. Дюнвальд и Вагнер, а также Жузе и Курчатов⁸³ исследовали температурную область между 100 и 1000°C . Согласно данным Жузе и Курчатова проводимость закиси меди может быть хорошо представлена двучленной формулой вида:

$$\sigma = A_1 e^{-\frac{\Delta E_1}{2kT}} + A_2 e^{-\frac{\Delta E_2}{2kT}}.$$

Константы A_1 и ΔE_1 мало зависят от концентрации кислорода и имеют значения: $A_1 = 44 \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; $\Delta E_1 =$

$= 0,72 \text{ эв}$. ΔE_2 имеет значения от 0,129 до 0,134 эв, а A_2 возрастает при увеличении концентрации кислорода от $4 \cdot 10^{-3}$ до $0,4 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Авторы заключают, что при низких температурах мы имеем дырочный полупроводник, а при высоких температурах наступает собственная проводимость. Соответственно этому следовало бы ожидать, что с ростом температуры, вследствие того, что концентрация электронов растёт быстрее концентрации «дырок», постоянная Холла становится малой положительной величиной и, наконец, меняет знак. Действительно, это обстоятельство было подтверждено Шоттки и Вайбелем¹¹³. Однако в одной из последующих работ оно было ими же опровергнуто¹¹⁴.

Более новые исследования принадлежат Анджелло¹⁴ и Фельдману⁵². Измерения Анджелло ограничивались лишь узкой температурной областью между -40 и $+100^\circ \text{C}$ и естественно не позво-

ляют сделать широких обобщений. Рис. 17 заимствован из работы Фельдмана. Выше 400°C ход кривых согласуется с данными Жузе и Курчатова. Наклон прямолинейной части кривой даёт для всех образцов, независимо от обработки, значение $\Delta E = 0,78 \text{ эв}$, что удовлетворительно согласуется с данными предыдущих измерений. Однако это значение согласно Фельдману не идентично энергии активации ΔE_A дырочного полупроводника и, следовательно, здесь должна быть другая интерпретация.

В качестве акцепторов в Cu_2O выступают пустые узлы в частной решётке атомов меди. Согласно Дюнвальду и Вагнеру диффузия ионов меди происходит настолько быстро, что, в противоположность ZnO , степень нарушения порядка соответствует состоянию термодинамического равновесия. В этом случае концентрация акцепторов растёт с ростом температуры и кислородного давления и, согласно Вагнеру¹²⁷, подчиняется формуле:

$$n_A = \text{const } T^{-\frac{5}{8}} p^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{E_f}{kT}}, \quad (42)$$

где E_f — энергия образования примесного уровня, т. е. энергия, которую необходимо затратить, чтобы поместить в решётку Cu_2O атом кислорода и образовать два пустых места в решётке ионов меди.

Согласно формуле (15) концентрация «дырок» выражается формулой:

$$n_L = \text{const } T^{\frac{3}{4}} n_A^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\Delta E_A}{2kT}}, \quad (43)$$

и поэтому, принимая во внимание формулу (42), получаем сле-

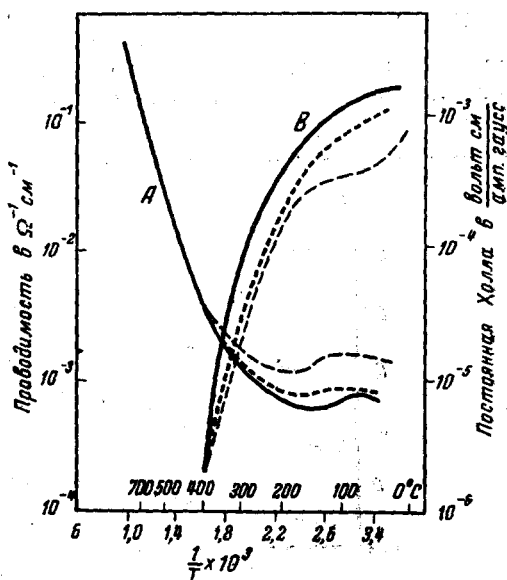


Рис. 17. Проводимость (кривая A) и постоянная Холла (кривая B) для Cu_2O при высоких температурах.

дующее выражение для приводимости:

$$\sigma = \text{const } p^{\frac{1}{8}} T^{-\frac{1}{16}} \exp\left(-\frac{(E_f + \Delta E_A)}{2kT}\right), \quad (44)$$

где l , как обычно, означает длину свободного пробега.

Таким образом, по наклону прямолинейной части кривой A на рис. 17 мы получаем не энергию активации ΔE_A , а сумму $E_f + \Delta E_A$. Отсюда и получается вышеприведённое значение для энергии активации, равное 0,78 эв. Истинное значение энергии активации может быть поэтому значительно меньше.

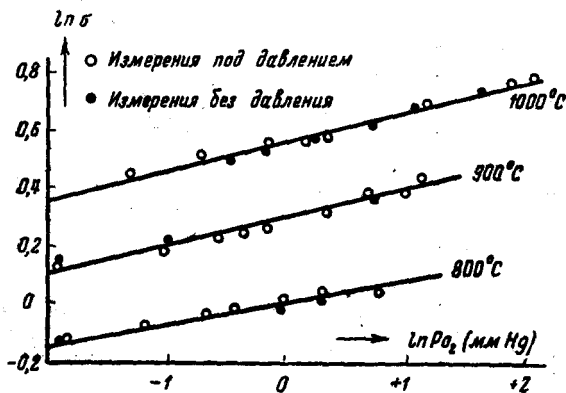


Рис. 18. Зависимость электропроводности Cu_2O от давления кислорода.

Ожидаемая согласно формуле (44) зависимость проводимости от давления кислорода при температурах выше 400°C подтверждена опытами Дюнвальда и Вагнера, что видно из рис. 18.

Таким образом, можно заключить, что в противоположность вышеизложенным взглядам Cu_2O при высоких температурах никакой собственной проводимостью не обладает. Новейшие измерения Холл-эффекта, сделанные Фельдманом, как будто бы полностью подтвердили этот вывод, и никакого изменения знака у постоянной Холла не было обнаружено. К сожалению, выше 400°C измерения Холл-эффекта не проводились (рис. 17, кривая B), в то время как, по мнению вышеупомянутых авторов, постоянная Холла должна была менять знак при температуре не ниже 500°C .

Подвижность «дырок» b_L чрезвычайно сильно меняется с температурой, причём ниже 150°C $b_L \sim T^{-5}$, а выше 150°C $b_L \sim T^{-7}$.

Ниже 300°C концентрация примеси «замораживается», т. е. число акцепторов n_L становится не зависящим от температуры,

а зависит только от исходного состояния («предистории образца»), что и наблюдал Энгельгарт.

Измерения Энгельгарта и Фельдмана ограничивались в основном лишь областью комнатных температур. К сожалению, до настоящего времени нет надёжных измерений, которые были бы проведены на одних и тех же образцах как при высоких, так и при низких температурах. Такие измерения позволили бы более полно объяснить механизм проводимости в Si_2O .

3. 323. Карбид кремния. Попытки измерения проводимости карбида кремния были предприняты Зеemanом¹¹⁹, Сирсом и Беккером¹¹⁷, Фелклом¹²⁵, Гюллери⁶², Курчатовым, Костиной и Русиновым⁸⁶, Остербергом¹⁰⁵, Геннингером⁶⁸, Бозе и Кастгиром²⁵ и, в последнее время, Бушем, а также Бушем и Лабгартом⁸⁶. Предыдущие измерения распространялись лишь на область очень низких температур и результаты измерений были сильно искажены наличием переходных слоёв с большим сопротивлением на границе раздела отдельных зёрен вещества. Буш исследовал проводимость на большом числе монокристаллов зондовым методом в области температур между 77 и 1400°K.

SiC — валентный кристалл со структурой вурцита, где каждый атом кремния вместе с четырьмя атомами углерода образуют правильный тетраэдр.

Технически изготовленные кристаллы ввиду наличия посторонних атомов имеют самую разнообразную окраску. Чистый SiC бесцветен⁷⁷; с ростом загрязнения получают желтоватые, зелёные и, наконец, чёрные кристаллы. Спектральный анализ показывает, что желтоватые кристаллы соответствуют содержанию 0,01% Fe и Mg, зелёные — до 0,05% Fe и Mg, а чёрные кристаллы соответствуют содержанию 0,2% Al и Ca и 0,1% Mg.

Зависимость проводимости от температуры представлена на рис. 19 и 20. Для не слишком низких температур проводимость может быть представлена следующей двучленной формулой:

$$\sigma = A_1 e^{-\frac{\Delta E_1}{2kT}} + A_2 e^{-\frac{\Delta E_2}{2kT}}.$$

Измерения эффекта Холла Бушем и Лабгартом показали, что жёлтый и зелёный SiC соответствуют n -типу, т. е. являются электронными полупроводниками, а чёрный соответствует p -типу, т. е. является дырочным полупроводником.

Для n - SiC проводимость при 0°С колеблется около 10 – $12 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для почти бесцветных и около $5 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для тёмнозелёных кристаллов. Для энергий активации ΔE_1 и ΔE_2 получаются значения, лежащие соответственно между $1,57 \pm 0,157 \text{ эв}$ и $0,191 \pm 0,051 \text{ эв}$. Для предэкспоненциальных множителей A_1 и A_2 получаются соответственно значения $6,3 + 260 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $0,3 + 10 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Соответствующая область значений для

p -SiC значительно уже. Для $\sigma_{0\text{°C}}$ значения расположены между $6,2 \cdot 10^{-1}$ и $1,8 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Области значений для остальных величин:

$$\Delta E_1: 0,226 - 0,281 \text{ эв};$$

$$\Delta E_2: 0,038 - 0,052 \text{ эв};$$

$$A_1: 160 - 350 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}; \quad A_2: 0,18 - 0,95 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

При высоких температурах проводимость имеет резко выраженный максимум, который для n -SiC лежит между 480 и 1100°K, а для p -SiC — между 950 и 1020°K. Выше этих температур проводимость убывает вплоть до самых высоких температур, при

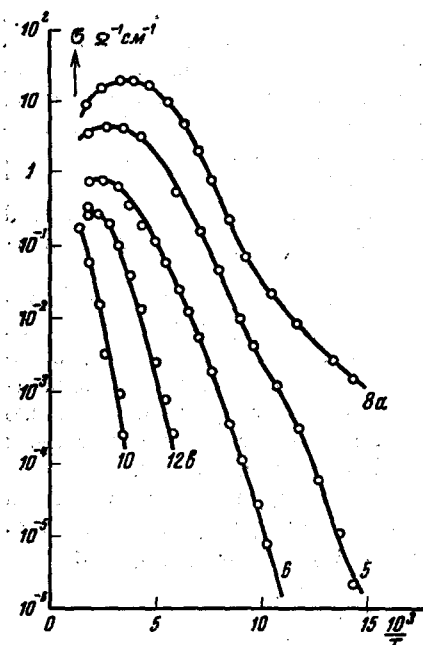


Рис. 19. Зависимость электропроводности n -SiC от температуры.

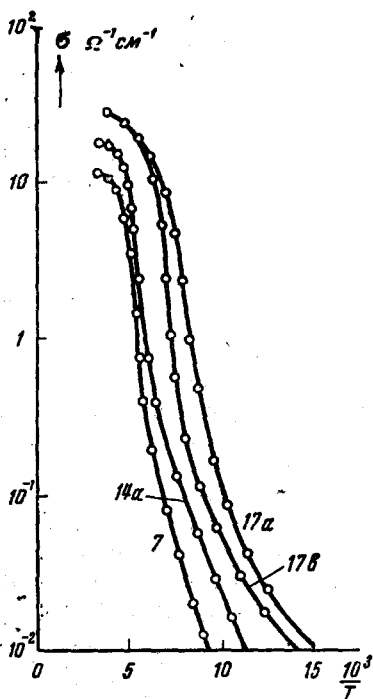


Рис. 20. Зависимость электропроводности p -SiC от температуры.

которых производились исследования (1400°K). Во всех случаях получалась полная воспроизводимость результатов для одного и того же кристалла. Многочасовое нагревание до 1000°С на воздухе не оказывало никакого влияния на результаты измерений, так что нарушения в решётке можно, несомненно, рассматривать как находящиеся в состоянии «замороженного» равновесия.

Так как SiC обладает гомеоплярной связью, то его проводимость должна выражаться формулой (30), которая основывается

на зависимости подвижности от температуры, даваемой формулой

(29), т. е. $b \sim T^{-\frac{3}{2}}$. Формула (30) по известной, т. е. определённой из опыта, величине энергии активации ΔE позволяет определить $T_{\text{макс}}$, при которой следует ожидать максимума проводимости. Однако температура, определяемая этим способом, оказывается в 5—10 раз больше, чем на самом деле. Противоречие можно устранить, если допустить значительно более сильную зависимость подвижности от температуры. Опыт показывает, однако, что такое допущение несправедливо.

Сопоставление данных о проводимости и эффекте Холла даёт представленную на рис. 21 и 22 температурную зависимость для P_z . На рис. 23 дана зависимость произведения $R\sigma$ от $T^{-\frac{3}{2}}$, которая при высоких температурах согласуется с зависимостью, позднее теоретически обоснованной Зейтцем.

Более низкое значение температуры, при которой проводимость достигает максимума, не может обуславливаться более сильной зависимостью подвижности от температуры, как это предполагалось выше, а должно обуславливаться небольшим ростом концентрации электронов с повышением температуры, чего и следовало ожидать, исходя из статистики Максвелла-Больцмана.

Действительно, при высоких температурах в n -SiC получается концентрация электронов порядка 10^{18} см^{-3} , а в p -SiC — порядка 10^{19} см^{-3} . Такая концентрация электронов уже настолько

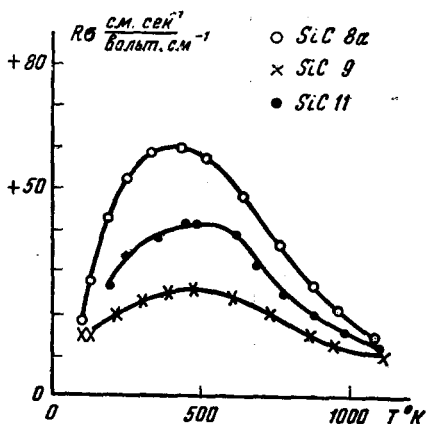


Рис. 21. Зависимость подвижности электронов от температуры для n -SiC.

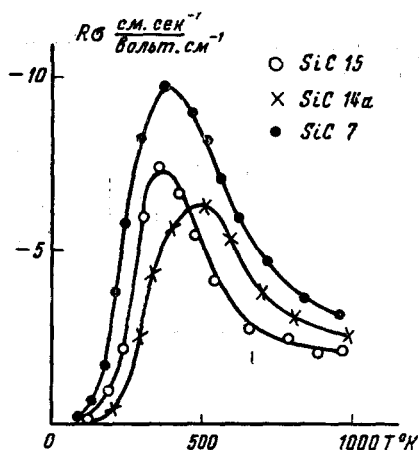


Рис. 22. Зависимость подвижности «дырок» от температуры для p -SiC.

высока, что следует учитывать наступающее вырождение. Вывод, который приведён в разделе 2.3, даёт следующее выражение для

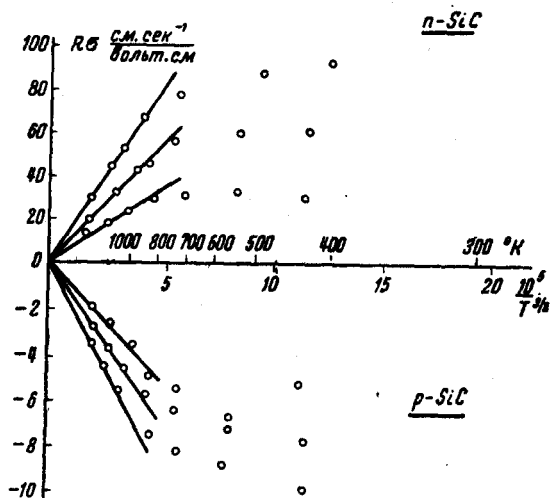


Рис. 23. Закон $T^{-\frac{3}{2}}$ для подвижности в SiC.

проводимости SiC при средних и высоких температурах в случае слабо вырожденного электронного газа:

$$\sigma = Q^* \frac{T^{-\frac{3}{2}}}{1 + \left[1 + \left(\frac{4D^*}{n_D} \right) T^{-\frac{3}{2}} e^{\frac{\Delta E}{kT}} \right]^{\frac{1}{2}}}, \quad (45)$$

где:

$$Q^* = 2 \frac{e^2}{m^*} \tau_0 n_D, \quad \tau_0 = \bar{\tau} T^{\frac{3}{2}},$$

$$D^* = \left(\frac{m^* k}{2^{\frac{1}{3}} \pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}},$$

$\bar{\tau}$ — среднее время релаксации и n_D — концентрация примесных центров.

Легко убедиться, что для низких температур выражение (45) тождественно с формулой (30), выведенной Вильсоном. Для очень высоких температур имеем зато убывание проводимости с ростом

температуры, а именно:

$$\sigma \sim T^{-\frac{3}{2}}$$

К такой же температурной зависимости пришёл Мёглих⁹⁸ на основании формулы Саха. Как видно из рис. 24, эксперименталь-

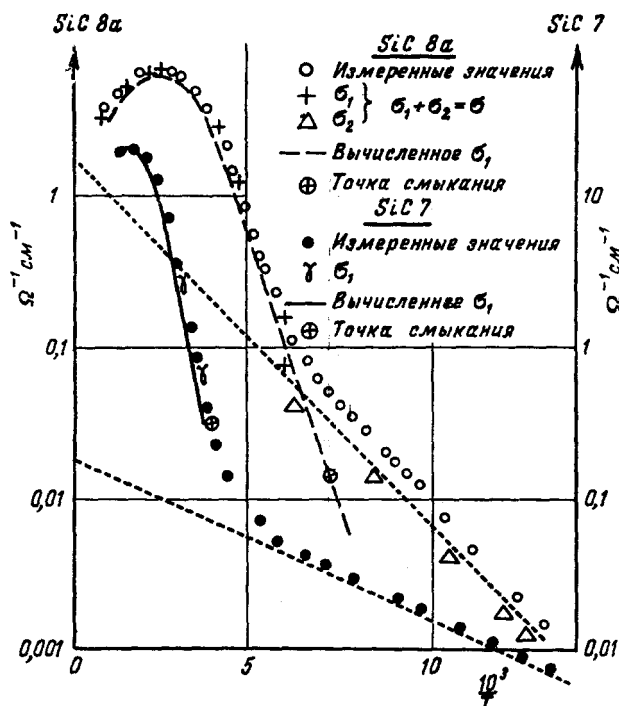


Рис. 24. Измеренная и вычисленная по формуле (45) проводимость в области слабого вырождения для SiC.

ные данные для высоких температур хорошо согласуются с формулой (45).

При низких температурах кривые зависимости проводимости от температуры имеют, особенно для p -SiC, характерные участки с пологим ходом, соответствующим малой энергии активации.

Одновременно с понижением температуры подвижность быстро убывает (рис. 21 и 22). Согласно Бушу и Лабгарту это обстоятельство можно объяснить тем, что SiC имеет примеси двух родов, расположенные на уровнях с различными энергиями активации. Сильное уменьшение подвижности с уменьшением температуры обуславливается тем, что примеси одного рода, вследствие их

высокой концентрации (от 10^{18} до 10^{20} на 1 см^3), вступают во взаимодействие друг с другом и могут обмениваться электронами. Поэтому в добавочной примесной зоне проводимости носители заряда обладают очень большой эффективной массой и, соответственно с этим, малой подвижностью.

Однако с современной точкой зрения вероятнее, что уменьшение подвижности при низких температурах обусловливается увеличением вероятности рассеяния на примесях в решётке SiC. Исходя из этого, возможно, на основании равенства (29), рассчитать зависимость подвижности от температуры.

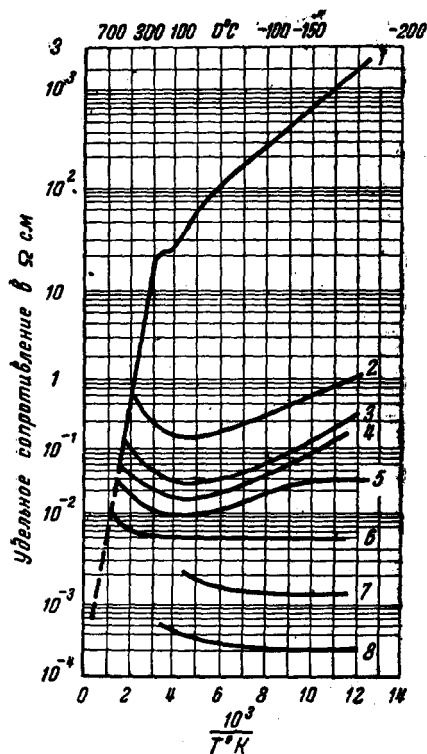
На основании вышеизложенных результатов SiC является амфотерным полупроводником. Очень возможно, что электронная и дырочная проводимости обуславливаются тем же механизмом, что и в Si и Ge. Примесь элементов, валентности которых меньше четырёх (Ca, Al), создаёт дырочную проводимость (*p*-тип); загрязнение железом приводит, как и для кремния, к электронной проводимости (*n*-тип).

3.324. Кремний Si. Механизм высокой проводимости кремния долгое время оставался

Рис. 25. Зависимость удельного сопротивления от $\frac{1}{T}$ для сплавов Si—B.

неясным. Против металлического характера проводимости говорили измерения распределения интенсивностей в эмиссионных спектрах длинноволновых рентгеновских лучей, проделанные О'Брауном и Скиннером¹⁰⁴. Отсюда можно было заключить, что валентные связи являются полностью насыщенными, и поэтому никакой металлической проводимости быть не должно. Это заключение согласуется с первыми измерениями Кенигсбергера и Шиллинга⁸⁵, которые показали, что Si обладает неметаллической проводимостью.

Однако в противоречии с этим оказались исследования Зеэмана¹¹⁸, Шульца¹¹⁵ и Лаустера⁸⁹. Эти авторы обнаружили при температурах между 77° и 1000° K на монокристаллах кремния слабое убывание проводимости с ростом температуры и сделали



отсюда заключение о металлическом характере проводимости кремния.

В противоположность этому Мейснер и Фогт⁹³ твердо установили, что монокристалл, который они исследовали при 1,2° К, никаким металлическим температурным коэффициентом не обладает.

Полное объяснение было дано в исследованиях, из которых особенно нужно отметить работы Пирсона и Шоккли¹⁰⁷ и Пирсона и Бардина¹⁰⁶. Пирсон и Бардин использовали в качестве

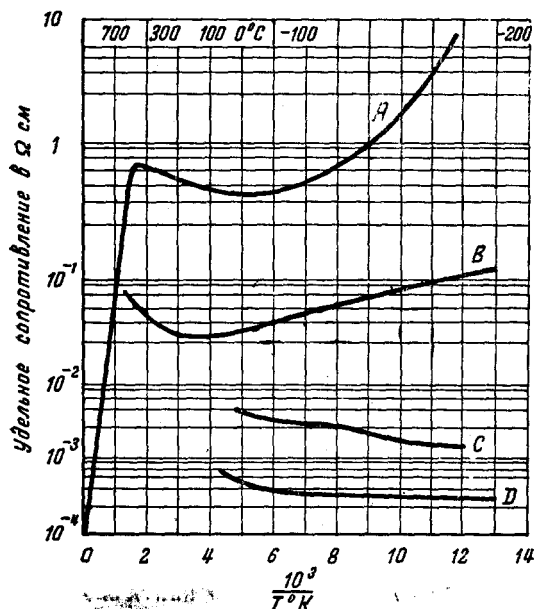


Рис. 26. Зависимость удельного сопротивления от $\frac{1}{T}$ для сплавов Si — P.

исходного материала очень чистый Si с содержанием примесей всего лишь около 0,03%, который получался в виде длинных игольчатых кристаллов при восстановлении SiCl_4 при помощи Zn. Этот материал легировался добавками от 0,0005 до 1 весового процента бора и от 0,001 до 1 весового процента фосфора. Согласно изложенным в разделе 2.42 представлениям примесь трёхвалентного бора создаёт дырочную проводимость, а примесь пятивалентного фосфора — электронную. Температурная зависимость удельного сопротивления $\rho = \frac{1}{\sigma}$ представлена на рис. 25 и 26.

Как видно из этих рисунков, при высоких температурах температурный ход сопротивления всех образцов изображается одной

и той же прямой. Эта прямая соответствует собственной проводимости кремния с энергией активации $\Delta E_1 = 1,12$ эв. При низких температурах проводимость растёт характерным образом с увеличением концентрации примесей

Из измерения постоянной Холла R можно, на основании равенств (32), (34) и (35), определить концентрацию носителей n .

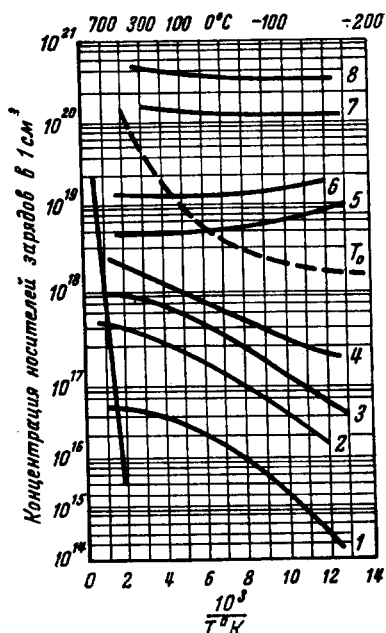


Рис. 27. Зависимость концентрации носителей от $\frac{1}{T}$ для сплавов Si—B; T_0 — температура вырождения.

Результаты представлены на рис. 27 и 28. Из этих рисунков видно, что при малых концентрациях примесей B или P концентрация «дырок» или, соответственно, электронов растёт с ростом температуры примерно по экспоненциальному закону. При больших концентрациях примесей концентрация носителей очень высока (до $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) и практически не зависит от температуры. Пунктирная кривая T_0 на обоих рисунках представляет собой, согласно выражению (16) для критерия вырождения, зависимость температуры вырождения от концентрации носителей. Для образцов 7 и 8 на рис. 25 и C и D на рис. 26 практически во всём температурном интервале имеется вырождение.

Вычисляя произведения $R\sigma$, можно найти зависимость подвижности носителей от температуры, которая и представлена на рис. 29 и 30. Здесь, так же как и для SiC, очень хорошо подтверждается теоретически обоснованная пропорциональность при вы-

соких температурах между подвижностью и $T^{-\frac{3}{2}}$ (см. раздел 3.11). Ниже 100° K подвижность начинает опять падать с понижением температуры, что соответствует увеличению рассеяния носителей на примесях в решётке (на В- или Р-ионах).

В области примесной проводимости, как и для других полупроводников, наблюдается характерное уменьшение энергий активации с увеличением концентрации примесей. Для очень чистого Si (образец № 1) с концентрацией акцепторов $n_A = 1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ для энергии активации ΔE_A получается значение около $0,075$ эв.

Диэлектрическая постоянная кремния равна 13. Рассчитанная из уравнения (20) (раздел 2.4) энергия активации $\Delta E_A = 0,08$ эв, что приблизительно совпадает с экспериментальным значением. Для наиболее высоких наблюдаемых на опыте концентраций $n_A = 5,3 \cdot 10^{18}$ энергия активации практически равна нулю. На рис. 31 (см. на стр. 303) представлена зависимость энергии активации от концентрации примесных уровней.

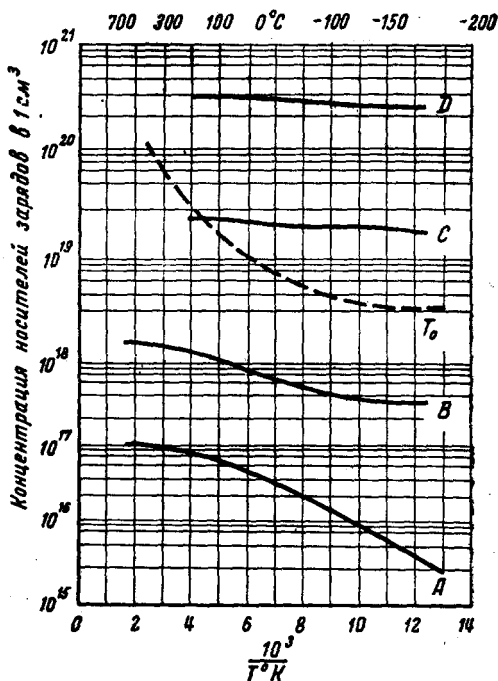


Рис. 28. Зависимость концентрации носителей от $\frac{1}{T}$ для сплавов Si — P; T_0 — температура вырождения.

Согласно Пирсону и Бардину такая зависимость может быть истолкована следующим образом. Когда ионизуется изолированный атом, то сила притяжения между оставшимся ионом и оторванным электроном становится равной нулю. Однако в полупроводнике ионизованные доноры или акцепторы обычно частично экранированы электронами проводимости. Поэтому в ионизованном состоянии возникает сила притяжения, которая будет тем больше, чем меньше среднее расстояние между примесными атомами. Это расстояние пропорционально $n_A^{-\frac{1}{3}}$, где n_A означает концентрацию

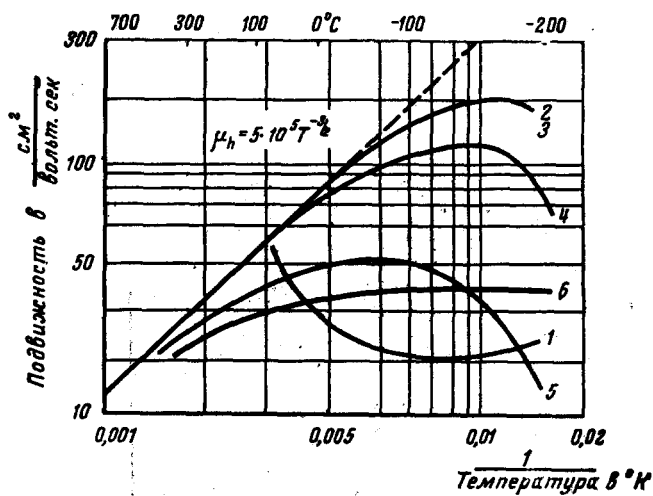


Рис. 29. Зависимость подвижности «дырок» от $\frac{1}{T}$ для сплавов Si — В.

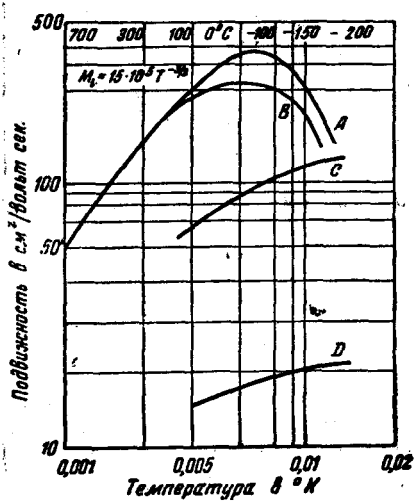


Рис. 30. Зависимость подвижности электронов от $\frac{1}{T}$ для сплавов Si—Р.

акцепторов. Энергия активации будет поэтому тем меньше, чем больше концентрация акцепторов, и может быть представлена в следующем виде:

$$\Delta E_A = \Delta E_A^0 - an_A^{\frac{1}{3}},$$

где ΔE_A^0 означает энергию активации при бесконечно малой концентрации акцепторов и составляет на основании опыта примерно 0,08 эв. Подставляя это значение и значение для $a = 4,3 \cdot 10^{-8}$, найденное эмпирическим путём, в вышеприведённую формулу,

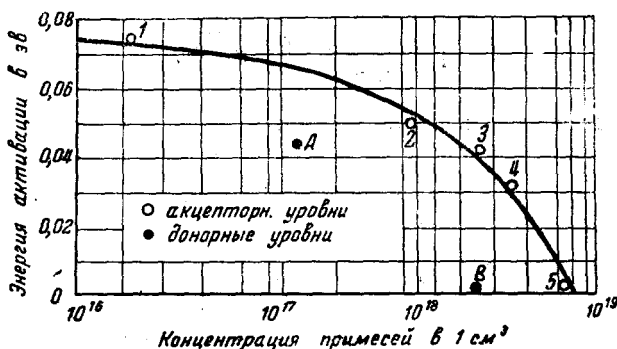


Рис. 31. Зависимость энергии активации от концентрации примесей для сплавов Si — В и Si — Р.

получим кривую, изображённую на рис. 31, которая хорошо передаёт наблюдаемый ход изменения энергии активации с изменением концентрации акцепторов. На основании количественной оценки для a найдено значение около $3 \cdot 10^{-8}$. Такое согласование по порядку величины достаточно удовлетворительно и подтверждает данное объяснение.

Для очень высоких концентраций примесей получается иное соотношение.

Кремний при концентрации примесных атомов В или Р более чем 10^{19} на 1 см^3 обладает электропроводностью, которая практически не зависит от температуры (кривые 6—8 на рис. 25 и кривые С и D на рис. 26). Пирсон и Шоккли¹⁰⁷ даже до температур около 10°K не обнаружили никакого изменения удельного сопротивления. Энергия активации для таких сплавов практически равна нулю, так что концентрация носителей заряда независимо от температуры равна концентрации доноров или акцепторов. Электронный газ в этом случае сильно вырожден, и проводимость зависит только от концентрации носителей и их подвижности.

Для низких температур подвижность ограничена лишь рассеянием на примесях. Джонсон и Ларк-Горовитц^{81, 82} рассчитали это

рассеяние для вырожденного электронного газа и нашли полную независимость его от температуры. Таким образом, в этом случае удельное сопротивление ρ зависит лишь от плотности примесных уровней, которая тождественна с количеством носителей.

Для подвижности получается следующая закономерность:

$$\frac{1}{b} = \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{\pi \hbar}{4e} n^{\frac{2}{3}}.$$

Отсюда для удельного сопротивления $\rho = \frac{1}{enb}$ следует

$$\rho = \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{\pi \hbar}{4e^2} n^{-\frac{1}{3}}.$$

Или, подставляя численные значения:

$$\rho = 6270 n^{-\frac{1}{3}} \text{ ом} \cdot \text{см}, \quad (46)$$

что по порядку величины согласуется с наблюдаемыми значениями.

Свойства кремния как полупроводника, таким образом, полностью объясняются, и экспериментальные данные находятся в хорошем согласии с новейшими теоретическими представлениями.

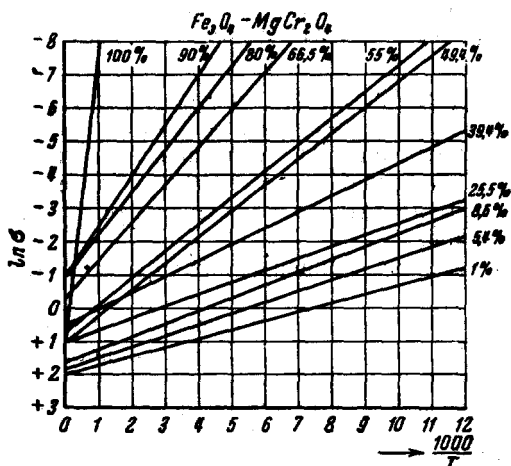


Рис. 32. Проводимость смешанных кристаллов $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{MgCr}_2\text{O}_4$ при различных содержаниях MgCr_2O_4 .

3.325. Окислы со структурой шпинели. В разделе 2.43 были изложены некоторые элементы теории, развитой Ферреем, Гаманом и Ромейном¹²⁴ относительно электропроводности

окислов со структурой шпинели. Изложенная теория экспериментально была подтверждена в той же работе этих авторов при исследовании Fe_3O_4 в виде смешанных кристаллов с MgCr_2O_4 или ZnCr_2O_4 . При этом в решётку могли внедряться не только двухвалентные, но также и трёхвалентные ионы.

При изготовлении образцов смешивались в надлежащей пропорции Fe_3O_4 , MgO и Cr_2O_3 или Fe_3O_4 , ZnO и Cr_2O_3 . Образцы прессовались и отжигались в соответствующей атмосфере при $1200 - 1400^\circ \text{C}$. На рис. 32 и 33 даны кривые зависимости проводимости от температуры, полученные на этих поликристаллических образцах. Как и следовало ожидать, при увеличении содержания MgCr_2O_4 или ZnCr_2O_4 проводимость уменьшалась,

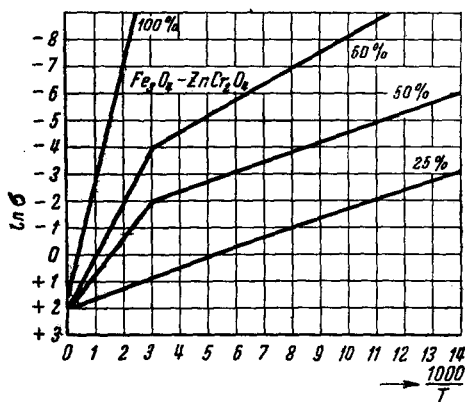


Рис. 33. Проводимость смешанных кристаллов $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZnCr}_2\text{O}_4$ при различных содержаниях ZnCr_2O_4 .

а энергия активации при этом, наоборот, возрастала. Заслуживает внимания тот факт, что величина проводимости и энергия активации могут меняться в широких пределах. Электрические свойства этих полупроводников не очень чувствительны к отклонениям от стехиометрического соотношения, и поэтому приготовление образцов с одинаковыми свойствами не представляет затруднений.

3.33. Правило Мейера-Нельделя

Проводимость чистых электронных и дырочных полупроводников при достаточно малой концентрации примесей, т. е. при отсутствии вырождения, с достаточной точностью может быть представлена следующим выражением:

$$\sigma = A e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}. \quad (47)$$

Слабой температурной зависимостью предэкспоненциального множителя A можно пренебречь по сравнению с экспоненциальной зависимостью от температуры.

Согласно Мейеру и Нельделю⁸⁶ для ряда полупроводников, проводимость которых при комнатной температуре меньше, чем $10^{-2} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, существует замечательно простое соотношение между предэкспоненциальным множителем A и энергией активации ΔE , а именно:

$$\ln A = \alpha + \beta \Delta E. \quad (48)$$

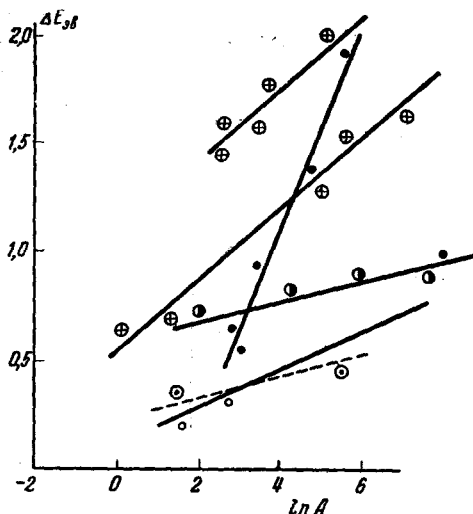


Рис. 34. Зависимость между энергией активации ΔE и константой A . Правило Мейера-Нельделя: $\circ$ — ZnO ; $\ominus$ — TiO_2 ; $\bullet$ — Fe_2O_3 ; $\odot$ — UO_2 ; $\bullet$ — SiC ; $\oplus$ — BaTiO_3 .

На рис. 34 сопоставлены данные для ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3 и WO_3 по Мейеру и Нельделю, для SiC по Бушу³² и для BaTiO_3 по Бушу и Флури³⁴. Как видно из этого рисунка, экспериментальные точки укладываются на прямых линиях, положение и наклон которых характерны для каждого данного вещества.

Постоянная A , как видно из формул (30) и (30а), пропорциональна квадратному корню из концентрации примесей n_D или n_A . Таким образом, как это следует из формулы (48), энергия активации для плохо

проводящих полупроводников растёт с увеличением концентрации примесей.

Для полупроводников, проводимость которых при комнатной температуре больше, чем $10^{-2} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, наблюдается обратная зависимость, т. е. уменьшение ΔE с ростом A . Объяснение этого эффекта, повидимому, нужно искать во взаимодействии атомов примеси, подобно тому как это отмечалось в разделе 3.324 для случая кремния.

Правило Мейера-Нельделя может быть истолковано и другим образом, например так, как это было сделано Бушем³³. До тех пор пока полупроводящее соединение, например окисел, находится в термодинамическом равновесии с окружающей его кислородной атмосферой, концентрация примесей согласно Вагнеру¹³⁷ [формула

(42), раздел 3.322] имеет следующую температурную зависимость

$$n_D = Ce^{-\frac{E_f}{kT}}.$$

Множитель C зависит, между прочим, от давления кислорода и по сравнению с экспонентой лишь слабо зависит от температуры. E_f есть энергия, которую необходимо затратить, чтобы удалить атом или ион из узла решётки («энергия разупорядочения»). Проводимость полупроводников обычно измерялась при таких низких температурах (например, ZnO), при которых концентрация примесей оставалась практически постоянной. Это, очевидно, означает, что нарушения в идеальной кристаллической решётке («беспорядок») «замораживаются» ниже определённой, характерной для каждого данного полупроводника температуры θ . Ниже θ стабильная концентрация примесей определяется температурой «замораживания», т. е.

$$n_D = Ce^{-\frac{E_f}{k\theta}}. \quad (49)$$

Для примесных полупроводников проводимость пропорциональна $n_D^{\frac{1}{2}}$, т. е. не учитывая мало меняющихся с температурой величин, получаем:

$$\sigma = an_D^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\Delta E_D}{2kT}}, \quad (50)$$

или, используя формулу (49),

$$\sigma = a'e^{-\frac{E_f}{2k\theta}} e^{-\frac{\Delta E}{2k\theta}}. \quad (51)$$

Заменяя $E_f + \Delta E$ через U , где U — энергия, характерная для каждой данной решётки и необходимая для того, чтобы ионизовать атом или ион в неискажённой решётке, т. е. перевести его в зону проводимости, и, подставляя выражение для E_f в формулу (51), получаем:

$$\sigma = a'e^{\frac{(\Delta E - U)}{2k\theta}} e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}. \quad (52)$$

Сравнивая равенства (52) и (47), получаем следующее выражение для предэкспоненциального множителя:

$$A = a'e^{\frac{\Delta E - U}{2kT}},$$

или, логарифмируя, получаем:

$$\ln A = \alpha + \beta \Delta E,$$

что согласуется с эмпирическим правилом Мейера-Нельделя (48). В то время как α сложным образом зависит от U , давления газа, подвижности носителей заряда и т. д.; для β получается простое выражение следующего вида:

$$\beta = \frac{1}{2k\theta}. \quad (53)$$

Зависимость $\Delta E = f(\ln \theta)$ графически изображается прямыми линиями (рис. 34), наклон которых тем больше, чем больше температура «замораживания» θ рассматриваемого вещества. Вычисленные из наклона этих прямых температуры «замораживания» имеют следующие значения:

Полупроводник	θ , вычисленное в $^{\circ}\text{K}$	θ , наблюдаемое в $^{\circ}\text{K}$
UO_2	(340) *)	1000?
Fe_2O_3	430	400
ZnO	533	600
TiO_2	685	700
BaTiO_3	710	950
SiC	1350 **)	>2000 ***)

*) Значение недостоверно; прямая проведена через две точки.
 **) Исправленное значение.
 ***) По наблюдениям Бозарда. Дипломная работа ЕТН 1947. Не опубликована.

В третьей колонке для сравнения приведены температуры, для которых при нагревании в вакууме начинается заметная диссоциация и, вместе с этим, рассасывание нарушений в решётке. Эти температуры естественно определены очень приближённо, однако корреляция с вычисленными значениями несомненна.

Правило Мейера-Нельделя выполняется для самых различных химических соединений, так что не исключена возможность, что оно имеет всеобщую применимость. Согласно же вышеизложенным соображениям Буша это правило должно быть ограничено в основном полупроводниками с «замороженными» нарушениями в решётке.

Гизольф⁵⁹ дал для правила Мейера-Нельделя совсем другое объяснение. Оно основывается на очень специальных предположениях об одновременном существовании донорных и акцепторных уровней, а также на существовании определённого соотношения между подвижностями и концентрациями примесных уровней, что, однако, в значительной степени не согласуется с изложенными ранее и в этом разделе воззрениями. Для более полного решения этого вопроса требуются дополнительные экспериментальные данные.

3.34. Связь между диэлектрической постоянной и энергией активации

Энергия активации примесных полупроводников согласно Мотту⁶ [равенство (20) в разделе 2.4] зависит от эффективной диэлектрической постоянной $K_{\text{эфф}}$ полупроводника и может быть представлена следующим образом:

$$\Delta E \sim \frac{1}{K_{\text{эфф}}^2}. \quad (54)$$

Согласно этому высокая диэлектрическая постоянная, т. е. большая поляризуемость ближайшей к примесному центру области решётки, приводит к малой энергии активации. Несмотря на то, что на основании этой формулы можно непосредственно получать правильные по порядку величины значения энергии активации, всё же систематические исследования в этом направлении были бы весьма существенны. К сожалению, таких исследований в настоящее время почти не существует. В кратком обзоре Геннингера⁶⁹ излагаются лишь отдельные экспериментальные данные, касающиеся зависимости энергии активации от концентрации примесей и диэлектрической постоянной. Однако точные данные об исследованных веществах, так же как и численные значения, там отсутствуют.

С целью найти хотя бы качественное подтверждение соотношения (54) Буш, Флури и Мерц³⁵ предприняли исследование монокристаллов BaTiO_3 . Это вещество является электронным полупроводником и благодаря его особым свойствам известно как сегнетоэлектрик. BaTiO_3 обнаруживает очень сильную зависимость статической диэлектрической постоянной от температуры. Вблизи температуры Кюри $T_K \cong 120^\circ \text{C}$ диэлектрическая постоянная имеет очень острый максимум и достигает при этом значения до 10 000.

В отличие от всех известных в настоящее время сегнетоэлектриков в этом соединении в точке Кюри также наблюдается явно выраженный максимум коэффициента преломления в видимой области. При комнатной температуре $n = 2,40$, а при 120°C достигает значения около 2,46.

На основании этих наблюдений можно было бы ожидать, что энергия активации, связанная с диэлектрической постоянной $K_{\text{эфф}}$, будет иметь подобную же зависимость от температуры. Согласно формуле (54) при максимальном значении $K_{\text{эфф}}$ энергия активации ΔE будет иметь минимум, что должно соответствовать минимальному наклону прямой, изображающей зависимость $\ln \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Это положение подтверждается экспериментально.

Для высоких и низких температур энергия активации имеет, например, значение $\Delta E = 1,75 \text{ эв}$, а вблизи точки Кюри она проходит через минимум, равный $1,15 \text{ эв}$.

Поскольку вопрос о зависимости энергии активации от диэлектрической постоянной является весьма существенным для теории полупроводников, представляется интересным провести такие сопоставления между ΔE и $K_{\text{эфф}}$ и для других исследованных соединений — если не количественные, то по крайней мере качественные.

3. 35. Влияние всестороннего давления на электропроводность

Изменение электропроводности металлов под влиянием всестороннего давления было исследовано Бриджмэном²⁸. Для металлов при увеличении давления наблюдалось как уменьшение, так и увеличение проводимости.

Для полупроводников до настоящего времени проделано очень мало подобных исследований.

Хольмс и Аллен⁷⁴ наблюдали на селене сильное, по сравнению с металлами, уменьшение удельного сопротивления с повышением давления и нашли, что изменение сопротивления подчиняется следующей формуле:

$$\frac{1}{R_0} \frac{\Delta R}{\Delta P} = -3,1 \cdot 10^4 \frac{\text{см}^3}{\text{кг}}.$$

Исключительно сильное изменение сопротивления наблюдал Бриджмэн²⁹ для теллура. При давлении около 30 000 $\frac{\text{кг}}{\text{см}^2}$ проводимость теллура возрастала в 400 или 600 раз, по сравнению с проводимостью при атмосферном давлении, в зависимости от ориентации кристалла в электрическом поле.

Подобные данные получены также Картрайтом³⁹. Работами Картрайта и Габерфельда⁴¹, а также новейшими исследованиями Кэнлона и Ларк-Горовитца¹¹¹, Боттома²⁷ и Джонсона⁷⁹ установлено, что теллур является полупроводником, у которого уже при температуре немного выше комнатной обнаруживается собственная проводимость с энергией активации $\Delta E_1 = 0,38 \text{ эв}$. При более низких температурах наблюдается дырочная проводимость.

Бриджмэн высказал предположение, что с ростом давления металлический характер теллура всё более усиливается. Действительно, при давлении в $45\,000 \frac{\text{кг}}{\text{см}^2}$ теллур испытывает превращение³⁰.

Для изменения удельного сопротивления при малых давлениях Бардин¹⁸ дал очень убедительное объяснение. С ростом давления уменьшается постоянная решётки теллура, и можно допустить, что при этом уменьшается энергетический промежуток между наивысшей заполненной зоной и зоной проводимости, а следовательно, уменьшается и энергия активации ΔE , определяющая собственную проводимость. Бардин из измерений Бриджмэна определил энергию активации ΔE в зависимости от давления. Его расчёт

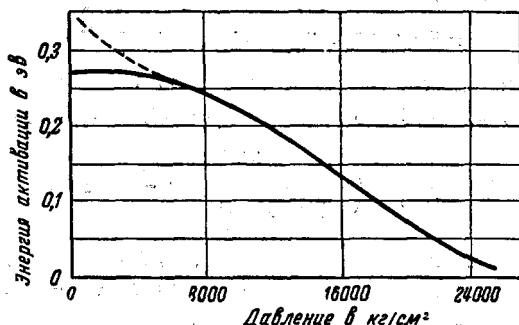


Рис. 35. Энергия активации ΔE для теллура, рассчитанная из температурной зависимости сопротивления при различных давлениях.

основан на предположении, что проводимость меняется с температурой по закону:

$$\sigma = A e^{-\frac{\Delta E_1}{2kT}}.$$

Поэтому для определения ΔE_1 достаточно иметь данные для проводимости при двух различных температурах. Результаты этих вычислений графически представлены на рис. 35.

Для давления около $30\,000 \frac{\text{кг}}{\text{см}^2}$ энергия активации действительно очень мала, а при несколько более высоком давлении, вероятно, осуществляется переход в действительно металлическую фазу благодаря перекрыванию энергетических зон. То, что при давлении $P=0$ для ΔE_1 получаются значения, меньшие чем $0,38 \text{ эВ}$, можно легко объяснить тем, что исследовавшийся Бриджмэном теллур имел ещё примесную проводимость.

4. ТЕРМОЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

4. 1. ФОРМУЛА ДЛЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ТЕРМОЭДС

Между интегральной термоэдс $V_{МП}$ элемента металл — полупроводник — металл и коэффициентами Томсона μ_M и μ_P для металла и полупроводника существует термодинамическое соотношение:

$$\frac{dV_{МП}}{dT} = \int \frac{\mu_M - \mu_P}{T} dT. \quad (55)$$

Для коэффициентов Томсона электронная теория*) даёт следующее выражение:

$$\mu = -\frac{T}{e} \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{K_2}{K_1 T} - \frac{\zeta}{T} \right]. \quad (56)$$

При этом ζ означает граничную энергию функции распределения Ферми-Дирака, а K_1 и K_2 выражаются через интегралы:

$$K_n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty l E^n \frac{\partial w_0}{\partial E} dE, \quad (57)$$

где E — полная энергия электрона, m^* — эффективная масса электрона, l — длина свободного пробега, w_0 — невозмущённая функция распределения Ферми-Дирака.

В предположении, что длина свободного пробега не зависит от энергии, легко получаем, что:

$$\frac{K_2}{K_1 T} = 2k, \quad (58)$$

где k — постоянная Больцмана, т. е.

$$\mu = -\frac{T}{e} \frac{\partial}{\partial T} \left[2k - \frac{\zeta}{T} \right]. \quad (59)$$

В силу очень слабой температурной зависимости граничной энергии у металлов, коэффициент Томсона μ_P для полупроводников по порядку величины много больше, чем μ_M . Учитывая это, получаем из формул (55) и (59) следующее выражение для дифференциальной термоэдс:

$$\frac{dV_{МП}}{dT} = \pm \frac{k}{e} \left[2 - \frac{\zeta}{kT} \right]. \quad (60)$$

Подставляя выражения для ζ , сразу получаем дифференциальную термоэдс как функцию от температуры. Например, для электронных полупроводников, применяя формулу (13) раздела 2.2 и принимая во внимание отрицательный знак заряда электрона,

• *) См., например, 8.

получаем:

$$\frac{dV_{МП}}{dT} = -\frac{k}{e} \left[2 - \ln C n_D^{\frac{1}{2}} + \frac{\Delta E_D}{2kT} \right], \quad (61)$$

где

$$C = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_2^* kT} \right)^{\frac{3}{4}},$$

n_D — концентрация доноров и ΔE_D — энергия активации.

Абсолютное значение термоэдс растёт при постоянной температуре с ростом энергии активации и уменьшением концентрации примесей.

Для электронных полупроводников термоэдс имеет отрицательный знак, а для дырочных — положительный. В смешанных полупроводниках термоэдс может совсем исчезать.

Зависимость термоэдс от температуры можно представить в следующей форме:

$$\frac{dV_{МП}}{dT} = F(T) - \frac{\Delta E_D}{2eT}. \quad (62)$$

Первый член $F(T)$ по сравнению со вторым мало меняется с температурой и поэтому на основании данной теории термоэдс должна расти с уменьшением температуры.

Этот результат находится в явном противоречии с основным термодинамическим уравнением Нёрнста, по которому термоэдс при абсолютном нуле должна исчезать. Поэтому равенство (62) может считаться вполне справедливым лишь для высоких температур; напротив, для низких температур оно является неверным. Основанием для этого является, с одной стороны, то, что те приближения, которые делались при выводе формулы (56), при низких температурах становятся очевидно несправедливыми². С другой стороны, при дифференцировании выражения (56) предполагалось, что теплопроводность, так же как и у металлов, в основном происходит за счёт электронов. Это, безусловно, не имеет смысла для полупроводников при низких температурах, так как при наступающем в этом случае уменьшении концентрации электронов начинает преобладать теплопроводность решётки. К этому следует добавить также соображения Хениша⁶⁷, по которым для нахождения правильного значения термоэдс нужно учитывать контактные явления между отдельными зёрнами неоднородного полупроводника*).

*) Соображения, на которые здесь ссылается автор, на самом деле неправильны, так как они вытекают из ошибочной работы Хениша. См. статью Б. Болтакса «О зависимости коэффициента термоэдс в полупроводниках от разности температур сплава», ЖТФ 20, 1039 (1950). (Прим. ред.)

Вообще нужно заметить, что согласие теории с экспериментом наблюдается лишь в исключительных случаях.

Для вырожденных полупроводников получаются соотношения, подобные соотношениям для металлов. Джонсон и Ларк-Горовиц⁸⁰ дали соответствующую формулу, которая хорошо согласуется с наблюдениями на германии⁸⁷.

4. 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Данные по измерениям термоэдс в полупроводниках по отношению к металлам изложены в следующих работах:

Электронные полупроводники:

TiO_2 ⁶⁷; V_2O_5 ^{54, 71}; CuO ⁵⁴; ZnO ^{22, 56}; CdO ^{15, 22, 54, 72, 73}; WO_3 ⁷¹.

Дырочные полупроводники:

Cr_2O_3 ⁵⁴; CoO ⁷¹; Co_3O_4 ⁵⁴; NiO ^{22, 54, 130}; CuI ¹⁰⁸;

Cu_2O ^{47, 98, 110, 116, 126}; MoS_2 ⁷¹; SnS ^{12, 13}; Bi_2S_3 ⁷¹.

Амфотерные полупроводники:

Si ⁵³; SiC ^{37, 71}; Ge ⁸⁷; Se ^{24, 71}; Ti_2S ⁷¹; PbS ^{46, 50, 91, 101}; PbSe ²¹.

В большинстве случаев интегральная термоэдс измерена для одной температуры, в силу чего твёрдо установленными можно считать лишь порядок величины и знак термоэдс. Определение знака носителей этим методом даёт результаты, совпадающие с данными, полученными из измерений эффекта Холла.

Как с практической, так и с теоретической точки зрения значительно больший интерес представляют измерения дифференциальной термоэдс в широком температурном интервале. К сожалению, количество подобных исследований очень немногочисленно. Швейкерт¹¹⁶ и Роде¹¹⁰ исследовали элемент $\text{Cu} - \text{Cu}_2\text{O} - \text{Cu}$ между -80 и $+70^\circ\text{C}$. В этой температурной области наблюдалось уменьшение дифференциальной термоэдс с ростом температуры и увеличение её с ростом энергии активации. Это качественно согласуется с теоретическими выводами. Однако пропорциональность величине, обратной температуре, как будто не выполняется. Кроме этого, обнаруживается странная зависимость дифференциальной термоэдс от разности температур, которая до сих пор не получила никакого объяснения^{100*}).

Хорошее подтверждение пропорциональной зависимости между дифференциальной термоэдс и $\frac{1}{T}$ получилось из измерений Райта и Эндрюса¹³⁰ на NiO . Окись никеля, несмотря на незаполненную $3d$ -оболочку, является не металлом, а дырочным полупроводником. Райт и Эндрюс, окисляя никелевую ленту, получали плот-

*) Вопрос о зависимости коэффициента термоэдс от разности температур сплав см. ⁴² в дополнительном списке литературы. (Прим. ред.)

ные слои NiO и исследовали наряду с проводимостью также эффект Холла и дифференциальную термоэдс вплоть до 700°С. Разность температур ΔT между горячим и холодным концами составляла 40—50°, и при этом они не обнаружили никакой зависимости термоэдс от разности ΔT . Вопрос о том, справедливо ли это также для значительно меньших разностей температур, остаётся открытым. Результаты измерений Райта и Эндрюса представлены на рис. 36. Между 370 и 640°С пропорциональность

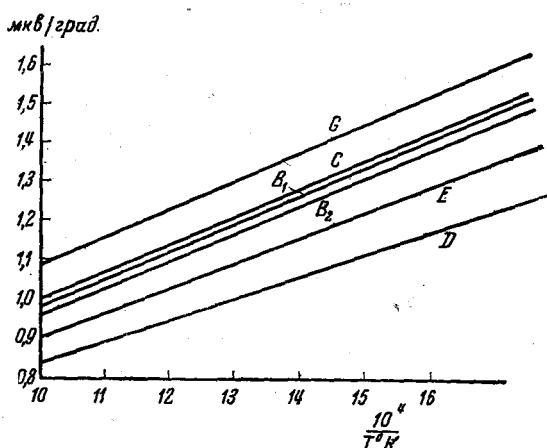


Рис. 36. Зависимость дифференциальной термоэдс элемента Pt — NiO — Pt от обратной температуры.

между дифференциальной термоэдс и $\frac{1}{T}$ выполняется действительно очень хорошо и при этом для энергии активации ΔE_A получаются значения около 1,67—1,94 эв, которые удовлетворительно согласуются со значениями, полученными из измерений проводимости.

Теоретически ожидаемая зависимость термоэдс от концентрации примесей n_A не была обнаружена. Причина лежит очевидно в том, что все исследованные образцы NiO имели одинаковое содержание кислорода. Концентрация донорных примесей слегка колебалась около среднего значения, равного $n_A = 5,37 \cdot 10^{30} \text{ см}^{-3}$.

Исследования Хогарта^{72, 73}, проведённые на CdO между 240 и 570°С, дали вполне сходные результаты. В частности, подтвердилась теоретически предсказанная зависимость от температуры. Кроме того, эти измерения позволили сделать важный вывод относительно влияния концентрации примесей на дифференциальную термоэдс. Согласно формуле (42) раздела 3.322, кон-

центрация примесей в окислах следующим образом зависит от давления кислорода

$$n_D = \text{const } P^{\frac{1}{n}}. \quad (63)$$

Подставляя это выражение в формулу (62) раздела 4.1, получаем (при постоянной температуре) следующее соотношение:

$$\frac{dV_{\text{МП}}}{dT} \sim \ln P. \quad (64)$$

Это было подтверждено измерениями Хогарта на CdO , Cu_2O , NiO и ZnO . Для величины n , входящей в степень, получаются значения, которые хорошо согласуются со значениями, полученными на основании

термодинамических соображений Баумбахом и Вагнером²³, а также Дюнвальдом и Вагнером⁴⁷.

Температурный ход дифференциальной термоэдс, совершенно отступающий от предсказываемого современной теорией, был получен Бушем, Шмидтом и Шпендлихом⁸⁷ на SiC . На рис. 37

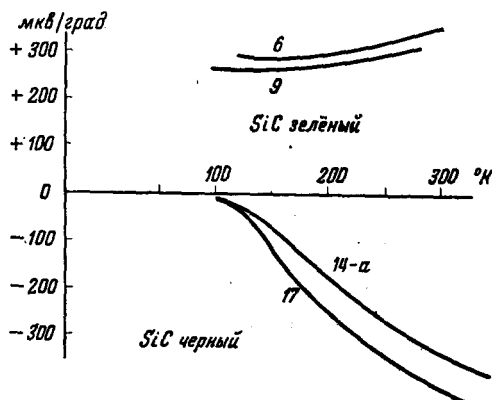


Рис. 37. Зависимость дифференциальной термоэдс элемента $\text{Cu}-\text{SiC}-\text{Cu}$ от температуры.

представлены результаты их опытов для температур, лежащих в интервале от 80 до 300° К. Данные наблюдений Гохберга и Соминского⁷¹ относительно знака термоэдс для SiC согласуются с данными указанной выше работы, а также с данными Буша и Лабгарта, полученными из измерений эффекта Холла.

В исследованиях Гохберга и Соминского термоэдс измерялась на монокристаллических образцах SiC по отношению к меди. Зависимость термоэдс от разности температур не была обнаружена. При этом оказалось, что дифференциальная термоэдс уменьшается с понижением температуры, что особенно ясно выражено для чёрного $p\text{-SiC}$. При 100° К термоэдс полностью исчезала и при более низких температурах оставалась равной нулю, что указывало на отсутствие изменения знака термоэдс. Объяснение этого явления с точки зрения электронной теории до сих пор отсутствует.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Уже более 40 лет физики и физико-химики более или менее интенсивно занимаются проблемой электропроводности в металлах. Собрано большое число экспериментальных фактов и найдено, по крайней мере в общих чертах, теоретическое объяснение процессов, происходящих в твёрдых телах. В том, что до сих пор теория только в немногочисленных случаях, и то лишь качественно, согласуется с экспериментом, нет ничего удивительного. С одной стороны, наши знания действительного строения твёрдых тел ещё очень недостаточны, а с другой стороны — наши препаративные методы не достигли ещё такого совершенства, чтобы получать вещества, соответствующие нашим простым моделям. Какие трудности встречаются на этом пути, ясно видно на примере селена. Несмотря на большое число работ, посвящённых электрическим свойствам этого элемента, до сих пор ещё отсутствует объяснение закономерностей, наблюдающихся в этом веществе. Поэтому, несмотря на их техническую важность, подобные полупроводники в настоящем обзоре не рассматривались. За последнее время наши знания в области теории полупроводников значительно увеличились, и нет никакого сомнения в том, что создавшиеся затруднения могут быть преодолены дальнейшим накоплением нового экспериментального материала.

Во всяком случае для исследователя, которого интересует эта очень привлекательная область, имеется самое широкое поле деятельности.

ДОПОЛНЕНИЯ РЕДАКТОРА

Статья швейцарского физика Г. Буша «Электронная проводимость неметаллов» является обзором экспериментальных данных об электрических, термоэлектрических и гальваномагнитных свойствах полупроводниковых материалов, исследованных до 1950 г.

Учение о полупроводниках представляет собой в настоящее время обширную область физики твёрдого тела, которая находит всё большее применение в самых разнообразных отраслях промышленности и техники. Сводка экспериментальных данных по свойствам полупроводников и интерпретация их в рамках так называемой «зонной теории» представляют значительный интерес для лиц, работающих в области физики и техники полупроводников.

Поскольку, однако, с момента появления статьи прошло два года, она требует некоторых дополнений. Кроме того, в обзоре отсутствует и целый ряд более ранних важных экспериментальных и теоретических исследований, главным образом, советских физиков. Нам кажется, что значение статьи выиграет, если исправить наиболее существенные пропуски в пределах поставленных автором рамок.

Ещё в предвоенные годы у нас в Союзе было исследовано влияние сильного электрического поля на электропроводность полупроводников^{1, 2, 3}. Было показано, что, начиная с некоторого критического значения приложенного поля (характерного для каждого полупроводника), в полупроводниках перестаёт выполняться закон Ома и начинается экспоненциальное возрастание тока с напряжением. Тогда же советскими физиками были высказаны и разработаны теории этих явлений^{4, 5, 6}. Значительно позже, спустя примерно 10 лет, такие же исследования были проведены в Англии и США.

Попутно отметим, что превращение дырочных полупроводников в электронные и обратно было осуществлено в Советском Союзе на примере Tl_2S ⁷ и PbS ⁸ задолго до описанных автором иностранных работ.

Отсутствует в обзоре Буша и вопрос о новом классе полупроводниковых материалов — интерметаллических соединениях постоянного состава. Исследованиями советских физиков было показано, что эти соединения (открытые более 40 лет тому назад Н. С. Курнаковым и его сотрудниками^{9, 10}) обладают свойствами примесных полупроводников, электропроводность которых можно варьировать в широком интервале значений — от металлической до полупроводниковой^{11, 12, 13, 14, 15}.

Не включён в обзор принципиально важный вопрос об электропроводности жидких полупроводников при температуре выше точки плавления. Исследования А. Р. Регеля и др.^{34, 35} показали, что зонная структура энергетического спектра сохраняется в полупроводниках и после плавления, а следовательно, дискретная структура энергетического спектра определяется не столько строгим периодическим размещением атомов или ионов в кристалле, сколько их так называемым «ближним порядком», который сохраняется и после плавления. При этом в зависимости от того, сопровождается ли плавление переходом вещества к более плотной или к менее плотной упаковке, удельная электропроводность в точке плавления либо скачкообразно возрастает, либо скачкообразно убывает. Эти исследования имеют существенное значение для понимания механизма проводимости и места, занимаемого зонной теорией полупроводников в теории твёрдого тела.

Значительное число исследований советских авторов по электрическим свойствам полупроводников^{16, 17, 18, 19}, выполненных и опубликованных ими как до 1950 г., так и позднее, также не вошло в обзор Буша.

Наиболее, пожалуй, существенный пробел в обзоре — это отсутствие данных по германию. За последние годы в зарубежной печати была опубликована обширная серия работ, связанных со свойствами германия и кремния, как материалов для твёрдых усилителей. Изучены электрические свойства германия в зависимости от условий изготовления и обработки образцов^{20, 21, 22} (введение

примесей, облучение и т. д.). Подробно изучен вопрос о движении дырок, внедрённых в германий электронного типа, и электронов — в германий дырочного типа^{23, 24, 25}. В 1949 г. Зулем²⁶ был описан открытый им магнито-концентрационный эффект — локальное изменение проводимости германия, обусловленное боковым отклонением магнитным полем внедрённых в германий носителей тока. Все эти исследования составили новую главу физики полупроводников гомеоплярного типа с атомной решёткой, тогда как раньше внимание было направлено на соединения полярного типа. Здесь наиболее полно подтвердились предсказания теории.

Автор совершенно игнорирует теорию поляронов Пекара²⁷, поновому трактующую процессы проводимости в ионных кристаллах, теорию безизлучательных переходов Адировича²⁸ и работы советских авторов по электронной теории кристаллов^{29, 30}.

В обзоре отсутствует также разбор ряда теоретических исследований зарубежных авторов, посвящённых подвижности носителей тока в ионных и атомных полупроводниках³¹, постоянной Холла в полупроводниках с примесями^{32, 47}, механизму примесной зоны проводимости⁴⁵ и т. д.

Мы отметили лишь основные вопросы, не вошедшие в обзор Буша. Несмотря, однако, на эти недочёты, обзор Буша является лучшей из существующих сводок по электропроводности полупроводников. Пробеги статьи частично восполнены литературными ссылками на оригинальные работы, приведёнными в конце. Указатель этот включает и работы, опубликованные после 1950 г.

В заключение отметим, что на страницах «Журнала технической физики» развернулась дискуссия по некоторым проблемам электронной теории кристаллов и, в частности, по вопросам зонной теории полупроводников^{65, 66}. Эта дискуссия идёт значительно дальше той стадии зонной теории, которая изложена в статье Буша.

ЛИТЕРАТУРА

1. Обзоры

1. L. Brillouin, Quantenstatistik (Springer, Berlin 1932).
2. H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle (Springer, Berlin, 1936).
3. B. Gudden, *Ergebn. exakten Naturw.* 3, 116 (1924); 13, 223 (1934).
4. W. Jost, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen (Steinkopf, Dresden und Leipzig 1937).
5. E. Justi, Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus fester Stoffe (Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1948).
6. N. F. Mott and H. Jones, Metals and Alloys (Oxford 1936).
7. N. F. Mott and R. W. Gurney, Electronic Processes in Ionic Crystals (Oxford 1940).
8. Ф. Зейтц, Современная теория твёрдого тела, Гостехиздат, 1949.
9. A. Sommerfeld und H. Bethe, Handbuch der Physik 24/2 (1933).
10. H. C. Torrey and C. A. Withmer, Crystal Rectifiers (MacGraw Hill, New York 1948).
11. H. A. Wilson, Semiconductors and Metals (Cambridge 1939).

II. Оригинальные работы

12. J. S. Anderson and M. C. Morton, Proc. Roy. Soc. **184**, 82 (1945).
13. J. S. Anderson and M. C. Morton, Trans. Faraday Soc. **43**, 185 (1947).
14. J. S. Angello, Phys. Rev. **62**, 371 (1942).
15. J. P. Andrews, Proc. Phys. Soc. **59**, 990 (1947).
16. O. von Auwers, Naturw. **19**, 133 (1931).
17. R. Bach, Arch. Sci. phys. nat. Genève **9**, 426 (1927).
18. J. Bardeen, Phys. Rev. **75**, 1777 (1949).
19. T. F. W. Barth und E. Posnjak, Zeits. Krist. **82**, 325 (1932).
20. G. Bauer, Ann. Phys. **30**, 433 (1937).
21. K. Bauer, Ann. Phys. **38**, 84 (1940).
22. H. H. v. Baumbach und C. Wagner, Zeits. f. phys. Chem. **22**, 199 (1933); **24**, 59 (1934).
23. F. Bloch, Zeits. f. Phys. **52**, 555 (1928).
24. G. Borelius und K. Gullberg, Ark. Math. Ast. Fis. **31**, A (1945).
25. J. K. Bose und S. R. Kastgir, Zeits. f. Phys. **100**, 80 (1938).
26. V. E. Bottom, Phys. Rev. **74**, 1218 (1948).
27. V. E. Bottom, Phys. Rev. **75**, 1310 (1949).
28. P. W. Bridgman, cp. E. Justi ⁵ und E. Grüneisen, Naturwiss **21**, 50 (1945).
29. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Sci. **68**, 95 (1933); **72**, 159 (1938).
30. P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Sci. **74**, 21 (1940).
31. М. Бронштейн, Zeits. f. Phys. Sow. Union **2**, 28 (1932); **3**, 140 (1933).
32. G. Busch, Helv. phys. Acta **19**, 167 (1946).
33. G. Busch, Helv. phys. Acta **19**, 189 (1946).
34. G. Busch and H. Flury (не опубликовано).
35. G. Busch, H. Flury and W. Merz, Helv. phys. Acta **21**, 212 (1948).
36. G. Busch and H. Labhart, Helv. phys. Acta **19**, 463 (1946).
37. G. Busch, P. Schmid and H. Spöndlich, Helv. phys. Acta **20**, 461 (1947).
38. C. H. Cartwright, Ann. der Physik **18**, 656 (1933).
39. C. H. Cartwright, Phys. Rev. **49**, 443 (1936).
40. C. H. Cartwright and M. Haberfeldt, Nature **134**, 287 (1934).
41. C. H. Cartwright and M. Haberfeldt, Proc. Roy. Soc. **148**, 648 (1935).
42. E. Conwell and V. F. Weisskopf, Phys. Rev. **69**, 258 (1946).
43. В. А. Давиденко, ЖЭТФ **4**, 170 (1941).
44. J. H. deBoer and E. J. W. Verwey, Proc. Phys. Soc. **49**, Extra part, 59 (1937).
45. W. De Keyser, R. Temmermann und J. Colenbunders, Mededeelingen Natuurk. Lab. Gent **20**.
46. Е. Д. Девяткова и Ю. П. Маслаковец, ЖЭТФ **4**, 169 (1941).
47. H. Dünwald und C. Wagner, Zeits. f. phys. Chem. (B) **22**, 212 (1933).
48. F. Eckhart und K. Raithel, Naturw. **29**, 572 (1941).
49. E. Engelhard, Ann. der Physik **17**, 501 (1933).
50. L. Engelhard, Ann. der Physik **38**, 121 (1940).
51. J. A. V. Fairbrother, Proc. Roy. Soc. **157**, 50 (1936).
52. W. Feldmann, Phys. Rev. **64**, 113 (1943).
53. F. Fischer und K. Dehn, Ges. Abh. Kenntn. Kohle **12**, 526 (1937).

54. F. Fischer, K. Dehn und H. Sustmann, *Ann. der Physik* **15**, 109 (1932).
55. E. Friedrich, *Zeits. f. Physik* **31**, 813 (1925).
56. O. Fritsch, *Ann. der Physik* **22**, 375 (1935).
57. H. Frölich, *Proc. Roy. Soc.* **160**, 230 (1937).
58. H. Fröhlich and N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc.* **171**, 496 (1939).
59. J. H. Gisoiff, *Ann. der Physik* **1**, 3 (1947).
60. J. Goldmann and A. W. Lawson, *Phys. Rev.* **64**, 11 (1934).
61. B. Gudden, *Ber. phys.-med. Soc. Erlangen* **62**, 287 (1930).
62. P. Guillery, *Ann. der Physik* **14**, 216 (1932).
63. P. Guillery, *Phys. Zeits.* **32**, 891 (1931).
64. J. Gundermann, H. Hauffe und C. Wagner, *Zeits. f. phys. Chem.* **37**, 148, 155 (1931).
65. E. E. Hahn, B. R. Russel and P. H. Miller, *Phys. Rev.* **75**, 1631 (1949).
66. W. Hartmann, *Zeits. f. Physik* **102**, 709 (1936).
67. H. K. Henisch, *El. Comm. стр.* 163 (1948).
68. F. P. Henninger, *Ann. der Physik* **28**, 245 (1937).
69. F. P. Henninger, *Phys. Zeits.* **39**, 911 (1938).
70. H. Hintenberger, *Zeits. f. Phys.* **119**, 1 (1942).
71. B. M. Гохберг и М. Я. Соминский, *Phys. Zeits. Sow. Union* **13**, 198 (1938).
72. C. A. Hogarth, *Nature* **161**, 60 (1948).
73. C. A. Hogarth, *Phil. Mag.* **40**, 273 (1949).
74. R. M. Holmes and H. W. Allen, *Phys. Rev.* **55**, 593 (1939).
75. D. K. Holmes, *Phys. Rev.* **76**, 179 (1949).
76. F. Hund, *Phys. Zeits.* **36**, 888 (1935).
77. R. Iley and H. L. Riley, *Nature* **160**, 468 (1947).
78. W. Jander und W. Stamm, *Zeits. anorg. Chem.* **199**, 265 (1931).
79. V. A. Johnson, *Phys. Rev.* **74**, 1255 (1948).
80. V. A. Johnson and K. Lark-Horovitz, *Phys. Rev.* **69**, 259 (1946).
81. V. A. Johnson and K. Lark-Horovitz, *Phys. Rev.* **71**, 374 909 (1947).
82. V. A. Johnson and K. Lark-Horovitz, *Phys. Rev.* **72**, 531 (1947).
83. В. Жузе и Б. Курчатов, *ЖЭТФ* **2**, 309 (1932).
84. G. E. Kimball, *J. Chem. Phys.* **3**, 560 (1937).
85. J. Königsberger und K. Schilling, *Ann. der Physik* **32**, 129 (1910).
86. И. В. Курчатов, Т. З. Костина и В. Л. Русинов, *Phys. Zeits. Sow. Union* **7**, 129 (1935).
87. K. Lark-Horovitz, A. E. Middleton, E. P. Miller and J. Walerstein, *Phys. Rev.* **69**, 258 (1946).
88. T. W. Lashof, *J. Chem. Phys.* **11**, 196 (1943).
89. F. Lauster, *Zeits. f. Physik* **59**, 83 (1929); **61**, 578 (1930).
90. K. Legrand, *Zeits. f. Physik* **124**, 219 (1948).
91. M. LeBlanc und H. Sachse, *Ann. der Physik* **11**, 727 (1931).
92. J. McDougall and E. C. Stoner, *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **771**, 67 (1938).
93. W. Meissner und B. Voigt, *Ann. der Physik* **7**, 892 (1930).
94. M. Meyer, *Zeits. f. Physik* **85**, 278 (1933).
95. W. Meyer, *Zeits. El. Chem.* **50**, 279 (1944).
96. W. Meyer und H. Neldel, *Zeits. techn. Phys.* **18**, 588 (1937).
97. P. H. Miller, *Phys. Rev.* **60**, 890 (1941).
98. F. Möglich, *Zeits. f. Physik* **109**, 503 (1938).

99. G. Mönch, Zeits. techn. Phys. **16**, 361 (1935); Ann. der Physik **26**, 481 (1936).
100. G. Mönch, Ann. der Physik **34**, 265 (1939).
101. M. C. Morton, Trans. Faraday Soc. **43**, 194 (1947).
102. J. F. Muilaney, Phys. Rev. **66**, 326 (1944).
103. K. Nagel and C. Wagner, Zeits. f. phys. Chem. **25**, 71 (1934).
104. H. M. O'Bryan and H. W. Skinner, Phys. Rev. **45**, 370 (1934).
105. H. Osterberg, Phys. Rev. **50**, 1187 (1936).
106. G. L. Pearson and J. Bardeen, Phys. Rev. **75**, 865 (1949).
107. G. L. Pearson and W. Shockley, Phys. Rev. **71**, 142 (1947).
108. E. H. Putley, Proc. Phys. Soc. **62**, 284 (1949).
109. W. Ringer und H. Welker, Zeits. Naturf. **3a**, 20 (1948).
110. W. Rohde, Ann. der Physik **34**, 259 (1939).
111. W. Scanlon and K. Lark-Horovitz, Phys. Rev. **72**, 530 (1947).
112. E. Schmid und G. Wassermann, Zeits. f. Physik **46**, 653 (1928).
113. W. Schottky und F. Waibel, Phys. Zeits. **34**, 858 (1933).
114. W. Schottky und F. Waibel, Phys. Zeits. **36**, 912 (1935).
115. A. Schulze, Phys. Zeits. **31**, 1062 (1930); Zeits. techn. Phys. **61**, 578 (1930).
116. H. Schweickert, Ann. der Physik **34**, 250 (1939).
117. R. W. Sears and J. A. Becker, Phys. Rev. **40**, 1055 (1933).
118. H. J. Seemann, Phys. Zeits. **28**, 765 (1927); **29**, 94 (1928); Zeits. f. Physik. **61**, 576 (1930).
119. H. J. Seemann, Phys. Zeits. **30**, 143 (1929).
120. F. Seitz, Phys. Rev. **73**, 549 (1948).
121. К. Шифрин, ЖЭТФ **8**, 242 (1944).
122. F. Skaupy, Zeits. f. Phys. **1**, 259 (1920).
123. P. Sommerville, Phys. Rev. **34**, 311 (1912).
124. E. J. W. Verwey, P. W. Haayman and F. C. Romeijn, J. Chem. Phys. **15**, 181 (1947).
125. A. Voelkl, Ann. der Physik **14**, 193 (1932).
126. W. Vogt, Ann. der Physik **7**, 183 (1930).
127. C. Wagner, Trans. Faraday Soc. **34**, 851 (1938).
128. F. Waibel, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **10**, 65 (1931).
129. A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. **133**, 458 (1931); **134**, 277 (1932).
130. R. W. Wright und J. R. Andrews, Proc. Phys. Soc. **62**, 446 (1949).
131. В. Жузе и Я. Старченко, ЖЭТФ **10**, 331 (1940).

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

I. Работы, опубликованные до 1950 г.

1. А. В. и А. Ф. Иоффе, ЖЭТФ **9**, 1428 (1939).
2. А. В. и А. Ф. Иоффе, ЖЭТФ **9**, 1451 (1939).
3. Я. И. Френкель, ЖЭТФ **8**, 1292 (1938).
- 3а. Пружинина-Грановская, ЖТФ **19**, 100 (1949).
4. Н. Л. Писаренко, Изв. АН СССР, 631 (1938).
5. Ф. Ф. Волькенштейн, Электропроводность полупроводников, Гостехиздат, 1947.
6. R. Bray, Phys. Rev. **76**, 1, 1949; E. Ryder and W. Shockley, Phys. Rev. **75**, 2, 310 (1949).
7. W. Brattain and J. Bardeen, Phys. Rev. **74**, 231 (1948).
8. J. Bardeen and W. H. Brattain, Phys. Rev. **74**, 230 (1948).
9. Н. С. Курнаков и Н. И. Степанов, ЖРФХО **37**, 568 (1905).
10. Н. И. Степанов, Записки Горного института III, вып. 3—4, 208 (1911).

11. Б. И. Болтакс и В. П. Жузе, ЖТФ XVIII, № 12, 1459 (1948).
12. И. В. Мочан, ЖТФ XVIII, № 12, 1485 (1948).
13. В. П. Жузе, И. В. Мочан, С. М. Рывкин, ЖТФ XVIII, № 12, 1494 (1948).
14. Т. А. Конторова, ЖТФ XVIII, № 12, 1478 (1948).
15. Б. И. Болтакс, ДАН СССР LXIV, № 4, 487 (1949); ДАН СССР LXIV, № 5, 653 (1949).
16. Ю. А. Дунаев и Ю. П. Маслаковец, ЖЭТФ 17, № 10, 901 (1947).
17. Н. Д. Моргулис, П. Г. Борзяк, Б. И. Дятловицкая, Изв. АН СССР, сер. физич. XII, № 2, 125 (1948).
18. Б. И. Вольфсон и В. Н. Рождественский, ЖЭТФ 3, 447 (1933).
19. А. Н. Арсеньева и Б. В. Курчатов, ЖЭТФ 4, 456 (1934).
20. W. Ringer u. N. Welner, Zeits. Naturforsch. 39, № 1, 20 (1948).
21. A. Gerritsch, Physica 15, № 3—4, 427 (1949).
22. K. Lark-Horovitz, Electr. Eng. 68, № 12, 1047 (1949).
23. G. L. Pearson, Phys. Rev. 76, 179 (1949).
24. W. Shockley, Bell Syst. Tech. J. 28, 435 (1949).
25. J. R. Haynes and W. Shockley, Phys. Rev. 75, 691 (1949); The Bell Syst. Tech. J. XXVIII, № 3, 344 (1943).
26. H. Suhl and W. Shockley, Phys. Rev. 75, 1617 (1949).
27. С. И. Пекар, ЖЭТФ 16, № 4, 335 (1946); ЖЭТФ 16, № 4, 341 (1946); ЖЭТФ 18, № 2, 105 (1948); ЖЭТФ 19, № 9, 796 (1949).
28. Э. И. Адирович, ДАН СССР 63, 111, 635 (1948); Изв. АН СССР, сер. физич. 13, 101 (1949).
29. Б. И. Давыдов и И. М. Шмушкевич, УФН 24, 21 (1940).
30. И. Е. Тамм, Sow. Phys. 1, 733 (1932); Zeits. Physik 76, 849 (1932).
31. F. Seitz, Phys. Rev. 73, 549 (1948); H. Fröhlich and N. F. Mott, Proc. Cambr. Phil. Soc. 34, 568 (1938).
32. K. Lark-Horovitz and V. A. Johnson, Bull. Amer. Phys. Soc. 21, 18 (1946).
33. А. Р. Регель, ЖТФ 18, 1511 (1948).

II. Работы, опубликованные в 1950—1951 гг. *)

34. А. И. Блум и А. Р. Регель, ЖТФ 21, 316 (1951).
35. А. И. Блум, Н. П. Мохровский, А. Р. Регель, Докл. на VII совещании по полупроводникам в Киеве, 1950.
36. Н. А. Горюнова, ЖТФ XXI, 814 (1951).
37. Б. И. Болтакс, ЖТФ XX, 180 (1950).
38. Я. М. Ксендзов, ЖТФ XX, 117 (1950).
39. Б. И. Болтакс, Ф. И. Васенин и А. Э. Салунина, ЖТФ XXI, 532 (1951).
40. В. И. Лященко и А. Ф. Скубенко, Наук. Зап. Киевск. универ., т. IX, вып. II, 77 (1950).
41. С. Г. Калашников, ЖТФ 21, 129 (1951).
42. Б. И. Болтакс, ЖТФ XX, 9, 1039 (1950).
43. В. Е. Лашкарев и В. И. Лященко, Сб., посвященный семидесятилетию акад. А. Ф. Иоффе, 535 (1950).
44. C. S. Hung, Phys. Rev. 79, № 4, 327 (1950).
45. C. Erginsoy, Phys. Rev. 80, № 6, 1104 (1951).
46. C. S. Hung and Gliessmann, Phys. Rev. 79, № 4, 726 (1950).

*) Подробный перечень работ зарубежных физиков за это время см. «Реферативный сборник по полупроводникам».

47. V. A. Johnson and K. Lark-Horovitz, Phys. Rev. **79**, № 1, 176 (1950).
 48. V. A. Johnson and K. Lark-Horovitz, Phys. Rev. **79**, № 2, 409 (1950).
 49. W. C. Dunlap, Phys. Rev. **79**, № 2, 286 (1950).
 50. G. L. Pearson, J. D. Sbruthers and H. C. Theurer, Phys. Rev. **77**, 809 (1950).
 51. C. S. Hung and V. A. Johnson, Phys. Rev. **79**, № 3, 535 (1950).
 52. G. L. Pearson, J. R. Haynes, W. Shockley, Phys. Rev. **73**, № 3, 295 (1950).
 53. R. Wyrick and H. Levinstem, Phys. Rev. **78**, № 3, 304 (1950).
 54. C. Erginsoy, Phys. Rev. **79**, № 6, 1013 (1950).
 55. J. Dunlap, Phys. Rev. **77**, 753 (1950).
 56. E. J. Ryder and W. Shockley, Phys. Rev. **81**, № 1, 133 (1951).
 57. F. Stöckmann, Zeits. f. Physik **127**, 563 (1950).
 58. Stenelin u. G. Busch., Helv. Phys. Acta, XXIII, 530 (1950).
 59. E. E. Hahn, Journ. Appl. Phys. **22**, № 7, 855 (1951).
 60. E. J. Morin, Phys. Rev. **83**, № 5, 1005 (1951).
 61. E. Loebner, Phys. Rev. **84**, № 1, 153 (1951).
 62. Ф. Ф. Волькенштейн и В. Л. Бонч-Бруевич, ЖЭТФ **20**, 624 (1950).
 63. Э. И. Адирович, «Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов», Гостехиздат, 1951.
 64. С. И. Пекар, «Исследования по электронной теории кристаллов», Гостехиздат, 1951.
 65. А. И. Ансельм, ЖТФ **XXI**, № 4, 489 (1951).
 66. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖТФ **XXI**, 1544 (1951).
-