А. Ф. ИОФФЕ * ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

А. Ф. ИОФФЕ

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

А.Ф. ИОФФЕ

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ





ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · ЛЕНИНГРАД
1957

«Физика полупроводников» *является вторым исправленным и дополненным изданием вышедшей в 1955 г книги* «Полупроводники в современной физике»

ВВЕДЕНИЕ

Место полупроводников в физике и технике

Полупроводники — новая область физики, получившая развитие лишь в последние двадцать пять лет, несмотря на то, что почти вся окружающая нас неорганическая природа состоит из полупроводящих веществ.

Электротехника знала лишь металлы с удельной проводимостью 10^5—10^6 $ом^{-1} \cdot см^{-1}$ и изоляторы с сопротивлением 10^{10}—10^{15} ом · см. Все материалы с проводимостью, лежащей в диапазоне 10^5—10^{-10} $ом^{-1} \cdot см^{-1}$, не использовались техникой и в связи с этим не изучались физикой. Почти единственное исключение составлял селен, фотопроводимость которого была обнаружена в 70-х годах прошлого столетия; в начале 1900-х годов его пытались применять для передачи изображений по телеграфу. Исследованию электрических свойств селена посвящены сотни работ. В. А. Ульяниным в 1888 г. описаны электродвижущие силы, возникающие при освещении селена. Время от времени появлялись описания различных электронных явлений и в других проводниках. Еще до открытия фотопроводимости селена, в 1839 г., Беккерель обнаружил появление электродвижущих сил при освещении некоторых металлических электродов в жидкой среде. В 1904—1909 гг. я изучал прохождение тока через изолирующие кристаллы. Наряду с переносом электрических зарядов ионами основного вещества или ионами примеси, я и мои товарищи исследовали также электронные токи, возникающие при освещении и облучении кварца, серы, каменной соли, сильвина и ряда других кристаллов. В 1916 г. П. И. Лукирский установил в освещенной и предварительно рентгенизированной каменной соли наличие эффекта Холла, доказав таким образом электронный характер фототока. В период 1905—1914 гг. электронный ток в каменной соли

был подробно изучен Рентгеном, мною и моими сотрудниками (А. А. Горев, А. А. Шапошников и др.). Результаты наших совместных работ были опубликованы Рентгеном в 1920 г. лишь частично. Бо́льшая часть материалов по электронной проводимости как каменной соли, так и других кристаллов осталась в рукописи, которая после смерти Рентгена была сожжена Начиная с 20-х годов, Поль и Гудден приступили к систематическому исследованию фототоков, возникающих в изолирующих кристаллах.

Выпрямительные эффекты наблюдались в полупроводниках Броуном еще в 70-х годах прошлого столетия. Радиолюбители широко пользовались кристаллическими детекторами. О. В. Лосев открыл своеобразные свойства запорных слоев в полупроводниках — свечение слоев при прохождении тока и усилительные эффекты в них. Ему удалось осуществить генерацию высокочастотных колебаний с помощью полупроводящих кристаллов.

Однако эти и другие исследования не привлекли к себе особого внимания и не находили значительных технических выходов, пока Грондалем не был построен (в 1926 г.) технический выпрямитель переменного тока из закиси меди. В 1932 г. Ланге осуществил из закиси меди твердый фотоэлемент с запорным слоем, сходный с фотоэлементами, исследованными ранее В. А. Ульяниным. Оба эти изобретения резко повысили интерес к полупроводникам. Вместо отдельных работ, появлявшихся ранее спорадически, к 1930 г. насчитывались уже сотни работ, посвященных полупроводникам.

К этому времени начала развиваться основанная на квантовой механике теория полупроводников, представлявшая собой дальнейшее развитие теории металлов.

Ежегодно публикуется более тысячи научных работ, посвященных теории и экспериментальному исследованию полупроводников. В настоящее время физико-химическая литература по полупроводникам охватывает свыше десяти тысяч исследований их химического состава и кристаллической структуры, проблему энергетических уровней электронов, явления электропроводности, фотопроводности и фотоэлектродвижущих сил, термоэффект, выпрямительные свойства, люминесценцию, влияние магнитного поля, температуры и агрегатного состояния, вторичную эмиссию, электрический пробой, усиление высокочастотных токов. Эти исследования в значительной степени разъяснили природу электрических и оптических свойств электронных проводников и оказали

большое влияние на развитие теории изолирующих материалов и их пробоя. В то же время ими разрешены и многие вопросы теории металлов. Поэтому можно утверждать, что полупроводники — узловая проблема, определяющая теорию электрических и оптических свойств твердых тел. Приходится, впрочем, отметить, что до последнего времени основное внимание уделялось электрическим и, в связи с ними, магнитным и оптическим явлениям в полупроводниках. Механические и тепловые их свойства изучены слабо.

Область технического применения полупроводников, несмотря на молодость этой отрасли техники, уже весьма значительна.

1. Имеются выпрямители как для слабых переменных токов в измерительных приборах, так и твердые выпрямители в электротехнике сильных токов, вплоть до выпрямителей на десятки тысяч ампер в электролитических цехах; в то же время применяются выпрямители на десятки тысяч вольт в рентгеновских установках. Радиолокация и вычислительные машины используют полупроводниковые высокочастотные и низкочастотные детекторы.

2. Твердые усилители приобретают все большее значение в высокочастотной технике, заменяя вакуумные лампы и открывая в этой области новые возможности.

3. Широкое распространение получила оксидная изоляция как изолирующий материал в конденсаторах большой электроемкости.

4. Большой диапазон сопротивлений полупроводников используется в высокоомных сопротивлениях, применяемых в радиотехнике и измерительной технике. Тугоплавкость многих полупроводников позволяет употреблять их в качестве нагревательных элементов в электрических печах.

5. Открытое советскими учеными И. В. Курчатовым и П. П. Кобеко явление сегнетоэлектричества получило дальнейшее развитие в открытии советским физиком Б. М. Вулом сегнетоэлектрических свойств титанатов бария, которые используются не только в качестве диэлектриков в конденсаторах, но и в электроакустике благодаря своим высоким пьезоэлектрическим свойствам.

6. Наряду с ферромагнитными металлами все большее значение приобретают полупроводниковые ферриты, громадным преимуществом которых является отсутствие потерь на индукционные токи Фуко вплоть до частот порядка миллиона герц.

7. Резкий рост проводимости полупроводников с температурой использован в устройствах для измерения и для автоматической регулировки температуры — в термосопротивлениях (термисторах) и приборах, служащих для постепенного включения тока с заданной скоростью (реле времени).

8. Крутой ход нарастания тока при увеличении разности потенциалов выше определенных пределов позволяет употреблять полупроводники в качестве предохранителей высоковольтных линий от грозовых разрядов и перенапряжений, в качестве стабилизаторов напряжений и токов. Термисторы находят разнообразные применения в автоматике. Полупроводники с нелинейным видом зависимости тока от напряжения получили широкое распространение в электротехнике.

9. Большие термоэлектродвижущие силы, развиваемые полупроводниковыми парами, открывают путь к их применению для превращения значительных количеств тепловой энергии в электрическую с к. п. д., лишь немногим уступающим к. п. д. небольших паровых машин, а также для получения тепла и холода, с меньшей затратой электроэнергии, чем в абсорбционных домашних холодильниках.

10. Широкое распространение получают фотосопротивления, чувствительные не только к видимому участку спектра (селен, сернистый таллий, сернистый кадмий), но и к далеким инфракрасным лучам (сернистый свинец, теллуристый свинец), а также фотоэлементы с запорным слоем, работающие без внешней электродвижущей силы (фотоэлементы из селена, сернистого таллия и серебра). Фотосопротивления и фотоэлементы применяются для световых измерений, экспонометров в фотографии, для сигнализации, телеуправления, автоматизации технических процессов и тому подобных целей. Разрабатываемые в последнее время фотоэлементы из кремния, германия и аналогичных полупроводников обладают столь высоким, к. п. д. ($\sim 10\%$) превращения световой энергии в электрическую, что появляется реальная возможность использования солнечной энергии и энергии радиоактивных излучений.

11. Ядерные излучения, как и фотоны, повышают проводимость изолирующих полупроводников, что позволяет наблюдать прохождение через них отдельных быстрых частиц. Все большее применение получают такие счетчики ядерных частиц.

12. Зависимость сопротивления полупроводников или контакта между ними от давления используется в телефон-

ных микрофонах, громкоговорителях, а также в тензометрах, измеряющих деформации технических сооружений.

13. Такую же роль играют полупроводниковые пьезоэлектрики. Они обладают значительными преимуществами как элементы акустических и ультразвуковых приборов.

14. Полупроводники, как оказалось, дают исключительно большие значения термоэлектронной и вторичной электронной эмиссии. Испускание мощных фототоков современными сложными катодами обусловлено свойствами полупроводников.

15. Только в последние годы выяснилось, что катализаторы многих химических реакций являются по своей природе полупроводниками и что их каталитические свойства тесно связаны с электронными процессами.

16. Явления люминесценции полупроводников также тесно связаны с переходом электронов из одного энергетического состояния в другое. Обширное и быстро растущее применение люминесценции и катодолюминесценции в телевидении и в электронновакуумной технике целиком основано на использовании полупроводников.

Таким образом, за последние 25 лет полупроводники, заняв центральное место в физике твердого тела, сделались основой технического прогресса в таких областях, как автоматика, высокочастотная радиотехника, преобразование токов. Большие возможности открывают полупроводники перед энергетикой, холодильной техникой и теплотехникой. Эти возможности реализуются на наших глазах.

Повидимому, мы находимся еще в начальной стадии изучения и использования полупроводников. Громадное многообразие явлений, протекающих в полупроводниках, широкий диапазон значений величин, характеризующих их свойства, и возможность управления ими открывают обширные перспективы применения полупроводников и ставят перед исследователем все новые задачи. О темпах развития учения о полупроводниках и их применений можно судить по следующим фактам.

Еще в 1953 г. к. п. д. полупроводниковых выпрямителей не превышал 75%, напряжение — 15 в, а плотность тока — 0.1 а/см^2. В 1955 г. выпрямители достигли к. п. д. 98%, плотности тока более 100 а/см^2 и выпрямляемого напряжения в 600 в.

К. п. д. фотоэлементов для солнечного света составлял в 1938 г. 0.05%, перед Отечественной войной советские фотоэлементы достигли к. п. д. в 1% по отношению к сол-

нечному свету, а в настоящее время имеются сообщения о фотоэлементах с к. п. д. в 11%.

Впервые в 1954 г. выяснилась возможность использовать радиоактивные излучения с к. п. д. порядка 10—20%.

К. п д. термоэлементов не превышал в 1930 г. 0.5%. В 1940 г. в «Известиях Академии Наук СССР» было опубликовано сообщение о термоэлементах с к. п. д. порядка 3%, а в настоящее время имеются данные о термоэлементах в США с к. п. д. в 3.3% и в СССР с к. п. д. около 8%.

Еще в 1940 г. охлаждение с помощью термоэлементов не превышало немногих градусов. В 1953 г. германские физики пришли к заключению о возможности вызвать охлаждение на 13° С и о пределе доступного охлаждения в 26° С, а в 1954 г. в Англии с помощью полупроводниковых термоэлементов было достигнуто снижение температуры на 26° С, а осенью 1955 г. — до 40° С. С помощью термоэлементов, разработанных в СССР, удается получать охлаждение, превышающее 60° С.

Не менее быстрыми темпами развивается и теория полупроводников. Сотни научных исследователей обогащают каждый месяц наши сведения о полупроводниках и наше понимание происходящих в них процессов.

Громадное значение полупроводников в настоящем и перспективы, открываемые ими в будущем, требуют создания монографий и книг, которые сделали бы достоянием широких кругов физиков, химиков, инженеров-электриков и теплотехников знания и опыт, выработанные в ходе изучения и применения полупроводников.

Между тем отечественная литература чрезвычайно скудна. Помимо научных и обзорных статей, рассеянных в журналах, имеются всего 3—4 книги.

Моя небольшая монография, вышедшая в 1933 г. и переведенная на французский язык в 1935 г., уже устарела и не охватывает многих фактов и идей, получивших с тех пор большое значение. Быстрые темпы развития учения о полупроводниках заставляют думать, что и настоящая книга скоро устареет. Уже через полгода после выхода в свет первого издания потребовалось второе значительно дополненное ее издание. В него вошли новые вопросы, поставленные и решенные в последние годы.

Книга ставит своей целью изложить современное состояние учения о полупроводниках и познакомить читателя с физическими представлениями о происходящих в них процессах. Вопросы теории твердого тела рассмотрены лишь

постольку, поскольку это казалось необходимым для понимания экспериментальных фактов. Читатель не найдет в книге критического анализа мнений отдельных авторов и встретит только отдельные ссылки на важнейшую литературу предмета. В ней описываются факты и представления так, как их понимает автор этой книги. Я пытался, однако, при изложении сомнительных положений и незавершенных исследований обращать на это внимание читателя. Наконец, отмечу, что книга излагает преимущественно физические основы важнейших технических выходов и не останавливается на технологии изготовления приборов и их конструкциях. Такой характер книги позволил сделать ее менее громоздкой и более цельной, чем была бы научная монография по такому многостороннему вопросу, как полупроводники.

Наряду с данной книгой, являющейся введением в учение о полупроводниках, намечены к изданию и выходят в ближайшее время, а частично и раньше настоящего 2-го издания, подробная биография по полупроводникам за период 1920—1952 гг., монографии по термоэлектрическим генераторам, по термоэлектрическому охлаждению, по теории полупроводников, по фотоэлектричеству, по теории и технике полупроводниковых приборов и некоторые другие. Кроме того, вышла из печати популярная книга автора и намечена серия других популярных книг.

В оформлении первого издания большую помощь оказал мне В. П. Жузе, которому выражаю свою искреннюю признательность. В подготовке 2-го издания большую помощь мне оказали Т. А. Конторова и С. С. Шалыт, которые взяли на себя нелегкий труд просмотра и проверки всей рукописи.

Во втором издании использованы, помимо данных периодической литературы, также появившиеся в промежутке между первым и вторым изданиями книги Киттеля и Цвикера — в особенности в разделах о колебаниях кристаллических решеток, о магнитных свойствах, о парамагнитном и диамагнитном резонансе. Для раздела о термоэлектрических явлениях использована вышедшая в начале 1956 г. книга автора «Полупроводниковые термоэлементы». Многими уточнениями и исправлениями я обязан Л. С. Стильбансу, А. И. Ансельму, Е. Д. Девятковой и другим товарищам, обратившим мое внимание на недочеты первого издания. Весьма им благодарен и очень прошу читателей настоящего издания сообщать мне о замеченных недостатках для того, чтобы устранить их в дальнейшем.

Основные типы проводников электричества

Можно различать три типа твердых проводников: 1) твердые электролиты, 2) металлы, 3) электронные полупроводники. Проводники всех трех типов имеют много общего: сходны механизмы прохождения тока и управляющие ими закономерности. Поэтому рассматривая подробно один из них — электронные полупроводники — полезно будет сопоставить их с другими типами проводников.

От электролитов электронные полупроводники отличаются иной физической природой носителей тока. От металлов они отличаются не только меньшей величиной электропроводности (меньшей чем 10^4 ом$^{-1}$·см$^{-1}$), но и иной ее зависимостью от температуры: в то время как электропроводность металлов с понижением температуры растет, а с приближением к абсолютному нулю достигает весьма больших значений или даже переходит в сверхпроводимость, полупроводники с понижением температуры обычно уменьшают свою проводимость, а вблизи абсолютного нуля становятся изоляторами. Последнее свойство можно даже считать характеристикой полупроводника. Большая или бесконечно большая величина проводимости вблизи абсолютного нуля — типичное свойство металла, указывающее, что тепловое движение не является в этом случае причиной, вызывающей проводимость и только создает препятствие движению электронов, тогда как электроны проводимости полупроводника появляются в результате теплового движения.

Наряду с указанными отличиями, черты сходства проводников всех трех типов настолько велики, что сопоставление электронных полупроводников с электролитами и металлами содействует пониманию механизма изучаемых явлений. Механизмы диссоциации и рекомбинации свободных зарядов сближают полупроводники с электролитами. Механизм рассеяния и диффузии электронов в полупроводниках не отличается от поведения зарядов в металлах. Во многих отношениях картина движения зарядов в электролитах и металлах нагляднее и проще, чем в полупроводниках. Рассмотрение свойств электролитов и металлов может послужить хорошим введением к основной задаче — изложению физики полупроводников.

Глава I

ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Движение зарядов в электролитах

Механизм электролитической проводимости водных растворов был подробно изучен и выяснен еще в XIX столетии. Подобный же механизм был установлен позже и для токов во многих твердых солях и их расплавах. Как оказалось, токи в большинстве стекол, в полимерах и во многих изолирующих материалах также переносятся ионами.

Электрические токи, наблюдающиеся в таких твердых материалах, несмотря на сходство носителей электрического заряда, во многих отношениях отличаются от токов, проходящих через жидкие растворы; сила тока в них обычно убывает с течением времени при неизменной разности потенциалов и часто падает почти до нуля. При выключении напряжения в замкнутой цепи многих твердых электролитов наблюдаются значительные обратные электродвижущие силы, достигающие величины приложенной ранее разности потенциалов, и без внешней электродвижущей силы появляются токи обратного направления. Иногда эти обратные токи переносят такое же количество электричества, какое прошло ранее в прямом направлении. Нагревание и освещение изменяют электрические свойства таких проводников, причем иногда необратимо. Эти свойства диэлектрических кристаллов были обнаружены в XIX в. и подробно изучены Полем Кюри.

Еще в 1912 г. все указанные выше явления рассматривались как аномальные проявления диэлектрических свойств изолирующих материалов, а не как результат движения в них зарядов.

Однако мне удалось показать, что здесь происходит не диэлектрическое смещение зарядов в пределах молекулы или кристаллической ячейки, а движение зарядов сквозь всю массу проводника, т. е. идет электрический ток. Своеобразие же тока в твердых электролитах обязано скоплению вблизи электрода зарядов одного знака. Поле этого объемного заряда, накладываясь на внешнее поле электродов, изменяет силу тока.

При правильном учете объемных зарядов исчезают кажущиеся аномалии; ток в широких пределах разности потенциалов следует закону Ома: плотность тока строго пропорциональна напряженности поля. Поэтому твердые электролиты и диэлектрики можно характеризовать не только диэлектрической постоянной, но и определенной удельной электропроводностью, которая сильно, но вполне закономерно зависит от температуры и химического состава.

Мне и моим сотрудникам удалось доказать, что громадные расхождения в величине электропроводности отдельных образцов ионных кристаллов объясняются различным содержанием примесей. Путем многократной кристаллизации мы получили десятки чистых образцов кварцев и селитры, обладающих строго одинаковым значением электропроводности и одинаковым ходом ее при изменении температуры.

Удельную электропроводность σ можно всегда выразить как произведение концентрации n носителей тока на их заряд e и на подвижность u (среднюю скорость их перемещения вдоль электрического поля, когда $\mathcal{E} = 1$ в/см):

$$\sigma = neu. \tag{1}$$

Плотность тока j, равную отношению силы тока J к площади поперечного сечения проводника s, можно определить как:

$$j = neu\mathcal{E}. \tag{2}$$

Метод радиоактивных индикаторов позволяет теперь непосредственно проследить за средней подвижностью u перемещения ионов вдоль поля и, таким образом, разделить в формуле (1) множители n и u.

О подвижности ионов в электрическом поле можно также судить по величине коэффициента диффузии D. Между величинами D и u существует универсальная связь, установленная Эйнштейном,

$$\frac{D}{u} = \frac{kT}{e}, \tag{3}$$

где k — постоянная Больцмана, равная $1.38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град. Основные измерения подвижности ионов были проведены, однако, до появления радиоактивных индикаторов при посредстве косвенных химических приемов.

Природа носителей тока

Об электролитической природе тока можно судить по выделению продуктов электролиза на электродах в количествах, отвечающих закону Фарадея. Впрочем, и здесь возможны ошибки благодаря вторичным процессам на электродах или на границе соприкасающихся веществ, образующих электрическую цепь. Выделяющийся на катоде металл часто образует острия, дендриты, прорастающие в глубину мало проводящего кристалла. Эти внутренние металлические иглы становятся электродами, на которых выделяются продукты электролиза. Поэтому при взвешивании электрода возникает серьезный источник ошибок. Когда иглы прорастают до анода, они становятся металлическими мостиками, по которым идет ток, электролиз же кристалла прекращается. Необходимое условие таких исследований — устранение образования острий на катоде.

Доказательство ионного характера тока становится более убедительным при измерении чисел переноса, определяющих долю тока, переносимого каждым из видов ионов — как положительными, так и отрицательными. С этой целью изучаемый проводник делят на три или более части и затем взвешивают каждую часть в отдельности до опыта и после прохождения тока J в течение времени t; крайние участки взвешиваются вместе с электродами (рис. 1).

При прохождении через проводник количества электричества $Q = Jt$ ионы переносят соответствующие количества вещества. По изменению веса каждого из трех участков можно судить о количестве вещества, выделяемого током на одном или другом электроде, и определить долю положительных

и отрицательных ионов в общем токе. Так, например, если ток переносят одни только положительные ионы, то повышение веса, отвечающее закону Фарадея, будет наблюдаться в участке, прилегающем к катоду, тогда как анодная часть столько же потеряет в весе.

Проверка закона Фарадея и измерение чисел переноса возможны только при значительных токах и, следовательно, при большой электропроводности материала. При малой электропроводности приходится довольствоваться косвенными признаками, чтобы установить, с каким же механизмом тока — ионным или электронным — мы имеем дело. Такими признаками могут быть:

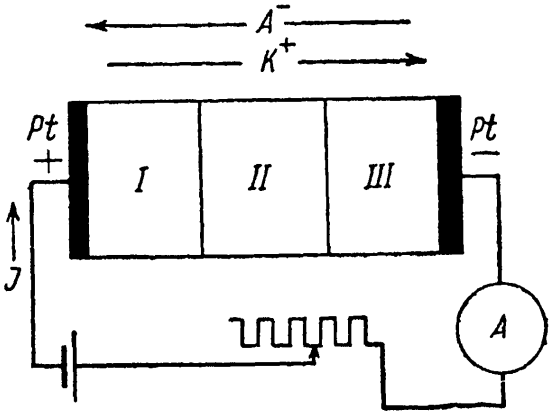


Рис. 1. Схема опыта для определения чисел переноса в твердых ионных проводниках.

A^- — анионы; $K+$ — катионы; *I*, *II*, *III* — части проводника.

1. Электрическая поляризация на электродах, приводящая к тому, что ток остается почти равным нулю до некоторой разности потенциалов V_0 (порядка 1—2 в) и только потом растет пропорционально $(V—V_0)$.

2. Электродвижущие силы, появляющиеся в проводнике при прохождении тока в магнитном поле. Если магнитное поле перпендикулярно направлению тока, то в электронных проводниках нормально к магнитному и электрическому полю появляется добавочное электрическое поле (поперечная разность потенциалов). При ионном механизме тока это явление (эффект Холла) не удается наблюдать. Впрочем часто это поле и в электронных проводниках настолько мало, что ускользает от наблюдения.

3. Зависимость электропроводности от температуры, позволяющая судить об энергии, необходимой для освобождения и передвижения зарядов в проводнике. Если эта энергия оказывается одинаковой как при низкой, так и при высокой температуре, а электролитическая природа тока при высоких температурах установлена законом Фарадея и измерениями чисел переноса, то и ток при низких температурах можно приписать тем же ионам, поскольку носители тока требуют одинаковой работы диссоциации. Впрочем, как общее правило, характер тока и энергия диссоциации различны при высоких и низких температурах.

Нередки случаи смешанной ионной и электронной проводимости. Строгое их разграничение часто является трудной задачей, требующей тщательного изучения поведения материала в широком интервале температур.

Насколько иногда трудно бывает узнать истинный характер носителей тока, показывает пример высокотемпературной модификации сернистого серебра Ag_2S.

В 1833 г. Фарадей, наблюдая токи в Ag_2S, обнаружил, что в противоположность металлам электропроводность растет с температурой, достигая при высоких температурах значений, присущих большинству металлов. Спустя 20 лет Хитторф пришел к заключению, что α-Ag_2S — твердый электролит. Через 50 лет α-Ag_2S, как и другие сульфиды, отнесены были к металлическим проводникам.

В 1920 г. Тубанд измерил на α-Ag_2S не только постоянную Фарадея, но и числа переноса, причем оказалось, что весь ток переносится ионами серебра. Казалось, что вопрос о природе проводимости в α-Ag_2S решен окончательно.

Можно было, однако, указать на ряд признаков, которые убеждали в электронном характере тока:

1. Вычисление подвижности ионов, если принять утверждение Тубанда, приводило к значениям, превышающим все известные значения подвижности для твердых электролитов. Для α-Ag_2S был измерен коэффициент диффузии D, который связан с подвижностью u законом Эйнштейна [формула (3)]. Подвижность, вычисленная по этому коэффициенту диффузии, оказалась в 1000 раз меньше ожидаемой.

2. Клайберу удалось наблюдать значительный эффект Холла, который служит верным признаком электронной проводимости.

3. Электродвижущая сила гальванического элемента из платины, серы, α-Ag_2S и серебра оказалась равной нескольким тысячным вольта, вместо 0.2 в, которые должны были бы дать элемент, если бы он состоял из электролитов.

К. Вагнер выяснил, наконец, в 1933 г., что в опыты Тубанда вкралась ошибка: выделение серебра и серы происходило не в результате электролиза, а вследствие диффузии ионов серебра сквозь сернистое серебро, которые образуют на границе с серой сернистое серебро.

Теперь можно считать окончательно установленным, что в высокотемпературной модификации сернистого серебра ток переносят электроны, а доля ионной проводимости, если она существует, не превышает 1%.

Механизм тока в твердых электролитах

При низких температурах каждый ион закреплен в кристаллической решетке или в молекуле в положении, отвечающем минимуму потенциальной энергии. Для того чтобы вывести его из этого положения в новое, позволяющее ему передвигаться вдоль электрического поля, необходимо затратить некоторую энергию, называемую энергией диссоциации ε. Эту энергию может доставить соответствующая флуктуация теплового движения. Если ион может находиться в одном из двух состояний, энергии которых отличаются на ε, то отношение времен пребывания в состоянии с повышенной энергией по отношению к длительности пребывания в состоянии с меньшей энергией определяется формулой $e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$, где k — постоянная Больцмана, а T — абсолютная температура.

Если общее число ионов в 1 см^3, которые могут диссоциировать с затратой энергии ε, обозначить через N, а равновесное количество диссоциированных ионов, способных участвовать в электропроводности через N_i, то последняя величина может быть приближенно вычислена следующим путем.

Число диссоциирующих ионов в единицу времени:

$$p = \alpha N e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \tag{4}$$

Число рекомбинирующих ионов в единицу времени

$$z = \beta N_i \frac{N_i}{N}. \tag{5}$$

В состоянии равновесия:

$$p = z,$$

откуда

$$N_i = \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} N e^{-\frac{\varepsilon}{2kT}}. \tag{6}$$

Диссоциированные ионы переходят из положений, определявших минимум их свободной энергии в решетке кристалла, в новые положения (например, внутрь элементарной кристал-

лической ячейки среди смещенных их электрическим полем соседних ионов). Здесь потенциальная энергия на ε эл.-в больше прежней их энергии в узле решетки (рис. 2).

Такие же положения с такой же энергией имеются и в соседних ячейках. Однако для того чтобы перейти из одной ячейки в другую и принять таким образом участие в токе, ион должен каждый раз преодолеть определенный энергетический барьер, протискиваясь между структурными элементами тела и проходя через промежуточные положения, где энергия иона окажется повышенной еще на ω эл.-в. Эту добавочную энергию ω ион получает за счет флуктуаций теплового движения.

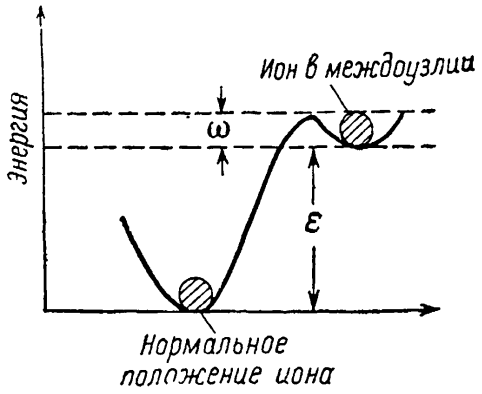


Рис. 2. Изменения потенциальной энергии иона при переходе его в междоузлие кристаллической решетки (образование дефектов по Я. И. Френкелю).

Диссоциированный и находящийся уже в междоузлии ион испытывает под влиянием теплового движения непрерывные колебания с некоторой частотой ν, зависящей от действующих на него сил. ν раз в секунду ион подходит к барьеру высотою ω эл.-в. Вероятность того, что при одном из таких подходов ион преодолеет барьер, повысив свою энергию на ω эл.-в, может быть выражена формулой статистической физики

$$e^{-\frac{\omega}{kT}}. \qquad (7)$$

Поэтому следует ожидать, что в течение 1 сек. ион $\nu e^{-\frac{\omega}{kT}}$ раз будет переходить из одной ячейки в соседнюю, диффундируя по всему кристаллу, пока он не встретит пустого узла решетки, где не хватает иона того же знака, или пока не закрепится на одном из дефектов кристалла с меньшей энергией, чем в междоузлии.

Энергия ω, полученная ионом на преодоление барьера, возвращается в виде усиленных колебаний, когда ион переходит в новую ячейку. Постепенно уменьшая амплитуду своих колебаний, ион отдает затем избыточную энергию ω окружающим атомам в виде тепловой энергии.

Если ω мало по сравнению с ε, то ион, вышедший из положения равновесия в узле решетки, будет диффундировать

из одной ячейки в другую, одинаково часто перемещаясь то вправо, то влево, то вперед, то назад, вверх и вниз.

Когда в кристалле существует электрическое поле $\mathcal{E}$, направленное, например, слева направо, то все положительные ионы станут чаще перемещаться в этом направлении, чем в противоположном, а отрицательным ионам, наоборот, поле будет содействовать переходам справа налево. Можно считать, что преобладание переходов по направлению действия поля над противоположными окажется в среднем пропорциональным напряжению поля $\mathcal{E}$. Среднее расстояние, на которое ион переместится за 1 сек. вдоль поля, или средняя скорость его движения в электрическом поле $\mathcal{E}$ может быть выражена как произведение всего числа переходов $\nu e^{-\frac{\omega}{kT}}$ на вероятность перехода в ожидаемом направлении; последняя пропорциональна $\mathcal{E}$. Обозначим ее $\gamma\mathcal{E}$. Таким образом,

$$v = \gamma\mathcal{E}\nu e^{-\frac{\omega}{kT}},$$

а подвижность $u_и$, или средняя скорость перемещения в поле $\mathcal{E} = 1$ в/см

$$u_и = \gamma\nu e^{-\frac{\omega}{kT}}.$$

Электропроводность σ, согласно формуле (1), может быть представлена либо как

$$\sigma_и = e\frac{\alpha\gamma\nu N_и}{\beta_1} e^{-\frac{\omega+\varepsilon}{kT}}, \qquad (8)$$

когда имеется большое число дефектов, где могут закрепиться ионы, либо же, когда ионы рекомбинируют с пустыми узлами решетки, как

$$\sigma_и = e\gamma\nu\sqrt{\frac{\alpha}{\beta_2}} N_и^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon+2\omega}{2kT}}. \qquad (8а)$$

Если кристалл находится достаточно долго при температуре T, то должно установиться равновесие, при котором

ионы распределяются наиболее вероятным образом между а) нормальными своими положениями в узлах кристаллической решетки, б) трещинами и дефектами и в) состояниями с повышенной энергией ε в междоузлиях. Точно также в электрическом поле $\mathcal{E}$ создастся стационарное независящее от времени распределение. Пока остается справедливым закон Ома, следует считать, что электрическое поле $\mathcal{E}$ не изменяет заметно равновесного распределения и, следовательно, концентрации свободных ионов.

Часто, не имея возможности отделить процессы, определяющие концентрацию $N_{и}$ свободных зарядов, от процессов, определяющих их подвижность $u_{и}$, выражают $\sigma_{и}$ объединяющей их [(8) и (8а)] формулой

$$\sigma_{и} = \sigma_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}. \qquad (8б)$$

Помимо описанного механизма срывания иона и протискивания его из ячейки в ячейку, возможен и часто имеет место другой механизм, на который впервые обратил внимание Я. И. Френкель. В реальном кристалле, а тем более в аморфном теле, всегда наряду с правильно расположенными ионами и ионами, перешедшими внутрь ячейки, имеются и оставленные ими свободные места (рис. 3). Тепловое движение приводит к тому, что то одно, то другое свободное место заполняется соседним ионом, который в свою очередь оставляет за собой пустое место. Этот процесс ведет к хаотическому перемешиванию ионов решетки, к их диффузии в пределах тела. В электрическом поле переход ионов происходит преимущественно в том направлении, которое соответствует действующей на них электрической силе и, таким образом, создает электрический ток. Такой механизм заполнения свободных мест требует меньшей энергии ε, чем диссоциация и перемещение ионов сквозь решетку, и поэтому чаще всего преобладает при переносе тока ионами самой кристаллической решетки, тогда как посторонние ионы примеси обычно переходят из ячейки в ячейку описанным ранее путем. Но и в чистых кристаллах, без примесей, обладающих разрыхленной решеткой с малой плотностью упаковки атомов, преобладающее значение получает первый механизм движения ионов.

Шоттки указал на возможность образования в ионных кристаллах соседней пары пустых мест. Кристаллическая решетка, в которой не хватает положительного и отрицательного ионов, останется электрически нейтральной. В каменной

соли, например, образование пары пустых мест (рис. 4) требует меньше энергии, чем переход одного из ионов в ближайшую ячейку. В других кристаллах (например, AgCl)

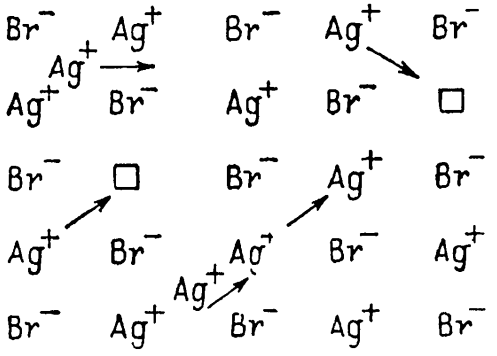


Рис. 3. Схема дефектов кристаллической решетки по Я. И. Френкелю. Положительные ионы Ag^+ в междоузлиях кристаллической решетки Ag Br. Равное число пустых узлов в катионной частной решетке.

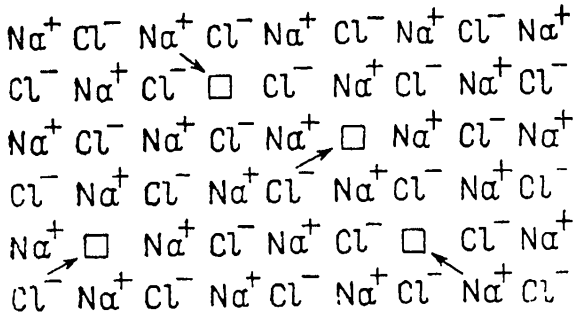


Рис. 4. Схема дефектов кристаллической решетки каменной соли по Шоттки. Пустые места в анионной и катионной частных решетках.

преимущество оказывается на стороне механизма, предложенного Я. И. Френкелем.

Формула (8б) обобщает все рассмотренные механизмы тока.

Концентрация носителей тока

Равновесную концентрацию $N_и$ [см. формулы (6) и (6а)] подвижных зарядов в кристалле можно определить также, исходя из требований минимума соответствующего термодинамического потенциала. В условиях заданной температуры T и неизменного объема V равновесие достигается при минимуме свободной энергии F единицы объема

$$F = U - TS,$$

где U — энергия и S — энтропия.

Рассмотрим сначала кристаллы, в которых носителями тока являются ионы посторонней примеси.

Если концентрация примесных ионов есть N, а концентрация освобожденных тепловым движением ионов — $N_и$ и затрата энергии на перевод каждого иона примеси в свободное состояние равна ε, то

$$U = N_и \varepsilon.$$

Энтропию S можно определить как

$$S = k \lg w,$$

где w — число всех возможных размещений $N_и$ свободных зарядов среди общего числа N ионов, заключенных в 1 см^3,

$$w = \frac{N!}{N_и!\,(N - N_и)!}.$$

Для больших значений $N_и(N - N_и)$ и N можно воспользоваться формулой Стирлинга

$$\lg N! = N \lg N - N.$$

Тогда

$$F = N_и\varepsilon - kT\,[N \lg N - (N - N_и)\lg(N - N_и) - N_и \lg N_и].$$

Минимум F получим, приравняв нулю

$$\frac{\partial F}{\partial N_и} = \varepsilon - kT \lg \frac{N - N_и}{N_и} = 0,$$

откуда

$$\frac{N_и}{N - N_и} = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \qquad (9)$$

В тех случаях, когда степень диссоциации $\frac{N_и}{N}$ мала, можно пренебречь величиной $N_и$ по сравнению с N и выразить концентрацию $N_и$ диссоциированных ионов

$$N_и = Ne^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \qquad (9а)$$

в соответствии с формулой (6).

Рассмотрим теперь диссоциацию ионов основной решетки. Здесь в отличие от предыдущего случая, повышение энтропии при диссоциации вызывается не только присутствием $N_и$ ионов внутри ячеек кристаллической решетки, но и отсутствием такого же числа $N_и$ ионов, ушедших из узлов решетки.

Число возможных размещений $N_и$ диссоциированных ионов среди N_1 ячеек кристалла

$$w_1 = \frac{N_1!}{(N_1 - N_и)!\,N_и!}.$$

Число размещений $N_и$ незаполненных узлов среди N_2 узлов, занимаемых в недиссоциированном кристалле данным ионом,

$$w_2 = \frac{N_2!}{(N_2 - N_и)!\,N_и!}.$$

Свободная энергия

$$F = N_и\varepsilon - kT\,[\lg w_1 + \lg w_2].$$

Условие равновесной концентрации ионов дается минимумом F

$$\frac{\partial F}{\partial N_и} = 0,\quad N_и = \sqrt{N_1 N_2}\,e^{-\frac{\varepsilon}{2kT}} \tag{9б}$$

с той же зависимостью от температуры, как и в формуле (6а).

Отметим, что в тех случаях, когда уход примесного иона оставляет за собой значительное искажение решетки, при вычислении энтропии следует учитывать и число этих искажений. Тогда и для примесных ионов мы получим вместо формулы (9а) выражение (9б).

Если в электропроводности тела одновременно участвует $N'_и$ примесных ионов с энергией диссоциации ε' и подвижностью u' и $N''_и$ ионов основной решетки, энергия диссоциации которых ε'', а подвижность u'', выражения для $N_и$ и $\sigma_и$ усложняются.

В частном случае, когда примесные ионы могут закрепляться только в искажениях кристаллической решетки, а основные ионы рекомбинируют только на свободных узлах решетки, $N_и$ и σ можно выразить как сумму

$$N_и = N'_и + N''_и,\quad \sigma_и = \sigma' + \sigma''.$$

Результаты измерения обычно хорошо выражаются формулой

$$\sigma_и = \sigma_1 e^{-\frac{E'}{kT}} + \sigma_2 e^{-\frac{E''}{kT}}, \tag{9в}$$

причем первый член с бо́льшим значением E' приписывают ионам основной решетки, а второй — с меньшим значением E'' — примесным ионам.

Такое понимание эмпирической формулы (9в) не совсем строго. Обычно условия рекомбинации ионов основной решетки видоизменяются присутствием примесных ионов, зани-

мающих часть свободных узлов решетки, а диссоциация решетки в свою очередь смещает равновесие примесных ионов.

Однако расчленение формулы (9в) сохраняет свой смысл как при высоких температурах, когда диссоциация основных ионов настолько велика, что малое число примесных ионов не играет заметной роли, так и при низких температурах, когда благодаря меньшей величине работы диссоциации число свободных примесных ионов преобладает над ионами основной решетки кристалла даже при небольшой концентрации примеси.

Таким образом, если формула (9в) и не применима строго во всем интервале температур при любом соотношении ионов решетки и примесных ионов, то остается верным утверждение, что при достаточно высоких температурах σ выражает электропроводность самой решетки, а при достаточно низких температурах — только примесную электропроводность.

Температурный ход проводимости

Формула (8б) может быть легко представлена графически, если прологарифмировать обе ее части

$$\ln \sigma_и = \ln \sigma_0 - \frac{E_0}{kT},$$

или в десятичных логарифмах

$$\lg \sigma_и = \lg \sigma_0 - 0.43 \frac{E_0}{kT}.$$

Нанося $\frac{1}{T}$ по оси абсцисс, а $\lg \sigma_и$ по оси ординат (рис. 5), мы должны получить прямую линию, наклон которой к оси абсцисс ($\operatorname{tg} \varphi$) определяет энергию E_0:

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{0.43}{k} E_0. \qquad (10)$$

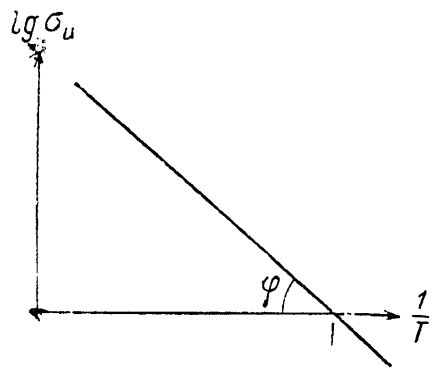


Рис. 5. Зависимость электропроводности чистого ионного кристалла от температуры.

Нанося по оси абсцисс $\frac{1000}{T}$ и выражая E_0 в электронвольтах, получим

$$E_0 = 0.2 \operatorname{tg} \varphi. \qquad (10а)$$

Для ионных кристаллов, для многих стекол и полимеров энергия E_0 составляет величину порядка десятых долей или

немногих электрон-вольт. Выраженная в тех же единицах энергия теплового движения kT при комнатной температуре имеет значение 0.025—0.03 эл.-в. Таким образом, показатель степени $\frac{E_0}{kT}$ получает значение порядка 10—30. При таких значениях множитель $e^{-\frac{E_0}{kT}}$ чрезвычайно быстро растет с повышением T и резко изменяется в зависимости от величины E_0.

В табл. 1 приведены значения множителя $e^{-\frac{E_0}{kT}}$ как при комнатной температуре $T_1 = 290°$ К, так и при вдвое более высокой температуре $T_2 = 580°$ К, или 307° С для разных значений E_0.

Таблица 1

E_0 (эл.-в)	$e^{-\frac{E_0}{KT}}$	
	$T_1 = 290°$ К	$T_2 = 580°$ К
0.25	$5 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-3}$
0.5	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-5}$
1.0	$6 \cdot 10^{-18}$	$2.5 \cdot 20^{-9}$
1.5	$5.5 \cdot 10^{-26}$	$1.2 \cdot 10^{-13}$
2.0	$4 \cdot 10^{-35}$	$6 \cdot 10^{-18}$

Коэффициент $\sqrt{N_1 N_2}$ в формуле (9б) имеет обычно значение порядка 10^{22}, а σ_0 в формуле (8б) около 10^5. Поэтому при $E_0 = 1.5$—2 эл.-в электропроводность σ становится уже неизмеримой при комнатных температурах, тогда как при 300° С ионы, для которых E_0 достигает 2 эл.-в, дают легко измеримые токи.

Наклон прямой, получаемой по формуле (9а), может и не соответствовать энергии E_0 при температуре T, если самая величина E_0 зависит от температуры. Так, например, если

$$E_0 = \varepsilon + \alpha T,$$

то

$$\lg \sigma_и = \lg \sigma_0 - 0.43 \frac{\alpha}{k} - \frac{0.43}{k} E \frac{1}{T}.$$

Таким образом, $\operatorname{tg}\varphi$ дает в этом случае не величину E_0, а энергию E, совпадающую с E_0 лишь при абсолютном нуле.

температур. Связь между $\lg \sigma_и$ и $\frac{1}{T}$, как и прежде, останется линейной, но вместо $\lg \sigma_0$ мы будем иметь $\lg \sigma_0 - 0.43 \frac{\alpha}{k}$.

Если в выражении для E_0 приходится учитывать и члены более высокого порядка, например, $E_0 = \varepsilon + \alpha T + \beta T^2$, то связь между $\lg \sigma_и$ и $\frac{1}{T}$ изобразится кривой, и поэтому никак нельзя считать наклон ее при температуре T равным $\frac{E_0}{k}$. В самом деле, легко убедиться, что

$$\frac{\partial \lg \sigma_и}{\partial \frac{1}{T}} = -\frac{\varepsilon}{k} + \frac{\beta}{k} T.$$

Подвижность ионов

Благодаря медленности, с которой устанавливается ионное равновесие в кристаллическом кварце, нам с А. А. Шапошниковым удалось в выражении для электропроводности σ разделить влияние концентрации ионов $N_и$ от влияния подвижности $u_и$. Для этого мы измеряли проводимость $\sigma_и$ кварца, нагретого до температуры T, и затем его проводимость $\sigma'_и$ после внезапного охлаждения до температуры T'. Можно предполагать, что при такой закалке число ионов, имевшихся при температуре T, не успевает измениться, тогда как подвижность их принимает значение, соответствующее температуре T'. После длительного хранения при этой температуре электропроводность постепенно падала, пока не достигла значения, соответствующего тепловому равновесию при температуре T'. Это значение обозначим через $\sigma_{и,\,0}$. Легко видеть, что отношение $\frac{\sigma_и}{\sigma'_и} = \frac{u_{и,\,T}}{u_{и,\,T'}}$ дает отношение подвижностей при температурах T и T' тогда, как $\frac{\sigma'_и}{\sigma_{и,\,0}} = \frac{N_{и,\,T}}{N_{и,\,T'}}$ дает отношение числа ионов при тех же температурах.

Опыт дал для первого отношения значение несколько большее, чем для второго. Из этого можно заключить, что изменение электропроводности кварца с температурой вызвано как повышением числа свободных ионов, так и в еще большей степени увеличением вероятности преодоления барьера по-

движными ионами; следовательно, 2ω оказалось несколько больше, чем ε.

Попытка определить абсолютное значение подвижности в кварце привела к величине 10^{-7} см^2/в. сек. при комнатной температуре. При температуре 300° С подвижность принимает уже значение 10^{-4} в тех же единицах, а при 900° — около 0.1. Определяя природу ионов, переносящих ток в кварце, мы пришли к заключению, что имеем дело с ионами примеси, в частности, обычно с ионами натрия. Недавно методом радиоактивных индикаторов непосредственно измерена подвижность ионов Ba в BaO, равная $6 \cdot 10^{-10}$ см^2/в. сек.

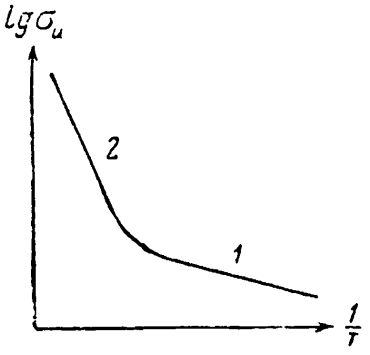


Рис. 6. Зависимость электропроводности ионного кристалла с примесью от температуры.

1 — область примесной проводимости; *2* — область основной проводимости.

Подвижность ионов в высокой степени зависит от их размеров. Так, в кварце, где расстояние Si—O составляет 0.82 Å, можно наблюдать прохождение ионов натрия (радиус ионов 0.60 Å); но подвижность более крупных ионов калия ($\bar{r} = 1.33$ Å) неизмеримо мала. В натронной селитре я мог наблюдать и следить за перемещением ионов лития ($\bar{r} = 0.95$ Å), но мне не удавалось проводить через кристалл ионы калия.

П. И. Лукирский показал, что в каменной соли весь ток при комнатной температуре переносится ионами натрия; перенос же ионов хлора становится заметным только при температурах, превышающих 600° С (опыты Б. Д. Тазулахова).

Обычно в кристаллических и аморфных твердых телах имеется некоторое количество примесей. Работа диссоциации ε_2 этих слабее закрепленных в кристаллической решетке ионов меньше, чем ε_1 — работа диссоциации ионов, прочно связанных в основной решетке.

В примесных ионных проводниках $\sigma_и$ приблизительно выражается суммой двух слагаемых, соответствующих ионам кристаллической решетки и ионам примеси,

$$\sigma_и = \sigma_1 e^{-\frac{\varepsilon_1 + 2\omega_1}{2kT}} + \sigma_2 e^{-\frac{\varepsilon_2 + 2\omega_2}{2kT}} \qquad (11)$$

или, по формуле (9в),

$$\sigma_и = \sigma_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} + \sigma_2 e^{-\frac{E_2}{kT}}.$$

Графически зависимость $\lg \sigma_и$ от $\frac{1000}{T}$ иллюстрируется рис. 6.

Искажения кристаллической решетки

Изображенный на рис. 6 ход электропроводности действительно часто наблюдается. Однако, наряду с указанным выше объяснением, предлагается другое физическое толкование эмпирически установленной зависимости (9в).

Исходя из присутствия в реальном кристалле искажений решетки, Смекал утверждает, что второй член в формуле (9в) или (11) относится не к ионам химической примеси, а к тем многочисленным ионам основного вещества, которые находятся в дефектных участках кристалла. Количественно он приравнивает энергию E_2 закрепления ионов в каждом таком искаженном участке к работе, необходимой для срыва иона, находящегося на поверхности кристалла, считая $E_2 \approx \frac{1}{2} E_1$.

На опыте $\frac{E_1}{E_2}$ действительно имеет обычно значения порядка 2—3. Однако объяснение, даваемое Смекалом, мне кажется неправильным: местное искажение структуры решетки может ослабить связь иона лишь незначительно и во всяком случае гораздо меньше, чем переход на свободную поверхность, где половина соседних ионов полностью отсутствует и где работа диссоциации может уменьшиться в 2 раза. Для ионов каменной соли, например, расчет дает и в этом случае

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{1.75}{1.63} = 1.07.$$

Между тем работа E_2 оказывается не только в 2, но иногда и в 3 раза меньше E_1.

Кроме того, энергии E_1 и E_2 состоят, как мы видели, каждая из двух слагаемых: работы диссоциации ε и энергетического барьера при перемещении внутри решетки ω

$$E_1 = \frac{1}{2}(\varepsilon_1 + 2\omega_1) \quad \text{и} \quad E_2 = \frac{1}{2}(\varepsilon_2 + 2\omega_2).$$

Так как, по Смекалу, ионы из дефектных участков не отличаются по своему химическому составу от основных, то барьер ω должен иметь одинаковое значение как для основных, так и для дефектных ионов (если не считать, что последние движутся в кристалле только по поверхности вну-

тренних трещин, что крайне невероятно). Согласно нашим опытам, для кварца, например, $2\omega \approx \varepsilon$.

Аналогичный результат получили Кох и Вагнер, изучая AgCl и AgBr с небольшой примесью двухвалентного Cd^{++}.

Таким образом, если в формуле (9в) $E_1 = (2-3)E_2$, то для работы диссоциации ионов

$$\varepsilon_1 = (3-5)\varepsilon_2.$$

Между тем весьма трудно представить себе такие дефекты структуры решетки, которые, оставаясь незаметными, снижали бы работу диссоциации в 3—5 раз, т. е. значительно сильнее, чем открытые трещины.

Примеси

Предположение о сильном снижении работы диссоциации ионов примеси вполне естественно. Кох и Вагнер допускают даже, что в их опытах ε можно пренебречь по сравнению с ω. Коэффициент σ_1 обычно значительно (до 10^6 раз) больше σ_2, а это, по Смекалу, означает, что число ионов, находящихся в дефектных участков, составляет около 10^{-6} всех ионов решетки.

В сравнительно чистых материалах, из которых изготовляются кристаллы, всегда имеются сотые доли процента посторонних примесей, значительно слабее закрепленных в решетке, чем основные ионы. Объяснить, почему эти заведомо слабо связанные ионы не влияют на электропроводность, тогда как дефектные ионы кристалла резко ее повышают, было бы трудно. Среди примесных ионов имеется всегда некоторое число таких, для которых и работа перехода ω значительно меньше, чем для основных ионов. Естественно ожидать, что именно эти ионы будут в основном определять проводимость кристалла.

Действительно, в кристалле кварца, как мы видели, ток переносится посторонними ему ионами натрия, в натронной селитре ток могут переносить введенные в нее ионы лития.

Мной и М. В. Кирпичевой путем особо тщательной многократной перекристаллизации кварцев и селитры были получены образцы настолько чистые, что все они обладали строго одинаковой проводимостью, выражавшейся одночленной формулой (8б). Электропроводность исходного менее чистого материала была в тысячи раз больше и различна для разных образцов.

Наши опыты показывают, что примесные ионы, если они присутствуют, переносят ток. Если же их нет, то одни механические искажения, которые всегда действительно имеются в кристаллах не увеличивают электропроводности, а скорее несколько уменьшают ее, что можно заметить при пластической деформации кристалла, создающей густую сеть внутренних сдвигов и поворотов отдельных участков (опыты Цехновицера).

Таким образом, анализ опытного материала приводит меня к заключению, что как в ионных кристаллах, так и в электронных полупроводниках добавочное повышение проводимости, выражаемое вторым членом в формуле (9в), вызывается химическими примесями, а не механическими дефектами в структуре кристалла.

Рассматривая вопрос о различном наклоне прямых $\lg \sigma_и = f\left(\frac{1}{T}\right)$ при низких температурах, следует иметь в виду еще одну возможность.

В уже упомянутых наших опытах с А. А. Шапошниковым было обнаружено явление замораживания концентрации ионов при быстром охлаждении кристалла. Это явление, видимо, широко распространено среди твердых электролитов и полупроводников. При понижении температуры замедляется установление статистического равновесия между ионами решетки и диссоциированными ионами или пустыми узлами решетки (повидимому, вследствие падения коэффициента рекомбинации).

Можно думать, что для данного кристалла существует определенная область температур, выше которой равновесие достигается столь быстро, что измерение электропроводности происходит в равновесных условиях. Ниже этих температур, наоборот, достижение равновесия протекает настолько медленно, что на опыте приходится иметь дело с «замороженным» состоянием, замороженным при той концентрации свободных ионов или пустых узлов, которая существовала при высокой температуре $T_к$. В таком случае электропроводность при высоких температурах (выше $T_к$) будет определяться как концентрацией ионов, так и их подвижностью, свойственной температуре измерения, тогда как при температурах ниже $T_к$ концентрация ионов и пустых узлов, независимо от температуры измерения, будет соответствовать всегда температуре $T_к$, и только подвижность задается температурой образца. Наклон прямой $\lg \sigma_и = f\left(\frac{1}{T}\right)$ при температуре выше $T_к$ будет опре-

деляться показателем с энергией $E_1 = \frac{1}{2}(\varepsilon_0 + 2\omega)$, а ниже $T_к$ с энергией $E_2 = \omega$.

Отношение этих энергий составляет

$$\frac{E_1}{E_2} = 1 + \frac{\varepsilon_0}{2\omega}.$$

Некоторые указания на такое толкование дают измерения коэффициента диффузии ионов выше и ниже $T_к$, проведенные по методу радиоактивных индикаторов.

Химическая природа носителей тока в ионных кристаллах

При высоких температурах токи, текущие через ионные кристаллы, бывают настолько значительны, что удается не только обнаружить продукты электролиза, но и измерить числа переноса, т. е. определить, какая часть тока переносится положительными и какая отрицательными ионами.

Как и следовало ожидать, учитывая резкую зависимость тока от работы диссоциации ε_0, часто оказывается, что весь ток

Таблица 2

$T°$ C	$\frac{J_{Cl^-}}{J_{Na^+}}$ %
550	0 ±1
600	8 ±4
620	23±10
700	60±15

Таблица 3

$T°$ C	J_{Pb^+}	J_{I^-}	$\frac{J_{Pb^+}}{J_{I^-}}$ %
255	0.38	0.62	60
270	0.45	0.55	82
290	0.67	0.33	200

переносится только одним видом ионов. Так, в каменной соли при температурах ниже 600° С ток переносят катионы Na^+, участие ионов Cl^- не может быть замечено. В $PbCl_2$, наоборот, движется анион Cl^-.

Однако вблизи температуры плавления в щелочно-галоидных кристаллах NaF, NaCl, KCl ионы галоида также участвуют в переносе тока. Так, по измерениям Б. Д. Тазулахова, соотношение между токами, переносимыми в NaCl ионами Cl^- и Na^+ меняется с температурой, как указано в табл. 2.

Табл. 2 и 3 показывают, что иногда в двучленной формуле (9в) оба слагаемых могут относиться к двум различным ионам самой решетки, а не к ионам примеси. Так, для чистой каменной соли отклонение температурной зависимости элек-

тропроводности от одночленной формулы становится заметным как раз при тех температурах, при которых ионы хлора начинают принимать участие в переносе тока. Измеренные числа переноса также хорошо согласуются с таким объяснением.

Примеси имеют двоякое влияние на проводимость ионных кристаллов. Во-первых, они служат богатым источником легко подвижных ионов с небольшой работой диссоциации и поэтому во много раз повышают электропроводность таких кристаллов. Так, в твердых растворах хлористого серебра в хлористом натрии $\sigma_и$ увеличивается в 10^5 раз по сравнению с проводимостью чистого хлористого натрия. В этом отношении примеси одинаково влияют на электропроводность как ионных, так и электронных полупроводников. Во-вторых, примеси разрыхляют кристаллическую решетку и облегчают движение ионам самой решетки. В металлах токи переносятся электронами; поэтому электропроводность металлов не дает возможности судить о подвижности ионов. Но зато в них можно наблюдать диффузию ионов (например, методом радиоактивных индикаторов), а коэффициент диффузии D связан с подвижностью уравнением Эйнштейна (3) Так, в кристаллах чистой меди энергия ω, которую должен затратить ион для перехода в следующую ячейку кристаллической решетки, составляет 2.5 эл.-в. Примесь $10^0/_0$ олова понижает эту энергию до 1.7 эл.-в. В свинце ω убывает от 1.2 до 1.04 эл.-в от примеси олова и до 0.57 эл.-в от добавки золота. Поэтому примеси увеличивают проводимость кристаллов даже в тех случаях, когда они сами не принимают участия в прохождении тока. (Отметим, что подвижность электронов, наоборот, снижается примесями).

В расплавленных солях в проводимости часто принимают участие все ионы, которые в то же время обладают значительно бóльшей подвижностью, чем в твердом кристалле. Процесс плавления солей сопровождается поэтому резким возрастанием электропроводности, которая может достигать значений в десятки $ом^{-1}$ $см^{-1}$.

Сопоставляя твердые электролиты с растворами, не следует забывать, что в то время, как ионы в растворах окружены при своем движении оболочкой из растворителя, ионы твердых электролитов являются ионизованными атомами. В концентрированных растворах каждый ион, притягивая ионы другого знака, создает вокруг себя объемный заряд противоположного знака, ослабляющий его поле; эффективный заряд иона с учетом его окружения меньше заряда самого иона.

Смешанные ионные и электронные токи

Решающим для участия в переносе тока тех или иных зарядов является численное значение энергии $\varepsilon_0 + 2\omega$. Так, в каменной соли для ионов Na^+ $\varepsilon_0 + 2\omega = 1$ эл.-в, для ионов Cl^- $\varepsilon_0 + 2\omega \approx 2$ эл.-в и для электронов $\varepsilon \approx 6$ эл.-в. Поэтому при комнатных температурах, когда $kT \approx 0.03$ эл.-в, в прохождении тока участвуют только ионы Na^+. Вблизи температуры плавления при $kT = 0.1$ эл.-в ток переносят как ионы Na^+, так и ионы Cl^-. Электроны же заметного участия в прохождении тока не принимают, несмотря на гораздо бо́льшую их подвижность.

В других веществах, как, например, в ионных кристаллах Ag_2S, в которых с повышением температуры модификация β-Ag_2S переходит в модификацию α-Ag_2S, доля электронной проводимости растет и достигает к моменту перехода 20%. Высокотемпературная модификация α-Ag_2S обладает чисто электронной проводимостью, хотя долгое время считали проводимость Ag_2S чисто электролитической. На этом примере обнаружились ошибки, которые могут затруднить определение механизма тока в твердых телах.

В иодистой меди низкотемпературная модификация γ-CuJ обладает электронной проводимостью, к которой, начиная с температуры 250° С, присоединяется движение ионов. Выше 400° С ток уже целиком обеспечивается движением ионов. Так же ведут себя γ-CuBr и CuCl. У CuCl электролитическая проводимость заметна уже при комнатных температурах, а выше 300° С она полностью преобладает. В модификациях β-CuJ и α-CuJ ток практически переносят только ионы; доля электронного тока весьма мала.

Многие из ионных кристаллов обладают фотопроводимостью, которая всегда обусловлена электронами. Источником фотоэлектронов могут быть как атомы самой кристаллической решетки (ZnS, сера), так и электроны с атомов примеси, предварительно внесенных путем диффузии извне. В результате действия ионизирующих лучей (рентгеновских, ультрафиолетовых, катодных, α-лучей) электроны могут застревать в узлах решетки, из которых удалены отрицательные ионы. Во всех этих случаях на ионный ток, создаваемый тепловым движением, накладывается ток фотоэлектронов.

В процессе поверхностного окисления металлов, сопровождаемом диффузией ионов металла сквозь образовавшийся окисел, заряды, переносимые ионами, компенсируются потоком электронов сквозь ту же окись.

В сильных электрических полях в ионных проводниках наблюдается отклонение от закона Ома: на электролитический ток, повидимому, налагается вызванный сильным электрическим полем электронный ток (опыты В. И Пружининой-Грановской).

Зависимость концентрации носителей тока от энергии их диссоциации ε настолько велика, что она обычно однозначно определяет природу тока. Случай смешанной проводимости является скорее исключением из правила.

Высоковольтная поляризация

Ионы, двигаясь внутри кристалла, захватываются примесями или задерживаются в участках с искаженной структурой, образуя объемные заряды. Поле этих зарядов ослабляет поле внешней разности потенциалов и по мере накопления зарядов уменьшает силу тока. При коротком замыкании электродов без приложения внешней электродвижущей силы поле объемных зарядов создает поляризационный ток обратного направления. Электродвижущая сила поляризации всегда меньше вызвавшей ее разности потенциалов, но может достигать нескольких тысяч вольт.

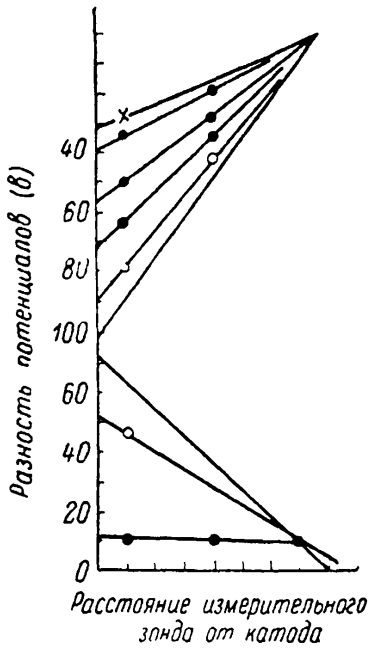


Рис. 7. Распределение потенциала в кальците в разные моменты после наложения напряжения (температура ~150° С). Нижняя часть рисунка показывает исчезновение поляризации при внешнем напряжении, равном нулю. На аноде вследствие обратного тока также возникает скачок потенциала.

Я наблюдал два типа объемных зарядов: 1) в кальците и селитре скопление объемных зарядов происходит у самого катода в слое толщиной порядка микрона; 2) в кварце объемные заряды обоих знаков расположены в значительной толще вблизи анода и катода.

Рис. 7 и 8 иллюстрируют распределение потенциала в пластинках кристаллов кальцита и кварца в различные моменты прохождения тока. В нижней части рис. 7 показано распределение потенциала в кальците после длительного прохождения тока при коротком замыкании электродов. Спустя 15 мин. скачок потенциала у прежнего катода, где он достигал вначале 75 в, упал до 12 в, а у прежнего анода, который

служил катодом для поляризационного тока, создался скачок в 10 в. Спадание поляризационного тока почти до нуля еще не всегда обозначает исчезновение поляризации у электродов, а часто только их взаимную компенсацию.

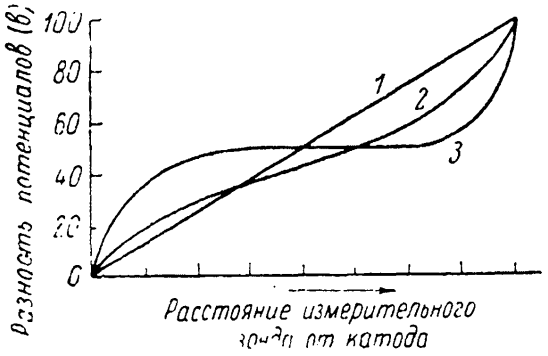


Рис. 8. Постепенное образование высоковольтной поляризации в кристаллическом кварце.

1 — начальный момент; *2* — промежуточное состояние; *3* — установившееся распределение потенциала.

Высоковольтная поляризация не может служить признаком ионного механизма тока. Она свидетельствует только о том, что имеется тот или иной механизм, который мешает передаче заряда электродам, или что вблизи электродов имеются центры прилипания для зарядов. Так, фототок в каменной соли, хотя и носит чисто электронный характер, но вызывает такие же явления высоковольтной поляризации, как в ионных проводниках — кварце и кальците. Такую же поляризацию создает электронный ток в алмазе.

Значение ионных токов для электронных проводников

Основной нашей задачей является описание свойств электронных полупроводников. Но так как многие из них представляют собой кристаллы, образованные ионами обоих знаков, то следует учитывать возможность участия ионной проводимости. Еще очевиднее присутствие ионов в полупроводниках с примесной проводимостью: каждый свободный электрон, удаленный с атома примеси, оставляет положительный ион. Поскольку полупроводник остается электрически нейтральным, число электронов в нем равно в этом случае числу положительных ионов примеси (или число «дырок» равно числу отрицательных ионов, захвативших электроны из заполненной зоны). Подвижность электронов на 6—10 порядков выше подвижности ионов, поэтому участие ионного тока практически ничтожно. Но оно может сказаться в медленно текущих процессах, таких, как «старение» выпрямителей и т. п.

Для технического использования полупроводников существенно убедиться в отсутствии в них заметных ионных токов, хотя бы и малых по сравнению с электронными, так как электролиз непрерывно изменяет свойства полупроводника, а при сильных токах может привести к его разрушению.

Многие закономерности, установленные для электролитов, в одинаковой степени относятся и к электрическим свойствам полупроводников. Физический смысл таких закономерностей может быть легче понят на примере движения ионов, тогда как для электронов решающее значение получают их квантово-механические свойства. Эти свойства особенно отчетливо выделяются при сравнении аналогичных явлений в электронных проводниках и в твердых электролитах.

Глава II

МЕТАЛЛЫ

Движение электронов

Прохождение тока в металлах не сопровождается химическими изменениями. Носителями тока здесь всегда оказываются электроны, обладающие зарядом $e = -1.6 \cdot 10^{-19}$ к. Как и в других проводниках, удельная электропроводность σ может быть выражена формулой (1) через подвижность u и концентрацию n, участвующих в токе электронов:

$$\sigma = neu.$$

Под подвижностью мы понимаем среднюю скорость, с которой перемещается вдоль поля вся совокупность свободных электронов под влиянием электрического поля в 1 в/см. Как мы увидим в дальнейшем, далеко не все электроны металла принимают в равной мере участие в прохождении тока. Однако в том упрощенном полуклассическом изложении, которое принято в настоящей главе, мы будем рассматривать ток, как смещение всей совокупности электронов с некоторой средней скоростью $u \cdot \mathcal{E}$. Полуклассическим мы считаем принятое здесь описание свойств металлов потому, что мы используем из квантовой теории металлов только ее статистику. Самые же электроны и их взаимодействие с решеткой кристалла будем рассматривать классически, не учитывая квантовой природы их движения в периодическом поле решетки.

Если n и u не зависят от напряженности электрического поля, как это имеет место в металлах, то формула (1) выражает закон Ома. Для металлов этот закон сохраняет свое значение вплоть до весьма высоких плотностей тока.

Так как ни число электронов n, ни их подвижность u непосредственно нам неизвестны, то для их определения не-

обходимо привлечь еще одну измеримую величину, связанную с n и u. Такой величиной может служить постоянная R эффекта Холла.

В магнитном поле H (рис. 9), перпендикулярном направлению тока J, в проводнике создается нормальное к H и J электрическое поле $\mathcal{E}_H$, которое выражается формулой

$$\mathcal{E}_H = RJH. \tag{12}$$

Направление поля $\mathcal{E}_H$ определяется знаком зарядов, переносящих ток. Поскольку все электроны обладают отрицательным зарядом, направление $\mathcal{E}_H$ должно было бы быть одинаковым во всех металлах. Однако опыт дает для одних металлов ожидаемый знак поля $\mathcal{E}_H$, для других же — противоположный. Физический смысл этого факта мы рассмотрим позже в связи с аналогичными явлениями в полупроводниках.

Постоянная R, по элементарным представлениям электронной теории, равна

$$R = \frac{1}{nec}. \tag{13}$$

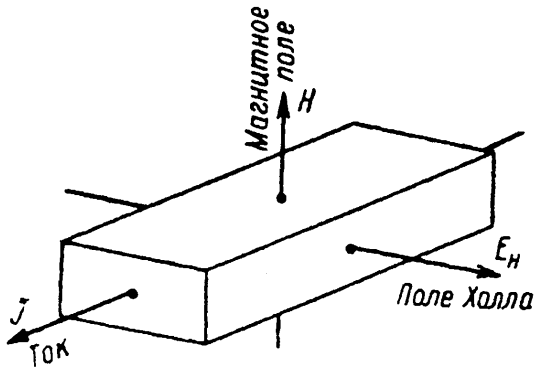


Рис. 9. Поперечное поле $\mathcal{E}_H$, обусловленное эффектом Холла.

Подвижность электронов

Перемножив почленно уравнения (1) и (13), получим

$$\sigma R = \frac{u}{c}. \tag{14}$$

Опыт показывает, что произведение σR, определяющее подвижность электронов, имеет величину одного порядка (несколько десятков или сотен сантиметров в секунду в поле напряженностью в 1 в/см) как для металлов, так и для многих электронных полупроводников.

Электропроводность металлов σ имеет значения от 10^5 до 10^6 ом$^{-1}$ см$^{-1}$, заряд электрона $e = -1.6 \cdot 10^{-19}$ к. Число переносящих ток электронов оказывается равным $n = \frac{1}{eR} \approx 10^{22}$—$10^{23}$ в 1 см^3. Эта величина того же порядка, что и число атомов в 1 см^3. Допуская, что все валентные электроны атомов ме-

талла принимают участие в переносе тока, мы получили бы среднюю подвижность

$$\bar{u} \approx (10—1000)\ \text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}.$$

Модель металла мы представляем себе как совокупность положительных ионов, расположенных в узлах решетки кристалла или на определенных средних расстояниях друг от друга в расплаве. Остальной объем металла заполнен электронами, которые без сопротивления переходят от одного иона к другому. Распределение потенциала в этом объеме крайне неравномерно: в участках, занимаемых положительными ионами, потенциальная энергия электрона резко снижается, а в промежутках между ионами повышается. Ширина этих межатомных потенциальных барьеров a примерно равна $3 \cdot 10^{-8}$ см. При высоте межатомных энергетических барьеров порядка 1 эл.-в и при размерах волновой функции электрона, перекрывающих такие расстояния, эти межатомные барьеры не могут оказывать влияния на движение электрона. Согласно квантовой теории, даже при больших периодах a в строго периодическом поле кристаллической решетки электроны не испытывают никакого сопротивления при своем поступательном движении.

Такие условия мы имеем вблизи абсолютного нуля в правильно построенных кристаллах совершенно чистых металлов. Электропроводность их при низких температурах велика потому, что велика подвижность электронов.

Влияние температуры на подвижность электронов

Тепловое движение нарушает правильность решетки, вызывая то сближения, то расхождения ионов, и, следовательно, флуктуации электрического поля, охватывающие несколько атомных расстояний. На этих флуктуациях электронные волны рассеиваются, что соответствует изменению количества движения, а иногда и энергии электронов, рассматриваемых как дискретные частицы.

Тепловое движение ионов можно изобразить как совокупность стоячих звуковых волн. Акт рассеяния может сопровождаться не только изменением направления движения электрона, но и передачей или получением от кристаллической решетки энергии $h\nu_з$, где $\nu_з$ — частота одной из стоячих звуковых волн. В тепловом движении численно преобладают частоты колебаний, близкие к предельной частоте $\nu_{m,\,з}$ атомных колебаний с длиной волны $\lambda \approx 5 \cdot 10^{-8}$ см. При скорости звука

порядка $5 \cdot 10^5$ см/сек. это дает для $\nu_{m,\,в}$ значение около 10^{13} гц, а для $h\nu_{m,\,в}$ — около $4 \cdot 10^{-14}$ эрг, или $3 \cdot 10^{-2}$ эл.-в, что соответствует средней энергии теплового движения при комнатной температуре. Поэтому получение или потеря энергии электронами при рассеянии на тепловых флуктуациях решетки происходит чаще всего в виде порций порядка $3 \cdot 10^{-2}$ эл.-в. Густота и интенсивность флуктуаций, а вместе с тем и вероятность изменения количества движения и передачи энергии электронами растут с усилением теплового движения. Двигаясь некоторое время свободно в электрическом поле, электрон под действием электрических сил изменяет свою первоначальную скорость и кинетическую энергию, сообщенные ему тепловым движением. Упрощая действительный ход рассеяния, считают, что пройдя расстояние l до ближайшего акта рассеяния, электрон скачкообразно изменяет направление своего движения, а иногда и свою энергию (последнюю на величину $h\nu_в$, усиливая или ослабляя тепловые колебания кристаллической решетки). Чем меньше свободный путь l, тем короче время τ, в течение которого поле ускоряло электрон, тем меньше средняя добавочная скорость Δv перемещения электронов вдоль электрического поля, накладывающаяся на их хаотическое собственное движение, тем меньше и подвижность u. Последняя определяется только средней величиной добавочной скорости Δv, приобретенной электроном в электрическом поле, причем Δv очень мало по сравнению с тепловыми скоростями.

Скорость, которую свободный электрон приобретает, двигаясь в электрическом поле $\mathcal{E}$ под влиянием силы $e\mathcal{E}$, к концу времени τ составит

$$\Delta v_{\max.} = \frac{e}{m}\mathcal{E}\tau,$$

а средняя дополнительная скорость вдоль поля

$$\overline{\Delta v} = \frac{1}{2}\frac{e}{m}\mathcal{E}\tau.$$

Подвижность u, т. е. средняя скорость перемещения всей массы электронов в поле $\mathcal{E} = 1$ в/см,

$$u = \frac{1}{2}\frac{e}{m}\tau, \qquad (15)$$

а электропроводность при концентрации электронов $n = N_0$

$$\sigma = \frac{1}{2}N_0\frac{e^2}{m}\tau.$$

Электроны в металле движутся в среде с периодически меняющимся потенциалом, и поэтому совсем не очевидно, что к их движению применимы те же законы механики, что и к движению в свободном пространстве. Однако квантовая механика приводит к заключению, что и для усредненного движения электронов в кристалле справедливы те же законы, если только заменить массу электрона m_0 некоторой величиной m^*, которую принято называть эффективной массой. Для большинства металлов m^* сравнительно мало отличается от m_0.

Теплопроводность

Электроны в металле переносят не только электрический ток, но и выравнивают в нем температуру, увеличивая теплопроводность основной решетки. Это явление классическая теория металлов объясняла следующим образом.

Приходя в равновесие с окружающей средой, электроны в участках металла с более высокой температурой обладают и более высокой средней энергией. Переходя в области более низкой температуры, электроны приносят добавочную энергию и повышают здесь температуру. Рассмотрим случай, когда температура T изменяется в направлении x и постоянна в плоскости yz.

Количество тепла Q, переносимое из области кристалла с более высокой температурой в область с более низкой температурой, пропорционально площади сечения s теплового потока и градиенту температуры $\frac{\partial T}{\partial x}$

$$Q = \varkappa S \frac{\partial T}{\partial x}. \tag{16}$$

Коэффициент $\varkappa$ носит название «коэффициента теплопроводности». Для газа из кинетической теории следует, что

$$\varkappa = \frac{1}{3} l \bar{v} c_v, \tag{17}$$

где l — длина свободного пробега газовых молекул, $\bar{v}$ — средняя скорость их движения, а c_v — теплоемкость 1 см^3 газа при постоянном объеме.

По аналогии с газом примем и для электронов в металле ту же формулу (17) для $\varkappa$. Входящие в формулу величины имеют следующие значения:

$$l = \bar{v}\tau$$

Среднюю скорость $\bar{v}$ движения электронов временно будем считать, как это ошибочно принимала классическая электронная теория, соответствующей средней кинетической энергии газовых молекул

$$\frac{1}{2} m\bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT, \tag{17a}$$

а теплоемкость c_v

$$c_v = N_0 \frac{3}{2} k,$$

где N_0 — число электронов в 1 см^3, переносящих тепловую энергию. Тогда

$$\varkappa = \frac{3}{2} \frac{N_0 \tau k^2 T}{m}, \tag{18}$$

В то же время, удельную электропроводность σ можно выразить с помощью уравнения (15) как

$$\sigma = \frac{1}{3} N_0 \frac{e^2}{m} \tau. \tag{19}$$

Таким образом, отношение теплопроводности $\varkappa$ к электропроводности σ будет равно

$$\frac{\varkappa}{\sigma} = 3 \frac{k^2}{e^2} T. \tag{20}$$

Считая, что среди электронов имеет место такой же статистический разброс скоростей, какой имеется среди молекул газа, мы получили бы

$$\frac{\varkappa}{\sigma} = 2 \frac{k^2}{e^2} T. \tag{20a}$$

Отношение $\frac{\varkappa}{\sigma}$, согласно (20а), не зависит ни от N_0, ни от τ и, следовательно, должно быть одинаковым для всех металлов. При температуре $T = 300°$ (если принять $k = 1.38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град. или $1.38 \cdot 10^{-23}$ дж/град., и $e = -1.6 \cdot 10^{-19}$ к) это отношение примет значение

$$\frac{\varkappa}{\sigma} = 4.5 \cdot 10^{-6},$$

где $\varkappa$ измерено в единицах вт/град. см, а σ — в ом$^{-1} \cdot$ см$^{-1}$.

Действительно, Видеман и Франц, измеряя теплопроводность и электропроводность ряда металлов, пришли к заклю-

чению, что отношение этих величин приблизительно одинаково для всех металлов, а сама величина этого отношения, как оказалось, близко совпадает с вычисленным выше значением.

Как мы увидим далее, основная предпосылка проведенного нами расчета, согласно которой в тепловом равновесии энергия электронов в металле равна энергии газовых молекул при той же температуре, неверна в применении к металлам, но она часто вполне пригодна для электронов полупроводника. Неверно также утверждение, что все N_0 электронов металла участвуют в передаче тока и тепла. Это допущение, впрочем, не существенно для значения отношения $\frac{\varkappa}{\sigma}$, так как N_0 сокращается. Однако результат, выраженный формулой (20а), мало изменяется и в квантовой теории металлов, принимая вид

$$\frac{\varkappa}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k^2}{e^2} T. \qquad (20б)$$

Для металла, таким образом, отношение $\frac{\varkappa}{\sigma}$ больше вычисленного ранее в $\frac{\pi^2}{3} : 2 = 1.64$ раза, тогда как для полупроводника формула (20а) остается справедливой, а статистическое распределение скоростей электронов, как и для газовых молекул, выражается законом Максвелла—Больцмана. При этом коэффициент в формуле (20), как уже указано, станет равным двум [см. формулу (20а)]. Впрочем этот коэффициент зависит также от того, какое сопротивление встречают на своем пути электроны разных скоростей и может принимать разные значения от 1 до 4.

Как формула (20а), так и формула (20б) относятся только к той части теплопроводности, которая обязана движению электронов; обе формулы не включают теплопроводности основной решетки. Последняя играет главную роль для полупроводников и, наоборот, несущественна для большинства металлов, за исключением таких легких и твердых, как, например, бериллий. В тех случаях, когда можно пренебречь рассеянием тепловых волн на электронах (при концентрации электронов меньше 10^{20}), теплопроводность электронного проводника $\varkappa$ можно выразить как сумму теплопроводности $\varkappa_1$, определяемой рассеянием волн кристаллической решеткой твердого тела и теплопроводности $\varkappa_2$, вызванной электро-

нами и выраженной формулой (20б) для металлов или исправленной формулой (20а) для полупроводников.

Необходимо, однако, иметь в виду, что присутствие в металле большого числа свободных электронов в свою очередь снижает значение величины $\varkappa_1$ благодаря добавочному рассеянию тепловых волн на электронах. Поэтому разделение теплопроводности $\varkappa$ металла на два слагаемых $\varkappa_1$ и $\varkappa_2$ — задача довольно сложная и до настоящего времени неразрешенная.

Температурный ход проводимости

Длина свободного пути электрона в металле имеет значение порядка 10^{-6} см. Напряжение поля при плотности тока 10 а/см^2 и удельной электропроводности $\sigma = 10^5$ ом$^{-1}$ · см$^{-1}$ составляет 10^{-4} в/см; накопленная на длине свободного пути энергия равна 10^{-10} эл.-в, тогда как средняя кинетическая энергия электронов металла составляет несколько электроновольт Таким образом, небольшое изменение энергии за время одного свободного пробега почти не влияет на величину энергии электронов металла. Взаимодействуя с решеткой, электроны отдают ей накопленную энергию или получают ее в количествах, соответствующих собственным колебаниям решетки в виде порций энергии $h\nu$ порядка сотых долей электрон-вольта.

Чем выше температура, тем интенсивнее тепловое движение, тем чаще встречаются такие флуктуации электрического поля ионов решетки, которые вызывают заметное рассеяние электронных волн и поэтому тем меньше становится подвижность. Так как число электронов проводимости в металле не изменяется с температурой, то, согласно формуле (1), σ и u одинаково зависят от температуры.

Расчет показывает, а опыт подтверждает, что подвижность u электронов и электропроводность σ в твердом металлическом кристалле обратно пропорциональны энергии его теплового движения. Это утверждение верно выше температуры θ Дебая, но оно оправдывается и при более низких температурах.

Обозначим теплоемкость металла через c. Тогда можно принять, что $\sigma = \frac{A}{\int_0^T c\,dT}$, где A — коэффициент пропорциональности.

Эта зависимость хорошо оправдывается на совершенно чистых образцах металлов Al, Cu и др., где единственным

источником рассеяния электронов служит тепловое движение решетки кристалла; исключение составляет область самых низких температур, где для тепловых колебаний решетки $\int_0^T c\,dT \approx T^4$, а σ убывает как T^5.

При температурах, значительно превышающих температуру θ Дебая, теплоемкость c становится величиной постоянной, равной c_0, а сопротивление металла возрастает почти пропорционально абсолютной температуре. Сопротивление ρ здесь можно представить как

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{A}\left[\int_0^\theta c_v dT + c_0(T-\theta)\right] = \frac{1}{A}\left[c_0 T - \int_0^\theta (c_0 - c_v)\,dT\right];$$

значение $A\rho$ тем ближе к $c_0 T$, чем выше температура T и чем больше $c_0 T$ по сравнению с постоянной $\int_0^\theta (c_0 - c_v)\,dT$.

Рассеяние электронных волн может происходить не только на резких неоднородностях электрического поля, вызванных флуктуациями теплового движения ионов решетки, но и на еще более резких искажениях поля, создаваемых посторонними ионами примеси. Если число таких ионов велико, как это имеет место в сплавах, представляющих собой твердые растворы, то подвижность электронов и электропроводность уменьшаются. Как правило, сплавы металлов обладают бо́льшим удельным сопротивлением и меньшим температурным коэффициентом, чем чистые металлы.

Следует различать два существенно отличных типа размещения атомов одного металла среди атомов другого металла, образующих вместе сплав: 1) упорядоченное распределение, когда оба вида атомов чередуются в строго определенном порядке, образуя периодически расположенные слои, подобно тому, например, как располагаются ионы Na^+ и Cl^- в кристалле каменной соли; 2) хаотическое распределение обоих видов ионов, наступающее в том же сплаве при температуре, превышающей некоторую критическую для данного сплава температуру.

Упорядоченный сплав можно рассматривать как правильную кристаллическую решетку, обладающую сверхструктурой. Такая решетка обладает свойством периодичности и поэтому не вызывает сопротивления свободному движению электронов

и не создает добавочных центров рассеяния. Сопротивление сплава в упорядоченном состоянии, а также и его энтропия меньше, чем в неупорядоченном состоянии.

В ферромагнитных металлах возникает другой вид упорядоченной структуры — имеет место образование областей (доменов) — групп электронов с одинаково направленными, взаимно связанными спинами и магнитными моментами. В антиферромагнетиках домены объединяют группы электронов с попарно противоположными моментами. При достижении некоторой критической температуры (точка Кюри) связь внутри доменов разрушается и распределение спинов становится хаотическим. Как в случае ферромагнетиков, так и в случае антиферромагнетиков это приводит к переходу в парамагнитное состояние.

Влияние примесей на подвижность, а следовательно, и на электропроводность становится особенно заметным при низких температурах, когда ослабляется рассеяние на флуктуациях теплового движения. Вблизи абсолютного нуля достаточно ничтожного количества примесей, чтобы резко снизить проводимость. В таких не вполне чистых металлах при достаточно низких температурах центрами рассеяния становятся главным образом атомы примеси. Число их не изменяется с температурой, поэтому и подвижность электронов и электропроводность сохраняют при этих температурах почти постоянное значение.

Необходимо иметь металл исключительной чистоты, чтобы вплоть до самых низких температур единственным источником рассеяния электронов служило тепловое движение. В таких металлах электропроводность вблизи температуры абсолютного нуля достигает весьма высоких значений, возрастая обратно пропорционально пятой степени абсолютной температуры.

Некоторые металлы, как, например, ртуть и свинец, а также некоторые соединения, как, например, карбиды и нитриды, обладающие более значительным удельным сопротивлением, чем металлы, переходят при охлаждении в сверхпроводящее состояние.

Характерным признаком металлов следует считать независимость числа и малую зависимость энергии электронов проводимости от температуры, а не только большую их концентрацию.

Электронная теория металлов

Первая электронная теория металлов, предложенная Рике и Друде и затем тщательно разработанная Лорентцем и Де-

баем, предполагала, что электроны в металле движутся свободно, как молекулы газа, и, подобно последним, выравнивают свою энергию с тепловой энергией атомов заключающего их металла.

По этой теории средняя кинетическая энергия электронов, как и энергия газовых молекул, предполагалась равной $\frac{3}{2}kT$, где T — абсолютная температура, а k — постоянная Больцмана.

Эта теория удовлетворительно объясняла закон Ома, связь между электропроводностью и теплопроводностью металлов (закон Видемана—Франца) и рост сопротивления ρ с температурой, хотя и по иному закону ($\rho \sim \sqrt{T}$), чем дает опыт ($\rho \sim T$). Казалось, что измерения скоростей электронов, выходящих из металла при термоэлектронной эмиссии, непосредственно доказывали справедливость основной гипотезы, уподобляющей электроны в металле газу, так как полученные при этом значения скоростей совпадали со скоростями газовых молекул.

Однако та же теория приводила к непреодолимому противоречию с опытной величиной теплоемкости металлов: закон равномерного распределения энергии по степеням свободы заставлял ожидать, что, помимо 3 степеней свободы каждого атома в металле, еще добавляется по 3 степени свободы на каждый свободный электрон. Число же свободных электронов приходилось, как мы видели, считать равным числу атомов. Приписывая каждой степени свободы энергию kT и, следовательно, теплоемкость k, можно было ожидать, что один грамм-атом вещества, заключающий $N_0 = 6.02 \cdot 10^{23}$ атомов, будет обладать теплоемкостью $3kN_0 \approx 6$ кал., если в веществе нет свободных электронов, и около 9 кал. для металлов. Опыт же показывает, что теплоемкость грамм-атома металла такая же, как и у изолятора.

Соответственные противоречия возникли и в теории теплоемкостей всех тел при низких температурах, где атомная теплоемкость падает значительно ниже 6 кал., а при еще более низких температурах приближается к нулю.

Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы привел к резкому расхождению с опытом и в теории лучистой энергии. Число возможных собственных колебаний в данном интервале частот растет как квадрат частоты, и, следовательно, излучение, находящееся в тепловом равновесии с телом, должно заключать в отдельных интервалах частоты энергию, пропорциональную квадрату частоты. Между

тем, опыт показывает, что только при малых частотах, энергия в пределах частот от ν до $\nu + d\nu$ действительно возрастает как квадрат частоты, затем достигает максимума и далее убывает, приближаясь к нулю.

Все эти противоречия с опытом были устранены квантовой теорией.

В 1927 г. появились две теории металлов, основанные на принципах квантовой механики: 1) теория Я. И. Френкеля, который рассматривал электроны металла как находящиеся на определенных квантовых уровнях, но свободно обменивающиеся местами; 2) теория Зоммерфельда, которая так же, как и теория Друде—Лоренца, исходила из представления об электронном газе в металле, но подчиняла его иным законам квантовой статистики.

Теория Зоммерфельда, которую мы изложим в настоящей главе, пренебрегает учетом периодического хода электрического потенциала в решетке кристалла, считая потенциал постоянным во всем металле.

Квантовая статистика электронов в металле

Классическая статистика Больцмана с ее равномерным распределением энергии по степеням свободы была заменена квантовой статистикой, развитой для электронов в металле Ферми и Дираком.

Квантовая статистика считает, что: 1) отдельные электроны системы неразличимы; 2) изменения их состояния определяются изменением хотя бы одного из квантовых чисел; 3) кроме того, по отношению к электронам, обладающим спином с квантовым числом $^1/_2$, можно утверждать, что в любой сложной системе электронов в каждом квантовом состоянии не может находиться больше одного электрона с данным направлением спина; 4) возможны только два взаимно противоположных направления спина.

Исходя из этих предположений, выведем закон распределения энергии между электронами металла, которые мы, как и раньше, будем считать свободными.

Состояние электрона будем характеризовать тремя его координатами q_1, q_2 и q_3 и тремя проекциями импульса p_1, p_2 и p_3 по трем координатным направлениям. В пространстве импульсов выделим (рис. 10) поверхность, отвечающую всем состояниям с данной энергией E. Это будет поверхность шара

с некоторым радиусом P, который определяется известным соотношением

$$E=\frac{P^2}{2m}, \tag{21}$$

где m — масса электрона, а $P^2=p_1^2+p_2^2+p_3^2=2mE$.

Тогда

$$dP=\frac{1}{2}\sqrt{2m}E^{-\frac{1}{2}}\,dE. \tag{22}$$

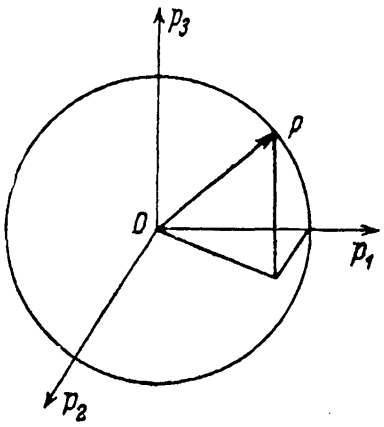


Рис. 10. Пространство импульсов.

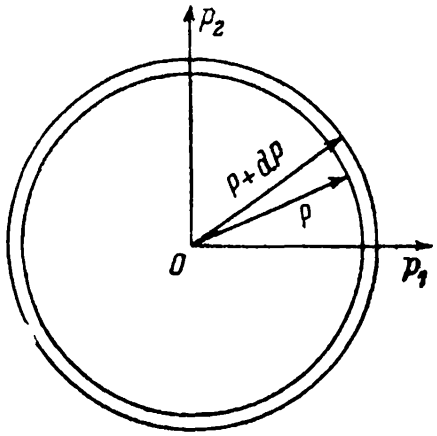


Рис. 11. Шаровой слой в пространстве импульсов.

Все пространство импульсов и координат разобьем на ячейки объемом h^3. Число ячеек будет характеризовать, согласно перечисленным выше законам квантовой статистики, число различных возможных состояний. Проинтегрируем по q_1, q_2 и q_3 и выделим для объема, равного 1 см^3, все состояния, лежащие в пределах от E до $E+dE$. В пространстве импульсов (рис. 11) им будет отвечать шаровой слой с радиусом P и толщиной dP. Его объем равен $4\pi P^2dP$.

Число ячеек z в этом слое равно

$$z=\frac{4\pi P^2dP}{h^3}=\frac{4\pi\cdot 2mE\sqrt{2m}E^{-\frac{1}{2}}\,dE}{2h^3}=\frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}E^{\frac{1}{2}}dE}{h^3}. \tag{23}$$

Согласно приведенным выше правилам статистики Ферми, в некотором числе n из общего числа z ячеек может находиться по одному или по два электрона с противоположными направлениями спина; остальные же $(z-n)$ ячеек не заключают электронов. В пространстве p,q, соответствующем объему V металла, число ячеек будет в V раз больше, чем в про-

странстве, отвечающем 1 см^3, но объем ячейки в пространстве импульсов окажется в V раз меньше:

$$\iiint dq_1 dq_2 dq_3 = V; \quad \iiint dp_1 dp_2 dp_3 = \frac{h^3}{V}.$$

Распределение электронов по скоростям

Зависимость (23) числа квантовых ячеек z от энергии электронов показана на рис. 12, где по оси абсцисс нанесены одинаковые интервалы энергии ΔE, а по оси ординат — соответствующее им число z ячеек.

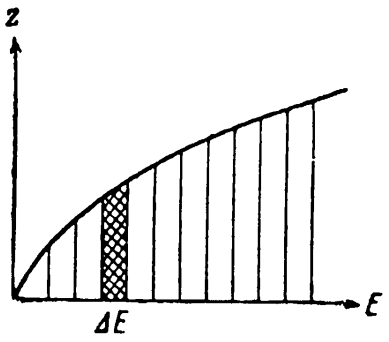


Рис. 12. Распределение числа квантовых ячеек по энергии.

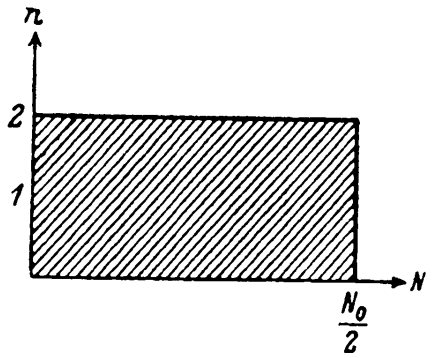


Рис. 13. Распределение электронов по ячейкам фазового пространства. $T = 0$.

Рассмотрим сначала распределение электронов в металле по ячейкам фазового пространства при абсолютном нуле температуры. Здесь энергия совпадает со свободной энергией, минимум которой определяет равновесие, n_0 электронов, заключающихся в 1 см^3 металла. Эти электроны, стремясь перейти к наиболее низким значениям энергии, займут $\frac{n_0}{2}$ ячеек с наинизшей энергией.

Распределение всех n_0 электронов по ячейкам выразится диаграммой, представленной на рис. 13, где по оси абсцисс нанесен порядковый номер ячеек со все возрастающей энергией, а по оси ординат число электронов, приходящееся на каждую ячейку; это число для всех занятых ячеек равно двум, а начиная с ячейки $\left(\frac{n_0}{2}+1\right)$ оно равно нулю. Поэтому для всех заполненных электронами ячеек число электронов, энергия которых лежит в интервале от E до $E+dE$, равно удвоенному числу ячеек с такой энергией. С увеличением числа z, согласно формуле (23) и рис. 12, увеличивается и

энергия электрона. Вычислим наибольшую энергию E_{max}, которой обладают электроны, находящиеся в фазовой ячейке $\frac{n_0}{2}$. Для этого просуммируем (а так как размеры ячеек весьма малы, то мы можем заменить сумму интегралом) числа $n = 2z$ для всех слоев в пространстве импульсов с энергиями от $E = 0$ до $E = E_{max.}$ и приравняем их сумму общему числу электронов n_0 в 1 см^3:

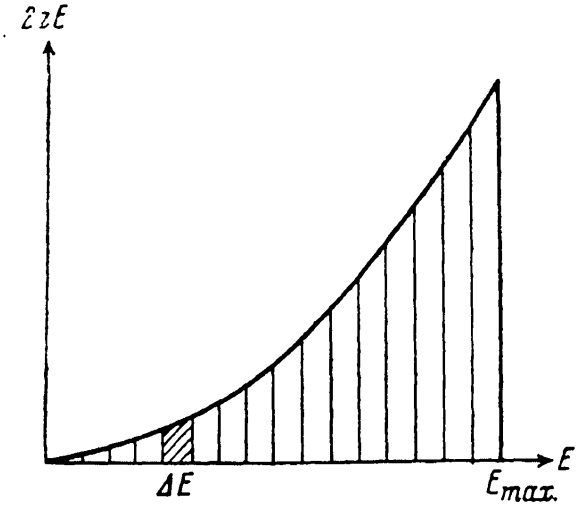


Рис. 14. Распределение энергии электронов при $T = 0$ по различным энергетическим состояниям.

$$\frac{4\pi (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^{E_{max.}} E^{\frac{1}{2}} dE = n_0. \quad (24)$$

В результате интегрирования получим

$$\frac{4\pi (2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \frac{2}{3} E_{max.}^{\frac{3}{2}} = n_0, \quad (24a)$$

откуда

$$E_{max.} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3}{8\pi} n_0\right)^{\frac{2}{3}}. \quad (25)$$

Подставив в формулу (25) $h = 6.6 \cdot 10^{-27}$, $m = 9 \cdot 10^{-28}$ г и $n_0 = 6 \cdot 10^{22}$ (что примерно соответствует числу электронов в 1 см^3 серебра), получим

$$E_{max.} = 14.4 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} \approx 9 \text{ эл.-в.}$$

Средняя энергия $\bar{E}$ электрона при абсолютном нуле температуры определится, если мы энергию всех электронов разделим на их число n_0:

$$\bar{E} = \frac{4\pi (2m)^{\frac{3}{2}}}{n_0 h^3} \int_0^{E_{max}} E^{\frac{3}{2}} dE = \frac{3}{5} \cdot \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n_0}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} = \frac{3}{5} E_{max.} \quad (26)$$

Для $\bar{E}$ мы получим ~ 5.4 эл.-в. при тех же предположениях.

Если бы электроны металла подчинялись классической статистике, и их средняя энергия равнялась $\frac{3}{2} kT$, то при температуре абсолютного нуля мы получили бы $\bar{E} = 0$.

Выразим графически распределение энергии электронов при $T=0$ по различным энергетическим состояниям. Нанесем по оси абсцисс, как на рис. 12, равные интервалы энергии ΔE, а по оси ординат вместо числа z ячеек энергию заключенных в них электронов $2zE$ (рис. 14). Так как число уровней $\frac{n_0}{2}$ чрезвычайно велико — порядка 10^{22} — и все они распределены между 0 и 5—10 эл.-в, по закону (23), то среднее расстояние между соседними уровнями составит около 10^{-22} эл.-в. Мы не сделаем существенной ошибки, если заменим совокупность дискретных уровней непрерывной полосой,

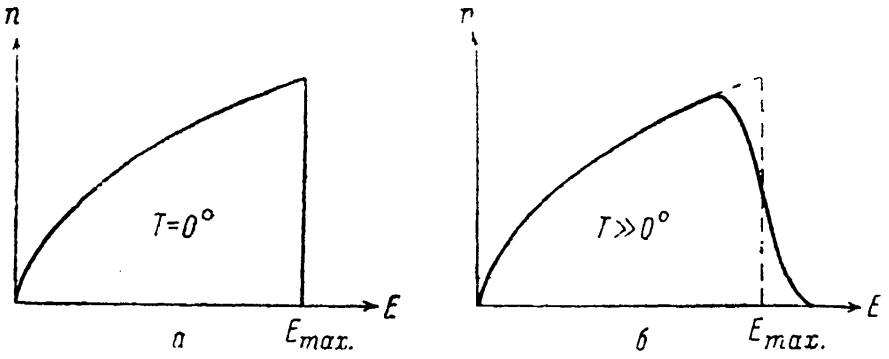


Рис. 15. Распределение электронов по энергиям.
а — при $T = 0°$ К; *б* — при $T \gg 0°$ К.

заполненной электронами с плотностью, возрастающей с ростом E от 0 до $E_{max.}$. Рис. 15, *а* показывает распределение электронов по энергиям при $T=0$.

Влияние температуры

Рассмотрим теперь, какие изменения вносит тепловое движение в распределение энергии между электронами металла.

При некоторой температуре $T>0$ часть электронов, получив дополнительную тепловую энергию, может перейти в ячейки с более высокой энергией, освободив равное число ячеек с более низкой энергией. Так как средняя энергия, сообщаемая электронам тепловым движением, составляет при комнатных температурах только около 0.03 эл.-в, а все уровни вплоть до энергии $E_{max.} \approx 5$—10 эл.-в заняты, то основная масса электронов, способных перейти на более высокие уровни, должна обладать энергиями, отличающимися от $E_{max.}$ на величину порядка сотых долей электрон-вольта. В то же время, полученный за счет теплового движения избыток энергии над $E_{max.}$ также будет лежать в пределах, близких к сотым долям электрон-вольта.

Таким образом, мы можем ожидать, что влияние теплового движения на распределение электронов в металле сведется к изменению энергии электронов вблизи верхней границы $E_{max.}$, которую называют границей Ферми. Часть энергетических уровней, лежащих на несколько сотых долей электронвольта ниже этой границы, освободится, а часть соответственных уровней выше $E_{max.}$ окажется занятой (рис. 15, *б*), причем чем дальше, по сравнению с kT, мы удаляемся от границы Ферми в ту или другую сторону, тем меньше отличается концентрация электронов от их концентрации при абсолютном нуле температуры. Это обстоятельство делает понятным малую теплоемкость электронов в металле: тепловая энергия сообщается только небольшой доле электронов, только тем из них, энергия которых лежит в пределах порядка kT от границы Ферми. Эта доля электронов при комнатной температуре может быть оценена как 1%.

Распределение электронов по энергиям

Чтобы вычислить наивероятнейшее распределение электронов при температуре T, подсчитаем число возможных распределений, допускаемых статистикой Ферми—Дирака, и найдем условия, при которых это число достигает максимума. Такое распределение и будет равновесным. Квантовая статистика, в отличие от классической, считает объем ячеек конечным и равным h^3; она различает состояния только по числу электронов в данной ячейке, обмена же электронов местами не учитывает, так как замена одного электрона другим ничего не изменяет в физическом состоянии металла.

Число w_i различных размещений данного числа n_i электронов с определенной энергией E_i и направлением спина по z_i квантовым ячейкам при условии, чтобы ни в одной ячейке не было больше одного электрона с данным направлением спина, равно числу сочетаний из z_i элементов по n_i:

$$w_i = \frac{z_i!}{(z_i - n_i)!\, n_i!}.$$

Число же размещений W по всем ячейкам равно произведению чисел w_i, соответствующих каждому отдельному случаю:

$$W = \prod_i \frac{z_i!}{(z_i - n_i)!\, n_i!}. \qquad (27)$$

Свободная энергия F выразится так:

$$F = U - TS = \sum [n_i E_i - kT \lg w_i]. \tag{28}$$

Для определения равновесного распределения n_i электронов по энергиям E_i следует приравнять производную F по n_i нулю. Однако при этом необходимо учесть, что общее число электронов должно оставаться неизменным. Для этого прибавим к F член $-\mu n_i$ с произвольным множителем μ и приравняем нулю вариацию $(F - \mu n_i)$:

$$\delta \sum_i \left(n_i E_i - \mu n_i - kT \lg \frac{z_i!}{(z_i - n_i)!\, n_i!} \right) = 0. \tag{29}$$

Согласно формуле Стирлинга, при больших значениях z

$$z! \approx z^z e^{-z}.$$

Отсюда

$$E_i - \mu = kT \lg \frac{z_i - n_i}{n_i}$$

и, отпуская значек i при E_i,

$$n_i = \frac{z_i}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1}. \tag{30}$$

Число электронов, приходящееся на одно квантовое состояние, или вероятность p того, что состояние будет заполнено, получим, приравняв z единице. Тогда

$$p = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1}. \tag{30а}$$

Значение величины μ можно определить из условия

$$\sum_i n_i = n_0.$$

Это условие дает

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n_0} \right)_{V, T}.$$

Подставив в формулу (30) значение z_i из формулы (23), получаем закон распределения электронов по различным энергиям

$$dn = \frac{4\pi (2m^*)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \frac{E^{\frac{1}{2}}}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1} dE, \tag{31}$$

где под m^* мы понимаем «эффективную» массу электрона при его движении в периодическом поле решетки кристалла.

Заменив $-\frac{\mu}{kT}$ на λ, можно выразить dn как

$$dn = \frac{4\pi (2m^*)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \frac{E^{\frac{1}{2}}}{e^{\lambda} e^{\frac{E}{kT}} + 1} dE. \tag{31а}$$

Для малых значений E, для которых $E < \mu$ и, кроме того, $(\mu - E) \gg kT$, формула (30а) дает $p \approx 1$. Для очень больших значений E, для которых $(E - \mu) \gg kT$, получаем $p \approx 0$. Если $E = \mu$, то $p = \frac{1}{2}$. Наконец, когда $(E - \mu)$ по порядку величины близко к kT, вероятность заполнения квантового состояния находится в пределах между нулем и единицей. Чем больше kT, тем шире интервал энергий, для которых $(E - \mu)$ удовлетворяет последнему условию.

Практически можно считать распределение классическим, пока $(E - \mu) > 2kT$, и вырожденным, если $(E - \mu) < -2kT$.

Поэтому ход вероятности p заполнения квантовых состояний электронами при температуре T будет иметь изображенный на рис. 15, *б* вид, несколько отличный от того, который относится к абсолютному нулю температуры. Не все уровни ниже фермиевской границы $E_{max.}$ будут заполнены электронами; вблизи этой границы, на расстоянии порядка kT от нее, появятся свободные уровни, лежащие ниже $E_{max.}$, а часть электронов займет уровни, лежащие выше $E_{max.}$ на таком же примерно расстоянии kT от границы.

Чем выше температура, тем шире переходный участок энергий между вероятностью, равной единице, и вероятностью, равной нулю.

Вырождение электронного газа

Если e^{λ} настолько велико, что единицей можно пренебречь по сравнению с $e^{\lambda}e^{\frac{E}{kT}}$, то формула (31а) приводит к максвелловскому распределению скоростей для электронов, аналогичному распределению скоростей между молекулами газа.

Действительно, для определения e^{λ} мы имеем в этом случае

$$\frac{4\pi (2m^*)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{-\lambda} \int_0^{\infty} E^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E}{kT}} dE = n_0. \tag{32}$$

Но

$$\int_0^{\infty} E^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{E}{kT}} dE = \frac{\sqrt{\pi}}{2} (kT)^{\frac{3}{2}},$$

откуда

$$e^{\frac{\mu}{kT}} = e^{-\lambda} = \frac{n_0 h^3}{(2\pi m^* kT)^{\frac{3}{2}}}. \tag{33}$$

Подставив e^{λ} в выражение для dn, отбросив единицу по сравнению с большой величиной, и заменив E на $\frac{m^* v^2}{2}$, получим

$$dn = 4\pi n_0 \left(\frac{m^*}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv, \tag{34}$$

т. е. такой же закон распределения скоростей, как и для молекул газа.

Подставив в выражение (33) значения $n_0 = 6 \cdot 10^{22}$, $m^* \approx m_0 = 9 \cdot 10^{-28}$ г, соответствующие электронам в серебре, и $T = 300°$, получим для e^{λ} величину порядка 5000, а для e^{λ} — порядка $2 \cdot 10^{-4}$.

При таких малых значениях e^{λ} пренебрегать в знаменателе (31а) единицей нельзя. Наоборот, в этом случае экспоненциальный член $e^{\frac{E-\mu}{kT}}$ мал по сравнению с единицей. Электроны в металле подчиняются, сообразно с этим, иной статистике, резко отличной по своим выводам от классической статистики газовых молекул, а именно статистике Ферми.

Если вместо массы электрона подставить в выражение для $e^{-\lambda}$ массу молекулы азота $m_{N_2} = 4.5 \cdot 10^{-22}$ г, и $n_0 = 10^{20}$, то получим для $e^{-\lambda}$ величину порядка 10^{-3}, а для $e^{\lambda} - 10^3$.

Член $e^{\lambda} e^{\frac{E}{kT}}$ в этом случае велик по сравнению с единицей, и для dn получается, как мы видели, выражение, справедливое для обычных газов.

Таким образом, для решения вопроса о том, будет ли данная система частиц подчиняться законам классической или квантовой статистики (в последнем случае систему называют вырожденной), следует определить величину $e^{\frac{E-\mu}{kT}}$. Если $e^{\frac{E-\mu}{kT}} \gg 1$, система мало отличается от классической, если же $e^{\frac{E-\mu}{kT}} \ll 1$ — система вырождена.

Большая величина множителя e^{λ} может быть обусловлена не только большим значением массы m, но и малым значением n_0 — числа частиц в единице объема. Так, для электронов полупроводника, если n_0 равно 10^{12}—10^{18}, e^{λ} получает значения от 10 до 10^7. Поэтому-то для электронов полупроводника с большим приближением справедливы газовые законы и классическая статистика.

При комнатной температуре критерий вырождения для электронов $e^{\frac{E-\mu}{kT}} = 1$ или $E = \mu$ дает $n_0 = 2.5 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$. С повышением температуры, как видно из формулы (33), e^{λ} возрастает.

Можно задаться вопросом: при какой температуре $T_к$ электронный газ в металле получит свойства обычного газа? Для этого нужно, чтобы e^{λ} приняло значение порядка единицы или меньше. Оценить эту температуру можно, положив в формуле (33) $e^{\lambda} = 1$, хотя в этих условиях самая формула (33) еще неточна. Температура, при которой вырождение исчезает для обычного металла, например серебра, оказывается равной

$$T_к = \frac{n_0^{\frac{2}{3}} h^2}{2\pi m k} = 7 \cdot 10^4 \text{ град.}$$

Неудивительно поэтому, что гипотеза классической электронной теории Друде—Лоренца, приписывавшая электронам при обычных температурах среднюю энергию $\frac{3}{2} kT$, равную

энергии газовых молекул, привела к ошибочным результатам. Только выше нескольких десятков тысяч градусов электроны металла, если бы он мог существовать при таких температурах, удовлетворяли законам обычных газов, т. е. электронный газ был бы невырожденным. В полупроводниках, однако, плотность электронного газа часто настолько мала, что $T_к$ значительно ниже и электронный газ в них при комнатной температуре часто является уже невырожденным.

Теплоемкость электронов

Произведя необходимые вычисления, можно убедиться в том, что применение к электронам металла статистики Ферми—Дирака устраняет упомянутые выше противоречия классической теории с опытным значением теплоемкости.

Действительно, энергия электронов в 1 см^3, согласно формуле (31а), может быть представлена в виде

$$E = \int E dn = \frac{4\pi (2m^*)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int \frac{E^{\frac{3}{2}} dE}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1}.$$

При достаточно больших значениях $\frac{E_{\max.}}{kT}$ это выражение с точностью до величин второго порядка можно представить приближенно:

$$E = \frac{3}{10}\left(\frac{3n_0}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{n_0 h^2}{m^*} + \frac{\pi^2}{2} \frac{n_0 m^* k^2}{h^2} \left(\frac{8\pi}{3n_0}\right)^{\frac{2}{3}} T^2.$$

Теплоемкость электронов в 1 см^3 металла равна поэтому

$$c = \frac{dE}{dT} = \pi^2 \frac{n_0 m^* k^2}{h^2} \left(\frac{8\pi}{3n_0}\right)^{\frac{2}{3}} T. \qquad (35)$$

Для электронов, заключенных в 1 см^3 серебра, при $n_0 = 6 \cdot 10^{22}$ и $T = 300°$, удельная теплоемкость равна $c \approx 8 \cdot 10^5$ эрг/град., или $2 \cdot 10^{-2}$ кал./град. Теплоемкость же $6 \cdot 10^{22}$ атомов серебра, занимающих объем 1 см^3 и обладающих 3 степенями свободы, равна $c_v = 0.6$ кал./град.

Таким образом, добавочная теплоемкость электронов составляет лишь около 3% теплоемкости решетки металла. Понятно поэтому, что не наблюдается заметной разницы между тепло-

емкостью грамм-атома металла и диэлектрика. Вместе с тем, вблизи абсолютного нуля, где теплоемкость твердого тела убывает в сотни раз, в металле начинает преобладать теплоемкость электронного газа.

Лишь небольшая доля всех электронов металла ответственна как за его электропроводность, так и за теплопроводность.

Вопрос о том, почему величина теплопроводности металла определяется только его электронами и не сказывается передача тепла кристаллической решеткой положительных ионов, мы обсудим позже, в связи с исследованием механизма теплопроводности полупроводников.

Квантовые состояния электронов в атоме

Наиболее непосредственные данные об энергии электронов в атоме получены были в результате изучения оптических спектров атомов и газовых молекул. Этот путь неприменим к металлам, так как поглощение и испускание света металлами происходит, начиная с самых малых частот, непрерывно вплоть до ультрафиолетовой области спектра и свидетельствуют лишь о наличии полосы энергии электронов металла, простирающейся до нескольких электрон-вольт.

Гораздо более ясную картину дают спектры мягких рентгеновских лучей. Они подтверждают реальность той картины энергетических уровней электронов, к которой приводит квантовая теория металлов. Рентгеновские лучи возникают, когда электрон возвращается на один из предварительно освобожденных внутренних уровней атома. Удаление внутреннего электрона происходит при поглощении фотона рентгеновских лучей, причем поглощение фотона частоты ν сообщает электрону энергию $h\nu$.

Состояние электрона и в атоме, и в металле характеризуется квантовыми законами, в частности, для атома оно описывается четырьмя квантовыми числами: n, l, j, m, из которых первое, в основном, определяет энергию, второе — вращательный момент.

Не все переходы электрона с одного уровня на другой возможны. Для этого требуется прежде всего, чтобы состояние, в которое перейдет электрон, не было занято другим электроном. Необходимо также, чтобы между квантовыми числами обоих состояний существовали определенные соотношения. В частности, нужно, чтобы второе квантовое число l изменялось при переходе на единицу.

По величине квантового числа l различают следующие состояния атомных электронов:

s — состояние при $l=0$,
p — состояние при $l=1$,
d — состояние при $l=2$,
f — состояние при $l=3$.

Высказанное выше «правило отбора» допускает лишь переходы из состояния p в состояние s или обратно, из состояния p в состояние d, или из состояния d в состояние f, но не допускает перехода из одного s-состояния в другое s-состояние.

Значение главного квантового числа n отмечается соответственной цифрой при символах s, p, d, f; состояния различаются как:

K-уровни с $n=1$, например, $1s$ (ближайшие к ядру атома электроны),

L-уровни с $n=2$, например, $2s$, $2p$ (второй слой электронов),

M-уровни с $n=3$, например $3s$, $3p$, $3d$ (третий слой электронов),

N-уровни с $n=4$, например $4s$, $4p$, $4d$, $4f$ (четвертый слой электронов).

Обозначения K, L, M, N были приняты условно для различных групп рентгеновских лучей, испускаемых данным телом, в то время, когда не существовало еще теории атома, разъясняющей физический смысл спектров. Позже выяснилось, что группа спектральных линий, названная K-группой, вызвана переходами электронов из разных состояний на уровни с главным квантовым числом $n=1$ (т. е. в состояние $1s$), L-группа линий спектра вызвана переходами в состояния с $n=2$, т. е. в состояния $2s$, $2p$ и т. д.

В атоме в состоянии s могут присутствовать два электрона с противоположными спинами: имеется три различных p состояния, в каждом из которых может быть по два электрона. Если энергии электронов в каких-нибудь состояниях одинаковы, то эти состояния называют вырожденными.

Квантовые состояния электронов в металле

При переходе от отдельных атомов и молекул разреженного газа к твердому или жидкому телу сближение атомов усиливает их взаимодействие. Электрические поля отдельных атомов перекрываются и это видоизменяет квантовые состояния в двух отношениях.

В то время как в разреженном газе мы можем рассматривать каждый атом как самостоятельную квантовую систему и считаем, что в пределах атома не может быть двух электронов с тождественными четырьмя квантовыми числами, но допускаем повторение одинаковых квантовых состояний для электронов разных атомов, твердое или жидкое тело приходится считать единой системой, в которой все электроны должны быть в различных состояниях. При сближении N атомов одинаковые прежде уровни отдельных электронов расщепляются под влиянием электрических взаимодействий на N близких, но различных уровней, образующих почти сплошную полосу, когда N велико.

При таком сближении и расширении уровней может оказаться, что полосы, соответствующие различным энергетическим уровням атома, частично перекрываются и электроны при одинаковой энергии находятся в разных состояниях.

Сближение атомов различным образом сказывается на электронах, принадлежащих к K, L, M и N-уровням. Для внешних валентных электронов энергия взаимодействия с соседними атомами — того же порядка или даже больше, чем энергия взаимодействия с ядром своего атома, поэтому вся совокупность валентных электронов образует единую систему, связанную со всем телом в целом, связь же электрона с одним определенным ядром отсутствует.

Иное положение создается для внутренних электронов, когда энергия связи со своим ядром, измеряемая сотнями и тысячами электрон-вольт, резко преобладает над энергией взаимодействия, не превышающей немногих электрон-вольт. Волновые функции внутренних электронов почти не перекрываются, поэтому состояния этих электронов почти не изменяются. Хотя их тоже можно рассматривать как единую систему, мы не сделаем большой ошибки, если будем считать их составной частью одного атома.

Рентгеновские спектры металлов

Весьма малая величина искажения волновых функций внутренних электронов облегчает толкование рентгеновских спектров металлов. Внутренние уровни электронов (K-уровень и L-уровень) остаются и в металле почти такими же, как в атоме, и почти столь же резкими. Энергия перехода электронов на эти уровни характеризует поэтому распределение исходных энергетических уровней, с которых электроны переходят на данный K- или L-уровень.

Выясним, что следует ожидать на основании квантовой статистики. На освободившийся K-уровень может перейти любой из валентных p-электронов; вероятность же перехода растет с увеличением частоты ν как ν^3. Так как электроны в металле уже при абсолютном нуле занимают уровни с энергиями от 0 до $E_{\max.} \approx 5$—10 эл.-в, то следует ожидать, что энергии, освобождаемые валентными электронами при их переходе на K- или L-уровень, а вместе с тем и энергии фотонов рентгеновских лучей будут лежать в пределах от некоторого E_0 до $E_0 + E_{\max.}$, а их частоты займут в спектре некоторый непрерывный участок шириной $\frac{E_{\max.}}{h}$. Распределение n электронов в пределах энергий от 0 до $E_{\max.}$ должно соответствовать распределению энергии $J(E)$ внутри полосы спектра, т. е.

$$n(E) \sim \frac{J(E)}{\nu^3}.$$

Результаты опытного изучения рентгеновских спектров, испускаемых различными металлами, в основном подтвердили наши ожидания. В спектре наблюдаются полосы, ширина которых $(\nu_m - \nu_0)$ соответствует полосе энергетических уровней электронов $(\nu_m - \nu_0) = \frac{E_{\max.}}{h}$. Можно было бы ожидать, что зависимость n от E, в соответствии с формулой (23), при абсолютном нуле будет выражаться параболой $n \approx \sqrt{E}$. С точки зрения классической теории металлов, предполагавшей, что энергии электронов, как и энергии молекул газа, в среднем равны $\frac{3}{2}kT$, рентгеновские спектры должны были бы давать сравнительно узкие линии, шириной около 0.03 эл.-в.

Вытекающая из формулы (23) зависимость числа электронов от их энергии $n \approx \frac{J(E)}{\nu^3} = \sqrt{E}$ оправдывается на опыте лишь приближенно, да и то только для распределения электронов, находящихся в состоянии s, которые способны перейти только в состояния p, соответствующие уровням L_3 (рис. 16 и 17).

На рис. 16 линия L_3 Na соответствует переходу из $3s$ полосы в $2p$-состояние. Эта кривая дает распределение электронов по энергиям в полосе состояний $3s$ твердого Na. Отношение $\frac{J(E)}{\nu^3}$ есть мера $n(E)$.

Спектры же, отвечающие переходу электронов из полосы p в s-состояние на уровень K, обнаруживают более быстрое нарастание n с ростом E, а именно по закону $n \approx E^{\frac{3}{2}}$.

Различие в свойствах s- и p-электронов не учитывалось изложенной выше упрощенной теорией металлов. Физический

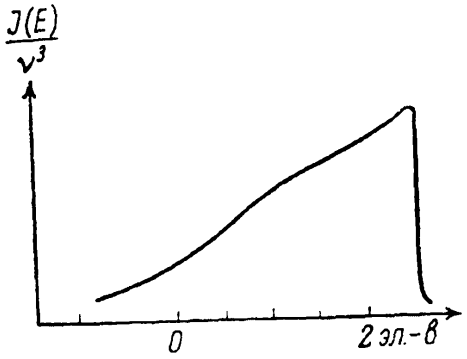


Рис. 16. Форма эмиссионной линии L_3 Na.

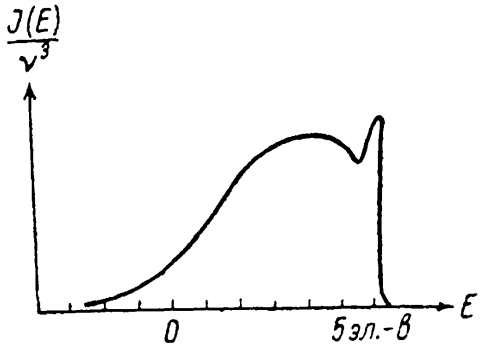


Рис. 17. Форма эмиссионной линии L_3 Mg.

смысл этого различия выяснится в более полной зонной теории твердого тела. Опытные же данные для энергии границы Ферми хорошо совпадают с вычисленными по формуле (25).

Таблица 4

Металл	Число валентных электронов на атом	$E_{max.}$ измеренное (эл.-в)	$E_{max.}$ вычисленное (эл.-в)
Li	1	4.1±0.3	4.8
Be	2	14.8±0.5	14.6
B	3	29.5±2	25.2
Na	1	3.0±0.2	3.2
Mg	2	7.3±1	7.3
Al	3	12.7±1	11.9

В табл. 4 сопоставлены значения $E_{max.}$, полученные из рентгеновских спектров, с вычисленными в предположении, что все валентные электроны заполняют наинизшие квантовые уровни энергии.

Данные табл. 4 не оставляют сомнения в том, что энергии электронов в металле определяются не статистическим раз-

бросом вокруг среднего значения $kT = 0.03$ эл.-в, а законами квантовой статистики, и что в распределении по энергиям участвуют все валентные электроны металла.

Квантовая теория приводит к заключению, что с переходом от абсолютного нуля ко все более высоким температурам распределение электронов по энергетическим состояниям изменяются только вблизи верхнего предела энергий (у границы Ферми) на расстоянии порядка kT. Крутой спад кривой $n(E)$, имеющий место вблизи абсолютного нуля, с ростом T, становится более пологим, при этом уменьшается количество электронов с энергиями, лежащими ниже границы Ферми, и все бóльшая часть их переходит в состояния с энергией, превышающей E_{max}.

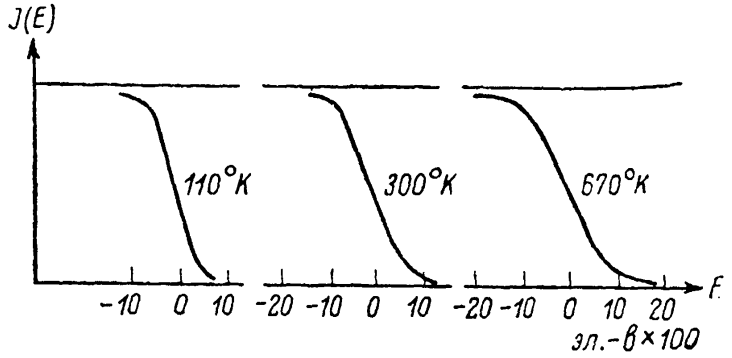


Рис. 18. Расширение края эмиссионной линии L_3 Mg при повышении температуры.

Это заключение полностью подтверждается рентгеновскими спектрами. На рис. 18 показано распределение интенсивности $J(E)$ в полосе рентгеновского спектра магния вблизи верхнего ее края, соответствующего границе Ферми при температуре 110, 300 и 670°K. Делением $J(E)$ на ν^3 мы получили бы распределение электронов по соответствующим энергиям. Положение границы Ферми здесь отвечает середине каждой из трех кривых.

Однако наряду с фактами, подтверждающими теорию, приведенное выше расхождение теоретической формы кривой $\frac{J(E)}{\nu^3} = f(E)$ с экспериментом показывает, что положенная в основание теории гипотеза свободных электронов недостаточна — во всяком случае тогда, когда мы имеем дело с полосой уровней, в которой перекрываются различные квантовые состояния, как это имеет место у Mg.

Далее можно поставить вопрос: действительно ли, как это предполагала наша гипотеза, электроны в металле харак-

теризуются только своими энергиями или же сохраняются свойства тех квантовых состояний атома, в которых электроны находились до конденсации пара в твердый металл? Изучение рентгеновских спектров приводит ко второму из этих утверждений. Оказывается, что и для электронов металла справедливы правила отбора, как и при оптических переходах в атоме, например, на уровни $1s$ (что соответствует K-линии спектра) переходят только электроны, находящиеся в p-состояниях, а в полосу L_{II}, соответствующую уровню $2p$, переходят только электроны из s- и d-состояний. Поэтому K- и L-спектры одного и того же металла отличаются друг от друга и дают картину энергетического распределения для разных электронов.

Основное допущение, что распределение энергии между электронами металла не зависит от кристаллографического направления, может быть справедливым только для совершенно изотропного тела и до какой-то степени применимо к жидким металлам. Твердые же металлы обладают кристаллической решеткой, свойства которой неодинаковы в разных кристаллографических направлениях. Некоторые металлы (Bi, Zn и др.) настолько анизотропны, что распределение энергетических уровней в них далеко не является сферическим и весьма различно в разных направлениях.

Наконец, не следует забывать, что сближение атомов может перераспределить квантовые состояния атомных электронов. Так, например, валентные электроны двухвалентных атомов Be, Mg и др., которые в отдельных атомах обладают противоположными спинами, при образовании молекул переходят в состояние с двумя одинаково направленными спинами.

Поэтому изложенную выше квантовую теорию металлов следует рассматривать как упрощенное приближение к значительно более сложной теории реального металла. Ее развитие мы рассмотрим в связи с теорией электронов в полупроводниках, свойства которых существенно зависят как раз от обстоятельств, не учтенных приближенной теорией свободных электронов,

Распределение скоростей электронов в электрическом поле

Электрический ток, возникающий в металле под влиянием разности потенциалов, находит свое выражение в преобладании скоростей, направленных вдоль действия поля, над скоростями противоположного направления.

Мы видели, однако, что при абсолютном нуле заняты все возможные для электронов состояния с энергиями, лежащими ниже границы Ферми, а при более высоких температурах освобождается лишь небольшая часть состояний на расстоянии порядка kT от этой границы. Все же электроны, занимающие низкие состояния, далекие от границы Ферми, не могут изменить ни величины, ни направления своей скорости, поскольку все близкие по энергиям состояния заняты другими электронами. Только небольшая часть электронов металла, энергия которых близка к граничной энергии, способна изменить под влиянием поля свои состояния; составляющая скорости этих электронов, направленная по полю, увеличивается, а составляющая в противоположном направлении уменьшается.

Электрическое поле $\mathcal{E}$, ускоряя эти электроны на длине свободного пробега, сообщает им среднюю дополнительную скорость Δv:

$$\Delta v = \frac{1}{2} \cdot \frac{\mathcal{E}e}{m^*} \cdot \frac{l}{v},$$

где v — скорость электронов с энергией, близкой к границе Ферми.

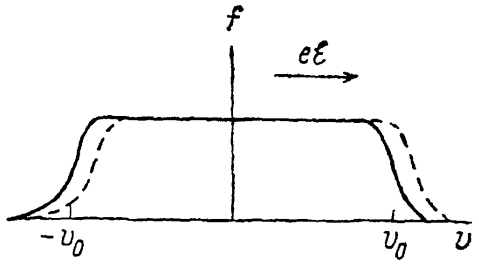


Рис. 19. Распределение электронов в металле по скоростям.

Электроны, движущиеся вдоль поля, увеличивают свою скорость на эту величину, а движущиеся против поля — уменьшают ее на столько же Благодаря этому распределение электронов по энергиям, которое без поля ограничивалось энергией Ферми и не зависело от направления скорости, изменится в электрическом поле: к энергии наиболее быстрых электронов у границы Ферми добавится энергия, сообщаемая полем на протяжении длины свободного пробега. Электроны с меньшими энергиями получат теперь возможность занять места, освобожденные более быстрыми электронами. В результате вся картина распределения скоростей сместится в сторону действия поля на величину, на которую увеличились скорости самых быстрых электронов.

На рис. 19 сплошной линией показано распределение составляющих скоростей электронов: вправо от нуля — по направлению действия поля и влево — в противоположном направлении. В отсутствие электрического поля распределение скоростей было симметричным и сплошная линия выражала проекции скоростей на любое направление. Электриче-

ское поле может ускорять или замедлять движение только таких электронов, которые граничат со свободными состояниями. Такие условия имеются у электронов вблизи границы Ферми. Эти электроны под влиянием поля изменяют свои скорости. Пунктиром обозначено новое распределение, возникшее под влиянием электрического поля.

Новая картина отличается от прежней только добавкой некоторого числа электронов со скоростями, превышающими фермиевские, и исчезновением небольшого числа электронов с наибольшими скоростями, направленными против действия поля; вся остальная часть графика не изменилась. Тем не менее, результат действия поля совпадает с тем результатом, который получился бы при перемещении вправо распределения скоростей всей совокупности электронов на некоторую величину, пропорциональную напряжению поля.

Отдельные электроны неразличимы. Поэтому мы будем рассматривать не перемещения каждого индивидуального электрона, а только переход всей совокупности электронов от одного стационарного состояния без поля к новому стационарному состоянию в электрическом поле. При этом мы отказываемся от описания кинетики процесса установления нового равновесия и ограничиваемся рассмотрением его результата. Этот результат таков, что совокупность n_0 электронов металла увеличила составляющую своих скоростей вдоль действия поля на величину

$$\Delta v = u\mathcal{E},$$

а плотность тока j, вызываемого полем, стала равна

$$j = n_0 e u \mathcal{E}.$$

Множитель u можно понимать как среднюю подвижность электронов металла, т. е. среднюю добавочную скорость, с которой вся совокупность n_0 свободных электронов смещается в поле 1 в/см, хотя фактически в токе, как и в переносе тепла, принимают участие только электроны вблизи фермиевой границы.

Термоэлектронная эмиссия

Внутри металла при $T = 0$ электроны обладают кинетическими энергиями от 0 до E_{max}. Если они не покидают металла, то очевидно, что вблизи поверхности существуют электрические поля, задерживающие те из электронов, скорость которых направлена в сторону внешней поверхности. Так как

при температурах, отличных от нуля, всегда имеются электроны с энергиями, превышающими $E_{max.}$, следует думать, что для выхода из металла электронам пришлось бы затратить энергию, значительно большую, чем $E_{max.}$. Добавочная энергия φ сверх $E_{max.}$, которую необходимо сообщить электрону для выхода из металла в окружающее пространство (предполагая, что металл находится в вакууме), называется работой выхода. Она измеряется несколькими электрон-вольтами и может быть выражена, как $\varphi = eV_к$, где $V_к$ — контактный потенциал данного металла, а e — заряд электрона.

На рис. 20 изображена энергетическая схема для электронов в металле. Если принять среднюю потенциальную энергию электрона внутри металла за нуль, то вне металла она равна $E_{max.} + \varphi$.

Строго говоря, при каждой температуре, отличной от нуля, может существовать некоторая доля электронов с энергией, превышающей $E_{max.}$ на величину φ и больше. Но число таких электронов n обычно ничтожно мало. Согласно уравнению (31), оно выражается формулой

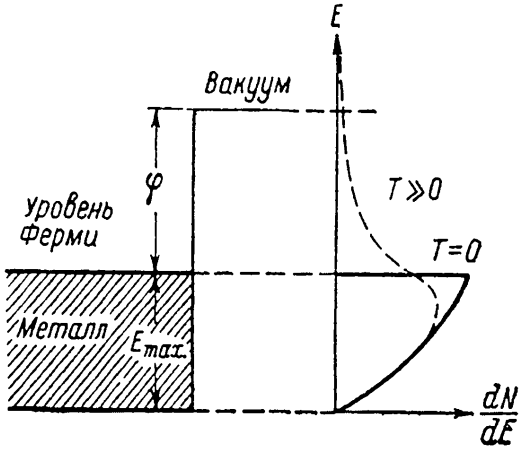


Рис. 20. Энергетическая схема электронов в металле. Справа показано распределение электронов по энергиям при $T = 0$ и $T \gg 0$.

$$n = \frac{4\pi (2m^*)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_{E_{max.}+\varphi}^{\infty} \frac{E^{\frac{1}{2}}\, dE}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1}$$

или в достаточном приближении

$$n = \frac{4\pi}{h^3} (2m^* kT)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{E_{max.} + \varphi}{kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varphi}{kT}}. \qquad (36)$$

Термоэлектронный ток с 1 см^2 поверхности металла

$$j = \frac{4\pi e m^* (kT)^2}{h^3} e^{-\frac{\varphi}{kT}}.$$

Так как φ равно нескольким (3—5) электрон-вольтам, а kT составляет при комнатных температурах лишь 0.03 эл.-в, то множитель $e^{-\frac{\varphi}{kT}}$ ничтожно мал (см. табл. 1). Так, при $\varphi = 2$ эл.-в $e^{-\frac{\varphi}{kT}}$ составит лишь 10^{-30}, и, следовательно, действительно ничтожно мала вероятность того, чтобы в 1 см^3 металла оказался хотя бы один электрон, способный покинуть его в течение 1 сек. Число таких электронов, однако, быстро растет с повышением температуры, и, например, при температуре 1200° С или около 1500° К величина kT становится равной 0.15 эл.-в, а $e^{-\frac{2}{0.15}} = 10^{-6}$. При такой температуре и при $\varphi = 2$ эл.-в уже значительная часть электронов (а их в поверхностном слое около 10^{15} на 1 см^2) получит возможность выйти за пределы металла.

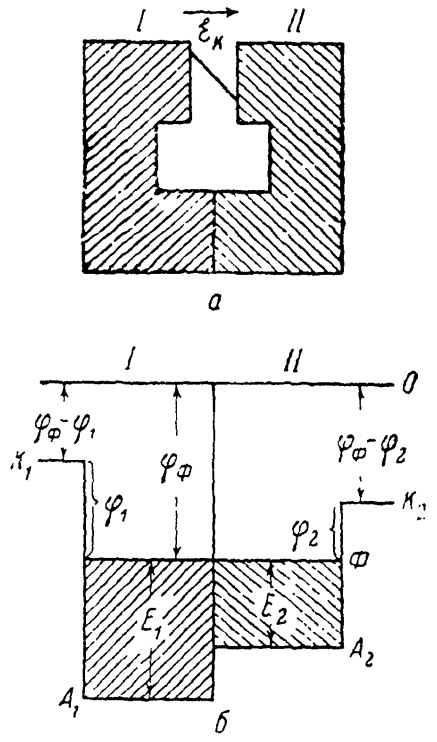


Рис. 21. Контакт двух металлов (*I*, *II*).

а — контактное поле в промежутке между металлами; *б* — энергетическая схема, иллюстрирующая возникновение контактной разности потенциалов.

Это явление действительно наблюдается при высоких температурах; оно носит название «термоэлектронная эмиссия». Распределение скоростей среди вылетающих из металла электронов находится в хорошем согласии с квантовой теорией, но оно не отличается и от того, которое предсказывала классическая теория.

Когда два различных металла приходят в соприкосновение, электроны переходят из того металла, где их энергия больше, в металл, где их энергия меньше, заряжая его отрицательно; при этом электростатическая энергия перешедших электронов повышается. Такой переход продолжается до тех пор, пока общая энергия, т. е. сумма потенциальной и кинетической энергий не сравняется в обоих металлах. Условием теплового равновесия в твердых телах является равенство свободных энергий. Для металлов это, как мы увидим, означает совпадение границ Ферми (рис. 21, *б*).

Образовавшаяся при установлении равновесия разность потенциалов $V_к$ между металлами называется контактной разностью потенциалов. Она создает в пространстве между ними электрическое поле $E_к$ (рис. 21, *а*). Контактная разность потенциалов $V_к$ определяется разностью энергий φ_1 и φ_2, которые необходимо дополнительно сообщить находящимся на границе Ферми электронам для выхода их через поверхность металлов в окружающую среду, например в вакуум. Так как изменение энергии не может зависеть от пути перехода электронов, то $(\varphi_1 - \varphi_2)$ одинаково как для выхода электронов во внешнюю среду, так и для непосредственного перехода из одного металла в другой через границу раздела

$$\varphi_1 - \varphi_2 = V_к e.$$

На рис. 21, *б* прямая 0 обозначает положение энергии для внешней среды, принятое нами за нулевое. Отсчитываемая от этой прямой энергия электронов на границе Ферми $\varphi_Ф$ одинакова для обоих металлов (*I* и *II*). Внутри металла энергия электрона отрицательна по отношению к внешней среде, поэтому электроны удерживаются в металле. Уровни K_1 и K_2 обозначают энергии электронов, обладающих достаточной энергией для выхода из металла наружу. Их энергия по отношению к границе Ферми равна φ_1 и φ_2, а по отношению к нулевой линии равна, соответственно, $\varphi_Ф - \varphi_1$ и $\varphi_Ф - \varphi_2$. Так как заряд e электрона отрицателен, то разность контактных потенциалов между пришедшими в равновесие металлами будет

$$V_к = \frac{(\varphi_Ф - \varphi_1) - (\varphi_Ф - \varphi_2)}{-e} = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{e}.$$

Нижние прямые A_1 и A_2 обозначают энергии электронов с наименьшей (нулевой) кинетической энергией; их расстояния E_1 и E_2 от границы Ферми равны кинетической энергии электронов на границе Ферми. Суммы $(\varphi_Ф + E_1)$ и $(\varphi_Ф + E_2)$ определяют потенциальную энергию электронов в первом и во втором металлах, которая удерживает их от перехода наружу. Разность потенциальных энергий $(E_2 - E_1)$ равна взятой с обратным знаком разности кинетических энергий на границе Ферми, так как сумма потенциальной и кинетической энергий электронов на этой границе должна быть одинаковой в обоих металлах после установления между ними равновесия.

Электроны, соответствующие уровням энергии K_1 и K_2, выходя из металла наружу, затрачивают против сил притя-

жения к металлу работу, равную $(\varphi_1 + E_1)$ и $(\varphi_2 + E_2)$, т. е. равную сумме кинетической энергии E на границе Ферми и добавочной кинетической энергии φ. При выходе из металла кинетическая энергия таких электронов оказывается полностью затраченной на работу отрыва от металла и падает до нуля. Электростатическая же их энергия, создающая контактную разность потенциалов $V_к$ между металлами, определяется разностью расстояний K_1 и K_2 до уровня нулевой энергии.

Электроны, обладающие внутри металла кинетической энергией, превышающей $(E_1 + \varphi_1)$ или $(E_2 + \varphi_2)$, могут сохранить после выхода наружу избыток своей энергии, если они проходили границу металла в нормальном к его поверхности направлении. При движении под углом к поверхности только часть кинетической энергии расходуется на преодоление работы выхода; параллельная же поверхности металла составляющая скорости остается неизменной, так как она направлена перпендикулярно действующей силе. Квантовая теория показывает, что не все электроны, обладающие необходимой энергией, выходят из металла. Небольшая часть их отражается от границы и, изменив направление скорости, возвращается внутрь тела.

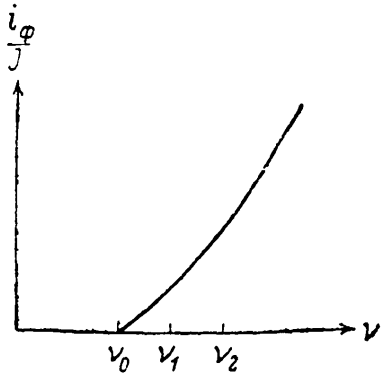


Рис. 22. Спектральная характеристика нормального внешнего фотоэффекта.

i_Φ — фототок; J — поток лучистой энергии; ν_0 — граничная частота фотоэффекта.

Добавочную энергию, необходимую для того, чтобы электроны могли выйти через поверхность металла, могут сообщить не только тепловое движение, но и другие источники энергии. Если таким источником являются фотоны, мы наблюдаем фотоэлектронную эмиссию. Для того чтобы электрон, поглотивший энергию фотона, мог выйти из металла, необходимо, чтобы сумма энергии $h\nu$, сообщенной фотоном, и кинетической энергии электрона E превышала величину $(E_{max.} + \varphi)$

$$(E + h\nu) \geqslant (E_{max.} + \varphi). \qquad (37)$$

Основная масса электронов, вырываемых светом, обладает энергиями E, не превышающими E_{max}, и лишь ничтожная часть имеет энергии $E > E_{max.}$. Поэтому условие (37) почти совпадает с требованием

$$h\nu > \varphi, \qquad (38)$$

определяющим наименьшую частоту света ν_0, способного вызвать внешний фотоэффект (красная граница фотоэффекта). Рис. 22 иллюстрирует зависимость силы фототока от частоты света.

Если добавочная энергия сообщается быстрыми электронами, проникающими в металл извне и отдающими часть своей энергии электронам металла, явление испускания электронов носит название вторичной электронной эмиссии.

Магнитные свойства электронов

Магнитная восприимчивость металлов складывается из трех частей: 1) магнитной восприимчивости металлических ионов — парамагнитной или диамагнитной, в зависимости от их химической природы; 2) парамагнетизма электронов проводимости, вызванного преобладанием электронов, спин которых направлен по полю, над электронами с противоположным направлением спина; 3) диамагнетизма электронов, движущихся в металле по всевозможным направлениям.

Вероятность того, что спин электрона, находящегося в данном квантовом состоянии, будет направлен вдоль магнитного поля H, согласно уравнению (30а)

$$p_+ = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_0 - \mu}{kT} - \frac{eh}{2m^*c}\frac{H}{kT}}}, \tag{39}$$

здесь $\frac{eh}{2m^*c}$ — магнитный момент электрона, связанный с его спином, а E_0 — энергия электрона вне поля.

Для вероятности противоположного направления спина получим

$$p_- = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_0 - \mu}{kT} + \frac{eh}{2m^*c}\frac{H}{kT}}}. \tag{39а}$$

Просуммировав значения $(p_+ - p_-)$ по состояниям всех электронов, получим преобладание числа электронов со спином вдоль поля над числом электронов с противоположно направленными спинами. Приписав каждому электрону магнитный момент $\pm \frac{eh}{2m^*c}$, мы получим магнитный момент M всех электронов, а разделив M на H — парамагнитную восприимчивость χ_+.

Приближенно получается

$$\chi_+ = \frac{e^2}{4\pi m^* c^2}\left(\frac{3}{\pi} n_0\right)^{\frac{1}{3}}. \qquad (40)$$

Диамагнитная восприимчивость χ_- свободных электронов в классической теории металлов обращается в нуль. Однако Л. Д. Ландау показал, что квантовая теория приводит к значению

$$\chi_- = \frac{1}{3}\chi_+.$$

Проведенные расчеты основаны на предположении о независимости отдельных электронов друг от друга. Взаимодействие между электронами приводит при определенных условиях к образованию областей с одинаково направленными спинами (к ферромагнетизму) или с попарно противоположными спинами (к антиферромагнетизму).

Термоэлектрические явления

В 1821 г. Зеебек обнаружил явление, которое, как оказалось позже, заключается в появлении электродвижущей силы dV между концами проводника, если между ними существует разность температур dT:

$$dV = \alpha dT,$$

где α — термоэлектродвижущая сила на 1° С.

Спустя 13 лет Пельтье открыл другое явление, тесно связанное с первым. При прохождении тока J через границу двух различных проводников на их стыке, в зависимости от направления тока, выделяется или поглощается тепловая энергия Q, мощность которой $q = \frac{Q}{t}$ пропорциональна силе тока

$$q = \Pi j.$$

Коэффициент Пельтье Π связан с α соотношением

$$\Pi = \alpha T,$$

где T — абсолютная температура проводников в месте контакта.

Оба явления объясняются зависимостью состояния электронов в проводнике от температуры, вызывающей диффузию электронов от горячего конца к холодному и из одного проводника в соприкасающийся с ним второй проводник.

Эти явления присущи также ионным проводникам.

В металлах, в отличие от полупроводников, граница Ферми от температуры почти не зависит; при изменении температуры меняется только состояние небольшой части электронов, энергия которых близка к границе Ферми. Поэтому термоэлектрические явления в металлах выражены гораздо слабее. При учете одних линейных членов в разложении величины α эта величина равна нулю. Только члены более высокого порядка приводят термоэлектродвижущую силу α для простых металлов к значению

$$\alpha \approx \pi^2 \frac{k}{e} \cdot \frac{kT}{E_\Phi},$$

где E_Φ $(= E_{\max.})$ — энергия электронов у границы Ферми. При комнатных температурах величина $\frac{kT}{E_\Phi}$ имеет значение порядка 0.002; $\pi^2 \frac{k}{e} \approx 9 \cdot 10^{-4}$ в. Поэтому в металлах α по порядку величины должно равняться $\alpha \approx 2 \cdot 10^{-6}$ в.

Действительно, термоэлектродвижущая сила большинства чистых металлов не превышает нескольких микровольт на градус. Как и дает формула для α, она растет пропорционально абсолютной температуре.

Только для лития α выражается десятками мкв/град. Это исключение, как показали А. Г. Самойлович и Ф. А. Серова, вызвано тем, что именно в случае лития имеются условия, при которых осуществляется явление, предсказанное Л. Э. Гуревичем, — увлечение электронов потоком тепла от холодного конца проводника к горячему.

В некоторых сплавах α достигает значений до 50 мкв/град. Такие сплавы (константан, хромель, алюмель) применяются для измерения температуры.

Отметим, пока без объяснения, что среди металлов имеются такие, у которых потенциал горячего конца выше потенциала холодного (Na, K), а также такие (W, Mo, Zn), для которых α имеет противоположный знак; наконец, существуют металлы (Sn, Pb), для которых α близко к нулю. Знак α во всех этих случаях соответствует знаку эффекта Холла.

Физический смысл этих фактов мы рассмотрим в связи с теорией таких полупроводников, в которых термоэлектродвижущие силы имеют гораздо более высокие значения.

Глава III

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

(Общий обзор свойств)

Типы полупроводников

В зависимости от природы сил, связывающих атомы полупроводника в одно целое, различают:

1. Вещества, атомы которых связаны валентными химическими связями, каждая из которых осуществляется в определенном кристаллографическом направлении парой электронов. Такой тип связи обычно придает кристаллу большую прочность и твердость. К этому типу относятся атомные решетки алмаза, кремния, германия, серого олова и карборунда. Число ближайших соседей атомов таких веществ равно их валентности: для перечисленных кристаллов это число, называемое координационным, равно четырем.

2. Ионные кристаллические решетки, типичным представителем которых является каменная соль (хлористый натрий), построены из положительных и отрицательных ионов, связанных кулоновым взаимодействием их зарядов.

3. Молекулярные решетки, в которых кристаллизуются обычно органические вещества, состоят из молекул химических соединений, связанных между собой сравнительно слабыми Ван-дер-Ваальсовскими силами. Эти кристаллы отличаются низкой температурой плавления и малой твердостью.

4. Прочность и пластичность металлов обязана особому виду связи — совокупности свободных валентных электронов со всей совокупностью положительных ионов.

Эти четыре типа связи редко встречаются в чистом виде, чаще в кристалле встречаются сочетания различных связей. Так, например, считая связь между атомами натрия и хлора в каменной соли чисто ионной, мы допускаем тем

самым, что 11-й валентный электрон атома натрия полностью вошел в состав иона хлора. Но даже в этом случае, строго говоря, нельзя рассматривать каждый ион как самостоятельную систему. Взаимодействие между положительными зарядами натрия и системой электронов иона хлора поляризует эту систему, приближая ее заряд к ионам натрия и изменяя величину силы связи. Таким образом, приходится учитывать не только взаимодействие положительного и отрицательного иона, но и поляризуемость каждого из них в электрическом поле.

Система валентных электронов несколько смещена в направлении иона натрия, что приводит к участию валентных связей.

Кроме того, нельзя забывать и о взаимодействии электронных оболочек ионов, вызванных периодическими движениями электронов. Это обстоятельство создает силы связи типа Ван-дер-Ваальса.

С другой стороны, присутствие чисто валентной связи обозначило бы, что заряд обоих входящих в нее электронов располагается совершенно симметрично между образовавшимися ионами. Когда валентная связь осуществляется между различными атомами, полной симметрии быть не может. Связь теряет свой четко направленный характер и в бóльшей или меньшей степени приближается к ионной связи. Связь приходится определять как частично валентную, поскольку оба электрона объединены, и частично как ионную, поскольку заряд пары электронов расположен ближе к одному иону, чем к другому. В таких кристаллах, как селен и теллур имеет место сочетание валентной связи в пределах каждой цепочки атомов селена или теллура и Ван-дер-Ваальсовых сил, действующих между ними.

Точно также встречаются сочетания ионной или валентной связи между отдельными атомами с металлической связью ионов со всей совокупностью электронов.

Полупроводники могут быть кристаллическими и аморфными. К последним принадлежат расплавы, сохраняющие свои полупроводниковые свойства, и переохлажденные жидкости, перешедшие в стекловидное состояние, как, например, твердый аморфный селен.

Кристаллические вещества часто представляют собой мелкокристаллический агрегат застывших отливок, спрессованных или спеченных зерен, в виде тонких слоев, нанесенных на подложку. Свойства таких полупроводниковых материалов зависят от их структуры.

Под полупроводниками понимают обычно неметаллические проводники с электронным механизмом тока. Мы уже указывали, что часто нелегко правильно определить механизм тока. Рассмотрев черты сходства и различия между полупроводниками, электролитами и металлами, легче будет найти правильное решение этого вопроса.

Сравнение с электролитами

Электронные полупроводники сходны с твердыми электролитами в том отношении, что носители тока в обоих случаях (электроны у первых и ионы у вторых) освобождаются флуктуациями теплового движения. Поэтому как концентрация свободных зарядов, так и электропроводность у полупроводников и у электролитов стремятся к нулю с приближением к абсолютному нулю температуры. Освобожденные тепловым движением электроны, как и ионы, диффундируя некоторое время внутри тела, вновь закрепляются путем рекомбинации при прилипании на одном из дефектов кристаллической решетки. Впрочем, в этом отношении существует некоторая разница: ионы обычно рекомбинируют, возвращаясь в свободные узлы кристаллической решетки, а электроны рекомбинируют чаще всего на примесях или дефектах кристалла. Как скопления ионов одного знака, так и скопления электронов создают в теле объемные заряды. Однако электронные проводники совершенно отличаются от ионных проводников механизмом, определяющим подвижность носителей тока. В то время как ионы должны преодолевать препятствия при переходе из одной элементарной ячейки кристалла в другую, электроны свободно проходят сквозь междуатомные энергетические барьеры.

Для движения ионов основным является соотношение между размерами движущихся ионов и плотностью упаковки атомов той среды, в которой им приходится двигаться. Поэтому большого различия между подвижностью ионов в наиболее совершенном монокристалле и в аморфной среде нет; разрыхление кристаллической решетки даже облегчает прохождение ионов. Подвижность ионов быстро возрастает с температурой и в расплаве имеет бóльшие значения, чем в твердом кристалле.

Электроны же без всякого сопротивления движутся в периодическом поле идеально построенного кристалла. Только отступления от периодичности создают условия для рассеяния электронов. Поэтому подвижность электронов, как пра-

вило, падает с повышением температуры, с появлением искажений в кристаллической решетке или с включением примесей. Подвижность электронов в противоположность ионам резко убывает и при переходе от кристаллического к аморфному или жидкому состоянию.

В электролитах все ионы обладают одинаковой средней потенциальной и кинетической энергией; электроны же полупроводника распределены по различным уровням энергии в пределах порядка 1 эл.-в.

Сравнение с металлами

Малая величина электропроводности σ полупроводников вызвана не меньшей, чем в металлах, подвижностью u носителей тока, а тем, что ток в полупроводниках переносится лишь небольшой частью валентных электронов. Так, при типичных для полупроводника значениях $\sigma = 10^{-3}$ ом$^{-1}$ см$^{-1}$ и $u = 100$ см^2/в · сек. концентрация электронов проводимости $n = 10^{14}$ см$^{-3}$, в то время как общее число валентных электронов — порядка $5 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$.

С понижением температуры электропроводность полупроводников уменьшается и приближается к нулю вблизи абсолютного нуля температуры. Измерения подвижности показывают, что подвижность, наоборот, возрастает при охлаждении. Таким образом, уменьшение σ может быть объяснено только еще более быстрым уменьшением числа n электронов проводимости. Стремление σ и n к нулю при $T \to 0$ мы рассматриваем как доказательство того, что электроны проводимости создаются тепловым движением, что без теплового движения электроны не могут участвовать в переносе тока. Этот основной признак отличия полупроводников от металлов кладет резкую грань между ними. Среди многообразия различных материалов встречаются, впрочем, такие, которые трудно однозначно отнести к металлам или к полупроводникам.

Рассеяние электронных волн имеет в полупроводниках такое же происхождение, как и в металлах. Но в то время как в металлах электронные волны, имеющие длину порядка междуатомных расстояний, рассеиваются на основных атомных колебаниях, в 20 раз более длинные электронные волны в полупроводниках рассеиваются преимущественно на более медленных колебаниях кристаллической решетки, которых значительно меньше. Далее, в то время как в металле все ионы решетки обладают положительным зарядом, среди полупроводников имеется много веществ, со-

стоящих из ионов противоположных знаков (ионные решетки), или из нейтральных молекул (атомные и молекулярные решетки). Рассеяние электронных волн, а следовательно, величина подвижности u и ее зависимость от температуры в этих случаях количественно отличны от рассеяния электронов в металлах.

Можно различать следующие типы волн теплового движения в ионном кристалле.

1. Продольные или поперечные колебания, в которых соседние положительные и отрицательные ионы движутся в одну и ту же сторону. Такие колебания не создают переменного электрического поля и мало рассеивают электронные волны. Это акустические волны.

2. Поперечные колебания, в которых соседние положительные и отрицательные ионы движутся в противоположные стороны. Это — колебания, определяющие частоту остаточных инфракрасных лучей. Такие колебания, хотя и создают добавочные электрические поля, не приводят к скоплениям положительных и отрицательных зарядов таких размеров, которые были бы сравнимы с длиной волны электронов, достигающей 10^{-6} см. Поэтому воздействие этих электрических полей на движение электронов также невелико.

3. Наибольшее рассеяние электронных волн происходит на таких продольных колебаниях решетки, при которых заряды движутся навстречу друг другу, вызывая в одних участках сближение, в других разрежение зарядов. Такого рода продольные поляризационные колебания дают наиболее значительные местные искажения электрического поля, вызывающие рассеяние электронных волн.

Хотя в атомных решетках флуктуации теплового движения нейтральных атомов и искажают то строго периодическое поле, в котором движутся электроны, но количественно эффект рассеяния на таких флуктуациях значительно слабее, чем на «поляризационных» колебаниях ионных решеток. Частоты акустических колебаний также отличаются от частот поляризационных стоячих волн, поэтому и условия обмена энергии с решеткой в обоих случаях существенно отличны. Однако во всех рассмотренных до сих пор случаях подвижность с понижением температуры растет, хотя и по разным законам.

Наконец, рассеяние электронных волн (и следовательно, изменение движения электронов) вызывают присутствующие в полупроводнике отдельные ионы примесей; заряды которых создают электрическое поле (хотя и ослабленное благодаря

большой диэлектрической постоянной среды). Рассеяние на примесных ионах тем интенсивнее, чем меньше скорость электрона. А так как средняя кинетическая энергия электронов в полупроводнике растет пропорционально абсолютной температуре, то рассеяние электронов на ионах убывает с повышением температуры. В отличие от рассеяния на тепловых флуктуациях, рассеяние на отдельных ионах вызывает рост подвижности с температурой.

Условия, в которых находятся электроны в полупроводнике, существенно отличаются от тех, которые имеют место в металлах, еще в одном отношении. В металлах, где число свободных электронов велико и равно числу атомов, взаимодействие между ними весьма значительно. Всю совокупность свободных электронов необходимо рассматривать как одну систему, подчиняющуюся квантовой статистике Ферми. При этом оказывается, что большинство электронов, переносящих ток в металле, обладает энергиями порядка 5—10 эл.-в.

В полупроводниках число электронов проводимости в тысячи и миллионы раз меньше числа атомов; расстояния между соседними свободными электронами составляют десятки и сотни атомных расстояний. Поэтому преобладающее влияние на условия движения электронов имеет атомная решетка, взаимодействием же свободных электронов друг с другом часто можно пренебречь. В этом случае можно рассматривать не только всю систему электронов в целом, но и поведение отдельных электронов, движущихся среди атомов решетки. Квантовая статистика Ферми сохраняет свое значение по отношению к совокупности валентных электронов, входящих в состав атомов решетки. Небольшое же сравнительно число свободных электронов можно уподобить газу, в среднем выравнивающему свою тепловую энергию до энергии окружающих атомов, что, как мы видели, предполагалось, но оказалось неверным для электронов металла. Применяя к полупроводнику «критерий вырождения» $e^{\frac{E-\mu}{kT}} \gtrsim 1$ мы убеждаемся, что обычно $e^{\frac{E-\mu}{kT}}$ значительно больше единицы. Следовательно, к электронам полупроводника с достаточным приближением применима классическая статистика, которой подчиняются и молекулы газа.

Средняя энергия теплового движения электронов в полупроводнике, в отличие от металлов, равна поэтому, как и в газах, $\frac{3}{2}kT$. При комнатной температуре это дает около

0.027 эл.-в, т. е. в 300 раз меньше, чем граничная энергия электронов в металле. Соответственно с этим длина электронных волн в полупроводнике почти в 20 раз больше, чем в металле, т. е. достигает 10^{-6} см. По этой же причине электроны полупроводника рассеиваются не на тепловых флуктуациях атомных размеров, а на неоднородностях порядка 10^{-7}—10^{-6} см.

Знак зарядов, переносящих ток

Мы видели, что подвижность можно определить, измеряя проводимость σ и постоянную R эффекта Холла. Опыт показывает, что в разных полупроводниках (как, впрочем, и в разных металлах) R имеет не только различную величину, но и различный знак.

Различие численного значения R согласно формуле (13) указывает, что концентрация электронов n в полупроводниках может изменяться в широких пределах. Различие знака R означает, что заряды носителей тока могут быть как положительными, так и отрицательными. Между тем мы знаем только отрицательные электроны. Правда, в космических лучах и излучениях атомных ядер были обнаружены и положительные электроны — позитроны, но для их получения необходима энергия не менее 10^6 эл.-в. Ожидать присутствия или выделения позитронов тепловым движением решетки с энергией 0.03 эл.-в совершенно невозможно.

Ввиду большого значения факта переноса тока как отрицательными, так и положительными зарядами, рассмотрим механизм эффекта Холла более подробно.

Основные законы электромагнитных явлений устанавливают направление перемещения тока в поперечном магнитном поле. Согласно «правилу левой руки», проводник с током, текущим слева направо в магнитном поле, направленном от нас вперед, отклонится вверх независимо от того, каков механизм тока в проводнике. Эти явления не связаны с влиянием магнитного поля на материал проволоки; поле изменяет движение зарядов, отклоняя их пути в направлении, перпендикулярном как полю, так и направлению их движения. Двигаются ли в проводнике положительные заряды слева направо или отрицательные справа налево, и те и другие будут отклонены магнитным полем вверх. Сталкиваясь с примесями в металлической решетке или рассеиваясь на флуктуациях ее теплового движения, заряды передают часть приобретенного ими количества движения металлу проволоки и

толкают ее вверх. Суммарный результат этих многочисленных толчков отдельных электронов наблюдается нами как движение всего провода вверх.

Движущиеся в полупроводнике заряды отклоняются магнитным полем вверх и передают верхней части проводника свой заряд, пока между верхней и нижней частями не установится такое электрическое поле, которое уравновесит влияние магнитного поля. Условия компенсации можно подсчитать, приняв временно, что в проводнике заряды движутся так же, как в пустоте, и полагая скорости v всех электронов одинаковыми. В дальнейшем мы выясним, в какой степени оправдано такое допущение.

Когда отклоняющая вверх сила $f_1 = \frac{1}{c} evH$, действующая со стороны магнитного поля H на заряд e, движущийся в проводнике вдоль поля со скоростью v, сделается равной и прямо противоположной силе $f_2 = e\mathcal{E}_H$ электрического поля $\mathcal{E}_H$, направленного сверху вниз, то дальнейшее повышение потенциала верхней части прекратится и установится равновесие. Условие для равновесия, следовательно, таково:

$$e\mathcal{E}_H = \frac{1}{c} evH.$$

Умножая обе части равенства на n (число зарядов в 1 см^3), получим

$$ne\mathcal{E}_H = \frac{1}{c} nevH.$$

Но nev есть плотность j тока J

$$j = \frac{J}{s},$$

где $s = bd$ — площадь поперечного сечения проводника, которое примем прямоугольным (здесь b — ширина, а d — толщина проводника). Тогда напряженность поля $\mathcal{E}_H$ равна

$$\mathcal{E}_H = \frac{V_H}{d},$$

где $V_н$ — холловская разность потенциалов. Следовательно,

$$V_н = \frac{1}{nec} \cdot \frac{1}{b} JH.^1$$

Мы снова получили формулу (12), в которой b было принято равным единице, а $\frac{1}{nec}$, согласно формуле (13), обозначено через R. Основываясь на таком представлении внутреннего механизма эффекта Холла, мы приходим к выводу, что движущиеся в проводнике носители тока заряжают своим знаком ту часть проводника, куда их отклоняет магнитное поле. Знак заряда этой части есть знак заряда носителей тока.

Мы обладаем и другим средством узнать знак зарядов, переносящих ток в полупроводнике; это — исследование термоэлектродвижущей силы. В горячем конце проводника концентрация и энергия теплового движения свободных зарядов должны быть выше, чем в холодном. Диффундируя отсюда к холодному концу, где число и скорость зарядов меньше, они перенесут туда и свой заряд. Если ток обязан отрицательным электронам, холодный конец зарядится отрицательно, а горячий, лишившийся части своих электронов, окажется заряженным положительно. Если же тепловое движение создает какие-то свободные положительные заряды, то, переходя от горячего конца к холодному, они зарядят его положительным знаком, а горячий конец, наоборот, отрицательным.

Опыт показывает, что имеются полупроводники как с отрицательными, так и с положительными носителями тока, а в некоторых веществах встречаются либо положительные заряды, либо отрицательные, либо те и другие одновременно.

Показания, которые мы получаем от знака эффекта Холла и от знака термодвижущей силы, обычно совпадают, что подтверждает реальность существования двух знаков свободных зарядов. Этот вывод относится не только к электронным полупроводникам, но в равной мере и к металлам, среди которых тоже имеются металлы как с отрицательно заряженными носителями тока, так и с положительными.

---

[1] Если учесть статистический характер распределения скоростей v, то в правую часть формулы войдет еще множитель, который для таких решеток, в которых длина свободного пробега электронов не изменяется с их скоростью, получает значение $\frac{3\pi}{8} = 1.17$.

Как же понять существование не только отрицательных, но и положительных носителей тока в чисто электронном проводнике — металле или полупроводнике?

Если бы поведение зарядов в твердом теле можно было отождествлять с их поведением в пустоте, то мы должны были бы заключить, что наряду с отрицательными электронами имеются и положительные. Но это заключение неверно. Поведение электронов в твердом теле во многих отношениях аналогично, но не тождественно с их поведением в пустоте. Пределы сходства и различия определяются квантовой теорией твердого тела, которую мы рассмотрим в следующей главе. В частности, мы увидим, что в кристалле электроны с некоторыми скоростями не могут двигаться в определенных кристаллографических направлениях, а часто вообще исключается возможность присутствия в теле электронов с определенными энергиями, так же как это имеет место для электронов отдельного атома.

Механизм проводимости, приводящий к положительному знаку эффекта Холла, может быть правильно понят только на основе квантовой механики.

Пока ограничимся грубой картиной явления. В полупроводнике часто имеются посторонние примеси. Если химическая природа примесей и их размещение внутри кристаллической решетки таково, что тепловое движение легко отщепляет от них валентные электроны, которые при этом получают возможность свободно передвигаться, то получится полупроводник со свободными отрицательными электронами. Но встречаются и такие примеси (их называют электроотрицательными), которые в результате теплового движения присоединяют к себе электроны атомов кристаллической решетки, образуя отрицательные ионы. Тогда в решетке окажется недочет электронов, как бы пустые места, откуда изъяты электроны. Эти пустые места не связаны с определенным атомом и могут переходить из одного участка в другой, диффундируя по всему кристаллу подобно тому, как диффундируют свободные электроны. Физический смысл перемещения пустого места — это заполнение его одним из соседних электронов, прежнее место которого теперь окажется пустым. Поэтому пустые места перемещаются навстречу электронам. В электрическом поле, в котором электроны перемещаются в среднем слева направо, пустые места будут сдвигаться в среднем справа налево, т. е. так, как двигались бы свободные положительные заряды.

Если пустых мест немного, то такой механизм прохождения тока будет преобладать. Вместо того, чтобы описывать движение электронов, некоторые из которых то здесь, то там переходят на пустые места, проще следить за самими пустыми местами. Их называют «дырками». Движение дырки подобно движению электрона с положительным зарядом.

Полупроводники с дырочным механизмом проводимости называют полупроводниками *P*-типа (с позитивными зарядами), а полупроводники с электронным механизмом тока — полупроводниками *N*-типа (с «негативными» зарядами).

Если электроны освобождаются или закрепляются не примесями, а частицами основной решетки, то каждый освобо-

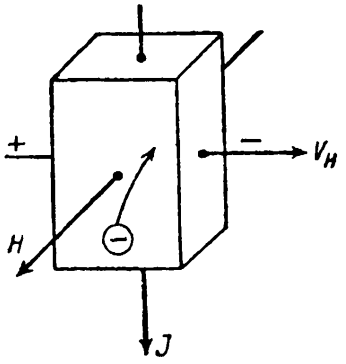


Рис. 23. Эффект Холла в электронном полупроводнике.

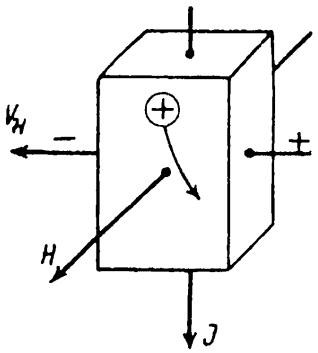


Рис. 24. Эффект Холла в дырочном полупроводнике.

жденный теплом или светом электрон оставляет в решетке пустое место. Следовательно, в этих случаях одновременно с каждым свободным электроном появляется и дырка. И тот и другая участвуют в токе.

Процесс преимущественного перемещения дырок вдоль электрического поля происходит во всей массе проводника; он эквивалентен движению положительного электричества. Нельзя заранее сказать, будет ли подвижность дырок совпадать по величине с подвижностью перемещения свободных электронов. Но для каждого данного вещества мы можем определить знак и величину подвижности, определив направление поперечной разности потенциалов в эффекте Холла.

Рис. 23 и 24 иллюстрируют отклонение путей электронов и дырок и возникающую в результате электродвижущую силу.

Может оказаться, что ток одновременно переносится и электронами и дырками. В таких случаях константа Холла зависит от разности обоих токов, тогда как в величине

электропроводности они складываются. Уравнения (13) и (14) в этом случае уже не имеют места и заменяются другими. В частности, эффект Холла может оказаться равным нулю, хотя и подвижность электронов и подвижность дырок, каждая в отдельности, велики.

Во многих полупроводниках, получивших применение в технике, как, например, закись меди, селен, наблюдается чисто дырочная проводимость. Такие полупроводники — P-типа. В других полупроводниках, как, например, окись алюминия, окись цинка или окись титана, перенос тока осуществляется движением свободных электронов; это полупроводники — N-типа. В зависимости от присутствия тех или иных примесей, полупроводник может относиться как к классу P, так и к классу N. В качестве примеров можно указать на германий, кремний, сернистый свинец, сурьмянистый индий и мн. др.

Тепловое равновесие электронов в полупроводнике

В полупроводнике, характеризуемом слабой связью валентных электронов с системой атомов, под влиянием теплового движения непрерывно происходят процессы перехода валентных электронов то в свободное, то в связанное состояние.

Физический смысл понятий свободного и связанного состояния отличается от общепринятого в разговорном языке.

Статистика Ферми допускает присутствие в каждой ячейке пространства импульсов размером $\frac{h^3}{V}$ не более двух электронов с противоположными направлениями спина. Поэтому, если все ячейки фазового пространства вокруг данного электрона заполнены парами электронов, электрон оказывается связанным, его скорости и координаты не могут измениться. Он мог бы, правда, перейти в отдаленную, еще свободную ячейку, но для этого потребовалось бы сообщить ему значительную дополнительную энергию, так как электроны заполняют прежде всего все ячейки с наименьшей энергией.

Наоборот, если состояние электрона в кристалле описывается фазовой ячейкой, окруженной большим числом пустых ячеек, электрон может, следуя силе внешнего поля или толчкам теплового движения, переходить из одной ячейки в другую, увеличивая свою энергию, изменяя направление своего движения, т. е. свой импульс. Такой электрон следует считать свободным.

В полупроводнике тепловое движение переводит электроны в такие состояния повышенной энергии, в которых они оказываются среди свободных фазовых ячеек. Хаотически перемещаясь под действием теплового движения или смещаясь одновременно под влиянием внешнего электрического поля, свободный электрон раньше или позже вновь связывается, встретив дырку, атом примеси или такой дефект решетки, закрепление на котором уменьшает его потенциальную энергию. То же относится и к свободной дырке.

Таким образом, свободный электрон обладает конечной длительностью свободного существования. Эта длительность различна от случая к случаю так же, как различны тепловые скорости v электронов. Длительности свободного существования или, как часто говорят, длительности жизни отдельных электронов группируются статистически вокруг некоторой средней длительности $\bar{\tau}_0$.

За время τ_0 электрон, испытав многочисленные столкновения, успеет пройти сложный путь. Если в это время существует электрическое поле $\mathcal{E}$, то на хаотическое движение накладывается постоянное смещение со скоростью Δv, пропорциональной напряженности внешнего поля $\Delta v = u\mathcal{E}$. Здесь u — подвижность электрона или средняя скорость смещения, вызываемого полем в 1 в/см.

В отсутствие электрического поля электрон движется хаотически и за время τ_0 удаляется от своего исходного положения в среднем на расстояние L, которое называется диффузионной длиной.

Чем чаще происходят за время существования столкновения, отклоняющие путь электрона, тем меньше диффузионная длина L и тем меньше подвижность u в электрическом поле. Можно представить себе, что путь электрона за время τ_0 состоит из отдельных прямолинейных отрезков, средняя длина которых $\bar{l}$ называется средней длиной свободного пробега. В электрическом поле $\mathcal{E}$ скорость, накопленная на длине $\bar{l}$, определяет подвижность u, которую, согласно уравнению (15), с учетом статистического разброса скоростей можно выразить как

$$u = \frac{e}{m} \cdot \frac{\bar{l}}{v},$$

где v — средняя скорость теплового движения.

В полупроводниках с невырожденной системой электронов

$$\frac{1}{2} m\bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT,$$

откуда

$$n = \frac{e}{\sqrt{3mkT}} \bar{l}. \tag{41}$$

Коэффициент диффузии D связан с подвижностью u уравнением Эйнштейна

$$\frac{D}{u} = \frac{kT}{e},$$

откуда

$$D = \sqrt{\frac{kT}{3m}} \bar{l}. \tag{42}$$

Связь между диффузионной длиной $\bar{L}$, длиной свободного пробега $\bar{l}$ и длительностью свободного существования τ_0 получим, исходя из того, что движение электрона происходит по тому же статистическому закону, как и Броуновское движение пылинок в жидкости. Общий путь, пройденный электроном с тепловой скоростью v за время τ_0, равен $v\tau_0$. Число отрезков средней длиной $\bar{l}$ составит на этом пути $\frac{v\tau_0}{\bar{l}}$, а среднее удаление от начального положения в определенном направлении

$$L = \frac{\bar{l}}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{v\tau_0}{\bar{l}}} = \sqrt{\frac{v\bar{\tau}_0\bar{l}}{3}}. \tag{43}$$

С другой стороны, коэффициент диффузии D может быть выражен через $\bar{l}$ и v:

$$D = \frac{\bar{l}v}{3}.$$

Подставив $v\bar{l}$ в уравнение (43), получаем

$$L = \sqrt{\bar{\tau}_0 D}.$$

Значения величин u, D, $\bar{l}$, $\bar{L}$ и $\bar{\tau}_0$ весьма различны для разных полупроводников и сильно зависят от степени совершенства кристаллической решетки и от примесей. В наибо-

лее чистом и хорошо отожженном германии при комнатных температурах $\bar{\tau}_0$ достигает 1000 мксек., $\bar{L} \approx 1$ мм; $u \approx \approx 3 \cdot 600$ см^2/в · см; $l \approx 10^{-5}$, а $D \approx 0.1$ см^2/сек.

Зависимость концентрации электронов и электропроводности от температуры

В результате освобождения одних электронов и закрепления других в полупроводнике устанавливается некоторое равновесное распределение концентрации электронов в каждом из доступных для них состояний. Чем выше энергия электрона в данном состоянии, тем меньше число таких электронов. В частности, если энергия электронов в нормальном состоянии на некоторую величину ΔE_0 меньше, чем в свободном, то концентрация n свободных электронов, подобно концентрации диссоциированных ионов электролита, может быть выражена формулой

$$n_0 = Ce^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}}, \tag{44}$$

где, согласно квантовой теории полупроводников (см. главу IV),

$$C = 2\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}; \tag{45}$$

число электронов в этом случае равно числу дырок.

Подвижность электронов обыкновенно убывает с повышением температуры. Зависимость u от T различна для решеток разного типа (валентных, ионных или молекулярных). Эту зависимость можно выразить обобщающей формулой

$$u = AT^{-p}$$

с разными значениями показателя p. Для атомных решеток $p = \frac{3}{2}$.

Удельная электропроводность полупроводника

$$\sigma = nue.$$

Выделив множители, зависящие от температуры, получим

$$\sigma = BT^{\left(\frac{3}{2}-p\right)}e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}.$$

При $\Delta E \gg kT$ последний множитель гораздо быстрее изменяется с температурой, чем $T^{\left(\frac{3}{2}-p\right)}$, а для атомных решеток $T^{\left(\frac{3}{2}-p\right)}=1$. Поэтому в этих случаях без большой ошибки можно считать

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}} \qquad (46)$$

Логарифмируя это выражение, получаем

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{\Delta E_0}{2k} \cdot \frac{1}{T} . \qquad (47)$$

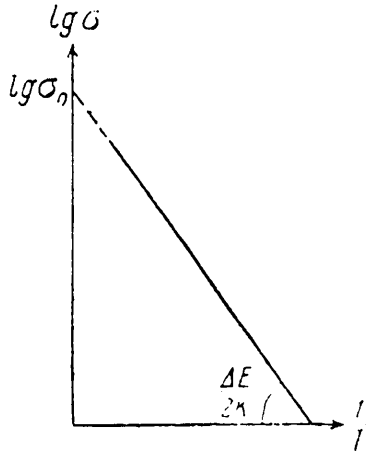


Рис. 25. Зависимость электропроводности чистого полупроводника от температуры в координатах $\lg \sigma$ и $\frac{1}{T}$.

Логарифм электропроводности, как и в случае ионных проводников тока, оказывается линейной функцией, обратной абсолютной температуры. Нанеся (рис. 25) по оси абсцисс $\frac{1}{T}$, а по оси ординат $\lg \sigma$ мы должны получить, как и на рис. 6, прямую линию, наклон которой к оси абсцисс дает значение $0.43\frac{\Delta E_0}{2k}$, а следовательно, и величину ΔE_0. Построение такого графика — одно из наиболее удобных средств определения работы диссоциации носителей тока.

Величина σ_0 в формуле (46) должна выражать σ при $T=\infty$, когда все валентные электроны диссоциированы. Так как мы пренебрегли зависимостью подвижности от температуры, заменив множитель $T^{\left(\frac{3}{2}-p\right)}$ постоянной величиной, то можно ограничиться оценкой значения σ_0, приняв $u \approx \approx 10^2$ см^2/в · сек. В этих упрощенных предположениях $\sigma_0 \approx 400$. Формулу (46) нельзя экстраполировать до произвольно высоких температур. Кроме того, не всегда ΔE_0 можно считать независимым от температуры. Но в пределах тех температур, в которых проводится большинство исследований полупроводников, формула (46) часто хорошо согласуется с опытом. Величину σ_0 можно считать постоянной, но далеко не всегда она имеет значение, близкое к 400, так как подвижность u может иметь значения, резко отличные от принятого нами числа 100 см^2/в · сек. Так, для селена $u \approx 1$ см^2/в · сек. Для

германия при $T = 300°$ $u > 3000$ см^2/в · сек., а при низких температурах u достигает даже значений 10^5 см^2/в · сек. Подвижность дырок обычно меньше подвижности электронов в том же веществе.

Влияние примесей на величину и механизм электропроводности

Электрические свойства полупроводников чрезвычайно чувствительны к малейшим изменениям химического состава. Как и в электролитах, посторонние включения или избыточные против стехиометрического состава атомы вещества становятся здесь источниками свободных зарядов, причем работа диссоциации ΔE для них часто значительно меньше, чем ΔE_0. Даже в тех случаях, когда число атомов примеси N гораздо меньше общего числа атомов решетки, число освобождаемых ими электронов оказывается гораздо большим, чем число электронов, создаваемых атомами решетки, особенно при низких температурах.

Если энергия валентных электронов, входящих в состав атомов примеси на величину ΔE меньше той, которой они обладают в свободном состоянии, то концентрация свободных электронов, созданных примесями определится выражением

$$n_{эл} = C_1 e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}.$$

Одновременно с электронами свободной зоны в заполненной зоне всегда имеется некоторое число свободных уровней — дырок.

Между концентрацией свободных электронов и дырок существует связь, выражаемая формулой:

$$n_{эл} \cdot n_д = n_0^2,$$

где $n_0 = Ce^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}}$ — концентрация электронов и дырок при отсутствии примесей.

Произведение концентраций дырок и электронов в данном полупроводнике не зависит ни от числа примесных атомов, ни от энергии их электронов. Это произведение всегда равно квадрату концентрации свободных зарядов в чистом полупроводнике при той же температуре.

Если примесные атомы электроотрицательны и требуют для присоединения нормальных электронов затраты небольшой энергии $\Delta E < \Delta E_0$, то концентрация дырок будет равна

$$n_д = C_2 e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}. \qquad (48)$$

Соответствующая концентрация электронов

$$n_{эл} = \frac{n_0^2}{n_д}.$$

Наконец, если среди примесных атомов имеются как электроположительные, так и электроотрицательные, то электроны, ушедшие с первых, перейдут на вторые, причем первые превратятся в положительные ионы, а вторые в отрицательные.

Положим, что в 1 см^3 полупроводника имеется N_1 электроположительных примесных уровней и N_2 электроотрицательных, причем $N_1 > N_2$. Тогда образуется $2N_2$ ионов противоположного знака, а оставшиеся $N_1 - N_2$ электроотрицательных уровней сделают вещество электронным полупроводником (N-типа).

Разумеется, число свободных электронов или дырок в примесном полупроводнике не может быть больше числа N поставляющих их уровней примеси. Поэтому уравнение (48) перестает быть справедливым, когда все примесные электроны исчерпаны. Концентрация свободных примесных зарядов перестает расти с температурой. Переход же электронов из нормального связанного состояния в свободное с затратой энергии ΔE_0 возможен при всех температурах; создаваемая им концентрация выражается уравнением (44).

Оба источника — примеси (пока они не исчерпаны) и основные атомы решетки — поставляют свободные электроны. Общую концентрацию свободных электронов (или дырок) в полупроводнике с примесями можно выразить как сумму тех и других, а электропроводность как

$$\sigma = \sigma_1 e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}} + \sigma_2 e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}. \qquad (49)$$

Применяя (рис. 26) тот же график, что и на рис. 6, мы можем изобразить каждое из слагаемых в формуле (12) прямой линией. Прямая I, изображающая первое слагаемое, круче наклонена к оси абсцисс, чем прямая II, отвечающая примесным электронам. Величины $\lg\sigma_1$ и $\lg\sigma_2$ определяют

значение ординаты при $T = \infty$, т. е. при $\frac{1}{T} = 0$. Так как $\sigma_1 \gg \sigma_2$, то и соответствующие отрезки на оси ординат гораздо больше для первого слагаемого, чем для второго. Логарифм суммы обоих членов (кривая *III*) уже не может быть выражен прямой, однако та часть кривой *III*, которая соответствует высоким температурам, почти полностью совпадает с прямой *I*, тогда как при низких температурах мы имеем почти одну только прямую *II*. При промежуточных температурах наблюдается переходный криволинейный ход.

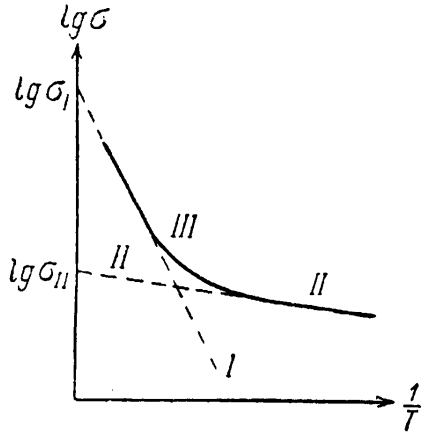


Рис. 26. Зависимость электропроводности примесного полупроводника от температуры в координатах $\lg\sigma$ и $\frac{1}{T}$.

Измерения, проведенные В. Н. Жузе и Б. В. Курчатовым в широком интервале температур, от —180 до +900° С, полностью подтвердили приведенные соображения о ходе электропроводности закиси меди с температурой. Позже подобные же результаты были получены для кремния и других полупроводников (см., например, рис. 45 и 102). С увеличением количества N примесей величина σ_2 возрастает, значение же ΔE медленно падает, пока количество примесей невелико. Поэтому с ростом концентрации примесей (в случае закиси меди роль примеси играют избыточные атомы кислорода) прямая *II* на рис. 26 перемещается вверх, сохраняя приблизительно тот же наклон. Это заключение также было подтверждено измерениями Жузе и Курчатова, результаты которых приведены на рис. 27.

Посторонние примеси, а также избыток тех или других ионов по сравнению с стехиометрическим составом не только резко меняют величину электропроводности, но и определяют знак носителей тока в полупроводнике.

В кристаллических решетках ионного типа избыток электроположительных атомов металла, легко отдающих свои электроны, создает электронный механизм тока, тогда как электроотрицательные ионы кислорода или серы связывают некоторое число электронов, уменьшая концентрацию электронов кристаллической решетки; это приводит к дырочному механизму перемещения зарядов. Работа, необходимая для освобождения электронов электроположительными атомами, или работа закре-

ления электронов на электроотрицательных примесях обычно значительно меньше работы диссоциации электронов в основной решетке кристалла. Поэтому при сколько-нибудь заметном присутствии примесей именно они определяют и величину и знак проводимости полупроводника. Как уже упомянуто, сернистый таллий или сернистый свинец при избытке соответственно таллия или свинца обладают электронной проводимостью, при избытке же серы — дырочной. Удельная электропроводность σ образцов сернистого свинца, состав которых близок к химической формуле PbS, равна 10^{-2}—10^{-3} ом$^{-1}$ см$^{-1}$. В образцах же со значительным избытком свинца или серы $\sigma = 100$—1000 ом$^{-1}$ см$^{-1}$.

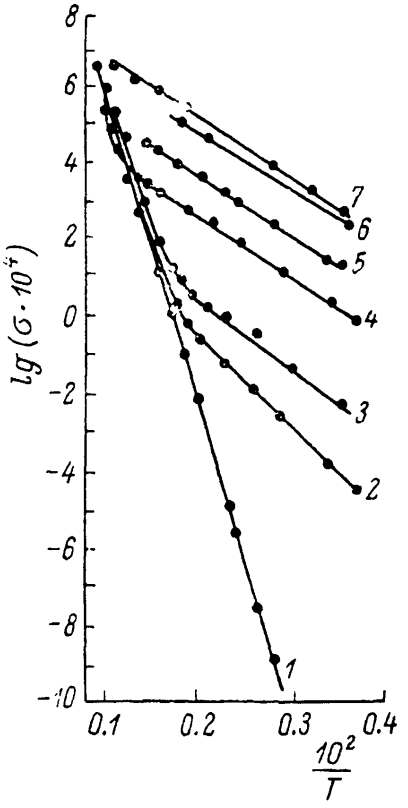


Рис. 27. Зависимость электропроводности закиси меди с различным содержанием избыточного кислорода (возрастает с увеличением номера кривой) от температуры.

1 — кривая закиси меди стехиометрического состава; *2*—*7* — кривые, соответствующие образцам с последовательно увеличивающимся содержанием избыточного кислорода.

Случаи смешанной электронной и дырочной проводимости, разумеется, возможны, но при комнатных температурах они встречаются только в полупроводниках с большой проводимостью или в таких, состав которых совершенно точно отвечает химической формуле. Здесь каждому покинувшему свое место электрону соответствует оставленная им дырка. Таким образом, в чистом полупроводнике число электронов и дырок одинаково. В примесных же полупроводниках, наоборот, смешанная проводимость встречается редко.

Часто в полупроводниках наблюдаются резкие различия в величине проводимости соседних участков того же кристалла. Это явление объясняется громадным влиянием ничтожных примесей. 0.1% примеси может изменить проводимость в миллион раз. Достаточно ничтожного преобладания примесей той или другой валентности, чтобы совершенно изменить механизм проводимости. Различные, часто даже соседние участки кремния, в котором всегда присутствует то или иное количество посторонних примесей, сплошь и рядом обладают противоположным знаком термоэлектродвижущей силы.

Фотопроводимость

Мы видели, что характерной особенностью полупроводников, в отличие от металлов, является тепловое происхождение носителей тока. Это сказывается в том, что с приближением к абсолютному нулю проводимость их уменьшается до неизмеримо малых значений.

Источником энергии, освобождающим заряд, помимо теплового движения, могут быть также другие процессы, как, например, столкновения с быстрыми электронами или α-частицами, проникающими в полупроводник, поглощение лучей света или рентгеновских лучей.

При поглощении света частоты ν электрон получает энергию $h\nu$, где $h = 6.62 \cdot 10^{-27}$ эрг · сек. (постоянная Планка). Если $h\nu > \Delta E_0$, то электрон переходит в свободное состояние и принимает участие в прохождении тока. Подвижность фотоэлектронов, как показали измерения, не отличается от подвижности тепловых электронов. В. П. Жузе и С. М. Рывкин, а также Е. К. Пуцейко показали на большом и разнообразном материале, что и знак световых носителей тока обыкновенно совпадает со знаком темновых.

Добавочная проводимость, обусловленная появлением этих электронов или дырок, называется фотопроводимостью. Она может вызываться только светом достаточной частоты ν, удовлетворяющим условию

$$h\nu \geqslant \Delta E_0. \tag{50}$$

Освобожденные светом электроны через короткое время снова возвращаются на одно из мест, оставленных другими электронами, или присоединяются к избыточным атомам примеси. В результате устанавливается подвижное равновесие между числом электронов, срываемых светом и возвращающихся обратно. Это равновесие отличается от теплового тем, что концентрация свободных электронов или дырок оказывается повышенной, а так как подвижность носителей тока остается неизменной, то электропроводность при освещении светом достаточной частоты увеличивается.

Измерение эффекта Холла показывает, что и в освещенной закиси меди проводимость почти целиком обязана дыркам.

При отсутствии примесей и малом числе тепловых носителей тока равновесие определяется равенством между числом n_1 зарядов, вырываемых в 1 сек. светом, которое пропорционально числу поглощенных фотонов с энергией, пре-

вышающей $h\nu$, а при данной частоте ν пропорционально силе света L

$$n_1 = k_1 L, \tag{51}$$

и числом n_2 рекомбинирующих зарядов. Последнее пропорционально числу свободных электронов n и числу оставленных ими дырок, также равному n:

$$n_2 = k_2 n^2.$$

Приравнивая n_1 и n_2, получаем

$$n = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} L^{\frac{1}{2}}. \tag{51a}$$

В этих расчетах мы не принимали, как указано выше, во внимание электронов, создаваемых тепловым движением, предполагая, что их число невелико по сравнению с числом фотоэлектронов. Допустим, что тепловое движение создает n_0 электронов в 1 сек. Тогда вместо (51) мы получим

$$n_1 = k_1 L + n_0. \tag{52}$$

Условия для обратных переходов одинаковы как для световых, так и для темновых электронов.

Условие равновесия дает в этом случае

$$n_0 + k_1 L = k_2 n^2,$$

откуда

$$n = \frac{1}{\sqrt{k_2}} \sqrt{k_1 L + n_0}. \tag{52a}$$

Если свет освобождает значительно меньшее число электронов, чем тепловое движение, т. е. $n_0 \gg k_1 L$, то, разложив корень в ряд и ограничившись членами первой степени, получим

$$n = \sqrt{\frac{n_0}{k_2}} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{k_1 L}{n_0} + \ldots\right),$$

тогда как в темноте имелось бы число свободных электронов n', отвечающее уравнению

$$n_0 = k_2 n'^2,$$

т. е.

$$n' = \sqrt{\frac{n_0}{k_2}}.$$

Добавочное число носителей тока определяется как

$$n - n' = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{n_0}{k_2}} \cdot \frac{k_1 L}{n_0} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{k_1^2}{k_2 n_0}} L, \tag{53}$$

что приводит к прямой пропорциональности между фотопроводимостью и поглощенной энергией. Если же $n_0 \ll k_1 L$, то, согласно (51а),

$$n = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} \sqrt{L}.$$

С повышением температуры n_0 быстро растет и поэтому фотопроводимость падает. Уменьшается не только ее отношение к темновой проводимости

$$\frac{n - n'}{n} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{k_1}{n_0}} L,$$

но и абсолютная величина фотопроводимости

$$n - n' = \frac{k_1}{2\sqrt{k_2}} \frac{1}{\sqrt{n_0}} L.$$

В проводниках со значительным количеством N атомов примеси получаем

$$n_1 = n_0 + k_1 L \text{ и } n_2 = k_2 N n,$$

откуда

$$n = \frac{n_0 + k_1 L}{k_2 N}. \tag{54}$$

В темноте мы имели бы число электронов n', определяемое уравнением равновесия

$$n_0 = k_2 N n',$$

т. е.

$$n' = \frac{n_0}{k_2 N}.$$

Добавочное число носителей заряда выражается как

$$n - n' = \frac{k_1}{k_2 N} L. \tag{55}$$

Таким образом, при слабом освещении или при большой темновой проводимости фотопроводимость пропорциональна

силе света, при сильном освещении или при слабой темновой проводимости — корню квадратному из силы света.

Прямая пропорциональность между фотопроводимостью и числом поглощенных фотонов была доказана для изолирующих кристаллов окрашенной каменной соли А. Ф. Иоффе, А. Н. Арсеньевой и Дьюулай. Такая же зависимость наблюдается в ряде полупроводников, когда свет освобождает электроны примесных атомов.

Для многих фотопроводящих полупроводников установлена прямая пропорциональность фототока силе света при слабом освещении и корню квадратному из силы света в ярком свете.

А. В. Иоффе и А. Ф. Иоффе показали, что сильно поглощаемый свет может вызвать вместо возрастания проводимости ее уменьшение (отрицательный фотоэффект). В этих случаях диффузия фотоэлектронов в соседние участки вызывает в них усиленную рекомбинацию и снижение концентрации свободных носителей тока. Известны также случаи, когда, наоборот, освобожденные светом электроны путем вторичных процессов повышают концентрацию свободных зарядов, и тогда число добавочных электронов превышает иногда во много раз число поглощенных фотонов.

Если освещенный образец состоит из кристалликов, отделенных изолирующими прослойками, то сравнительно небольшое число добавочных электронов в прослойках может сильно повысить их электропроводность; вместе с тем возрастает и электропроводность всего образца.

Разумеется, нельзя утверждать, что каждый поглощенный кристаллом фотон всегда создает один электрон проводимости: известно достаточное число непрозрачных (т. е. сильно поглощающих свет) кристаллов, не обнаруживающих фотопроводимости. В них превращение световой энергии в тепловую происходит при помощи других процессов. Имеются основания предполагать, что часто первичным актом поглощения света является образование электрона и связанной с ним дырки, которые, как одно целое, диффундируют внутри полупроводника. Такое образование было теоретически предсказано Я. И. Френкелем и названо им экситоном. Если заряды воссоединяются, передав свою энергию решетке, тогда фотопроводимости не наблюдается, но может появиться свечение; если же взаимодействие с примесями или флуктуациями теплового движения приведет к отделению электрона от дырки и к закреплению одного из них, тогда другой участвует в фототоке. Таков, как показали Жузе и Рывкин,

механизм фотопроводимости закиси меди. Несмотря на то, что свет поглощается электронами основной решетки, а не примесными, фотопроводимость определяется содержанием примеси и связана с энергией ΔE, а не с ΔE_0.

Для описания фототока мы пользовались теми же понятиями — равновесной концентрацией электронов n и их подвижностью u, как и для темновых токов, вызываемых тепловым движением. Для изолирующих кристаллов, в которых можно пренебречь темновым током по сравнению с фототоком, большей физической наглядностью обладает другой метод описания фотопроводимости, применимый, впрочем, и для полупроводников.

Обозначим световую энергию, падающую на поверхность полупроводника в 1 сек., через L, коэффициент поглощения через $\varkappa$, тогда число освобожденных за 1 сек. электронов будет

$$n_1 = \frac{\varkappa L}{h\nu} . \tag{56}$$

Если только определенная часть α фотонов освобождает электроны, то

$$n_1 = \alpha \frac{\varkappa L}{h\nu} . \tag{56а}$$

Каждый из n электронов, переведенных светом в свободное состояние, в течение некоторого времени τ участвует в переносе тока. Для различных электронов τ имеет разные значения, более или менее отклоняющиеся от некоторого среднего $\bar{\tau}_0$.

В электрическом поле напряженности $\mathcal{E}$ электроны переместятся в среднем по направлению действующей на них силы на расстояние $d = u\mathcal{E}\bar{\tau}$, где u — подвижность.

Если полупроводник заключен между двумя параллельными электродами, находящимися на расстоянии D (рис. 28), а к электродам приложена разность потенциалов V, то

$$d = u \frac{V}{D} \bar{\tau}_0 .$$

Перемещение электрона в поле плоского конденсатора на расстояние d индуцирует на положительном электроде, к которому он приближается, отрицательный заряд q, равный

$$q = e \frac{d}{D} .$$

Такой же положительный заряд индуцируется на отрицательном электроде. Если в 1 см^3 свет создает n_1 электронов в 1 сек., то в объеме sD, где s — площадь электродов, за 1 сек. будет освобождено $n_1 sD$ электронов. В проводе, соединяющем положительный и отрицательный электроды, появляется ток

$$J = n_1 e u \frac{V}{D} s\bar{\tau}_0. \qquad (57)$$

Тот же ток мы могли бы выразить через равновесное число электронов

$$J = neu \frac{V}{D} s. \qquad (58)$$

Сравнивая оба выражения, получим

$$n = n_1 \bar{\tau}_0. \qquad (59)$$

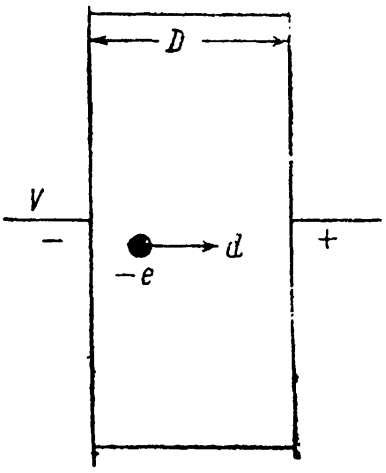


Рис. 28. Схема опыта для определения средней длительности свободного существования фотоэлектрона.

Определив из уравнения (56) n_1, а с помощью эффекта Холла — n, можно вычислить среднюю длительность свободного существования фотоэлектрона. Таким путем получаются для $\bar{\tau}_0$ значения от 10^{-3} до 10^{-7} сек. Так как средняя скорость теплового движения электрона при комнатной температуре составляет 10^7 см/сек., а длина свободного пробега около 10^{-7} см, то за время $\tau_0 = 10^{-7}$ сек. электрон успеет испытать 10^7 столкновений.

Такое большое число столкновений, каждое из которых может привести к обмену энергией с решеткой, дает нам основание предполагать, что бо́льшую часть времени своего свободного существования фотоэлектрон имеет энергию, свойственную равновесным тепловым электронам, хотя начальная его скорость часто значительно больше. Это заключение подтверждается фактом совпадения величины подвижностей световых и тепловых носителей тока в таких кристаллах (например, в кристаллах с ионной связью), где длина свободного пробега, а следовательно, и подвижность зависят от скорости электрона.

Условие (50) $h\nu \geqslant \Delta E$ является необходимым, но недостаточным для появления фотопроводимости.

Поль и Гудден установили следующие эмпирические правила: 1) фотопроводимость кристаллической решетки, не свя-

занная с примесями или искажениями, наблюдается во всех изоляторах и полупроводниках с коэффициентами преломления выше 2 и, следовательно, с диэлектрической постоянной $\varepsilon > 4$; 2) фотопроводимость наблюдается не во всей спектральной области поглощения, а только в наиболее длинноволновой ее части. Соотношение между спектром поглощения и спектральной кривой фоточувствительности может быть проиллюстрировано рис. 29.

Причина резкого уменьшения фоточувствительности в области сильного поглощения до сих пор не выяснена. Отчасти можно понять снижение фотопроводимости, если учесть, что весь свет здесь поглощается в слое, толщина которого меньше 1 микрона, и что бо́льшая концентрация фотоэлектронов усиливает рекомбинацию и, следовательно, снижает концентрацию свободных зарядов. С. М. Рывкин показал, что, создавая электроны и дырки в таком тонком слое другими средствами, например быстрыми электронами, мы также не наблюдаем повышения электропроводности.

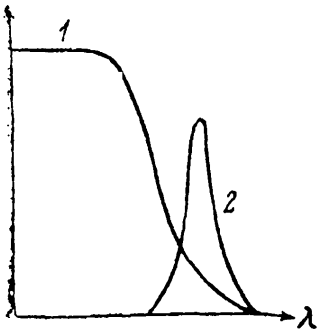


Рис. 29. Спектральное распределение оптического поглощения (*1*) и фотопроводимости (*2*) в кристаллах.

Энергия $\Delta E_{св}$ ионизации светом может отличаться от энергии $\Delta E_т$ ионизации тепловым движением по двум следующим причинам.

1. Ионизация светом или рентгеновскими лучами, в отличие от ионизации тепловым движением, подчиняется правилам отбора: не только сообщенная светом энергия $h\nu$ должна быть достаточной для ионизации, но и импульс $\frac{h\nu}{c}$ фотона должен соответствовать изменению импульса электрона. Иными словами, электрон, находящийся в состоянии s (с вращательным моментом $l=0$), может быть переведен светом только в одно из состояний p (с $l=1$); из состояния $l=1$ электрон может быть переведен либо в состояние s_1, либо в состояние d ($l=2$) и т. п.

Для теплового возбуждения правила отбора не имеют места. Передающие электронам свою энергию и переводящие их в свободное состояние фононы теплового движения при той же частоте ν и, следовательно, при той же энергии $h\nu$ обладают импульсом $\frac{h\nu_з}{v_з}$, где $v_з$ — скорость звука, которая примерно в 10^5 раз меньше скорости света. Импульс фонона

в 10^5 раз больше импульса фотона той же энергии. Поэтому переход электрона в любое состояние одинаково вероятен.

Наименьшая энергия $\Delta E_т$, необходимая для освобождения электрона тепловым движением, может соответствовать одному из запрещенных оптических переходов. Тогда оптический переход при $h\nu = \Delta E_т$ окажется невозможным. Потребуется энергия $\Delta E_{св} > \Delta E_т$, чтобы переход удовлетворял правилам отбора.

2. Вторая причина расхождения между $\Delta E_{св}$ и $\Delta E_т$ может иметь место в ионных или дипольных кристаллах, где переход электрона связан с перегруппировкой ионов или дипольных групп. Такая перегруппировка совершается медленнее (за время порядка 10^{-12} сек.), чем смещение электронного равновесия, требующее всего 10^{-15} сек.

При возбуждении электронов светом успевают сместиться только электроны, ионы же начинают перестраиваться тепловым движением позже — после окончания процесса перехода электрона в свободное состояние. Дальнейший переход ионов в новые равновесные состояния сопровождается уменьшением их потенциальной энергии. Освобождающаяся при этом энергия переходит в энергию теплового движения решетки.

Когда же переход электрона в свободное состояние совершается тепловым движением, то в течение этого процесса успевает установиться не только смещение электронов, но и новое ионное равновесие. Так как окончательная энергия электрона в этом случае меньше, то и потребная на переход из первоначального состояния энергия $\Delta E_т$ меньше, чем в случае оптического перехода.

О величине $\Delta E_т$ можно судить по температурному ходу электропроводности, по наклону прямой $\lg \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в области высоких температур. Величина же $\Delta E_{св}$ может быть определена как красная граница фотопроводимости, как наименьшая частота света, способная вызвать внутренний фотоэффект, или как граница сильного поглощения в спектре поглощения тела.

Измерения показывают, однако, что для всех кристаллов с валентными связями и для многих ионных кристаллов различие между $E_{св}$ и $E_т$ невелико (табл. 5).

Объемные фотоэлектродвижущие силы

Если полупроводник освещен неравномерно, то концентрация фотоэлектронов и дырок меняется от участка к участку. Диффундируя из ярко освещенных в более темные участки,

Таблица 5

	Тип связи	$E_{св}$ (эл.-в)	$E_т$ (эл.-в)
Бор	Валентная	0.96—1.27	0.88—1.28
Алмаз	»	5.3	5.2+0.3
Кремний	»	1.15	1.12
Германий	»	0.73	0.72
Фосфор	Молекулярная	1.4—1.6	1.5—1.6
Мышьяк	»	1.2	1.2
Сера	»	2.4	2.6
Селен	»	1.5—1.9	~1.7
Теллур	»	0.37	0.34
Иод	»	1.30	1.24
Закись меди	Частично ионная	1.95	1.45—1.84
Теллуристый свинец	Частично ионная	0.62	0.44—0.60
Окись цинка	Частично ионная	3.0	2.42
Окись титана	Частично ионная	3.2	3.05

свободные заряды создают между ними электрическое поле. Это поле противодействует перемещению одних зарядов и ускоряет движение зарядов противоположного знака в направлении поля. В результате установившегося равновесия между освещенной и темной частями полупроводника появляется разность потенциалов, достигающая 0.1—0.2 в. Вызванные неравномерным освещением фотоэлектродвижущие силы такого порядка действительно наблюдаются в монокристаллах закиси меди, сернистой сурьмы и др. Явления эти были экспериментально изучены А. В. Иоффе и А. Ф. Иоффе, В. Е. Лашкаревым и В. И. Ляшенко. Теория их дана Л. Д. Ландау. Существенным условием появления фотоэлектродвижущих сил оказывается одновременное участие в диффузии и дырок и электронов, устраняющее объемные заряды.

Легко понять происхождение этого условия. Если свет создает носители только одного знака, то уход их оставляет заряд противоположного знака, не допускающий дальнейшей диффузии.

Если же создаются заряды обоих знаков, то их уход в равных количествах не оставляет за собою объемных зарядов. Поэтому диффузия может продолжаться неограниченное время;

она будет также длительно поддерживать такое электрическое поле, которое выравнивает скорости диффузии электронов и дырок.

И. К. Кикоин и М. М. Носков обнаружили и подробно исследовали новое явление — возникновение больших электродвижущих сил, достигающих 15 в, при освещении закиси меди при температуре жидкого воздуха в магнитном поле. Так как магнитное поле может действовать только на движущиеся заряды, то естественно предположить, что магнитное поле отклоняет те же потоки световых электронов и дырок, которые возникают в неравномерно освещенном полупроводнике. Теорию этих явлений в полном согласии с опытными данными развили И. К. Кикоин и А. И. Ансельм.

Эффект Кикоина и Носкова еще более вырастает при низких — гелиевых температурах.

Сильные электрические поля и пробой

Физическая основа закона Ома в полупроводниках сводится к тому, что добавочная скорость Δv, сообщенная электрону электрическим полем на длине свободного пробега, пренебрежимо мала по сравнению со скоростью v теплового движения того же электрона. Поэтому длительность τ свободного пробега практически не зависит от напряженности электрического поля, добавочная же скорость Δv, созданная полем $\mathcal{E}$ за время τ

$$\Delta v = \frac{e\mathcal{E}}{m}\tau$$

при τ, не зависящем от $\mathcal{E}$, пропорциональна $\mathcal{E}$, а следовательно, и подвижность

$$u = \frac{\Delta v}{E} = \frac{e}{m}\tau$$

не зависит от $\mathcal{E}$.

Плотность тока j удовлетворяет закону Ома, т. е. пропорциональна полю $\mathcal{E}$,

$$j = neu\mathcal{E} = \sigma\mathcal{E}.$$

Закон Ома требует, чтобы nu и σ не зависели от $\mathcal{E}$.

Из приведенного обоснования закона Ома вытекают границы его применимости. Если поле $\mathcal{E}$ настолько велико, что оно изменяет концентрацию n электронов, или добавочная скорость Δv уже сравнима по порядку величины с тепловой

скоростью v_1, закон Ома не будет иметь места. Второе условие осуществляется, как показывают расчет и опыт, уже при более слабых полях порядка 1000 в/см, тогда как рост концентрации n наступает только при $\mathcal{E} > 10000$ в/см.

Рассмотрим сначала второе условие. При $\mathcal{E} = 1000$ в/см, длине свободного пробега $l = 10^{-6}$ см и средней энергии теплового движения $\frac{3}{2} kT = 0.04$ эл.-в тепловая скорость электрона $v = 1.1 \cdot 10^7$ см/сек., длительность движения на длине свободного пробега $\tau = 0.9 \cdot 10^{-13}$ сек., а накопленная за это время скорость $\Delta v = 1.6 \cdot 10^5$ см/сек. составляет 1.5% тепловой скорости; при $\mathcal{E} = 10^4$ в/см величина Δv достигает 15% v.

Влияние этого обстоятельства на отступление от закона Ома зависит от типа кристаллической решетки. В атомных решетках с чисто валентными связями, как, например, в решетках алмаза, кремния, германия, длина l свободного пробега электронов не зависит от их скорости. Увеличение скорости v на величину Δv сократит время τ для всех элекронов, ускоряемых полем; столкновения будут происходить чаще. В среднем τ, а следовательно, и подвижность u в таких полях уменьшится.

Опыт действительно показал, что при комнатных температурах отступление от закона Ома в указанную сторону становится заметным для электронов в германии, начиная с $\mathcal{E} = 900$ в/см, для дырок — с 1400 в/см; в кремнии для электронов — с $\mathcal{E} = 2500$ в/см, для дырок — с 7500 в/см.

Вычисления Л. Д. Ландау в хорошем согласии с опытными данными показывают, что в сильных полях плотность тока пропорциональна по этой причине не $\mathcal{E}$, а $\mathcal{E}^{\frac{1}{2}}$.

Иные условия возникают в ионных решетках, в которых длина свободного пробега электронов и дырок растет с увеличением их скорости. Здесь может оказаться, что рост скорости $v + \Delta v$ приведет к удлинению времени τ, а следовательно, и к росту подвижности u. Г. И. Рекалова установила, например, что в ионных кристаллах Sb_2S_3 подвижность u экспоненциально растет с $\mathcal{E}$ в сильных полях порядка 10^6 в/см.

Рост подвижности с полем может быть связан также с механизмом рассеяния носителей тока на ионизованных атомах примесей. Вероятность рассеяния и угол отклонения электрона убывают с увеличением скорости прохождения заряда вблизи иона. Поэтому средняя длина l свободного пробега в кристаллах с таким характером рассеяния, как и

в ионных кристаллах, растет с увеличением скорости. Возрастание подвижности с полем действительно наблюдается в том же германии при 20° К и в полях порядка 10 в/см, когда преобладает рассеяние на ионах примеси, а длина пробега l весьма велика — порядка 10^{-4} см.

В электрических полях $\mathcal{E}_0$, напряженностью около 10^5 в/см, наступает явление резкого возрастания электропроводности по закону Пуля (рис. 30)

$$\sigma = \sigma_0 e^{\alpha(\mathcal{E} - \mathcal{E}_0)}.$$

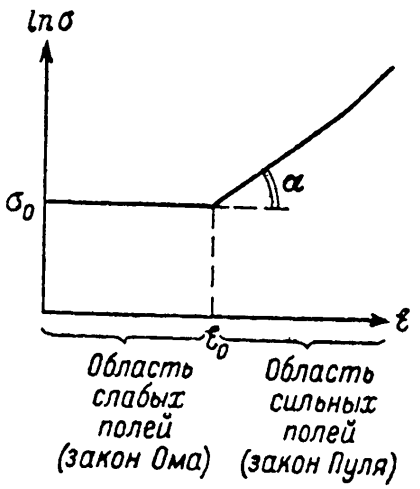


Рис. 30. Зависимость электропроводности σ от напряженности электрического поля E.

E_0 — критическое поле; $\sigma = \sigma_0 = \text{const}$ при $E < E_0$ и $\sigma = \sigma_0 e^{\alpha(E - E_0)}$ при $E > E_0$.

Изучив это явление на большом числе полупроводников, мы выяснили, что оно вызвано ростом концентрации n носителей тока, а не их подвижности.

Один из опытов, обосновывающих это утверждение, исходит из допущения, что число Δn добавочных фотоэлектронов, созданных освещением полупроводника, не зависит от наличия сильного поля. Это допущение не строго потому, что повышенная концентрация свободных электронов, созданных полем, может изменить вероятность рекомбинации фотоэлектронов и, следовательно, повлиять на равновесное число фотоэлектронов. Но поскольку добавочную концентрацию Δn электронов можно считать мало связанной с электрическим полем $\mathcal{E}$ в полупроводнике, появляется возможность вычислить их подвижность по увеличению ΔJ силы тока с освещением

$$\Delta J = \Delta n e u \mathcal{E},$$

откуда

$$u = \frac{\Delta J}{\mathcal{E} e \Delta n}.$$

Вычитая силу темнового тока J_1 из силы тока $J_{св}$ при освещении, мы определяли ΔJ и могли убедиться, что в то время как $\sigma_т = \frac{J_1}{\mathcal{E}}$ чрезвычайно быстро возрастает с ростом $\mathcal{E}$. величина $\sigma_{св} - \sigma_т = \Delta\sigma = \frac{\Delta J}{\mathcal{E}}$ либо остается постоянной (рис. 31, *а*), либо медленно возрастает, но гораздо слабее, чем $\sigma_т$ (рис. 31, *б*). Нет никаких оснований предполагать. что фотоэлектроны обладают другой подвижностью, чем темновые электроны. Сов-

падение подвижностей было установлено опытным путем для закиси меди Энгельгардтом.

Описанные опыты, таким образом, показывают, что быстрый рост электропроводности σ в сильных полях обязан возрастанию концентрации n зарядов, а не их подвижности.

Другой опыт, подтвердивший это заключение, проведен был на пластинке полупроводника. По направлению ее толщины было приложено сильное поле $\mathcal{E}$, тогда как вдоль пластинки имелось слабое поле $\mathcal{E}_0$, не вызывавшее отступлений от закона Ома. Продольное поле, а следовательно, и подвижность в нем оставались незменными. Однако появление силь-

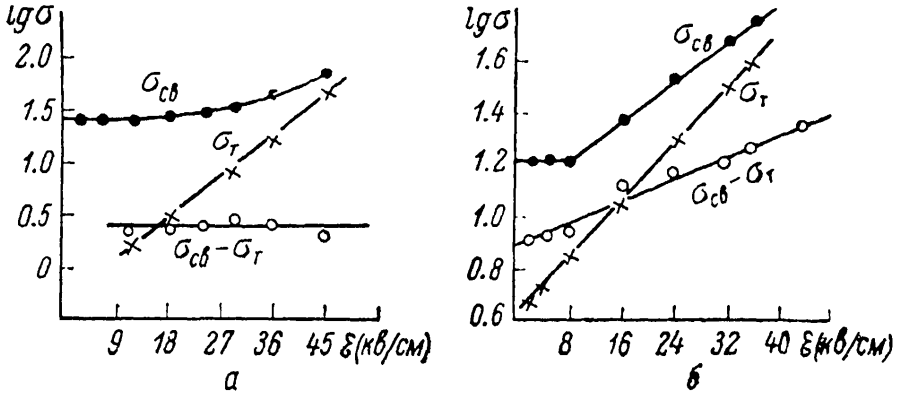


Рис. 31. Зависимость темновой проводимости ($\sigma_т$) и фотопроводимости ($\sigma_с$) от напряженности электрического поля.

ного поперечного поля $\mathcal{E}$ повышало силу продольного тока во столько же раз, во сколько возрастала электропроводность σ в поперечном направлении. Отсюда также следует, что рост σ обязан повышению концентрации n носителей тока, а не росту их подвижности.

Рост проводимости сам по себе не приводит к электрическому пробою полупроводника, так как в ряде случаев токи перед самым пробоем еще настолько малы, что не могут вызвать разрушения. Кроме того, наступление пробоя характеризуется в этих материалах резкой неустойчивостью тока, указывающей на появление нового процесса. Вопросу о механизме пробоя посвящена большая литература, однако он до сих пор еще окончательно не решен. Можно считать, что пробой наступает, когда возрастание энергии свободных электронов под влиянием электрического поля превышает ту энергию, которую электрон успевает передать решетке в виде тепловой энергии. Лавинообразно нарастающая кинетическая энергия

свободных электронов приводит к росту числа свободных зарядов и к разрушению образца. Встречается и другой механизм так называемого теплового пробоя, когда повышение проводимости вызывает значительное нагревание, еще сильнее повышающее проводимость, а вместе с тем и температуру. Лавинообразный рост температуры в конце концов расплавляет или испаряет материал в том месте, где плотность тока максимальна.

Запорный слой

На границе полупроводника с металлом наблюдается своеобразное явление — возникновение запорного слоя. Это явление широко используется в технике.

Иногда внешний слой полупроводника может отличаться от внутренних частей по своему химическому составу. Например, испарение кислорода и серы или, наоборот, поглощение атмосферного кислорода может сильно изменить проводимость проводника на некоторую глубину и создать непроводящую прослойку. Простейшим примером таких слоев может служить тонкий слой окиси алюминия на металлическом алюминии или обескислороженный слой закиси на границе с легко окисляющейся медью.

Помимо таких химически измененных слоев, в полупроводниках даже при неизменном химическом составе возникают резко отличные по своей проводимости приэлектродные слои на границе между полупроводником и металлом или на границе двух полупроводников, обладающих значительной разностью контактных потенциалов.

Различие контактных потенциалов указывает на разную потенциальную энергию связи электронов с веществом. При контакте таких двух тел электроны или дырки переходят из того тела, где энергия их больше, в то, где она меньше, и заряжают его соответствующим знаком до тех пор, пока созданная ими разность потенциалов не уравновесит разности контактных потенциалов. В металлах, обладающих большой проводимостью, весь необходимый для такой компенсации заряд размещается в одноатомном поверхностном слое толщиной d порядка 10^{-8} см. В полупроводниках для этого требуется слой значительной толщины — тем большей, чем меньше электропроводность. При проводимости $\sigma = 10^{-3}$ ом$^{-1}$ см$^{-1}$ этот слой имеет толщину d около 10^{-5} см; при проводимости $\sigma = 10^{-7}$ ом$^{-1}$ см$^{-1}$ толщина его $d \approx 10^{-3}$ см. Объемный заряд, расположенный в этом слое, вызывает, в зависимости от своего знака,

увеличение или уменьшение концентрации носителей тока. Положительный заряд в проводниках с электронным механизмом проводимости создается примесными ионами, оставшимися после удаления из слоя электронов; при этом электропроводность слоя резко падает. Если же подвижными являются дырки, то положительный заряд создается их накоплением в приэлектродном слое в количестве, превышающем заряд отрицательных ионов, что вызывает в нем повышенную проводимость.

Такие же слои образуются на границе двух полупроводников с разными контактными потенциалами.

Одно из следствий наличия приэлектродных слоев — это резкая зависимость сопротивления полупроводника от контактного потенциала электродов. А. В. Иоффе показала, что такие электронные проводники, как TiO_2, WO_3, ZnO, обладают в десятки раз бо́льшим сопротивлением при металлических электродах с более высоким потенциалом (например, золото, графит). В дырочных (Cu_2O, UO_2, V_2O_5), наоборот, бо́льшее сопротивление наблюдается при электродах с малой работой выхода для электронов, как Mg или Al.

В приэлектродных слоях с большим удельным сопротивлением, во много раз превышающим сопротивление всей остальной части проводника, сосредоточивается почти все падение потенциала при прохождении тока через проводник, а так как толщина слоя очень мала — порядка 10^{-5} см, то напряжение поля достигает в них десятков тысяч вольт на сантиметр даже тогда, когда к проводнику приложено напряжение всего в несколько десятых вольта. В таких полях происходит резкий рост проводимости с напряжением поля. Поэтому при соответствующем подборе электродов можно получить проводник, сопротивление которого быстро уменьшается с ростом приложенной к нему разности потенциалов, начиная с десятых вольта.

При соприкосновении двух тел с разными контактными потенциалами одно заряжается положительно, другое — отрицательно. Это, повидимому, давно известное, но до настоящего времени не имеющее своей теории явление электризации трения или контакта.

Важное практическое значение получила сильная зависимость сопротивления пограничных слоев от направления тока. Через границу дырочного и электронного полупроводника более сильный ток идет тогда, когда электроны и дырки движутся навстречу друг другу, чем когда они расходятся от общей границы.

Если к непроводящему слою, образовавшемуся, например, в электронном полупроводнике вследствие удаления из этого слоя подвижных носителей заряда, приложить извне разность потенциалов такого направления, которое способствует дальнейшему удалению из него электронов, толщина слоя увеличивается и сопротивление его растет. При поле обратного направления слой становится тоньше и сопротивление его падает.

Соотношение между противоположными токами при одинаковой разности потенциалов на образце, называемое коэффициентом выпрямления, оказывается, однако, на границе металла с полупроводником небольшим по сравнению с выпрямлением технических выпрямителей, достигающим многих тысяч. А. В. Иоффе показала, что такие высокие коэффициенты выпрямления получаются не на контакте с металлом, а на границе между полупроводниками с дырочным и электронным механизмом тока или, другими словами, на $p-n$ границе. Такую выпрямляющую границу, как позже оказалось, можно создать и внутри одного сплошного кристалла. Выпрямитель в одном направлении, называемом пропускным, обладает весьма малым сопротивлением, а в другом — запорном направлении оказывается почти изолятором. Прикладывая к нему переменное напряжение, мы будем наблюдать значительные токи только одного направления и получим выпрямитель переменного тока. В современной электротехнике полупроводниковые выпрямители переменного тока получили большое распространение.

Запорные слои позволили также создать новый тип фотоэлемента. Если полупроводник, имеющий на своей поверхности запорный слой, обладает фоточувствительностью, то вырванные светом фотоэлектроны проходят сквозь запорный слой и заряжают прозрачный электрод, находящийся на внешней поверхности запорного слоя, создавая между ним и полупроводником разность потенциалов, достигающую нескольких десятых вольта. Под влиянием этой разности потенциалов во внешней цепи текут довольно значительные токи, доходящие в некоторых случаях (Tl_2S, Ag_2S, CdS) до 10 ма/лм, а в Ge до 50 ма/лм, что в сотни раз больше, чем в лучших вакуумных фотоэлементах. В отличие от последних, фотоэлементы с запорным слоем не требуют внешней электродвижущей силы и являются источниками электрической энергии за счет энергии поглощенного света. Недавно были изготовлены кремневые фотоэлементы с коэффициентом полезного действия превращения световой энергии в электрическую порядка 11%.

Теория фотоэлементов с запорным слоем разработана В. Е. Лашкаревым и Леговеком.

Лучи радиоактивных элементов, как и свет, могут повышать концентрацию свободных зарядов в полупроводнике и также создавать при наличии запорного слоя или $p-n$ перехода электродвижущие силы и электрический ток. Значительная часть энергии радиоактивных излучений (до половины) может быть таким путем превращена в электроэнергию.

Необходимость привлечения квантовой теории для изучения полупроводников

В предыдущих разделах я ограничился чисто внешним описанием важнейших явлений, наблюдаемых в полупроводниках, и элементарным пояснением их механизма.

Более полное и глубокое изложение возможно только на основе квантовой механики, выводы которой дают объяснение экспериментальным фактам и часто находятся с ними в хорошем согласии. Даже самое основное свойство полупроводников — существование «дырочной» и «электронной» проводимости, проявляющееся в различии знаков термоэлектродвижущей силы и эффекта Холла для разных полупроводников,— обусловлено квантовыми законами и может быть понято только на основе квантовой теории. Эта же теория определяет законы движения электронов в твердом теле и их взаимодействия с кристаллической решеткой.

Мы пользовались только одной стороной квантовой теории — вытекающей из нее статистикой Ферми для электронов. Но мы и в статистике не рассматривали системы энергетических уровней и статистических весов отдельных уровней. Рассматривая приведенные данные как предварительное ознакомление с фактами, необходимо сначала изложить квантовые представления о свойствах электронов в полупроводнике, чтобы затем перейти к более полному описанию свойств полупроводников.

Не развивая полностью математической теории и не приводя строгих доказательств, я постараюсь описать лишь основные представления и выводы квантовой теории, поскольку они необходимы для того, чтобы дать систематическое изложение свойств полупроводников и обосновать приемы, позволяющие управлять этими свойствами и применять их для решения технических задач. В ближайшее время должны появиться две монографии по теории полупроводников: А. И. Ансельма и А. Г. Самойловича.

В развитии квантовой теории полупроводников, наряду с иностранными работами, большое значение имели исследования советских физиков Л. Д Ландау и С. И. Пекара (теория поляронов), Я. И. Френкеля (экситоны), Б. И. Давыдова, Д. И. Блохинцева и А. И. Губанова (выпрямление), Э. И. Адировича (люминесценция), А. И. Ансельма по экситонам, а в последние годы особое значение имели работы американских физиков Бардина и Шокли.

В настоящее время как в Советском Союзе, так и за рубежом, наряду с экспериментальным и техническим изучением полупроводников, ведутся обширные теоретические исследования. Однако, как видно будет из дальнейшего изложения, многие принципиальные вопросы теории остаются еще не разрешенными, а в связи с этим ряд важных технических применений развивается путем случайных проб, без достаточных теоретических основ.

Глава IV

ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Квантовые состояния электронов в твердом теле

При рассмотрении вопроса о распределении энергии между электронами металла мы уже ввели некоторые положения квантовой механики и квантовой статистики. Мы убедились, что выводы этих теорий в основных своих чертах подтверждаются изучением рентгеновских спектров, что они устраняют противоречия классической теории. Однако та упрощенная форма теории, которой мы заменили гипотезу классического электронного газа, недостаточна для понимания многих свойств как металлов, так и в особенности полупроводников.

Мы определяли состояние электрона только величиной его энергии, не учитывая ни остальных параметров, характеризующих его состояние в периодической кристаллической решетке, ни зависимости от направления в решетке. Для полупроводников эти неучтенные факторы играют решающую роль, и пренебрежение ими недопустимо. Полупроводник следует рассматривать не как изотропный объем, заполненный электронами, а как совокупность атомов или молекул, сближенных до таких взаимных расстояний, при которых волновые функции электронов соседних атомов перекрываются.

Рассмотрим сначала свойства электронов в отдельном атоме.

В атоме, как уже было упомянуто, электроны распределены по группам состояний K, L, M, определяемых главным квантовым числом n, которое может принимать значения 1. 2. 3... Второе квантовое число l, имеющее значения 0, 1, 2, 3, отличает состояния s, p, d, f. Остальные два квантовых числа, j, m, определяются ориентацией магнитных полей, создаваемых электронами. Энергии электронов, отличающихся только направлением своих вращательных моментов (спинов), почти

одинаковы, так что каждому значению энергии соответствуют два электрона с противоположно направленными спинами.

Квантовая теория показывает, что в атоме могут одновременно присутствовать 2 электрона (с противоположно направленными спинами) в состоянии s, 6 электронов — в состоянии p, 10 электронов — в состоянии d и т. д. Число электронов, присутствующих в атоме в данном состоянии, отмечают цифрой — вверху и справа у символов s, p, d, f. Так, например, распределение 11 электронов в атоме Na может быть записано как $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Последний валентный электрон $3s^1$ атома натрия сравнительно легко от него отделяется с затратой энергии порядка 5 эл.-в. Из основного состояния $3s^1$-электрон может, не покидая своего атома, перейти в ряд возбужденных состояний с повышенной энергией вплоть до энергии ионизации, отрывающей электрон от атомного остатка. Последний представляет собой положительный ион Na^+ с распределением электронов $1s^2 2s^2 2p^6$, напоминающим распределение в нейтральном атоме Ne, но с бóльшим зарядом ядра (11 вместо 10).

Переход от отдельных атомов или молекул к твердому телу представим себе, как их постепенное сближение.

Допустим, что первоначально атомы находились в таком же относительном расположении, как в кристалле, но на столь больших расстояниях друг от друга, что взаимодействием между ними можно было пренебречь. Сохраняя такое расположение атомов, но непрерывно уменьшая расстояния между ними, мы перейдем к кристаллу, свойства которого различны в зависимости от направления.

При сближении большого числа N одинаковых атомов, образующих твердое или жидкое тело, взаимодействие их электрических полей приводит к расщеплению каждого из квантовых состояний отдельного атома на N различных состояний. Вместо системы дискретных уровней энергии, которыми характеризуется отдельный атом, при переходе к твердому телу появляется система полос, каждая из которых представляет собой энергетический уровень атома, расщепленный на N чрезвычайно близких друг к другу уровней (рис. 32). Расстояния между соседними уровнями имеют порядок 10^{-22} эл.-в, поэтому их совокупность можно рассматривать как сплошную полосу шириной порядка 1 эл.-в, в пределах которой может находиться энергия электрона. Такую полосу энергетических состояний мы будем называть зоной. Однако в этой «почти» сплошной полосе энергий находится всё же N и только N уровней.

Если в исходных атомах имеются незавершенные группы валентных электронов, как, например, один электрон в состоянии $3s$ в атоме натрия, то в твердом теле полоса нормальных уровней окажется лишь частично заполненной. В самом деле, законченная s-группа в атоме должна состоять из двух электронов. В твердом или жидком металле натрия она расщепляется на полосу из N уровней энергии, на каждом из которых может находиться по два электрона в состояниях, отличающихся направлением спина. Всего, таким образом, в полосе $3s$ может разместиться $2N$ электронов, при этом только на $\frac{N}{2}$ уровнях с наименьшей энергией находится по 2 электрона, остальные $\frac{N}{2}$ уровней в полосе остаются свободными.

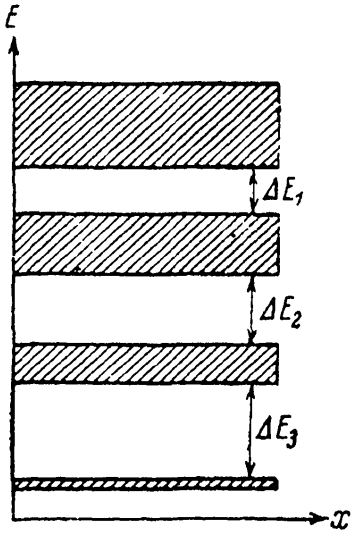


Рис. 32. Схема энергетических зон твердого тела в одном измерении.

ΔE — расстояние между разрешенными зонами энергий.

Рассмотрим теперь изолирующий кристалл каменной соли NaCl. В молекуле NaCl $3s$-электрон атома натрия присоединяется к пяти $3p$-электронам хлора (состояние которого можно изобразить схемой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$), образуя отрицательный ион хлора с замкнутой группой электронов $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, напоминающий атом ближайшего нейтрального газа — аргона.

Положительные ионы натрия и отрицательные ионы хлора связываются в основном силами электростатического притяжения.

При расщеплении квантовых состояний электронов, входивших в ионы Na^+ и Cl^-, число состояний в каждой полосе будет в точности соответствовать числу наличных электронов. Полосы уровней $2p$ для Na и $3p$ для Cl окажутся целиком заполненными электронами, по 2 электрона на каждом уровне энергии. Уровни же $3s$ атомов натрия и все возбужденные состояния атомов Cl и Na останутся полностью свободными от электронов.

Можно сопоставить такое распределение электронов с системой уровней атомов натрия и атомов хлора в отдельности. В первой из них, как в металлическом натрии, осталась бы свободной часть уровней электронов $3s$. Однако расстояния между соседними ионами Na^+ в хлористом натрии гораздо

больше, чем расстояния между ними в металлическом натрии. Поэтому перекрытие волновых функций для 3*s*-электронов здесь гораздо слабее, а уровни энергии электронов 3*s* для Na лежат на 6 эл.-в выше, чем уровни энергии электронов 3*p* для Cl. (Поэтому-то электроны 3*s* и переходят в зону 3*p* хлора).

В то время как в решетке металлического натрия зона электронов 3*s* заполнена лишь наполовину, в NaCl она совершенно свободна: энергия электронов в ней на 6 эл.-в выше, чем в зоне 3*p*, и энергетически выгоднее такое распределение, при котором целиком заполнена зона 3*p* атомов хлора и полностью свободна зона 3*s*-электронов атомов натрия.

Свойства электронов в целиком заполненных полосах состояний резко отличаются от поведения рассмотренных нами ранее электронов металла. Любой процесс, происходящий с электронами, сводится к изменению их состояний, к изменению величины или направления их скорости, к повороту их спина или к изменению энергии. Но когда все доступные электронам квантовые состояния заняты (а в каждом таком состоянии, включая в определение состояния и направление спина, может находиться только один электрон), никакие изменения состояний невозможны, а следовательно, невозможны и такие изменения в движении электронов, которые вызывали бы электрический ток.

В случае электронного полупроводника понятия «свободный» или «связанный» электрон приобретают иной смысл, чем соответственные представления о свободных и связанных ионах. Ион связан химическими или электростатическими силами окружающей среды, когда он находится в положении такого минимума потенциальной энергии, для выхода из которого он должен затратить работу, значительно превышающую kT. Если же энергия иона не изменяется при его перемещении или глубина энергетического минимума настолько мала, что тепловое движение легко переводит ион из одного минимума в другой, тогда и внешнее электрическое поле в зависимости от своего направления может ускорять или замедлять движение иона — такой ион свободен.

Входящий в состав твердого тела электрон свободен тогда, когда в энергетическом спектре тела имеется достаточное количество близких по энергии состояний (в пределах kT), не занятых другими электронами. Под влиянием внешних сил и теплового движения такой электрон может изменить свое состояние, перейдя в соответствующее внешнему полю состояние с близкой энергией. Наоборот, тот же электрон

окажется связанным, неспособным участвовать в токе, если соседние состояния, в которые поле должно было бы его перевести, уже заняты другими электронами.

Такие электроны не проводят тока. Но это не значит, что внешнее электрическое поле не оказывает никакого влияния на систему электронов твердого тела. Под совместным влиянием соседних атомов и внешнего поля изменяются самые квантовые состояния. Электроны несколько смещаются из своего положения равновесия, оставаясь в пределах того же атома. Величина их смещения невелика и пропорциональна напряжению $\mathcal{E}$. Такое диэлектрическое смещение электронов следует за полем с запаздыванием не более 10^{-14}—10^{-15} сек. и ослабляет существующее электрическое поле $\mathcal{E}$ в некоторое число ε_0 раз; ε_0 называется диэлектрической постоянной среды, оно равно квадрату коэффициента преломления для света соответственной частоты.

Если в среде помимо электронов, имеются ионы того или другого знака или диполи, то они также смещаются электрическим полем и создают дополнительную диэлектрическую поляризацию ε', достигающую равновесия значительно медленнее — за 10^{-11}—10^{-12} сек. В такой среде диэлектрическая постоянная ε складывается из двух частей:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon'.$$

Совокупность возможных состояний электронов не ограничивается только заполненными полосами, получившимися в результате расщепления основного состояния атома. Возбужденные состояния и состояние полной ионизации атома также дают полосы возможных энергетических уровней в твердом теле. Поскольку размеры волновых функций для этих состояний больше, чем для основных, перекрытие их еще гораздо сильнее и расщепление энергий значительнее. Полосы уровней возбужденных состояний и состояния ионизации сливаются в одну зону свободных состояний электронов. Для отдельного атома энергия ионизации на 5—20 эл.-в выше энергии электрона в его основном состоянии. В твердом же теле полоса свободных состояний отделяется от полосы нормальных состояний энергетическим промежутком порядка 1 или немногих электрон-вольт. Бывают также случаи перекрытия зон, из-за расщепления разных состояний атома, и слияния их в одну общую зону. В такой зоне число уровней равно сумме числа уровней отдельных полос, а запретный энергетический промежуток между ними исчезает. Но раз-

личие остальных характеристик квантовых состояний в каждой из зон сохраняется.

Большая диэлектрическая постоянная твердого и жидкого тела ослабляет в нем все электрические силы взаимодействия. Кроме того, дискретные уровни атома превращаются здесь в широкие энергетические полосы. Поэтому запретная энергетическая зона между полосами не равна и всегда значительно меньше разности энергий основного и возбужденного состояний электрона в атоме. Однако как для отдельного атома, так и для твердого тела остается справедливым основное требование: электрон может находиться стационарно только в одном из незанятых другим электроном квантовых состояний и не может пребывать ни в каких промежуточных состояниях.

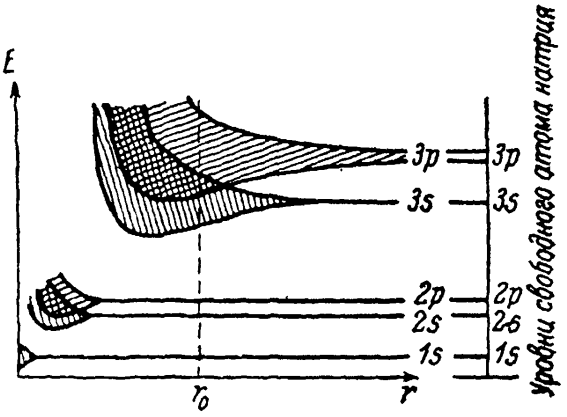


Рис. 33. Расщепление уровней при сближении атомов и образование энергетического спектра твердого тела. Расстояние между уровнями не соответствует действительности.

rV_0 — расстояние между атомами в кристалле натрия.

Итак, мы приходим к заключению, что в твердом или жидком теле, состоящем из большого числа N одинаковых частиц, возможные состояния электрона представляют собой полосы из $2N$ близких уровней, разделенные зонами, в которых отсутствуют квантовые состояния и которые поэтому оказываются запретными для электронов данного тела.

Ширина полосы не зависит от размеров кристалла. Хотя число уровней в полосе, равное общему числу атомов, растет пропорционально объему V кристалла, расстояния между уровнями убывают во столько же раз.

Дискретным уровнем атома в твердом теле соответствует дискретная система полос, разделенных запретными зонами (рис. 33). Как правило, если электроны образуют в атоме или молекуле законченную группу, то при объединении их в твердое или жидкое тело создаются зоны, все уровни которых заполнены, поэтому такие вещества будут обладать при абсолютном нуле свойствами изоляторов. Таковы, например, атомные решетки гелия, неона, аргона, молекулярные или ионные решетки соединений с насыщенными валентными связями.

Однако элементы II группы периодической системы Менделеева (Be, Mg, Zn, Cd), у которых имеется законченная

группа из двух s-электронов и которые на основе только что высказанных соображений должны были бы быть изоляторами, на самом деле представляют собой металлы и обладают незаполненной зоной. Это объясняется возникающим в этих случаях перекрытием отдельных зон. Перекрытие зон видоизменяет общее правило: законченные группы электронов атома займут только часть объединенной зоны твердого тела.

По мере сближения атомов и молекул, их квантовые уровни не только расщепляются, но закономерно изменяют свою энергию. Даже порядок зон может при этом измениться: зона, образовавшаяся при расщеплении атомного уровня с более высокой энергией, может в твердом теле обладать меньшей энергией, чем зона, происшедшая от первоначально более низкого уровня атома или молекулы (см., например, рис. 33). Хотя зоны в твердом теле и соответствуют по своему происхождению уровням атомов, но по величине энергии, а иногда и качественно (в смысле заполнения) они от них отличны.

В атоме или молекуле встречаются состояния с одинаковой энергией. Такие состояния называются вырожденными. При сближении атомов под влиянием сил взаимодействия вырожденные состояния атома могут перейти в зоны с различной энергией. Так, каждое из трех p-состояний, обладающих одинаковой энергией в отдельном атоме, может поразному изменяться при сближении и дать три различных полосы уровней. Вырожденные состояния атома могут привести к невырожденным зонам твердого тела.

Электроны проводимости

Запретная полоса отделяет заполненную электронами зону основных уровней от уровней возбужденных состояний электрона. Эти состояния свободны: любое из них может быть замещено электроном, перешедшим из основной полосы или с атомов примеси. Переход в свободные состояния повышенной энергии не может, однако, происходить путем постепенного накопления и нарастания энергии, так как все промежуточные значения энергии находятся в запретной зоне.

Для перехода электрона в свободную зону необходим источник, который мог бы сразу сообщить ему энергию, равную ширине запретной зоны ΔE_0 или превышающую ее. Такими источниками могут быть поглощенные электроном фотоны с энергией $h\nu > \Delta E_0$. Переход может быть вызван и существующим в теле хаотическим тепловым движением, несмотря

на то, что средняя энергия теплового движения во много раз меньше ΔE_0. Так, при комнатной температуре средняя тепловая энергия kT составляет около 0.03 эл.-в, тогда как у полупроводников ΔE_0 имеет обычно значения от 0.5 до 1.5 эл.-в.

Вероятность W_0 того, что при средней энергии kT появится флуктуация энергии, способная сообщить электрону энергию ΔE_0, очевидно, тем меньше, чем больше ΔE_0 по сравнению с kT. Больцман показал, что

$$W_0 \sim N_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \tag{60}$$

где N_0 — общее число электронов, обменивающихся энергией с тепловыми колебаниями решетки. В нашем случае электроны имеют различные начальные энергии, лежащие в пределах заполненной полосы; для их перехода в свободную зону требуются различные энергии, превышающие ΔE_0. Под ΔE_0 мы понимаем разность между наименьшей энергией электрона в свободной зоне и его максимальной энергией в заполненной полосе, т. е. энергетическую ширину запретной зоны. Поэтому формулу (60) нельзя применять ко всем электронам этой зоны.

Наконец, источниками, способными поставлять электроны в свободную зону, могут быть атомы посторонних примесей и атомы основного вещества, отклоняющегося от стехиометрического состава химического соединения. Электроны таких включений, как неучаствующие в образовании зон, в отличие от электронов заполненной зоны, совокупность которых охватывает весь объем тела, локализованы там, где находятся самые атомы. Они могут обладать другими энергиями, чем электроны основной решетки, в том числе и энергиями, лежащими в запретной зоне. В этом случае их энергия окажется ближе к границе свободной зоны; на перевод их в свободное состояние потребуется энергия $\Delta E < \Delta E_0$.

Если число электронов на атомах примеси (под примесью в дальнейшем понимаются не только посторонние атомы, но и не входящие в решетку атомы основного вещества) обозначить через N, а энергию их перехода в свободную зону через ΔE, то вероятность W освобождения одного из этих электронов будет

$$W \sim N e^{-\frac{\Delta E}{kT}},$$

Множитель $e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$ убывает тем быстрее, чем больше отношение $\frac{\Delta E}{kT}$. Чем больше при данной температуре ΔE_0 по сравнению с ΔE, тем меньше W_0 по сравнению с W.

Если $(\Delta E_0 - \Delta E) \gg kT$, то вероятность W_0 перехода электронов из основной полосы весьма мала по сравнению с W. В этих условиях практически единственным источником свободных электронов окажутся уровни примесей.

Перешедшие в свободную зону электроны, приходя в равновесие с тепловыми колебаниями решетки, располагаются у нижнего края свободной зоны, занимая уровни с наименьшими энергиями, независимо от своего происхождения. Каждый из этих электронов обладает одинаковой вероятностью возвратиться в одно из свободных состояний с меньшей энергией в основной зоне или на уровнях примеси. Число таких свободных состояний равно числу n перешедших с них в свободную зону электронов. Поэтому вероятность z ухода электронов из свободной зоны на другие уровни пропорциональна n^2.

В результате освобождения и рекомбинации электронов установится равновесное состояние, в котором W будет равно z, а концентрация n_0 свободных электронов, перешедших из основной полосы, выразится уже приведенной ранее формулой

$$n_0 = 2\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}}. \qquad (61)$$

Отношение числа n электронов, создаваемых в свободной зоне атомами примеси, к числу n_0 электронов, даваемых основной решеткой полупроводника, зависит как от $(\Delta E_0 - \Delta E)$, так и от T.

При низких температурах, когда $(\Delta E_0 - \Delta E) \gg kT$, отношение $\frac{n}{n_0}$ чрезвычайно велико и концентрация свободных электронов определяется практически только примесями. При высоких температурах, наоборот, если даже $(\Delta E_0 - \Delta E)$ и больше kT, то N настолько меньше N_0, что оказывается возможным пренебречь величиной n по сравнению с n_0, считая единственным источником свободных электронов основную полосу уровней решетки.

В промежуточных случаях, когда отношение $\frac{n}{n_0}$ не настолько велико, чтобы можно было пренебречь величиной n_0, и не настолько мало, чтобы можно было пренебречь n, зна-

чение концентрации свободных зарядов не определяется просто суммой $(n + n_0)$, так как любой свободный электрон может рекомбинировать со свободными уровнями как основной полосы, так и примесей. Вероятности перехода на эти уровни, однако, различны. Формула, определяющая равновесную концентрацию свободных электронов, в этом случае должна учесть все эти условия.

Приходится ввести поправки в представление об аналогии процессов диссоциации в электронных полупроводниках и в твердых электролитах. В последних примесные ионы часто отличаются от ионов решетки по своей химической природе, тогда как электроны полупроводника неразличимы. Поэтому в электролите часто можно рассматривать процессы диссоциации основных и примесных ионов как независимые и складывать концентрации основных и примесных ионов. В электронных же полупроводниках как электроны, пришедшие из заполненной зоны, так и электроны, происходящие от примесных атомов, могут рекомбинировать со свободными уровнями и на примесях, и в основной зоне. Это обстоятельство приведет к небольшому искажению переходной части графика (рис. 26), которая для электролитов выражается просто логарифмом суммы электропроводностей основных и примесных ионов.

Электронам полупроводника приходится приписывать не только квантовую энергию, но и другие квантовые числа. Электрон, занимающий данное квантовое состояние, может перейти не в любое свободное состояние, а только в такое, которое удовлетворяет правилам отбора. Если, например, в заполненной зоне или на примесном атоме имеется электрон в s-состоянии, то он может перейти только в p-состояние свободной полосы. Это требование не имеет, впрочем, места для перехода, вызванного тепловым движением, так как в этом случае в процессе перехода принимает участие фонон, обладающий большим импульсом и способный изменить соответственное квантовое число электрона. Для ионов же электролита правил отбора не существует.

Другое отличие между рекомбинацией ионов и электронов определяется различными условиями передачи освобождающейся при этом энергии решетке.

При возвращении иона в свободный узел решетки освобождающийся избыток энергии создает сначала местное возрастание температуры, которое затем распределяется по всему кристаллу. Передача энергии соседям происходит путем затухающих колебаний иона и его окружения.

Переход же электрона из одного энергетического состояния E_1 в верхней зоне в другое, более низкое E_2 — в нижней зоне или на локальных примесных уровнях — требует передачи всей энергии $(E_1 - E_2)$ решетке, так как электроны не могут принимать промежуточных значений энергии, лежащих в запретной зоне. В то же время получение энергии решеткой может происходить лишь отдельными квантами в виде фононов с энергией $h\nu$ и частотой ν, близкой к частоте собственных колебаний решетки, т. е. порциями порядка 0.03 эл.-в. Изменение же энергии электрона $(E_1 - E_2)$ при рекомбинации имеет значение порядка 1 эл.-в. Таким образом, электрон при переходе должен был бы сразу возбудить несколько десятков фононов. Вероятность такого многоквантового перехода, согласно квантовой теории, весьма мала.

Другой путь освобождения энергии — переход ее в излучаемый фотон с энергией $h\nu = E_1 - E_2$. Это явление действительно имеет место в процессах люминесценции, но далеко не всегда переходы электронов в состояния пониженной энергии сопровождаются свечением.

Выход из этого затруднения для безизлучательных переходов электронов полупроводника, переходящих из свободного или возбужденного состояния на примесный уровень, указал Э. И. Адирович. Он рассмотрел случай перехода энергии электрона в упругую энергию окружающего участка кристалла с последующим рассеянием упругой энергии в тепловую энергию решетки и показал, что такой процесс находится в согласии с требованиями квантовой теории.

Аналогичным образом можно рассмотреть процесс передачи энергии при закреплении электрона в потенциальной яме F-центра. F-центр — это электрон, занимающий место отрицательного иона в решетке ионного кристалла. Теория этого явления принадлежит С. И. Пекару.

С. И. Пекар вычислил в хорошем согласии с опытом вероятность рекомбинации электрона в тех случаях, когда она определяется вероятностью подойти в ходе хаотического движения достаточно близко к центру прилипания, например, к окрашенному F-центру щелочно-галоидных кристаллов. В этих случаях, повидимому, вероятность самого процесса закрепления на F-центре для каждого электрона, подошедшего к нему на достаточно близкое расстояние, велика по сравнению с вероятностью встречи электрона с F-центром.

Однако можно думать, что далеко не всегда встреча электрона с возможным центром прилипания заканчивается за-

креплением на нем электрона. Известно, например, что прилипание электрона к электроотрицательной молекуле кислорода или хлора происходит после большого числа столкновений, не приведших к закреплению. Только одна из сотен тысяч таких встреч заканчивается прилипанием. Аналогичные условия должны иметь место и в твердом теле. Вероятность рекомбинации определяется произведением вероятности встречи на вероятность процесса прилипания при состоявшейся встрече. Одной мгновенной пространственной близости и наличия избытка энергии еще недостаточно для перехода свободного электрона на один из квантовых уровней. Электрон редко рекомбинирует непосредственно с дыркой. Практически электрон или дырка закрепляются только на примесях или дефектах решетки, и здесь же происходит взаимная нейтрализация заряда.

Сосновский показал, что возможен и такой процесс, когда электрон при рекомбинации передает избыток своей энергии другому свободному электрону, последний же теряет свою кинетическую энергию постепенно, передавая ее фононам теплового движения и возвращаясь к значениям энергии, лежащим вблизи нижнего края свободной зоны.

Если механизмы, предложенные Э. И. Адировичем и С. И. Пекаром, и могут объяснить рекомбинацию свободных зарядов на неподвижных центрах, то для рекомбинации электронов и дырок, не локализованных в пространстве и обладающих подвижностью одинакового порядка, удовлетворительной теории не существует.

Можно признать достаточно убедительным допущение, что все свободные электроны обладают одинаковой вероятностью рекомбинации и что вероятность эта для каждого из них пропорциональна числу свободных уровней в почти заполненной зоне и числу свободных уровней примеси. Будущая теория рекомбинации должна определить коэффициент пропорциональности в заданных конкретных условиях.

Помимо рекомбинации электронов и дырок в объеме полупроводника, большое значение имеет рекомбинация в поверхностном слое, где она, в зависимости от состояния поверхности, может оказаться весьма значительной. В зависимости от той или другой обработки поверхности (шлифовка или травление), можно в широких пределах изменять вероятность рекомбинации зарядов вблизи поверхности. Важное значение имеет также рекомбинация электронов и дырок при переходе их из одного полупроводника в другой Количественной теории этих явлений еще не существует.

Таким образом, наряду с чертами сходства между диссоциацией ионов и переходом электронов в свободную зону, последний процесс обладает и своей спецификой, вытекающей из квантовых законов. Самая статистика атомов и ионов, с одной стороны, и электронов, с другой, различна: первая определяется законами Бозе—Эйнштейна, допускающими наличие любого числа частиц в данной ячейке фазового пространства, тогда как в случае электронов каждая фазовая ячейка может заключать в себе не более двух электронов с противоположными спинами.

Нельзя получить правильного представления о поведении электронов в твердом теле без учета специфических квантовых законов их движения, без учета воздействия на них микроскопических электрических полей, создаваемых атомами или ионами, образующими данный полупроводник.

Рассматривая условия, возникающие при конденсации частиц разреженного газа в твердое или жидкое тело, мы учитывали только среднее их взаимодействие, определяемое поляризуемостью среды или ее диэлектрической постоянной. Мы не обращали внимания на то, что свобода движения электронов в решетке полупроводника обусловлена их волновой природой. В частности, электроны, длина волны которых отвечает условию Брэгга—Вульфа $\lambda = 2a \sin \theta$, где a — расстояние между соседними атомами, а θ — угол между направлением скорости электрона и атомными плоскостями, испытывают полное внутреннее отражение; их поступательное движение внутри решетки в направлениях и со скоростями, отвечающими этому условию, становится невозможным; распространяющиеся волны превращаются в стоячие. Это обстоятельство не допускает присутствия в полупроводнике электронов с определенными скоростями и энергиями в соответствии с тем энергетическим запретом, который проистекает из дискретного характера энергетического спектра, разделенного запретными зонами.

Оба ряда соображений приводят к сходной картине энергетического спектра электронов в полупроводнике, разделенного запретными зонами. Истинный спектр и не может, конечно, зависеть от методов расчета, поскольку и в том и в другом рассмотрении речь идет об одних и тех же электронах и о той же среде.

Исходя из расщепления квантовых уровней при сближении атомов, следует принимать во внимание не только квантовое состояние электрона в исходном атоме, но и его взаимодействие с атомами решетки и возникающими здесь электри-

ческими полями. Указанные две теории, два подхода к описанию энергетического спектра электронов там, где они могут быть доведены до количественных выводов, не противоречат, а взаимно дополняют друг друга.

Обратимся к вопросу о свойствах электронов в полупроводнике. Их теория чрезвычайно упрощается при замене полупроводника идеальной кристаллической, строго периодической решеткой. Только для этого случая имеется хорошо разработанная теория полупроводников.

Однако не следует думать, что полупроводник может быть только кристаллическим и должен обладать периодичностью «дальнего порядка». На опыте электронная проводимость с несомненностью установлена в веществах с аморфной структурой, лишенной строгой периодичности кристалла и характеризуемой лишь определенным «ближним порядком». Таковы жидкие металлы, расплавленные полупроводники, растворы Na и K в жидком аммиаке, аморфный селен и полупроводниковые стекла.

Если условия движения электронов в аморфных материалах и отличаются от условий движения их в кристаллической среде, то существование дискретного энергетического спектра и, в частности, запретных зон, процессы перехода электронов под действием теплового движения с одного квантового уровня на другой, процессы рекомбинации, диффузии и статистическое равновесие системы электронов столь же свойственны аморфным телам, как и кристаллам. Свойства как кристаллических, так и аморфных полупроводников определяются межатомными связями, взаимным расположением атомов и вытекающими отсюда квантовыми состояниями электронов.

Теория аморфных полупроводников еще не создана, имеются лишь первые попытки в этом направлении. Но нельзя сомневаться в том, что как только аморфные полупроводники найдут технические выходы, теория будет создана. Некоторые применения стекловидных полупроводников уже намечаются.

В последующем изложении мы сначала рассмотрим движение свободных электронов в вакууме, затем те изменения, которые вносит периодичность электрического поля. В частности, мы остановимся на понятиях об эффективной массе и о дырочном и электронном механизме тока.

Законы движения свободных электронов

Для описания движения электрона, рассматриваемого как частица, в свободном пространстве пользуются, кроме энер-

гии E, понятием «импульса», или количества движения P, причем между E и P существует соотношение

$$E = \frac{P^2}{2m} .$$

В волновой механике импульс P может быть выражен через длину волны λ:

$$mv = P = \frac{h}{\lambda} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda} .$$

Здесь $\hbar$ заменяет выражение

$$\frac{h}{2\pi} = \frac{6.62 \cdot 10^{-27}}{2\pi} = 1.06 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек}.$$

Величина

$$\frac{2\pi}{\lambda} = k \tag{62}$$

называется волновым числом. Она связана с импульсом p уравнением

$$P = \hbar k \tag{63}$$

и, подобно импульсу, определяет направление движения электрона.

Кинетическая энергия E электрона может быть выражена как функция волнового вектора k и массы m:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} . \tag{64}$$

Отсюда

$$\frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2}{m} k \tag{65}$$

и

$$k = \frac{m}{\hbar^2} \cdot \frac{dE}{dk} . \tag{66}$$

Скорость v движения электрона определяется его волновым числом k и массой m:

$$v = \frac{P}{m} = \frac{\hbar k}{m}$$

или, согласно (65а),

$$v = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{dE}{dk} . \tag{67}$$

Электрон, обладающий строго определенным импульсом P или волновым числом k, согласно соотношению неопределенностей, не локализован в пространстве, что соответствует неограниченной плоской волне.

Как мы увидим, свойства электронов, находящихся в периодическом поле кристаллической решетки, сходны со свойствами свободного электрона, но далеко не идентичны с ними.

Условия движения электрона в полупроводнике

Свободный электрон, движущийся в отсутствии силового поля, сохраняет свою скорость v неизменной. В кристаллической же решетке скорость электрона сохраняется только в среднем, да и то на небольших расстояниях. Если рассматривать движение электрона классически, то скорость его каждый раз должна убывать и вновь возрастать при прохождении сквозь энергетические барьеры между ионами или атомами решетки. Рассматривая движение реальных электронов, обладающих волновыми свойствами, необходимо иметь в виду, что мгновенное значение скорости размыто в пределах $\Delta v = \frac{h}{m} \cdot \frac{1}{\Delta a}$, где Δa — порядка постоянной решетки. Подставив $h = 6 \cdot 10^{-27}$ эрг · сек., $m = 9 \cdot 10^{-28}$ г и $\Delta a = 3 \cdot 10^{-8}$ см, получим $\Delta v = 10^8$ см/сек. Таким образом, размытие Δv больше самой величины v, которая для свободных электронов равна $\sim 10^{-7}$ см/сек. Определение мгновенной скорости v электрона в полупроводнике теряет смысл. Сохраняет свое значение лишь понятие средней скорости на протяжении многих атомных расстояний.

Всю совокупность электронов полупроводника следует рассматривать как единую систему, распределенную между энергетическими уровнями кристалла. Электроны с этой точки зрения не локализованы и обладают конечной вероятностью находиться в любом участке тела. В строго периодическом поле кристалла любой электрон, несмотря на существующие между атомами энергетические барьеры, может передвигаться, не испытывая рассеяния, если его энергия и импульс лежат в области разрешенных квантовых состояний.

Однако практически существует большое различие между электронами более глубоких K, L... слоев и валентными электронами. Первые связаны мощными силами взаимодействия со своими ядрами, энергетические барьеры между ними измеряются тысячами электрон-вольт, а волновые функции этих электронов сконцентрированы в небольшом объеме вокруг

ядра. Волновые функции K- и L-электронов различных атомов почти не перекрываются. Электростатические силы взаимодействия между ними ничтожны по сравнению с силами, связывающими электрон с его ядром. Поэтому энергетические уровни таких электронов почти не расщеплены и представляют собой почти такие же узкие спектральные термы, как и в отдельных атомах. Внутренние K- и L-электроны локализованы вблизи своих ядер.

Существует конечная вероятность того, что такой электрон может оказаться в любом участке кристалла, но для этого требуются громадные промежутки времени. Практически это значит, что электроны внутренних слоев атома остаются вблизи своих ядер. Внутренние электроны не принимают участия в прохождении тока или в диффузии внутри твердого тела даже тогда, когда они входят в состав незаконченной оболочки атома.

Если же внутренние электроны образуют замкнутую группу квантовых состояний атома, то соответственная полоса уровней твердого тела сплошь заполнена. Это — вторая независимая причина, которая препятствует внутренним электронам участвовать в переносе тока или диффузии. Иное дело — валентные электроны, волновые функции которых перекрывают энергетические барьеры между атомами; они не локализованы в определенных участках тела.

Что же касается свободных электронов или дырок, то концентрация их часто настолько мала (10^{15}—10^{18} см$^{-3}$), что можно говорить о волновых функциях каждого из них в отдельности и, следовательно, об их положении в пределах тела.

Как выразятся законы движения свободных электронов в твердом теле?

Волновые функции ψ электрона, движущегося в вакууме в направлении оси x, имеют вид

$$\psi(x) = Ae^{ikx}, \tag{68}$$

где A — постоянная, не зависящая от x.

В случае движения электрона в периодическом поле кристаллической решетки можно представить волновую функцию ψ аналогичным образом, но с множителем A, являющимся периодической функцией координаты x с периодом решетки в направлении движения электрона. Кроме того, в анизотропной среде A зависит также от волнового вектора k.

Таким образом, волновую функцию ψ можно выразить аналогично волновой функции свободного электрона.

$$\psi_k(x) = A_k(x)\, e^{ikx}; \tag{69}$$

при данном k

$$A_k(x) = A_k(x + na), \tag{70}$$

где a — период решетки, а n — любое целое число.

Волновые функции электронов в кристалле могут быть описаны как гармонические волны, амплитуды которых модулированы с периодом, равным постоянной решетки.

Приняв, что атомы или ионы, из которых построена кристаллическая решетка, расположены в ее узлах, что все внутренние K-, L- и M-группы электронов связаны со своими ядрами, а все валентные электроны, за исключением рассматриваемого, непрерывно заполняют все остальное пространство, можно убедиться, что функция (69) удовлетворяет уравнению квантовой механики, описывающему движение электрона в поле периодического потенциала. Сделанные здесь допущения следует признать совершенно естественным и для полупроводника: мы учитываем, что сравнительно тяжелые ионы или атомы медленно изменяют свое положение в пространстве; их можно считать практически неподвижными при рассмотрении быстро движущихся электронов. Вместе с тем совокупность громадного числа хаотически движущихся электронов столь же естественно заменить зарядом, непрерывно распределенным в поле, определяемом мгновенным расположением атомов без учета влияния того электрона, движение которого мы изучаем. Движение этого электрона могло бы существенно изменить распределение заряда остальных электронов только на таких расстояниях, на которых электрическое поле данного электрона еще сравнимо с периодическим полем самой решетки.

Но в полупроводниках обычно имеют дело с небольшой концентрацией подвижных электронов — порядка 10^{14}—10^{18} см$^{-3}$. Средние расстояния между ними измеряются десятками или сотнями атомных расстояний. Поэтому имеются все основания считать, что движение одного свободного электрона не изменяет заметным образом распределения всех остальных.

Несмотря на то, что рассмотрение отдельного электрона, движущегося в электрическом поле, создаваемом остальными электронами и ионами среды, не выдерживает строгой критики, выражение (69) для волновой функции электрона в кри-

сталле можно считать хорошим приближением, удовлетворяющим уравнению квантовой динамики:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V_p(\vec{r}) \psi; \qquad (71)$$

здесь ∇^2 — сумма вторых производных по трем координатам, а $V_p(\vec{r})$ — потенциальная энергия электрона в данном месте.

Выводы такой одноэлектронной теории практически совпадают с результатами более строгой, но и гораздо более сложной многоэлектронной теории твердого тела.

Вероятность нахождения электрона в определенном месте пространства равняется произведению функции ψ на ее сопряженное значение, т. е. квадрату модуля функции A.

Для свободного электрона в вакууме, согласно уравнению (68), $|\psi_k(x)^2|$ при постоянном значении A не зависит от x. Электрон, обладающий данным волновым вектором k, как уже указано, с одинаковой вероятностью может находиться в любой точке пространства; движение электрона описывается при данном $\vec{k}$ плоской волной определенного периода.

Законы движения электронов в периодическом поле

В случае движения электрона в кристаллической решетке A является периодической функцией координаты x. Поэтому и вероятность нахождения электрона в данном месте кристалла оказывается также периодической функцией x. Положения электрона при любом из значений x, отличающихся друг от друга на величину, кратную периоду a, одинаково вероятны. Нельзя сказать, в каком из них электрон находится в данное время. Различные вероятности имеют только положения в пределах одного периода a. Поэтому физически различимы только положения электрона в пределах одного периода и, наоборот, невозможно указать, в какой из многочисленных кристаллических ячеек находится данный электрон.

Задача о движении электронов в твердом теле еще не решена в общем виде. Но достаточное для практики приближение дает упомянутая уже модель электрического поля, создаваемого: 1) мгновенным распределением ионов или атомов в узлах решетки, которое можно считать периодическим с поправкой на тепловое движение и 2) вытекающим из этого распределением заряда электронов. Движение электрона определяется, с одной стороны, периодически меняющимся воздействием среды, с другой стороны, непериодическим действием

внешнего электромагнитного поля. Если учесть периодическое влияние среды, введя средние значения величин, характеризующих движение в пределах одного периода, то можно описать среднее на протяжении ряда периодов движение электрона под действием приложенного извне поля с помощью таких же уравнений, которые установлены для электронов в вакууме, хотя истинные взаимоотношения электрона со средой гораздо сложнее.

Соотношение (67), связывающее мгновенные значения энергии, волнового вектора и скорости свободного электрона, не имеет места для твердого тела. Однако, если мы условимся под v понимать не мгновенное значение скорости, а ее среднюю величину на протяжении пути свободного движения, то эту среднюю скорость можно определить, по аналогии с формулой (67), для стационарного движения свободного электрона выражением

$$\bar{v} = \frac{1}{h}\frac{dE}{dk}. \tag{72}$$

Если энергия E и здесь может быть выражена через квадрат величины P, которую мы будем называть квазиимпульсом,

$$E = \frac{P^2}{2m},$$

а $P = hk$, то v можно представить как функцию k:

$$\bar{v} = \frac{hk}{m}.$$

Ускорение электрона

$$\frac{d\bar{v}}{dt} = \frac{1}{h}\cdot\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial E}{\partial k}\right) = \frac{1}{h}\cdot\frac{\partial}{\partial k}\left(\frac{dE}{dt}\right). \tag{72а}$$

Изменение энергии ΔE за время Δt, равно работе, произведенной силой f. Внешняя сила f на пути $\Delta x = \bar{v}\Delta t$ производит работу $f\bar{v}\Delta t$, равную изменению энергии ΔE за то же время,

$$f\bar{v}\Delta t = \frac{dE}{dt}\Delta t.$$

Отметим, что Δx — путь, охватывающий несколько периодов решетки в направлении x.

Подставив $\frac{dE}{dt}$ в выражение (72а) для ускорения $\frac{d\bar{v}}{dt}$ и выразив $\bar{v}$ через $\frac{\partial E}{\partial k}$ по формуле (72), получаем

$$\frac{d\bar{v}}{dt} = f\frac{1}{\hbar^2}\cdot\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}. \tag{73}$$

Эффективная масса

Сравнивая (73) с уравнением классической механики, выражающим связь между ускорением $\frac{dv}{dt}$ и действующей на тело внешней силой f,

$$\frac{dv}{dt} = f\cdot\frac{1}{m}, \tag{74}$$

можно величину $\frac{1}{\hbar^2}\cdot\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$ считать аналогом $\frac{1}{m}$ — обратной величины массы m. Но у нас нет никаких оснований утверждать, что так определенная величина $\frac{1}{m}$ должна численно совпадать с обратной величиной массы свободного электрона. Более того, мы можем утверждать, что величина $\frac{1}{\hbar^2}\cdot\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$ окажется постоянной только в том случае, если E — квадратичная функция волнового числа k.

Поэтому, приравнивая

$$\frac{1}{\hbar^2}\cdot\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} = \frac{1}{m^*} \tag{75}$$

и называя величину m^* эффективной массой, мы не связываем пока с этим термином никаких других свойств массы, кроме того, что m^* является коэффициентом пропорциональности между внешней силой и средним ускорением там, где удовлетворяется условие $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$. Как мы увидим, это имеет место для электрона вблизи нижнего края зоны проводимости или для дырки вблизи верхнего края валентной зоны. Величина m^*, в отличие от массы, не определяет ни запаса энергии, ни тяготения, ни инерционных свойств. В анизотропных кристаллических решетках $\frac{1}{m^*}$ оказывается величиной, зависящей от направления, и выражается тензором, тогда как обычная масса скалярна Даже направления силы f и ускорения $\frac{d\bar{v}}{dt}$ могут в этом случае не совпадать.

Оправданием введения понятия «эффективная масса» служит привычность законов классической механики. Пока мы не будем забывать, что эффективная масса — это вовсе не масса в привычном смысле слова, а только условное название величины $\hbar^2 \frac{1}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}}$; такое название вполне приемлемо.

Не следует удивляться тому, что, описывая движение электрона в сложной среде твердого тела, мы вводим понятия, лишь напоминающие величины, характеризующие свободное движение заряда. Скорее следует рассматривать как удачу, что вводя понятие средней скорости, мы могли свести среднее движение электрона в периодическом поле кристаллической решетки к свободному движению такого же заряда e. Пришлось только заменить истинную массу электрона m_0 его эффективной массой m^*.

Такой электрон удовлетворяет основному уравнению (71) квантовой механики. Его волновая функция выражается формулой (69). Пока ничем не нарушена периодичность решетки, электрон сохраняет величину и направление своей средней скорости внутри решетки, а под влиянием внешнего электрического поля $\mathcal{E}$ приобретает среднее ускорение: $\frac{d\bar{v}}{dt} = \frac{\mathcal{E}e}{m^*}$.

Этот вывод квантовой теории чрезвычайно облегчает изучение и наглядное понимание процессов, протекающих в полупроводниках. Но никогда не следует забывать тех допущений, которые сделаны для получения столь простого результата: упрощение картины электрических полей внутри твердого тела, пренебрежение взаимодействием электронов, допущение о периодичности решетки, при котором тепловое движение вводится как слабое возмущение.

Изобразим графически связь кинетической энергии E с волновым числом k для свободного электрона в одном измерении. Согласно (64)

$$E = \frac{h^2}{2m} k^2.$$

Величину E, как существенно положительную, будем откладывать по оси ординат снизу вверх, а величину k, принимающую как положительные, так и отрицательные значения, — вправо и влево по оси абсцисс. Уравнение (64) представится на графике в виде параболы (рис. 34). Кривизна параболы у начала координат, определяемая выражением

$$\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} = \frac{h^2}{m}, \qquad (76)$$

зависит от массы движущейся частицы. В случае свободного электрона $m = 9 \cdot 10^{-28}$ г. Масса m остается постоянной при всех значениях E и k (пока $\frac{E}{c^2}$, где c — скорость света, мало по сравнению с m), причем для свободного электрона возможны любое значение k и любая положительная величина E. Такой же вид имеет график зависимости энергии от волнового числа электрона в среде с постоянным потенциалом, соответствующим теории металлов Зоммерфельда.

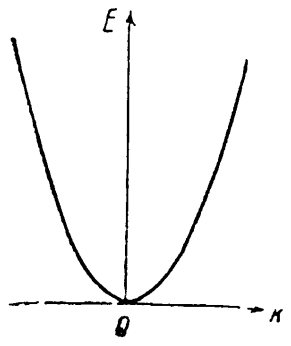


Рис. 34. Зависимость кинетической энергии E от волнового вектора K для совершенно свободных электронов.

Перейдем к графику, описывающему свойства электронов в твердом теле. Если возмущение, которое вносит периодическое электрическое поле решетки, невелико, то мы говорим о «слабой» связи электронов с решеткой; в противоположном же случае — о «сильной» связи. Предельной будет такая сильная связь, при которой волновая функция каждого электрона сосредоточена вблизи определенного атома. Мы ограничимся в дальнейшем случаем слабой связи и нелокализованных свободных электронов. Помимо того, что кривизна кривой $E = f(k)$, определяющая m^*, может иметь другое значение, чем для электрона в вакууме, мы должны вспомнить, что энергетический спектр возможных состояний электрона в кристалле состоит из отдельных полос, разделенных запретными состояниями. На границах энергетических полос, отделяющих их от запретных зон, скорости электронов должны быть равны нулю. Но так как $\bar{v} = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{\partial E}{\partial k}$, то на этих границах $\frac{\partial E}{\partial k} = 0$ и, следовательно, кривая $E = f(k)$, приближаясь к границам зон, должна переходить в горизонтальную линию. Зависимость E от k в пределах одной полосы имеет вид, изображенный на рис. 35а (s-полоса) и 35б (p-полоса).

В каждой полосе, полученной в результате расщепления одного атомного уровня, размещается $2N$ квантовых состояний электрона, где N — число атомов.

Каждое из $2N$ состояний, входящих в полосу, отличается своими значениями k и E. Наибольшее значение k в данной полосе определяется величиной периода a решетки в направлении волнового вектора k. Волновые свойства электрона

обнаруживаются в явлении интерференции, приводящей к сильному ослаблению (затуханию) волны, а затем и к полному ее отражению, по мере того как $\frac{2\pi}{\lambda} = k$ приближается к величине, отвечающей требованию Брэгга—Вульфа: $n\lambda = 2a\cos\theta$. В данном случае $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ и, следовательно, значение k, при котором происходит полное отражение, равно

$$k = \pm\frac{n\pi}{a}, \tag{77}$$

где n — любое целое число.

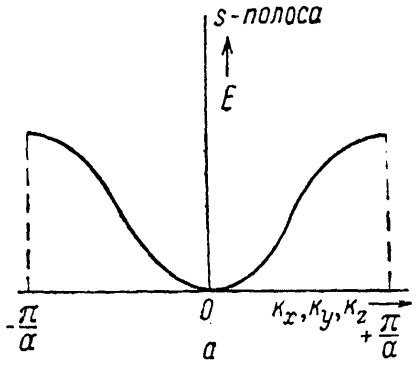


Рис. 35а. Зависимость энергии от волнового числа для s-полосы.

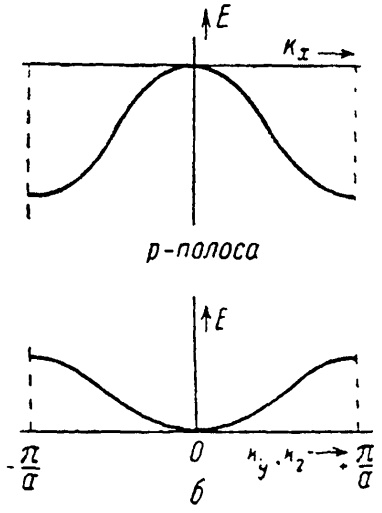


Рис. 35б. Зависимость энергии от волнового числа для p-полосы.

Каждый раз, когда k достигает одного из значений $\pm\frac{n\pi}{a}$ происходит полное отражение электронных волн. Электроны с такими значениями k не могут двигаться в кристалле; волны, описывающие движение электрона, переходят при таких значениях k в стоячие. Величины k, удовлетворяющие уравнению (77), ограничивают пределы возможных значений k. В пределах каждой зоны волновые числа электронов изменяются от $-\frac{\pi}{a}$ до $+\frac{\pi}{a}$, множитель же n не влияет на волновое число и на импульс электрона.

Если на свободный электрон действует сила постоянного направления, например, электрическое поле, то скорость, а вместе с тем и волновое число k непрерывно изменяются. Однако этот ход k имеет предел: когда k доходит до одного

из значений $\frac{n\pi}{a}$, т. е. до границы зоны, то волновое число переходит скачком снова к началу зоны, k изменяется на $\frac{2\pi}{a}$, а квазиимпульс p на $\frac{2\pi}{a}\hbar$. Происходит как бы отражение от границы зоны.

Граница зоны зависит от направления вектора k. Для различных направлений в кристалле могут существовать разные предельные значения вектора k, соответствующие отражению электронных волн в этих направлениях, и соответственные значения периода a. Чем сильнее связь валентных электронов в решетке, чем выше энергетические барьеры между атомами, тем уже разрешенные полосы энергии и тем шире разрывы между ними. Величина энергетического разрыва между зонами возможных значений энергии зависит от направления, но будет существовать и такой интервал энергий ΔE, в пределах которого ни в одном направлении движение невозможно, — это запретная зона энергий. Вне этой зоны могут существовать энергетические уровни, при которых электроны могут двигаться в некоторых направлениях, тогда как движение с той же энергией в других направлениях невозможно.

Если энергетические разрывы между зонами невелики, то разрыв энергий для одного направления может быть перекрыт разрешенными энергиями для движения в других направлениях. Тогда запретной зоны энергий не будет, хотя для каждого данного направления волнового вектора k_j существует граница зоны $\pm\frac{\pi}{a_j}$, на которой энергия претерпевает разрыв.

Перекрытие разрыва энергий для одной системы уровней разрешенными энергиями другой системы уровней может иметь место и тогда, когда обе системы происходят от различных исходных состояний атома; например, в случае меди система уровней, происходящая от расщепления термов $3d$, перекрывается системой уровней $4s$.

Все элементы второго столбца системы Менделеева только потому оказываются металлами, что для них перекрываются две системы уровней, оставляя в зоне еще большое число свободных уровней.

Для кристаллов, образованных молекулами с насыщенными валентностями, при сближении молекул вплоть до образования твердого тела энергетические зоны, получающиеся в результате расщепления электронных уровней в молекуле,

оказываются либо целиком заполненными электронами, либо совершенно свободными; энергетический зазор между уровнями, соответствующий запретной зоне, не перекрывается.

В зависимости от значения целого числа n различают: первую полосу со значениями k от 0 до $\pm\frac{\pi}{a}$; вторую полосу, где k получает значения от $\pm\frac{\pi}{a}$ до $\pm\frac{2\pi}{a}$, и т. д. Но поскольку все свойства электронов в точности повторяются при увеличении k на $\frac{2\pi}{a}$, можно ограничиться рассмотрением лишь одного периода.

В то время как значение k непрерывно возрастает или повторяется, энергия E при переходе от одной полосы к следующей претерпевает скачок ΔE, соответствующий тому, который имеет место при переходе электрона одного квантового уровня атома к следующему.

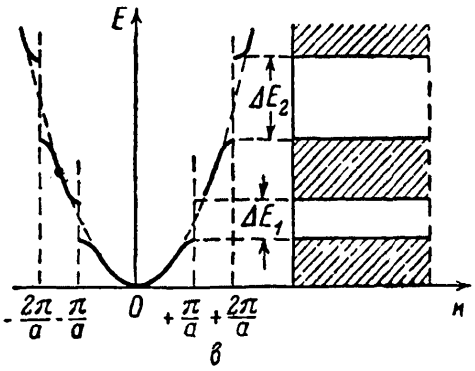


Рис. 35в. Типичный вид кривой $E(k)$ для не совсем свободных электронов. Пунктирная кривая (парабола) соответствует кривой $E(k)$ для совершенно свободных электронов.

Эти общие соображения позволяют графически изобразить зависимость E от k для данного направления вектора k, в котором период решетки равен a (рис. 35в). На рис. 35в, как и на рис. 34, энергия нанесена по оси ординат, а волновое число k — по оси абсцисс. Полосы уровней, возникающие в результате расщепления атомных уровней, заштрихованы. Запретные зоны между разрешенными полосами оставлены белыми.

До сих пор мы ограничивались рассмотрением движения электронов с определенным направлением вектора k, соответствующим периоду a решетки. Мы видели, что каждая полоса заключает состояния с волновым вектором k от $\pm\frac{n\pi}{a}$ до $\pm\frac{(n-1)\pi}{a}$ и что при переходе от одной полосы к следующей энергия возрастает скачком на величину ΔE_n.

В анизотропном кристалле период a, а вместе с ним и граничные значения k и E зависят от направления.

Зоны Бриллюэна

Для трех измерений нельзя построить графика, аналогичного приведенному на рис. 35в, но можно принять проекции вектора k за декартовы координаты и в этих координатах изобразить поверхности одинаковой энергии. Для малых значении k, далеких от $\frac{\pi}{a}$, влияние анизотропии кристаллической решетки сказывается в том, что поверхности равной энергии являются поверхностями эллипсоида. Однако, когда проекции волнового вектора в одних направлениях уже близки к значению $\frac{\pi}{a}$, а в других еще далеки от него, эквипотенциальные поверхности искажаются.

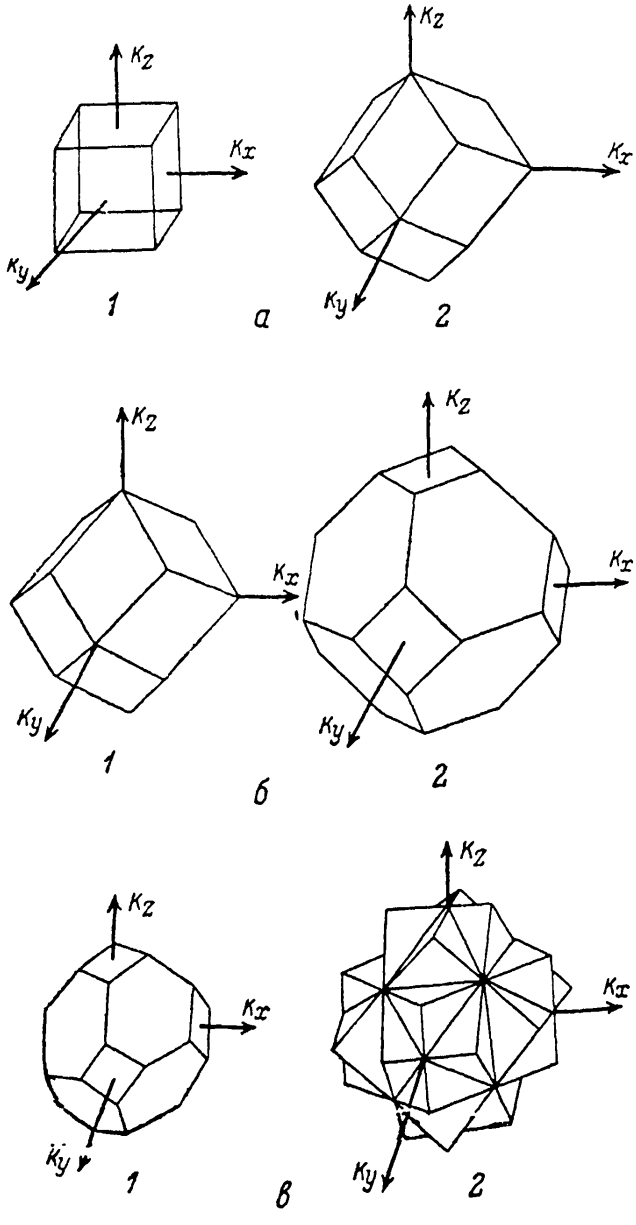


Рис. 36. Форма первой (*1*) и второй (*2*) зон Бриллюэна.

а — простая кубическая решетка; *б* — объемноцентрированная кубическая решетка; *в* — гранецентрированная кубическая решетка.

Поэтому для описания свойств электронов нужно прежде всего определить границы каждой полосы уровней в трехмерном пространстве k_x, k_y, k_z волновых чисел электронов в решетке. Четвертым квантовым числом будет спин электрона. Эти границы образуют многогранники, называемые зонами Бриллюэна.

Для простейшей кристаллической решетки, в которой атомы расположены в узлах кубов, граница первой зоны определяется требованием $k_x = k_y = k_z = \frac{\pi}{a}$, и, следовательно, первая зона Бриллюэна окажется кубом со стороной $\frac{2\pi}{a_0}$, где a_0 — ребро элементарного куба. Вторая зона ограничена

ромбическим додекаэдром (охватывающим куб) с расстоянием между противоположными гранями $\frac{2\sqrt{2}\pi}{a_0}$ (рис. 36, *а*).

Все состояния, соответствующие первой зоне, отвечают значениям k_x, k_y, k_z, лежащим внутри куба, плоскости которого отстоят от начала координат на величину $\frac{\pi}{a_0}$. Состояния второй зоны заполняют объем между этим кубом и додекаэдром (объемы всех зон в системе k_x, k_y, k_z для кристаллов кубической симметрии равны). При переходе через границу куба энергия изменяется скачком на величину ΔE, которая в свою очередь зависит от направления вектора $\vec{k}$.

Рис. 36, *б* иллюстрирует форму первой и второй зоны Бриллюэна для объемноцентрированной кубической решетки, а рис. 36, *в* — для гранецентрированной решетки.

Дырки и электроны

На рис. 37 представлены кривые равной энергии в двух измерениях в плоскости k_x, k_y как внутри квадрата, ограничивающего разрез первой зоны, так и за его пределами — при переходе во вторую зону. Рис. 35 показывает всю условность понятия «эффективная масса». Мы видим, что только у нижнего края каждой зоны ход функции $E=f(k)$ напоминает параболу, которая соответствует движению свободного электрона с постоянной массой. При дальнейшем возрастании E и k достигается точка перегиба, в которой $\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} = 0$. Дальше кривизна кривой $E=f(k)$ изменяет знак и величина $\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$ становится отрицательной. Наконец, у верхнего края зоны снова имеется подобие параболы, но только перевернутой, с кривизной противоположного знака.

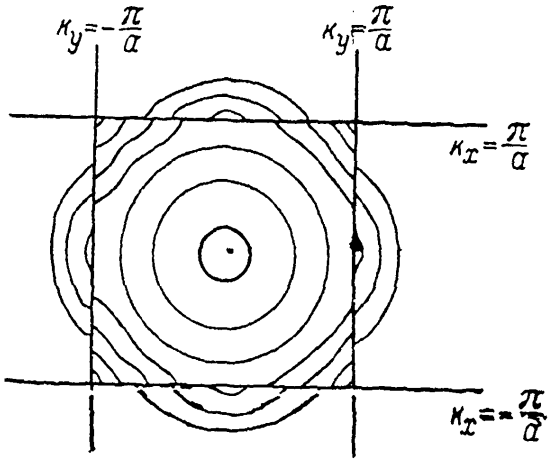


Рис. 37. Кривые равной энергии в плоскости $k_x k_y$. Разрывы непрерывности имеют место лишь на линиях, соответствующих границам зон (одномерных решеток).

Таким образом, на протяжении каждой полосы определяемая формулой (74) эффективная масса, начиная с некоторого

положительного значения ($+m^*$) внизу зоны, растет до бесконечности, меняет знак и приближается к другому конечному значению ($-m^*$) у верхнего края полосы. Здесь всякое сходство с законами движения электронов в вакууме, которые не могут иметь отрицательных значений массы, прекращается. Физический смысл этого расхождения заключается в том, что возможность заменять влияние периодической решетки кристалла подбором соответственного значения эффективной массы имеет ограниченную область применения.

Вспомним, что применение законов движения свободного электрона к электрону в периодическом поле кристалла вытекает из возможности представлять энергию E через волновой вектор k, так же как при движении в вакууме, формулой

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \tag{64a}$$

Неудивительно, что в тех случаях, когда связь энергии E движущегося в кристалле электрона с его волновым вектором k отличается от квадратичного закона (64а), эффективную массу m^* нельзя представить формулами (66) и (75), если сохранить за нею понятие массы.

Для состояний вблизи верхней границы заполнения зоны, где условие $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$ удовлетворено, можно говорить о некоторой эффективной массе m^*, определяемой формулой

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial k^2},$$

но эта масса имеет отрицательное значение.

Каково же поведение электронов, находящихся в состояниях, для которых эффективная масса отрицательна? Электрическая сила, действующая в направлении их скорости, не ускоряет, а замедляет движение. С увеличением энергии E скорость, определяемая величиной $\frac{1}{\hbar} \cdot \frac{\partial E}{\partial k}$, уменьшается.

Рассмотрим, когда подобные состояния встречаются в полупроводниках.

Если число электронов гораздо меньше числа квантовых состояний в полосе, то они занимают преимущественно наинизшие по энергии состояния у дна полосы, где эффективная масса m^* положительна. Если полоса состояний пол-

ностью заполнена электронами, то все эти электроны сохраняют занимаемые ими состояния, каким бы внешним воздействиям они не подвергались. Но в тех случаях, когда только небольшая часть основных уровней свободна — потому ли, что часть электронов перешла в другую свободную полосу, или потому, что число валентных электронов несколько меньше числа квантовых состояний в полосе, — свободными остаются уровни только самой высокой энергии. При этих условиях мы на практике встречаемся со свободными состояниями, близкими к верхней границе зоны.

Свойства совокупности электронов в такой не вполне заполненной полосе можно характеризовать поведением оставшихся свободными квантовых состояний.

Так как каждый электрон стремится перейти в свободное состояние с меньшей энергией, то в свободные состояния — мы будем их называть «дырками» — будут переходить электроны с уровней больших энергий, на месте которых окажутся дырки. Этот процесс можно рассматривать как переход дырки с низшего электронного уровня на более высокий. Если, далее, происшедшее уменьшение энергии совокупности электронов приписать изменению энергии самой дырки, то придется сказать, что энергия дырки на более глубоких электронных уровнях была больше, чем после ее перехода на более высокие уровни. Энергию дырок придется тогда считать возрастающей сверху вниз, от верхнего края полосы вглубь ее.

Под действием электрического поля свободный электрон получает ускорение, выражаемое формулой (73). Для электронов, занимающих уровни вблизи верхнего края полосы, $\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} < 0$ и, следовательно, $\frac{\partial \bar{v}}{\partial t} < 0$, когда $f > 0$.

Выходит, что сила замедляет движение такого электрона по направлению своего действия. К такому явлению трудно применить понятия классической механики. Но если то же физическое явление — переход электрона в электрическом поле в свободное состояние, соответствующее движению с меньшей скоростью вдоль электрической силы, и освобождение состояния, соответствующего движению с большей скоростью, — рассматривать как воздействие электрического поля на дырку и приписать ей положительный заряд, то окажется, что электрическое поле направляет движение дырки вдоль поля и увеличивает ее энергию, как и должно быть для положительного заряда. Ничего необычного в таком заключении нет.

Свободные состояния в полосе заполняются электронами, которые в свою очередь освобождают свои места. Если следить за перемещением свободных состояний или дырок внутри почти заполненной полосы, то легко убедиться, что они ведут себя во всех отношениях как положительные заряды, обладающие положительной эффективной массой

$$m^* = \hbar^2 \left| \frac{1}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}} \right| . \tag{78}$$

Мы описывали движение электрона в твердом теле с помощью понятия «эффективная масса», которая аналогична, но не совпадает с массой свободного электрона. По тем же соображениям сложные свойства совокупности электронов в полосе, где остается незанятой лишь небольшая часть уровней, могут быть сведены к привычным представлениям с помощью понятия «дырки», которая аналогична по своим свойствам положительному заряду. И в том и в другом случае своеобразные закономерности реальных электронов подменяются их простыми аналогами. В обоих случаях мы создаем наглядную модель и получаем возможность переносить законы движения свободных зарядов на электроны полупроводника. Не следует только забывать, что представления об отрицательных электронах и положительных дырках, подчиняющихся обычным законам электродинамики, хотя и с различной эффективной массой, являются хорошим приближением к действительности только в ограниченной области возможных квантовых состояний — вблизи нижней границы свободной полосы или у верхнего края почти заполненной. На рис. 35 это соответствует небольшому участку кривой $E(k)$ вблизи границы запретной зоны, который мы можем представить параболой. При тех значениях E и k, при которых кривая $E(k)$ мало отличается от параболы, можно считать расстояние от края полосы, которое измеряет энергию, квадратичной функцией k:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2,$$

а

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$$

— величиной постоянной, аналогичной обратной величине массы.

Но какой смысл имеет «эффективная масса» в той части полосы, где кривая $E(k)$ имеет точку перегиба, где $\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}=0$, и $m^*=\pm\infty$?

Если бы можно было пользоваться понятием «дырки» на всем протяжении зоны, пришлось бы сказать, что эффективная масса электронов в нижней части свободной зоны и дырок в верхней части зоны, почти заполненной электронами, растет от границы и стремится к бесконечности с приближением к точке перегиба. Казалось бы, никакая конечная сила не может перевести электрон или дырку через эту границу. Но это не так. Электроны могут переходить с любого уровня зоны. Следовательно, понятие «эффективная масса», как отношение силы к ускорению, имеет смысл только вблизи нижнего края зоны для электронов и вблизи верхнего края для дырок. Только здесь кинетическая энергия может быть представлена как квадратичная функция импульса. При другом виде функции $E(k)$ величина $\hbar^2\frac{1}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}}$ перестает быть аналогом массы.

Условность понятий «эффективная масса» и «положительный заряд дырки» иллюстрируется результатами измерений гиромагнитного эффекта — магнитного поля, возникающего при быстром движении металлического стержня вокруг своей оси, или импульса тока, возникающего при внезапной остановке вращающейся катушки, по которой идет ток. Величина и направление индукционного поля позволяют вычислить отношение заряда к массе и знак тех зарядов, которые участвуют в токе и проявляют инерционные свойства при торможении. Точные измерения Бернетта показали, что: 1) знак зарядов всегда отрицателен даже в тех металлах, которые по направлению эффекта Холла и по знаку термоэлектродвижущей силы приходится считать дырочными; 2) масса зарядов мало отличается в различных металлах и весьма близка к массе свободного электрона, хотя эффективные массы носителей тока, определенные по значениям термоэлектродвижущей силы, по магнитным, тепловым, оптическим и электрическим свойствам тех же металлов, могут резко отличаться от массы свободного электрона.

Эти опыты доказывают, что эффективная масса не выражает инертных свойств, не отделимых от понятия «масса».

Точно так же эффективная масса не обладает и другим основным признаком массы — тяготением. При переходе элек-

трона из заполненной зоны в свободную образуются свободный электрон с массой $m^*_{эл}$ и дырка с массой $m^*_д$; вес тела при этом не увеличивается на величину $m^*_д$, а остается прежним.

Оттого, что часть электронов и в особенности все внутренние электроны объединены в крайне узкие зоны с большими значениями эффективных масс, вес тела также не изменится. А между тем сумма эффективных масс всех атомных электронов могла бы составить значительную и хорошо измеримую часть массы тела.

Таким образом, аналогия между величиной $m^* = \hbar^2 \frac{1}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}}$ и обычной массой ограничивается только сходством в законах движения электронов и дырок под влиянием внешнего электрического или магнитного поля для тех из них, которые находятся у границ энергетических зон.

Может возникнуть вопрос: следует ли вводить понятия «эффективная масса» и «дырка», если так узка область их применения и так условны самые понятия. Оправданием для их широкого распространения в учении о полупроводниках служит тот опытный факт, что во всех изученных до настоящего времени случаях мы имели дело только с участками энергетического спектра, непосредственно примыкающими к границам зон. Для всех практически важных явлений в полупроводниках понятия «эффективная масса» и «положительная дырка» являются хорошими приближениями к действительности. Если бы, наоборот, отказаться от этих приближений и рассматривать в каждом конкретном случае поведение всей массы электронов в переменном атомном поле твердого тела, то пришлось бы встретиться с непреодоленными до настоящего времени затруднениями, так как общая задача динамики большого числа взаимодействующих тел еще не решена квантовой механикой. Поэтому мы будем рассматривать электроны у нижнего края зоны и немногие свободные уровни вблизи верхнего края как отрицательные и положительные заряды, обладающие эффективной массой m^*, определяемой выражением

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}.$$

В средней же части зоны определяемая этой формулой величина m^* не может рассматриваться как аналог массы в классической механике.

Дырка и свободный электрон отличаются не только знаком своего заряда. Не следует забывать, что они находятся в разных зонах — дырка в полосе нормальных уровней, свободный электрон — в полосе возбуждения. Ширина этих полос различна, а чем у́же полоса, тем бо́льше величина эффективной массы; поэтому различны условия движения зарядов, и давление и температура влияют различно на дырки и электроны.

Может случиться, что близкие друг к другу уровни атома, расщепляясь, перекрываются в энергетической диаграмме твердого тела. Так, например, внутри полосы нормальных уровней теллура имеется, повидимому, вторая узкая полоса. И в той и в другой могут возникнуть дырки, но они будут обладать различной массой. Аналогичная примесь дырок иной, бо́льшей массы наблюдается и в других случаях.

Та или другая величина эффективной массы определяется взаимодействием заряда с электрическим полем кристаллической решетки; это поле обладает симметрией решетки, но может быть весьма сложным. Поэтому эффективная масса, в отличие от инертной и весомой массы тела, не является скалярной величиной: ее можно выразить как тензор, зависящий от кристаллографического направления. Эффективная масса имеет одно значение для ускорения вдоль направления движения (продольная масса) и другое значение для сил, действующих нормально к движению электрона или дырки (поперечная масса).

Подвижность носителей тока

Если внутри полупроводника существует одновременно электрическое и магнитное поля, то движение электронов и дырок происходит так же, как происходило бы движение свободных отрицательных и положительных зарядов, численно равных заряду электрона и обладающих определенными, хотя и различными эффективными массами.

Поэтому постоянная эффекта Холла будет иметь отрицательный знак, если мы имеем дело с электронами, находящимися у нижнего края свободной полосы. Если же электрический ток определяется потоком свободных дырок, образовавшихся у верхней границы почти заполненной полосы, то эффект Холла будет иметь положительный знак, соответствующий положительным зарядам. К такому же результату приведет и измерение знака термоэлектродвижущей силы.

Поскольку законы движения электронов и дырок при введении эффективной массы сходны с законами, установленными для свободных зарядов, их движение в электрическом и магнитном полях описывается теми же уравнениями.

При пользовании уравнениями движения свободных зарядов для электронов твердого полупроводника следует ввести, однако, важное ограничение.

Только в неосуществимом на практике случае безграничного полупроводника с идеально правильной кристаллической решеткой при абсолютном нуле температуры можно было бы говорить о свободном движении электронов в теле. В реальных случаях границы кристаллических зерен, из которых состоят обычно полупроводники, каждое включение посторонних или избыточных атомов или ионов, а также флуктуации плотности и электрического поля, возникающие в результате теплового движения элементов кристаллической решетки, — все это создает препятствия, изменяющие движение заряда. Уравнения механики, описывающие изменения средней скорости v под влиянием внешней силы f, можно относить только к небольшим участкам пути l, называемым длиной свободного пробега электрона, или к соответственным коротким промежуткам времени τ, определяющим время релаксации.

Уравнение квантовой теории (73) показывает, как изменяется за время τ под влиянием поля скорость движения электрона. Эти изменения невелики. Средняя кинетическая энергия электронов E при небольшой их концентрации, обычно не достигающей в полупроводниках границ вырождения, равна $^3/_2\, kT$, что составляет при комнатных температурах около 0.03 эл.-в. Между тем наибольшая энергия, накопленная даже в электрическом поле 10^4 в/см на длине свободного пробега l 10^{-7} см, составит всего 10^{-3} эл.-в, что в 30 раз меньше средней тепловой энергии. Увеличение тепловой скорости становится заметным лишь в полях порядка 10^5 в/см и выше или при $l \gg 10^{-7}$ см.

Таким образом, несмотря на присутствие в полупроводнике электрического поля, электроны движутся в основном хаотически, почти с такими же скоростями, как и при отсутствии поля. Но, как уже указывалось, вся масса хаотически движущихся электронов «сдувается» электрическим полем со сравнительно небольшой средней скоростью, пропорциональной напряжению поля.

Отношение этой добавочной общей скорости всей совокупности свободных электронов или дырок к напряжению поля называется подвижностью.

Поскольку опыт показывает, что вплоть до полей 10^4 в/см в большинстве полупроводников справедлив закон Ома, можно утверждать, что в этих пределах подвижность не зависит от поля. Наши опыты показали, что и за пределами применимости закона Ома подвижность добавочно введенных зарядов (например, фотоэлектронов), а следовательно, и ничем от них не отличающихся свободных зарядов, вызванных тепловым движением, сохраняет часто то же значение. Отклонение же от закона Ома вызвано в этих условиях увеличением числа свободных электронов.

В атомных решетках подвижность в сильных полях должна убывать как $\frac{1}{\sqrt{\mathcal{E}}}$, где $\mathcal{E}$ — напряженность поля. В ионных кристаллах вплоть до полей в несколько тысяч в/см подвижность от поля не зависит. В более сильных полях, которые заметно изменяют средние тепловые скорости электронов, и здесь можно ожидать зависимости подвижности от напряженности поля $\mathcal{E}$: подвижность растет при этом с увеличением скорости, а следовательно, и с ростом поля.

Методы определения подвижности и эффективной массы

Для определения подвижности u существуют различные методы.

Если мы имеем дело с полупроводником, в котором ток переносится либо только электронами, либо одними дырками, то их концентрацию n можно определить, измерив постоянную Холла. Для атомных или молекулярных решеток, где длина свободного пути электрона l не зависит от его энергии,

$$R = \frac{3\pi}{8} \cdot \frac{1}{nec}. \tag{79}$$

При концентрации электронов, значительно превышающей границу вырождения,

$$R = \frac{1}{nec}, \tag{13}$$

Условия, определяющие рассеяние электронов в полупроводнике влияют и на величину R, но всегда постоянную R можно выразить как

$$R = A\frac{1}{nec},$$

где A для каждого данного механизма рассеяния имеет определенное значение.

Измерив затем удельную электропроводность σ, которую можно выразить как $\sigma = nei$, вычисляем u из выражения

$$R\sigma = \frac{3\pi}{8c}u \qquad (80)$$

а в общем случае

$$R\sigma = Au.$$

Другой метод измерения скорости смещения электронов проводимости сводится к созданию в течение короткого времени в определенном участке полупроводника дополнительных зарядов с помощью фотоэффекта или сильным полем. Область повышенной концентрации зарядов смещается затем продольным электрическим полем $\mathcal{E}$ с некоторой скоростью v; отношение $\frac{v}{\mathcal{E}}$ определяет подвижность. Такой метод измерения подвижности принято называть «дрейфовым».

Оба метода дают близко сходящиеся результаты. Величина подвижности в разных полупроводниках оказывается весьма различной. Она изменяется от десятых долей $см^2/в \cdot сек$ до тысяч и десятков тысяч $см^2/в \cdot сек$.

Значение подвижности связано с величиной эффективной массы зарядов. Чем больше m^*, тем меньше u. Для атомных решеток $u \approx \frac{1}{m^{*\frac{5}{2}}}$ и $u \approx \frac{1}{m^{*\frac{3}{2}}}$ — для ионных.

Подвижность обычно уменьшается с ростом температуры. Уменьшается она и введением примесей, хотя известны случаи, когда примеси, упорядочивающие, видимо, кристаллическую решетку, увеличивают подвижность. В анизотропных кристаллах подвижность зависит от кристаллографического направления. Подвижности электронов и дырок в одном и том же полупроводнике различны, подобно тому как могут быть различными и их эффективные массы. Так, например, в Ge отношение подвижности электронов $u_{эл}$ к подвижности дырок $u_д$ составляет 1.5—2, а в интерметаллическом соединении InSb оно достигает 80.

Соответственно с широким интервалом значений подвижности носителей тока, охватывающим пять и более порядков, и эффективная масса получает далеко расходящиеся значения. За единицу эффективной массы удобнее всего принять массу m_0 свободного электрона в вакууме: $m_0 = 9.1 \cdot 10^{-28}$ г. Измеренное в этих единицах значение m^* или отношение $\frac{m^*}{m_0}$ в одних полупроводниках (TiO_2, WO_3) выражается несколькими единицами или даже десятками, в других (Ge, InSb, HgSe) — только малыми долями единицы.

Методы измерения эффективной массы не столь просты, как методы измерения подвижности. Можно, например, вычислить m^*, исходя из сопоставления термоэлектродвижущих сил с концентрацией электронов. Результаты измерений часто разноречивы; факторы, определяющие то или иное значение m^* в данном кристалле, еще недостаточно выяснены. Наиболее полную характеристику эффективной массы дают измерения сопротивления, а также высокочастотных токов в магнитном поле, о чем речь будет итти в следующей главе.

Дополнения к теории электронов в металлах

Приведенные выше соображения заставляют пересмотреть вопрос о статистическом распределении электронов в металле. При изложении квантовой статистики электронов в металле наличие зон Бриллюэна и дискретный характер энергетического спектра нами не учитывались. Хорошее согласие с опытом, которое дала упрощенная теория, объясняется тем, что в металлах мы имели дело с незаполненной зоной, с такими значениями энергии E, которые лежали еще далеко от границы первой зоны. Поэтому можно было без большой ошибки считать поверхности равных энергий шаровыми, приняв $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ и не учитывая наличия зон.

Помимо допущения о сферичности поверхностей равных энергий в координатах k_x, k_y, k_z, мы ввели ряд других недостаточно обоснованных гипотез.

1. Во всех интересующих нас явлениях (электропроводность, теплопроводность, эффект Холла и др.) в основном участвуют далекие от границ зоны электроны, находящиеся вблизи границы Ферми на расстоянии порядка kT от нее. Входящая в формулы масса электронов на соответствующем энергетическом уровне может оказаться отличной от массы m_0 свободного электрона; поэтому массу m следует заменить

эффективной массой m^*. Как оказывается, далеко не для всех металлов m^* близко к m_0.

2. Есть ряд металлов (например, W, Mo, Zn), в которых ток переносится дырками, и где, как мы считали до сих пор, полоса уровней почти заполнена электронами.

3. В металлах щелочно-земельной группы имеется перекрытие различных зон. Для таких металлов допущение о шаровой форме поверхностей равных энергий вблизи границы Ферми весьма сомнительно.

4. Существуют металлы (Pb, Sn, Pt), в которых, если судить по данным измерения эффекта Холла, ток переносится как электронами, так и дырками. Энергетические уровни и тех и других не очень далеко отстоят от границ зон. К таким металлам также не применима развитая нами ранее теория.

За исключением случая висмута, не существует полной теории металлов, учитывающей конкретную форму энергетических поверхностей (т. е. зависимость E от k_x, k_y, k_z). Имеются лишь общие представления, позволяющие качественно объяснить наблюдаемые в этих металлах явления; эти представления совпадают с выводами теории полупроводников. Хотя самое учение о полупроводниках было первоначально построено на основе теории металлов, но оно не могло ограничиться допущениями о применимости законов движения свободных электронов к электронам твердого тела и статистикой Ферми. Этих данных оказалось достаточно для описания металла.

В полупроводниках мы имеем дело с электронами и дырками, близкими к запретной зоне, и с переходами электронов между далекими энергетическими уровнями. Поэтому подробное изучение всей системы квантовых уровней совершенно необходимо для понимания свойств полупроводника. Многообразие явлений, наблюдаемых в полупроводниках, и разнообразные формы их технического использования потребовали гораздо более детальной разработки теории. Поэтому именно теория полупроводников вскрыла ряд новых сторон в учении об электронах в твердом или жидком теле.

Влияние теории полупроводников в настоящее время сказывается на теории металлов и в особенности на теории металлических сплавов, многие из которых при ближайшем изучении оказались полупроводниками.

Распределение электронов полупроводника по квантовым состояниям

Задача о статистическом распределении электронов по квантовым состояниям, характеризуемым волновыми числами

k_x, k_y, k_z, сводится, во-первых, к установлению распределения уровней внутри зоны, т. е. к определению плотности $n(E)$ уровней как функции от k или E и, во-вторых, к определению вероятности w того, что данный уровень занят.

В состоянии равновесия на уровнях, лежащих в пределах между E и $E+dE$, будет находиться $wn(E)\,dE$ электронов

Первая часть задачи в общем виде весьма сложна. Для случая, когда зоны не перекрываются, и для уровней, лежащих у нижнего края зоны, можно применить упрощенную теорию металлов; здесь плотность уровней как функция энергии $n(E)$ может быть выражена, как и в формуле (23)

$$n(E)\,dE=4\pi\left(\frac{2m^*}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}E^{\frac{1}{2}}dE. \quad (81)$$

Что же касается вероятности w, то для электронов и дырок она определяется статистикой Ферми [формула (30а)]:

$$w_{эл}(E)=\frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}}+1}. \quad (82)$$

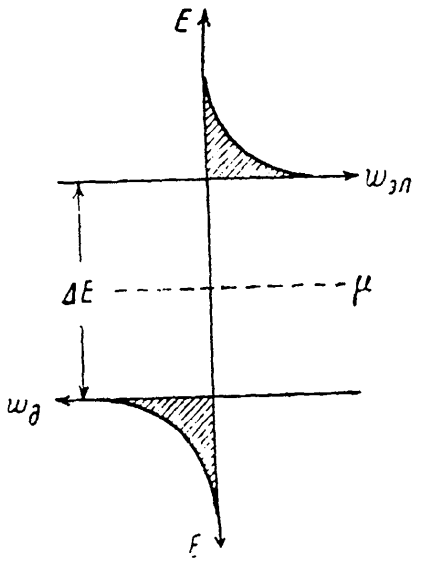


Рис. 38. Вероятность нахождения электронов на уровнях, лежащих выше химического потенциала μ на $(E-\mu)$, и вероятность нахождения дырок на уровне $(\mu-E)$ ниже μ.

Величина $[1-w_{эл}(E)]$ определяет вероятность того, что уровень с энергией E свободен, т. е. вероятность присутствия дырки на уровне E. Легко убедиться, что $w_д(E)$ может быть выражено формулой, аналогичной формуле для $w_{эл}(E)$:

$$w_д(E)=1-w_{эл}(E)=1-\frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}}+1}=\frac{1}{e^{\frac{\mu-E}{kT}}+1}. \quad (82а)$$

Отсюда следует, что вероятность нахождения электронов на уровнях, лежащих выше μ на $(E-\mu)$, равна вероятности нахождения дырок на уровне $(\mu-E)$ ниже μ (рис. 38). Энергия дырок растет вниз от границы заполненной зоны. Отсчитывая энергию дырок вниз от μ, а энергию электронов вверх от μ, мы увидим, что значения $w_{эл}$ и $w_д$ равны при одинаковых расстояниях от уровня химического потенциала μ.

Если $(E-\mu)$ по абсолютной величине велико по сравнению с kT, то выражениям (82) и (82а) можно придать более простой вид, отбросив в знаменателе единицу как величину, малую по сравнению с $e^{\frac{E-\mu}{kT}}$. Тогда

$$w_{эл}(E) \approx e^{-\frac{E-\mu}{kT}}, \tag{82б}$$

$$w_{д}(E) \approx e^{-\frac{\mu-E}{kT}}. \tag{82в}$$

Можно показать, что величина μ выражает термодинамический потенциал в расчете на один электрон. Эта величина называется химическим потенциалом.

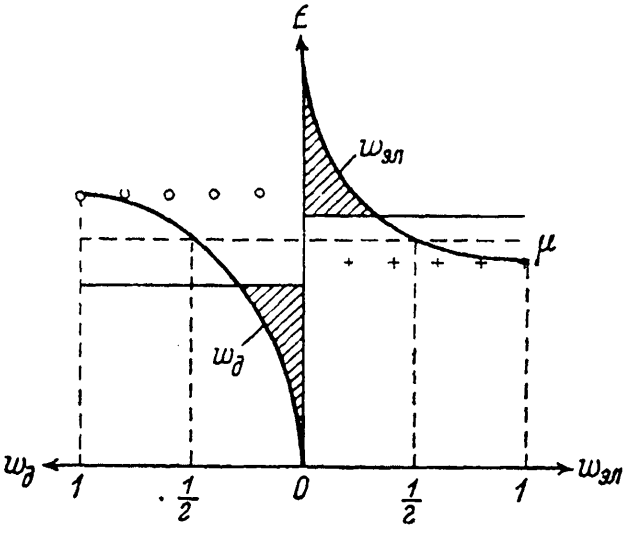


Рис. 39. Зависимость $w_{эл}$ от $(E-\mu)$ и $w_д$ от $(\mu-E)$.

Для того чтобы два проводника находились в статистическом равновесии, необходимо равенство химических потенциалов μ. В металлах μ совпадает с границей Ферми.

Таким образом, можно утверждать, что если отсчитывать энергию электронов вверх от μ, а энергию дырок вниз, то, как видно из (82) и (82а), получится совершенно симметричная картина их распределения по уровням энергии. Степень заполнения уровней, далеких от μ по сравнению с kT, будет при этом выражаться уравнениями (82б) и (82в).

Вероятность заполнения самого уровня $E=\mu$, согласно (82), будет равна $\frac{1}{2}$.

Рис. 39 иллюстрирует зависимость $w_{эл}$ от $(E-\mu)$ и $w_д$ от $(\mu-E)$.

Концентрация свободных электронов и дырок

Мы уже рассматривали полупроводник, в котором часть электронов переведена тепловым движением из заполненной зоны в свободную с затратой энергии ΔE_0. Число дырок в первой и число электронов во второй должно быть одинаковым. Обозначим энергию на нижней границе свободной зоны через E_2, а энергию у верхнего края заполненной зоны через E_1. Число уровней с энергиями между E и $E+dE$ выразится, как и для металлов, уравнением (81):

$$N(E)\,dE = 4\pi\left(\frac{2m^*}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}(E-E_2)^{\frac{1}{2}}\,dE\,.$$

Здесь $(E-E_2)$ — превышение энергии электрона над его энергией E_2 у границы зоны, где кинетическая энергия равна нулю. Так как мы имеем дело с электронами вблизи границы зоны, то для них справедливы предположения, сделанные при выводе уравнения (23) для металлов.

Уровни с энергией E заполнены лишь частично; коэффициент их заполнения дается вероятностью w. Следовательно, при отсутствии вырождения распределение электронов по уровням можно выразить так:

$$n(E)dE = w(E)N(E)dE = 4\pi\left(\frac{2m^*}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}(E-E_2)^{\frac{1}{2}}\,e^{-\frac{E-\mu}{kT}}dE. \quad (83)$$

Вычислим общее число электронов, находящихся при температуре T в свободной зоне, или, другими словами, концентрацию n электронов проводимости. Для этого нужно проинтегрировать выражение (83) по всем значениям энергии в свободной зоне, вычислив интеграл

$$n = \int_{E_2}^{\infty} w(E)\,N(E)dE = 4\pi\left(\frac{2m^*}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\int_{E_2}^{\infty}(E-E_2)^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{E-\mu}{kT}}\,dE.$$

Обозначим $(E-E_2)$ через ε; значение $E=E_2$ соответствует $\varepsilon=0$; $dE=d\varepsilon$. Тогда

$$e^{-\frac{E-\mu}{kT}} = e^{-\frac{E_2-\mu}{kT}}e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

$$n = 4\pi\left(\frac{2m^*}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{E_2-\mu}{kT}}\int_0^{\infty}\varepsilon^{\frac{1}{2}}e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}d\varepsilon.$$

Последний интеграл имеет значение $\int_0^\infty \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon = \frac{\sqrt{\pi}}{2}(kT)^{\frac{3}{2}}$,

и, следовательно,

$$n = 2\frac{(2\pi m^* kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot e^{-\frac{E_2-\mu}{kT}} \tag{84}$$

или после постановки численных значений постоянных

$$n = 4.82 \cdot 10^{15} \left(\frac{m^*}{m_0} T\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_2-\mu}{kT}}.$$

Такое же выражение получается для числа дырок в заполненной зоне, с той только разницей, что значения разности $E-\mu$ имеют противоположный знак, что вместо границы свободной зоны E_2 входит граница E_1 заполненной зоны, а эффективная масса m^* дырок может отличаться по своему численному значению от значения $m^*_{эл}$, которое присуще в том же полупроводнике электронам.

Уровень химического потенциала

Так как общее число электронов, перешедших в свободную зону, должно совпадать с числом оставленных в заполненной зоне свободных уровней или дырок, то

$$2\frac{(2\pi m^*_{эл} kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{-\frac{E_2-\mu}{kT}} = 2\frac{(2\pi m^*_{д} kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{\frac{E_1-\mu}{kT}} \tag{84а}$$

или

$$(m^*_{эл})^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_2-\mu}{kT}} = (m^*_{д})^{\frac{3}{2}} e^{\frac{E_1-\mu}{kT}}$$

Если $m^*_{эл} = m^*_{д} = m^*$, то $(-E_2+\mu) = (E_1-\mu)$ и

$$\mu = \frac{E_1+E_2}{2}. \tag{85}$$

Уровень химического потенциала μ в этом случае лежит по середине запретной зоны, а

$$E_2-\mu = \mu - E_1 = \frac{\Delta E_0}{2}, \tag{85а}$$

где ΔE_0 — ширина запретной зоны.

Общее число n электронов в свободной зоне, так же, как и число дырок в заполненной зоне, в этом случае равно

$$n = \frac{2\,(2\pi m^* kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}}. \qquad (86)$$

Если бы вместо заполненной электронами полосы уровней мы имели некоторое число $N_{эфф}$ электронов, энергия которых совпадает с верхней границей зоны E_1, то каждый из них потребовал бы одинаковой энергии ΔE_0 для перевода на границу свободной зоны. В этом случае, как это имело место для электролитов,

$$n = N_{эфф}\, e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}}. \qquad (86а)$$

Можно поэтому рассматривать $N_{эфф} = \frac{2\,(2\pi m^* kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}$, как эффективную концентрацию электронов с одинаковой энергией E_1.

Формула (86) выражает концентрацию электронов и дырок, принимающих участие в прохождении тока в полупроводниках. Прологарифмировав ее, получим

$$\lg n = \lg \frac{2(2\pi m^* kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} - \frac{\Delta E_0}{2kT} = \lg N_{эфф} - \frac{\Delta E_0}{2K} \cdot \frac{1}{T}. \qquad (87)$$

Нанося $\frac{1}{T}$ по оси абсцисс, а $\lg n$ по оси ординат, можно определить $\frac{\Delta E_0}{2k}$ как тангенс угла, образуемого с осью абсцисс прямой, выраженной уравнением (86). Для того чтобы получить ΔE_0 в электрон-вольтах, k следует выразить в тех же единицах:

$$k = 1.38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град.} = 0.86 \cdot 10^{-4} \text{ эл.-в/град.}$$

Напомним, что применение формулы (86), определяющей n в зависимости от ширины запретной зоны ΔE_0, вместо уравнения (84), содержащего уровень химического потенциала μ, возможно только тогда, когда μ лежит по середине запретной зоны. Это требование для беспримесных полупроводников достаточно хорошо оправдывается при низких температурах, но с повышением температуры μ, хотя и медленно, все же растет, а уравнение (86) становится все менее при-

годным, роль же различия эффективных масс — все более существенной.

Если эффективные массы дырки и электрона различны, то уравнение (84а) дает

$$\left(\frac{m^*_{эл}}{m^*_{д}}\right)^{\frac{3}{2}} = e^{\frac{E_1+E_2-2\mu}{kT}},$$

$$E_1 + E_2 - 2\mu = kT \lg\left[\left(\frac{m^*_{эл}}{m^*_{д}}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

и

$$\mu = \frac{E_1 + E_2}{2} - \frac{kT}{2} \lg\left(\frac{m^*_{эл}}{m^*_{д}}\right)^{\frac{3}{2}}. \qquad (88)$$

Зависимость химического потенциала μ от температуры приводит и к соответственной зависимости $(E_2 - \mu)$ и $(\mu - E_1)$. Обозначив через μ_0 значение химического потенциала при абсолютном нуле, имеем

$$E_2 - \mu = E_2 - \mu_0 + \frac{kT}{2} \lg\left(\frac{m^*_{эл}}{m^*_{д}}\right)^{\frac{3}{2}}. \qquad (88а)$$

Логарифмируя уравнение (84) с учетом (88), получим

$$\lg n = \lg \frac{2\,(2\pi m^* kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} - \frac{E_2 - \mu_0}{kT} - \frac{3}{4} \lg \frac{m^*_{эл}}{m^*_{д}}. \qquad (88б)$$

Если наносить, как обычно, $\lg n$ по оси ординат, а $\frac{1}{T}$ по оси абсцисс (рис. 40), то тангенс угла наклона прямой будет равен не $\frac{E_2 - \mu}{k}$, т. е. не расстоянию нижнего края свободной полосы от уровня химического потенциала при температуре T, при которой производилось измерение, а величине $\frac{E_2 - \mu_0}{k}$. В то же время экстраполяция прямой к $\frac{1}{T} = 0$ дает не логарифм коэффициента при экспоненциальном множителе уравнения (84), а логарифм величины в $\left(\frac{m^*_{эл}}{m^*_{д}}\right)^{\frac{3}{4}}$ раз меньшей.

Заметное различие между эффективными массами электронов и дырок свойственно весьма многим полупроводникам. Поэтому уравнения (88а) и (88б) следует учитывать, когда на основании температурного хода концентрации электронов n или электропроводности σ делаются количественные заключения.

Распределение электронов по уровням внутри зоны определяется уравнением (83). Так как множитель $(E-E_2)^{\frac{1}{2}}$, сравнительно слабо зависит от E, то распределение в основном определяется вторым множителем формулы $-e^{-\frac{E-\mu}{kT}}$, характеризующим степень заполнения уровней. Плотность электронов экспоненциально убывает с ростом E, подобно тому как убывает плотность ρ газа с высотой h при постоянной температуре T:

$$\rho=\rho_0 e^{-\frac{Mg(h-h_0)}{kT}}=\rho_0 e^{-\frac{U-U_0}{kT}}, \quad (89)$$

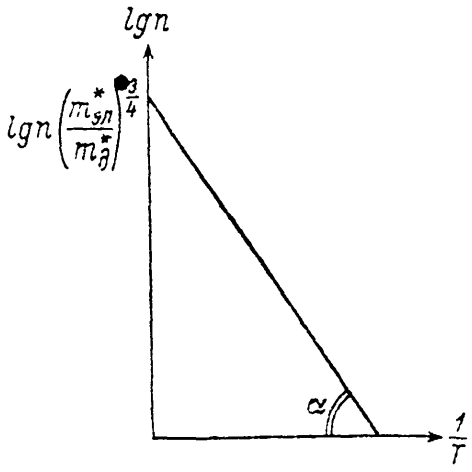


Рис. 40. Зависимость $\lg n$ от $\frac{1}{T}$ для случая сильного различия эффективных масс электронов и дырок.

где Mg — вес одной молекулы газа, а $U=Mgh$ ее потенциальная энергия в поле тяготения.

Рентгеновские спектры полупроводников

Правильность выводов, касающихся распределения электронов и дырок по энергетическим уровням, может быть проверена изучением спектров мягких рентгеновских лучей. Проведенные до настоящего времени измерения относятся преимущественно к металлам и охватывают только небольшое число полупроводников. Однако все они служат хорошим подтверждением теории.

Спектры поглощения определяют энергию перевода электронов с K- или L-уровней на свободные уровни. Наименьшей частотой будут обладать рентгеновские лучи, вызванные переходом электронов с K- или L-уровней на нижний край свободной зоны. Начиная с этой частоты $\nu_0=\frac{E_2-E_{K,L}}{h}$, появится поглощение, причем связь между интенсивностью поглощения j и числом поглощающих электронов дается выражением $j\approx\nu^3 n\,(E)$.

Рентгеновские спектры испускания позволяют определить энергию перехода валентных электронов на предварительно освобожденные K- или L-уровни; спектры должны заканчиваться частотой, соответствующей переходу на K- или L-уровни электронов, находящихся у верхнего края заполненной полосы. Наибольшая частота $\nu_{max.}$ спектра испускания определяется выражением

$$\nu_{max.} = \frac{E_1 - E_{K,L}}{h}.$$

Между $\nu_{max.}$ и ν_0 должен существовать промежуток шириной

$$\nu_0 - \nu_{max.} = \frac{\Delta E_0}{h}, \qquad (90)$$

в котором нет ни испускания, ни поглощения. Это заключение подтверждается, например, картиной рентгеновских спектров графита (рис. 41). Интенсивность спектра испускания с частотами ниже $\nu_{max.}$, разделенная на ν^3, дает распределение электронов заполненной полосы по уровням энергии в этой полосе, т. е. зависимость $n(E)$ от E. Многочисленные измерения спектров металлов и полупроводников показывают, что теоретические построения оправдываются лишь качественно (рис. 15), количественно они не всегда правильно изображают распределение электронов по энергиям. Хорошее совпадение с опытом получается для s-электронов натрия и других щелочных металлов, заполняющих половину зоны Но и здесь сказывается уже то обстоятельство, что s-полоса натрия частично перекрывается его p-полосой. Только поэтому становятся возможными переходы электронов заполненной зоны на

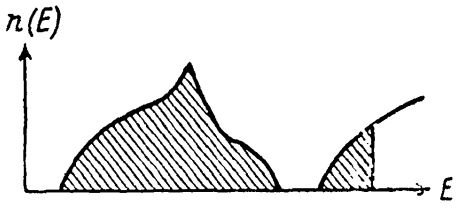


Рис. 41. Плотность состояний для гексагональной решетки графита.

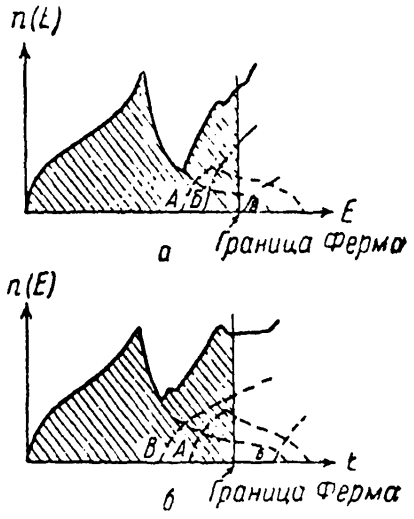


Рис. 42. Плотность состояний для гексагональных решеток магния (*а*) и кадмия (*б*).
A, *Б*, *B* — группы других зон.

K-уровень, соответствующий s-состоянию внутреннего электрона. В это состояние могут переходить только p-электроны. Рис. 15 не отражает распределения электронов заполненной полосы, где в средней части наблюдается подъем кривой $n(E)$ (рис. 41). У верхнего края полосы ход кривой $n=f(E)$ напоминает параболу, как и у нижнего его края, так что распределение концентрации электронов, отсчитываемой от верхнего края зоны, совпадает с распределением электронов у нижнего ее края.

Еще сложнее условия при наложении полос, имеющем место в двухвалентных металлах. Здесь граница Ферми проходит в области, где s- и p-уровни перекрываются (рис. 42). Ход кривой в этом месте резко отличается от хода кривой на рис. 15.

Полупроводники малого удельного сопротивления

Для полупроводников обычно значения $(E_2-\mu)$ и $(\mu-E_1)$ велики по сравнению с kT и член $e^{\frac{E_2-\mu}{kT}}$ для электронов или $e^{\frac{\mu-E_1}{kT}}$ для дырок гораздо больше единицы, которой мы и пренебрегли при выводе уравнений (84) и (86). Однако в случае полупроводников с весьма высокой удельной проводимостью такое пренебрежение не допустимо. Как уже сказано, «критерий вырождения» позволяет пренебрегать единицей в знаменателе по сравнению с $e^{\frac{E-\mu}{kT}}$, если

$$\frac{2\,(2\pi m^* kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \gg n, \tag{91}$$

где n — концентрация электронов или дырок в 1 см^3. Если положить $m^*=m_0$ и $T=300°$, то вырождение невелико, пока $n \ll 2.5\cdot 10^{19}$, например $n \approx 10^{18}$. Тогда по формуле (84)

$$n=\frac{2\,(2\pi m^* kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\,e^{-\frac{E_2-\mu}{kT}}.$$

Если же, наоборот, $n \gg 2.5\cdot 10^{19}$, например $n \approx 10^{20}$, то электроны можно считать вырожденными, и тогда, как и для металлов вблизи абсолютного нуля, согласно (24а)

$$n=\frac{8\pi}{3}\left(\frac{2m^*}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}(E-E_2)^{\frac{3}{2}}.$$

В промежуточных случаях значение концентрации электронов постепенно переходит от величин, даваемых уравнением (84), к значениям, вытекающим из уравнения (24а). Этот переходный случай неполного вырождения имеет большое практическое значение. Его теория была разработана К. С. Шифриным.

Критерием вырождения электронного полупроводника Шифрин считает энергетическое расстояние μ от границы зоны E_2. Вырождение наступает, когда E_2 совпадает с химическим потенциалом μ: $\mu - E_2 = 0$.

Аналогично выражается начало вырождения для дырок: $E_1 - \mu = 0$.

При $\mu - E_2 \geqslant 2kT$ наступает полное вырождение. Если же $(\mu - E_2) < (-2kT)$, т. е. $(E_2 - \mu) > 2kT$, электроны можно считать невырожденными, подчиняющимися статистике Больцмана.

Примесные уровни

Мы рассматривали до сих пор поведение электронов в кристаллической решетке, состоящей из большого числа одинаковых атомов или молекул, когда строго соблюдается стехиометрическое соотношение между компонентами. Такие идеальные кристаллы не встречаются на практике. Реальные кристаллы отличаются от идеальных в следующих отношениях.

1. Структура реальных полупроводников не обладает строгой периодичностью идеального кристалла. Чаще всего это мелкокристаллический агрегат, в отдельных кристалликах которого встречаются трещины, сдвиги и повороты одних участков по отношению к другим и т. п.

Всякое такое нарушение периодичности рассеивает электронные волны и снижает подвижность электронов и дырок. Однако до тех пор, пока число искажений невелико, влияние их на концентрацию свободных зарядов и на электрические свойства полупроводников так же незначительно, как в случае твердых электролитов. Наличие искажений в решетке может, однако, привести к закреплению на них электронов, если эти искажения таковы, что создаются дискретные квантовые уровни.

2. Гораздо большее значение имеют нарушения правильности химического состава, выражающиеся либо избытком или недостатком одного из компонентов соединения, либо присутствием посторонних атомов. Излишние или недостающие атомы соединения и посторонние атомы вносят дополнитель-

ные квантовые уровни, отличающиеся от уровней основной решетки. В то время как последние сливаются в широкие полосы, в которых объединяются валентные электроны всего кристалла, примесные уровни электронов локализованы в тех местах, где находятся связанные с ними атомы. Эти добавочные уровни, локализованные в решетке, изменены по сравнению с уровнями тех же атомов в свободном состоянии, но они не расщеплены, если примесные атомы расположены в среднем достаточно далеко друг от друга. При таких же концентрациях примесных атомов, при которых волновые функции валентных электронов в их нормальном или возбужденном состоянии перекрываются, уровни примесных электронов также расщепляются и образуют объединенную примесную полосу уровней, способную обеспечить проводимость, если не все уровни, лежащие в этой полосе, заняты электронами.

Свободная полоса уровней кристаллической решетки является для электронов примесных атомов областью их ионизации. Если в свободном состоянии ионизационный потенциал для этих атомов был равен P_0, то благодаря диэлектрическим свойствам среды эффективные размеры электронной оболочки атомов возрастают в ε раз, а ионизационный потенциал понижается, соответственно, в ε^2 раз. Для многих полупроводников диэлектрическая постоянная ε имеет величину порядка 10, а P_0 — от 10 до 20 эл.-в. Энергия $\frac{P_0}{\varepsilon^2}$, необходимая для ионизации атомов примеси, т. е. для перевода электронов в свободную зону, составляет доли электрон-вольта, тогда как ширина запретной зоны ΔE_0 полупроводника — от одного до нескольких электрон-вольт. Поэтому примесные уровни обычно располагаются в запретной зоне на расстоянии нескольких десятых или сотых электрон-вольта от края свободной зоны. Число их определяется числом избыточных атомов, являющихся «донорами» свободных электронов.

Аналогичная картина наблюдается и для дырок в тех случаях, когда примесные атомы (O, S, Cl) способны присоединять электроны, переходящие из заполненной зоны. Энергия перехода уменьшается соответственно величине диэлектрической постоянной в ε^2 раз. Уровни прилипания электронов, или «акцепторные уровни», располагаются на расстоянии ΔE (где ΔE — несколько десятых или сотых электрон-вольта) выше верхнего края заполненной полосы.

В решетках, связанных валентными силами, пара электронов двух соседних атомов образует ковалентную связь

в направлении линии, соединяющей эти атомы. Так, например, в решетке алмаза, кремния или германия каждый атом своими четырьмя валентными электронами связан с четырьмя соседними атомами. Если же четырехвалентный атом углерода, кремния или германия замещен в решетке атомом другой, большей валентности, но только четыре его валентных электрона используются для ковалентной связи, то остальные гораздо слабее связанные с атомом, могут перейти в свободную зону за счет теплового движения. Такие примесные атомы замещения становятся донорами электронов и сообщают полупроводнику электронный механизм проводимости.

Если четырехвалентный атом решетки замещен атомом меньшей валентности, то его валентных электронов не хватает для ковалентной связи с соседними атомами. Но тепловое движение может перевести недостающие электроны из заполненной полосы на уровень примесного атома, оставив в ней соответственное число дырок. Такие примеси создают в полупроводнике дырочную проводимость и играют роль акцепторов.

Для закиси меди ширина запретной зоны $\Delta E_0 \approx 1.5$ эл.-в, а энергия перехода на акцепторные уровни $\Delta E \approx 0.6$ эл.-в. При этих условиях достаточно иметь 0.01% примесных уровней, чтобы при комнатных температурах они существенно изменили концентрацию дырок. В то время как в чистой закиси меди (допуская, что $m^* = m_0$) значение $(\mu - E_1) = 0.75$ эл.-в, для примесных атомов $(\mu - E_1) = 0.3$ эл.-в. Множитель $e^{-\frac{\mu - E_1}{kT}}$ во втором случае в $3 \cdot 10^6$ раз больше, чем в первом, и хотя число примесных уровней в 10^4 раз меньше числа уровней основной решетки, концентрация дырок, созданных примесью, в 100 раз больше той концентрации, которая наблюдалась бы в идеально чистой закиси меди.

Эти расчеты относятся к комнатной температуре. При высоких температурах соотношение между дырками, созданными примесью и основной решеткой, изменяется. Так, при 600° С множитель $e^{-\frac{\mu - E_1}{kT}}$ для примесных уровней только в 1000 раз больше, чем для основных. Поэтому добавочная концентрация дырок, обязанная наличию 0.01% примеси, того же порядка, как их концентрация в чистом веществе.

В. П. Жузе и Б. В. Курчатов, как уже упомянуто, исследовали электропроводность большого числа образцов закиси меди с различным избытком кислорода в широком интервале температур — от —180° до +900° С. При высоких

температурах удельная проводимость всех образцов могла быть выражена как

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{1.44}{2kT}},$$

что отвечает собственной проводимости закиси меди с шириной запретной зоны $\Delta E = 1.44$ эл.-в. При низких температурах электропроводность выражается формулой

$$\sigma = \sigma_1 e^{-\frac{\Delta E}{2kT}},$$

где $\Delta E \approx 0.3$—0.6 эл.-в, что отвечает дыркам, освобождаемым избыточным кислородом.

В промежуточной области температур электропроводность выражается формулой

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{1.44}{2kT}} + \sigma_1 e^{-\frac{0.6}{2kT}}.$$

Чем больше примесного кислорода, тем больше σ_1 и тем выше температура, при которой начинает преобладать собственная проводимость закиси меди. Приближенно $\frac{\Delta E}{2}$ сохраняло свое значение около 0.3 эл.-в для всех образцов и всех температур, но несколько убывало с ростом концентрации примесей.

Аналогичные результаты были получены позже для кремния, германия и некоторых других полупроводников как с дырочной, так и с электронной проводимостью. Подробнее мы рассмотрим этот вопрос в последней главе.

Примесные уровни существенно изменяют положение химического потенциала μ.

Исходя из требования электрической нейтральности всего кристалла, следует ожидать, что алгебраическая сумма всех положительных и отрицательных зарядов будет равна нулю.

Положим, например, что имеется такое число N примесных уровней и на таком расстоянии ΔE от края зоны, что подавляющая масса свободных зарядов обязана своим происхождением именно этим уровням (как это было в случае закиси меди при комнатной температуре). Тогда можно пренебречь сравнительно ничтожным переходом электронов из заполненной полосы в свободную и следует рассматривать только переход электронов с примесных атомов в свободную зону, причем примесные атомы, потерявшие электрон, становятся положительными ионами. Аналогично можно рассматривать переход электронов из заполненной полосы на атомы

акцепторов, в результате чего образуются дырки и отрицательные ионы примеси.

И в том и в другом случае концентрация свободных зарядов определится уравнением

$$n = \sqrt{NN_{эфф}}\, e^{-\frac{\Delta E}{2kT}} = \sqrt{2}\sqrt{N}\,\frac{(2\pi m^* kT)^{\frac{3}{4}}}{h^{\frac{3}{2}}}\, e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}, \qquad (92)$$

где ΔE — расстояние примесных уровней (в электрон-вольтах) от края полосы. Положение химического потенциала μ определится в этом случае выражением

$$E_2 - \mu = \frac{\Delta E}{2} - \frac{1}{2} kT \ln \frac{N}{N_{эфф}}. \qquad (92а)$$

Второй член правой части обычно мал по сравнению с первым. Следовательно, уровень химического потенциала располагается теперь не по середине запретной зоны шириной ΔE_0 (рис. 43, *а*), а по середине расстояния ΔE между примесными уровнями и краем зоны (рис. 43, *б*, *в*).

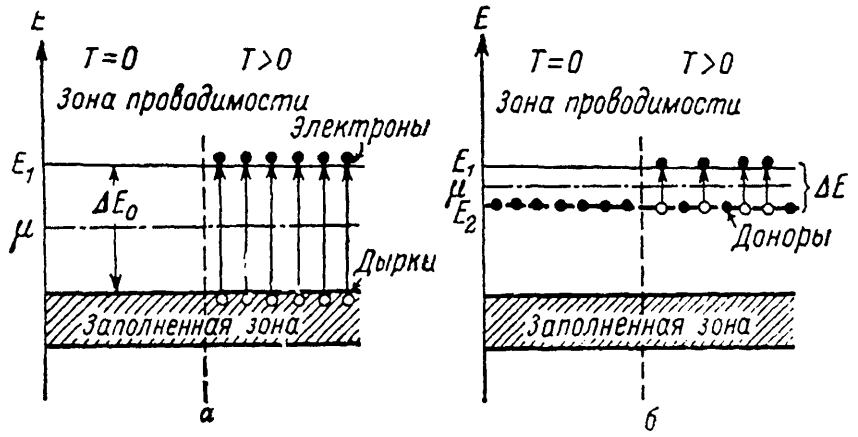
По аналогии с примесями, являющимися «источниками» или донорами электронов в свободной зоне, можно рассматривать примеси, служащие «приемниками» или акцепторами для электронов заполненной зоны (рис. 43, *в*): внесение примесей перемещает химический потенциал из положения, где $(\mu - E_1) \approx \frac{\Delta E_0}{2}$, на середину расстояния между примесными уровнями и верхним краем заполненной полосы, где $(\mu - E_1) = \frac{\Delta E}{2}$.

Так, в закиси меди при высоких температурах, когда свободные заряды создаются основной решеткой закиси меди, химический потенциал расположен на расстоянии $(\mu - E) = \frac{\Delta E_0}{2} = 0.75$ эл.-в над верхним краем заполненной зоны. При достаточно низких температурах, когда дырки создаются главным образом избыточными атомами кислорода, уровень химического потенциала опускается до расстояния $(\mu - E_1) = \frac{\Delta E}{2} = 0.3$ эл.-в от края зоны.

При промежуточных температурах, когда числа свободных зарядов, создаваемых примесными атомами и основной решеткой, становятся сравнимыми, уровень химического потенциала

смещается и устанавливается так, чтобы общее число положительных и отрицательных зарядов оказалось одинаковым.

Мы видели уже, что даже в чистом веществе уровень химического потенциала смещается с температурой, когда эффективные массы дырок и электронов не равны друг другу, что обычно и имеет место. Для определения концентрации свободных зарядов решающее значение имеет положение химического потенциала по отношению к границам энергетических зон.



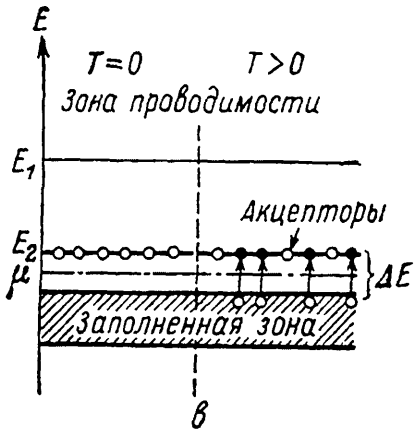


Рис. 43. Энергетические схемы при $T = 0$ и $T > 0$ для случаев совершенно чистого, беспримесного полупроводника (*а*), полупроводника с примесными атомами — донорами (*б*) и полупроводника с примесными атомами — акцепторами (*в*).

μ — уровень химического потенциала.

В полупроводниках могут одновременно находиться как примеси типа доноров, способные отдавать электроны в свободную зону, так и акцепторы, способные присоединять электроны, перешедшие из заполненной зоны. Если уровни доноров выше уровней акцепторов, то электроны перейдут с доноров на акцепторы, превратив первые в положительные ионы, а вторые — в отрицательные. Те примесные атомы, число свободных мест или число электронов которых меньше, целиком превратятся в ионы, а среди преобладающих по числу примесных атомов останется некоторое число нейтральных, равное разности между числом доноров и акцепторов. Только эта разность и определит проводимость полупроводника. В зависимости от числа доноров и акцепторов и от расстояния

до края зоны тех из них, которых окажется больше, определится либо электронная, либо дырочная проводимость Соответственно с этим расположится и уровень химического потенциала.

В частности, если число доноров и акцепторов одинаково (рис. 44), одинаковы и расстояния их уровней до соответственных границ энергетических зон, и если, сверх того, $m_д^* = m_{эл}^*$, то химический потенциал μ расположится симметрично посередине между границами зон, на расстоянии $(E_2 - \mu) = (\mu - E_1) = \frac{\Delta E_0}{2}$, так же как и в совершенно чистом, беспримесном кристалле. В этом случае концентрация электронов и дырок будет, как в чистом веществе:

$$n_д = n_{эл} = \frac{2(2\pi m^* kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}} = N_{эфф} e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}}. \qquad (93)$$

Температурный ход концентрации в этом случае также совпадает с ходом для чистого вещества.

Присутствие примесей скажется не на концентрации свободных зарядов, а на их подвижности, которая по сравнению с чистым кристаллом оказывается сниженной. Кроме того, изменится характер рассеяния. В то время как от флуктуации теплового движения преимущественно рассеиваются более быстро движущиеся электроны, рассеяние на ионизированных примесях тем сильнее, чем меньше скорость электронов.

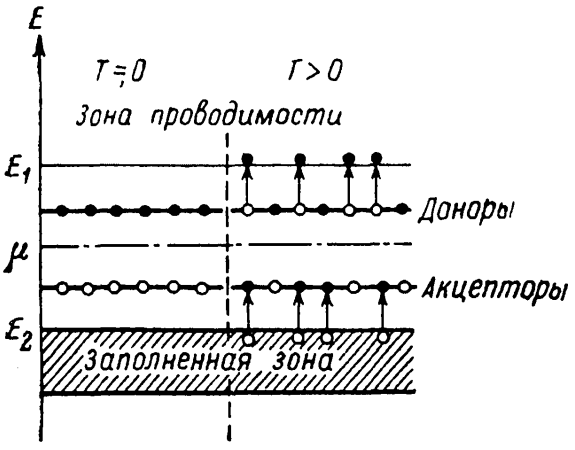


Рис. 44. Энергетическая схема примесного полупроводника с равным числом доноров и акцепторов.

Уравнение (92) может иметь место только до тех пор, пока число N атомов примеси велико по сравнению с числом n свободных электронов. Понятно, что рост n должен замедлиться, когда n приближается к N, и прекратиться, когда все атомы примеси отдадут или примут электроны.

Когда n приближается к N, например при возрастании температуры, запас электронов на донорных уровнях истощается и n стремится к пределу: $n = N$; химический потен-

циал убывал бы при этом до $-\infty$, если бы донорные уровни были единственным источником свободных электронов. Но, раньше чем это случится, электроны начнут создаваться основной решеткой кристалла. Поэтому химический потенциал

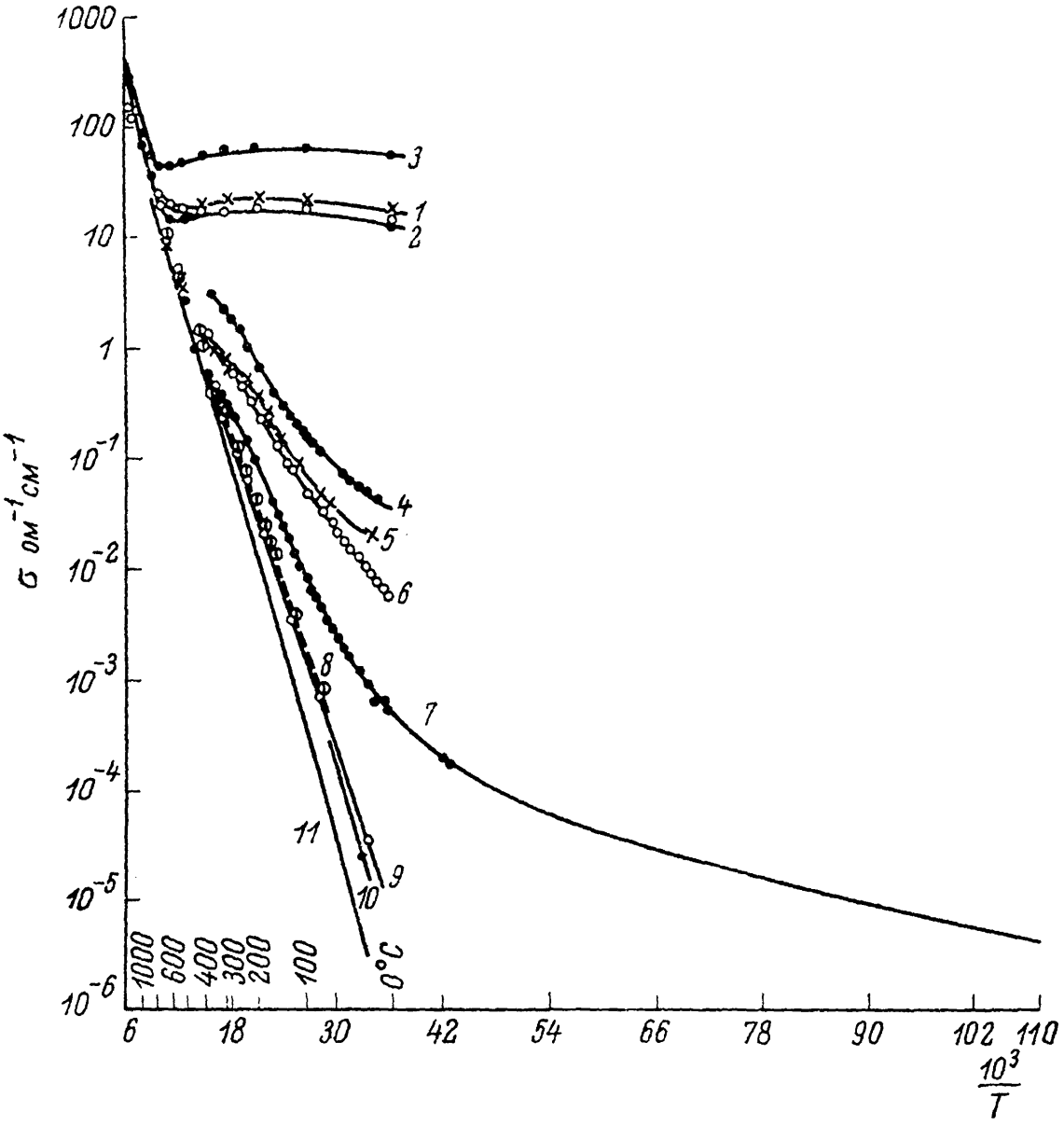


Рис. 45. Электропроводность кремния (образцы с различным содержанием примеси) как функция температуры.

1—3 — образцы Si, полученные сплавлением в тиглях; *4—10* — образцы Si, полученные пиролитическим разложением $SiCl_4$ при разных температурах; *11* — собственная проводимость Si, экстраполированная из данных при высоких температурах.

опустится только до того положения, которое он занимает в чистом, беспримесном веществе, после чего дальнейший рост числа свободных зарядов будет происходить за счет основной решетки. Рис. 45 служит иллюстрацией зависимости электропроводности различных образцов кремния от температуры.

Истощение примесей здесь сказывается в убывании σ с температурой вследствие уменьшения подвижности (кривые *2—4*).

Уровень химического потенциала μ должен совпадать у всех полупроводников и металлов, находящихся во взаимном равновесии.

Мы рассмотрели вопрос о положении уровня μ в полупроводнике. Для металлов уровень μ совпадает с границей распределения Ферми.

Поверхностные уровни

Кроме добавочных энергетических уровней, создаваемых в запретной зоне примесями, такие уровни появляются, как показал И. Е. Тамм, на внешней поверхности кристалла, где периодический потенциал кристалла переходит в постоянный потенциал внешней среды. Каждый находящийся на поверхности атом создает один нормальный и один возбужденный уровень (рис. 46). На эти уровни переходят электроны из заполненной полосы, занимая лишь половину всех поверхностных уровней, подобно тому как наружные $3s^1$-электроны атома натрия заполняют лишь половину зоны. Именно этим объясняется, что натрий оказывается металлом. По таким же соображениям следовало бы ожидать, что поверхностные уровни сообщат металлические свойства поверхностному слою. Но пока не существует опытного подтверждения этого ожидания, возможно, благодаря всякого рода несовершенствам поверхности, адсорбированным ионам и молекулам, нарушающим совпадение уровней отдельных поверхностных атомов и свободный обмен электронами между ними.

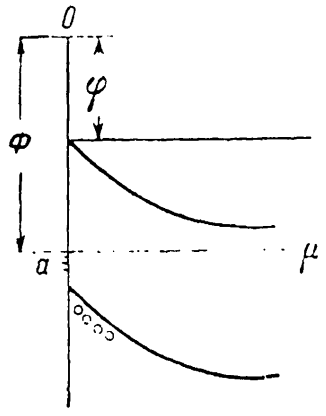


Рис. 46. Энергетическая схема полупроводника с поверхностными уровнями (*a*).
Φ — работа выхода, φ — внешняя работа выхода.

Искажения периодичности, вызываемые наличием свободной поверхности, простираются в глубь кристалла, быстро убывая по интенсивности. Если принять среднее расстояние между атомами решетки равным $3 \cdot 10^{-8}$ см, то на 1 см^2 разместится 10^{15} атомов и, следовательно, $2 \cdot 10^{15}$ добавочных уровней, тогда как число уровней в 1 см^3 решетки составляет $4 \cdot 10^{22}$, т. е. в $2 \cdot 10^7$ раз больше. Даже число примесных уровней (при 0.1% их около 10^{19} см$^{-3}$) значительно больше числа поверхностных. Поэтому практически поверхностные уровни Тамма не вносят существенных изменений в объемные

свойства полупроводника или металла. Однако для тех явлений, которые сосредоточены в тонком пограничном слое, поверхностные уровни могут иметь решающее значение. Так, например, контактные сопротивления, возникающие в полупроводнике на границе с металлом или другим полупроводником, явления выпрямления переменных токов и усиления высокочастотных колебаний определяются слоем глубиной 10^{-4}—10^{-6} см. Здесь число основных уровней составит от $4 \cdot 10^{18}$ до $4 \cdot 10^{16}$, а число примесных уровней при содержании 0.1% примеси — от $4 \cdot 10^{15}$ до $4 \cdot 10^{13}$. Ясно, что в этих условиях присутствие в запретной зоне $2 \cdot 10^{15}$ поверхностных уровней может резко изменить физическую картину явления. Действительно, поверхностные уровни привлекались для объяснения наблюденных в этих условиях явлений.

Условия, аналогичные существующим на внешней поверхности, имеются в трещинах и, в меньшей степени, в резких искажениях решетки. Здесь также можно ожидать появления местных дискретных уровней в запретной зоне.

Поляроны

До сих пор мы рассматривали энергетические уровни, создаваемые невозбужденной решеткой или находящимися в ней атомами примеси; мы не учитывали тех изменений самой решетки, которые вносят электроны или дырки, освобожденные тепловым движением или светом, и не рассматривали процесса освобождения электрона. Между тем электрон и ионизованный атом примеси поляризуют своим электрическим полем окружающую среду и тем сильнее, чем выше ее диэлектрическая постоянная. Следует различать два типа поляризации среды: 1) смещение электронов в решетке, следующее со скоростью оптических колебаний примерно через 10^{-15} сек. за появлением поля; при такой поляризации диэлектрическая постоянная ε близка к квадрату коэффициента преломления n для длинных волн; 2) перемещение ионов, из которых состоят некоторые решетки (например, решетки всех щелочно-галоидных соединений), или поворот молекул, обладающих электрическими диполями, а иногда и переориентация целых областей (доменов) решетки. Эти процессы перехода к новому статистическому распределению атомов и ионов в электрическом поле протекают гораздо медленнее — в течение 10^{-13} сек. и дольше. При втором типе поляризации $\varepsilon \geqslant n^2$ и часто значительно больше по своей величине, чем в первом случае. Поляризация среды всегда ведет к умень-

шению потенциальной энергии. В результате поляризации энергетический уровень электрона снижается. Если этот уровень до поляризации окружающей среды совпадал с нижней границей свободной зоны, то по мере перераспределения окружающих элементов кристаллической решетки он переходит в запретную зону. В ионных кристаллах снижение уровня, вызванное поляризацией, может достигать нескольких десятых долей электрон-вольта. Когда электрон движется, он увлекает за собой и созданное им состояние поляризации. При этом поляризуются новые участки кристалла, в которые переместился электрон, тогда как оставленные участки возвращаются в первоначальное состояние. Такие свободные заряды, движущиеся в окружении поляризованной среды, исследовал С. И. Пекар, который назвал их поляронами. Поляронные состояния образуют в кристалле сплошную зону, внутри которой полярон движется по тем же законам, как и электрон в свободной зоне, и с подвижностью того же порядка. Необходимо только, чтобы с переходом заряда успевала поляризоваться окружающая его среда.

Обозначим вызванное поляроном снижение энергетического уровня электрона через U. Тогда вероятность заполнения поляронных уровней выразится как

$$e^{-\frac{E-\mu-U}{kT}},$$

в то время как вероятность заполнения уровней вблизи края свободной зоны равна

$$e^{-\frac{E-\mu}{kT}}, \qquad (93а)$$

т. е. в $e^{\frac{U}{kT}}$ раз меньше. Если $U = 0.2$ эл.-в, как это имеет место для некоторых полярных кристаллов, а $kT = 0.03$ эл.-в, то $e^{\frac{U}{kT}}$ составляет около 10 000.

Экситоны

Я. И. Френкель показал, что в кристалле возникают особые состояния совокупности электронов, которые он назвал экситонами, т. е. возбуждениями. Под влиянием поглощенного фотона (а может быть, и теплового движения) электрон может перейти в возбужденное состояние, при этом образуется положительная дырка и электрон составляет с ней

единую систему, напоминающую атом водорода; для этого требуется меньше энергии, чем для перевода в свободную зону с полным отрывом от дырки. В экситоне электрон остается связанным с положительным зарядом дырки и вместе с ним может переходить от одного атома к другому, который обладает точно такими же свойствами. Связанная между собой пара зарядов — электрон и дырка, или, по Френкелю, экситон, хаотически диффундирует внутри кристалла до тех пор, пока не встретит условий для закрепления одного из зарядов, для перехода его в свободную зону или для воссоединения электрона с дыркой. В первом случае второй заряд, оставшись свободным, увеличит концентрацию носителей тока, а следовательно, и электропроводность. В последнем случае освободившаяся энергия выделится в виде тепловой энергии решетки или в виде света.

В состоянии экситона движение пары противоположных зарядов не создает тока и не влияет на электропроводность. Поэтому поглощение света с образованием экситона само по себе не создает фотопроводимости. Передача энергии поглощенного света решетке произойдет лишь после исчезновения экситона. Таков, по Френкелю, механизм поглощения света, не сопровождающегося фотоэффектом.

Если же фотоэффект возникает, то только после закрепления одного из зарядов экситона на соответственно локализованном уровне примеси. В. П. Жузе и С. М. Рывкин, воспользовавшись понятием экситона, объяснили противоречие между слабой величиной фотопроводимости в закиси меди в области основной полосы поглощения и сильным поглощением света, создающего этот эффект. Поглощенный свет вызывает сначала образование экситонов, часть которых позднее, встретив уровень примеси, разрушается, отдавая свою энергию электрону примеси. При этом оставшаяся от экситона дырка увеличивает дырочную проводимость закиси меди. Вероятность освобождения дырки, таким образом, пропорциональна числу уровней примеси, в то время как поглощение света определяется всей основной решеткой закиси меди.

Е. Ф. Гроссу и Н. А. Каррыеву удалось непосредственно наблюдать спектр поглощения экситона в закиси меди и некоторых других полупроводниках. Спектр экситона, как оказалось, состоит из сгущающегося ряда резких линий, переходящих с ростом частоты в сплошную полосу ионизации. Линии эти напоминают спектральную серию водородного атома. Экситон, впрочем, отличается от водородного атома

тем, что массы положительного и отрицательного зарядов суть величины одного порядка.

Энергетические уровни возбужденного электрона, входящего в состав экситона и находящегося в кулоновом поле положительного заряда, лежат несколько ниже края свободной полосы. Необходима затрата дополнительной энергии для перевода электрона из экситонного состояния в свободную зону, где он повысит тогда концентрацию свободных носителей тока и вызовет фотоэффект. Эту дополнительную энергию может доставить тепловое движение решетки.

Такими свойствами экситона можно, например, объяснить тот факт, что в щелочно-галоидных кристаллах фототок чрезвычайно слаб при низких температурах (когда тепловая энергия недостаточна для ионизации экситона), быстро возрастает с повышением температуры и затем достигает постоянного значения, уже не изменяющегося при дальнейшем нагревании кристалла; здесь средняя энергия теплового движения kT уже больше расстояния уровня экситона от края свободной полосы.

Если это объяснение температурного хода фототока правильно, то расстояние уровня экситона от края свободной зоны определяется той температурой, при которой происходит резкий рост фотопроводимости. Для KCl эта температура около 200° K, а соответственная величина kT — около 0.02 эл.-в.

В случае закиси меди расстояние между энергетическим уровнем экситона в данном состоянии возбуждения и краем свободной полосы определяется разностью энергии соответственной линии спектра и границей, к которой линии спектра сгущаются. Эта граница определяет энергию ионизации, т. е. положение края свободной зоны. В опытах Е. Ф. Гросса эта величина составляла 0.1—0.2 эл.-в. Свойства, аналогичные свойствам закиси меди, были обнаружены Е. Ф. Гроссом и в некоторых других полупроводниках, преимущественно в тех, которые обладают четко выраженной фотопроводимостью.

Энергетические уровни полупроводников

Изложенные выше соображения позволяют дать наглядную графическую схему энергетических уровней полупроводника.

Рассмотрим сначала случай периодического потенциала, в котором движутся валентные электроны кристалла. Электроны внутренних K-, L-, M-групп, как мы уже видели, прочно связаны со своими ядрами. Их взаимодействие с соседними атомами

настолько слабо, что оно не создает практически заметного расщепления уровней, остающихся почти столь же резкими, как в отдельном атоме. Волновые же функции валентных электронов перекрываются с волновыми функциями электронов соседних атомов, образуя единую систему с полосой из $2N$ расщепленных состояний. Чем сильнее связь валентного электрона со своим ядром и чем слабее взаимодействие его с соседними атомами, тем у́же полоса уровней, в которую превратился дискретный уровень отдельного атома.

При изображении системы уровней валентных электронов нейтральный кристалл можно рассматривать как совокупность периодически расположенных в узлах решетки положительных ионов, пространство между которыми непрерывно заполнено электронами.

В участках, где расположены положительные ионы, потенциальная энергия электронов резко снижается, а в промежутках между ними энергия обладает максимумом. Высота этих максимумов может превышать энергию квантовых уровней электронов. Однако образующийся в этих условиях энергетический барьер легко преодолевается, если при небольших межатомных расстояниях он не превышает 1—3 эл.-в. Сквозь такой барьер резонирующие электроны соседних атомов обмениваются 10^{10}—10^{15} раз в секунду.

Энергетические схемы и распределение электронов по энергиям для полупроводников различного типа представлены на рис. 47, а уровни экситонов и поляронов иллюстрируются рис. 48.

Все приведенные здесь диаграммы изображают энергию квантовых состояний электронов в кристалле. Не следует забывать, что энергия не характеризует полностью квантового состояния. В кристалле, как и в отдельном атоме, состояния определяются всей совокупностью квантовых чисел, что сказывается, например, на правилах отбора. Рентгеновские спектры полупроводников и металлов при более точном анализе действительно обнаруживают явления, обязанные наличию других квантовых характеристик, помимо энергии.

Связь между оптическими спектрами поглощения и фотоэффекта, с одной стороны, и шириной запретной зоны, с другой, осложняется правилами отбора. Для полупроводника эти правила требуют равенства волнового числа k на обоих уровнях, между которыми имеет место переход электронов. Может оказаться, что оптические переходы с уровней, соответствующих верхней границе заполненной зоны, на нижнюю границу свободной зоны запрещены и что переходы возможны лишь

на другую систему уровней, не заключающих в себе энергии нижнего края свободной зоны. Последовательность, в которой волновые числа в верхней и нижней зонах следуют с удале-

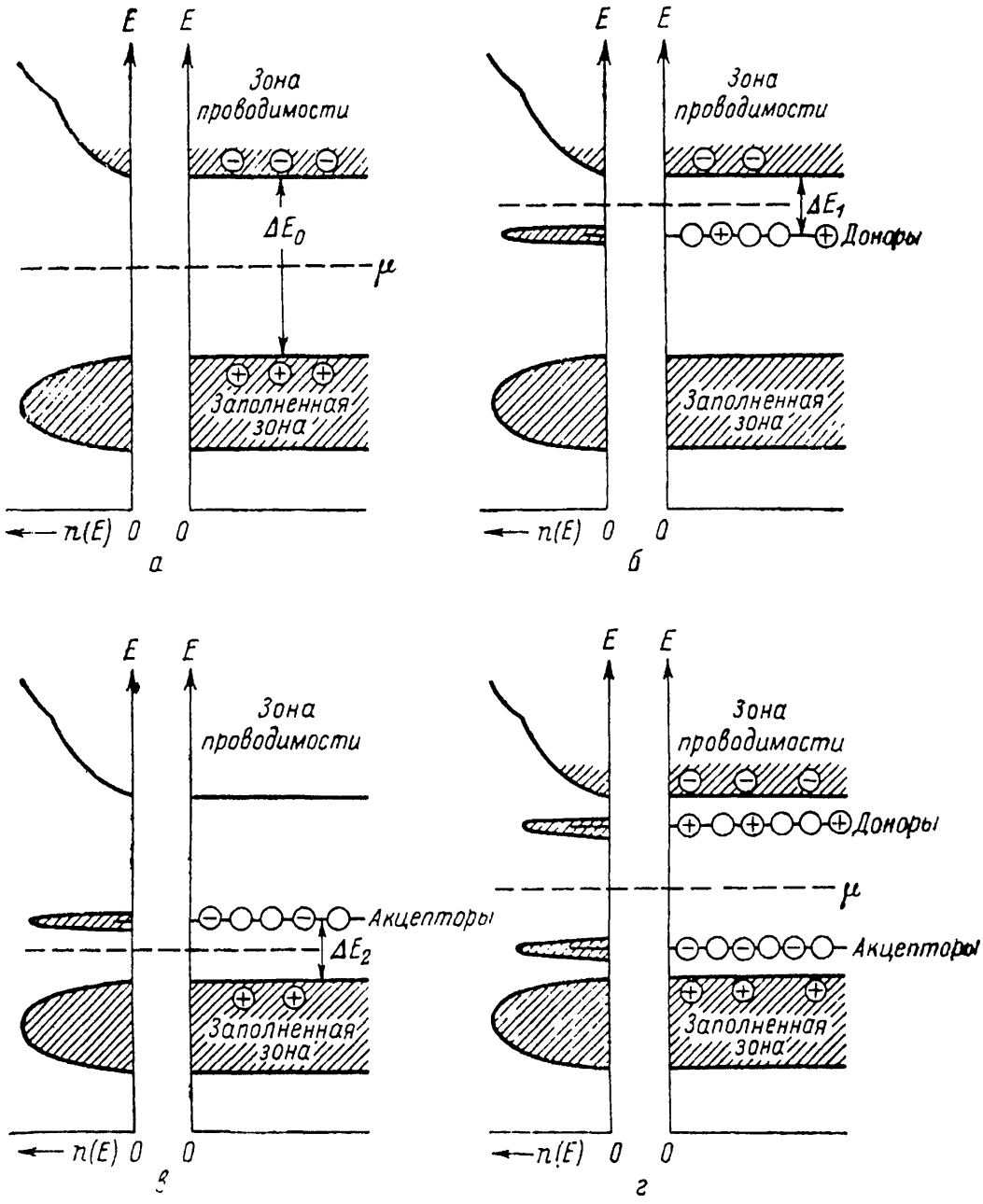


Рис. 47. Энергетические схемы чистого и примесных полупроводников при $T > 0$.

а — чистый, беспримесный полупроводник; *б* — полупроводник с примесью доноров; *в* — полупроводник с примесью акцепторов; *г* — полупроводник с равным числом доноров и акцепторов. $n(E)$ — число квантовых состояний на единицу энергии в единице объема.

нием от края зоны, может быть различной. Может оказаться, что оптические переходы с границы заполненной зоны возможны лишь на далекие от края свободные уровни, а на

границу свободной зоны могут переходить лишь электроны с глубоких уровней заполненной зоны. Впрочем, если переходит электрон, связанный с дефектом кристаллической решетки, то требование равенства волновых чисел отпадает, так как в акте перехода принимает участие сама решетка кристалла.

Оптические запреты не имеют места для тепловых переходов, в которых участвуют тяжелые атомы и фононы, обладающие достаточно большим импульсом $\frac{h\nu_з}{v_з}$, где $v_з$ — скорость звука; в чисто оптических переходах участвует только фотон с ничтожным импульсом, равным $\frac{h\nu}{c}$, где c — скорость света.

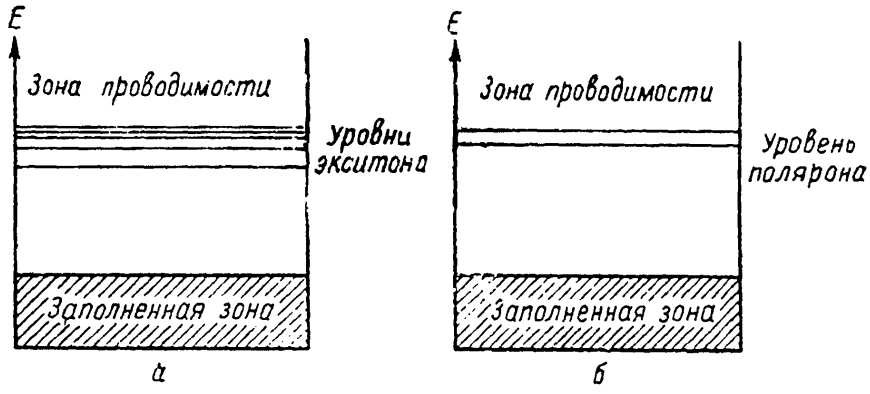


Рис. 48. Энергетические схемы полупроводника с экситонными (*а*) и поляронными (*б*) уровнями.

Поэтому наименьшая тепловая энергия, необходимая для перевода электрона из заполненной полосы в свободную, в отличие от энергии, затрачиваемой на оптический переход, всегда равна ширине запретной зоны.

Возможен и иногда осуществляется еще один вид примесной проводимости полупроводника, не требующий перехода электронов в свободную зону, — появление примесной полосы уровней, когда концентрация примеси настолько велика, что волновые функции примесных атомов перекрываются.

Так, при концентрации примеси в 2% и при величине постоянной решетки в 3 Å среднее расстояние D между атомами примеси составит 10^{-7} см. Размеры же d квантовой орбиты однозарядного иона в среде с диэлектрической постоянной $\varepsilon = 10$ равны $d_0\varepsilon$, где d_0 — размер орбиты водородного атома (1.06 Å). В этом случае D принимает значение, близкое к d.

Еще благоприятнее условия для перекрытия волновых функций возбужденных состояний. Уже при наличии 0.5%

примеси волновые функции возбужденных состояний с $n=2$ перекрываются.

Если при этом все атомы примеси находятся в одинаковых энергетических состояниях, то система возбужденных уровней N атомов примеси образует объединенную свободную полосу, в которую могут переходить электроны заполненной зоны, затрачивая при этом меньшую работу, чем при переходе в полосу свободных уровней решетки кристалла.

Если даже не осуществляется такое перекрытие волновых функций, которое ввело бы новую полосу уровней, то взаимное влияние атомов примеси может изменить энергетические состояния электронов, приблизив их к границам свободной или заполненной зоны.

Вероятно, это явление лежит в основе эмпирической зависимости работы диссоциации примесей от их концентрации — правила Мейера—Нельделя, согласно которому между двумя константами σ_0 и ΔE, определяющими электропроводность σ полупроводника

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{2kT}},$$

существует определенная связь.

Для хорошо проводящих полупроводников с большой концентрацией примеси

$$\Delta E = \Delta E_0 - \alpha \ln \sigma_0. \tag{94}$$

т. е. энергия ионизации убывает с ростом концентрации примеси, определяющей величину σ_0; для полупроводников с малой концентрацией и с $\sigma < 10^{-2}$ при комнатной температуре

$$\Delta E = \Delta E_0 + \beta \ln \sigma_0. \tag{94а}$$

Здесь, наоборот, увеличение концентрации примесей, когда она настолько мала, что взаимодействием примесных атомов можно пренебречь, увеличивает работу ионизации.

Для зависимости (94а) Буш предложил следующее объяснение: концентрация растворенной в кристалле примеси устанавливается в результате достижения равновесия при некоторой достаточно высокой температуре $T_к$. При охлаждении кристалла эта концентрация N в нем «замораживается». Она равна

$$N = Ae^{-\frac{E_к}{kT_к}},$$

где $E_к$ — энергия перехода атома примеси в твердый раствор. Предполагается, что чем выше температура $T_к$, тем больше среднее расстояние ΔE уровней примесных электронов от свободной зоны и тем больше в то же время концентрация примеси, определяющая электропроводность σ_0.

Явление закалки действительно наблюдается в ряде полупроводников как дырочных (Cu_2O), так и электронных (ZnO). При температурах выше 800° С между содержанием избыточного кислорода в Cu_2O и парциальным его давлением в окружающей среде устанавливается равновесие. Ниже 800° установление равновесия требует все большего времени. При быстром охлаждении образца Cu_2O в нем сохраняется повышенное содержание кислорода, практически не зависящее от содержания его в окружающей среде.

Наконец, упомянем еще об одном механизме тока, наблюдающемся в некоторых веществах, особенно часто в окислах.

Среди полупроводников, содержащих атомы с переменной валентностью, как, например, атомы Fe, Mn, встречаются вещества с кристаллическими решетками, построенными попеременно из двух- и трехвалентных атомов, расположенных на расстояниях, допускающих свободный обмен электронов. Переход электрона с трехвалентного на такой же двухвалентный атом не изменяет их общей энергии, происходит лишь обмен местами, не требующий предварительного перехода электрона в свободную зону за счет теплового движения. Возможно, однако, что обмен местами требует некоторой энергии возбуждения u, которую должна доставить флуктуация теплового движения. Тогда вероятность перехода электронов, а следовательно, и частота таких переходов будут определяться множителем $e^{-\frac{u}{kT}}$, где, однако, u не равно половине расстояния ΔE от уровня электронов до свободной зоны.

Такой механизм движения зарядов встречается у обширного класса полупроводников типа шпинелей (обратные шпинели), которые будут рассмотрены в последней главе.

Современное состояние теории полупроводников

Квантовая теория полупроводников, наряду с большими достоинствами, сделавшими ее основой учения о твердом теле, обладает и серьезными недочетами принципиального характера. Выводы ее, давая качественно правильное описание наблюдаемых явлений, количественно недостаточно точны.

редко доводятся до численного решения и поэтому часто не удовлетворяют запросам практики.

Основу для зонной структуры энергетического спектра современная теория видит в периодичности кристаллической решетки, приводящей к периодической структуре волновой функции, в свою очередь определяющей законы движения свободных электронов и дырочный механизм тока. Между тем опыт показывает, что такая же зонная структура спектра наблюдается у аморфных и жидких полупроводников и что в этих телах, лишенных «дальнего порядка», имеется как электронный, так и дырочный механизм проводимости. Более того, опыт показывает, что основные свойства полупроводника в первую очередь определяются «ближним порядком» — характером взаимодействия атомов или молекул, образующих данное тело, с ближайшими соседями. Расстояния между атомами и их взаимное расположение в бо́льшей мере ответственны за свойства полупроводника, чем периодический характер кристаллической решетки.

Принципиальное положение о свободном движении электрона в любом периодическом поле, каковы бы ни были размеры периода и как бы высоки ни были энергетические барьеры между атомами, практически ограничено требованием перекрытия волновых функций и учетом необходимого времени для осуществления перехода заряда.

Зонная теория рассматривает поведение введенного в кристалл добавочного электрона в самосогласованном поле, созданном мгновенным положением ионов и связанным с ним расположением электронов. Непосредственным взаимодействием данного электрона с другими электронами теория пренебрегает. Кроме того, теория делает произвольное допущение об адиабатическом характере процессов и ряд приближений, применяя метод эффективных масс. Поэтому такая одноэлектронная зонная теория встречает все больше возражений.

В результате несовершенства и неполноты теория не может количественно точно предвычислить ни одной постоянной, характеризующей полупроводник; иногда и качественные теоретические предсказания о зависимости от температуры, давления, магнитного поля не оправдываются на опыте. Так, например, температурный ход подвижности u приблизительно согласуется с теорией только для материалов с чисто гомеополярными связями. В случае же полярных решеток, для которых выше температуры Дебая теория приводит к зависимости $u \approx T^{-\frac{1}{2}}$, опыт дает обычно гораздо

более быстрое убывание подвижности вплоть до высоких температур. Для ряда полупроводников $u \approx T^{-2.5}$, что не находит еще достаточного объяснения.

Понятие «длина свободного пробега электронов и ее зависимость от кинетической энергии» теряет смысл для таких ионных полупроводников, в которых длина пробега оказывается меньше межатомных расстояний. Длина волны электронов здесь превышает размеры рассеивающих центров, а неопределенность в значении кинетической энергии на порядок величины больше самой энергии.

Механизм передачи решетке накопленной в электрическом поле энергии, т. е. механизм выделения джоулевой теплоты, в этих условиях вряд ли может быть представлен как непрерывное накопление энергии на длине свободного пробега за счет сил электрического поля с последующим возбуждением фонона частоты ν_0 и передачей кристаллу энергии $h\nu_0$. Повидимому, сопротивление, испытываемое электроном при движении в полупроводнике, должно в этом случае найти иное объяснение.

Теоретические заключения о величине и температурном ходе термоэлектродвижущей силы α только в немногих случаях и в ограниченном интервале температур совпадают с опытом. Для большинства же полупроводников величина и температурный ход α расходятся с предсказаниями теории, причем установить причину расхождения часто не удается. Вывод теории о том, что α обратно пропорционально абсолютной температуре, если его экстраполировать к абсолютному нулю, привел бы к росту α до бесконечности, тогда как следует ожидать, что α должно стремиться к нулю с приближением к абсолютному нулю, как это имеет место для металлов с вырожденной системой электронов.

Теория неправильно оценивает рост сопротивления в магнитном поле. Хорошее согласие с опытом получается только для полупроводников с атомной решеткой, при чисто валентных связях между атомами. Для остальных полупроводников выводы квантовой теории оправдываются лишь частично.

Далеко не все выводы теории проверены экспериментально на обширном материале. Так, например, имеется очень мало данных для суждения об эффективных массах электронов и дырок, о длине их свободного пробега, о доле участия дырок и электронов в смешанной проводимости, о свойствах полупроводников при низких температурах, о поляронном механизме тока, о длительности свободного существования носи-

телей тока, о механизме рекомбинации и о многих других характеристиках полупроводников.

Таким образом, следует признать, что, несмотря на большой практический и принципиальный интерес учения о полупроводниках, как экспериментальное их изучение, так и теория явлений, протекающих в них, недостаточно разработаны. Имеется еще много невыясненных противоречий и часто нет достаточно проверенной связи между теорией и экспериментом. Тем не менее современная квантовая теория полупроводников служит надежной, хотя и неполной основой для изучения и правильного понимания громадного многообразия явлений, наблюдаемых в полупроводниках и используемых техникой. Наряду с еще недостаточно выясненными вопросами, большинство важнейших явлений находит в теории, если не строго количественное, то хотя бы качественно правильное решение.

В дальнейшем изложении будут сначала рассмотрены в свете квантовых представлений и законов основные явления, характерные для полупроводников, а также особые свойства граничных слоев и методы измерения. Последняя глава посвящена описанию различных полупроводниковых материалов и наблюдаемых в них явлений.

Мы убедимся на опытном материале, как значительны уже достигнутые успехи наряду с невыясненными еще противоречиями и как велики требования к физике полупроводников со стороны производства.

Глава V

ФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Свойства кристаллической решетки

Ближний и дальний порядок

Квантовая теория металлов и полупроводников рассматривает их как систему положительных ионов, образуемых ядрами с локализованными вокруг них внутренними слоями K, L, M электронов, с одной стороны, и как совокупность валентных электронов, из которых часть может находиться в свободной зоне, с другой.

Резкое различие между массами иона и электрона позволяет рассматривать электронные процессы как протекающие в поле неподвижных на протяжении процесса ионов. Смещение последних под действием теплового движения или валентных сил происходит со скоростью в тысячи раз меньшей, чем изменения в распределении электронов. Скорость теплового движения электронов — порядка 10^7 см/сек., проходимые ими пути — не больше 10^{-6} см. Поэтому длительность свободного пути электрона не превышает 10^{-13} сек., тогда как тепловые движения ионов происходят с периодом 10^{-11}—10^{-12} сек., а смещение электрона в пределах атома протекает еще быстрее, чем длительность свободного пробега между ионами — за 10^{-15} сек.

Эти соображения оправдывают рассмотрение расположения ионов и медленных процессов в кристаллической решетке раздельно от протекающих в этой решетке электронных явлений. В расположении атомов твердого тела следует различать ближний и дальний порядок.

Под ближним порядком мы понимаем расположение вокруг данного атома его ближайших соседей. Расстоянием

между атомами и их взаимным расположением определяются силы взаимодействия — их величина и направление, а также перекрытие волновых функций. Поэтому именно ближний порядок определяет структуру уровней и ширину запретной зоны, а следовательно, и концентрацию свободных электронов и дырок. Действительно, А. Р. Регель доказал опытным путем справедливость такого вывода. После плавления полупроводники сохраняют часто тот же знак проводимости и такую же концентрацию электронов, как в твердом состоянии.

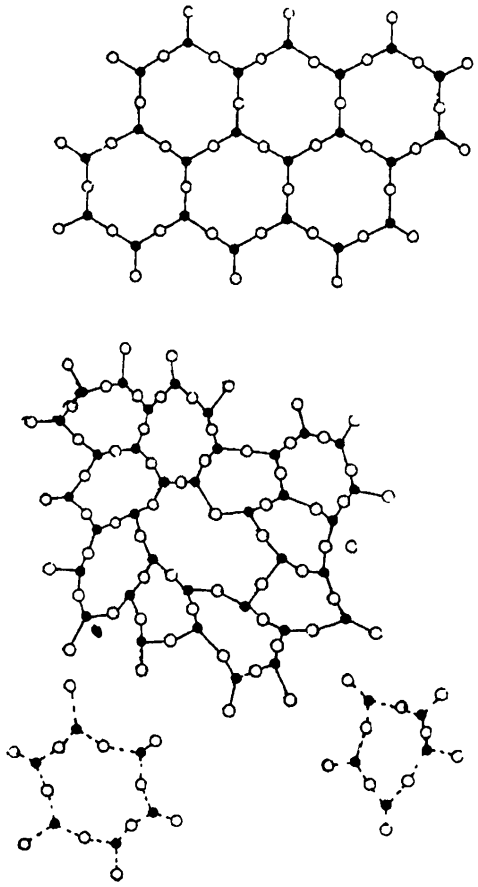


Рис. 49. Кристаллическая и аморфная модификации кварца.

В кристалле ближний порядок определяется отдельной ячейкой. Рентгеновский анализ жидких и аморфных тел показывает, что и в них каждый атом окружен соседними примерно на таких же расстояниях и в таком же расположении, как в ячейке кристалла того же вещества (рис. 49). Но небольшие в отдельной ячейке отступления от правильности кристалла, накапливаясь статистически, уже через несколько атомных расстояний создают ячейки другой ориентации, чем в исходной.

Дальний порядок, который мы наблюдаем в кристалле, характеризуется тем, что любой структурный элемент решетки (например, определенный ион) встречается в данном направлении через равные интервалы. Это значит, что если данный элемент структуры находится на расстоянии a, то весьма велика вероятность встретить его на расстояниях $2a$, $3a$... $1000a$ и, наоборот, мала вероятность, чтобы он оказался в промежуточных положениях.

Дальний порядок редко охватывает большой монокристалл, обычно строгая правильность не распространяется больше чем на 1000 атомных расстояний. Условия роста, механические воздействия вносят обыкновенно дефекты в структуру реальных кристаллов. Однако и такой правильности достаточно для всех явлений интерференции рентгеновых и электронных волн, которые свойственны кристаллам.

Справедливы и все квантовые выводы, которые вытекают из периодичности решетки для электронов.

Тепловое движение смещает атомы из их положений равновесия, но оно не нарушает дальнего порядка, так как атомы лишь немного отклоняются в ту и другую сторону и вероятность встретить атом на определенных расстояниях na, где a целое число, или вблизи них гораздо больше, чем на промежуточных расстояниях. И действительно, резкость явлений интерференции, например, не уменьшается от теплового движения. Зато резкость сильно зависит от структурных неоднородностей: линии начинают расплываться, если дальний порядок охватывает не больше десятка атомных расстояний, а при порядке, охватывающем немного постоянных, интерференционные максимумы едва заметны.

Длина волны электронов в полупроводнике составляет при комнатных температурах около $7 \cdot 10^{-7}$ см, т. е. 15—20 постоянных решетки. Длина свободного пробега превосходит иногда 10^{-6} см и доходит до сотен постоянных. Только в том случае, когда на протяжении длины пробега имеется полная правильность дальнего порядка, электрон движется свободно без рассеяния.

Тепловое движение, которое не нарушает дальнего порядка, оказывает, однако, большое влияние на движение электрона. То в одном, то в другом участке кристалла появляются местные флуктуации, создающие скопления или разрежение атомов и нарушения правильности решетки. Такие искажения периодичности, размером порядка 10^{-7} см, т. е. порядка четверти длины волны электрона особенно сильно отражают или отклоняют электрон в сторону. При каждом отбросе на большие углы должны выполняться квантовые законы: волновой вектор должен изменяться на $\frac{2\pi}{a}$, а энергия $h\nu$ передается или воспринимается из тепловой энергии решетки. Акт рассеяния электронных волн на волнах теплового движения можно описать как столкновение электрона с фононом и обмен квазиимпульсом и энергией между ними.

Такое же рассеяние электроны испытывают при встрече с другими неоднородностями, нарушающими периодичность решетки, если эти нарушения занимают размеры не меньше $\frac{\lambda}{4}$, где λ — длина волны электрона. Границы между зернами, сдвиги, вызванные механическими силами, посторонние включения и примеси, дефекты решетки, — все эти факторы приводят к добавочному рассеянию электронов. Особенно

эффективными в этом отношении оказываются нарушающие правильность решетки ионы, заряд которых отклоняет электроны на длине их пробега тем сильнее, чем меньше скорость их движения.

Дальний порядок — необходимое условие для свободного движения электронов. Нарушение его в пределах 10^{-7} см уже вызывает рассеяние и обрывает свободный пробег. Только в веществе, где имеется дальний порядок, возможна большая длина пробега и большая подвижность. Длина пробега уменьшается под влиянием теплового движения и дефектов решетки. Если к моменту плавления она уже достигла минимальной величины, свойственной аморфному состоянию, то при плавлении не изменится заметно ни концентрация, ни подвижность свободных электронов. Всегда, впрочем, плавление сопровождается изменением плотности, а иногда и изменением расположения соседних атомов. Поэтому некоторый скачок электропроводности при плавлении всегда наблюдается.

Кристаллические решетки полупроводников

Свойства полупроводника в первую очередь зависят от сил, связывающих его атомы в сплошное плотное тело. По характеру различают силы: валентные, ионные и силы типа Ван-дер-Ваальса. Особое место занимают водородная и металлическая связи.

Валентные силы как в молекуле, так и в кристалле связывают атомы при помощи объединенной одной или двух пар электронов. Валентные силы создают наиболее прочную связь, характеризующуюся высокой температурой плавления, большой теплотой испарения и твердостью. В кристалле такие связи направлены вдоль определенных кристаллографических направлений. Примером могут служить алмаз и карборунд.

Четырехвалентные атомы углерода в алмазе связаны с четырьмя ближайшими такими же атомами, расположенными по тетраэдру (рис. 50). По одному электрону от каждого атома осуществляют связь в каждом из четырех направлений. Валентные силы отличаются от ионных и металлических тем, что пара электронов, связывая два атома, не участвует уже в связях с другими атомами кристалла. Такие связи, вызванные силами квантового обмена, называют насыщенными.

Ионная связь также осуществляется электронами, но в отличие от валентной связи электроны электроположительного атома переходят к электроотрицательному, оставляя первый заряженным положительно, а второй отрицательно. Распределение отрицательного заряда в ионах Na^+ и Cl^- дает рис. 51. При сближении атомов переход электрона уменьшает общую их энергию. Два противоположно заряженных иона, притягиваясь друг к другу электростатическими силами, образуют молекулу. В кристалле положитель-

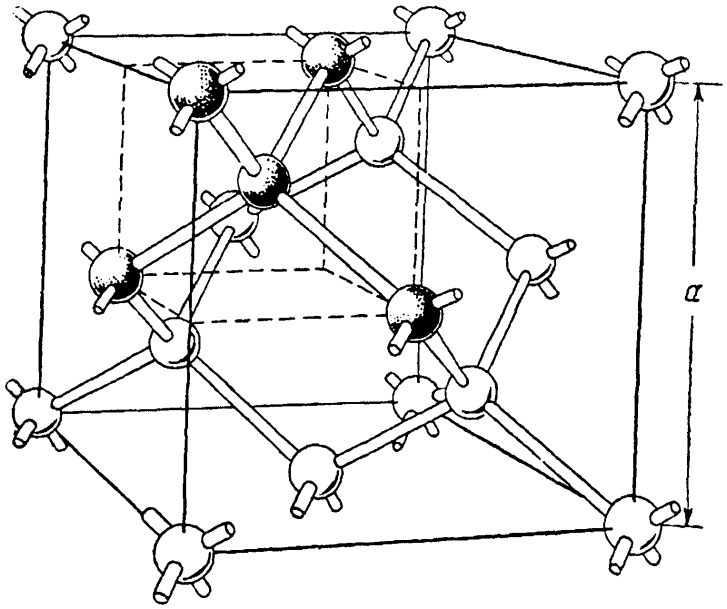


Рис. 50. Кристаллическая структура алмаза. На рисунке показана тетраэдрическая система связей атомов в решетке.

ные и отрицательные ионы располагаются попеременно; притяжение положительных ионов к отрицательным соседям стягивает всю совокупность ионов в одно сплошное тело. Ионные силы связи не насыщены: в их систему можно включить любое число ионов. Примером кристаллов с ионной связью могут служить NaCl, LiF, $CaCO_3$. В таких кристаллах нельзя различить отдельных молекул.

Различие между распределением электрического заряда наглядно иллюстрирует рис. 52 для отдельных молекул, а рис. 53 показывает распределение заряда в кристалле с помощью картины эквипотенциальных линий.

Ясно, что кроме двух предельных случаев — перехода заряда электрона от одного атома к другому, при котором расположение электрона является точно симметричным, — могут существовать и все промежуточные положения, кото-

рые можно частью отнести к ионной, частью же к валентной связи. Молекулы, обладающие электрическими диполями, подобно ионам, могут быть связаны в твердое или жидкое тело электростатическими силами между диполями.

Третий тип — связь между нейтральными в электрическом смысле атомами при посредстве их взаимной поляри-

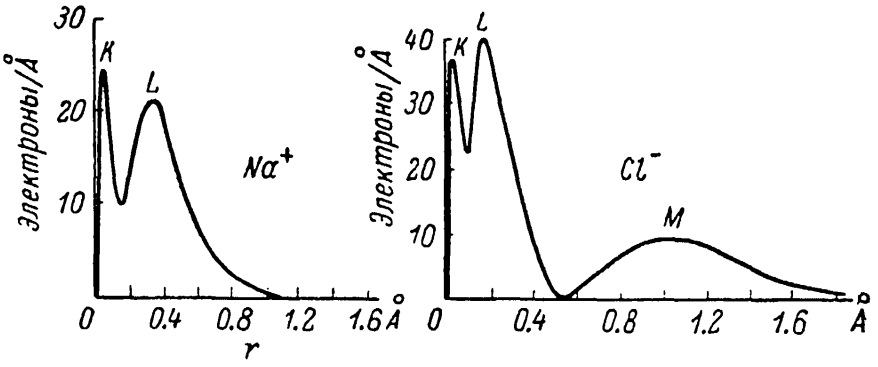


Рис. 51. Распределение отрицательного заряда в электронных оболочках Na^+ и Cl^-.

зации периодически возникающими в них диполями. Такого рода связь значительно слабее остальных; энергия связи убывает с расстоянием как шестая степень расстояния между атомами. Этим силам обязано взаимодействие между молекулами газа, переводящее его в жидкое состояние. Законы перехода из газообразного состояния в жидкое принадлежат

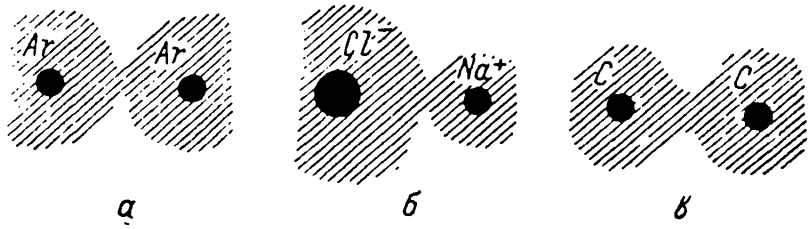


Рис. 52. Электронная плотность для: связи типа Ван-дер-Ваальса (*а*), ионной связи (*б*) и ковалентной связи (*в*).

Ван-дер-Ваальсу. По его имени называют и действующие здесь силы.

Ван-дер-Ваальсовы силы связывают при низких температурах атомы нейтральных газов He, Ne, Ar в твердое тело. Такого же типа силы объединяют молекулы органических веществ в кристаллы. Силы эти не насыщены: связь двух атомов не препятствует присоединению третьего и четвертого атомов.

Все три типа сил сочетаются часто при образовании сложных соединений. Рис. 54 показывает распределение электрического заряда в соединении $CS(NH_2)_2$. Связь атомов C с S и N с H_2 — валентная; ионы же $(CS^{++}$ и $(NH_2)^-$ связаны ионной связью. На рис. 54 пик высокой плотности

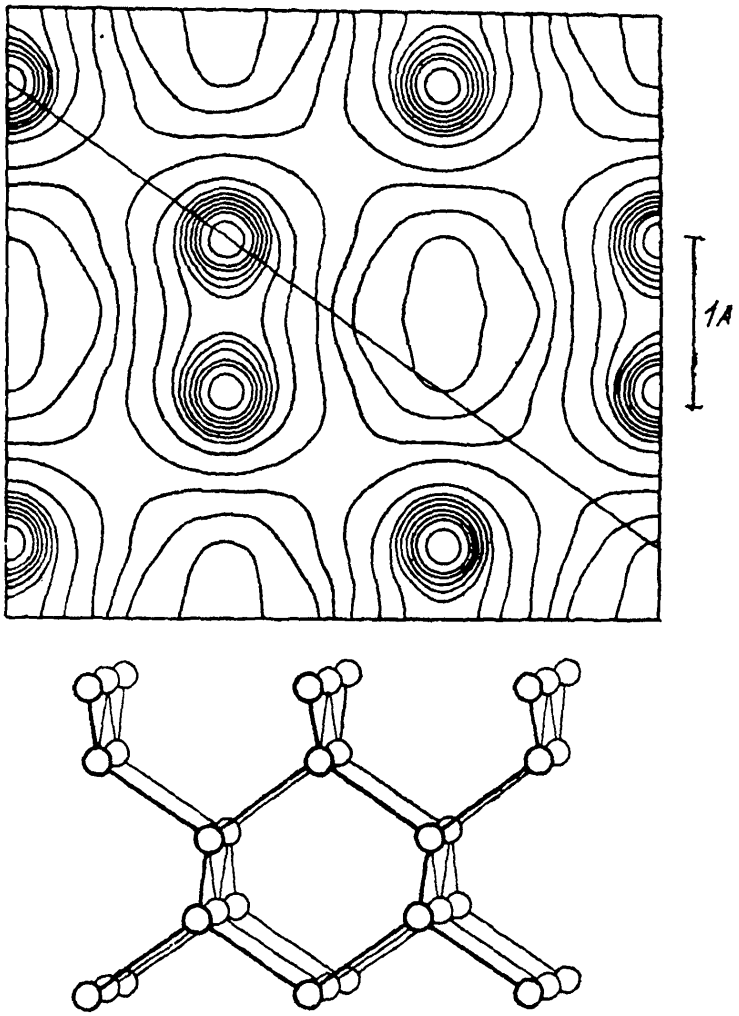


Рис. 53. Алмаз; модель решетки и распределение электронной плотности.

относится к иону $(CS)^{++}$, а два более низких — к двум ионам $(NH_2)^-$.

Водородная связь определяется притяжением к соседним атомам иона водорода, который в отличие от других ионов представляет собой протон, лишенный электронной оболочки. Ион водорода может войти даже в электронную оболочку молекулы. Наряду с притяжением между диполями, которыми обладают молекулы H_2O, в образовании воды и льда участвует и водородная связь. Это связь насыщенная.

Металлическая, ненасыщенная связь между совокупностью положительных ионов и всеми валентными электронами обеспечивает металлам пластичность и высокую прочность. Эта связь участвует наряду с другими типами связи в некоторых полупроводниках.

По своей структуре кристаллические решетки различаются по наличию элементов симметрии. Наибольшей симметрией обладают кристаллы правильной кубической системы, но не следует думать, что они подобны изотропному телу.

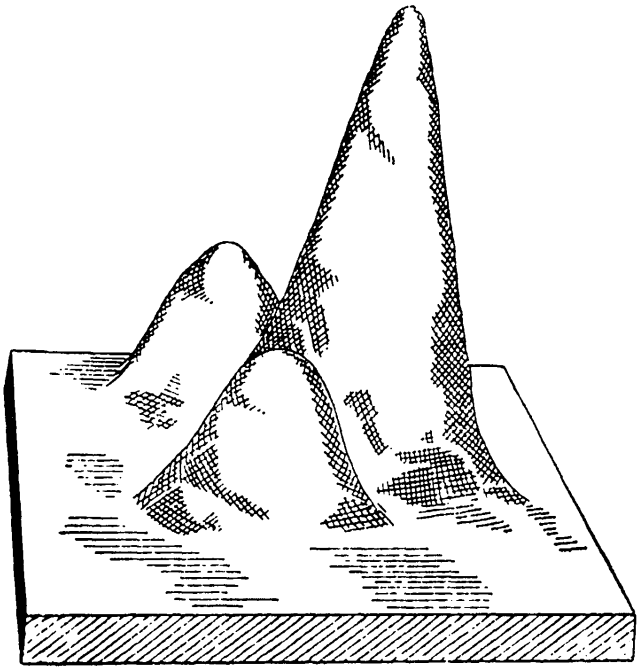


Рис. 54. Распределение электронной плотности в соединении с $CS(NH_2)_2$. Более низкие пики соответствуют $(NH_2)^-$, более высокий пик — $(CS)^{2+}$ В группах NH и CS — связь ковалентная, связь CS и NH_2 имеет ионный характер.

Рис. 55 показывает, например, как зависит от направления модуль Юнга кристаллов железа, золота и алюминия, относящихся к правильной системе. Рис. 56 изображает модуль упругости для кристаллов магния, принадлежащих к гексагональной одноосной системе.

Важным показателем свойств решетки является координационное число, т. е. число ближайших соседей, окружающих данный атом. Чем больше это число, тем плотнее построена решетка.

На рис. 57, *а*, показана решетка с координационным числом 4 (ZnS и тетраэдр, соответствующий алмазу), на рис. 57, *б* с числом 6 (простой куб, NaCl); числу 8 соответствует куб с атомом в его центре (рис. 57, *в*, CsCl) наконец, числу 12 соответствует куб с атомами не только в вершинах, но и в центрах каждой грани (рис. 57, *г*).

Последнее расположение, как и гексагональная структура, соответствует наиболее плотной упаковке атомов, которая встречается у многих металлов и ионных кристаллов, с ионами, обладающими законченными слоями электронов с симметрией, близкой к шаровой. Многие кристаллические структуры удается воспроизвести, исходя из требования наиболее плотной упаковки входящих в них ионов. Для решения такой задачи нужно знать размеры различных

ионов, некоторые из которых приводятся ниже (в ангстремах).

Положительные ионы

Li^{+} 0.60	Be^{++} 0.31	B^{+++} 0.20	C^{++++} 0.15
Na^{+} 0.95	Mg^{++} 0.65	Al^{+++} 0.50	Si^{++++} 0.41
K^{+} 1.33	Ca^{++} 0.99	Se^{+++} 0.81	Ti^{++++} 0.68
Cu^{+} 0.96	Zn^{++} 0.74	Ga^{+++} 0.62	Ge^{++++} 0.53
Rb^{+} 1.48	Sr^{++} 1.13	Y^{+++} 0.93	Zr^{++++} 0.80
Ag^{+} 1.26	Cd^{++} 0.97	In^{+++} 0.81	Sn^{++++} 0.71
Cs^{+} 1.69	Ba^{++} 1.35	La^{+++} 1.15	Ce^{++++} 1.01
Au^{+} 1.37	Hg^{++} 1.10	Te^{+++} 0.95	Pb^{++++} 0.84

Отрицательные ионы

H^{-} 2.08			
F^{-} 1.36	O^{--} 1.40	N^{---} 1.71	C^{----} 2.60
Cl^{-} 1.81	S^{--} 1.84	P^{---} 2.12	Si^{----} 2.71
Br^{-} 1.95	Se^{--} 1.98	As^{---} 2.22	Ge^{----} 2.72
J^{-} 2.16	Te^{--} 2.21	Sb^{---} 2.45	Sn^{----} 2.94

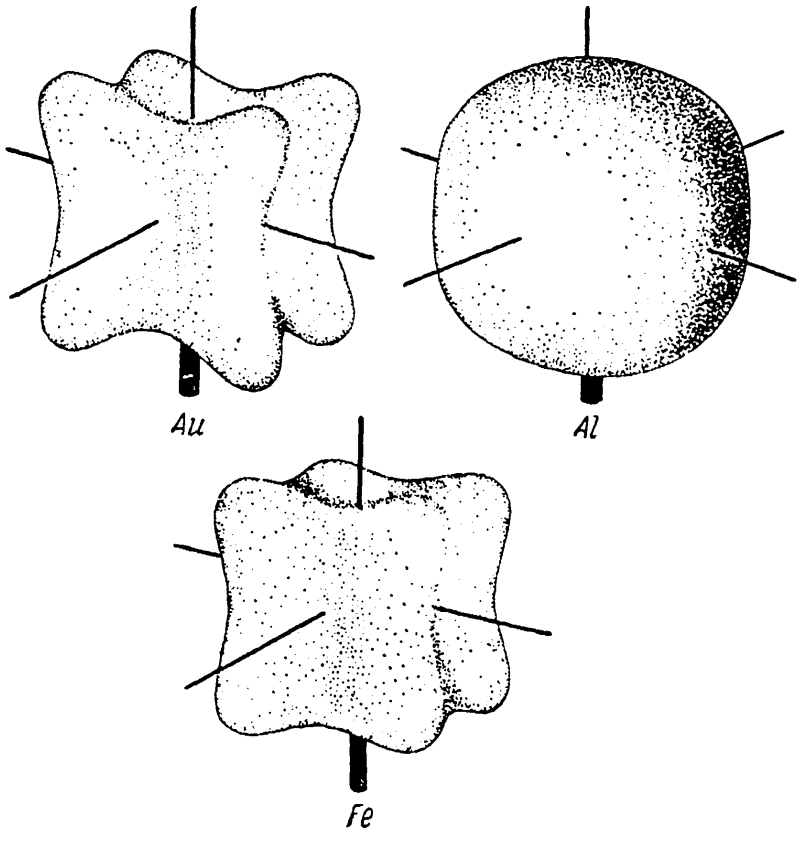


Рис. 55. Модели, иллюстрирующие изменение модуля Юнга по различным направлениям кристаллов Au, Al и Fe.

Размер отрицательных ионов больше положительных. Поэтому структура многих окислов и сульфидов представляет собой плотную упаковку ионов O^{--} или S^{--}, положи-

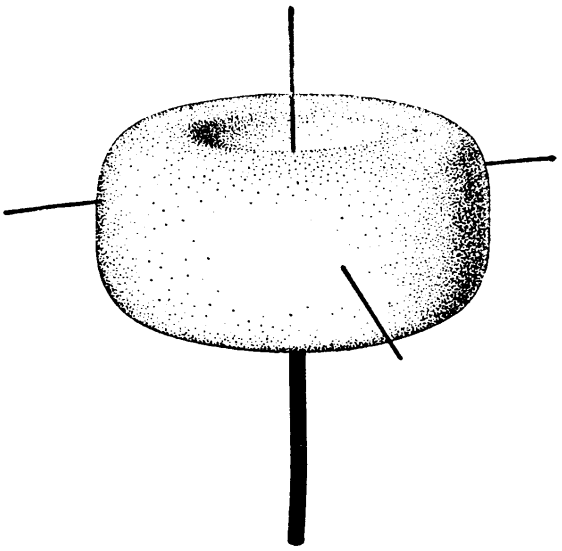


Рис. 56. Модель, иллюстрирующая упругость кристалла Mg по различным направлениям.

тельные же ионы занимают места в просветах между шаровидными ионами O^{--} или S^{--}. Рис. 58 иллюстрирует одно из таких соединений.

Размеры нейтральных атомов можно видеть на рис. 59.

Самая рыхлая упаковка с координационным числом 4 при плавлении переходит в более плотную, для которой ближний порядок создает вокруг каждого атома большее число соседей. Так, Ge и Si при плавлении меняют свое координационное число с 4 на 8, се-

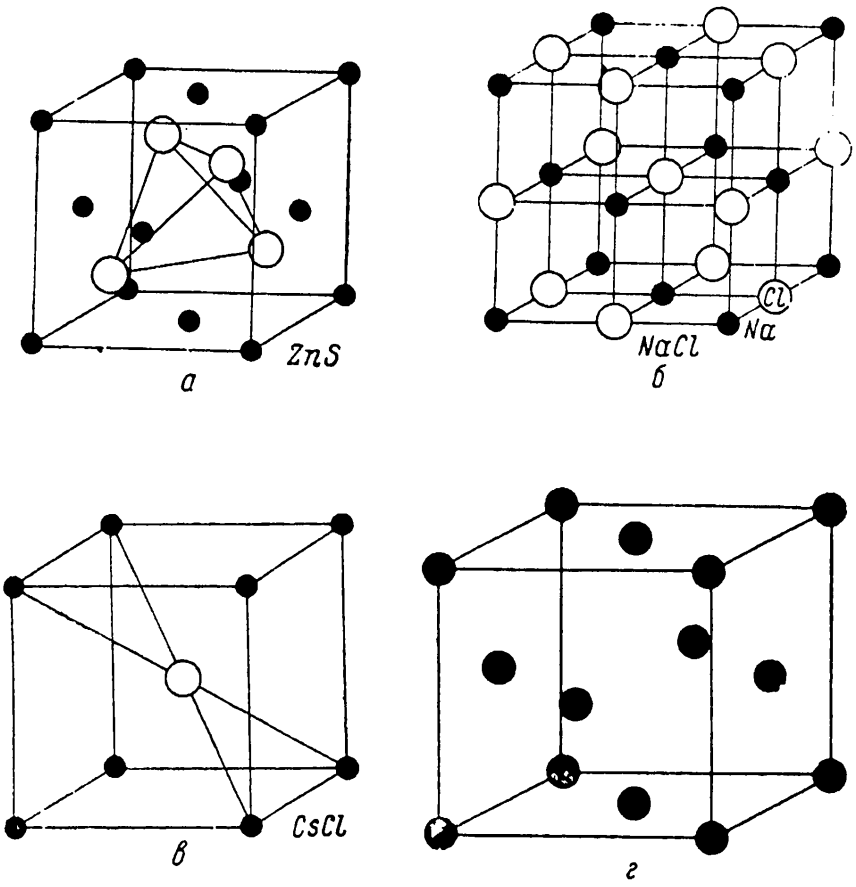


Рис. 57. Кристаллические решетки с различными координационными числами.

а — решетка ZnS, координационное число 4; *б* — решетка NaCl, координационное число 6; *в* — решетка CsCl, координационное число 8; *г* — гранецентрированный куб, координационное число 12.

рое олово с координационным числом 4 при температурах выше 13° С переходит в белое с 6 соседями. Во всех этих случаях повышение координационного числа сопровождается переходом от полупроводниковых свойств к металлическим, а связь из валентной становится металлической. Такой переход приводит также к увеличению удельного веса при плавлении.

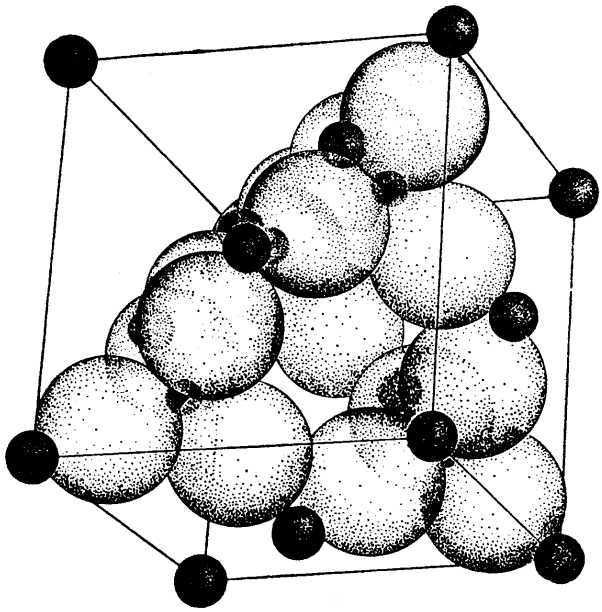


Рис. 58.

Водородная связь, встречающаяся, например, в кристаллах льда как и валентная, создает сравнительно рыхлую структуру, которая при плавлении переходит в более плотную. Поэтому удельный вес льда меньше воды, удельный вес твердого германия и кремния возрастает при плавлении.

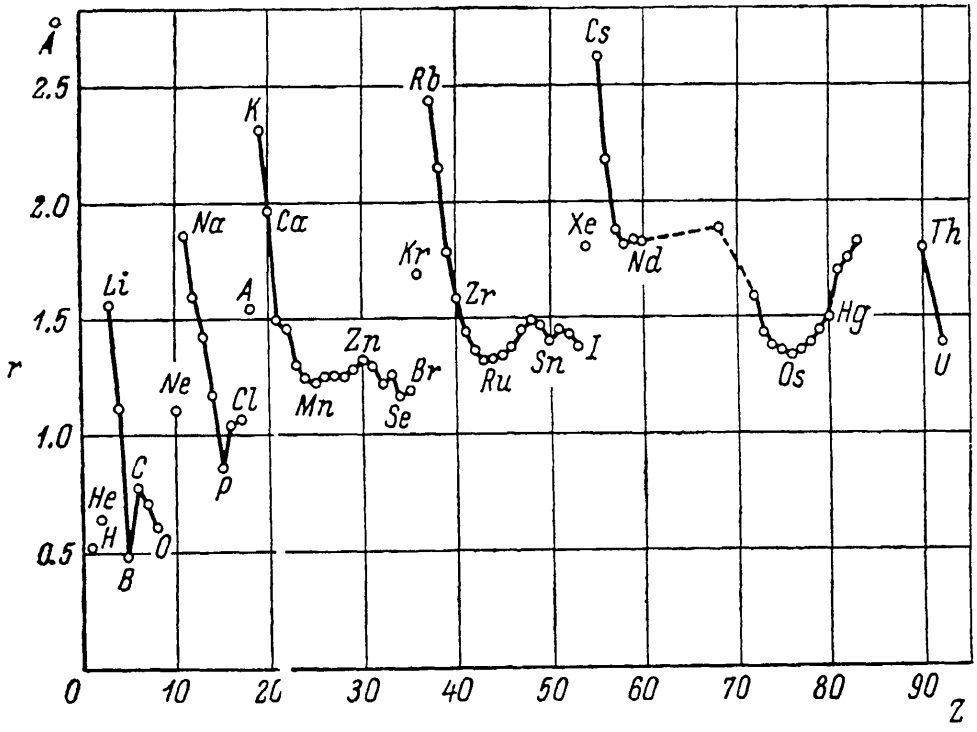


Рис. 59. Радиусы атомов.

Z — атомный номер.

Наиболее анизотропными являются решетки слоистые и игольчатые. Первые из них легко раскалываются на тонкие листочки (например, слюда, графит, Sb_2S_3, Bi_2S_3, MoS_2). Все их свойства резко меняются в зависимости от кристаллографического направления. На рис. 60 показано распределение атомов углерода в графите, а на рис. 61 — зависи-

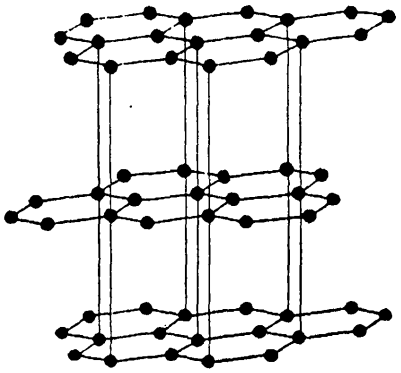


Рис. 60. Решетка графита.

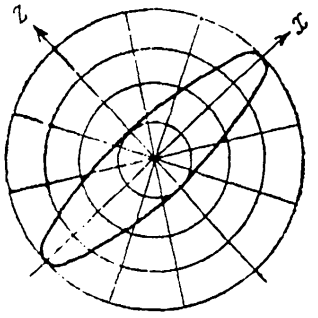


Рис. 61. Анизотропия теплопроводности графита.

мость теплопроводности его от направления; еще сильнее различается электропроводность: в плоскости слоев — графит—металл, в перпендикулярном направлении — полупроводник большого сопротивления. При конденсации из газообразного состояния и при возгонке в вакууме такие кристаллы осаждаются в виде тонких монокристальных пленок.

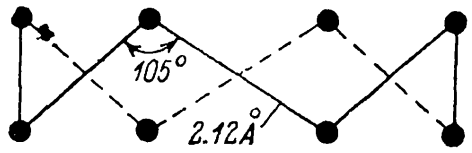


Рис. 62. Молекула S_8.

Кристаллы селена и теллура построены из спиральных цепочек, связанных прочными валентными связями, в то время как связь между цепочками осуществляется слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами. Фосфор, мышьяк и сурьма в одной из своих модификаций образуют слоистую структуру, но слои атомов в них не плоские, а гофрированные.

Химические элементы: Be, Mg, Ca, V, La, Ti, Zr, Hf, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Pb, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Th, U обладают наиболее плотной упаковкой с координационным числом 12; атомы ряда других металлов упакованы менее плотно: Li, Na, K, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe_α — имеют координационное число 8.

Координационное число валентных решеток, как, например, C, Si, Ge, определяется их химической валентностью (от 2 до 6).

Электроотрицательные элементы O, S, F, Cl образуют молекулярные решетки из двух атомов O, шести или восьми атомов S. На рис. 62 показано расположение атомов серы в кольце из 8 атомов.

Нейтральные газы He, Ne, Ar, Kr создают в твердом виде решетки правильной системы, связанные силами Ван-дер-Ваальса.

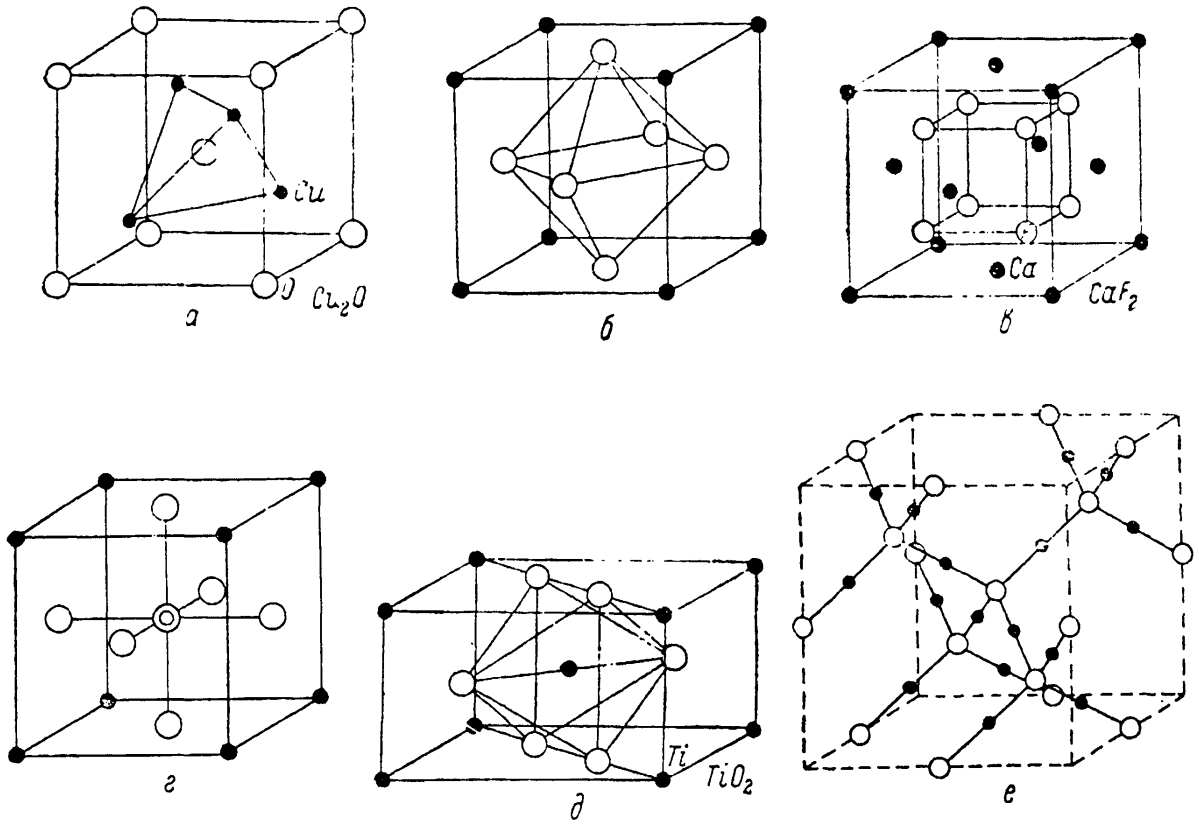


Рис. 63. Кристаллические решетки некоторых полупроводников.

а — решетка куприта — Cu_2O, координационные числа 2 и 4; *б* — решетка типа AB_3 (например WO_3); *в* — решетка CaF_2 координационные числа 4 и 8; *г* — решетка типа ABC_3 (например, перовскит — $CaTiO_3$); *д* — решетка рутила — TiO_2, координационные числа 3 и 6; *е* — решетка кристобалита — SiO_2 координационные числа 2 и 4.

Определение структуры кристаллической решетки представляет собой часто сложную задачу, разрешаемую тщательным изучением интерференции рентгеновых лучей, электронных волн или нейтронов. Каждый из этих методов имеет свои преимущества: рентгеновы лучи рассеиваются только электронами, электронные волны — заряженными ионами, а нейтроны — всеми атомами независимо от их заряда. Задача осложняется тем, что хотя мы умеем вычислить результат интерференции для данного расположения, но обратная задача — определение расположения атомов по интерференционным максимумам — может решаться только путем проб

и индукции в подборе подходящих структур. На рис. 63 показано распределение атомов в решетках некоторых полупроводников.

Дефекты кристаллических решеток

В реальных твердых телах наблюдаются самые разнообразные искажения строгой периодичности. Эти искажения оказывают большое, часто решающее влияние на механические, тепловые, электрические и оптические свойства полупроводников. Они определяют пластичность, вязкость, теплопроводность и электропроводность. Рассмотрим поэтому основные типы искажений.

Тепловое движение, помимо статистических отклонений атомов от положения равновесия, вносит и остающиеся изменения: от времени до времени то тот, то другой атом получает такую амплитуду движения, что покидает свое место в решетке. Если он втискивается в соседнюю ячейку, то в кристалле одновременно образуется пустой узел и атом внедрения — это тот тип искажений, который ввел в теорию твердого тела Я. И. Френкель. Шоттки считал, что пустые места образуются на поверхности, затем путем постепенного замещения проникают внутрь тела, тогда как замещавшие их атомы выходят на поверхность. Если кристалл построен из ионов, то большую вероятность приобретает образование двух пустых узлов рядом в результате ухода положительного и отрицательного ионов.

Дефекты по Френкелю, как и дефекты по Шоттки встречаются в различных полупроводниках. Их число растет с температурой. Вблизи температуры плавления концентрация таких термодинамически равновесных искажений может достигать 1—2% от общего числа атомов. Так как образование каждого дефекта требует затраты энергии на преодоление барьера, то рост числа барьеров с температурой повышает теплоемкость. В бромистом серебре, например, перед его плавлением теплоемкость повышается с 13 до 35 кал./моль.

Другой тип нарушения периодичности вызывается образованием твердых растворов. Атомы одного вещества могут располагаться среди атомов другого, либо сохраняя периодичность, либо же статистически. В первом случае говорят об упорядоченной структуре сплава, во втором — о неупорядоченном сплаве. Существует критическая температура упорядочения, ниже которой равновесным оказывается сплав упорядоченный, переходящий при критической температуре

в неупорядоченный. Различие между тем и другим обнаруживается рентгеновым анализом. Неупорядоченный сплав дает ту же картину интерференции, как и основное вещество. Упорядоченный дает систему дополнительных сверхструктурных линий, соответственно двум вставленным друг в друга решеткам.

Дальнейшие искажения в структуру кристалла вносят условия роста и сдвиги, вызываемые механическими напряжениями. Часто сдвиг приводит при дальнейшем росте кри-

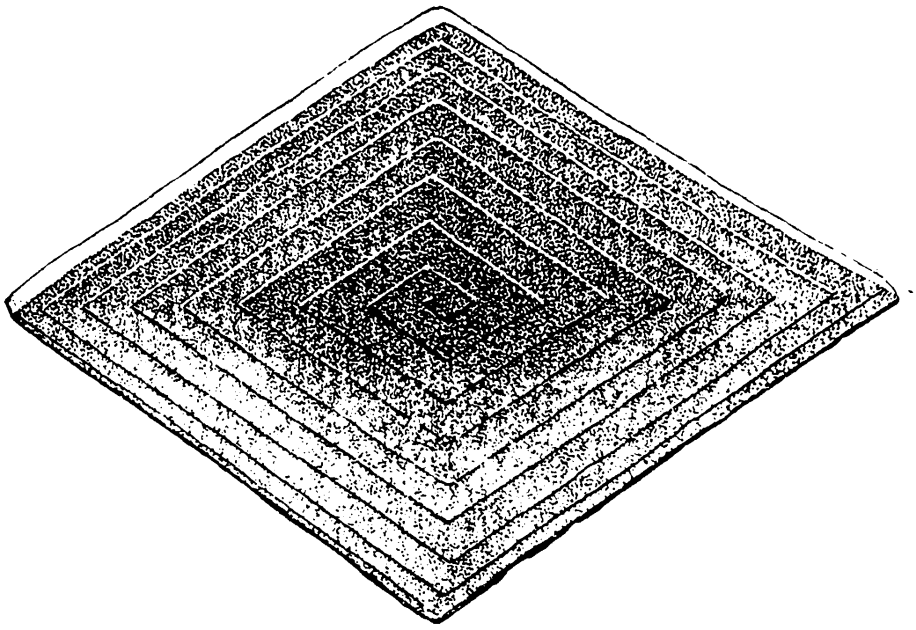


Рис. 64.

сталла к сложной структуре со смещениями порядка долей микрона. Электронный микроскоп обнаруживает присутствие таких дефектов. Рис. 64 показывает, например, поверхность кристалла парафина, выращенного после сдвига. Различают сдвиги по кристаллографическим ребрам и спиральные. При росте кристалла образование новой грани требует затраты дополнительной энергии по сравнению с развитием существующей. Спиральный рост обладает поэтому преимуществом: он идет путем непрерывного наращивания того же слоя атомов.

Присутствие сдвигов резко меняет механические свойства, повышая в сотни раз предел упругости и прочности кристалла. Хотя их влияние на подвижность электронов обычно невелико, но они уменьшают диффузионную длину электронов.

Очень часто полупроводники получаются и изучаются в виде не монокристалла, а поликристаллического агрегата, прессованного порошка или спекшейся массы. Иногда такие образцы оказываются пористыми или неоднородными, составленными из двух или нескольких переплетающихся фаз.

Свойства таких образований, разумеется, отличны от свойств монокристалла из того же материала. В мелкокристаллическом теле, каждая граница между зернами нарушает периодичность. Если зерна анизотропны и соприкасаются гранями различной ориентации, то на таких границах происходит рассеяние акустических волн и снижение теплопроводности. Вдоль границ между зернами облегчается диффузия примесей, движение газов. Особое влияние оказывает кислород, который адсорбируется на поверхности зерен в виде отрицательных ионов или создает пленку окисла. В теле появляются окисные прослойки с большим удельным сопротивлением, оказывающие, несмотря на малую толщину пленок, большое влияние на электропроводность образца. Влияние таких пленок на теплопроводность гораздо слабее потому, что удельная теплопроводность пленки может отличаться от основного материала всего на 1—2 порядка. Если средняя толщина пленки порядка 10^{-5}—10^{-6} см, а размеры кристалликов около 10^{-2} см, то влияние пленок на теплопроводность неощутимо. В случае же электрического тока соотношение удельных сопротивлений пленки и кристалла может достигать 10^{10} и поэтому при тех же размерах зерна и пленки сопротивление может возрасти в миллион раз.

В этих условиях важное значение для изучения и применения полупроводников имеет получение монокристаллов.

Некоторые вещества легко получаются в виде больших кристаллов осаждением из растворов. Таковы сера, сегнетовая соль, квасцы и некоторые соли.

Слоистые и игольчатые кристаллы получаются возгонкой в вакууме.

Но основной путь получения полупроводниковых монокристаллов — это получение их из расплавов. Так получаются кристаллы германия, кремния и ряда соединений. Предложено несколько приемов кристаллизации. Чохральский вытягивал зародыш кристалла из расплава с такой скоростью, чтобы граница растущего кристалла все время находилась на поверхности жидкости. И. В. Обреимов, помещая раствор в трубку с оттянутым концом медленно охлаждает ее, начиная с конца, где и начинается рост кристаллов. Тот из них, ориентация которого соответствует направлению наиболее

быстрого роста, обгоняет другие и продолжает расти, как монокристалл.

Иногда вместо монокристалла при медленном застывании расплава образуется система одинаково ориентированных в направлении максимального роста кристаллов; это — ориентированные агрегаты кристаллов.

Примеси

Примеси имеют решающее значение для электрических свойств полупроводников: они изменяют сопротивление в тысячи и миллионы раз. Именно примеси создают наблюдаемую нами электропроводность, они определяют знак носителей тока, от их числа и характера в большой степени зависит длина свободного пробега электронов и фононов, определяющие подвижность, теплопроводность и диффузию в полупроводнике.

Понятию примеси мы придаем расширенное толкование — не только включения постороннего вещества, но и отступления от стехиометрического соотношения компонентов основного вещества кристалла. Так, избыток кислорода или недостаток меди в закиси меди мы рассматриваем как примесь кислорода или как примесь некоторого числа двухвалентных ионов меди, занявших место одновалентных, или, наконец, как наличие пустых мест в решетке, оставленных ушедшими ионами меди. Все это мы называем примесями. Им закись меди обязана своей электропроводностью порядка 10^{-3}—10^{-4} $ом^{-1}$ $см^{-1}$, тогда как стехиометрическая закись меди без примесей обладала бы электропроводностью порядка 10^{-9} $ом^{-1}$ $см^{-1}$.

С этой точки зрения следует различать примеси: 1) представляющие собой избыток или недостаток одного из компонентов основного вещества, 2) замену в одном из узлов решетки атома или иона основного вещества другим элементом (такие примеси называют примесями замещения) и 3) посторонние атомы, находящиеся внутри одной из ячеек кристаллической решетки (их называют примесями внедрения).

В результате отступления от стехиометрического состава образуется раствор фазы, более богатой преобладающим компонентом, в более бедной фазе. Растворимость одной фазы в другой, т. е. максимальная концентрация раствора обыкновенно ограничена небольшими пределами — долями процента. Тем не менее такая примесь с малой энергией диссоциации для электронов может играть решающую роль. Напри-

мер, при ширине запретной зоны в 1 эл.-в концентрация электронов собственной проводимости при комнатной температуре составляет около 10^{12} эл./см^3, тогда как 0.1% примеси, электроны которой переходят в свободную зону с затратой энергии 0.25 эл.-в, создают 10^{17} эл./см^3.

Энергия диссоциации примесных атомов может быть вычислена следующим образом. Положим, что работа ионизации атома в вакууме равна U эл.-в. В среде с диэлектрической постоянной ε размеры электронных орбит возрастают в ε раз. Там, где ε велико, эти размеры значительно превышают междуатомные расстояния a. Например, в кремнии при $\varepsilon = 13.5$ размеры одновалентных орбит составят $1.1 \cdot 13.5 \approx 15$ Å, т. е. в 3—5 раз больше a. Это позволяет рассматривать среду, в которой находится электрон, как непрерывную, а электрическое поле считать весьма близким к кулонову, ослабленному в ε раз. Тогда работа ионизации снижается в ε^2 раз — до $\frac{U}{\varepsilon^2}$, в случае кремния — в 170 раз. Если орбита электрона примесного атома водородоподобна и обладает энергией ионизации ~ 13.5 эл.-в, то в кремнии работа ионизации составит всего 0.07 эл.-в. Опыт вполне подтверждает результаты такого грубого подсчета, который рассматривает границу свободной зоны как переход атома в ионизованное состояние.

Что касается знака носителей тока, создаваемых примесями, то он зависит как от химической природы примесных атомов и их валентности, так и от условий закрепления в решетке.

Для примесей внедрения можно ожидать, что энергетические уровни электроположительных атомов, легко отдающих свои электроны, с энергией ионизации $\frac{U}{\varepsilon^2}$ эл.-в при сколько-нибудь значительных ε расположатся на небольшом расстоянии от свободной зоны и придадут полупроводнику свойства электронного или N-типа. Электроотрицательные атомы, требующие небольшой затраты энергии U' для присоединения лишнего электрона создадут уровни, отстоящие от заполненной зоны на небольшом расстоянии $\frac{U'}{\varepsilon^2}$ эл.-в, создав полупроводник P-типа.

Таким образом, электроположительные примеси внедрения становятся донорами, электроотрицательные — акцепторами.

Иные условия создаются для примесей замещения в валентных кристаллических решетках. Здесь каждый входящий в состав решетки атом передает по одному электрону на

каждую валентную связь с соседним атомом. Обычно координационное число решетки и определяется валентностью его атомов. Так, атомы четырехвалентных элементов углерода, кремния, германия и серого олова имеют 4 ближайших соседа, на связь с которыми и затрачиваются 4 валентных электрона. Если заменить один из этих атомов атомом с другой валентностью, то его связь с соседними потребует у атома примеси 4 и только 4 электрона.

Когда примесный атом обладает более высокой валентностью, как, например, пятивалентные мышьяк, фосфор или сурьма, его лишний электрон не находит применения в валентных связях. При большой диэлектрической постоянной среды энергия его диссоциации $\frac{U}{\varepsilon^2}$ мала и он становится донором.

Атомы с валентностью меньшей, чем атомы валентной решетки, — в нашем примере трехвалентные алюминий, галлий и индий — вместо того, чтобы перевести недостающий валентный электрон из своего собственного более глубокого электронного слоя, что потребовало бы значительной дополнительной энергии (энергия ионизации глубоких электронов во много раз больше энергии ионизации валентных электронов), оставляет свободное место (дырку) в заполненной зоне.

Таким образом, примесные атомы замещения в валентных решетках с большой диэлектрической постоянной становятся донорами, если число их валентных электронов больше валентности атомов решетки, и акцепторами, если их валентность меньше валентности основных атомов. В противоположность примесям внедрения здесь электроположительные примеси — акцепторы, а электроотрицательные — доноры.

Можно ожидать, что в ионных решетках знак носителей тока определяется химической природой примеси. Нейтральный примесный атом либо образует положительный ион, отдавая свой электрон в свободную зону, либо отнимает электрон из заполненной зоны, оставаясь отрицательным ионом.

В валентных полупроводниках с малой диэлектрической постоянной таких элементарных соображений недостаточно, периодическое поле кристалла нельзя заменять непрерывной средой, приходится более детально изучать то изменение в заполнении уровней, которое вносит данное искажение. Известно, например, что сдвиги, создаваемые при пластической деформации германия, являются акцепторами.

Об искажениях электрического поля, создаваемых различными примесями и дефектами структуры, можно судить по тем изменениям, которые они вносят в высокочастотный спектр ядерного парамагнитного резонанса.

О размерах искажений, вносимых примесями, можно судить также по их влиянию на подвижность электронов и на длину свободного пробега фононов. Примеси замещения деформируют решетку, причем деформации ограничиваются ближайшей кристаллической ячейкой. Примеси внедрения искажают вокруг себя решетку на протяжении нескольких атомных расстояний, если размеры внедренных атомов примеси велики.

При таком большом влияний примесей важной задачей становится химическая очистка полупроводника. Эта задача ставит требования, превышающие все, что знала до сих пор аналитическая химия. Химический препарат считался чистым, если содержание примесей не превышало .0.01 или 0.001%. Между тем для того чтобы считать «чистым» такой материал, как кремний, с шириной запретной зоны $\Delta E_0 = 1.12$ эл.-в, или германий, с $\Delta E_0 = 0.75$ эл.-в, необходимо довести количество примесей до 10^{-7}—$10^{-9}\%$. Только тогда концентрация примесных электронов или дырок не будет подавлять собственной проводимости вещества.

В самом деле, при $\Delta E_0 = 1.12$ и при $T = 300°$ К, концентрация n_0 дырок и электронов, соответствующая собственной проводимости, равна $n_0 \approx 10^{11}$ см$^{-3}$, а при $\Delta E_0 = 0.75$ эл.-в $n_0 \approx \approx 10^{13}$ см$^{-3}$. Такова же должна быть и концентрация N атомов примеси, чтобы она создавала не больше носителей, чем основное вещество, так как работа диссоциации примесей в этих веществах $\Delta E \ll kT$ и все примеси можно считать полностью ионизованными. При общем числе атомов N_0 в 1 см^3 $N_0 \approx 10^{22}$; это требует, чтобы в первом случае $\frac{N}{N_0}$ составляло 10^{-11} или $10^{-9}\%$, а во втором — $10^{-7}\%$. Да и то при таких концентрациях примесей их влияние только сравняется с влиянием собственной проводимости. Чтобы оно отступило на задний план, нужна еще большая чистота препарата.

Потребовались новые технологические приемы для достижения такой чистоты. Одним из них является многократная кристаллизация из расплава. Растворимость примесей, если они находятся в атомном виде, обычно больше в расплаве, чем в твердом кристалле, поэтому при каждой кристаллизации кристалл оказывается чище жидкой фазы. Последовательно растворяя кристалл и вытягивая из расплава новый монокристалл, мы постепенно снижаем содержание примеси.

В методе зонной плавки эта операция упрощается: в кристалле, имеющем вид длинного стержня, расплавляется высокочастотной печью или печью сопротивления сравнительно узкий слой. Перемещая печь вдоль кристалла, постепенно расплавляют и вслед затем кристаллизуют слой за слоем, пока не доходят до другого конца. При этом содержание примесей в направлении перемещения уменьшается. Многократно повторяя такую операцию, можно получить кристалл, в котором основная часть примесей остается в одном конце; с приближением ко второму концу чистота возрастает.

Требования к чистоте препаратов настолько велики, что сказывается загрязнение, вызванное диффузией из материала тигля, где плавится вещество или лодочки, в которой оно находится во время зонной плавки. Даже паров и газов, находящихся в воздухе помещения бывает достаточно, чтобы внести заметную примесь. Так, в германии всегда обнаруживается присутствие кислорода и меди, которые легко входят и быстро диффундируют в монокристалле германия.

Примеси являются не только помехой, но и средством придания полупроводнику желательных свойств. Для того чтобы осуществить это, приходится сначала очистить полупроводник до предельно доступных значений, чтобы затем ввести в него определенную примесь в нужных количествах. Так, можно в полупроводнике N-типа создать P-слой или даже попеременно ряд P- и N-слоев.

Особый интерес представляют полупроводники с компенсированными примесями доноров и акцепторов. Уровни доноров находятся вблизи границы свободной зоны. Их энергия выше энергетических уровней акцепторов, лежащих над заполненной зоной. Поэтому в состоянии равновесия электроны донорных примесей переходят на свободные уровни акцепторов. Если в 1 см^3 полупроводника имеется N_1 доноров и N_2 акцепторов, то в нем оказывается либо $N_1 - N_2$ электронов на донорах, если $N_1 > N_2$, либо $N_2 - N_1$ свободных уровней на акцепторах, если $N_1 < N_2$. Если $N_1 = N_2$, то в полупроводнике не оказывается ни электронов на донорах, ни свободных уровней на акцепторах. По отношению к концентрации свободных носителей тока такой полупроводник обладает свойствами чистого вещества.

Концентрация дырок и электронов в нем равна

$$n_0 = \frac{2\,(2\pi m^* kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}} = N_{\text{эфф}} \cdot e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}}, \qquad (95)$$

как при полном отсутствии примесей.

Но присутствие большого количества примесей сказывается в других отношениях: подвижность носителей тока снижается по сравнению с чистым веществом. Механизм рассеяния изменяется: в то время как электроны в чистом веществе рассеиваются тепловым движением тем сильнее, чем выше температура, в полупроводнике с компенсированными примесями рассеяние на положительных ионах доноров и отрицательных ионах акцепторов с повышением температуры ослабевает. Скорость электронов в невырожденном полупроводнике растет, как $\sqrt{T}$, а с увеличением скорости уменьшается отклонение, испытываемое электроном, проходящим вблизи иона в его кулоновом поле.

Присутствие примесей уменьшает также скорость диффузии и диффузионную длину электронов и дырок, уменьшает длину пробега фононов и теплопроводность решетки.

Легче всего удается придавать тот или другой желательный тип проводимости полупроводникам: Si, Ge, PbS, PbSe, PbTe, SiC, Tl_2S, U_3O_4, UO_2.

Полупроводники TiO_2, V_2O_5, CdS, CdSe, HgS, Hg_2S, CdO, ZnO, Ag_2S, CsS, WO_3, Al_2O_3 обладают преимущественно проводимостью N-типа, а Cu_2O, Ag_2O, Cu_2S, Sb_2S_3, Te, Se, Hg_2O, MnO, CoO, NiO, SnO — проводимостью P-типа.

Тепловое движение решетки

Тепловое движение решетки оказывает большое влияние в первую очередь на движение электрических зарядов, т. е. на их подвижность. Однако и структура энергетических уровней и, в частности, ширина запретной зоны изменяются с температурой, поскольку температура изменяет междуатомные расстояния, от которых зависит расщепление уровней. Для большинства полупроводников ширина запретной зоны изменяется на $(2—4)\cdot 10^{-4}$ эл.-в/град.: для Si — на $-(3—5)\cdot 10^{-4}$, для Ge — на $-(1—5)\cdot 10^{-4}$, для Te — на $+2\cdot 10^{-4}$. В закиси меди охлаждение на 200° С от комнатной температуры до жидкого воздуха смещает спектры поглощения в сторону коротких волн и увеличивает ширину зоны на 0.2 эл.-в. Рассмотрим вопрос о тепловом движении несколько подробнее, чем это было сделано ранее.

Математический анализ показывает, что хаотические колебания атомов решетки можно представить как совокупность всех возможных в данном теле собственных колебаний или стоячих волн. Для того чтобы образовалась стоячая волна, нужно чтобы на пути ее от одной грани тела до другой

уместилось целое число полуволн. Для расчета придадим телу форму прямоугольного параллелепипеда с ребрами a, b, c. Очевидно, что тепловое движение не может зависеть от формы и размеров тела. Рассмотрим, далее, одну из стоячих плоских волн, направленную под углами α_1, α_2, α_3 к граням тела. Условие, чтобы путь волны заключал целое число полуволн, выразится уравнениями

$$\begin{aligned} a\cos\alpha_1 &= m_1\frac{\lambda}{2}, \\ b\cos\alpha_2 &= m_2\frac{\lambda}{2}, \\ c\cos\alpha_3 &= m_3\frac{\lambda}{2}, \end{aligned} \qquad (96)$$

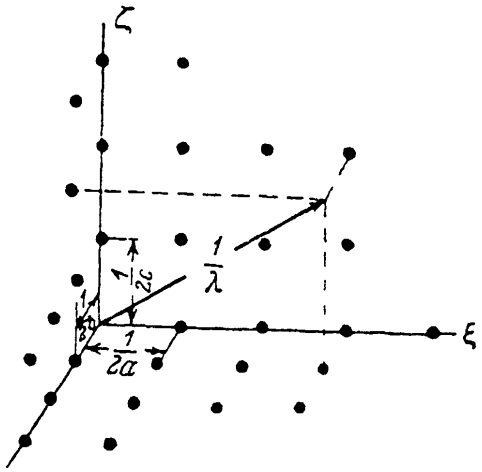


Рис. 65.

где m_1, m_2, m_3 — любые целые числа.

Но для любого направления $\cos^2\alpha_1 + \cos^2\alpha_2 + \cos^2\alpha_3 = 1$. Поэтому

$$\frac{m_1^2}{4a^2} + \frac{m_2^2}{4b^2} + \frac{m_3^2}{4c^2} = \frac{1}{\lambda^2}. \qquad (97)$$

$\frac{m_1}{2a}$, $\frac{m_2}{2b}$ и $\frac{m_3}{2c}$ можно рассматривать как три составляющие вектора $\frac{1}{\lambda}$. Придавая m_1, m_2, m_3 все возможные значения, мы получим все возможные собственные колебания тела.

Нанесем (рис. 65) значения $\frac{m_1}{2a}$, $\frac{m_2}{2b}$, $\frac{m_3}{2c}$ по трем взаимно перпендикулярным осям координат. Число точек с такими координатами в объеме $\frac{m_1 m_2 m_3}{8abc}$ даст число различных значений $\frac{1}{\lambda}$.

Расстояние между двумя соседними точками в направлении оси ξ, соответствующее значениям m_1, отличающимся на единицу, равно $\frac{1}{2a}$, по оси y — $\frac{1}{2b}$ и по оси z — $\frac{1}{2c}$. Если расстояние между атомами равно $2d$, то длина стоячей волны, равная $\frac{1}{2}\lambda$, не может быть меньше d, а $\frac{1}{\lambda}$ должно быть меньше $\frac{1}{2d}$.

Таким образом, задача определения общего числа всех стоячих волн в теле сводится к подсчету числа точек, выражающих различные возможные значения $\frac{1}{\lambda}$, для которых $\lambda > 2d$ или $\frac{1}{\lambda} < \frac{1}{2d}$. Если в нашей координатной системе построить шаровую поверхность с радиусом $\frac{1}{2d}$, то число точек внутри такого шара даст нам число возможных волн.

Объем этого шара равен $\frac{4}{3} \cdot \frac{\pi}{(2d)^3} = \frac{1}{6} \cdot \frac{\pi}{d^3}$.

Для любой длины волны λ_0 число собственных колебаний, для которых $\lambda > \lambda_0$ или $\frac{1}{\lambda} < \frac{1}{\lambda_0}$ будет

$$n = \frac{1}{6} \frac{\pi}{\lambda_0^3}, \tag{98}$$

а число колебаний, лежащих в пределах от λ_0 до $\lambda_0 + d\lambda$,

$$\frac{dn}{d\lambda} = \frac{\pi}{2} \frac{1}{\lambda_0^4}. \tag{98a}$$

Если от длины волны λ перейти к частоте колебаний с помощью соотношения $\lambda\nu = v$, где v — скорость распространения волны или в данном случае скорость звука, мы получим

$$\begin{aligned} n &= \frac{\pi}{6} \cdot \frac{\nu^3}{v^3}, \\ \frac{dn}{d\nu} &= \frac{\pi}{2v^3} \cdot \nu^2. \end{aligned} \tag{99}$$

В этом выводе, как и в дальнейшем, мы делаем допущение, что скорость звука v не зависит от частоты, т. е. пренебрегаем дисперсией звуковых волн вплоть до длины волны атомных размеров $2d$.

Для волны, распространяющейся под углом α к плоскости решетки, наименьшим значением длины волны будет $2d\cos\alpha$, а наибольшим значением $\frac{1}{\lambda}$ — величина $\frac{1}{2d\cos\alpha}$. Нанося это значение $\frac{1}{\lambda}$ для различных углов α, мы выделим тот объем, в котором заключены все возможные значения $\frac{1}{\lambda}$ для данной решетки. Полученная таким построением фигура, — это та же зона Бриллюэна, которую мы ввели в квантовой теории элек-

гетических уровней электронов в координатной системе $\frac{1}{2a}$, $\frac{1}{2b}$, $\frac{1}{2c}$. И это понятно: пока мы говорим о длинах волн, геометрические условия для отражения электронных и акустических волн одинаковы. Но различие между скоростью звука (порядка 10^5 см/сек.) и скоростью распространения электронных волн (порядка 10^8 см/сек.) приводит к большим различиям в частотах ν для волн одинаковой длины λ.

Геометрические условия отражения звуковых и электронных волн совпадают также с законами отражения рентгеновых лучей. Поэтому для определения формы Бриллюэновых зон можно воспользоваться тем же методом обратных решеток с координатами $\frac{m_1}{a}$, $\frac{m_2}{b}$, $\frac{m_3}{c}$, который определяет картину рентгеновского спектра.

Метод обратных решеток позволяет определить не только общее число различных колебаний, которое должно быть равно $3N$, где N — число атомов, но и распределение колебаний по длинам волн, а следовательно, и по частотам. Каждой длине волны в одноатомной решетке соответствует одна продольная и две поперечные волны, поляризованные в перпендикулярных направлениях.

Вероятность W того, что колебание с частотой ν будет возбуждено при температуре T, выражается так же, как вероятность присутствия фотона с частотой ν в равновесном спектре лучистой энергии:

$$W = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Умножив число dn волн с частотами между ν и $\nu + d\nu$, на вероятность W того, что данное колебание с частотой ν окажется возбужденным, и на энергию $h\nu$ звуковой волны (или фонона), мы получим величину энергии теплового движения в интервале частот $d\nu$.

В 1912 г. Борн и Карман математически строго решили задачу распределения энергии по частотам для кубической решетки. Спектр колебаний, который они получили, оказался весьма сложным — с пятью ветвями, заканчивающимися каждая при своей предельной частоте ν_i.

Еще в 1906 г. Эйнштейн впервые ввел квантовые представления в теорию теплового движения, исходя из упрощенной гипотезы, что все атомы твердого тела колеблются с оди-

наковой частотой ν_0. В 1911 г. он показал, что тепловая энергия тела из N атомов при температуре T равна

$$3N \frac{h\nu_0}{e^{\frac{h\nu_0}{kT}} - 1}.$$

В эту формулу следовало бы внести поправку на нулевую энергию $\frac{1}{2} h\nu_0$, которая останется у каждого колебания тела при абсолютном нуле

$$3N \left[\frac{h\nu_0}{e^{\frac{h\nu_0}{kT}} - 1} + \frac{1}{2} h\nu_0 \right]. \qquad (100)$$

В 1913 г. Дебай вычислил тепловую энергию $Q_т$ и теплоемкость c_v твердого тела, заменив кристаллическую решетку непрерывной средой, обладающей той же скоростью звука, как и кристалл. Атомную структуру среды Дебай учел, ограничив общее число колебаний величиной $3N$.

Единственной константой, которая определяет по теории Дебая теплоемкость различных веществ, является максимальная частота $\nu_{max.}$, соответствующая минимальной длине волны, равной $2d$ в атомной картине. В теории Дебая $\nu_{max.}$ определяется скоростью звука. Даже в изотропной среде скорость распространения продольных колебаний $v_{\parallel}$ отличается от скорости $v_{\perp}$ поперечных волн. Дебай принял одно среднее значение скорости v, определяемое из уравнения

$$\frac{3}{v^3} = \frac{1}{v_{\parallel}^3} + \frac{2}{v_{\perp}^3}. \qquad (101)$$

В этих предположениях оказалось, что рост теплоемкости с температурой отличается только масштабом температуры T. Для каждого тела можно указать такую температуру θ_D, что измеренный в единицах $\frac{T}{\theta_D}$ ход теплоемкости будет совпадать для всех тел. Если температуру T выражать в этих единицах, т. е. за независимую переменную принять $\frac{T}{\theta}$, то тепловая энергия $Q_т$ на грамм-атом вещества

$$Q_т = 3RTD\left(\frac{T}{\theta}\right),$$

где R — газовая постоянная грамм-атома, равная 1.98 кал./град,

а

$$D\left(\frac{T}{\theta}\right)=3\left(\frac{T}{\theta}\right)^3\int_0^{\frac{\theta}{T}}\frac{x}{e^x-1}x^2dx; \qquad (102)$$

здесь

$$x=\frac{h\nu}{kT}.$$

Температура θ, называемая температурой Дебая, выражается через максимальную частоту $\nu_{max.}$:

$$\theta=\frac{h\nu_{max.}}{k}.$$

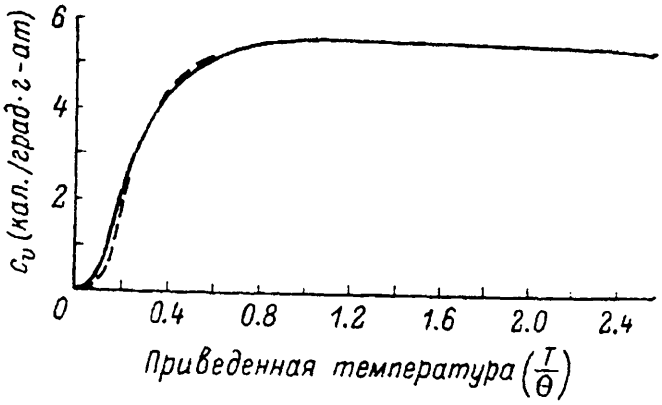


Рис. 66. Сравнение кривых для теплоемкости по Дебаю (сплошная линия) и Эйнштейну (прерывистая линия).

Теплоемкость одного грамм-атома равна производной от энергии по температуре

$$c_v=\frac{dQ_T}{dT}=3R\left(4D-3\frac{x}{e^x-1}\right). \qquad (103)$$

При малых значениях x, т. е. при высоких температурах $\frac{T}{\theta}$, $\frac{x}{e^x-1}=1$, $D=1$ и $Q_T=3RT\approx 6T$ кал. Теплоемкость $c_v\approx 6$ кал./град. находится в хорошем согласии с эмпирическим правилом Дюлонга и Пти. При больших x, т. е. малых температурах $\frac{T}{\theta}$,

$$Q_T\approx T^4,\quad Q_T=\frac{3\pi^4}{5}R\frac{T^4}{\theta^3}; \qquad (104)$$

$$c_v\approx T^3,\quad c_v=\frac{12\pi^4}{5}R\frac{T^3}{\theta^3}. \qquad (105)$$

Рис. 66 показывает ход теплоемкости c_v с температурой $c_v=f(T)$ как для теории Дебая, так и по гипотезе Эйнштейна.

Значения Дебаевской температуры θ в градусах абсолютной шкалы для различных материалов приведены ниже:

Ar — 85° K	Fe — 420° K	Pb — 88° K
Ag — 215	Ga — 290	Pt — 225
		Sn — 260
Al — 398	Ir — 283	Ta — 245
Au — 180	K — 99	W — 310
Be — 1000	Li — 380—430	Zn — 235
C — 1860	Mg — 290	NaCl — 281
Ca — 230	Mo — 379	KCl — 230
Cd — 160	Na — 159	KBr — 177
Cr — 485	Ne — 63	CaF_2 — 474
Cu — 315	Ni — 370	FeS_2 — 630

Теория Дебая рассматривает распространение упругих волн в одноатомном твердом теле. Опыт показал, что она удовлетворительно выражает теплоемкость многих одноатомных ме-

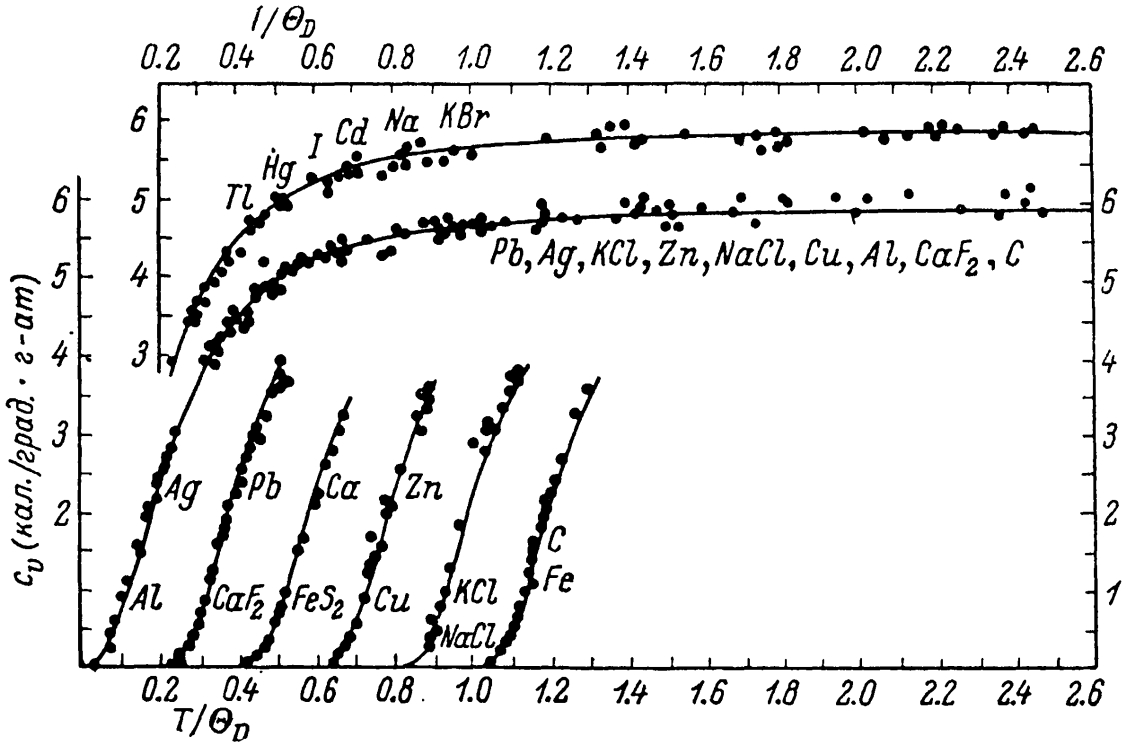


Рис. 67. Экспериментальные значения и теоретические кривые для теплоемкости по Дебаю.

таллов и некоторых неорганических соединений, как видно на рис. 67.

Однако измерения теплоемкости в широком интервале температур часто не могут быть выражены формулой Дебая. Это сказывается в том, что, определяя θ по значениям теплоемкости при различных температурах, приходят к различным

его значениям. Чтобы устранить расхождение с опытом, приходится рассматривать θ не как постоянную характеристику вещества, а как функцию температуры T (рис. 68). В следующей сводке указаны значения θ для некоторых веществ при $T=\theta$ и при $T=\frac{\theta}{12}$.

	$T=\theta$	$T=\frac{\theta}{12}$
Au	180	162
Cu	315	319
Li	430	356
Na	150	160
W	310	337

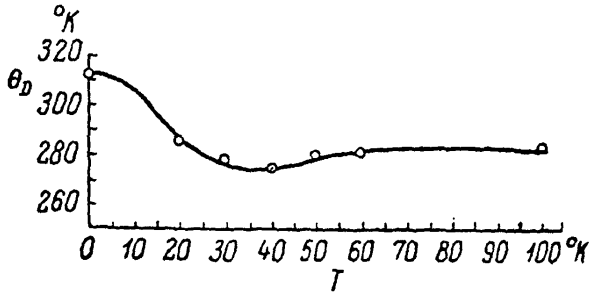


Рис. 68.

Спектр тепловых колебаний реального твердого тела (т. е. число колебаний, лежащих в пределах между ν и $\nu+d\nu$) весьма далек от параболы, выражаемой уравнением (99) и изображенной на рис. 69. Действительный спектр упругих колебаний показан для простой кубической решетки на рис. 70, для объемноцентрированной решетки — на рис. 71, а для

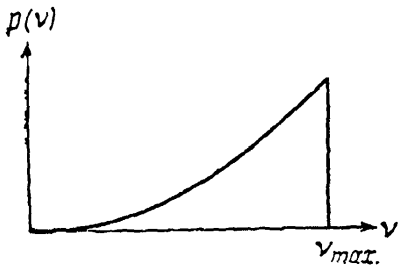


Рис. 69. Спектр собственных колебаний атомной решетки по Дебаю, $p(\nu)\approx\nu^2$.

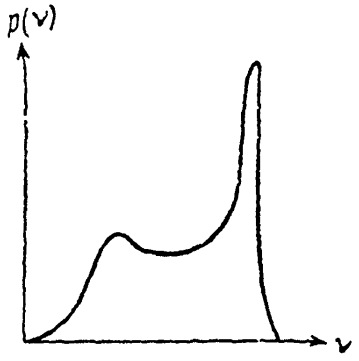


Рис. 70. Вибрационный спектр простой кубической решетки.

гранецентрированной решетки с плотной упаковкой атомов — на рис. 72.

И Эйнштейн и Дебай в своих расчетах принимали во внимание только упругие колебания атомов. В молекулярной решетке, кроме упругих колебаний молекул, возникают колебания атомов внутри молекул, а при высоких температурах в тепловом движении начинают принимать участие и атомные электроны. В ионных кристаллах колебания, при которых происходит относительное смещение противоположно заряжен-

ных ионов, создают электромагнитные волны, оказывающие особенно сильное влияние на движение электронов.

Поэтому прежде всего следует различать колебания и флуктуации, создающие переменные электромагнитные поля (их называют оптическими колебаниями), и акустические колебания нейтральных в электрическом отношении атомов или групп ионов с компенсированным зарядом, периодически изменяющие лишь плотность среды. Внутримолекулярные колебания и колебания атомов, входящих в сложные решетки из нескольких типов атомов, по аналогии их свойств также называются оптическими.

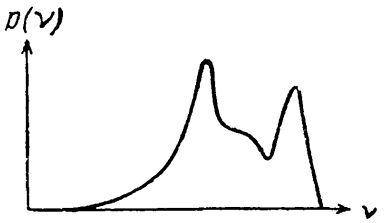


Рис. 71. Вибрационный спектр объемноцентрированной кубической решетки (вольфрам).

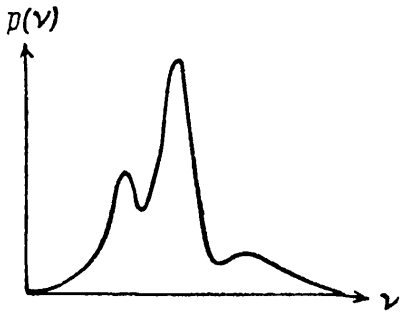


Рис. 72. Вибрационный спектр хлористого натрия (гранецентрированная кубическая решетка).

Среди оптических колебаний, которые сильнее всего выражены в среде, состоящей из ионов (например, в полярных ионных кристалах; рис. 73), следует различать поперечные и продольные колебания. При поперечных колебаниях движущиеся в противоположные стороны разноименные заряды создают периодически изменяющиеся электрические поля в пространстве между соседними зарядами. Поскольку длина волны электронов с энергией $3 \cdot 10^{-2}$ эл.-в составляет $\lambda = 7 \cdot 10^{-7}$ см, т. е. в несколько десятков раз превосходит межатомные расстояния, искажения движения электронов, вызванные поперечными колебаниями, невелики. В продольных же колебаниях группа положительных зарядов смещается в одну сторону, а отрицательные заряды двигаются им навстречу; при этом образуются местные электрические поля, охватывающие несколько атомных расстояний. Хаотически возникающие электрические поля размеров, превышающих λ, гораздо сильнее отклоняют электроны и рассеивают их.

Оптические колебания могут возникать и в кристаллах, построенных из незаряженных атомов, если в состав кристаллической ячейки входит несколько атомов.

Акустические колебания только в кристаллах правильной системы обладают одинаковой частотой и одинаковой скоростью распространения волн по трем осям. В других кристаллах скорость звука может быть представлена эллипсоидом с различным отношением осей. Скорость звука можно считать практически не зависящей от частоты колебаний вплоть до длин волн межатомных расстояний. Каждый атом создает одно продольное колебание с определенной скоростью распространения волны и два взаимно перпендикулярных поперечных колебания, распространяющихся с другой скоростью. Общее число всех возможных колебаний в твердом теле, состоящем из N частиц, равно $3N$.

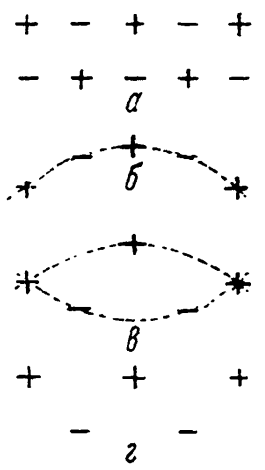


Рис. 73. Различные типы колебаний в гетерополярном кристалле типа каменной соли.

а — расположение ионов в кристаллической решетке; *б* — одно из акустических колебаний; *в*, *г* — оптические колебания.

Все возможные в твердом теле колебания можно расположить по величине разности фаз φ между соседними атомами. Величина φ тем больше, чем меньше длина волны Самые короткие волны определяются разностью фаз $\varphi_0 = \pi$.

Для акустических колебаний частота ν растет с ростом φ до значения $\varphi_0 = \pi$, соответствующего $\nu = \nu_{max}$.

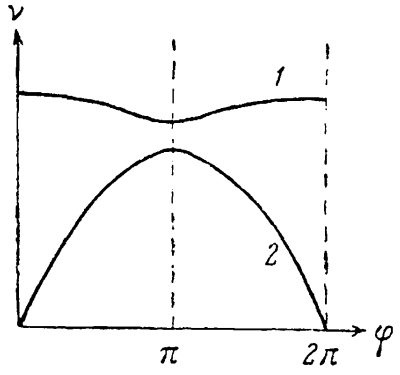


Рис. 74. Связь между частотой ν и величиной разности фаз φ для оптических (*1*) и акустических (*2*) колебаний.

Поперечные оптические колебания могут возникнуть в решетке, состоящей из ионов или дипольных молекул. Частота этих колебаний мало меняется с увеличением разности фаз между двумя ближайшими зарядами; сначала она несколько уменьшается, достигая минимума при $\varphi = \pi$. Чем меньше различие масс положительного и отрицательного ионов, тем сильнее выражен минимум частоты оптических колебаний. При равенстве масс обоих ионов минимальная частота оптических колебаний при $\varphi = \pi$ совпадает с максимальной частотой акустических колебаний при том же значении φ.

Рис. 74 иллюстрирует связь между ν и φ для оптических и акустических колебаний.

Поперечные оптические колебания могут возбуждаться в кристалле не только тепловым движением, но инфракрасными электромагнитными волнами. Длина инфракрасных волн, соответствующих максимальной частоте колебаний ионов $\nu \approx 10^{13}$ гц, выражается десятками микронов, а междуатомные расстояния немногими ангстремами, что составляет лишь 10^{-5} длины волны. Поэтому разность фаз оптических колебаний соседних ионов, возбуждаемых светом, весьма мала. Ионная кристаллическая решетка поглощает в области тех частот, которые соответствуют малым φ или сравнительно длинным волнам. Инфракрасные волны этих частот не только сильно поглощаются, но и особенно сильно отражаются, так что после нескольких последовательных отражений от поверхности гетерополярного кристалла в составе отраженного света остаются почти только лучи данной частоты, которые поэтому и получили название «остаточных лучей данного кристалла».

В кристаллах кубической системы остаточные лучи независимо от направления обладают одной и той же частотой. В кристаллах же более низкой симметрии — одноосных и двуосных — имеются две или три различные частоты остаточных лучей.

Частота продольных колебаний больше поперечных:

$$\nu^2_{\text{прод.}} = \nu^2_{\text{попер.}} + \frac{e^2}{2\pi M d^3}, \qquad (106)$$

где M — приведенная масса ионов, а d — расстояние между положительным и отрицательным ионами.

Совокупность всех собственных колебаний $2N$ атомов гетерополярной решетки, если ее рассматривать как функцию разности фаз между соседними ионами или (что сводится к тому же) как функцию обратной длины стоячих волн, распадается на ряд ветвей: 1) $3N$ акустических колебаний, из которых $2N$ — поперечные и N — продольные; 2) $2N$ поперечных оптических колебаний и N продольных. Каждый из перечисленных типов колебаний создает флуктуации плотности или электрического поля в кристалле, вызывающие в той или иной степени рассеяние электронов. Тот же механизм рассеяния восстанавливает равновесие, приближая функцию распределения скоростей электронов к ее нормальному виду. Наибольшие электрические поля в ионных кристаллах и наибольшие изменения плотности в значительных объемах создают продольные колебания, которые поэтому сильнее снижают подвижность электронов в теле.

С повышением температуры усиливается тепловое движение и повышается интенсивность всех видов колебаний. Ниже температуры Дебая, когда в тепловом движении участвуют только колебания малой частоты, с изменением температуры, изменяется не только интенсивность, но и спектр частот акустических колебаний решетки по законам, установленным Борном, Карманом и Дебаем. Оптические колебания, частоты которых лежат в узких пределах, лучше описываются теорией теплоемкости Эйнштейна, согласно которой все колебания имеют одну и ту же частоту ν_0.

Поэтому для решеток, в которых тепловое движение создает как акустические, так и оптические колебания спектр частот можно представить приближенно как сочетание Дебаевского спектра (рис. 69) с добавочными $3N$ колебаниями одинаковой частоты ν_0, соответствующей средней частоте оптической ветви. Температурный ход теплоемкости в этом случае окажется промежуточным между двумя кривыми рис. 66.

Аналогичное изображенному на рис. 74 расщепление спектра колебаний на две ветви, за которыми сохраняют названия оптической и акустической, возникает, когда кристалл образован из нейтральных атомов двух различных масс M и m, а также, когда в состав кристаллической ячейки входит несколько атомов. Частота ν_0 оптической ветви колебаний выразится при этом

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\left[2\beta\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right)\right]^{\frac{1}{2}}; \qquad (107)$$

здесь β — модуль упругости.

Если бы вместо трехмерной кристаллической решетки мы имели дело с линейной цепочкой атомов, связанных упругими силами, то выражение для теплоемкости c_v вблизи абсолютного нуля оказалось бы пропорциональным не третьей, а первой степени температуры T. Ход $c_v = f\left(\frac{T}{\theta}\right)$ при $\theta = 200°$ К для линейной цепочки атомов и различие теплоемкости периодической и непрерывной среды показан на рис. 75.

В двухмерной решетке при низких температурах c_v пропорционально $\left(\frac{T}{\theta}\right)^2$.

Отличие зависимости c_v от $\frac{T}{\theta}$ для одномерной решетки и двухмерной решетки от трехмерной сохраняется и при более высоких температурах.

Некоторым приближением к решеткам одного измерения можно считать такие решетки, в которых прочно связанные внутренними валентными силами нитевидные цепочки атомов связываются между собой сравнительно слабыми Ван-Дер-Ваальсовскими силами Таковы кристаллы игольчатого типа и линейные полимеры.

Решетки слоистые вроде графита и слюды аналогичны двухмерным решеткам.

Разумеется, аналогия в этих случаях лишь частичная, так как различие колебаний по трем координатам только количественное. Вблизи абсолютного нуля, когда в тепловом движении принимают участие только наиболее медленные колебания (фононы с малой энергией $h\nu$ с большой длиной волны), это количественное различие не сказывается; теплоемкость нитевидных и слоистых структур, так же как и кубических, пропорциональна $\left(\frac{T}{\theta}\right)^3$ согласно уравнению (105). Но на дальнейшем температурном ходе теплоемкости наличие нитевидной или слоистой структуры заметно сказывается. В. В. Тарасов разработал теорию теплоемкости таких структур; для некоторых веществ, в том числе и для графита, он получил хорошее согласие между вычисленными им значениями теплоемкости с измеренными на опыте.

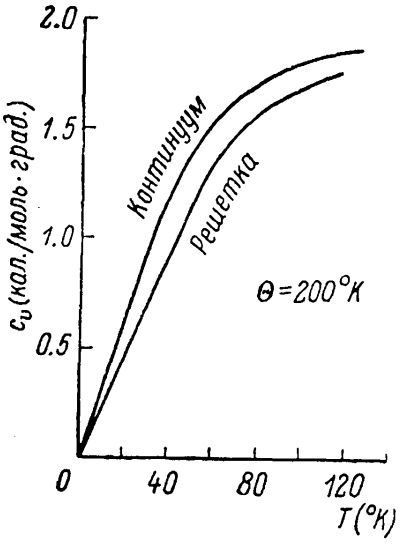


Рис. 75.

Рассеяние электронов

В идеальном кристалле, обладающем строгой периодичностью электрического потенциала, свободные электроны и дырки двигались бы при абсолютном нуле так же, как в пустоте. Влияние среды проявлялось бы в замене массы m_0 свободного электрона некоторой эффективной массой m^*. В этих условиях не могло бы быть речи о подвижности как об отношении средней добавочной скорости Δv движения зарядов к напряжению электрического поля $\mathcal{E}$. Приложенная к такой системе разность потенциалов V, ускоряя заряды, сообщила бы им кинетическую энергию

$$\frac{1}{2} m^* v^2 = eV = e\mathcal{E}L,$$

где L — длина кристалла между электродами.

Отсюда

$$v=\sqrt{2\frac{e\mathscr{E}}{m^*}L}.$$

Если бы мы попытались определить подвижность u, то оказалось бы, что u зависит и от размеров L кристалла и от напряженности поля $\mathscr{E}$

$$u=\frac{v}{\mathscr{E}}=\sqrt{\frac{2e}{m^*}}\sqrt{\frac{L}{\mathscr{E}}}.$$

Независимую от размеров и напряженности поля подвижность u электроны приобретают потому, что правильность их движения то и дело нарушается искажениями периодичности структуры в реальном кристалле. Эти искажения могут иметь различное происхождение: трещины, сдвиги и повороты отдельных участков, флуктуации теплового движения, примесные включения — атомы и ионы — или, наоборот, отсутствие атома или иона в узле решетки. Каждое из этих препятствий нарушает правильность движения, рассеивая электронные волны или, другими словами, создавая вероятность резкого отклонения пути электрона. Большое число таких препятствий, статистически распределенных по всему кристаллу, отклоняя электроны то в одну, то в другую сторону, передавая им и отнимая у них энергию, приближает всю совокупность электрических зарядов к состоянию равновесия, соответствующего данной температуре тела.

В борьбе двух противоположных тенденций: 1) влияния электрического поля, непрерывно смещающего равновесие в сторону преобладания скоростей, направленных вдоль действующих на электроны сил, и 2) рассеивающего влияния неоднородностей, создается некоторое новое распределение электронов по квантовым состояниям, тем более отличающееся от первоначального, чем сильнее электрическое поле и чем реже нарушается правильность движения.

Новую функцию f распределения электронов по квантовым состояниям можно представить как результат наложения на нормальную функцию f_0 небольшой добавочной функции Δf.

Изменение функции f_0 вызванное электрическим полем схематически показано пунктиром на рис. 19. Число состояний, отвечающих движению против сил поля $\mathscr{E}$, убывает; число же состояний, соответствующих движению со скоростями, направленными вдоль силы $e\mathscr{E}$, возрастает.

Насколько новое распределение окажется сдвинутым по отношению к f_0 в данном поле $\mathcal{E}$, зависит от того, с какой скоростью рассеивающие центры восстанавливают нарушенное равновесие. Естественно принять, что для небольших отступлений от равновесного распределения скорость $\frac{d\Delta f}{dt}$ будет пропорциональна величине отступления $(f - f_0)$

$$\frac{d\Delta f}{dt} = \frac{df}{dt} = -\frac{f - f_0}{\tau}; \qquad (108)$$

здесь τ — константа, характеризующая скорость процесса восстановления. Отсюда

$$f - f_0 = (\Delta f)_{t=0} e^{-\frac{t}{\tau}}. \qquad (108а)$$

Величину τ называют временем релаксации.

Движение электрона в кристалле можно описать более наглядно, воспользовавшись представлениями кинетической теории газов. По аналогии с этой теорией можно представить себе, что электрон движется некоторое время прямолинейно и поступательно, с ускорением, сообщаемым ему электрическим полем. Пройдя некоторое расстояние l, которое принято называть длиной свободного пробега, электрон встречает искажение решетки, нарушающее правильность его движения и отбрасывающее его в другом направлении. С точки зрения волновых представлений это соответствует рассеянию плоских электронных волн, выражающих прямолинейное движение с постоянной скоростью. Рассеяние волны дает распределение вероятностей движения электрона в новых направлениях. Электроны подчинены в кристаллической решетке квантовым законам изменений импульса и энергии. Поэтому при рассеянии на тепловых флуктуациях энергия может получаться или передаваться тепловым колебаниям решетки в виде фононов с энергией $h\nu$, а волновой вектор k может изменяться в пределах $\frac{2\pi}{a}$.

Такое описание предполагает, что искажения распределены в кристалле на больших расстояниях как по сравнению с длиной волны электрона, так и по сравнению с размерами самих искажений. Только в этом случае средняя скорость электрона получает определенное значение и до и после столкновения.

Мы примем также, что рассматриваемые искажения настолько значительны, что при встрече с ними электрон от-

брасывается с одинаковой вероятностью в любом направлении, независимо от направления его движения до столкновения.

Если скорость движения электрона равна v, то продолжительность свободного движения на длине l равна $\tau' = \frac{l}{v}$. К концу этого времени, двигаясь с ускорением $\frac{e\mathcal{E}}{m^*}$, он увеличит составляющую скорости вдоль поля на $\frac{e\mathcal{E}}{m^*}\tau'$. Средняя добавочная скорость в поле $\mathcal{E} = 1$ в/см или подвижность

$$u = \Delta v = \frac{1}{2} \cdot \frac{e}{m^*} \tau', \tag{109}$$

а следовательно плотность тока, созданная полем в 1 в/см, или удельная электропроводность

$$\sigma = neu = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{m^*} n\bar{\tau}', \tag{110}$$

где n — концентрация электронов в проводнике.

Вычисление среднего значения $\bar{\tau}'$ представляет значительные затруднения. Кроме того, самое допущение, что каждый центр рассеяния возвращает электрон к первоначальному хаотическому равновесию, в котором стирается влияние накопленной перед столкновением, направленной вдоль поля добавочной скорости, является упрощенной схемой приближенно справедливой лишь для рассеяния на посторонних включениях, а не на тепловых флуктуациях. Хотя, как правило, встреча поступательно движущегося электрона с флуктуацией плотности и отклоняет электрон от первоначального направления, однако в новом распределении электронов по направлениям преобладает составляющая, параллельная направлению движения до столкновения. После вторичного рассеяния преобладание первоначального направления становится менее заметным. Наконец, после ряда N столкновений исчезает всякая корреляция между направлением скорости и исходной скоростью электрона. Путь и длительность пробега электрона состоят из совокупности отдельных участков пути и длительности каждого из N столкновений.

Учитывая, что при многократных статистически распределенных отклонениях составляющая скорости в первоначальном направлении в среднем убывает, будет правильнее определять время $\bar{\tau}$, как длительность движения электрона, после

которого составляющая скорости уменьшается в e раз. А в таком случае понятно, что $\tau' = \tau$.

Действительно, между временем релаксации τ и средней длительностью свободного пробега τ' существует тесная связь. Вероятность того, что за время dt произойдет столкновение, стирающее то изменение функции распределения f, которое было произведено электрическим полем перед столкновением, равна согласно формуле (108) $\frac{dt}{\tau}$, а за 1 сек. составит $\frac{1}{\tau}$. Вместе с тем, если свободное движение заряда длится в среднем $\bar{\tau}'$ сек., то за 1 сек. таких столкновений произойдет $\frac{1}{\bar{\tau}'}$. Таким образом, $\bar{\tau}' = \tau$.

Оба способа описания возвращения измененного распределения к нормальному приводят к одинаковой величине τ, характеризующей скорость процесса. Первый способ описания с помощью функции распределения f имеет более общий характер и не связан с тем или иным механизмом рассеяния, второй же требует учета всех отдельных актов рассеяния, из которых складывается процесс восстановления нормального состояния, а иногда этот метод и вовсе не применим.

Как правило, изменение тепловой энергии, вызванное электрическим полем на длине l свободного пробега невелико. При $l = 10^{-7}$ см и $\mathcal{E} = 10^2$ в/см произведение $\mathcal{E}l = 10^{-5}$ эл.-в, тогда как средняя энергия теплового движения $kT = 0.03$ эл.-в. Однако в отдельных случаях соотношение между $e\mathcal{E}l$ и kT может иметь иной вид. Так, подвижность электронов в германии достигает при низких температурах сотен тысяч сантиметров в секунду. Если бы электрическое поле кратковременно достигало величины $\mathcal{E} = 10$ в/см, то добавочная скорость Δv составляла бы несколько миллионов сантиметров в секунду, тогда как средняя скорость теплового движения невырожденных электронов при 100° К равна $6.5 \cdot 10^6$ см/сек., т. е. того же порядка, как и Δv.

В атомных кристаллах, подобных германию, увеличение кинетической энергии ε электронов электрическим полем не изменяет длины свободного пробега l и поэтому мало влияет на величину подвижности u. Но в ионных кристаллах, когда l пропорционально ε заметное возрастание скорости по сравнению с тепловой скоростью существенно меняет как l, так и подвижность u. Так, например, в полях с напряженностью $(1—2) \cdot 10^6$ в/см, которые Г. И. Рекалова осуществила в тонких слоях As_2S_3, при средней длине пробега l тепловых электронов 10^{-7} см добавочная энергия, получаемая на этом пути,

достигает 0.1—0.2 эл.-в, тогда как средняя тепловая энергия составляет всего 0.03 эл.-в. В этих условиях средняя длина пробега возрастает, а вместе с тем увеличивается и накопленная добавочная энергия. Действительная средняя длина пробега оказывается значительно больше той, которая наблюдается в слабых полях; поэтому подвижность возрастает с ростом поля, что и наблюдалось Г. И. Рекаловой.

Основным источником рассеяния электронных волн, присущим всем проводникам, служат флуктуации теплового движения решетки кристалла. В строго периодическом поле неискаженной решетки электроны движутся свободно, а в постоянном электрическом поле $\mathcal{E}$ — равномерно ускоренно, с ускорением $\frac{\mathcal{E}e}{m^*}$, где m^* — эффективная масса.

Всякое нарушение периодичности искажает путь электрона, создавая вероятность большего или меньшего отклонения, а иногда вызывая и изменение его энергии $\frac{1}{2}m^*v^2$ на величину $\pm h\nu$ (где ν — частота колебания фонона) и соответственное изменение импульса.

В этом процессе должны одновременно удовлетворяться законы сохранения энергии и импульса

$$\frac{h^2k^2}{2m^*} - \frac{h^2k'^2}{2m^*} = \pm h\nu_\Phi, \qquad (111)$$

$$\vec{k} - \vec{k}' = \pm \vec{k}_\Phi,$$

где $\vec{k}$ и $\vec{k}'$ — волновые числа электрона до и после отклонения, а $h\nu_\Phi$ и $\vec{k}_\Phi$ — энергия и волновой вектор фонона, возникшего или поглощенного в результате взаимодействия.

Так как скорость распространения фононов, равная скорости звука, имеет величину порядка 10^5 см/сек., а скорость электрона в полупроводнике 10^7 см/сек., то при том же значении импульса $p = \frac{h\nu}{v}$ энергия фонона во столько же раз меньше энергии электрона, во сколько раз меньше скорость v.

Когда волновое число электрона изменяется сразу на большую величину $\frac{2\pi}{a}$, энергия его изменяется на величину малую по сравнению с начальной энергией электрона. Чем чаще электрон испытывает такие отклонения, тем меньше его подвижность u и коэффициент диффузии $D_э$.

Тепловое движение создает в кристаллической решетке самые разнообразные флуктуации плотности электрического поля.

Условия для рассеяния электронов в металлах и полупроводниках несколько различны.

В металле энергии электронов, участвующих в переносе тока, лежат вблизи границы Ферми на расстоянии нескольких kT. Энергия этих электронов порядка 5 эл.-в, тогда как kT при комнатных температурах меньше 0.03 эл.-в. Разброс скоростей отдельных электронов составляет здесь всего несколько процентов. Поэтому скорости электронов можно считать одинаковыми и не зависящими от температуры как в металлах, так и в полупроводниках с сильным вырождением (когда при комнатной температуре, например, концентрация носителей тока значительно превышает $2.5 \cdot 10^{19}$).

В таких полупроводниках, для которых с большим приближением справедлива классическая статистика, разброс энергий, так же как и в металлах, составляет величину порядка kT, но и их средняя энергия также равна kT, так что по отношению к средней скорости разброс скоростей велик и приходится учитывать различие скоростей отдельных электронов. При данной длине l свободного пробега время τ окажется тогда различным для электронов или дырок с различной кинетической энергией.

Кроме того, между рассеянием электронов в металлах и полупроводниках существует другое существенное отличие. В то время как электроны проводимости в металле обладают энергиями порядка 5 эл.-в и длиной волны λ около $5 \cdot 10^{-8}$ см, средняя тепловая энергия электронов полупроводника равна всего 0.03 эл.-в, а длина волны порядка

$$\lambda = 7 \cdot 10^{-7} \text{ см}.$$

Из всех неоднородностей, встречающихся в кристалле, наиболее эффективно рассеивают электронные волны такие, размер которых близок к $\frac{\lambda}{4}$. Заменим неоднородность включенной в кристалл пластинкой толщиной $\frac{\lambda}{4}$. Электронная волна, отражающаяся от передней и задней стороны неоднородности, с разностью хода $\frac{\lambda}{2}$, получит разность фаз π, к которой еще прибавится разность фаз π при отражении от одной из сторон. Таким образом, общая разность фаз волн, отраженных от передней и задней сторон, станет

равной 2π. Обе отраженные волны, складываясь в одинаковой фазе, усилят друг друга. Это упрощенное рассуждение относится к нормальному падению волн на плоскопараллельную пластинку. Неправильная форма неоднородностей и различие угла падения изменяют количественно требования, предъявляемые к размерам для максимального отражения, однако порядок величины сохранится.

Значительное отражение вызовут также неоднородности, превышающие по своим размерам $\frac{\lambda}{4}$. Те же искажения решетки, которые малы по сравнению с $\frac{\lambda}{4}$, в основном обтекаются волной и окажут слабое влияние на распространение электронных волн и, следовательно, вызовут ничтожное рассеяние электронов.

Поэтому электроны металла заметно рассеиваются всеми неоднородностями, начиная с неоднородностей атомных размеров, в полупроводниках же можно ожидать активного рассеяния электронов только от скоплений, охватывающих ряд атомных расстояний. Отсюда следует, например, что рассеяние электронов в жидких металлах определяется различием взаимных расположений и атомных расстояний, тогда как полупроводниковые электроны, рассеиваясь в основном на неоднородности крупных размеров, могут испытывать в жидком состоянии сравнительно слабое рассеяние. Для оптических волн, в 100 раз более длинных, эти неоднородности уже несущественны, поэтому в аморфном стекле или в жидкой воде свет рассеивается лишь немногим сильнее, чем в кристаллическом кварце или каменной соли.

Флуктуации теплового движения имеют самые разнообразные формы и размеры, но число их тем больше, чем они короче. Можно поэтому ожидать, что рассеяние полупроводниковых электронов, вызываемое флуктуациями более крупных размеров, окажется слабее, чем в металлах.

Все эти соображения подтверждаются опытом. Так, наибольшая подвижность, достигающая при комнатных температурах нескольких тысяч единиц, наблюдается в полупроводниках с атомной решеткой (Ge, Si, HgSe), почти не дающих оптических колебаний. В полярных кристаллах подвижность составляет несколько десятков единиц. В кристаллах Se или TiO_2, WO_3 подвижность меньше единицы.

Различие условий рассеяния электронов в разных типах кристаллов сказывается не только на величине подвижности, но и на ее температурной зависимости.

Длина свободного пробега электронов и подвижность

Длина l свободного пробега электронов в металле может быть выражена в зависимости от энергии E и температуры T

$$l \approx \frac{E^2}{T}. \tag{112}$$

В полупроводниках с атомной решеткой основную роль в рассеянии электронов играют продольные акустические колебания решетки, вызывающие местные сгущения и разрежения, а следовательно, и флуктуации диэлектрической постоянной. Из этих колебаний наиболее эффективными являются колебания с длинными волнами, по порядку величины равными или превышающими четверть длины волны электронов ($\lambda = 7 \cdot 10^{-7}$ см при комнатной температуре). Длина свободного пробега в таких решетках не зависит от скорости электронов и обратно пропорциональна температуре

$$l \approx \frac{1}{m^{*2} T}, \tag{113}$$

а подвижность u может быть представлена как

$$u = \frac{4le}{3\sqrt{2\pi m^* kT}}. \tag{114}$$

Учитывая зависимость l от T, получим

$$u \approx \frac{C^2}{m^{*\frac{5}{2}} T^{\frac{3}{2}}}, \tag{115}$$

где C^2 — различная для разных веществ постоянная взаимодействия атомов.

В полупроводниках с ионной решеткой условия движения электронов различны в зависимости от интервала температур, в котором производятся измерения. При низких температурах, когда энергия наиболее быстрых продольных оптических колебаний решетки $h\nu_0$ велика по сравнению с kT, как показали Б. Н. Давыдов и Л. М. Шмушкевич,

$$l = \frac{a^3}{2\pi} \cdot \frac{M}{m^*} \left(\frac{h\nu_0}{\gamma Z e^2}\right)^2 e^{\frac{h\nu_0}{kT}} \sqrt{\frac{\varepsilon}{h\nu_0}}, \tag{116}$$

где M — масса иона, a — постоянная решетки, Ze — заряд иона, γ — коэффициент, учитывающий поляризуемость ионов. Длина свободного пробега в таких решетках

$$l \approx \frac{v}{m^*} e^{\frac{h\nu_0}{kT}}, \tag{117}$$

а подвижность в этой области температур

$$u = \frac{a^3}{2\sqrt{2\pi e^3}} \cdot \frac{M}{m^{*\frac{3}{2}}} \frac{(h\nu_0)^{\frac{3}{2}}}{\gamma^2 Z^2} e^{\frac{h\nu_0}{kT}}. \tag{118}$$

Зависимость подвижности от температуры и эффективной массы в рассматриваемом случае температур лежащих, ниже температуры Дебая θ, дается выражением

$$u \approx \frac{1}{m^{*\frac{3}{2}}} e^{\frac{h\nu}{kT}}. \tag{118а}$$

В области высоких температур, когда $T \gg \theta$ и

$$h\nu_0 \ll kT,$$

длина свободного пробега определится уравнением

$$l = \frac{a^3}{2\pi} \cdot \frac{M}{m^*} \left(\frac{h\nu_0}{\gamma Z e^2}\right)^2 \frac{\varepsilon}{kT}. \tag{119}$$

Следовательно, здесь

$$l \approx \frac{v^2}{m^* T}. \tag{120}$$

Подвижность электронов в ионных полупроводниках при достаточно высоких температурах выше температуры Дебая

$$u = \frac{4a^3}{3\pi e^3} \cdot \frac{M}{m^{*\frac{3}{2}}} \left(\frac{h\nu_0}{\gamma Z}\right)^2 \frac{1}{\sqrt{2\pi kT}}, \tag{121}$$

откуда получаем следующую зависимость подвижности u от температуры T и эффективной массы m^*

$$u \approx \frac{1}{m^{*\frac{3}{2}}} \cdot \frac{1}{T^{\frac{1}{2}}}. \tag{122}$$

При всех видах рассеяния на тепловых флуктуациях вычисление изменений, которые вносит такое рассеяние в функцию распределения квантовых состояний электрона, показывает, что подвижность тем больше, чем меньше эффективная масса носителей тока, а с ростом температуры она убывает.

Иной характер имеет рассеяние электронов или дырок на положительных или отрицательных ионах. В ионных решетках всегда встречаются образовавшиеся в результате теплового движения и диффузии либо пустые места, покинутые одним из ионов решетки, либо излишние ионы, диффундирующие среди ячеек кристаллической решетки, либо, наконец, ионы другой валентности, чем основные. В атомных решетках каждому электрону или каждой дырке соответствуют ионизованный атом примеси, отдавший или, наоборот, присоединивший к себе электрон. В каждом из этих случаев ион создает вокруг себя кулоновское электрическое поле, ослабленное по сравнению с вакуумом в ε раз, где ε — диэлектрическая постоянная среды. Движущийся в этом поле электрон отклоняется от своего первоначального направления тем сильнее, чем ближе он проходит в своем движении мимо иона и чем больше времени он находится в поле иона, т. е. чем медленнее он движется.

Длительность свободного движения между двумя рассеяниями, вызванными ионами, если концентрацию их обозначить через N, равна

$$\tau = \frac{8\sqrt{2}}{\pi^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{m^{*\frac{1}{2}}\varepsilon^2}{Ne^4} \cdot \frac{(kT)^{\frac{3}{2}}}{\ln\left[1+\left(\frac{3\varepsilon kT}{e^2 N^{\frac{1}{3}}}\right)^2\right]},$$

а подвижность

$$u = \frac{e}{m^*}\tau = \frac{8\sqrt{2}}{\pi^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{\varepsilon^2}{Ne^3 m^{*\frac{1}{2}}} \cdot \frac{(kT)^{\frac{3}{2}}}{\ln\left[1+\left(\frac{3\varepsilon kT}{e^2 N^{\frac{1}{3}}}\right)^2\right]}. \quad (123)$$

Таким образом, подвижность в случае рассеяния на ионах, если пренебречь сравнительно слабой логарифмической зависимостью от температуры, вносимой знаменателем, может быть представлена в виде

$$u_{\text{и}} \sim \frac{1}{N} \cdot \frac{1}{m^{*\frac{1}{2}}} T^{\frac{3}{2}}. \qquad (124)$$

В случае вырожденного распределения электронов в полупроводнике (когда, например, при комнатной температуре, концентрация электронов и примесных ионов $n \gg 2.5 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$) рассеянию на ионах отвечает выражение

$$u_{\text{и}} = \frac{3h^3\varepsilon^2}{16\pi^2 e^3 m^* \left[\ln(1+x) - \frac{x}{1+x}\right]}, \qquad (124а)$$

где

$$x = \left(\frac{h}{e}\right)^2 \frac{\varepsilon}{m^*} \left(\frac{3N}{8\pi}\right)^{1/3}.$$

Зависимость, представленную выражением (124), качественно легко понять. Во-первых, каждый из N ионов вносит свое, не зависящее от остальных $(N-1)$ ионов, сопротивление. Поэтому N ионов понизят подвижность в N раз сильнее, чем каждый ион в отдельности. Во-вторых, чем больше эффективная масса заряда, тем меньше при данной температуре T его тепловая скорость, так как $\frac{1}{2} m^* v^2 = \frac{3}{2} kT$, а следовательно, тем больше отклонение заряда при его прохождении на данном расстоянии мимо иона. В-третьих, вместе с ростом скорости электронов растет с температурой и подвижность. Величина отклонения электрона, проходящего на данном расстоянии от иона, определяется обратной величиной скорости. Чем больше отдельное отклонение, тем меньшее число отклонений необходимо, чтобы рассеять заряды на всевозможные углы вплоть до 2π.

Так как скорость $v = \sqrt{\frac{3kT}{m^*}}$, то $\left(\frac{3kT}{m^*}\right)^{\frac{3}{2}} = v^3$ и, согласно (124),

$$u_{\text{и}} \approx \frac{m^*}{N} \cdot v^3 = \frac{1}{N m^{*\frac{1}{2}}} T^{\frac{3}{2}}. \qquad (125)$$

На практике мы встречаемся с рассеянием как на тепловых флуктуациях, так и на ионах примеси. Чем выше температура и чем свободнее полупроводник от примесей, тем бóльшую роль играют тепловые флуктуации и тем меньшее значение имеет рассеяние на примесных ионах.

В общем случае можно с достаточной точностью учесть оба вида рассеяния, если считать число столкновений, испытываемых электроном на пути в 1 см, равным сумме чисел столкновений, вызванных тепловыми флуктуациями плотности или электрического поля, с одной стороны, и отклонениями в кулоновом поле ионов, с другой. Длина пробега l обратно пропорциональна числу испытываемых электроном на длине в 1 см столкновений, восстанавливающих равновесное распределение скоростей. Поэтому

$$\frac{1}{l}=\frac{1}{l_{\text{и}}}+\frac{1}{l_{\text{т}}}$$

или приближенно

$$\frac{1}{u}=\frac{1}{u_{\text{и}}}+\frac{1}{u_{\text{т}}}. \qquad (126)$$

Уравнение (126) приводит для атомных решеток к выражению для подвижности

$$\frac{1}{u}\approx aT^{-\frac{3}{2}}+bT^{\frac{3}{2}}. \qquad (127)$$

Можно было бы еще рассмотреть рассеяние, на нейтральных атомах примеси и рассеяние на сдвигах, вызываемых пластической деформацией внутри кристалла. Однако легко убедиться, что эти явления не могут оказать существенного влияния на величину подвижности.

В самом деле, площадь рассеяния, охватываемая незаряженным атомом, составляет величину порядка $(3\cdot 10^{-8})^2\approx$ $\approx 10^{-15}$ см^2. При концентрации примесей 10^{19} см$^{-3}$ общая площадь рассеяния составит около 10^4 см^2, тогда как площадь рассеяния на ионах при такой же концентрации будет порядка 10^6 см^2, а для рассеяния на флуктуациях теплового движения еще выше — около $2\cdot 10^7$ см^2.

Еще меньшее влияние имеют пластические сдвиги, представляющие собой полоски толщиной около 1 мк. Даже при таких деформациях, при которых сдвиги распределены с густотой в 1 мк, общая площадь рассеяния не превысит 10^4 см^2, в большинстве же случаев она меньше 10^4 см^2.

Однако А. И. Ансельм показал, что при низких температурах рассеяние на нейтральных атомах может оказаться значительно больше указанной величины, если атомы примеси обладают весьма близким к свободной зоне уровнем энергии (хотя и не занятым электроном). В этих условиях медленно движущийся электрон может испытывать рассеяние

уже на значительном расстоянии от центра атома, почти в 10 раз более далеком, чем мы приняли выше при расчете. А в таком случае площадь рассеяния окажется в 100 раз больше и это рассеяние может превысить рассеяние на тепловых флуктуациях. Такой механизм взаимодействия свободного электрона с атомом примеси А. И. Ансельм предложил называть резонансным.

Длина свободного пробега носителей тока может быть определена, не только исходя из величины подвижности, но и более прямым путем. Длина пробега, имеющая при комнатных температурах величину порядка 10^{-7}—10^{-6} см, с понижением температуры растет, а при температуре жидкого водорода достигает значения в несколько микронов и еще большего при температуре жидкого гелия. Если поперечные размеры проводника меньше длины свободного пробега, то основная масса столкновений, вызывающих рассеяние, будет происходить на внешней поверхности, что приведет к уменьшению электропроводности.

Изучая зависимость удельного сопротивления от толщины образца для тонких проволок или тонких слоев можно вычислить значение длины свободного пробега l. В случаях тонких слоев, которые легко получаются как для металлов, так и полупроводников путем их возгонки в вакууме, возникают, однако, сомнения в сплошности и однородности слоя. Рост сопротивления можно поэтому приписать появлению переходных сопротивлений между образующими слой зернами.

Гораздо убедительнее результаты, достигнутые на тонких проволоках. Для металлов таким путем получают значения, близкие к вычисленным. Изготовить достаточно тонкие проволоки из полупроводников пока не удавалось.

Другой путь оценки длины свободного пробега носителей тока дает изучение сопротивления в полях такой высокой частоты, когда переменные электромагнитные поля проникают лишь на небольшую толщину в глубь проводника (скин-эффект).

Наконец, можно сделать заключение о длине пробега, изучая влияние поперечного магнитного поля на электропроводность: если радиус кривизны электронной орбиты в магнитном поле становится сравнимым с длиной свободного пробега, угол, на который отклонился путь электрона, может превысить 90° и изменить характер зависимости сопротивления от напряжения магнитного поля. Легко видеть, например, что при отклонении на 180° поток электронов, который в слабом поле или при малой длине пробега, отклонился бы влево, окажется теперь повернутым вправо.

К сожалению, прямых данных о величине длины свободного пробега электронов в полупроводниках не имеется.

Сравнение вышеприведенных формул для зависимости подвижности от температуры с опытом дает достаточно хорошее согласие только для атомных решеток, где основным источником рассеяния служат флуктуации, вызванные акустическими колебаниями. Здесь приближенно оправдывается зависимость $u = u_0 T^{-\frac{3}{2}}$. В Ge, например, подвижность электро-

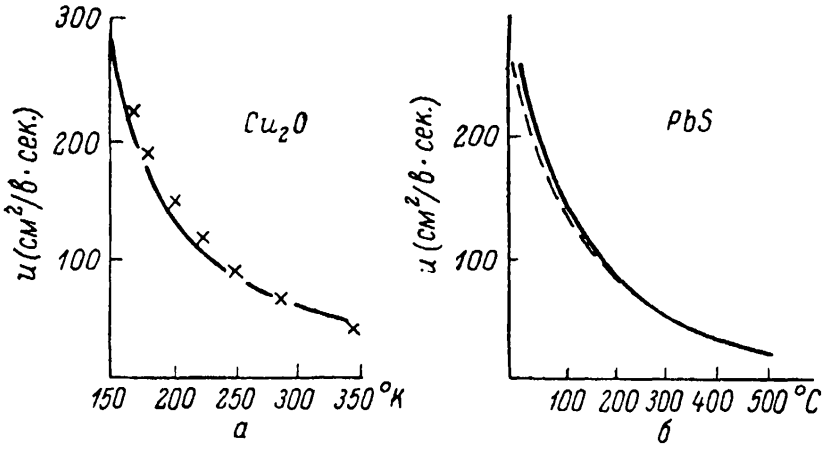


Рис. 76. Зависимость подвижности носителей тока в Cu_2O и PbS.

а — сплошная кривая соответствует $u = 27\left(e^{\frac{363}{T}} - 1\right)$, *крестиками* отмечены экспериментальные данные Энгельгарда; *б* — *сплошная кривая* соответствует $u = 14.7\left(e^{\frac{865}{T}} - 1\right)$, *пунктиром* показана экспериментальная кривая Ю. А. Дунаева и Ю. П. Маслаковца.

нов выражается формулой $u = u_0 T^{-1.65}$, тогда как для дырок $u = u_0 T^{-2.3}$.

Для полупроводников, в которых основную роль играют флуктуации, вызванные оптическими колебаниями, зависимость $u = u_0 T^{-\frac{1}{2}}$ при $T \gg \theta$ далеко не всегда оправдывается. Для таких кристаллов, как Cu_2O, PbS, С. И. Пекар получил хорошее согласие с формулой для рассеяния поляронов, дающей в случае не слишком высоких температур (рис. 76) зависимость

$$u = u_0\left(e^{\frac{h\nu_0}{kT}} - 1\right),$$

где ν_0 — предельная частота колебаний ионов решетки.

Для Cu_2O значение $h\nu_0$ получается равным 0.031 эл.-в, для PbS — 0.074 эл.-в, а $u = 14$ см^2/в. сек. Такие значения ν_0 не соответствуют, однако, опытному значению температуры Дебая, θ, которая связана с ν_0 соотношением $h\nu_0 = k\theta$. Если же для PbS представить подвижность u в виде $u = u_0 T^{-n}$, то n непрерывно растет от низких температур к высоким.

Измерения подвижности в некоторых сульфидах и теллуридах в широком интервале температур — от —100 до +400° С — согласуются с формулой $u = u_0 T^{-3}$, или $u = u_0 T^{-\frac{5}{2}}$. В случае MnTe показатель степени при T составляет от $-\frac{5}{2}$ до $-\frac{7}{2}$, т. е. около —3. Рис. 77 показывает зависимость $\lg u$ от $\lg T$ для разных значений показателя степени.

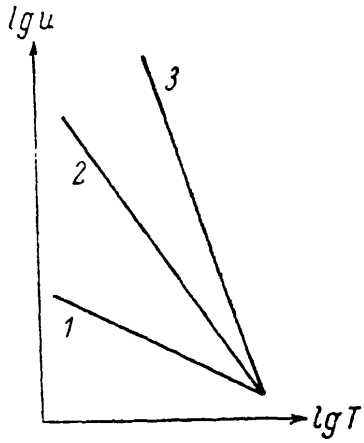


Рис. 77. Зависимость подвижности носителей тока от температуры.

$1 - u = A_1 T^{-\frac{1}{2}}$; $2 - u = A_2 T^{-\frac{3}{2}}$; $3 - u = A_3 T^{-3}$.

Пайерлс и А. Г. Самойлович указали еще на одно обстоятельство касающееся подвижности электронов и дырок в полупроводниках, для которых длина свободного пробега зависит от энергии E электрона. Между неопределенностью в величине кинетической энергии ΔE и длительностью τ процесса релаксации, определяемого этой энергией, существует связь, вытекающая из соотношения неопределенности

$$\Delta E \approx \frac{h}{\tau}.$$

Средняя длительность свободного движения электрона со скоростью v на протяжении l, или время релаксации,

$$\tau = \frac{l}{v}.$$

Вместе с тем, длина волны электрона определяется выражением

$$\lambda = \frac{h}{m^* v}.$$

Следовательно,

$$\Delta E = \frac{hv}{l} = 2\frac{\lambda}{l} E$$

и

$$\frac{\Delta E}{E} = 2\frac{\lambda}{l}.$$

При комнатной температуре $\lambda = 7 \cdot 10^{-7}$ см. Поэтому, если длина свободного пробега $l < 10^{-6}$ см, то неопределенность в значении энергии превышает самую величину энергии и уравнения (118) и (121), выведенные формально, без учета этого обстоятельства, теряют свою убедительность.

Если неопределенность в величине кинетической энергии электрона и не играет существенной роли при оценке длины свободного пробега в атомных решетках, где l не зависит от E, то для ионных решеток, где l предполагается пропорциональным E, такие значения ΔE, которые в 10 раз превышают E, совершенно неприемлемы

В случае ионных решеток, оптические колебания которых вызывают сильное рассеяние носителей тока, подсчет дает для длины свободного пробега l значения гораздо ниже 10^{-7} см и даже ниже $3 \cdot 10^{-8}$ см, т. е. меньше междуатомных расстояний, что не только ставит под сомнение результаты расчета, но и лишает физического смысла лежащую в основе вывода гипотезу о свободном движении электрона на протяжении длины l. Только для движения, усредненного на протяжении нескольких постоянных решетки, можно пользоваться законами классической механики и характеризовать движение определенной скоростью $\bar{v}$; в пределах же одной ячейки движение электрона гораздо сложнее, а путь его на расстояниях, близких к размерам волновой функции, вообще не может быть описан определенной траекторией. Длина пробега l в этих случаях оказывается значительно меньше длины волны электрона.

Кроме того, если средняя длина пробега от одного акта рассеяния до другого равна l, то геометрические размеры неоднородностей, вызывающих это рассеяние, должны быть значительно меньше l, иначе весь объем кристалла окажется заполненным неоднородностями и для «свободного» движения в неискаженной периодической решетке не останется места.

В ионных решетках λ больше l почти на порядок величины, следовательно, длина волны λ электронов должна раз в 10 превышать размеры встречаемых ими неоднородностей. А в таком случае рассеяние не может носить того характера, который мы ему приписываем и который лежит в основе отождествления средней длительности свободного пробега

со временем релаксации. Электронные волны в основном огибают неоднородности, которые малы по сравнению с длиной рассеиваемой волны. После рассеяния далеко не все направления равновероятны, наоборот, в распределении скоростей после рассеяния должно сохраняться преобладание составляющей, параллельной первоначальной скорости до столкновения.

С какой бы стороны ни подойти к процессу рассеяния электронов в полупроводниках с малой подвижностью мы всегда сталкиваемся с непреодолимым затруднением — с непригодностью понятия длины свободного пробега и даже понятий средней скорости и энергии электрона.

Таким образом, методы расчета, пригодные для металлов и атомных решеток, оказываются непригодными для ионных решеток. Неудивительно, что и результаты таких расчетов расходятся с опытом.

Расхождение опытных данных с теоретическими расчетами иллюстрируются рис. 77. Зависимость вида $uT^p = \text{const}$. выражается в логарифмических координатах прямой линией, тангенс угла между которой и осью абсцисс дает показатель степени p

Для ионных решеток следовало ожидать $p = \frac{1}{2}$ (прямая *1*), для атомных — $p = \frac{3}{2}$ (прямая *2*), тогда как измерения ряда полупроводников, в которых присутствуют ионные связи, дают линии с гораздо более крутым наклоном: $p = 3$ (прямая *3*) и даже $p > 3$. Такой крутой ход подвижности с температурой не может быть объяснен ни одним из известных видов связи. Можно, однако, отметить прямую связь между показателем p и характером рассеяния электронов и, в частности, между значением показателя p и видом зависимости длины свободного пробега от скорости электрона.

Делались попытки объяснить сильную зависимость подвижности температуры, исходя из допущения многоквантовых переходов при рекомбинации или предполагая, что электроны взаимодействуют не с фононами малых энергий, число которых в спектре растет с ростом импульса, а с фононами высоких частот, число которых мало зависит от частоты. Но трудно обосновать эти гипотезы.

Подвижность электронов тесно связана с их диффузией, вызванной градиентом концентрации $\frac{dn}{dx}$ в полупроводнике.

Эйнштейн установил следующую универсальную связь между подвижностью u носителей тока и коэффициентом их диффузии $D_э$

$$\frac{u}{D_э} = \frac{e}{kT} . \tag{128}$$

Эту зависимость удалось проверить и подтвердить с большой точностью на примере полупроводников. Когда мы имеем в каком-нибудь участке полупроводника повышенную концентрацию зарядов одного знака, то их диффузия в соседние участки заряжает эти участки тем же знаком, тогда как участок, из которого ушли заряды, получит заряд противоположного знака. Между участком с повышенной концентрацией и соседними участками создается электрическое поле $\mathcal{E}$, противодействующее движению диффундирующих зарядов. Через весьма короткое время установится равновесие, удовлетворяющее уравнению

$$D_э \frac{dn}{dx} = nu\mathcal{E}; \tag{129}$$

здесь $D_э$ измерено в см^2/сек., n — в см$^{-3}$, x — в см, u — в см^2/в · сек., а $\mathcal{E}$ — в в/см.

При неравномерном распределении электронов в электрическом поле $\mathcal{E}$ перенос зарядов в каждом элементе объема тела выразится разностью потоков, вызванных подвижностью и диффузией

$$j = nu\mathcal{E} - D_э \frac{dn}{dx} . \tag{129а}$$

С появлением носителей тока второго знака условия диффузии резко изменяются. Положим сначала, что концентрации дырок и электронов одинаковы и равны n. Если коэффициенты диффузии, а следовательно, и подвижности их неравны, то более быстрые заряды, уйдя вперед, перенесут свой заряд; взаимодействуя с зарядом отставших носителей другого знака, они ускорят их движение, соответственно замедлив свое собственное. С этого момента оба вида свободных зарядов будут двигаться совместно с общей скоростью, а в теле будет существовать такое поле $\mathcal{E}$, направленное соответственно градиенту концентрации, которое выравнивает скорости положительных и отрицательных зарядов. Свободные заряды в этом поле беспрепятственно диффундируют в направлении градиента концентрации. Если подвижности электронов обоих знаков одинаковы, то поле $\mathcal{E} = 0$; но и при различии подвижностей

поле $\mathcal{E}$ невелико — гораздо слабее того поля, которое при таком же градиенте концентрации полностью останавливает диффузию в случае зарядов одного знака.

Диффузию свободных зарядов нельзя рассматривать независимо от их подвижности в электрическом поле, создаваемом самим процессом диффузии.

Если в ограниченном объеме полупроводника, например, около электрода, имеющего форму острия, повышается концентрация зарядов, то они диффундируют в окружающее пространство только в том случае, когда в исходном объеме одновременно создаются заряды обоих знаков или когда острие вносит заряды противоположного знака по сравнению с теми, которые имелись ранее. Если же острие только повышает концентрацию зарядов того знака, который и раньше определял механизм тока, то диффузия будет остановлена на небольшом расстоянии от исходного объема двойным слоем зарядов.

Если в полупроводнике имеется n электронов и p дырок в 1 см^3, то коэффициент диффузии их общего потока

$$D = \frac{n+p}{\frac{n}{D_P}+\frac{p}{D_N}},$$

где D_P и D_N — коэффициенты диффузии дырок и электронов в отдельности.

В случае, когда $n = p$, биполярная диффузия определяется коэффициентом

$$D = 2\frac{D_N D_P}{D_N + D_P} \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Могут существовать по крайней мере еще два механизма движения зарядов в полупроводнике.

Один из них возникает при такой большой концентрации примеси, когда начинают перекрываться волновые функции электронов примесных атомов, образующих новую зону, лишь частично заполненную электронами. Ширина такой примесной зоны значительно уже свободной зоны кристалла как вследствие более слабого перекрытия функций и более слабого электрического взаимодействия между примесными атомами, так и потому, что число атомов N примеси на один-два порядка меньше числа атомов N_0 в решетке и число уровней в примесной зоне соответственно в $\frac{N}{N_0}$ раз меньше, чем в ос-

новной. Проводимость в такой зоне должна иметь металлический характер.

Перекрытию волновых функций содействует большая величина диэлектрической постоянной. Если размеры волновых функций валентных электронов недостаточны для образования зоны, то зона может быть образована возбужденными состояниями электронов, орбиты которых в 4 раза больше. Может оказаться, что зона возбужденных состояний примесных электронов окажется энергетически ближе к основным уровням примесных атомов, чем свободная зона кристалла. Тогда электроны будут переходить в возбужденную примесную зону в большем числе, чем в свободную зону кристалла. Узость примесной зоны вызовет, однако, значительное уменьшение подвижности.

Такой тип подвижности может стать заметным при низких температурах, когда концентрация зарядов в свободной зоне кристалла мала. Опытные данные, которые можно было объяснить появлением примесной зоны, дали для подвижности значения от 10^{-4} до 100 см^2/в · сек. в зависимости от концентрации. Подвижность в свободной зоне кристалла при тех же температурах составляет величину порядка 10^5 см^2/в · сек.

Другой тип проводимости изучен Фервейем на различных соединениях элементов переходных групп. Простейшим примером может служить соединение Fe_3O_4, в котором можно предполагать наличие как двухвалентных, так и трехвалентных ионов железа, чередующихся в определенных кристаллографических направлениях. Под влиянием теплового движения электроны этих ионов обмениваются местами, причем трехвалентный ион становится двухвалентным и наоборот. Такой переход не изменяет общей энергии, но может потребовать некоторой энергии ΔE возбуждения. Если такая энергия необходима, то вероятность переходов, а следовательно, и скорость диффузии электронов должна возрастать с температурой, как $e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$.

Во внешнем электрическом поле $\mathcal{E}$ вероятность перехода в одном направлении возрастет, в противоположном уменьшится. В результате появится поток электронов в направлении действия электрических сил, пропорциональный $\mathcal{E}$.

При этом механизме тока не требуется предварительного перевода электронов из нормального состояния в свободное и величина ΔE получает иное физическое содержание.

К такой проводимости трудно применить понятия длины свободного пробега; понятие же подвижности сохраняет свой смысл.

Можно думать, что описанный механизм проводимости осуществляется у обширного класса полупроводников, называемых обратными шпинелями и обладающих высокими ферромагнитными свойствами

Концентрация свободных носителей тока

Как вытекает из формул, определяющих равновесную концентрацию электронов или дырок, концентрация зависит от положения химического потенциала μ по отношению к границам свободной или заполненной зон

$$n = \frac{2(2\pi m^* kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{-\frac{\Delta E'}{kT}} = N_{\text{эфф}} e^{-\frac{\Delta E'}{kT}}, \qquad (130)$$

где $\Delta E'$ — расстояние уровня химического потенциала от границы зоны. В частности для собственной проводимости при равенстве эффективных масс дырок и электронов $\Delta E' = \frac{\Delta E_0}{2}$, где ΔE_0 — ширина запрещенной зоны.

На рис. 78 показано соотношение между концентрацией электронов и дырок при собственной проводимости n_0 и шириной запретной зоны ΔE_0. По оси абсцисс здесь нанесено значение ΔE_0, а по оси ординат десятичные логарифмы концентрации.

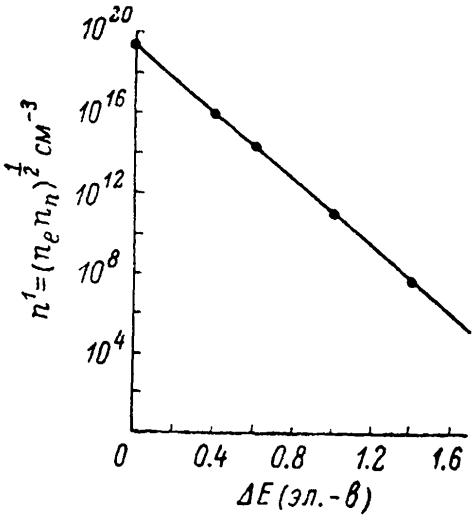


Рис. 78.

График предполагает, что $\frac{m^*}{m_0} = 1$ и $m^*_+ = m^*_-$. Очевидно, что при других значениях m^* к $\lg n$ необходимо добавить $\lg \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{\frac{3}{2}}$.

В общем случае примесной и собственной проводимости график дает величину $n_0 = \sqrt{n_+ n_-}$.

Наиболее привычный метод опытного определения концентрации заключается в измерении эффекта Холла. Этот метод сравнительно прост, когда мы уверены в наличии только одного знака носителей: постоянная Холла тогда равна

$$R = \frac{A}{nec}.$$

Однако множитель A может иметь различные значения, в зависимости от характера рассеяния зарядов. Значения A для различных случаев приведены на рис. 104, показывающем как изменяются значения A в зависимости от доли участия рассеяния на ионах примеси по отношению к рассеянию на фононах. Максимальные расхождения в величине коэффициента A выражаются числами 1.93 и 1.0, т. е. отличающимися примерно в 2 раза.

Еще сложнее задача измерения концентрации электронов и дырок в случае смешанной проводимости. Поэтому важно знать какова в данном материале примесь зарядов противоположного знака к основным. Повидимому, наиболее чувствительным показателем присутствия зарядов двух знаков является эффект Нернста — Эттингсгаузена, который отличается от эффекта Холла тем, что проходящий через образец электрический ток заменен диффузионным потоком электронов и дырок, вызванным градиентом температур.

Рис. 78 основан на формуле для концентрации n_0 свободных зарядов в невырожденном состоянии

$$n_0 = N_{\text{эфф}} e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}}, \tag{131}$$

где $N_{\text{эфф}}$ — эффективное число электронов в зоне

$$N_{\text{эфф}} = \frac{2\,(2\pi m^* kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3}. \tag{132}$$

Если число электронов в свободной зоне настолько велико, что они заполняют все уровни вплоть до уровня с энергией E_Φ, лежащего значительно выше границы свободной зоны $E_{\text{гр}}$, то состояние электронов следует считать вырожденным. К. С. Шифрин установил критерий, позволяющий относить электроны свободной зоны либо к вырожденному, либо к невырожденному состоянию. Если уровень химического потенциала μ, который для вырожденной системы электронов совпадает с границей Ферми, лежит выше границы свободной зоны $E_{\text{гр}}$ на расстоянии больше $2kT$, то состояние электронов следует считать вырожденным. Условие вырождения можно, следовательно, написать в виде:

$$\frac{\mu - E_{\text{гр}}}{kT} > 2.$$

Если же уровень химического потенциала, наоборот, расположен ниже границы свободной зоны на расстоянии больше

$2kT$, состояние электронов следует считать невырожденным. В этом случае:

$$\frac{\mu - E_{гр}}{kT} < -2$$

Когда химический потенциал μ находится между этими пределами

$$-2 < \frac{\mu - E_{гр}}{kT} < 2$$

электроны находятся в промежуточном состоянии. Концентрация n электронов в свободной зоне в вырожденном случае, как и для металлов, выражается формулой

$$n = \frac{8\pi}{3h^3}\left[2m(\mu - E_{гр}\right]^{3/2} = \frac{4N^*_{эфф}}{3\sqrt{\pi}}\left(\frac{\mu - E_{гр}}{kT}\right)^{3/2}. \quad (133)$$

Концентрацию же невырожденных электронов дает формула

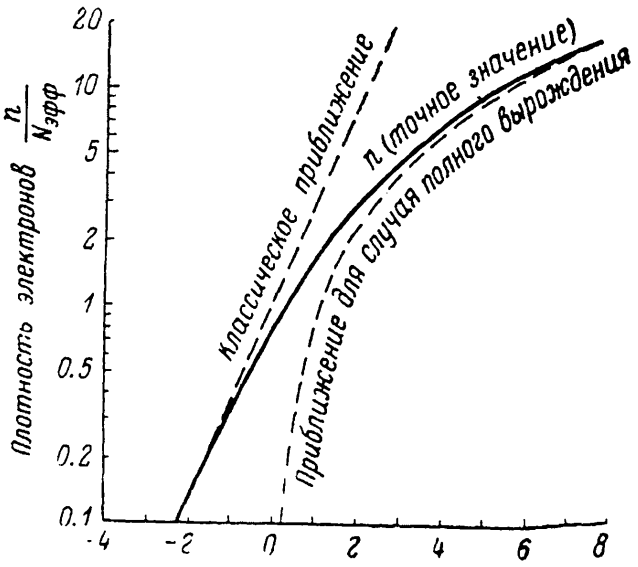


Рис. 79.

$$n = N_{эфф} e^{-\frac{E_{гр} - \mu}{kT}}. \quad (130а)$$

Для всех же промежуточных случаев ни формула (130а), ни (133) не дают истинного значения концентрации электронов в свободной зоне. Рис. 79 показывает ход концентрации в этой промежуточной области в зависимости от $\frac{\mu - E_{гр}}{kT}$. Сплошной линией обозначен ход истинной концентрации n, а прерывистой слева — значения n, которые получились бы в предположении невырожденного состояния [формула (131)], а справа — n по формуле (133) для полностью вырожденных электронов.

Судя по форме кривой $n = f\left(\frac{\mu - E_{гр}}{kT}\right)$ на рис. 79, можно несколько изменить критерий Шифрина: формула (130) дает еще достаточно удовлетворительный результат вплоть до

$\left(\frac{\mu - E_{гр}}{kT}\right) \approx 1$, в то время как для такого же приближения в формуле (133) для вырожденного состояния следовало бы потребовать $\frac{\mu - E_{гр}}{kT} > 4$. При $\mu - E_{гр} = 0$ формула (130) дает на 20% более высокие значения n, чем точное вычисление. Такое же отступление на 20% в стороны пониженных значений n дает формула (133) при $\frac{\mu - E_{гр}}{kT} = 2$. В этих условиях формула (130) приводит уже к ошибке в $2^1/_2$ раза.

Явления в пограничных слоях полупроводников

На границе соприкосновения полупроводников с другими веществами наблюдается ряд своеобразных явлений, не встречающихся ни в металлах, ни в изоляторах. Эти явления получили важное техническое значение и были поэтому подробно изучены.

Равновесие между полупроводником и соприкасающимся с ним металлом обеспечивается равенством химических потенциалов носителей тока. Положение химического потенциала полупроводника в системе энергетических уровней его электронов мы уже рассмотрели. В металле химический потенциал совпадает с границей распределения Ферми при абсолютном нуле.

При равенстве химических потенциалов вероятность, а следовательно, и степень заполнения уровней свободных электронов на любом энергетическом расстоянии от общего химического потенциала одна и та же, и находящиеся на этом уровне свободные электроны или дырки без изменения общей их энергии переходят из одной среды в другую, несмотря на то, что энергия их связи и потенциальная энергия в разных средах различны. Равенство химических потенциалов достигается при этом тем, что электроны или дырки, переходя из одной среды в другую, заряжают их и создают между ними такую разность потенциалов, которая компенсирует различие энергии связи.

Мерой энергии связи может служить работа, затрачиваемая зарядом при выходе из данной среды в вакуум, или потеря кинетической энергии электрона, когда он пересекает внешнюю границу тела. Эта энергия состоит из кинетической энергии электрона, которой он обладает на границе Ферми и некоторой добавочной энергии. Последняя определяет

в металлах контактный потенциал данного вещества. Разность потенциалов, устанавливающаяся при достижении равновесия между двумя телами, равна разности их контактных потенциалов. Поэтому на границе соприкосновения двух тел должен создаваться скачок потенциала. Краевые слои обоих тел заряжены при этом противоположно, образуя конденсатор с такой плотностью поверхностного заряда, которая соответствует разности контактных потенциалов.

Легко оценить необходимую для этого концентрацию зарядов.

Разность контактных потенциалов имеет обычно значения порядка 1 в, или $\frac{1}{300}$ абс. эл.-ст. ед. напряжения, расстояние d соприкасающихся поверхностей — порядка межатомных расстояний, т. е. около $3 \cdot 10^{-8}$ см, и, таким образом, заряд 1 см^2 поверхности равен

$$q = \frac{1}{4\pi \cdot 3 \cdot 10^{-8}} \cdot \frac{1}{300} = 9 \cdot 10^3 \text{ эл.-ст. ед.}$$

Концентрация зарядов на поверхности

$$n = \frac{q}{e} = \frac{9 \cdot 10^3}{5 \cdot 10^{-10}} = 2 \cdot 10^{13} \text{ зарядов/см}^2.$$

Если учесть поляризацию среды, возникающую под влиянием электрического поля, которая характеризуется диэлектрической постоянной, то придется еще увеличить число n.

В металле, где число электронов равно числу атомов, на квадратном сантиметре одноатомного поверхностного слоя имеется около $\frac{1}{(3 \cdot 10^{-8})^2}$, т. е. около 10^{15} атомов и столько же электронов. Поэтому разность контактных потенциалов двух металлов легко уравновешивается избытком электронов на поверхности одного металла и уменьшением их числа на поверхности другого; при этом концентрация электронов в поверхностном слое изменяется всего на несколько процентов. Скачок потенциала между обкладками образовавшегося на границе конденсатора выравнивает границы распределения Ферми в обоих соприкасающихся металлах, и, таким образом, полная энергия электрона на каждом одинаково отстоящем от уровня химического потенциала энергетическом уровне становится одинаковой в обоих металлах. Переход электронов

из одного металла в другой в первом приближении происходит без изменения энергии. Если, однако, учесть различие средних скоростей электронов в их потоке из одного металла в другой, связанное с различием кинетической энергии на уровне Ферми и с различной концентрацией электронов, то оказывается, что переход через границу двух металлов сопровождается выделением на их границе некоторой работы (положительной в одном направлении и отрицательной в другом). Поэтому при прохождении тока в замкнутой цепи из двух различных металлов, в зависимости от направления тока, в одном контакте поглощается, а в другом выделяется теплота Пельтье. Количество этой теплоты зависит от температуры.

Таково происхождение термоэлектрических явлений в металлах. Порядок величины термоэлектродвижущих сил двух металлов — несколько единиц или десятков микровольт на один градус разности температур между контактами.

Контактные сопротивления

На контакте полупроводника с металлом или с другим полупроводником создаются иные условия, чем на контакте двух металлов. Концентрация свободных электронов в полупроводнике составляет обычно 10^{14}—10^{18} электронов в 1 $см^3$, а в одноатомном поверхностном слое — $(10^{14}—10^{18}) \cdot 3 \cdot 10^{-8}$, т. е. 10^7—10^{10} электронов в 1 $см^2$. Таким образом, даже всех электронов поверхностного слоя атомов недостаточно для образования одноатомного двойного слоя с разностью потенциалов порядка 1 в.

Разность контактных потенциалов не уравновешивается зарядами на соприкасающихся поверхностях, ее поле проникает вглубь полупроводника, где и скапливается объемный заряд, достаточный для выравнивания химических потенциалов соприкасающихся тел.

Для оценки толщины L заполненного объемным зарядом слоя сделаем простейшее предположение, что контактное поле удаляет из этого слоя все появляющиеся в нем свободные заряды и что все атомы примеси — доноры или акцепторы — превратились соответственно в положительные или отрицательные ионы с концентрацией $n = n_0$ (рис. 80).

Если, например, концентрация атомов примеси составляет 10^{20} $см^{-3}$, то объемный заряд ρ будет равен

$$\rho = 10^{20} \cdot 5 \cdot 10^{-10} = 5 \cdot 10^{10} \text{ абс. эл.-ст. ед./см}^3.$$

Изменение электрического поля $d\mathcal{E}$, создаваемое объемным зарядом ρ в слое толщиной dx, находящемся на расстоянии x от контакта, составит

$$d\mathcal{E} = \frac{4\pi\rho}{\varepsilon} dx.$$

Так как в глубине полупроводника напряженность поля $\mathcal{E} = \mathcal{E}_L = 0$, то напряженность поля в этом слое

$$\mathcal{E}_x = \int_L^x \frac{4\pi\rho}{\varepsilon} dx = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon}(L - x). \qquad (134)$$

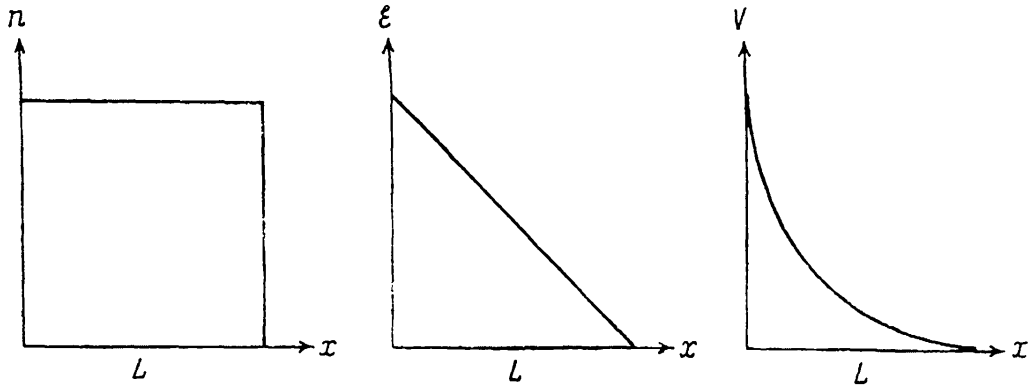


Рис. 80. Распределение концентрации носителей заряда (n), напряженности электрического поля ($\mathcal{E}$) и потенциала (V) в слое объемного заряда (L).

Разность потенциалов V между внутренней частью полупроводника $x = L$ и плоскостью x равна

$$V = +\int_L^x \mathcal{E}_x dx = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon}\left(Lx - \frac{x^2}{2} - \frac{L^2}{2}\right). \qquad (135)$$

Разность потенциалов V_0 между границей, которую будем считать совпадающей с границей контакта ($x = 0$), и внутренней поверхностью, находящейся от нее на расстоянии L, до которой распространяется объемный заряд, равна

$$V_0 = \frac{4\pi\rho}{\varepsilon} \cdot \frac{L^2}{2} \qquad (136)$$

Приняв для V_0 значение в 1 в, или $\frac{1}{300}$ абс. эл.-ст. ед., и положив $\varepsilon = 10$, получим при $\rho = 5 \cdot 10^{10}$ абс. эл.-ст. ед. $см^{-3}$

$$L = \sqrt{\frac{10}{300 \cdot 3.14 \cdot 2 \cdot 5 \cdot 10^{10}}} \approx 3 \cdot 10^{-7} \text{ см}.$$

При концентрации ионизованных атомов примеси, равной 10^{16} см$^{-3}$, мы имели бы $L = 3 \cdot 10^{-5}$ см.

Количественное различие величины L — толщины слоя с объемным зарядом — приводит к качественно различным свойствам этого слоя. При $L < 10^{-6}$ см, слой может оказаться меньше l длины свободного пробега электронов.

В этих случаях условия аналогичны переходу электронов в вакууме от электрода с меньшей работой выхода на противоположный электрод. Этот переход происходит до тех пор, пока контактное поле не будет компенсировано. Если бы концентрация ионов в пограничном слое составляла 10^{21} см$^{-3}$, то для L получилась бы величина $3 \cdot 10^{-8}$ см, и энергетический барьер на границе оказался бы прозрачным.

Рассмотрим случай слоя $L \gg l$ (более точное условие для этого случая $L \gg \frac{V}{kT} l$), соответствующий малой концентрации свободных зарядов в полупроводнике и откажемся от упрощающего предположения о полной ионизации в приконтактном слое всех атомов примеси. Обозначим теперь через n концентрацию свободных зарядов.

При малой концентрации ионов объемный заряд заполняет слой, охватывающий десятки длин свободного пробега. При этом в каждом элементе слоя устанавливается определенная концентрация свободных зарядов. Находясь в электрическом поле $\mathcal{E}$, электроны перемещаются со средней скоростью $v = u\mathcal{E}$.

Плотность потока электронов равна:

$$j = nu\mathcal{E},$$

где u — подвижность зарядов. Вместе с тем, поскольку потенциал V и концентрация n свободных зарядов изменяются от точки к точке в слое, электроны диффундируют, создавая поток $j_D = D_э \frac{dn}{dx}$, где $D_э$ — коэффициент диффузии. Равновесие в слое будет достигнуто, когда оба потока сделаются равными и противоположными, т. е. когда в каждом сечении внутри слоя

$$nu\mathcal{E} = D_э \frac{dn}{dx}. \qquad (129)$$

Между подвижностью u и коэффициентом диффузии $D_э$ существует универсальная связь, установленная Эйнштейном:

$$\frac{u}{D_э} = \frac{e}{kT}. \tag{128}$$

Кроме того, в каждом сечении должно быть удовлетворено требование

$$(n_+ - n_-)\, e = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{d^2V}{dx^2}, \tag{137}$$

где n_+ и n_- — концентрация положительных и отрицательных зарядов в данном сечении слоя.

Б. И. Давыдов, исходя из указанных условий, развил теорию сопротивления пограничного слоя полупроводника в контакте с металлом. Результат зависит как от направления контактного поля внутри слоя, так и от знака носителей тока.

Если контактный потенциал соприкасающегося металла выше, чем у полупроводника, т. е. работа выхода электронов больше, чем в полупроводнике, то контактное поле удаляет находящиеся в слое отрицательные электроны от границы контакта в глубь полупроводника и, наоборот, втягивает в слой дырки. Поэтому приконтактный слой электронного полупроводника обедняется свободными электронами, заполняясь положительным объемным зарядом. Потенциал V в этом слое повышается по сравнению с остальной толщей полупроводника. А так как электрохимический потенциал во всех частях равновесной системы должен быть одинаков, то, как и все уровни энергии, нижняя граница свободной зоны поднимается и удаляется от химического потенциала, что, как известно, приводит к уменьшению концентрации n свободных электронов в отношении $\frac{n}{n_0} = e^{-\frac{eV}{kT}}$.

Таким образом, в электронном полупроводнике в стороне, прилегающей к металлу с более высокой работой выхода, образуется слой с пониженной концентрацией свободных зарядов, обладающий большим удельным сопротивлением. Наоборот, в дырочном полупроводнике контактное поле, втягивая дырки и образуя положительный объемный заряд, поднимает верхнюю границу заполненной зоны, приближая ее к уровню химического потенциала, и создает повышенную концентрацию дырок. В дырочном полупроводнике на границе

с металлом, обладающим более высокой работой выхода электронов, образуется слой повышенной электропроводности.

На границе с металлом, обладающим меньшим контактным потенциалом, чем прилегающий к нему полупроводник, в последнем возникает слой повышенного сопротивления при дырочном механизме тока и слой повышенной электропроводности при электронном механизме.

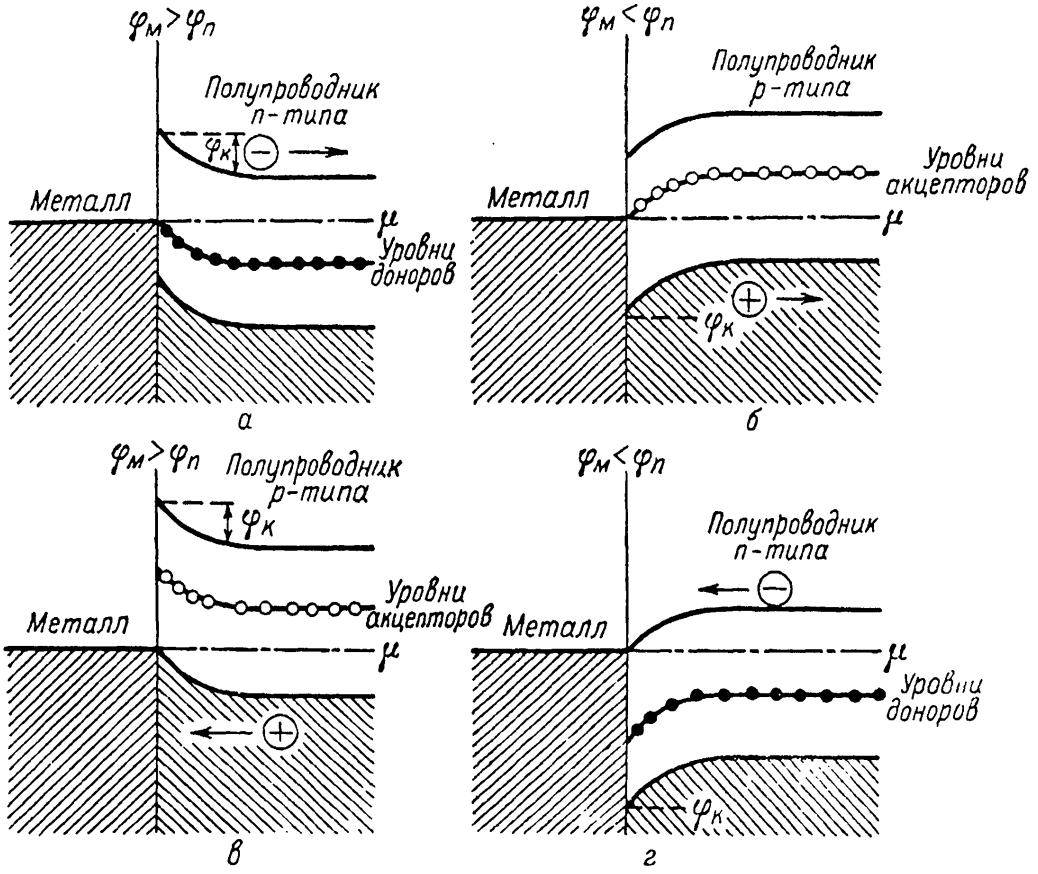


Рис. 81. Четыре случая контакта металла с электронным и дырочным полупроводниками. Образование слоев повышенной (*а*, *г*) и пониженной (*б*, *в*) электропроводности на границе металла с полупроводником.

На рис. 81 показаны расположения границ заполненной и свободной зон в приконтактном слое для каждого из четырех рассмотренных случаев. А. В. Иоффе, исследовав большое число полупроводников и металлов, измерив для каждого из них контактный потенциал и определив знаки носителей тока, во всех без исключения случаях подтвердила выводы теории Б. И. Давыдова, по крайней мере качественно. Количественно теория оказалась недостаточно точной, так как она не учитывала следующих обстоятельств.

1. При достаточно большой разности контактных потенциалов V_0 верхняя граница заполненной зоны в электронном полупроводнике может приблизиться к химическому потенциалу настолько, что расстояние ее от уровня химического потенциала окажется меньше, чем расстояние от химического потенциала до нижнего края свободной зоны. В тех участках слоя, где такое соотношение будет иметь место, концентрация дырок превысит концентрацию свободных электронов и электропроводность возрастет за счет концентрации дырок. Однако на некотором расстоянии от контакта всегда появится слой, в котором расстояния границ заполненной и свободной зон до химического потенциала сравняются и будут равны половине ширины запретной зоны (см. рис. 82). В этом слое удельная электропроводность достигнет минимальной величины и сделается равной электропроводности чистого беспримесного полупроводника. По обе стороны от этого слоя максимального сопротивления мы будем иметь противоположные механизмы тока.

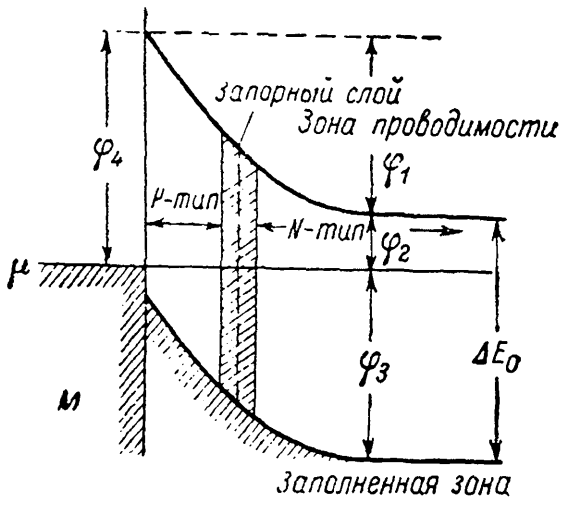


Рис. 82. Контакт металла (M) с электронным полупроводником при большой разности контактных потенциалов.

ΔE_0 — ширина запретной зоны; φ_1 — возрастание потенциальной энергии электрона около поверхности полупроводника; φ_2 — расстояние от уровня химического потенциала до дна зоны проводимости; φ_3 — расстояние от уровня химического потенциала до верха заполненной зоны; φ_4 — потенциал выхода с поверхности полупроводника.

2. Другое обстоятельство, не учтенное теорией Б. И. Давыдова — это рост электропроводности в тех участках приконтактного слоя, где электрическое поле превышает границу применимости закона Ома. При толщине слоя объемного заряда порядка 10^{-5} см и разности потенциалов порядка 1 в, среднее значение поля достигает 10^5 в/см.

Как показали исследования А. В. Иоффе и А. Ф. Иоффе, отступления от пропорциональности между плотностью тока и электрическим полем наступают в большинстве полупроводников уже при полях порядка 10^4 в/см.

Из двух явлений, которые возникают в приграничном слое полупроводника, — повышенного сопротивления, в одних случаях, и повышенной электропроводности, в других, — первое легко обнаруживается по резкому повышению сопротивления

полупроводника между соответственными электродами. Второе же явление мало сказалось бы даже при бесконечно большой электропроводности слоя толщиной 10^{-5} см; влияние такого слоя на сопротивление образца свелось бы лишь к кажущемуся уменьшению толщины образца на 10^{-5} см.

При удалении подвижных зарядов из приконтактного слоя удельное сопротивление в этом слое возрастает на несколько порядков, достигая величины удельного сопротивления беспримесного полупроводника. Это возрастание часто, например в случае закиси меди, доходит до 10^6 раз. Поэтому слой в 10^{-5} см создает добавочное сопротивление, равное сопротивлению добавочного слоя полупроводника толщиной $10^{-5} \cdot 10^6 = 10$ см. Если действительная толщина образца составляла 1 мм, то добавочное сопротивление на электродах окажется в 100 раз больше внутреннего сопротивления образца. Измеряя его сопротивление сначала между золотыми или графитовыми электродами, обладающими более высоким контактным потенциалом, а затем между алюминиевыми или магниевыми — с меньшим контактным потенциалом, мы во втором случае измерим в 100 раз большее сопротивление, чем в первом.

Если вместо дырочной закиси меди взять электронную двуокись титана, то результат окажется противоположным. Сопротивление образца между золотыми электродами в сотни раз больше, чем между алюминиевыми.

Относительное повышение удельной электропроводности, вызванное втягиванием в приконтактный слой подвижных зарядов, не достигает таких значений, как ее понижение при удалении подвижных зарядов. Действительно, для компенсации контактного поля необходимо ввести в слой и в том и в другом случае примерно одно и то же число зарядов. При выходе из слоя подвижных зарядов они заменяются ионами с ничтожной подвижностью, концентрация же носителей тока убывает в 10^6 и более раз. При втягивании же подвижных зарядов концентрация их возрастает всего в несколько раз.

Положим, например, что при концентрации подвижных зарядов n потребуется $10n$ зарядов в кубическом сантиметре контактного слоя для компенсации поля. При этом удельная электропроводность слоя возрастает всего в 10 раз, тогда как при поле противоположного знака почти все подвижные заряды будут выведены из слоя и заменятся ионами; сопротивление слоя при этом может возрасти в тысячи раз.

Слои повышенного сопротивления принято называть запорными, а слои повышенной электропроводности — антизапорными.

Запорные и антизапорные слои могут возникать в полупроводниках не только при соприкосновении с металлом, но и на границе с воздухом, если на поверхности полупроводника оседают заряды адсорбированных ионов или появляются заряды, заполняющие поверхностные энергетические уровни кристаллической решетки. И. Е. Тамм показал, что, помимо системы энергетических уровней электронов в объеме металла или полупроводника, на поверхности последних имеется другая, отличная от первой, система уровней, которые могут находиться и внутри запретной зоны. Их иногда называют уровнями Тамма.

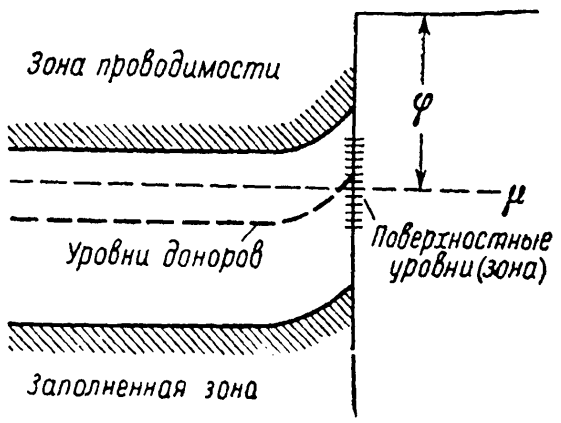


Рис. 83. Образование слоя объемного заряда в прилегающем к поверхности слое полупроводника под действием поверхностных зарядов.

Поверхностные заряды создают в прилегающем слое поле, удаляющее или втягивающее подвижные заряды так же, как и контактное поле (рис. 83). В зависимости от природы поверхностных зарядов доноров или акцепторов, их положения в системе энергетических уровней и знака носителей тока в полупроводнике можно наблюдать появление как запорного, так и антизапорного слоя.

Твердые выпрямители

Запорные слои полупроводников обладают свойством, которое обеспечило им практическое значение: сопротивление запорного слоя различно для разных направлений тока. Поэтому, прикладывая к такому слою переменное напряжение, мы получаем более сильный ток одного направления (это направление называют пропускным), чем противоположного, называемого запорным.

Легко понять происхождение такой асимметрии токов: при разности потенциалов одного знака внешнее поле усиливает контактное поле, тогда как при противоположном знаке потенциала внешнее поле в запорном слое оказывается противоположным контактному полю. В первом случае толщина слоя и создаваемое им сопротивление возрастают, во втором случае слой утончается и при достаточной разности потенциалов почти полностью выравнивается по своему удельному сопротивлению с основной толщей полупроводника.

Такое объяснение асимметрии сопротивления запорного слоя выдвинули Б. И. Давыдов и Д. И. Блохинцев и подробно развил Шоттки. Оно приводит к правильному знаку выпрямления и дает качественно близкую к наблюдаемой в выпрямителях зависимости тока от напряжения как в пропускном, так и в запорном направлении.

А. Ф. Иоффе и Я. И. Френкель рассмотрели случай, когда энергетический барьер, образующийся на границе полупроводника с металлом, настолько тонок, что он обладает частичной прозрачностью для электронов и дырок.

Посмотрим, что будет происходить при этих условиях на границе электронного полупроводника и металла. В равновесии из полупроводника в металл могут переходить все электроны, находящиеся в зоне проводимости. Такое же количество электронов, находящихся в металле выше уровня Ферми на энергетических уровнях, расположенных напротив зоны проводимости, может участвовать в обратном токе. Поэтому результирующий ток равен нулю. Если к контакту приложена разность потенциалов в направлении, соответствующем переходу электронов из металла в полупроводник, то зона проводимости последнего опустится, и ток из металла очень сильно возрастет. При противоположном направлении приложенного напряжения ток из металла уменьшится. Ток из полупроводника в металл останется в обоих случаях почти неизменным. Такой механизм приводит, однако, к выпрямлению в направлении, противоположном тому, которое наблюдается в технических выпрямителях переменного тока из закиси меди, селена, сернистой меди, обладающих дырочной проводимостью. Очевидно также, что барьер может оказаться прозрачным только для слоев не толще 10^{-7} см и, следовательно, только для материалов с удельным сопротивлением менее 0.1 ом · см. Возможно, что при контакте германия с металлом наряду со случаями, когда толщина запорного слоя не допускает туннельного эффекта, в образцах с малым удельным сопротивлением встречаются более тонкие запорные слои, в которых туннельный эффект вполне возможен.

Ван Геель пытался объяснить выпрямляющее действие запорного слоя влиянием возникающего в нем сильного электрического поля, достигающего 10^5 в/см. В среде с большой диэлектрической постоянной такие поля могли бы вызвать так называемую холодную эмиссию электронов с поверхности металла. Это предположение, как и предыдущее, приводит к неверному знаку выпрямления и не оправдывается измере-

ниями толщины запорного слоя и величины электрического поля в нем.

В. П. Жузе, нанося возгонкой на поверхность закиси меди сначала клиновидный слой аморфного кварца, а на него слой металла, обнаружил выпрямление, достигавшее максимального значения (коэффициент выпрямления порядка 100) при толщине кварцевой прослойки около 10^{-5} см. По этому поводу Шоттки высказал предположение, что прослойка была пористой и что проникший в поры металл образовал большое число острий, где и имело место выпрямление. Однако выпрямление наблюдалось и с прослойками из тонких слюдяных пластинок, в которых нельзя ожидать пористости. Наконец, упомянем еще о развитой Бете теории запорных слоев толщиной меньше длины свободного пробега, в которых электроны без столкновения проходят слой объемного заряда, и о теории проникновения электронов сквозь еще более тонкий энергетический барьер.

Ни одна из этих теорий, повидимому, не объясняет того, что происходит в селеновых или меднозакисных технических выпрямителях, в которых коэффициент выпрямления (отношение пропускного тока к запорному) составляет много тысяч или даже десятков тысяч. На контакте полупроводника с металлом таких высоких коэффициентов выпрямления никогда не наблюдалось. Обычно они измеряются немногими единицами. Поэтому было высказано предположение, что высокий коэффициент выпрямления возникает не на границе с металлом, а на границе с другим полупроводником, обладающим противоположным механизмом проводимости при соответственной разности контактных потенциалов между ними.

Если, как это обычно бывает, дырочный полупроводник обладает более высоким контактным потенциалом, чем электронный, то в пограничных слоях того и другого возникают запорные слои. При пропускном токе электроны и дырки, стремясь к общей границе, рекомбинируют и поддерживают непрерывное течение зарядов. В запорном направлении электроны и дырки, удаляясь от границы раздела, оставляют слой, обедненный подвижными зарядами.

Как и на границе с металлом, слой утолщается при пропускании тока в запорном направлении и утончается в пропускном. Кроме того, важное значение приобретает эффект сильного поля, который повышает электропроводность. Опыты, проведенные выдвинувшей такое представление А. В. Иоффе с контактом полупроводников Cu_2O и TiO_2, действительно дали коэффициент выпрямления, достигающий 20 000, в то

время как простой контакт закиси меди с медью или селена со сплавом, служащим электродом селенового выпрямителя, хотя и создает большое добавочное сопротивление, зависящее от контактного потенциала металлического электрода, но выпрямление оказывается незначительным. Только путем сложной термической обработки, в случае закиси меди, и пропускания в нагретом состоянии сильного запорного тока, в случае селена, можно получить хороший технический выпрямитель. Впоследствии было показано с помощью рентгеноструктурного анализа, что указанная обработка селенового выпрямителя (формовка его) создает на границе с дырочным селеном слой электронного селенистого кадмия. В присутствии такого слоя сопротивление и выпрямление перестают зависеть от контактного потенциала электрода, что явно свидетельствует о том, что выпрямление в этом случае имеет место не на границе с металлом, а на границе разделяющей дырочный селен от электронного селенистого кадмия.

В выпрямителях из закиси меди В. Е. Лашкарев по знаку термоэлектродвижущей силы установил присутствие слоя электронной закиси на границе металла с дырочной закисью.

И в германии и в кремнии выпрямление обусловлено границей дырочного и электронного слоев, расположенных внутри одного и того же кристалла.

При сильном искажении зон, как мы видели (рис. 82), непосредственно прилегающий к металлу слой полупроводника меняет знак носителей тока, а на некотором расстоянии от электрода появляется граница между дырочным и электронным полупроводником, что и приводит к сильному выпрямлению, если эта граница настолько далека от металла, чтобы исключить туннельный эффект сквозь прилегающий к металлу слой полупроводника противоположного знака проводимости.

Теоретически выпрямление на границе дырочного и электронного полупроводника впервые было рассмотрено Б. И. Давыдовым и позже более детально А. И. Губановым для случая сравнительно толстых диффузионных слоев. Его результаты находятся в хорошем согласии с опытами А. В. Иоффе. Расчеты выпрямления для тонких слоев порядка длины свободного пробега были сделаны Бете и Шокли.

Б. И. Давыдов и Д. И. Блохинцев рассчитали также выпрямление тока, вызванное границей двух полупроводников с различной электропроводностью, но с одинаковым механизмом тока. В этом случае выпрямление также имеет место, но количественно оно незначительно.

Из всех разнообразных явлений, способных создать асимметрию сопротивления, повидимому, наиболее эффективен контакт дырочного и электронного полупроводников при условии, что контактный потенциал первого больше второго.

Своеобразные явления, протекающие на границе дырочного и электронного карборунда (в том числе и свечение при прохождении тока), О. В. Лосев обнаружил и подробно изучил еще в 20-х годах, т. е. задолго до появления современных теорий выпрямления.

Запорные слои обычно имеют толщину порядка 10^{-5} см. Их присутствие резко сказывается лишь тогда, когда удельное сопротивление в слое на много порядков превышает сопротивление основной массы полупроводника. В частности, поскольку масса проводника подчиняется закону Ома и сопротивление проводника не зависит от направления тока, асимметрию вносит только та часть общего сопротивления, которая приходится на запорный слой. Положение изменяется, когда контакт сосредоточен на весьма малой поверхности острия, прикасающегося к полупроводнику. Здесь в силу распределения линий тока, расходящихся от острия в глубь проводника (рис. 84), основное сопротивление сосредоточено в объеме вблизи острия, размеры которого близки к линейным размерам площади контакта, т. е. в объеме, заполненном запорным слоем. В этих условиях масса полупроводника не затемняет выпрямительных эффектов запорного слоя и особенности запорного слоя выступают более резко.

Действительно, первые ранние наблюдения выпрямления высокочастотных токов относились к контакту острия с полупроводниковым кристаллом — это так называемые кристаллические детекторы радиолюбителей.

Зависимость тока от напряжения в типичных меднозакисных и селеновых твердых выпрямителях имеет вид, изображенный на рис. 85. При весьма малых напряжениях, не превышающих нескольких милливольт, оправдывается закон Ома, и сопротивление в этих пределах остается постоянным и не зависящим от направления тока. Затем в пропускном направлении ток возрастает в зависимости от приложенной разности потенциалов гораздо быстрее, чем в запорном. Сопротивление же запорного слоя быстро падает в пропускном и весьма медленно изменяется в запорном направлении, а коэффициент выпрямления растет с увеличением напряжения. При дальнейшем повышении напряжения выше определенного числа вольт сопротивление начинает убывать и в запорном направлении, а коэффициент выпрямления снова убывает. Рис. 86

показывает ход дифференциального сопротивления $\frac{dV}{dj}$ запорного слоя с напряжением V для пропускного и запорного направлений тока.

Зависимость сопротивления описанного диффузионного запорного слоя от его толщины отличается от зависимости сопротивления слоя, толщина которого L меньше $l \cdot \frac{V}{kT}$ (здесь l обычно от $2 \cdot 10^{-7}$ до 10^{-6} см), и совершенно иная зависимость от толщины получается для полупрозрачного энергетического барьера толщиной в несколько ангстремов.

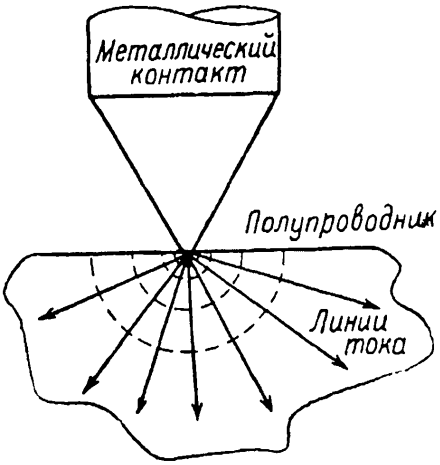


Рис. 84. Распределение линий тока вблизи точечного контакта.

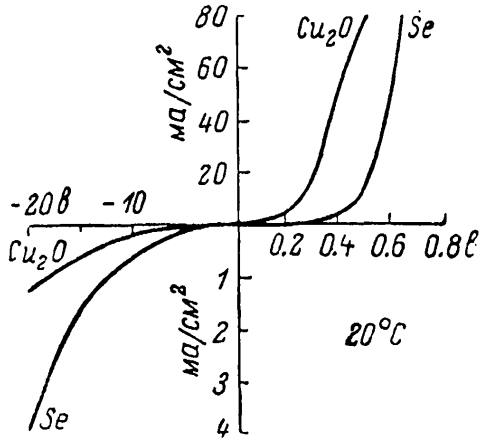


Рис. 85. Статические вольтамперные характеристики меднозакисного и селенового твердых выпрямителей.

В то время как сопротивление диффузионного запорного слоя растет с его толщиной L, сопротивление слоя, пронизываемого электронами без столкновений, не должно зависеть от толщины. В этом последнем случае в пределах применимости классической статистики число dq электронов, проходящих сквозь запорный слой со скоростями, имеющими нормальную к слою составляющую скорости в пределах v и $v + dv$ в секунду, равно

$$dq = v n_0 \left(\frac{m^*}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{m^* v^2}{2kT}} dv; \qquad (138)$$

здесь n_0 — общее число электронов в свободной зоне.

Запорный слой представляет собой непрозрачный для электронов энергетический барьер, равный $e(V_к \pm V)$, где $V_к$ — разность контактных потенциалов, а V — приложенная к слою

внешняя разность потенциалов. Через этот барьер пройдут только те электроны, кинетическая энергия которых $\frac{1}{2} m^* v^2$ превышает $e(V_к \pm V)$. Число таких электронов, если под v_0 понимать предельную скорость, удовлетворяющую условию $\frac{1}{2} m^* v_0^2 = e(V_к \pm V)$, равно

$$q = \int_{v_0}^{\infty} dq = n_0 \left(\frac{kT}{2\pi m^*}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{e(V_к \pm V)}{kT}}. \qquad (139)$$

Когда $V = 0$, система не должна давать тока. Следовательно, здесь поток электронов q компенсируется равным ему потоком q_0, где

$$q_0 = n_0 \left(\frac{kT}{2\pi m^*}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{eV_к}{kT}}. \qquad (140)$$

Этот поток сохранится и при $V \neq 0$, а результирующий ток J выразится как

$$J = e(q - q_0) = en_0 \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{2kT}{m^*}} e^{-\frac{eV_к}{kT}} \left(e^{\pm\frac{eV}{kT}} - 1\right). \qquad (141)$$

При $V_к = 0$ ток

$$J = en_0 \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \bar{v}. \qquad (142)$$

Это соответствует переносу всех n_0 электронов свободной зоны через запорный слой со средней скоростью

$$v_1 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \bar{v}, \qquad (143)$$

где $\bar{v}$ — средняя квадратичная скорость теплового движения электронов в свободной зоне.

При $V > 0$ ток J быстро падает с ростом абсолютного значения V.

Выражение (141) дает хорошее приближение к опытным данным для выпрямителей из германия, где при удельном сопротивлении $\rho \approx 0.1$ ом · см, толщина $L \approx 5 \cdot 10^{-6}$ см.

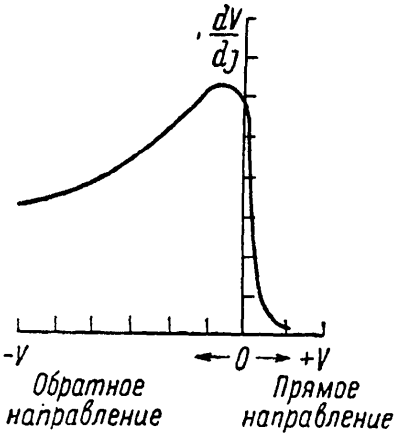


Рис. 86. Зависимость дифференциального сопротивления полупроводникового выпрямителя от приложенного напряжения.

Для диффузионного запорного слоя при полной ионизации всех примесей получается выражение

$$J = en_0 u \mathcal{E} e^{-\frac{V_к}{kT}} \left(e^{\pm \frac{eV}{kT}} - 1 \right), \qquad (144)$$

где u — подвижность электронов, а $\mathcal{E} = \frac{V_к \pm V}{L}$ — средняя напряженность электрического поля в слое, зависящее при данном V от толщины L слоя.

Заключение теории выпрямления, что толщина запорного слоя растет в запорном направлении и убывает в пропускном, подтверждается непосредственным опытом. Так как удельное сопротивление запорного слоя весьма велико по сравнению с основной толщей полупроводника, то запорный слой играет роль изолирующей прослойки конденсатора, обкладками которого служат электрод и полупроводник. Толщину прокладки можно определить, измеряя емкость этого конденсатора. Более того, изменяя частоту измерительного тока, можно определить удельное сопротивление слоя как функцию расстояния от электрода.

Как следует из теории диффузионного равновесия, толщина запорного слоя пропорциональна корню квадратному из удельного сопротивления основной толщи полупроводника.

В полупроводниках с удельным сопротивлением меньше одной сотой ома и подвижностью порядка 100 см^2/в · сек. запорный слой тоньше 10^{-7} см, электроны могут проходить через него с помощью туннельного эффекта и сопротивление слоя становится незаметным. При удельных сопротивлениях, равных десятым и сотым долям ома, толщина запорного слоя превышает 10^{-7} см, но часто меньше средней длины свободного пробега электронов. В таких веществах электроны проходят сквозь слой без столкновений, но токи в прямом и обратном направлениях различны. Полупроводники с удельным сопротивлением от 10 до 100 ом · см и выше создают запорные слои толщиной более 10^{-6} см, в которых распределение электронов задается равновесием между силой контактного электрического поля и диффузией электронов, вызванной градиентом концентрации. Наконец, в изоляторах с удельным сопротивлением выше 10^9 ом · см толщина запорного слоя измеряется миллиметрами или сантиметрами, электрические поля внутри этого слоя невелики, как и градиент концентрации в них. Здесь запорные слои постепенно теряют свою специфику; часто запорный слой охватывает всю толщу изоля-

тора. Равновесие с металлическим электродом достигается подъемом потенциала всего изолятора, а процесс приближения к равновесию происходит чрезвычайно медленно. Эти явления еще не изучены экспериментально.

Медленно текущие процессы в запорных слоях

Опыт показывает, что с течением времени сопротивление запорных слоев в пропускном направлении падает, а в запорном растет, что приводит к постепенному росту коэффициента выпрямления. Контактное сопротивление, возникающее без внешней электродвижущей силы, также растет с течением времени после образования контакта (рис. 87).

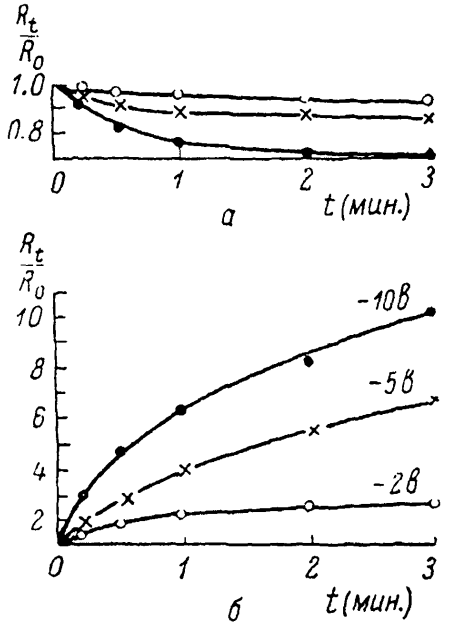


Рис. 87. Изменение прямого (*а*) и обратного (*б*) сопротивлений запорного слоя выпрямителя Cu_2O—TiO_2 со временем t.

А. В. Иоффе и А. Ф. Иоффе, подробно изучавшие это явление, приписывают его передвижению ионов, образующих объемный заряд запорного слоя. В толще полупроводника подвижность ионов в 10^8—10^{10} раз меньше подвижности электронов и поэтому, хотя число ионов и равно числу электронов или дырок (а в случае компенсированных примесей и значительно больше), ионы не принимают заметного участия в прохождении тока.

Однако в запорном слое условия исключительно благоприятны для проявления ионной проводимости. Во-первых, концентрация ионов здесь весьма велика, так как в отличие от основной толщи полупроводника, где обычно ионизована лишь малая часть атомов, в запорном слое почти все атомы примеси ионизованы. Во-вторых, электрическое поле, действующее на ионы, достигает здесь значений порядка 10^5 в/см. В-третьих, пути перемещения внутри запорного слоя весьма малы — порядка 10^{-4}—10^{-5} см. Достаточно иону пройти такое расстояние вдоль поля, чтобы выйти из запорного слоя. Концентрация ионов в запорном слое таких полупроводников, как закись меди, имеет значение порядка 10^{20} $см^{-3}$. При подвижности 10^{-10} $см^2/в \cdot сек.$ и толщине слоя 10^{-4} см за 1 сек

из слоя выйдет 10^{14} ионов, общее же число ионов в запорном слое — 10^{16}.

Исходя из приведенной выше упрощенной схемы запорного слоя, можно было рассчитать изменение концентрации ионов со временем и связанное с этим изменение сопротивления запорного слоя. В полном согласии с опытом сопротивление возрастает в запорном и убывает в пропускном направлении. Ход сопротивления со временем также хорошо совпадает с расчетом. То обстоятельство, что сопротивление растет при одном знаке внешнего поля и убывает при другом, подтверждает предположение, что явление вызвано движением зарядов, а не диффузией нейтральных атомов; медленность же процесса, измеряемая многими минутами и часами, указывает, что он связан с перемещением ионов, а не электронов.

Наконец, электрический характер процесса доказывается еще появлением объемного заряда поляризации в запорном слое после длительного прохождения тока в запорном направлении. Величина этого заряда также успешно предсказывается произведенным расчетом.

Измерения скорости процесса, если его приписывать перемещению ионов в запорном слое, позволяют определить подвижность ионов. В двуокиси титана она оказалась порядка 10^{-10} см^2/в · сек. Близкие к этому значению подвижности были получены методом радиоактивных индикаторов для ионов бария в BaO. Таким образом, можно считать, что в электронных полупроводниках подвижность ионов ничтожна по сравнению с подвижностью электронов или дырок, имеющей значения от 0.1 до 10 000 см^2/в · сек. Тем не менее в запорных слоях эта ничтожная подвижность ионов может быть определена.

Весьма вероятно, что описанное выше явление формовки селеновых выпрямителей тесно связано с перемещением ионов в запорном слое. Процесс перемещения ионов заканчивается, когда не только движение электронов и дырок в электрическом поле компенсируется их диффузией, но когда такая же компенсация достигается для ионов в запорном слое. Вероятно, далее, что формирование запорного слоя не заканчивается установлением равновесия для электронов, дырок и ионов. В толще полупроводника при этом имеется еще значительная концентрация нейтральных атомов примеси, тогда как в запорном слое они превращены в ионы и частично выведены из слоя контактным электрическим полем. Выравнивание концентрации примеси между толщей полупроводника и запорным слоем — процесс более медленный, чем дви-

жение ионов в запорном слое. Возможно, что в основе процессов так называемого старения выпрямителей, тянущихся месяцы и годы, лежит диффузия примесей. Однако это явление не было еще подвергнуто ни теоретическому расчету, ни опытному исследованию.

Электронно-дырочные переходы

Значительный успех в технике выпрямления переменных токов был достигнут с переходом от границы двух разных полупроводников *P*- и *N*-типа к таким же *P*—*N*-переходам внутри одного кристалла. При этом отпало добавочное сопротивление, вызванное несовершенным контактом двух тел. Благодаря микроскопическим неровностям соприкасающихся поверхностей контакт осуществляется обычно только по площади, составляющей лишь несколько процентов или десятых процента всей поверхности. Кроме того, удалось весьма точно управлять изменением свойств внутри кристалла и характером перехода от *P*-слоя к *N*-слою. Наконец, удалось подыскать полупроводники с особо благоприятными свойствами (вместо селена с подвижностью 1 $см^2/в \cdot сек.$ и закиси меди с подвижностью 50 $см^2/в \cdot сек.$ — германий с подвижностью электронов 3800 $см^2/в \cdot сек.$ и кремний с подвижностью электронов до 1200 $см^2/в \cdot сек.$

Все эти преимущества существенно улучшили качество новых выпрямителей, распространив их действие с технического переменного тока в 50 гц на высокочастотные токи вплоть до миллиметрового диапазона, повысив в тысячи раз плотность выпрямляемого тока и доведя к. п. д. выпрямителя до 98% вместо 70%.

Но сверх того, *P*—*N*-переходы в таких полупроводниках, как германий и кремний открыли радиотехнике новые возможности использованием *P*—*N*-переходов для усиления и генерирования высокочастотных токов. Поэтому рассмотрим подробнее явления, протекающие в *P*—*N*-переходах.

Существует несколько различных способов осуществления *P*—*N*-перехода в монокристалле.

Один из них заключается в облучении поверхности монокристалла *N*-типа ионами, создающими акцепторные примеси, или быстрыми электронами, также изменяющими знак носителей тока.

Обыкновенно, однако, облучение ухудшает одновременно качество материала, уменьшая в нем диффузионную длину *L*.

Второй прием использует возможность вводить примеси из расплава в ходе кристаллизации. Во время вытягивания монокристалла из расплава в последний вносят сначала одни, а спустя некоторое время другие примеси. Переходя в монокристалл они придают ему соответственно свойства P- или N-типа.

Чаще пользуются введением примесей путем диффузии с поверхности. Если в поверхностном слое в начале процесса концентрация примеси на единицу поверхности N_0, то через t сек. на глубине x создается концентрация

$$N = \frac{N_0}{\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \qquad (145)$$

D — коэффициент диффузии — зависит от температуры по формуле

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{kT}}. \qquad (146)$$

К числу диффундирующих примесей можно также отнести дефекты, возникающие при нагреве германия выше 600° С. Они обладают свойствами акцепторов и переводят N-тип германия в P-тип. Как убедительно показал С. Г. Калашников, эти «термические» дефекты представляют собой поверхностные атомы меди, особенно легко диффундирующие в германии.

Диффузия в германии характеризуется следующими показателями:

	D_0 (см²/ · сек.)	E(эл.-в.)	
As (донорн.)	$7 \cdot 10^{-1}$	2.2	
In (акцепторн.)	$4 \cdot 10^{-2}$	2.2	
Sb (донорн.)	$7 \cdot 10^{-1}$	2.2	(по одним измерениям)
	10	2.5	(по другим измерениям)
Zn (акцепторн.)	$9 \cdot 10^{-2}$	2.2	
	$6 \cdot 10^{-1}$	2.5	
Термические дефекты и Cu	$2 \cdot 10^{-2}$	0.53	

Особенно удобно придавать $P-N$-переходу желательные характеристики, вводя в тонкую пластинку германия путем диффузии донорные и акцепторные примеси с двух противоположных сторон. Этот прием позволяет сохранить переходный слой почти чистым от примесей, в то время как для пропускного тока, определяемого свойствами кристалла на толщине, равной диффузионной длине, могут быть обеспечены высокие значения.

Большое значение приобретают условия рекомбинации свободных зарядов как в толще полупроводника, так и на его поверхности. Непосредственная рекомбинация электрона с дыркой мало вероятна. При этом освобождается сразу энергия, равная ширине запретной зоны, тогда как кристаллическая решетка может воспринимать тепловую энергию только в виде фононов с энергией $h\nu$, где ν — частота одного из собственных колебаний решетки — величина, не превосходящая 10^{13} сек.$^{-1}$. Следовательно, энергия фонона не превосходит $6.6 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{13} = 6.6 \cdot 10^{-14}$ эрг или 0.04 эл.-в; обыкновенно эта энергия значительно меньше 10^{-1} эл.-в.

При ширине запретной зоны порядка 1 эл.-в рекомбинация электрона с дыркой потребовала бы передачи решетке сразу нескольких десятков фононов. Квантовая теория показывает, что вероятность многоквантового перехода тем меньше, чем больше число одновременно передаваемых квантов.

Поэтому основной путь рекомбинации — это прилипание одного из свободных зарядов к дефекту решетки и притяжение к образовавшемуся на дефекте заряду носителя противоположного заряда. При таком механизме рекомбинации не требуется многоквантовых переходов; импульс и энергия заряда передаются дефекту, обладающему большой массой и способному поэтому сосредоточить в себе большую энергию, повышающую местную температуру дефекта. Затем температура выравнивается путем теплопроводности, а полученная дефектом энергия распределяется в решетке.

Таким образом, вероятность рекомбинации, определяющей длительность τ_0 свободного существования заряда, зависит от количества и характера дефектов. В достаточно чистом германии τ_0 достигает значений 1000 мксек. Если учесть, что скорость теплового движения свободного заряда порядка 10^7 см/сек., то это значит, что в течение времени своего свободного существования заряд проходит путь 10^4 см. При длине свободного пробега $l \approx 10^{-5}$ см заряд успеет испытать 10^9 столкновений раньше, чем он рекомбинирует. Диффузионная длина L в таком германии составляет около 3 мм. Так как $L = \sqrt{D\tau_0}$, то коэффициент диффузии окажется порядка 100 см^2/сек. Разумеется, все перечисленные величины имеют статистический характер и приведенные числа служат лишь для оценки порядка величин при комнатных температурах.

Поверхность кристалла — это область, где сосредоточено наибольшее число дефектов как геометрических, так и химических. Поэтому вероятность поверхностной рекомбинации осо-

бенно велика, — вплоть до того, что почти каждый вышедший на поверхность заряд может закончить здесь свое свободное существование. Вероятность поверхностной рекомбинации в большой степени зависит от обработки. Вероятность весьма велика на шлифованных поверхностях и становится значительно меньше при травлении поверхности соответственными растворяющими кристалл жидкостями.

Обработка поверхности, снижающая поверхностную рекомбинацию, приобретает решающее значение, когда $P-N$-граница расположена вблизи поверхности кристалла. Рекомбинация, снижая τ_0, уменьшает в то же время и диффузионную длину L, определяющую, как мы увидим, качество приборов, основанных на P—N-переходах.

Перейдем к описанию свойств $P-N$-переходов. Нам придется учитывать присутствие в электронном образце наряду со свободными электронами также некоторого количества дырок. Условимся обозначать концентрацию дырок буквой p, а концентрацию электронов — n. В состоянии равновесия

$$np = n_0^2 = p_0^2, \tag{130}$$

где n_0 и p_0 — концентрация свободных электронов и дырок в образце с собственной проводимостью при данной температуре T. Характер основной проводимости полупроводника будем обозначать большими буквами P и N, так что, например, p_N — обозначает концентрацию дырок в проводнике N-типа, а p_P — в полупроводнике P-типа. Будем называть основными носителями электроны в полупроводнике N-типа и дырки — в P-типе. Электроны же в полупроводнике P-типа и дырки в проводнике N-типа будем называть неосновными носителями тока.

Равновесие электронов и дырок в соприкасающихся проводниках или в различных участках того же полупроводника требует равенства в них химических потенциалов μ. В полупроводнике P-типа μ расположено между заполненной зоной и уровнями акцепторов, в N-типе — между уровнями доноров и свободной зоной, если электроны примесей не исчерпаны. В таких полупроводниках, как германий и кремний с высокой диэлектрической постоянной уровни доноров лежат на расстоянии всего в несколько тысячных или сотых электронвольт от свободной зоны. Таково же по порядку величины расстояние уровней акцепторов от заполненной зоны. При обычных температурах, когда $kT \approx 0.03$ эл.-в, все примесные

уровни исчерпаны, а химический потенциал в полупроводнике N-типа лежит ниже уровня примесей на величину 0.2 эл.-в. В проводнике P-типа уровень химического потенциала лежит выше уровня акцепторов, также на 0.2 эл.-в. Таким образом, разность химических потенциалов в германии N- и P-типа

$$\mu_N - \mu_P \approx 0.3 \text{ эл.-в.}$$

Выравнивание уровней химического потенциала на границе между участками кристалла N- и P-типа происходит благодаря уходу через общую границу дырок в электронную и электронов в дырочную части. Остающиеся в пограничных слоях ионы примеси создают отрицательный объемный заряд в части P-типа и положительный заряд в слое N-типа. Между P- и N-частями полупроводника устанавливается такая разность потенциалов, которая препятствует переходу основных носителей тока из одной части в другую.

Поскольку $n_N \gg n_P$ и $p_P \gg p_N$, через переходный слой должна происходить диффузия основных носителей. В любом сечении

$$i_N = D_N e \frac{dn}{dx}; \qquad i_P = -D_P e \frac{dp}{dx}.$$

Эта диффузия должна после достижения равновесия уравновешиваться потоком зарядов, создаваемым электрическим полем $\mathcal{E}$

$$D_N \frac{dn}{dx} = -nu_N \mathcal{E}; \qquad D_P \frac{dp}{dx} = pu_P \mathcal{E}.$$

Одно и то же электрическое поле E компенсирует как поток электронов из N-слоя, так и поток дырок из P-слоя

$$\frac{D_N}{u_N} \cdot \frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{dx} = -\frac{D_P}{u_P} \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dx}.$$

Но

$$\frac{D}{u} = \frac{kT}{e};$$

поэтому

$$\frac{dn}{n} = -\frac{dp}{p} = -\frac{e}{kT}\mathcal{E}dx.$$

Интегрируя по всей толщине переходного слоя, мы получим

$$\frac{n_A}{n_P} = \frac{p_P}{p_N} = e^{\frac{eV}{kT}}; \qquad (147)$$

здесь V — разность потенциалов между P- и N-слоем полупроводника.

В самом пограничном слое p и n определяются только собственной проводимостью материала $n = p = p_0$. Рис. 88 показывает расположение уровней при P—N-переходе в германии.

Если к такой системе приложить извне разность потенциалов $V_{вн}$, то почти все падение потенциала придется на P—N переход, так как его сопротивление гораздо больше сопротивления остальной части кристалла. Равновесие между P и N частями будет нарушено и потечет ток.

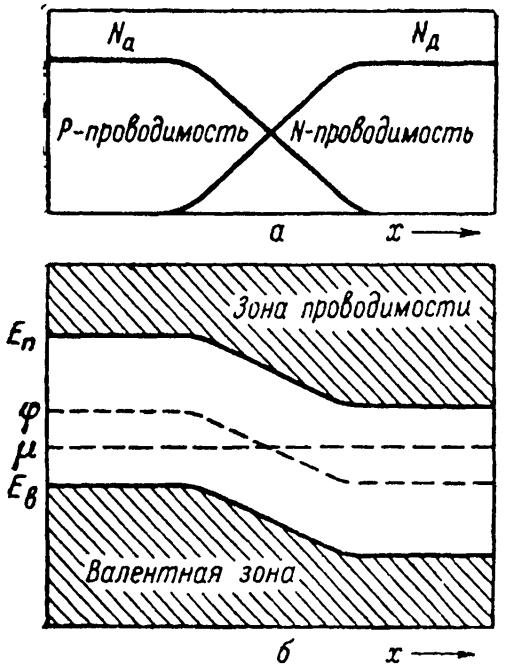


Рис. 88.

а — распределение примесей в P—N-переходе; б — соответствующее изменение электростатической энергии при нулевом смещающем напряжении.

Однако было бы совершенно неправильно определить силу тока по величине сопротивления переходного слоя. Это допустимо только в слоях такой толщины, которые можно рассматривать состоящими из большого числа полосок, в каждой из которых устанавливается концентрация свободных зарядов независимо от свойств соседней полосы. Тогда сопротивление ряда независимых друг от друга полос можно суммировать для получения сопротивления всего слоя. Не таковы условия в переходном слое германия.

Толщина d запорных слоев невелика по сравнению с длиной l свободного пробега электронов, достигающей 1 мк,

а диффузионная длина L еще в тысячи раз больше, доходя до 1 мм. Поэтому свойства какой-нибудь выделенной нами полоски в переходном слое определяются не только температурой и концентрацией доноров и акцепторов в этой полосе, но и в большой степени концентрацией зарядов в соседних участках вплоть до расстояния L от данной полосы. Более того, можно сказать, что данная полоска только проходной пункт для проходящих через нее под влиянием электрического поля и градиента концентрации соседних зарядов.

Пока электрическое поле невелико, основную роль играет диффузия и только в очень больших полях — перенос зарядов полем из соседних участков.

Если внешнее поле направлено в ту же сторону, что и контактное, то вероятность перехода основных носителей тока — электронов — из N-слоя в P-слой, а дырок из P-слоя в N-слой еще уменьшается. Ток в этом случае обязан неосновным носителям — электронам из P-слоя и дыркам из N-слоя, переходу которых содействует как контактное, так и наложенное на него внешнее поле.

Чем меньше число неосновных носителей, тем больше, согласно уравнению (130), число основных, и наоборот. Ток в запорном направлении будет тем больше, чем больше концентрация неосновных и, следовательно, чем меньше концентрация основных носителей тока.

Легко видеть, что запорный ток мало зависит от внешней разности потенциалов, так как основная его часть — неосновные носители — способны переходить через $P-N$-границу при любом помогающем переходу электрическом поле. Некоторый рост тока с напряжением все же наблюдается, поскольку электрическое поле частично выходит за пределы переходного слоя и увеличивает расстояние из которого заряды достигают слоя.

Прохождение тока изменяет равновесную концентрацию электронов и дырок. Свободные заряды, находящиеся в пределах диффузионной длины $L = \sqrt{D\tau_0}$, диффундируя, достигают $P-N$-перехода. L имеет различные значения для дырок и электронов, хотя в германии это величины одного порядка. Разумеется, поскольку диффузия — явление статистическое, правильнее говорить не о резко ограниченной диффузионной длине L, а о вероятности $e^{-\frac{x}{L}}$ перехода зарядов путем диффузии на расстояниях x. Из числа зарядов, находившихся

на расстояниях L, дойдет до данного слоя путем диффузии $\frac{1}{e} = 0.37$ часть.

Концентрация n свободных электронов в P-слое на расстоянии x от границы $P-N$ может быть выражена как

$$n = n_P + n_1 e^{-\frac{x}{L_N}}, \tag{148}$$

где

$$n_1 = n_P \left[e^{\frac{eV_{вн}}{kT}} - 1 \right].$$

Такие же уравнения справедливы для соотношения p и p_N.

Если внешняя разность потенциалов $V_{вн}$ велика и имеет положительный знак, концентрация n_1 велика, если же $V_{вн}$ имеет отрицательный знак и большую величину, то $n \approx 0$, так как $n_1 \approx -n_P$.

Сила электронной составляющей тока J_N, переносимая диффузией через границу $P-N$ перехода, равна

$$J_N = eD_N \left(\frac{dn}{dx} \right)_{x=0}. \tag{149}$$

Подставляя значение n из (148) и заменив $D_N = \frac{L^2}{\tau_N}$, получим

$$J_N = \frac{eL_N n_P}{\tau_N} \cdot \left[e^{\frac{eV_{вн}}{kT}} - 1 \right];$$

здесь n_P — концентрация неосновных носителей тока вдали от переходного слоя. Ток сквозь слой составляется из встречных потоков дырок и электронов

$$J = \left(\frac{eL_P p_N}{\tau_P} + \frac{eL_N n_P}{\tau_N} \right) \left[e^{\frac{eV_{вн}}{kT}} - 1 \right]. \tag{150}$$

При больших отрицательных значениях $V_{вн}$ значение второго множителя приближается к -1, а сила тока выражается как поток сквозь переходный слой всех неосновных зарядов, создаваемых за 1 сек. по обе стороны на расстоянии L от границы.

При малых значениях $\pm \frac{eV_{вн}}{kT}$ множитель в прямых скобках принимает значение $\pm \frac{eV_{вн}}{kT}$, а сила тока

$$J = \frac{e^2}{kT}\left(\frac{L_P p_N}{\tau_P} + \frac{L_N n_P}{\tau_N}\right) V_{вн}, \qquad (151)$$

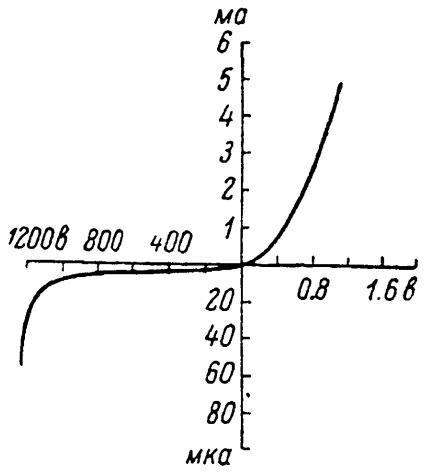
но

$$\frac{e^2}{kT} \cdot \frac{L_N n_P}{\tau_N} = \frac{u_N e n_P L_N}{D_N \tau_N} = \frac{e u_N n_P L_N}{L_N^2} = \frac{\sigma_-}{L_N}.$$

Таким образом, для малых значений $V_{вн}$

$$J = \left(\frac{\sigma_+}{L_P} + \frac{\sigma_-}{L_N}\right) V_{вн}; \qquad (152)$$

здесь σ_+ и σ_- — удельная электропроводность неосновных носителей тока в электронной и дырочной частях полупроводника.



89. Вольт-амперная характеристика $P-N$-перехода для германия.

При положительных и больших значениях $\frac{eV_{вн}}{kT}$ сила тока экспоненциально возрастает. Так как уже при $V_{вн} \approx 0.026$ в $\frac{eV_{вн}}{kT} = 1$, то быстрый рост тока в пропускном направлении начинается с сотых долей вольта.

Вольт-амперная характеристика германиевого выпрямителя, основанного на $P-N$-переходе, показана на рис. 89.

В запорном направлении с ростом $V_{вн}$ ток сначала остается практически постоянным, (точнее, весьма слабо растет с напряжением). При еще более высоких значениях $V_{вн}$ порядка 1000в наступает быстрый рост тока вызываемый сильным полем.

Часто наблюдается вслед за ростом тока с напряжением дальнейший рост тока, несмотря на уменьшение разности потенциалов на переходном слое. Дифференциальное сопротивление $\frac{dV}{dJ}$ становится отрицательным (рис. 90). Отрицательная вольт-амперная характеристика применялась для генерирования колебаний в «поющей дуге» до появления ва-

куумных приборов. Однако опыт показывает, что в германии она наблюдается только на постоянном токе и обязана нагреву германия запорным током; при подаче высокочастотного напряжения отрицательная характеристика исчезает.

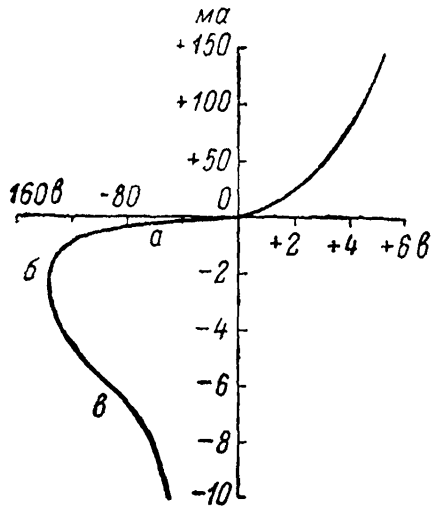


Рис. 90. Вольт-амперная характеристика контакта между металлом и N-германием.

а — низковольтная область обратной части характеристики; *б* — переходная область; *в* — область отрицательного сопротивления.

Характеристика в пропускном направлении хорошо выражается уравнением (150) при не очень больших значениях $V_{вн}$. При выводе уравнения (150) мы принимали во внимание [уравнение (149)] только диффузионный ток через слой $P-N$-перехода. Это допущение подтверждается для радиотехнических применений, где приходится иметь дело с небольшими потенциалами. В применении к выпрямителям переменного тока при внешних напряжениях в запорном направлении в несколько сот вольт пренебрегать переносом зарядов электрическим полем нельзя.

Внесение неосновных носителей

Как вытекает из уравнения (150) токи при $P-N$-переходах определяются главным образом неосновными носителями n_P и p_N. Увеличение их концентрации повышает силу тока и создает значительные дополнительные токи. Имеется ряд приемов внесения дополнительных неосновных носителей.

1. Если в соседнем участке полупроводника создана повышенная концентрация свободных зарядов, то они могут быть перенесены в нужное место либо путем диффузии, когда расстояние меньше диффузионной длины L, либо же соответственно направленным электрическим полем, как это имеет место в нитевидных усилителях. В плоскостных усилителях заряды диффундируют из одного N-слоя, в другой N-слой сквозь тонкий P слой или же из P-слоя в P-слой через N-слой.

2. Сильное электрическое поле, превышающее 10^4 в/см, создает одновременно дополнительные дырки и электроны в равном числе; одни из них явятся неосновными носителями.

Из участка сильного поля неосновные носители уходят затем в результате диффузии или под влиянием тянущего их электрического поля.

3. Для технических целей обычно пользуются инжекцией неосновных носителей из металлического электрода, которому придают форму острия, на котором концентрируются линии тока и электрического поля. Возможно, впрочем, что заряды приходят не из металла, а создаются сильным полем существующим вблизи острия, в самом полупроводнике.

Детекторы и усилители

Давно известные кристаллические детекторы радиолюбителей (представляющие собой кристаллики сернистого свинца цинкита, карборунда или пирита в контакте со слабо прижатой к ним металлической проволокой) вновь получили широкое распространение в радиотехнике в виде германиевых и кремниевых диодов. В отличие от неустойчивых приборов радиолюбителей, для которых каждый раз приходилось подыскивать активную точку на кристалле, германиевые детекторы отличаются устойчивой работой.

Мы видели, что хорошими выпрямительными свойствами обладает только граница дырочного и электронного полупроводников при условии, что контактный потенциал дырочного выше электронного. Последнее условие удовлетворяется автоматически, когда оба соприкасающихся полупроводника изготовлены из одинакового исходного материала с разными примесями. Так как уровень химического потенциала, отсчитанный от дна зоны проводимости, при этом ниже у дырочного полупроводника, то контактный потенциал его выше.

Можно предполагать, что поиски радиолюбителями активных точек на поверхности кристалла сводились к нахождению участков, где имелся поверхностный слой с другим знаком носителей тока, чем основная масса. В точечных германиевых детекторах такие слои создаются искусственно, соответственной обработкой и формовкой — пропусканием тока через контакт. Можно считать установленным, что сильный нагрев в этих условиях, в сочетании с большими электрическими полями в момент подачи формирующего импульса, создает в этом месте слой *P*-германия вокруг острия на основной массе *N*-германия. Аналогичные операции позволяют получать выпрямление в контакте с *P*-германием и *P*-кремнием. При этом, кроме специального травления поверх-

ности, либо используются электроды с подходящими примесями, либо эти примеси специально наносятся на поверхность основного материала, так, чтобы в период формовочного импульса они проникли на некоторую глубину и изменили тип проводимости материала. Например, для обработки P-кремния используется примесь Sb, а для обработки N-кремния используется примесь Al, что соответствует знаку действия примесей, рассмотренному нами ранее.

Таким образом, граница N- и P-германия или кремния может удовлетворять всем требованиям хорошего выпрямителя. Для того чтобы через такую границу заряды не проходили путем туннельного эффекта, нужно, чтобы толщина запорного слоя была бы больше чем 10^{-7} см, а для этого удельное сопротивление германия должно превышать несколько ом · см. Это условие требует большой химической чистоты германия: концентрация примесей (а они почти полностью ионизованы) не должна превышать 10^{14}—10^{15} $см^{-3}$, т. е. должна быть порядка $10^{-6}\%$. В самом деле, при подвижности $u_{эл} = 3000$ $см^2/в \cdot сек.$ и $n = 10^{16}$ электропроводность $\sigma = 10^{16} \cdot 1.6 \cdot 10^{-13} \cdot 3000 = 5$ $ом^{-1}$ $см^{-1}$, а толщина запорного слоя около $3 \cdot 10^{-5}$ см.

Хорошие, устойчивые выпрямительные свойства точечных германиевых детекторов, легкость их изготовления и дешевизна вместе с малыми размерами, ничтожной емкостью и большой быстротой прохождения зарядов сквозь слой, — все это обеспечило их применение в радиолокации до волн сантиметрового диапазона и в аналитических счетных машинах, где на небольшом сравнительно пространстве приходится разместить десятки тысяч детекторов.

К этим преимуществам следует прибавить еще механическую прочность и большую длительность службы, а также отсутствие накальных цепей. Недостатком технологии является пока неудовлетворительная стандартность продукции, разброс количественных показателей, требующий сортировки изделий.

Другим недостатком кристаллических детекторов является большое влияние температуры на их характеристики. Так, германиевые диоды практически не пригодны уже при температурах выше 60° С. Кремниевые диоды еще пригодны при температурах выше 100°, а в специальных образцах могут работать до 200° С, что связано с меньшей собственной проводимостью кремния. Это обстоятельство заставляет искать новые материалы с большей шириной запретной зоны для разработки детекторов, работающих при высоких температу-

рах. Одним из таких материалов может явиться AlSb, имеющий ширину запретной зоны около 1.65 эл.-в.

Вольт-амперные характеристики германиевых и кремниевых точечных детекторов несколько различны: в то время как в кремниевых резкая асимметрия токов наступает с самых малых напряжений, в германии для хорошего выпрямительного эффекта требуется смещение на 0.1—0.2 в.

В качестве примера характеристик германиевых детекторов приведем следующие опубликованные данные (табл. 6).

Таблица 6

Тип детектора	Максимальное обратное рабочее напряжение (в)	Максимальное обратное допустимое напряжение (в)	Обратный ток при напряжении +1 в/ма	Максимальный продолжительный выпрямительный ток (ма)	Область применения
ДГ-Ц2 . .	90	75	4	25	Измерительная аппаратура, видеодетектор, АРУ и т. д.
ДГ-Ц4 . .	75	100	2.5	25	Детектор суперрегенеративного приемника АДУ.
ДГ-Ц7 . .	100	125	1	25	Выпрямитель, ограничитель амплитуды и т. д.

В германиевых выпрямителях наблюдается еще одно свойство: как мы уже упоминали, при определенных запорных напряжениях дальнейший рост тока влечет снижение разности потенциалов, вызванное постепенным нагревом, а дифференциальное сопротивление $R_д = \frac{\partial V}{\partial J}$ становится отрицательным.

Явление падающей характеристики было открыто еще в 1922 г. О. В. Лосевым на контакте стальной проволочки с кристаллом цинкита и некоторых других материалов. Такой прибор был им назван кристадином. Явление это не исчезало и на высокой частоте, так что кристадин обладал всеми свойствами регенеративного лампового приемника и маломощного генератора. Кристадиновые приемники получили значительное распространение у радиолюбителей.

Кроме точечных германиевых и кремниевых детекторов, в настоящее время изготовляются и плоскостные выпрямители.

В этом случае $P-N$-граница создается на значительной поверхности путем диффузии подходящей примеси в основной материал. Так, для германиевых плоскостных диодов часто используют диффузию из расплавленного индия в N-германий. Плоскостные диоды, естественно, позволяют выпрямлять значительно бо́льшие мощности, чем точечные. Они обладают также большой устойчивостью характеристик и дают возможность, например в случае германиевых диодов, иметь при обратных напряжениях 600 в, ток 1 ма, а в пропускном направлении — ток 5 *а* при напряжении в 1 в. При этом плотность тока в таких выпрямителях значительно выше, чем у селеновых и меднозакисных. Кремниевые выпрямители позволяют достичь еще бо́льших обратных напряжений, имеются образцы с коэффициентами выпрямления до 10^8. Частотный диапазон плоскостных диодов практически ограничен емкостью системы и значительно ниже, чем для точечных.

Из приведенной очень краткой характеристики германиевых и кремниевых детекторов видно, что они уже в настоящее время обладают рядом преимуществ перед вакуумными приборами и имеют поэтому свои специфические области применения. Несомненные преимущества по всем параметрам германиевых и кремниевых детекторов перед детекторами радиолюбителей, применявшимися на заре развития радиотехники, вызван тем, что в современных приборах мы сознательно создаем нужные электрические свойства, образуя соответственно распределенные $P-N$-переходы.

Впрочем и в вопросе о значении $P-N$-границы приоритет принадлежит тому же О. В. Лосеву, который в последние годы своей жизни (1938—1939) изучал видимые на глаз прослойки в кристаллах карборунда с противоположным механизмом проводимости. Пропуская ток сквозь образующиеся здесь запорные слои, Лосев наблюдал видимое свечение и смог установить правильное квантовое соотношение между частотой ν испускаемого света и энергий электрона при прохождении им разности потенциалов V на запорном слое: $h\nu = eV$.

Прозрачная прослойка, состоящая из кварца или электронного SiC, была слишком толста, чтобы электрон мог пройти ее без столкновения и накопить соответственную энергию, но толщина запорного слоя, образующегося на границе этой прослойки и темного карборунда, т. е. на границе P- и N-карборунда, вероятно, была не более длины свободного пробега электрона.

Таким образом, О. В. Лосев не только подметил выпрямление на границе между *P*- и *N*-карборундом, но и открыл и, повидимому, правильно объяснил свечение при прохождении тока через границу. Открытие Лосева было недавно вновь подтверждено в США.

Помимо выпрямляющего эффекта на германиевых и кремниевых детекторах, соответствующих ламповым диодам, с 1948 г. германиевые приборы служат и для усиления радиоколебаний, заменяя ламповые триоды.

Принцип действия полупроводниковых усилителей нагляднее всего проследить на так называемом нитевидном усилителе (рис. 91*а*). Для определенности положим, что образец

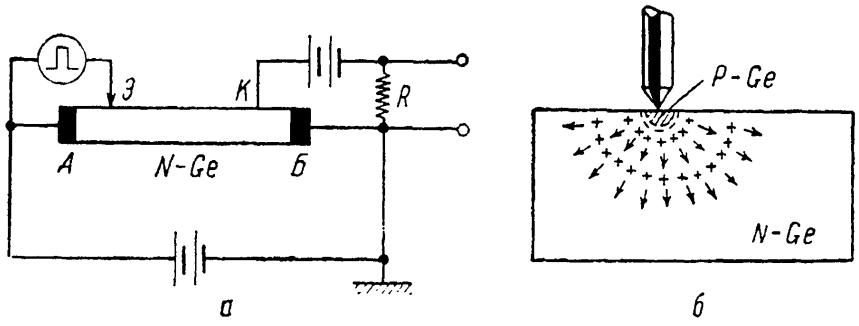


Рис. 91. Нитевидный кристаллический усилитель.

а — схема включения; *б* — распределение дырок в *N*-германии после короткого импульса напряжения на эмиттере в пропускном направлении.

представляет тонкий монокристалл *N*-германия. Допустим далее, что электроды *А* и *Б*, к которым приложено тянущее напряжение, практически не имеют выпрямляющих свойств. В то же время точечные контакты эмиттера (*Э*) и коллектора (*К*) представляют собой хорошо сформированные детекторы с высоким обратным напряжением; в области контакта, следовательно, имеются *P* — *N*-переходы.

В цепи коллектора включаются отрицательное смещение (порядка 30 в) и большое нагрузочное сопротивление, с которого снимается напряжение. В цепь эмиттера включим генератор прямоугольных импульсов. При подаче на эмиттер импульса напряжения в пропускном направлении дырки из *P*-слоя германия эмиттерного контакта под действием поля импульса проникнут в область основного образца *N*-германия. Этот процесс обычно называется впрыскиванием или инжекцией (рис. 91, *б*).

Существенным для понимания процессов в усилителях является то обстоятельство, что в хороших монокристаллах,

чистого германия, эти неравновесные, неосновные носители заряда не рекомбинируют практически мгновенно, а имеют длительность свободного существования до 1000 мксек. Это время больше, чем среднее время пролета зарядов между электродами под действием поля; заряды успевают пройти путь до 1 мм даже просто за счет диффузии. Действие этих неосновных носителей заряда (в данном случае дырок) на проводимость контакта коллектора ($P-N$-границы у коллектора) определяет эффект усиления. Действительно, за счет диффузии, а также под действием поля (в нитевидном усилителе именно поле определяет перемещение неосновных носителей тока) впрыснутые дырки будут перемещаться к коллектору. Достигнув района коллектора, они затягиваются на коллектор, на который в нашем случае подано отрицательное смещение. Прохождение дырок через $P-N$-слой у коллектора само по себе создает эффект повышения проводимости этого слоя. Этот эффект еще усиливается за счет дополнительного электронного тока из коллектора, возникающего для компенсации объемного заряда дырок в $P-N$-слое. Таким образом, инжекция дырок эмиттера резко понизит сопротивление $P-N$-слоя у коллектора. При этом напряжение батареи в цепи коллектора перераспределится и бо́льшая часть его придется на нагрузочное сопротивление R, что приводит к возможности усиления сигнала эмиттера и по напряжению и по мощности. Коэффициент усиления по току на основании элементарного расчета не должен превышать 2—3, но на практике его удается поднять до 8—10.

Мы рассмотрели усиление одного импульса. Аналогично можно рассмотреть усиление гармонического сигнала. В этом случае в цепи эмиттера, кроме переменного синусоидального напряжения, подлежащего усилению, следует включить постоянное смещение, которое должно обеспечить выбор подходящей рабочей точки, с достаточной эмиссией неосновных носителей заряда. Переменная составляющая напряжения при этом модулирует ток эмиссии неосновных носителей, которые, достигая коллектора соответственно изменяют здесь сопротивление $N-P$-перехода; в цепи коллектора возникает усиленный сигнал той же частоты.

Анализ процессов в рассмотренном выше простейшем случае показывает, что эффекты усиления существенным образом основаны на использовании кинетики движения неосновных носителей тока в полупроводниках. В этом смысле выпрямители и усилители представляют собой аналоги электронных приборов и поэтому с полным основанием можно сейчас го-

ворить о новой области техники — полупроводниковой электронике.

Ниже мы кратко охарактеризуем некоторые точечные и плоскостные усилители, используемые в практике.

Первые полупроводниковые усилители, получившие теперь наименование «кристаллические триоды с точечными контактами», представляли собой кусочек германия с одним поверхностным электродом (основанием или базой) и двумя близко расположенными проволочными электродами (эмиттером и коллектором) (рис. 92). Усилители этого типа по существу являются модификацией изображенного на рис. 91 нитевидного усилителя, в котором электроды *А* и *Б* объединены, а эмиттер и коллектор возможно сближены. На рис. 92 изображена наиболее употребительная схема включения усилителя. В обычных усилителях этого типа эмиттер и коллектор изготовляются из тонкой вольфрамовой проволоки (диаметром примерно 50 мк), заточенной электролитическим травлением. Расстояние между эмиттером и коллектором устанавливается в пределах от десятков микрон до 0.1 мм. Вариант точечного усилителя, в котором эмиттер и коллектор расположены по обе стороны пластинки полупроводника, утонченной в месте контакта, осуществлен в коаксиальном усилителе.

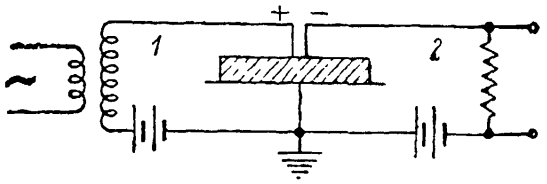


Рис. 92. Схема включения кристаллического усилителя (триода) с точечными контактами.

1 — цепь эмиттера; *2* — цепь коллектора.

Такое устройство имеет то преимущество, что неосновные носители переходят из эмиттера в коллектор без рекомбинации на поверхности. Ясно, что такие устройства могут быть сделаны очень малыми, с объемом всей системы, не превышающим несколько кубических миллиметров. Усовершенствование этих приборов позволило создать типы усилителей, работающих при напряжении на коллекторе до 0.2 в; таким образом, электропитание усилителя становится совсем простым. Точечные усилители в связи с малой емкостью системы хорошо работают до частот в десятки мегагерц, а специальные типы кристаллических усилителей с применением четвертого электрода позволяют усиливать сигналы с частотами до $3 \cdot 10^8$ гц.

Усиление по напряжению и мощности достигает 50—60 дб, а по току — 8—10 раз. Стандартность изделий с каждым

годом растет и сейчас уже может быть грубо охарактеризована точностью воспроизведения параметров, примерно равной 10—30% для различных типов триодов.

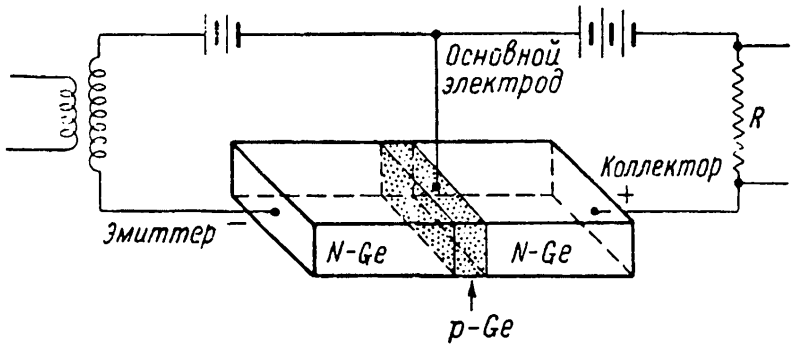


Рис. 93. Схема устройства и включения плоскостного кристаллического усилителя с N—P—N-переходами.

В дополнение к указанным ранее достоинствам и недостаткам германиевых и кремниевых диодов, которые полностью относятся и к усилителям, следует отметить значительно бо́льшие шумы полупроводниковых усилителей по сравнению с шумами в электронных лампах. Изучение природы шумов и их снижение, существенное для решения многих задач, стоящих перед полупроводниковыми усилителями, является одной из важнейших проблем дальнейшего их усовершенствования.

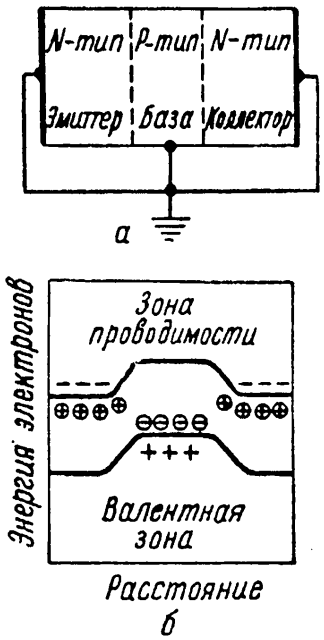


Рис. 94. Схема плоскостного усилителя (*а*) и схема энергетических уровней (*б*).

Усилители с точечными контактами маломощны, хотя дают значительное усиление. В настоящее время удалось преодолеть трудности изготовления более мощного плоскостного усилителя. Для этого выращивают монокристалл германия, в котором введением примесей в ходе кристаллизации создают или прослойку N-германия между двумя частями P-германия, или, наоборот, слой P-германия между двумя слоями N-германия. Схема такого усилителя представлена на рис. 93. Один из слоев N-германия (эмиттер) обладает большой проводимостью, другой (коллектор) — малой. Промежуточный P-слой соединен с основанием. Электроны из эмиттера проходят преимущественно при помощи диффузии через P-слой

и попадают в запорный слой, расположенный на границе базы с коллектором, и тем самым обеспечивают усиление. На рис. 94 показана картина энергетических уровней плоскостного усилителя.

Выходные мощности приборов с плоскостными переходными слоями значительно больше, чем приборов с точечными контактами, но диапазон частот у них меньше.

Плоскостные усилители (*P—N—P* или *N—P—N*) имеют в настоящее время выходную мощность до 2 вт, а по последним данным, изготовлены образцы с выходной мощностью до 20 вт. Следует отметить также, что плоскостные усилители имеют, как правило, большее усиление по току, чем точечные, достигающее у плоскостных усилителей 50 дб. Наконец, плоскостной усилитель может иметь значительно более низкий уровень шумов, чем точечный. В то время как в точечных усилителях неосновные носители увеличивают запорный ток, в плоскостных они усиливают и пропускной ток. Доля тока, идущая в базу, велика в точечных усилителях и мала в плоскостных. Плоскостной усилитель поэтому гораздо больше напоминает вакуумный триод с весьма малым током на сетку.

Анализ всех этих деталей и особенностей поведения различных типов усилителей, а также вопросы их непосредственного применения составляют задачу специальных исследований.

Отмечу лишь, что полупроводниковые детекторы и усилители находятся в периоде быстрого развития и усовершенствования. Наряду с германием и кремнием испытываются и другие полупроводники. Наряду с *P—N—P*- и *N—P—N*-переходами исследуются и другие явления, в частности модуляция сильным полем. За диодами и триодами следуют тетроды. Открываются возможности новых применений полупроводниковых электронных приборов, не осуществимых с помощью вакуумных ламп.

Преобразование энергии света и радиоактивных излучений с помощью *P—N*-переходов

Разность потенциалов, существующая между *P*- и *N*-слоем полупроводника, обеспечивает равновесие между ними, препятствуя переходу электронов из *N*-слоя и дырок из *P*-слоя. Та же разность потенциалов втягивает появившиеся вблизи *P—N*-границы электроны в электронный, а дырки в дырочный слой. Эти свободные носители могут быть созданы вблизи *P—N*-границы при поглощении фотонов или радиоактивного

излучения. При частоте света ν, превышающей красную границу поглощения, т. е. когда $h\nu > \Delta E_0$, где ΔE_0 — ширина запрещенной зоны, элементарным актом внутреннего фотоэффекта является переход электрона из заполненной полосы в свободную с образованием свободного электрона и дырки. В зависимости от условий рекомбинации тех и других при длительном освещении может преобладать дырочная или электронная проводимость. Как правило, знак фотопроводимости совпадает со знаком темновой проводимости.

Однако такое состояние осуществляется лишь в результате преимущественного прилипания зарядов одного знака. Первичный результат поглощения фотона — одновременное появление электрона или дырки. Один из этих зарядов оказывается неосновным по одну сторону P—N-перехода, другой — по другую. Оба поэтому, диффундируя к общей границе, ускоряются здесь, получая энергию Ve, где V — разность потенциалов, существующая во время освещения на P—N-переходе. V не равно той разности потенциалов (обозначим ее через V_0), которая имела место в темноте, причем $V < V_0$. V_0 определяется разностью энергий, соответствующих расстояниям от уровней химического потенциала до дна зоны проводимости в P- и N-слоях полупроводника.

V определяется вольт-амперной характеристикой, дающей зависимость между падением потенциала на P—N-переходе и плотностью проходящего через границу тока j дырок и электронов. Только в режиме короткого замыкания $V = V_0$.

Для поглощения фотона с переходом электрона из заполненной зоны в свободную необходимо, чтобы энергия фотона $h\nu$ была больше ΔE_0.

Если предположить, что каждый фотон создает пару электрон-дырка, и все носители тока достигают P—N-перехода, то соотношение между электрической энергией, выделяемой фотоэлементом, и энергией поглощенного света, или к. п. д. фотоэлемента, составило бы $\frac{eV}{h\nu}$. Это отношение могло бы составить величину порядка нескольких десятков процентов. Однако следует учесть, что спектральный состав как солнечного света, так и света искусственных источников охватывает большую область частот, значительная часть которых не удовлетворяет требованию $h\nu > \Delta E_0$; для света же высоких частот, для которых $h\nu \gg \Delta E_0$, квантовый выход, т. е. отношение числа освобожденных внутри полупроводника электронов к числу поглощенных фотонов, значительно меньше

единицы. Оба эти обстоятельства снижают к. п. д. фотоэлемента.

В настоящее время лучшие кремниевые фотоэлементы обладают к. п. д. 11% для солнечного света; германиевые фотоэлементы имеют к. п. д. 3—5%. К. п. д. первых фотоэлементов из закиси меди и селена не превышал 0.1%, а наилучшие довоенные фотоэлементы из сернистого таллия или сернистого серебра давали до 1% энергии солнечного света. К. п. д. фотохимических реакций фотосинтеза в листьях живых растений также не превышает 1%. Если бы удалось осуществить обратимую фотохимическую реакцию на солнечном свету, то она могла бы обладать к. п. д. до 95%.

Рассмотрим еще третий способ использования солнечной энергии с помощью термоэлементов. Концентрируя с помощью зеркал солнечные лучи так, чтобы термоэлементы получали энергию при температуре порядка 300—400° С и обеспечив отвод тепла с холодной стороны при температурах порядка 50—100° С, можно получить к. п. д. порядка 5—10%.

Несмотря на значительную стоимость зеркал, в особенности при условии их движения за солнцем, термоэлектрический метод в настоящее время в сотни раз дешевле фотоэлектрического. Стоимость 1 см^2 кремниевого фотоэлемента составляет около 4 долларов; для получения 1 квт электроэнергии потребовалось бы покрыть фотоэлементами поверхность более 10 м^2 и, следовательно, затратить сумму в 400 000 долларов. Термоэлектрический метод потребовал бы сумму порядка 1000 долларов на 1 квт электроэнергии.

На практике изготовлены и функционируют в небольших масштабах солнечные генераторы как на термоэлементах, так и на фотоэлементах.

Использование P—N-переходов для превращения энергии ядерных излучений или энергии рентгеновых лучей в электрическую во многом напоминает задачу превращения световой энергии и сводится к созданию по обе стороны P—N-границы пар носителей тока.

Однако здесь энергия частиц (электронов, фотонов или нуклонов) во много раз превышает предельную энергию ΔE_0, необходимую для освобождения электрона. Избыток энергии сообщается освобожденным зарядам, которые вновь производят выделение дырки и электрона с несколько только пониженной кинетической энергией. Этот процесс образования пар и постепенного снижения энергии продолжается до тех пор, пока энергии освобожденных электронов оказывается недостаточно для дальнейшей диссоциации электронов.

В результате вместо одной частицы с энергией, измеряемой сотнями тысяч электрон-вольт, в полупроводнике образуется большое число (до 200 000 в случае радиоактивного стронция) электронов с энергиями, не превышающими ΔE_0.

Эффективность таких устройств зависит от соотношения между энергией всех зарядов, образовавшихся в слоях вблизи P—N-перехода и на расстояниях не более L_0 от него и энергией первичной частицы. Расчет показывает, что при благоприятных условиях к. п. д. таких преобразователей может достигать 40%.

Отрицательной стороной являются побочные явления, сопровождающие прохождение высокоэнергетических частиц через вещество.

При достаточно высоких первичных энергиях возникают трансмутации или смещение атомов из их положения равновесия в кристаллической решетке. С течением времени число дефектов растет и полупроводник изменяет свои свойства и становится непригодным. Опытным путем можно было установить, что для кремния сравнительно безвредными оказываются электроны с энергиями менее 200 000 эл.-в.

Покрывая полупроводник с P—N-переходом слоем радиоактивного излучателя, можно получить источник энергии, длительность действия которого тем больше, чем больше время полураспада радиоэлемента, но зато соответственно тем слабее излучение и, следовательно, выделяемая мощность. Для целей, не требующих больших мощностей, например, для питания радиоприемника, построенного на полупроводниковых диодах и триодах, такая радиобатарея может оказаться достаточной на протяжении нескольких лет.

Если задачей является не снабжение энергией, а ее измерение, то полупроводник с P—N-переходами, поглощающий данное излучение, может служить для него дозиметром.

Выход зарядов из полупроводника

Находящиеся внутри полупроводника электроны и ионы, получив достаточную кинетическую энергию за счет высокой температуры, поглощения света или столкновения с быстрыми электронами или ионами, приобретают возможность выйти за пределы полупроводника в окружающее пространство.

Работа, затрачиваемая электроном при пересечении внешней границы тела, измеряет энергию связи его с телом. Однако это справедливо только в том случае, когда совокупность остальных зарядов не изменяет своего состояния в про-

цессе удаления электронов. В металлах, обладающих высокой электропроводностью, это условие достаточно хорошо удовлетворяется: электрическое поле, создаваемое уходящим электроном, успевает компенсироваться перемещением электронов проводимости металла, не изменяя существенно распределения остальных электронов. Иные условия возникают в полупроводнике с малой концентрацией свободных зарядов. Здесь необходимо внимательно рассмотреть механизм удаления электрона из состава тела.

Выйдя за внешнюю границу первоначально нейтрального полупроводника, электрон оставляет в нем положительный заряд, поляризующий окружающую среду. Кроме того, поле удаляющегося заряда проникает в глубь полупроводника.

Если полупроводник обладает малой проводимостью, то за время, потребное электрону, чтобы уйти на расстояние, значительное по сравнению с межатомными расстояниями, например дальше 10^{-6} см, электропроводность не успеет существенно изменить распределение зарядов. Взаимодействие между уходящим электроном и полупроводником сведется к притяжению электроном оставленного им на поверхности полупроводника положительного заряда. Работа, затрачиваемая на преодоление этого взаимодействия, выразится как

$$\int_a^\infty \frac{e^2}{r^2}\,dr = \frac{e^2}{a};$$

здесь a — расстояние, начиная с которого электрон отрывается от тела, оставляя в нем избыток положительного заряда.

Величину a можно считать близкой к межатомным расстояниям в данном теле — порядка $3 \cdot 10^{-8}$ см. Выраженная в электрон-вольтах работа выхода будет равна

$$\frac{e^2}{a} = e\varphi,$$

откуда

$$\varphi = \frac{e}{a} = \frac{5 \cdot 10^{-10} \cdot 300}{3 \cdot 10^{-8}} = 5 \text{ в}.$$

Этот расчет предполагает, что электрон удален из самого поверхностного слоя нейтрального по всему объему полупроводника. Если электрон вышел из некоторой глубины, результат окажется иным.

Если принять скорость уходящего электрона порядка 10^7 см/сек., а расстояние, на котором он еще испытывает

заметное притяжение, около 10^{-6} см, то на уход за эти пределы электрону потребуется 10^{-13} сек. Для того чтобы за это время электрическое поле, создаваемое уходящим зарядом в слое полупроводника толщиной 10^{-6} см, успело уменьшиться в e раз, необходима удельная электропроводность $\sigma > 10^{-5}$ ом$^{-1}$ см$^{-1}$. Если электропроводность проводника значительно больше этой величины, то во все время движения электрона создаваемое им поле окажется компенсированным зарядами проводника. В этом случае в проводнике вблизи поверхности образуется такое распределение положительных зарядов, силовые линии которых симметричны полю электрона, но с противоположным знаком (рис. 95). Притяжение между этим зеркальным изображением заряда электрона в проводнике и самим электроном будет равно $\frac{e^2}{4r^2}$, а работа удаления заряда с расстояния a на бесконечность

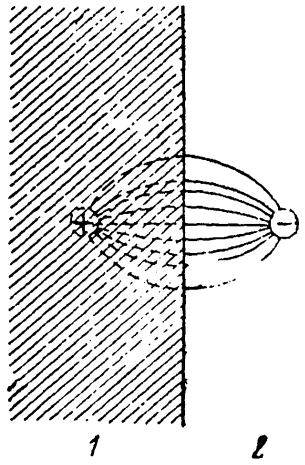


Рис. 95. К расчету работы выхода электрона из металла (*1*) в вакуум (*2*).

$$e\varphi_1 = \int_a^\infty \frac{e^2}{4r^2}\,dr = \frac{1}{4}\cdot\frac{e^2}{a}.$$

Кроме того, на удаление электрона с самой поверхности до такого расстояния a, начиная с которого притяжение можно свести к влиянию зеркального изображения заряда, требуется затрата работы, для которой подсчет дает такую же величину. Общая работа удаления электрона с поверхности хорошего проводника равна поэтому

$$e\varphi_2 = \frac{1}{2}\cdot\frac{e^2}{a}.$$

Чаще всего, однако, электрон уходит не с поверхности, а из некоторой глубины — порядка длины свободного пробега, т. е. с расстояния порядка $5\cdot10^{-7}$ см. В этом случае работа против сил притяжения электрона к оставшемуся в полупроводнике положительному заряду окажется незначительной, как потому, что расстояние между уходящим и остающимся зарядами будет в 20 раз больше, так и потому, что почти все электрическое поле оставшегося заряда сосредоточено в среде со значительной диэлектрической постоянной порядка 10. Таким образом, работа отрыва электрона от остав-

ленного им в полупроводнике положительного заряда уменьшится на два порядка и составит лишь несколько сотых долей электрон-вольта.

Но, поляризуя своим полем полупроводник, уходящий электрон должен будет затратить гораздо бо́льшую работу на отрыв от создаваемого им электрического поля поляризации. Рассматривая полупроводник как непрерывную среду с диэлектрической постоянной ε, можно подсчитать эту работу.

Электрон на поверхности окружен электрическим полем, половина которого находится в полупроводнике, другая же во внешней среде, для которой примем $\varepsilon = 1$. Вышедший же за пределы тела электрон окружен со всех сторон полем в среде с $\varepsilon = 1$. Таким образом, изменение энергии окружающего электрон поля составит

$$e\varphi = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{a} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1}.$$

Под ε следует понимать такую диэлектрическую постоянную, которая успевает проявиться в виде поляризации среды за время движения электрона, т. е. за 10^{-13} сек. Как известно, следует различать поляризацию двоякого происхождения: 1) смещение электронов в атомах вещества, протекающее со скоростью порядка 10^{-15} сек. и меньше (эта часть диэлектрической постоянной равна квадрату коэффициента преломления для длинных волн); 2) вызванное электрическим полем перераспределение ионов, осуществляющееся со скоростью порядка периода их колебаний, т. е. 10^{-12}—10^{-13} сек.

В рассматриваемом нами случае электрону придется затрачивать работу только против той части поляризации, которая вызвана электронами, поляризация же ионов не успеет измениться за время взаимодействия с уходящим от поверхности тела электроном. Эта часть поляризации исчезнет позже, выделяя накопленную в ней энергию и переводя ее в теплоту уже после ухода электрона.

В тех случаях, когда электронная часть диэлектрической постоянной не превышает 4, рассматриваемая часть работы выхода при $a = 3 \cdot 10^{-8}$ см не превысит

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{4-1}{4+1} \cdot \frac{e^2}{a} = 0.3 \frac{e^2}{a}.$$

В металле электроны обладают при абсолютном нуле энергиями, изменяющимися в пределах от нуля до границы Ферми, которая совпадает с химическим потенциалом μ. Для выхода

из пределов металла электрон должен обладать добавочной энергией не меньше работы выхода $e\varphi$, так что общая кинетическая энергия K выходящего электрона, если он движется по нормали к поверхности, должна превышать

$$\frac{1}{2}mv^2 > \mu + e\varphi.$$

Эта величина характеризует энергию связи электрона с металлом. После выхода электрона остальные электроны в металле останутся в равновесном фермиевском распределении. Работа выхода электрона из металла иллюстрируется рис. 96. Здесь по оси ординат нанесены энергии электронов, слева по оси абсцисс — их концентрации при соответственных энергиях, а стрелками показаны энергии, которые должны быть дополнительно сообщены электронам для выхода из тела. С приближением к границе Ферми плотность уровней возрастает пропорционально корню квадратному из энергии, а потребная для выхода энергия уменьшается. Поэтому основная масса выходящих из металла электронов срывается с уровней, близких к границе Ферми.

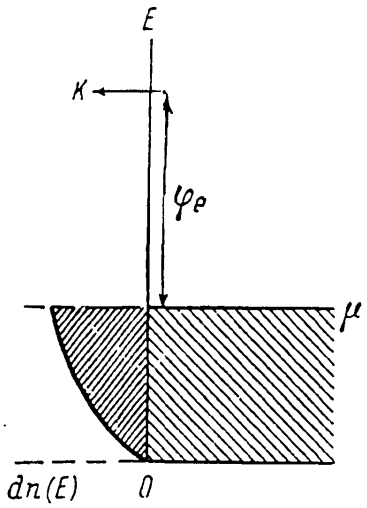


Рис. 96. Работа выхода электронов из металла.

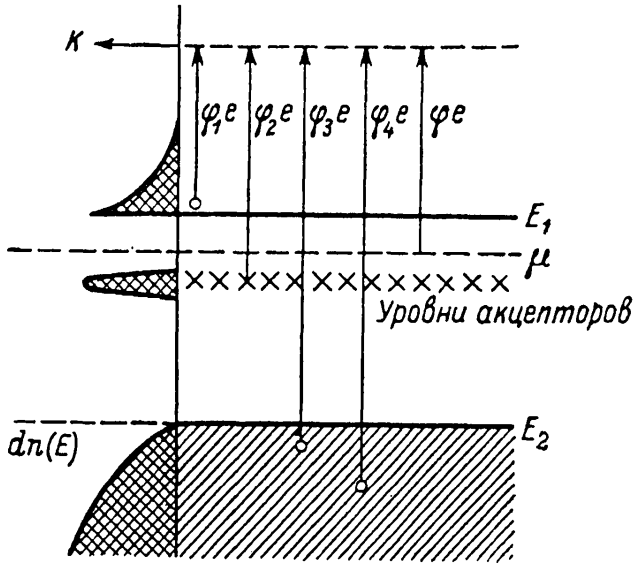


Рис. 97. Работа выхода электронов из электронного полупроводника.

Условия выхода электронов из полупроводника существенно отличаются от того, что имеет место в металлах. На уровне химического потенциала μ, где работа выхода равна φe, электронов нет. Выходящие наружу электроны находятся либо в заполненной ($\varphi_3 e$, $\varphi_4 e$) (рис. 97) или в свободной зоне

($\varphi_1 e$), либо на уровнях примеси ($\varphi_2 e$). Основная часть валентных электронов относится к заполненной зоне, причем, в отличие от распределения электронов по уровням металла, в полупроводнике плотность уровней растет от верхней границы заполненной зоны в глубь ее. У самой верхней границы электронов мало, поэтому наиболее вероятен переход электронов с уровней меньшей энергии. По мере приближения к верхней границе число электронов, приходящихся на данный интервал энергий, убывает и соответственно убывает вероятность их срыва внешним воздействием — светом или столкновением с быстрым электроном. Если вырывание происходит под влиянием поглощения фотонов или столкновений, сообщающих электрону энергию, превышающую ту, которая необходима для преодоления энергетического барьера на внешней границе, то в металле это будут преимущественно электроны с энергиями, близкими к границе Ферми, в полупроводнике же — преимущественно электроны заполненной зоны и притом не самые близкие к ее верхнему краю.

В контакте с металлом химический потенциал полупроводника μ совпадает с границей Ферми, но положение заполненной зоны E_2, которая является основным источником электронов, в большой степени зависит от присутствия в запретной зоне уровней примеси. В чистом веществе граница заполненной зоны обладает энергией, приблизительно на $\frac{E_1 - E_2}{2}$ меньшей μ, где $(E_1 - E_2)$ — ширина запретной зоны.

В полупроводнике с донорными уровнями, служащими источниками электронов, расстояние от μ до E_2 увеличивается, а в дырочном полупроводнике при наличии акцепторных уровней уменьшается. Кроме того, положение химического потенциала в системе энергетических уровней полупроводника несколько изменяется с температурой.

Поэтому энергия, которую нужно сообщить электрону в полупроводнике, чтобы он способен был выйти за его пределы, зависит от того, вырывается ли электрон из заполненной зоны, из зоны проводимости или с примесных уровней, а разность между энергиями, которые нужно сообщить полупроводнику и находящемуся в контакте с ним металлу, зависит от положения химического потенциала среди уровней электронов полупроводника.

Вблизи абсолютного нуля наименьшая энергия, которую нужно сообщить электрону для выхода его из металла, равна разности полной работы выхода и энергии у границы Ферми. С повышением температуры граница Ферми размывается на

величину порядка kT, т. е. в пределах сотых и десятых долей электрон-вольта.

В полупроводнике сравнительно небольшая часть электронов, находящаяся в свободной зоне, требует наименьшей дополнительной энергии для выхода наружу; несколько бóльшая энергия нужна электронам, сидящим на уровнях примеси, и наибольшей дополнительной энергии требуют электроны заполненной полосы.

Все эти соотношения иллюстрируются рис. 98, относящимся к металлу и электронному полупроводнику.

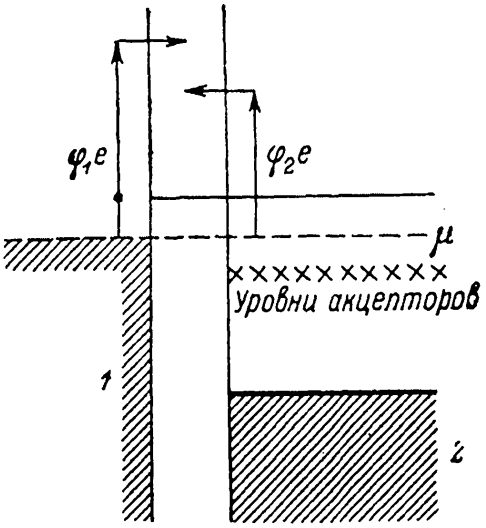


Рис. 98. Работа выхода и уровень химического потенциала металла (*1*) и электронного полупроводника (*2*).

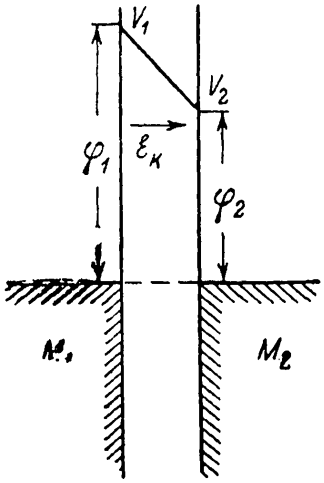


Рис. 99. Контактная разность потенциала на границе двух металлов M_1 и M_2.

После того как один из электронов вышел за пределы полупроводника, тепловое движение остальных электронов восстанавливает статистическое их распределение. Так, например, если из тела ушел один из свободных электронов, обладавший кинетической энергией $> \varphi_1 e$, его место займет другой электрон, перешедший с уровней примеси. Как до выхода, так и после выхода электрона распределение их по уровням будет определяться энергетическим расстоянием уровней от химического потенциала μ. Поэтому избыток свободной энергии, необходимый для выхода электронов из полупроводника, равен φe.

Следует различать адиабатический процесс выхода свободного электрона, требующий энергии $\varphi_1 e$, но оставляющий тело в состоянии, отличном от равновесного, и изотермический процесс, требующий энергии φe. В состоянии стационар-

ного теплового равновесия термоэлектронная эмиссия определяется разностью энергии K вне полупроводника и энергии на уровне μ.

Работа выхода φe, как и все другие статистические свойства полупроводника (концентрация свободных электронов или дырок, термоэлектродвижущая сила и т. п.), зависит от положения химического потенциала и может иметь в том же основном веществе различные значения при изменении температуры, количества примесей, внешнего давления.

Характеристикой основного вещества, не зависящей от положения химического потенциала, можно считать наименьшую кинетическую энергию $\varphi_1 e = K - E_1$ или же энергию $\varphi_2 e = K - E_2$, затрачиваемые при адиабатическом процессе удаления электрона из полупроводника. Как ширина запретной зоны, как плотность или диэлектрическая постоянная, величины φ_1 и φ_2 определяются свойствами основной кристаллической решетки, а не примесями.

После этих общих соображений мы можем рассмотреть те физические явления, которые обусловлены выходом электронов. Это величина контактного потенциала, внешний фотоэффект, вторичная эмиссия и выход электронов под влиянием бомбардировки ионами.

Контактный потенциал

Контактный потенциал как металлов, так и полупроводников определяется разностью φe энергии за пределами проводника и энергии химического потенциала (рис. 99).

В состоянии равновесия химические потенциалы всех соприкасающихся тел должны совпадать, внешняя же поверхность каждого из этих тел принимает потенциал, соответствующий энергии тех электронов, которые как раз только задерживаются этим потенциалом и не выпускаются наружу. Так как этот потенциал различен для разных тел в зависимости от энергии связи каждого из них со своими электронами, то и потенциалы поверхности разных находящихся в контакте тел различны. Между ними появляется контактное электрическое поле $\mathcal{E}_к$ и разность контактных потенциалов $V_к = V_1 - V_2$ (рис. 99).

Для измерения разности контактных потенциалов применяют различные приемы, дающие хорошо сходящиеся между собой результаты. Простейшие из таких приемов основаны на методе компенсации, который заключается в следующем. Между двумя изучаемыми поверхностями включают регули-

руемую разность потенциалов и подбирают ее таким образом, чтобы она возможно точнее компенсировала измеряемую разность контактных потенциалов. О том, что компенсация достигнута, можно судить по отсутствию электрического поля в пространстве между данными поверхностями. Если, например, одну из поверхностей перемещать по отношению к другой, изменяя электроемкость, то только при отсутствии электрического поля сближение или удаление двух поверхностей не будет индуцировать зарядов; если в пространстве между поверхностями воздух ионизован, то с наступлением компенсации ток между ними исчезает.

Этот метод применим и к полупроводникам. В частности, пользуясь одним из вариантов второго приема, А. В. Иоффе измерила контактные потенциалы большого числа полупроводников и металлов в воздухе. Опыт показал, что контактные потенциалы сильно зависят от состояния поверхности тела, например от присутствия на ней адсорбированных газов и в особенности ионов, слоев окислов или тончайших (порядка одного-двух) атомных слоев любых веществ, в том числе и жидких. Поэтому приходится резко различать контактный потенциал тела с тщательно очищенной поверхностью в вакууме от того, что можно наблюдать в лабораторном воздухе. Контактный потенциал во втором случае не является константой вещества, но для описания явлений, протекающих в воздухе, необходимо знание контактного потенциала именно в этих условиях.

В табл. 7 приведены значения, полученные А. В. Иоффе для контактных потенциалов ряда полупроводников и металлов в воздухе.

Как и следовало ожидать, исходя из приведенных выше соображений, контактные потенциалы дырочных полупроводников, как правило, выше контактных потенциалов электронных полупроводников. Опыт показывает, в согласии с ожиданиями, что слой постороннего вещества, нанесенный на подложку, дает величину контактного потенциала этого вещества независимо от материала подложки, даже если нанесен слой толщиной всего в 3—4 атома.

Но одноатомный или одномолекулярный слой, нанесенный на поверхность другого вещества, хотя и изменяет контактный потенциал подложки, не сводит его, однако, к потенциалу нанесенного слоя.

Если адсорбированные молекулы обладают электрическим моментом, то создаваемый ими скачок потенциала добавляется или отнимается от контактного потенциала подложки. Следующий молекулярный слой располагается в противоположном

Таблица 7

Вещество	Число образцов	Контактный потенциал по отношению к золоту	Вещество	Число образцов	Контактный потенциал по отношению к золоту
MoS_2	5	$+0.47\pm0.09$	Cu_2Te	2	-0.33 ± 0.01
UO_2	2	$+0.27\pm0.03$	Tl_2S	4	-0.47 ± 0.02
NiO	2	$+0.27\pm0.05$	Аквадаг	4	$+0.07\pm0.03$
CuO	10	$+0.23\pm0.18$	Au	16	0.00 ± 0.07
V_2O_5	3	$+0.08\pm0.01$	W	1	-0.03
WO_3	5	$+0.06\pm0.07$	Графитированная резина	3	-0.04 ± 0.04
Cu_2O	11	$+0.05\pm0.04$	Cu	1	-0.04
MnS	3	$+0.05\pm0.04$	Pt	1	-0.09
CoS	1	$+0.04$	Mo	3	-0.31 ± 0.04
Se	4	$+0.03\pm0.02$	Ni	1	-0.31
NiSe	1	-0.07	Bi	1	-0.34
Cu_2S	3	-0.08 ± 0.04	Si	3	-0.46 ± 0.09
MnTe	2	-0.12 ± 0.02	Zn	2	-0.55 ± 0.09
SnSe	4	-0.14 ± 0.06	Al	14	-0.60 ± 0.10
NiS	1	-0.15	BiSnCd	3	-0.62 ± 0.02
MnSe	2	-0.16 ± 0.06	Cd	3	-0.80 ± 0.04
ZnO	6	-0.17 ± 0.05	Tl	1	-0.82
CdS	5	-0.18 ± 0.07	Be	1	-1.10
CoTe	1	-0.21	Mg	11	-1.2 ± 0.2
TiO_2	10	-0.23 ± 0.08			
PbS	2	-0.27 ± 0.04			

направлении и уничтожает влияние предыдущего. Третий — вновь изменяет контактный потенциал в первоначальную сторону.

А. В. Иоффе и П. И. Лукирский наблюдали периодические изменения контактного потенциала золота при нанесении на него одного, двух, трех и более мономолекулярных слоев жирных кислот, которые соответственно попеременно увеличивали контактный потенциал. Французский физик Трия подтвердил рентгеноструктурным анализом такое взаимное расположение слоев.

Нанесение одноатомных слоев калия или цезия на поверхность металла снижает работу выхода до величин, значительно меньших, нежели контактные потенциалы самих щелочных металлов. Особенно сильный эффект получается при нанесении мономолекулярных слоев окислов или сульфидов щелочных или щелочноземельных металлов, являющихся типичными полупроводниками. В этом случае работа выхода падает с 4—5 до 1 в и ниже.

В вакуумной технике, требующей для получения больших термоэлектронных токов возможно малых контактных потенциалов, пользуются одноатомными слоями тория или цезия на вольфраме, толстыми слоями окиси бария и окиси стронция с включениями металлического бария или стронция. Во многих случаях моноатомный слой покрывает только часть поверхности металла подложки, образуя на нем активные пятна с пониженной работой выхода.

Работа выхода φ и длинноволновые границы фотоэффекта λ_0 с чистых металлов и применяемых в технике полупроводников приведены в табл. 8 и 8а.

Внешний фотоэффект

Мы уже рассматривали условия выхода электронов из металлов и полупроводников под влиянием поглощенного света. Фотоны, поглощенные в слое вещества толщиною порядка длины свободного пробега электронов при достаточно большой частоте света, сообщают им способность выйти за пределы тела в тех случаях, когда направление скорости близко к нормали к поверхности. Поэтому фотоэлектрические свойства тела зависят не только от условий на поверхности, определяющих величину работы выхода, но и от условий поглощения света внутри тела.

Внешний фотоэффект с чистых металлов, определение глубины выхода электронов, распределение скоростей выходящих фотоэлектронов, зависимость фототока от длины волны света и температуры тела — все эти вопросы изучались как теоретически, так и экспериментально. Эксперимент во всех случаях хорошо подтвердил ожидания теоретических расчетов.

Гораздо менее изучены в этих направлениях полупроводники, хотя все применяемые в настоящее время фотокатоды представляют собой полупроводники. Явление внешнего фотоэффекта с полупроводника носит более сложный характер, чем в случае металла. Оно прежде всего зависит от того, поглощается ли свет электронами заполненной зоны или примесями. Введение примесей, являющихся источниками электронов, должно сместить красную границу к более длинным волнам. Когда концентрация примесных атомов велика, они могут служить источниками фотоэлектронов. В тех случаях, когда, кроме того, уровни примесей близки к границе свободной зоны, в фотоэффекте могут принимать участие и электроны свободной зоны. Число их возрастает с температурой.

Таблица 8

Металл	φ (В)	λ_0 (Å)	Металл	φ (В)	λ_0 (Å)
Li	2.34—2.38	5280	Ge	4.55	2720
Na	2.33	5300	Sn (тетраэдрический)	4.51	2740
K	2.26	5460	Pb	4.15	2980
Rb	2.13	5800	V	3.78	3270
Cs	1.93	6400	Ta	4.12—4.16	3000
Cu	4.29	—	As	5.23	2360
Ag	4.73	2610	Sb	4.02	3070
Au	4.76	2600	Bi	4.62	2680
Be	3.92	3150	Co	3.72	3320
Mg	3.69	3350	Mo	4.19—4.29	2990
Ca	2.96	4180	W	4.55—4.57	2720
Sr	2.25	5500	U	3.28	—
Ba	2.55	4840	Mn	3.76	3200
Zn	4.25	2910	Re	4.98—5.10	2480
Cd	4.08	3030	Fe	4.75—4.77	2600
Hg	4.53	2730	Co (гексагональный)	4.25	—
Al	4.25	2910	Ni	4.98—5.03	2490
Gd	3.00	4120	Rh	4.75	2600
Tl	3.68	3350	Pd	4.97—4.99	2490
Ti	3.92	3150	Pt	5.44—6.37	1900
Zr	4.13	—	Se	4.89	2530
Ce	3.07	—			
Th	3.29	—			

Таблица 8а

Соединение или сложный катод	φ (В)	λ_0 (Å)	Соединение или сложный катод	φ (В)	λ_0 (Å)
BaO	1.00	12350	Ba на W	1.66	—
CuO	5.34	2310	Ba на окисленном W	1.1	—
Cu_2O	5.15	2390	Cs на окисленном Ag	0.71	17400
Cs на W	1.36	9090	Th на W	2.62	—
K на Pt	1.62	7700			
BaO/SrO на Pt	1.03	12380			

Для электронов, вырываемых светом из заполненной зоны, рост фототока с увеличением частоты поглощаемого света определяется ходом плотности уровней в заполненной зоне по мере удаления от ее верхнего края. Если обозначить частоту, соответствующую красной границе, через ν_0 и считать, что при этой частоте из полупроводника могут выйти

только электроны, находящиеся на расстоянии kT от верхнего края заполненной зоны, то при частоте $\nu > \nu_0$ в фототоке могут участвовать все электроны заполненной полосы, расположенной от ее края на расстоянии меньшем $\frac{\nu - \nu_0}{h}$. Плотность же уровней растет с удалением от верхней границы зоны как $(\nu - \nu_0)^{\frac{1}{2}}$. Поэтому с удалением от ν_0 число фотоэлектронов и, следовательно, фототок должен расти как $\beta(\nu - \nu_0)^{\frac{3}{2}}$, где β — вероятность поглощения фотона одним электроном.

Опыты, проведенные А. Н. Арсеньевой, подтвердили такой ход фототока с частотой ν. В металлах, она наблюдала более быстрый рост тока соответственно тому, что у металлов имеется максимальная плотность уровней у границы Ферми, медленно убывающая с уменьшением энергии.

Самое значение ν_0 в полупроводниках зависит от положения химического потенциала μ, зависящего в свою очередь от количества и качества примесей.

Внешние фототоки с обычных полупроводников невелики. Возможно, что одна из причин этого связана с поглощением света. Сильное поглощение начинается уже при частотах, способных переводить электроны из заполненной зоны в свободную, т. е. при частотах, когда

$$h\nu > (E_1 - E_2),$$

где $(E_1 - E_2)$ — ширина запретной зоны.

Для выхода же через поверхность в окружающее пространство электрон должен затратить гораздо бо́льшую работу $-e\varphi_4 \gg (E_1 - E_2)$ (рис 98).

Следовательно, внешний фотоэффект требует света частоты $\nu_{вн}$, значительно превышающей частоту, достаточную для поглощения света и внутреннего фотоэффекта. При этих частотах отражение света от поверхности уже очень велико и только небольшая часть падающего света проникает в полупроводник и вызывает внешний фотоэффект. Опыт показывает, что и внутренний фотоэффект, т. е. фотопроводимость в области сильного поглощения света, резко падает. Естественно ожидать, что и внешний фотоэффект, т. е. та часть освобожденных светом электронов, которая обладает нормальной составляющей скорости, превышающей $e\varphi$, невелика.

В технике широко пользуются кислородно-цезиевыми фотокатодами и предложенными П. И. Лукирским сурьмяно-цезиевыми фотокатодами, подробно изученными С. Ю. Лукьяновым. Первые из них представляют собой нанесенную на серебрянную, покрытую окисью серебра подложку слоя окиси цезия с добавкой атомов цезия. В фоточувствительном слое полупроводника (окиси цезия) имеются атомы и небольшие агрегаты металлического серебра и цезия. Электроны с этих примесей дают основной фототок. Однако слабый фототок, наблюдаемый в далекой инфракрасной части спектра, в области длин волн порядка 1.5 мк нельзя приписать электронам с примесей. Повидимому, здесь вступают в строй электроны свободной зоны.

В сурьмяно-цезиевых фотокатодах наблюдается резкая селективность фототока: его максимум лежит в зеленой части спектра; по обе стороны от этой области фототок быстро убывает с изменением длины волны. Для света, соответствующего максимуму фототока, квантовый выход сурьмяно-цезиевого фотокатода чрезвычайно высок. Число фотоэлектронов достигает 25—30% от числа падающих на его поверхность фотонов.

По сравнению с этим кислородно-цезиевый фотокатод дает в области своей чувствительности (не имеющей селективного характера) квантовый выход порядка 1%, а другие фотокатоды — еще менее.

Селективный фотоэффект сурьмяно-цезиевых фотокатодов объясняется, повидимому, селективным поглощением света электронами, находящимися на примесных уровнях. Подобное же поглощение в рентгенизованной каменной соли и сильвине я наблюдал еще в 1904 г. Впоследствии оно было изучено Полем и получило название «поглощения *F*-центрами».

Однако селективный фотоэффект, наблюдаемый в коллоидных слоях щелочных или щелочноземельных металлов, имеет иное, чисто оптическое происхождение. Плотность лучистой энергии на той глубине, из которой выходит наружу основная часть электронов, имеет максимум при определенной длине волны и поэтому создает в этой области спектра наибольшее число фотоэлектронов. Число электронов, получающих при поглощении фотона скорость в направлении нормали к поверхности, зависит от направления плоскости поляризации света; соответственно изменяется и фототок.

Таким образом, в селективном внешнем фотоэффекте щелочных металлов квантовый выход остается монотонной функцией длины волны, но интенсивность света в теле вблизи

поверхности на такой глубине, которая доставляет основное число электронов, обладает максимумом в селективной области.

Действительно, П. И. Лукирский и Я. Л. Хургин, вычислив квадрат амплитуды света на соответственной глубине от поверхности ряда металлов (калий, цезий, платина), показали, что отношение фототока к интенсивности световой волны на этой глубине изменяется с длиной волны, не обнаруживая селективного максимума там, где самый фототок проходит через максимум. Во всех этих случаях фототок определяется числом фотонов, поглощенных в тонком слое вблизи поверхности.

Фототок усиливается, если к фотокатоду приложено сильное внешнее электрическое поле, вновь ускоряющее электроны, которые были замедлены контактным полем поверхности. Наложение внешнего поля на контактное поле снижает высоту энергетического барьера и, уменьшая его ширину, делает его частично прозрачным для электронов, энергия которых меньше высоты барьера. Как легко понять, влияние внешнего поля особенно велико вблизи красной границы фотоэффекта, где имеется большое число электронов с энергиями, близкими, но недостаточными для преодоления барьера, пока он не изменен внешним полем.

Термоэлектронная эмиссия

При достаточно высоких температурах заметная часть электронов свободной полосы приобретает кинетические энергии, достаточные для преодоления энергетического барьера, и выходит за пределы полупроводника. Концентрация n электронов, обладающих такой энергией (независимо от направления их скорости), согласно формуле (84), равна

$$n = \frac{2(2\pi m^* kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{-\frac{E-\mu}{kT}},$$

где $(E-\mu)$ — разность между энергией выхода электронов и положением электрохимического потенциала μ. Кинетическая энергия электронов, обладающих энергией E, равна $E-E_1$, где E_1 — нижний край свободной зоны.

Однако не все электроны, обладающие энергией, превышающей E, могут покинуть пределы полупроводника, а только те из них, которые подходят к поверхности после последнего столкновения, обладая нормальной к поверхности состав-

щей кинетической энергии, превышающей $E - E_1$. Но даже и из этих электронов не все выходят за пределы энергетического барьера: часть электронов, имеющих достаточную энергию, отражается от него. Если за пределами полупроводника нет электрического поля, ускоряющего электроны, то барьер высотой, равной E, можно считать бесконечно широким и, следовательно, непреодолимым для всех электронов с нормальной составляющей кинетической энергии меньше $E - E_1$.

Как и внешний фотоэффект, термоэлектронная эмиссия возрастает, когда за пределами излучающей поверхности имеется ускоряющее электроны электрическое поле. Этот эффект особенно заметен при температурах, при которых только еще начинается испускание электронов.

В достаточно сильных электрических полях $\mathscr{E}$ порядка 10^5—10^6 в/см (рис 100) сужение и понижение энергетического барьера ($e\varphi$ вместо $e\varphi_0$) достигает такой величины, что уже при комнатной температуре заметная часть электронов выходит за пределы тела при помощи туннельного эффекта. Это явление называют холодной эмиссией. Оно особенно легко наблюдается в хорошем вакууме на заряженных остриях, у поверхности которых концентрируются силовые линии поля.

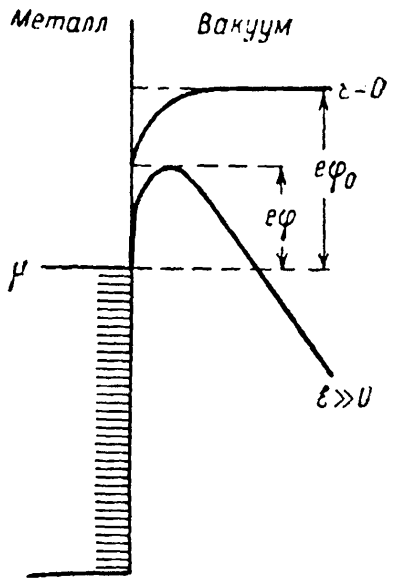


Рис. 100. Влияние приложенного электрического поля на электронную эмиссию с поверхности твердого тела в вакуум.

Если считать начальные скорости вышедших электронов близкими к нулю, то во внешнем ускоряющем электрическом поле появится вблизи поверхности объемный отрицательный заряд, поле которого будет ослаблять внешнее поле вблизи излучающей поверхности и усиливать его за пределами объемного заряда. В этом случае максимальная плотность тока j, которая может быть получена между плоскопараллельными электродами при разности потенциалов V (включая и контактную разность потенциалов) и расстоянии d между электродами,

$$j = 1.27 \cdot 10^{-9} \frac{V^{\frac{3}{2}}}{d^2} \text{ а/см}^2, \qquad (153)$$

если V выражено в вольтах, а d — в сантиметрах. По этой формуле j обращается в нуль при $V = 0$, что и понятно,

так как мы не учли начальных тепловых скоростей электронов.

Задачу определения термоэлектронных токов с учетом статистического распределения скоростей выходящих электронов разрешил В. Р. Бурсиан. Решение не может быть представлено в столь же простом виде, как для тока электронов с нулевой начальной скоростью, но для каждого конкретного случая можно рассчитать как распределение потенциала и объемного заряда, так и плотность результирующего тока.

Термоэлектронный ток резко усиливается, если в пространство, заполненное отрицательным объемным зарядом, ввести положительные ионы. При достаточной их концентрации электронный объемный заряд удается компенсировать и получать токи, переносящие даже в слабых полях все электроны, испускаемые накаленным катодом.

Температура, при которой термоэлектронное испускание становится заметным, тем выше, чем больше работа выхода. Так, из чистого вольфрама заметный ток идет только при 1800° К, из торированного вольфрама с пониженной работой выхода такой же ток получается при 1000° К, а из вольфрама, покрытого одноатомным слоем цезия, — уже при 600° К. Работа выхода чистого вольфрама — 4.5 эл.-в, торированного — около 2 эл.-в, работа выхода слоя цезия на вольфраме 1 5 эл.-в, а для слоя цезия на окисленном вольфраме — только 0.6 эл.-в.

Уже в первом десятилетии нашего века для получения термоэлектронных токов при сравнительно низких температурах начали применять окислы щелочноземельных металлов — сначала окись кальция, а в последнее время смесь окиси бария с окисью стронция, в которой имеется избыток металлических бария и стронция. Работа выхода такого полупроводникового излучателя не превышает 0.6 эл.-в. Избыток атомов бария сообщает окиси электронный характер проводимости, как показал Н. Д. Моргулис, определив знак термоэлектродвижущей силы. С увеличением избытка бария растет и термоэлектронная эмиссия.

Вторичная электронная эмиссия

Поток быстрых электронов, поглощаясь в теле, вызывает испускание электронов этим телом. Отношение σ потока электронов, покидающих тело, к потоку, падающему на его поверхность, называют коэффициентом вторичной эмиссии. Он зависит от природы излучателя и от энергии первичных электронов. Вторичная эмиссия наблюдается как с металлов, так

и с полупроводников различной удельной проводимости. Коэффициенты вторичной эмиссии σ некоторых соединений сведены в табл. 9.

Коэффициент вторичной эмиссии для металлов обычно не превышает единицы даже при энергиях первичных электронов порядка 500—1000 эл.-в, дающих максимальную эмиссию. Энергии вторичных электронов лежат при этом в пределах от 0 до 10 эл.-в.

Полупроводники дают значительно бо́льшие коэффициенты, достигающие 10 и выше. Основная масса вторичных электро-

Таблица 9

Соединение	σ	Соединение	σ	Соединение	σ
WS_2	1.04	BaO	4.8—65	MgO	17.5
MoS_2	1.10	NaJ	5.5	Ag_2O, Ni	9.0
Ag_2O	1.20	LiF	5.6	BeO, Ni	2.0
Cu_2O	1.25	KJ	5.6	KJ, Cs	12.6
MoO_2	1.25	RbCl	5.8	CsCl, Cs	13.7
CaF_2	3.15	NaCl	6.8	Ag_2S, Cs	17.5
MgF_2	4.10	Cs_2O, Ag	7.2	NaCl, Cs	22.7

нов обладает энергиями от 0 до 3 эл.-в, но некоторая часть электронов вылетает с энергиями около 10 эл.-в.

Нанося на металл с малым $\sigma_м$ растущие по толщине слои полупроводника с большим $\sigma_п$, можно заметить, что эмиссия постепенно увеличивается от $\sigma_м$ до $\sigma_п$ при толщине слоя полупроводника порядка 0.1 мк, или 10^{-5} см. Дальнейшее утолщение слоя не изменяет уже коэффициента вторичной эмиссии.

Коэффициент вторичной эмиссии возрастает с увеличением угла падения первичных электронов. При косом падении под углом около 80° σ возрастает почти в 2 раза по сравнению с нормальным падением.

Такая зависимость σ от толщины слоя полупроводника и от угла падения электронов доказывает, что образование вторичных электронов происходит в толще полупроводника; эффективным оказывается поверхностный слой толщиной в несколько десятков длин свободного пробега. Повидимому, вырываемые на этой глубине электроны получают значительную кинетическую энергию, которую постепенно теряют при ряде последовательных столкновений с тепловыми флуктуациями решетки или с другими неоднородностями. Такое предполо-

жение тем естественнее, что вероятная величина потери энергии при единичном столкновении соответствует одному фонону с энергией порядка нескольких сотых электрон-вольта. Электрон может испытать большое число столкновений и тем не менее сохранить еще энергию, необходимую для преодоления барьера. Еще большее число столкновений необходимо, чтобы быстрый электрон пришел в статистическое равновесие, соответствующее данной температуре.

Число вторичных электронов, образуемых быстрым электроном на участке Δl своего пути, тем больше, чем меньше скорость электрона. Поэтому наибольшая часть вторичных электронов образуется на некоторой глубине, где первичный электрон уже несколько замедлен.

Величина работы выхода не оказывает большого влияния на коэффициент вторичной эмиссии, так как большинство электронов покидают полупроводники и, в особенности, металлы со значительными энергиями. Однако наиболее эффективными эмиттерами служат часто те же материалы, которые дают большую термоэлектронную эмиссию, как, например, оксидные катоды.

В металлах коэффициент вторичной эмиссии почти не зависит от температуры. В полупроводниках же эта зависимость резко выражена как вследствие возрастания числа свободных электронов, которые, взаимодействуя с быстрым электроном, получают от него энергию, позволяющую им затем выйти из полупроводника, так и по более тривиальной причине: повышенная электропроводность снижает тот потенциал, который образуется на поверхности полупроводника под влиянием бомбардировки быстрыми электронами. Если плотность потока первичных электронов — j, удельное сопротивление слоя полупроводника — ρ, а толщина его — d, то при отсутствии вторичной эмиссии разность потенциалов V между внешней поверхностью и металлической подложкой будет

$$V = j\rho d.$$

Следовательно, начальная энергия электрона $V_0 e$ убывает при достижении поверхности полупроводника до величины $(V_0 - V)e$ при нормальном падении пучка электронов, а при падении под углом α нормальная составляющая скорости $\sqrt{\frac{2eV_0}{m^*}}\cos\alpha$ убывает на величину $\sqrt{\frac{2eV}{m^*}}$. При соответственном угле α может даже наступить частичное отражение пучка от заряженной поверхности.

Эти соображения изменяются при учете вторичных электронов: даже в совершенно изолирующих диэлектриках потенциал поверхности достигнет такого значения, когда $\sigma = 1$, а ток $j = 0$.

В полупроводниках коэффициент вторичной эмиссии экспоненциально растет с температурой. По данным Н. Д. Моргулиса, σ для оксидного катода возрастает в 5—6 раз при повышении температуры от комнатной до 600° С, а по измерениям Н. С. Хлебникова σ для сурьмяно-цезиевого фотокатода возрастает в $1^1/_2$ раза при повышении температуры до 100° С.

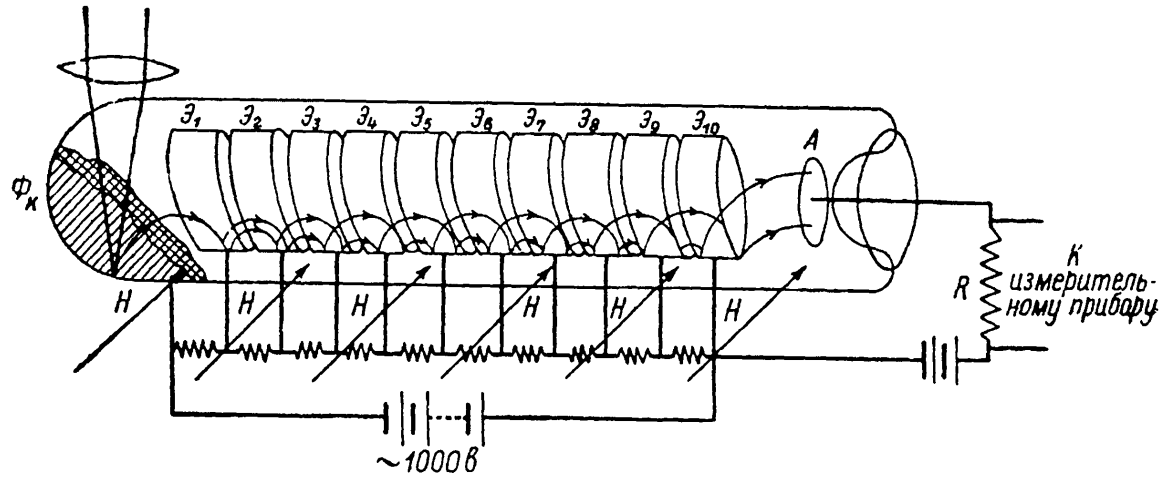


Рис. 101. Фотоумножитель системы Л. А. Кубецкого.

$Ф_К$ — фотокатод; $Э_1 - Э_{10}$ — ускоряющие электроды с большим коэффициентом вторичной эмиссии; A — анод; H — магнитное поле.

Вторичная эмиссия получила большое практическое значение, так как при σ, значительно превышающем единицу (а у ряда полупроводников σ имеет значения от 3 до 22), появляется возможность многократного усиления слабых электронных токов. Этот вывод осуществил впервые Л. А. Кубецкий в своем фотоумножителе. Его фотоумножитель представляет трубку (рис. 101), в которой электроны, создаваемые в небольшом количестве светом, падающим на чувствительный фотокатод, ускоряются электрическим полем и, отклоняясь магнитным полем, попадают на слой вторичного излучателя электронов, откуда выходит электронов больше, чем в первичном фотопучке в σ раз. Повторяя многократно эту операцию, Л. А. Кубецкий получает ток $j = j_0\sigma^n$, где j_0 — первоначальный фототок, а показатель степени n — число вторичных умножителей. В результате токи порядка 10^{-9} a усиливаются до 0.5 ма. Такой высокий коэффициент усиления позволяет измерять самые слабые токи вплоть до наблюдения отдельных

электронов. Чувствительность современных фотоумножителей достигает 40 а/лм.

В тонких слоях полупроводников, приближающихся по своей электропроводности к диэлектрикам, имеет место еще один вид вторичной эмиссии электронов, для которого σ может достигать значений выше 100. Такая эмиссия, в отличие от описанной ранее, оказывается сильно инерционной и часто продолжается после устранения пучка первичных электронов.

Этот особый вид эмиссии наблюдается в материалах, обладающих $\sigma \gg 1$; их поверхность заряжается положительно при бомбардировке отрицательными электронами. Положительный заряд поверхности создает в тонком слое диэлектрика, нанесенного на металлическую подложку, сильное электрическое поле, достигающее 10^6 в/см. Такое поле в среде с большой диэлектрической постоянной вызывает холодную эмиссию с подложки и повышенную электропроводность. Электрическое поле сообщает электрону на длине свободного пробега больше энергии, чем он отдает при столкновении; движение электрона сквозь слой диэлектрика происходит поэтому с накоплением энергии, которой может накопиться достаточно для выхода его наружу. Действительно, приняв длину свободного пробега в $5 \cdot 10^{-7}$ см, а поле в 10^6 в/см, получим накопление энергии на длине свободного пробега в 0.5 эл.-в, в то время как передача энергии при столкновении происходит преимущественно в количествах, близких к 0.03 эл.-в.

Так как источником поля служит здесь заряд поверхности, то эмиссия продолжается, пока этот заряд не уменьшится до таких значений, при которых ускорения электронов уже не происходит. Все способы устранения поверхностного заряда устраняют и эту инерционную эмиссию.

Электронная эмиссия, вызываемая ионами

П. Л. Капица впервые высказал мысль, что испускание медленных электронов, наблюдаемое при ионной бомбардировке, вызвано местным нагревом, ведущим к термоэлектронной эмиссии. Это объяснение подтверждается тем фактом, что скорости вторичных электронов в этом случае (в отличие от вторичной электронной эмиссии и от фотоэффекта) невелики, соответствуя местной температуре около 10 000°.

Коэффициенты эмиссии σ при ударе ионов обычно ниже, чем для электронов, но могут составить несколько единиц. Величина σ достигает максимума при энергии ионов порядка сотен электрон-вольт. Как и в только что рассмотренном

случае, основная масса вторичных электронов создается ионами на некоторой глубине вещества, но глубина эта меньше, чем для вторичной электронной эмиссии.

Кроме теории П. Л. Капицы, предложены были и другие гипотезы, связывающие механизм эмиссии с ионизацией атомов при столкновениях с ионами или с передачей электрону энергии возбужденного столкновением атома.

Эмиссия электронов наблюдается также при бомбардировке вещества быстрыми нейтральными атомами. Коэффициент эмиссии при равной кинетической энергии несколько ниже, чем для положительных ионов; он еще выше для отрицательных ионов, и достигает наибольших значений для электронов.

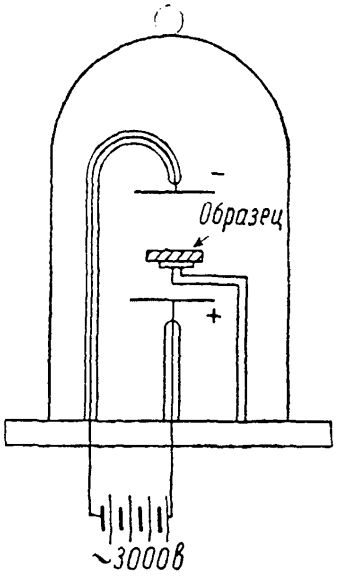


Рис. 102. Схема установки для катодного распыления металлов.

Явления эти весьма мало изучены, особенно в полупроводниках. Основные исследования принадлежат С. В. Стародубцеву и его сотрудникам.

При высоких температурах, а также под влиянием бомбардировки ионами или нейтральными молекулами наблюдается не только испускание электронов, но и эмиссия ионов (в особенности с полярных кристаллов) и нейтральных атомов, а иногда и небольших крупинок. Повидимому, все эти явления обязаны повышению температуры тела или небольших его участков и последующей диссоциации или испарению.

Скорости вылетающих частиц соответствуют температурам порядка 10 000°; направление их вылета не зависит от направления вызывающего их потока быстрых частиц. Отношение числа, а тем более энергии вылетающих с поверхности тела частиц к числу или потоку энергии первичных частиц обычно измеряется немногими процентами для металлов и десятками процентов для полупроводников. В атмосфере некоторых нейтральных газов при малых давлениях можно получать и несколько более высокие коэффициенты вторичной эмиссии ионов или атомов, однако они редко превышают единицу.

Большое практическое значение имеет катодное распыление. В газовом разряде (рис. 102) под влиянием бомбардировки положительными ионами атомы катода разлетаются в пространстве и прочно закрепляются на поверхности тел, окружающих катод.

Катодным распылением пользуются для покрытия различных материалов тонкими слоями металла. Катодное распыление полупроводников не изучено.

Электризация контактом

Первое, ставшее известным уже свыше 2000 лет явление, в котором наблюдались электрические взаимодействия, — это электризация трением. Потертый янтарь, эбонит, стекло, мех или другой непроводящий материал заряжается и начинает притягивать мелкие и легкие предметы, например кусочки бумаги. Впоследствие выяснилось, что электризация обязана не работе, затрачиваемой на трение, а самому соприкосновению двух различных тел, одно из которых получает избыток положительного заряда, другое — отрицательного. Трение служит лишь средством привести в соприкосновение возможно большее число поверхностных участков тел.

Несмотря на то, что электризация трением одно время была основным техническим приемом получения и изучения электричества, несмотря на значительное число работ, посвященных электризации трением, физическая природа явления до сих пор не выяснена.

Н. А. Гезехус обнаружил и изучил влияние плотности поверхностного слоя, его электрических и механических свойств на величину и знак электризации. Коэн, сопоставив результаты большого числа наблюдений, сформулировал правило, по которому из двух соприкасающихся тел то, которое обладает большей диэлектрической постоянной, заряжается положительно. Эта закономерность на первый взгляд противоречит ожиданиям: если заряд поверхности обязан, как это разумно предполагал Н. А. Гезехус, переходу электронов от тела, где они связаны слабее, к телу, где их энергия меньше, а связь сильнее, то следовало бы ожидать перехода электронов от тела с меньшей диэлектрической постоянной к телу с большей диэлектрической постоянной и, следовательно, появление отрицательного заряда на последнем. Между тем Коэн находит на нем преимущественно положительный знак заряда.

Однако, если вспомнить, что обмен зарядов совершается как с помощью электронов свободной зоны, так и при посредстве ионов и дырок заполненной зоны, то правило Коэна можно объяснить преобладанием положительных свободных зарядов среди тех материалов, с которыми он имел дело.

Выше мы рассмотрели контакт двух тел с разными контактными потенциалами и видели, что при этом на их по-

верхностях (в случае металлов) или в приконтактном слое (в случае полупроводника) скапливаются противоположные по знаку заряды, выравнивающие их химические потенциалы. Весьма вероятно, что эти заряды и создают противоположную электризацию соприкасающихся тел после их расхождения.

Для металлов только в 1951 г. удалось установить прямую связь электризации с контактным потенциалом. Электризация полупроводников и изоляторов еще не изучена с этой наиболее естественной точки зрения. До настоящего времени встречается утверждение, что электризация производится не контактом, а трением, и имеются попытки найти связь между работой трения и энергией электризации. Большое распространение получило данное Гельмгольцем объяснение электризации трением как результата разрыва двойного слоя, находящегося на поверхности тела, причем положительная часть слоя удерживается одним, а отрицательная другим из трущихся тел. Аналогичное объяснение выдвинул недавно Дармуа. Он считает электризацию результатом механического разрыва валентных связей, в результате которого освобождается часть осуществляющих связь зарядов.

Зависимость электризации от состояния поверхности, наглядно показанная Н. А. Гезехусом, не позволила установить хотя бы четкой последовательности веществ, из которых каждое последующее заряжается отрицательно при трении о предыдущее (трибоэлектрический ряд), подобно тому как это было сделано для контактных потенциалов (ряд Вольта) и для термоэлектропроводящих сил (ряд Зеебека).

Трибоэлектрические ряды, предложенные разными авторами, не совпадают. В эти ряды входят такие не поддающиеся строгому контролю предметы, как мех кошки, шелк, перья, стекла и т. п. Нельзя было установить четкой корреляции трибоэлектрических рядов с рядом Вольта, т. е. связь с контактным потенциалом. Учитывая дырочный и электронный механизмы накопления заряда, можно думать, что установление такой связи осложняется тем, что в одних случаях разность контактных потенциалов создает слой, обедненный свободными зарядами, в других — слой повышенной проводимости.

Полупроводники, механизм электрических явлений в которых известен, представляют собой объект, на котором легко выяснить все эти вопросы.

Полупроводники в электрическом и магнитном полях

Мы уже видели, что при одновременном действии электрического поля $\mathcal{E}$, создающего ток J, и перпендикулярного ему

магнитного поля H возникает поперечное к J и H электрическое поле $\mathcal{E}_H$, равное, согласно формуле (12),

$$\mathcal{E}_H = RJH.$$

При этом предполагается, что температура всего полупроводника остается постоянной, что, следовательно, опыт производится в изотермических условиях и что, кроме того, мы имеем дело со сравнительно слабыми магнитными полями H, при которых эффектами, пропорциональными H^2, можно пренебречь.

Поскольку изменение тепловой скорости на длине свободного пробега относительно ничтожно, можно считать, что электрон проходит этот путь с постоянной скоростью. Магнитное поле превращает прямолинейный путь между двумя столкновениями в отрезок круга. Угол поворота тока по отношению к направлению электрического поля тем больше, чем больше время τ между столкновениями и чем меньше скорость электрона во время пробега.

Если скорости всех электронов проводимости одинаковы, как это приближенно имеет место в металлах, то каждый из них, испытывая, кроме силы $\mathcal{E}e$, силу $F = \frac{e}{c} Hv$, за время τ получит среднее отклонение на угол

$$\alpha = \frac{e}{cm^*} \tau H. \qquad (154)$$

Действительно, сила F создает ускорение $\frac{dv_H}{dt}$, перпендикулярное электрическому полю и направлению скорости v

$$\frac{dv_H}{dt} = \frac{1}{m^*} \cdot \frac{e}{c} vH.$$

В то же время электрическое поле вызовет ускорение

$$\frac{dv_{\mathcal{E}}}{dt} = \frac{1}{m^*} e\mathcal{E}.$$

При концентрации n электронов в кубическом сантиметре увеличение силы тока J, создаваемое полем H за время dt,

$$dJ_H = JH \frac{e}{m^* c} dt,$$

а электрическое поле $\mathcal{E}$ изменит ток на $dJ_{\mathcal{E}} = endv = \frac{e^2 n}{m^*} \mathcal{E} dt$.

Но изменение тока $dJ_{\mathcal{E}}$ должно в стационарном состоянии уравновешиваться равным ему и обратным по знаку изменением, вызванным рассеянием, скорость которого определяется временем релаксации τ,

$$dJ_{\mathcal{E}} = -J\frac{dt}{\tau}.$$

Таким образом, отношение $\frac{dJ_H}{dJ_{\mathcal{E}}}$, которое равно тангенсу угла поворота тока, а при малом повороте — самому углу, определится выражением (154)

$$\operatorname{tg}\alpha \approx \alpha = \frac{dJ_H}{dJ_{\mathcal{E}}} = \frac{e}{m^*c}H\tau.$$

Отношение между поперечным электрическим полем $\mathcal{E}_H$ и полем $\mathcal{E}$, создающим ток J, также равно $\operatorname{tg}\alpha$. Выразим поле $\mathcal{E}$ через J

$$J = \frac{ne^2\tau}{m^*}\mathcal{E},$$

тогда

$$\mathcal{E}_H = \mathcal{E}\operatorname{tg}\alpha = J\frac{m^*}{ne^2\tau}\cdot\frac{e}{m^*c}H\tau = \frac{1}{nec}JH. \qquad (155)$$

Сравнивая (12) и (116), получим

$$R = \frac{1}{nec}. \qquad (156)$$

Такой простой результат получился благодаря тому, что в сильно вырожденном проводнике мы могли считать скорости v всех электронов и τ для всех них одинаковыми. Если же, как это имеет место в полупроводниках, в токе участвуют электроны самых разнообразных скоростей, то значение постоянной Холла будет зависеть от того, какова при данной скорости v продолжительность τ движения между двумя столкновениями или какова при этом длина свободного пробега l.

Для атомных решеток с одной только акустической ветвью тепловых колебаний, где длина свободного пробега l электронов не зависит от их кинетической энергии, вычисление приводит к выражению

$$R = \frac{3\pi}{8}\cdot\frac{1}{nec} = 1.18\frac{1}{nec}. \qquad (156а)$$

Для ионных решеток с тепловыми оптическими флуктуациями, в которых l пропорционально скорости v электрона и в не слишком сильных магнитных полях получается при низких температурах (значительно ниже температуры Дебая), как и для металлов, согласно (156)

$$R=\frac{1}{nec}.$$

При высоких же температурах, когда $kT \gg h\nu_0$, $l \sim v^2$, постоянная Холла лишь немногим меньше, чем в атомных решетках,

$$R=\frac{15}{16}\cdot\frac{3\pi}{8}\cdot\frac{1}{nec}=1.10\,\frac{1}{nec}. \quad (156б)$$

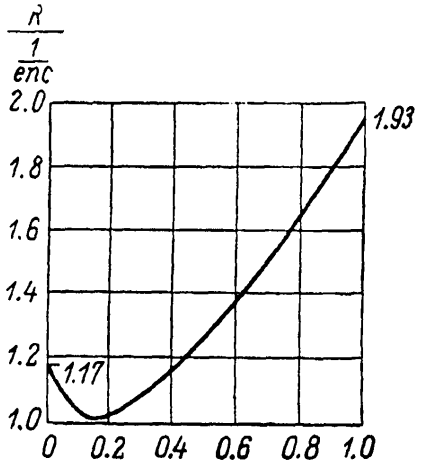


Рис. 103. Зависимость $\frac{R}{1/enc}$ от отношения $\frac{\rho_и}{\rho_и+\rho_т}$, где R — постоянная Холла.

Если же рассеяние вызвано целиком заряженными ионами примесей, $l \sim v^4$ и время τ прямо пропорционально v^3, то

$$R=1.93\,\frac{1}{nec}. \quad (156в)$$

Когда в рассеянии носителей тока одновременно участвуют как тепловые флуктуации, так и ионы примесей, то R выражается сложной функцией (рис. 103), тем более близкой к (150) или (156б), чем меньше участвуют в рассеянии ионы и чем сильнее преобладает значение тепловых флуктуаций. С повышением температуры число ионизованных примесей, равное числу свободных электронов, растет чрезвычайно быстро, как $e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}$; пропорционально этому увеличивается рассеяние на ионах, тогда как роль тепловых флуктуаций растет для различного типа решеток, как $T^{\frac{3}{2}}$ или $T^{\frac{3}{2}}$, т. е. гораздо медленнее. Положение меняется при таких температурах или при такой малой работе диссоциации примесей, когда примеси почти полностью ионизованы; тогда с дальнейшим повышением температуры роль тепловых флуктуаций начинает расти быстрее, чем рассеяние на ионах.

Знак эффекта Холла, т. е. направление поля $\mathcal{E}_H$, определяется знаком носителей тока. Направление, в котором магнитное поле H отклоняет заряд, движущийся со скоростью v, изменяется вместе с изменением направления v и со знаком самого заряда e. При неизменных направлениях $\mathcal{E}$ и H потоки электронов и дырок движутся в противоположных направлениях. Для них одновременно изменяется как знак e, так и знак скорости v; поэтому направление, в котором отклоняются дырки и электроны, одинаково, а электрическое поле $\mathcal{E}_H$, созданное их отклонениями, получает различные знаки. Условившись придавать постоянной R для дырок положительный знак, будем считать R для электронов отрицательным.

Таким образом, направление поля $\mathcal{E}_H$ в эффекте Холла определяет знак носителей тока.

В то же время одна из формул (156а)—(156в) дает возможность определить по измеренной величине R концентрацию n носителей тока.

Измерив электропроводность σ того же образца, для которого определено R, получим возможность определить величину подвижности u. Действительно,

$$\sigma = neu,$$

$$R\sigma = \frac{A}{nec} neu = \frac{A}{c} u, \tag{157}$$

здесь A — один из численных коэффициентов формул (156а)—(156в). Отметим, что ни в одно выражение для R не входит эффективная масса m^*.

Все перечисленные формулы предполагают, что в переносе тока участвуют только заряды одного знака — либо дырки, либо одни электроны. Встречаются, однако, полупроводники, в проводимости которых одновременно участвуют как дырки, концентрацию которых обозначим через n_+, а подвижность через u_+, так и электроны с концентрацией n_- и подвижностью u_-. Поля $+\mathcal{E}_H$ и $-\mathcal{E}_H$ будут взаимно ослаблять друг друга, а результирующее поле, согласно вычислениям Н. Л. Писаренко, может быть дано в виде, напоминающем формулу (12):

$$\mathcal{E}_{H_0} = R_0 JH,$$

причем

$$R_0 = \frac{n_+ u_+^2 - n_- u_-^2}{(n_+ u_+ + n_- u_-)^2} \cdot \frac{A}{ec}. \tag{158}$$

В этом случае одного измерения величины R_0 недостаточно для определения знака и концентрации носителей тока, а необходимо сочетание его с определением электропроводности, которая в этом случае принимает вид

$$\sigma = (n_+ u_+ + n_- u_-)\, e$$

что приводит к выражению

$$R_0 \sigma^2 = \frac{A}{c}(n_+ u_+^2 - n_- u_-^2)\, e. \qquad (159)$$

Если другие данные позволяют заключить, что $u_+ = u_-$, или если известно отношение $\frac{u_+}{u_-} = b$, то из уравнения (159) можно определить разность между n_+ и n_-; обычно же $u_+ \neq u_-$.

Для сильных магнитных полей выведенные формулы видоизменяются. В то время как в слабых полях пути электронов только несколько искривляются и углы α малы, в сильных полях электроны успевают за время τ своего собственного движения отклониться на углы в 2π и даже в несколько раз бóльшие.

Для металлов, атомных и ионных полупроводников при низких и высоких температурах вычисления Н. Л. Писаренко привели, в случае сильных магнитных полей, к формуле

$$R_0 \approx \frac{1}{ec\,(n_+ - n_-)}, \qquad (158а)$$

причем под сильными полями H нужно понимать такие, для которых

$$\frac{e}{m^* c} H\tau = \frac{uH}{c} \gg 1. \qquad (160)$$

Приняв для подвижности $u \approx 100$ см^2/в · сек., получим, что в этом случае сильными полями придется считать такие, для которых $H \gg 10^6$ э. При $u = 10^4$ см^2/в · сек., что соответствует наибольшим значениям при комнатных температурах, $H \gg 10^4$ э.

Таким образом, если не учитывать самые низкие температуры и такие исключительно сильные магнитные поля, приближающиеся к 10^6 э., которые удавалось создавать П. Л. Капице, следует всегда пользоваться формулами для «слабых» магнитных полей.

Измерение постоянной R эффекта Холла — наиболее употребительный и простой путь к определению концентрации n носителей тока и их подвижности u, а последняя играет часто

главную роль в технических применениях полупроводников. Поэтому различия в формулах, связывающих R с n имеют практическое значение. Важно также знать R как функцию n в случаях, когда удельное сопротивление ρ образца обусловлено одновременно и тепловыми флуктуациями и отклонением путей электронов ионами примеси. При этом можно часто с достаточным приближением, хотя и не строго, положить, что ρ состоит из сопротивления $\rho_т$, вызванного тепловыми флуктуациями (в атомных кристаллах флуктуациями акустического типа), и $\rho_и$ сопротивления, вносимого электрическими полями ионов, т. е. что

$$\rho = \rho_т + \rho_и.$$

В зависимости от отношения $\frac{\rho_и}{\rho_т + \rho_и}$ постоянная Холла изменяется от $R = 1.18 \frac{1}{nec}$ при $\frac{\rho_и}{\rho_и + \rho_т} = 0$ до $R = 1.93 \frac{1}{nec}$ при $\frac{\rho_и}{\rho_т + \rho_и} = 1$ (рис. 57).

Во многих полупроводниках R оказывается зависящим от величины магнитного поля. Причины этого явления будут рассмотрены в дополнении.

Особый интерес представляет такой случай, когда постоянная R эффекта Холла равна нулю, что наступит, согласно уравнению (158), когда

$$n_+ u_+^2 = n_- u_-^2. \qquad (161)$$

В этих условиях магнитное поле отклоняет пути электронов и дырок в одну и ту же сторону. Они приходят к боковым поверхностям в равных количествах, заряды же их взаимно компенсируют друг друга и не создают поперечного к току электрического поля $\mathcal{E}_H = 0$. Зато в той части проводника, куда прибывают электроны и дырки, создается повышенная их концентрация, а у противоположного края — соответственно пониженная концентрация. Образующийся градиент концентраций вызовет диффузию электронов и дырок, выравнивающую до некоторой степени разность концентраций. Кроме того, повышенная концентрация отрицательных электронов и положительных дырок вызовет усиленную их рекомбинацию, тогда как в области пониженной концентрации вероятность рекомбинации будет ослаблена. В результате всех трех эффектов — действия магнитного поля, диффу-

зии и рекомбинации поверхностной и объемной — установится определенная разность концентраций и, следовательно, разность удельных сопротивлений между противоположными боковыми поверхностями.

Если условие (161) не удовлетворяется строго, то появится слабое электрическое поле $\mathcal{E}_Д$, которое, ускоряя одни носители тока (например электроны), замедлит другие настолько, чтобы они затем приходили к поверхности уже в равном числе. При этом изменение сопротивления будет слабее, чем в первом случае. Образующийся в магнитном поле градиент концентрации был рассчитан А. И. Ансельмом; его следует учитывать.

При рассмотрении влияния магнитного поля мы предполагали, что температура во всем полупроводнике одинакова, хотя отклонение тока под влиянием магнитного поля в свою очередь создает, кроме градиента потенциала, и градиент температур в том же направлении. Однако полупроводник можно в этих опытах поставить в такие условия теплоотдачи, чтобы свести к минимуму разность температур в нем и считать весь процесс изотермическим.

В большинстве полупроводников достаточное выравнивание температур обеспечивается уже внутренней теплопроводностью образца. Поэтому в большинстве случаев явление можно считать изотермическим.

Эффект Холла может служить удобным средством для измерения магнитных полей. Для этих целей пользуются Ge, InSb и HgSe. Последнее соединение дает большую точность и достоверность измерения. Эффект Холла преобразовывает с помощью магнитного поля электроэнергию первичного тока в энергию тока, вызываемого холловской разностью потенциалов. В таких полупроводниках, как InSb мощность холловского тока достигает 20% мощности основного.

Изменение сопротивления в магнитном поле

При наиболее простых представлениях о движении электронов в проводнике, предполагающих одинаковую скорость v и одинаковую длину пробега l у всех электронов, ни поперечное ни, тем более, продольное магнитное поле не должны были бы влиять на сопротивление. Поперечное к электрическому полю ускорение, вызванное магнитным полем, полностью компенсируется электрическим полем эффекта Холла, и, следовательно, пути электронов остаются не искаженными магнитным полем, а сопротивление неизменным. Первые измерения этого эффекта действительно дали лишь изменения

сопротивления порядка долей процента. Однако систематические исследования ряда металлов и некоторых полупроводников, произведенные П. Л. Капицей в созданных им сильных магнитных полях напряженностью до 300 000 э, обнаружили значительные эффекты, возрастающие с понижением температуры. Так, для относительного изменения сопротивления Cd в поперечном магнитном поле Капица получил результаты, иллюстрируемые рис. 104. На рис. 105 показана зависимость $\frac{\Delta\rho}{\rho} = f(H)$ для Bi и InSb, где $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ особенно велико.

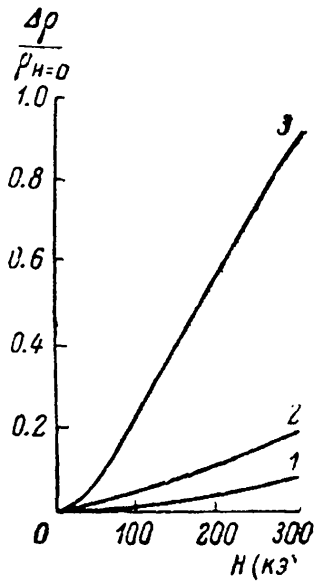


Рис. 104. Изотермы относительного изменения сопротивления кадмия в поперечном магнитном поле. (По данным П. Л. Капицы).
1 — при 300° К; *2* — при 190° К; *3* — при 78° К.

При более внимательном рассмотрении движения электронов удается понять происхождение эффекта, наблюденного П. Л. Капицей.

В случае металлов допущение об одинаковой скорости всех электронов проводимости справедливо лишь приблизительно, а их тепловое движение статистически разбросано по всем направлениям. Если в проводимости участвуют одновременно дырки и электроны, то эффект Холла не может даже приблизительно компенсировать их отклонение магнитным полем. Даже в простейших металлах правильной системы поверхность Ферми, дающая граничную энергию электронов в пространстве волновых чисел, отличается от шаровой. Энергия электронов проводимости зависит от направления, причем тем сильнее, чем слабее тепловое движение. Поэтому при низких температурах сопротивление резко меняется в зависимости от кристаллографического направления магнитного поля. Рис. 106 показывает величину $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ — относительного изменения сопротивления ρ монокристалла золота. (Отсутствие полной симметрии, соответствующей правильной кристалло-

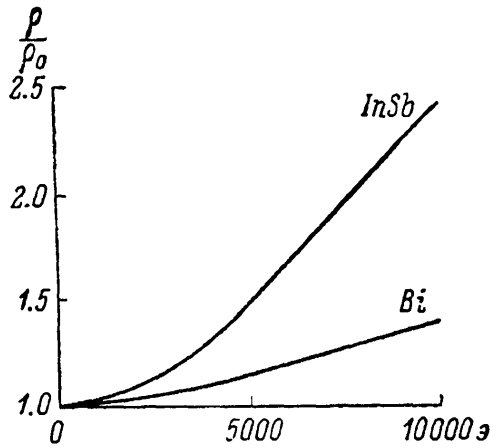


Рис. 105. Изменение сопротивления в магнитном поле для InSb и Bi.

графической системе, вызвано неточной ориентацией золотой пластинки по отношению к направлению магнитного поля).

В полупроводниках к эффекту анизотропии присоединяется влияние максвелловского разброса скоростей электронов: если поле эффекта Холла компенсирует отклонение магнитным полем для электронов некоторой средней скорости, то

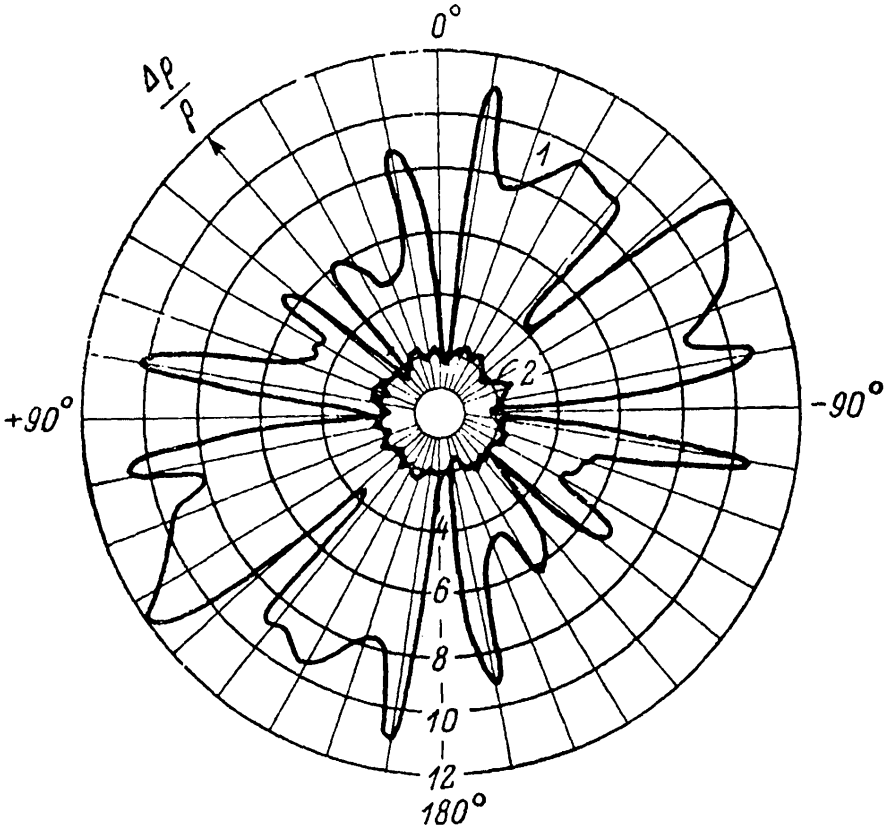


Рис. 106. Изотерма относительного изменения сопротивления монокристалла золота, вырезанного параллельно плоскости куба, в магнитном поле, имеющем направление радиуса.

Кривая 1 снята при температуре жидкого гелия — 4.2° К, *кривая 2* — при температуре жидкого водорода — 20.4° К.

электроны и меньших и бо́льших скоростей отклоняются от своего прямолинейного пути в ту или другую сторону, что ведет к уменьшению длины свободного пробега в направлении электрического поля, а следовательно, и к росту сопротивления. Эффект растет с понижением температуры. При температурах порядка 1° абс. сопротивление некоторых металлов (например W) возрастает в десятки и сотни тысяч раз.

Влияние магнитного поля на сопротивление при различных температурах иллюстрируется рис. 107, где по оси ординат нанесено относительное сопротивление $\frac{\Delta\rho}{\rho}$, а по оси

абсцисс — отношение напряжения магнитного поля H к сопротивлению ρ_T при температуре T, отнесенному к сопротивлению ρ_0 при температуре Дебая θ, т. е. $\frac{H}{\frac{\rho_T}{\rho_\theta}}$. В этих координатах для каждого вещества получается одна непрерывная кривая от самых низких до высоких температур и от слабых до сравнительно сильных магнитных полей. Кривые для металлов одного типа получают аналогичный вид. Так как и $\frac{H}{\frac{\rho_T}{\rho_\theta}}$ и $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ изменяются на несколько порядков величин, их зависимость приходится изображать в логарифмическом масштабе, нанося по оси абсцисс $\lg H - \lg \rho_T + \lg \rho_\theta$, а по оси ординат $\lg \Delta\rho - \lg \rho$.

Прямая линия в этой диаграмме обозначает степенную зависимость между $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ и $\frac{H}{\frac{\rho_T}{\rho_\theta}}$; наклон прямой дает показатель степени. Для большого числа металлов диаграмма дает квадратичную зависимость между $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ и H, но для некоторых — Al, Au — можно заметить стремление к насыщению при значениях $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ от 10 до 100.

Существующая в настоящее время теория этого эффекта дает для полупроводников с атомной решеткой при двух знаках носителей тока относительное увеличение удельного сопротивления в поперечном магнитном поле H, равное

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{9\pi e H^2}{16 c^2 \sigma}\left[(n_+ u_+^3 + n_- u_-^3) - \frac{\pi}{4}\cdot\frac{(n_+ u_+^2 - n_- u_-^2)^2}{(n_+ u_+ + n_- u_-)}\right]. \quad (162)$$

Для ионных решеток при низких температурах ($kT \ll h\nu_0$) и слабом поле H

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{n_+ n_-}{(n_+ u_+ + n_- u_-)^2}\cdot\frac{(u_+ + u_-)^2}{c^2} u_+ u_- H^2. \quad (163)$$

При $kT \gg h\nu_0$

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{27\pi}{64}\cdot\frac{e H^2}{c^2 \sigma}\left[(n_+ u_+^3 + n_- u_-^3) - \frac{75\pi}{25\sigma}\frac{(n_+ u_+^2 - n_- u_-^2)^2}{(n_+ u_+ + n_- u_-)}\right], \quad (163а)$$

а для сильных полей $H \gg \frac{c}{u}$

$$\rho_{H\to\infty} = \frac{32}{9\pi} \cdot \frac{\frac{n_+}{u_+} + \frac{n_-}{u_-}}{e(n_+ - n_-)^2} \qquad (163б)$$

как для атомных, так и для ионных решеток.

Как видим, все формулы приводят к квадратичной зависимости $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ от поля H. Между тем П. Л. Капица нашел, что в полях, измеряемых десятками и сотнями тысяч эрстед, $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ растет с полем H линейно, причем в полупроводниках изменение сопротивления весьма велико.

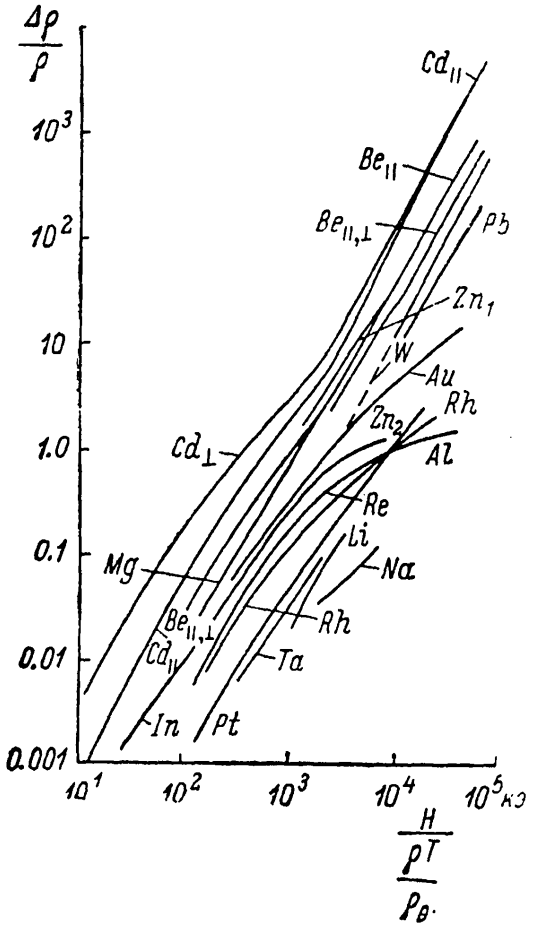


Рис. 107. Влияние магнитного поля на сопротивление металлов при различных температурах. (По Колеру и Юсти).

Расчет эффекта в сильных полях (163б) заставлял бы ожидать, что изменение сопротивления не превышает при H, стремящемся к бесконечности, при рассеянии на тепловых флуктуациях не должно превышать 12%, а при рассеянии на ионизованных примесях — 70%, тогда как в действительности этот эффект линейно возрастает много дальше этих пределов и, как правило, не обнаруживает стремления к насыщению.

Формулы (162) и (163) относятся к полупроводникам с двумя видами носителей тока, например к полупроводникам без примесей. Когда же имеются только электроны или только дырки, то благодаря электрическому полю $\mathcal{E}_H$ эффекта Холла, противодействующему отклонению путей зарядов, создаваемому полем H, изменение сопротивления имеет для атомных решеток значения в 4.55 раза меньше, а для ионных убывает еще сильнее. Так, теория дает для атомных решеток

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{9\pi}{10}\left(1 - \frac{\pi}{4}\right)\left(\frac{uH}{c}\right)^2. \qquad (164)$$

Влияние эффекта Холла на изменение сопротивления в магнитном поле зависит от формы образца. Оно имеет наибольшее значение в длинных и тонких образцах, наименьшее — в пластинках при прохождении тока в направлении толщины. Корбино предложил конструкцию, в которой влияние эффекта Холла полностью отсутствует; это — круглый диск с одним электродом в центре и другим по его окружности. Вследствие полной симметрии поперечное к току поле не может образоваться. Рис. 108 дает $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ как функцию H для образцов InSb различной формы.

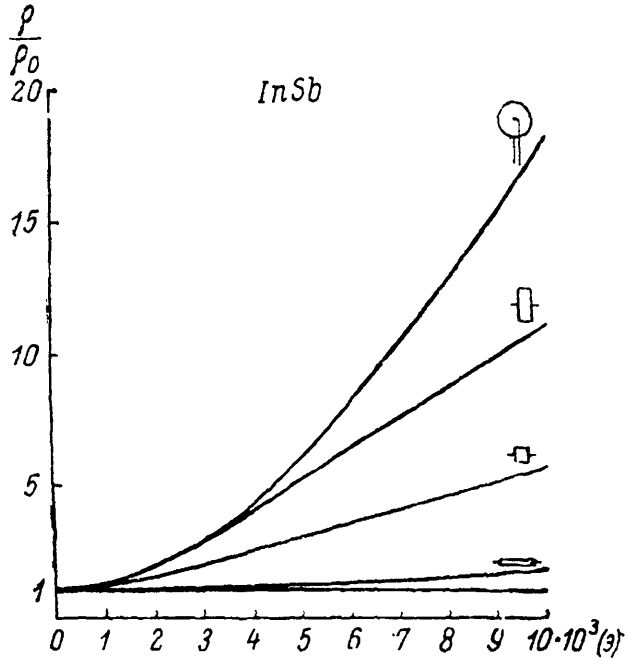


Рис. 108. Изменение сопротивления в магнитном поле для образцов InSb различной формы.

Согласно существующей упрощенной теории, рассматривающей поверхности одинаковой энергии в кубической решетке как шаровые, магнитное поле, параллельное току, не должно было бы изменить сопротивления полупроводника с решеткой правильной кубической системы. Опыт обнаруживает, однако, значительную зависимость сопротивления от магнитного поля при всех углах между направлением поля и тока. В кристаллах с резкой анизотропией и теория и опыт приводят к выводу, что удельное сопротивление их меняется при всех направлениях магнитного поля: направление, в котором получают ускорение электроны или дырки, в таких кристаллах не совпадает с направлением электрического поля. Так, например, сопротивление монокристаллов при низких температурах не только самым резким образом зависит от кристаллографического направления, но и периодически изменяется в зависимости от напряжения магнитного поля. Б. И. Давыдов показал, что своеобразные свойства висмута удовлетворительно объясняются зонной структурой его уровней. В висмуте не вполне заполнена электронами часть сильно вытянутой первой зоны, часть же электронов находится во второй зоне. Однако детальной и согласной с опытом теории свойств висмута в магнитном поле не существует.

Не менее резкая, чем в висмуте, анизотропия подвижности и влияния магнитного поля наблюдается в монокристаллах графита и в ряде других полупроводников.

Детальное изучение сопротивления в магнитном поле указало на сложную форму поверхностей одинаковой энергии внутри зон Бриллюэна и на тензорный характер эффективной массы.

Противоречия с опытом указывают, что существующая теория влияния магнитного поля на сопротивление полупроводника не дает правильного представления о тех изменениях, которые вносит в движение электронов магнитное поле, если не учитывать сложной формы уровней энергии, зависимости эффективной массы от направления и перекрытия зон.

Кроме эффекта Холла и изменения сопротивления, в электронных проводниках тока наблюдается ряд других гальваномагнитных и термомагнитных эффектов. Так, электрический ток I_x, нормальный к магнитному полю H_z, создает градиент температур как вдоль направления тока $\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)$ — эффект Нернста, так и нормально к току $\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)$ — эффект Эттингсгаузена. В свою очередь поток тепла в направлении оси x, Q_x создает в магнитном поле градиенты температур $\frac{\partial T}{\partial y}$ и $\frac{\partial T}{\partial x}$ — эффекты Риги—Ледюка и градиенты потенциала или электрические поля $\mathcal{E}_x$ и $\mathcal{E}_y$ — эффекты Нернста—Эттингсгаузена. Магнитное поле изменяет также теплопроводность $\varkappa$ электронного проводника и в том случае, когда поток тепла параллелен направлению поля (продольный эффект Маджи—Риги—Ледюка).

Все эти эффекты изучены для различных чистых металлов и сплавов, что же касается полупроводников, то лишь в последнее время начаты систематические исследования эффекта Нернста—Эттингсгаузена (И. В. Мочан, Ю. Н. Образцов, И. М. Цидильковский, показали, что этот эффект является особенно чувствительным реактивом на появление смешанной проводимости зарядами двух знаков).

Между различными гальваномагнитными и термомагнитными эффектами существует тесная связь. Так, например, знак чисто термомагнитных эффектов Риги—Ледюка всегда совпадает со знаком гальваномагнитного эффекта Холла. Знак носителей тока можно поэтому определить и по градиенту температур, образуемому потоком тепла в магнитном поле. Между коэффициентом R эффекта Холла и коэффи-

циентом S эффекта Риги—Ледюка, вытекающим из формулы $\frac{\partial T}{\partial y} = SH \frac{\partial T}{\partial x}$, существует и количественная связь

$$S = \sigma R,$$

где σ — электропроводность.

Разумеется, термомагнитные эффекты в полупроводниках связаны только с той частью теплопроводности, которая обязана диффузии электронов.

Эффекты Нернста—Эттингсгаузена дают возможность непосредственно измерить подвижность электронов.

Рассмотрим, например, появление электрического поля $\mathcal{E}_y$ в магнитном поле H_z, вызванное тепловым потоком и градиентом температуры $\frac{\partial T}{\partial x}$ в направлении x, нормальном как к H_z, так и к $\mathcal{E}_y$. В этом случае

$$\mathcal{E}_y = -NH_z \frac{\partial T}{\partial x}.$$

В общем случае участия дырок и электронов для полупроводников с атомной решеткой при постоянстве температуры вдоль направления магнитного поля и в слабых магнитных полях постоянная N может быть представлена выражением

$$N = \frac{3\pi}{16} \cdot \frac{k}{\sigma} \left[-(n_+ u_+^2 + n_- u_-^2) + 8 n_+ n_- u_+ u_- \times \right.$$

$$\left. \times \frac{eu_+ + eu_-}{\sigma} \left(1 + \frac{\Delta E}{4kT}\right) \right].$$

Для полупроводников с одним видом носителей

$$N = -\frac{3\pi k}{16} \cdot \frac{u}{e} \qquad (165)$$

независимо от знака носителей.

Эффект Нернста—Эттингсгаузена дает в этом случае возможность определять подвижность u носителей тока.

Гальваномагнитные эффекты особенно велики в полупроводниках; они тем сильнее, чем меньше концентрация электронов и чем резче выражена анизотропия кристаллической решетки. Все эффекты растут с понижением температуры. Так, например, сопротивление анизотропного висмута возрастает вблизи абсолютного нуля на несколько порядков величины, резко изменяясь с кристаллографическим направлением

и с силой магнитного поля. Сопротивление вольфрама при 1° К. возрастает в магнитном поле в 10^4—10^5 раз.

Эффект Холла также достигает в полупроводниках высоких значений при низких температурах в связи с ростом подвижности и убыванием концентрации носителей тока. В отличие от влияния магнитного поля на сопротивление эффект Холла в слабых полях мало зависит от анизотропии кристаллической решетки.

Диамагнетизм

Вопрос о магнитных свойствах свободных электронов мы уже рассмотрели в общей части. Здесь мы изложим основные факты, связанные со свойствами кристаллической решетки.

Физический смысл диамагнетизма и парамагнетизма был указан Ланжевеном. Диамагнетизм — есть результат индукционных токов, возникающих в среде электронов каждого атома. Величина его определяется ларморовской прецессией. В магнитном поле H электронная система прецессирует вокруг магнитного поля с частотой

$$\omega_L = 2\pi\nu = \frac{eH}{mc}. \qquad (166)$$

Знак минус выражает правило Ленца, по которому возникающее магнитное поле направлено всегда так, чтобы ослабить вызывающее его изменение внешнего поля. Электронная оболочка частично защищает ядро от магнитного поля. Защита электронными индукционными токами становится полной при сверхпроводимости. Магнитное поле не проникает внутрь сверхпроводника.

Диамагнитная восприимчивость χ может быть выражена как

$$\chi = -\frac{Ze^2N}{6mc^2}\bar{r}^2; \qquad (167)$$

здесь z — число электронов в атоме или его порядковый номер в периодической системе, N — число атомов в единице объема, а $\bar{r}^2$ — средний квадрат радиусов орбит отдельных электронов или, другими словами, средний квадрат расстояния электронов от оси магнитного поля.

Эта формула, выведенная Ланжевеном классически, совпадает с результатом квантовой теории.

Ниже приведены экспериментальные значения χ для ряда нейтральных атомов и для ионов в кристаллической решетке.

He — $1.9 \cdot 10^{-6}$	Li^+ — $0.7 \cdot 10^{-6}$	Mg^{++} — $4.3 \cdot 10^{-6}$	F^- — $9.4 \cdot 10^{-6}$
Ne — 7.2 ·	Na^+ — 6.1 ·	Ca^{++} —10.7 ·	Ce^- —24.0 ·
Ar —19.4 ·	K^+ —14.6 ·	Sr^{++} —18 ·	Br^- —34.5 ·
Kr —28 ·	Rb^+ —22 ·	Ba^{++} —29 ·	J^- —50.6 ·
Xc —43 ·	Cs^+ —35.1 ·		

Для вычисления χ необходимо знать $\bar{r}^2$ и, следовательно, распределение электронной плотности в данном атоме. Используя для этого формулу Хартри—Фока, можно получить удовлетворительное согласие с опытом. Так, рассчет дает для Ar вместо $19.4 \cdot 10^{-6}$ значение $20.6 \cdot 10^{-6}$, для Li^+ —0.7, Na^+ —4.9, K^+ 15.3, Ce^- —30.4.

Всякое изменение в распределении электронного заряда в теле изменяет соответственно и χ. Одиночная или двойная связь проявляет себя различным образом, так что изучение диамагнитной восприимчивости кристаллов открывает путь к оценке характера химической связи в решетке. Паскаль сформулировал ряд правил, определяющих влияние различных факторов кристаллической структуры на значение величины χ.

Анизотропия кристаллической решетки ведет к резкой анизотропии диамагнитной восприимчивости χ, придавая ей исключительно большое значение в определенных кристаллографических плоскостях. Резкая анизотропия χ наблюдается в мышьяке, висмуте и особенно в графите со слоистой решеткой. П. С. Эренфест объяснил большую величину χ в последнем случае объединением электронных орбит, охватывающих несколько атомов. Такая же анизотропия χ свойственна молекулам ароматических соединений.

Парамагнетизм

Парамагнетизм создается по Ланжевену присутствием магнитного момента μ. Последний может принадлежать спинам электронов или их орбитам. Однако, как общее правило, можно утверждать, что магнитный момент встречается в атомах и молекулах с нечетным числом электронов или незаполненными группами внутренних электронов, что указывает на преобладающую роль спина. Только немногие соединения, в том числе молекулы кислорода, обладают магнитным мо-

ментом при четном числе электронов. Заключение о соотношении между магнитными моментами $M_{орб}$ и $M_{сп}$

$$\frac{M_{орб}}{M_{сп}} = \varepsilon,$$

где ε — малая величина, подтверждается прямыми измерениями. Согласно теории Ланжевена, результат которой совпадает с квантовой теорией, парамагнитная восприимчивость для слабых магнитных полей, удовлетворяющих условию $\mu H \ll kT$

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3k} \cdot \frac{1}{T}. \qquad (168)$$

В отличие от диамагнитной восприимчивости, независящей от температуры, парамагнитная, как правило, обратно пропорциональна абсолютной температуре. Это закон, установленный опытами Пьера Кюри и носящий его имя.

Магнитный момент боровского магнетона

$$\mu = \frac{e\hbar}{2mc} = 0.927 \cdot 10^{-20} \text{ эрг/э}. \qquad (169)$$

В этих единицах удобнее всего выражать магнитные моменты различных ионов. Так, например, для ионов группы железа эффективные магнитные моменты $\mu_{эфф}$ в боровских магнетонах имеют следующие величины:

	$\mu_{эфф}$
Ti^{+++}, V^{++++}	1.8
V^{+++}	2.8
Cr^{+++}, V^{++}	3.3
Mn^{+++}, Cr^{++}	4.9
Fe^{+++}, Mn^{++}	5.9
Fe^{++}	5.4
Co^{++}	4.8
Ni^{++}	3.2
Cu^{++}	1.9

Рассматривая энергетические уровни кристалла, мы считали, что энергия электрона не зависит от направления его спина и, пренебрегая их взаимодействием, на каждом уровне размещали по два электрона с противоположными спинами.

В магнитном поле каждый уровень расщепляется на два с различными значениями энергии электронов. Разность энергии ΔE двух электронов с одинаковыми значениями волнового вектора k_x, k_y, k_z, но противоположным направлением спина —

$$\Delta E = 2|\mu_0|H = g\mu H; \qquad (170)$$

здесь g — коэффициент спектроскопического расщепления, равный 2 для электронного спина (точнее 2.003).

Если одновременно существует орбитальный магнитный момент, то g определяется уравнением Ланде

$$g = 1 + \frac{I(I+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2I(I+1)}, \qquad (171)$$

где I, S, L — квантовые числа полного, спинового и орбитального магнитного момента.

Переход с уровня со спином S на расщепленный магнитным полем уровень со спином $S \pm 1$ относится к числу разрешенных оптических переходов. Поэтому, если электрическое поле в полупроводнике изменяется с частотой

$$h\nu = g\mu H, \qquad (170а)$$

происходит поглощение энергии, резко увеличивающее энергетические потери в высокочастотном контуре, создающем частопеременное поле. Это явление, называемое парамагнитным резонансом, открыто в 1945 г. Е. В. Завойским.

Экспериментальное устройство для наблюдения парамагнитного резонанса состоит из мощного электромагнита, между полюсами которого помещен образец. Последний окружен волноводом высокочастотного контура, создающего магнитное поле перпендикулярно к полю электромагнита.

В поле $H = 10^4$ э. резонансная частота составит

$$\nu_p = \frac{2 \cdot 0.927 \cdot 10^{-20} \cdot 10^4}{6.61 \cdot 10^{-27}} = 2.8 \cdot 10^{10} \text{ гц}.$$

Таким образом, парамагнитный резонанс может наблюдаться при частотах сантиметрового диапазона. Рис. 109, *а* показывает ход магнитных потерь в органических молекулах в зависимости от напряженности магнитного поля H электромагнита при постоянной частоте переменного поля $\nu = 2 \cdot 4 \cdot 10^{10}$ гц. В этих условиях получен был острый максимум шириною на половине высоты в 42 э., т. е. 0.5% от напряжения магнитного поля в максимуме $H = 8600$ э.

Кроме спинового резонанса, наблюдается также резонанс, соответствующий магнитному моменту ядра, который на 3 порядка меньше спинового. Влияние ядерного момента на парамагнитную восприимчивость согласно формуле (168) в 10^6 раз меньше влияния спинового момента. Тем не менее Б. Г. Лазареву и Л. В. Шубникову удалось наблюдать ядерный пара-

магнетизм твердого водорода на ряду с диамагнетизмом электронной оболочки.

Ядерные магнитные моменты ряда ядер приведены в табл. 10.

Наряду со спиновым парамагнитным резонансом наблюдается также ядерный резонанс, который для одного ядерного магнетона

$$\mu_{\text{я}} = \frac{e\hbar}{2Mc} = 5.05 \cdot 10^{-24} \quad (172)$$

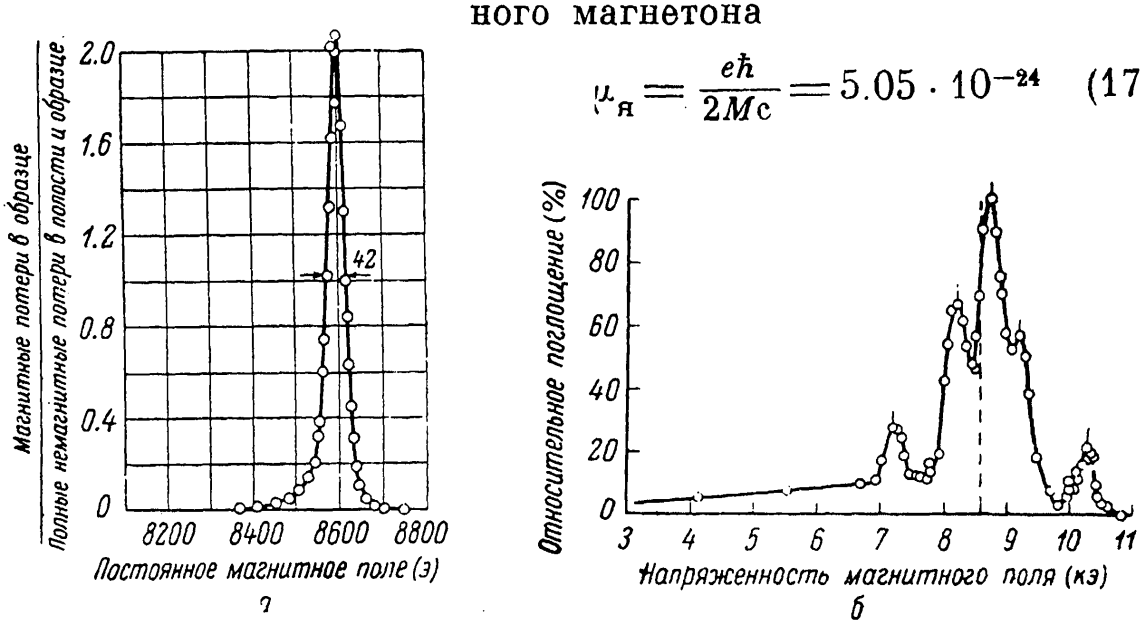


Рис. 109. *а* — зависимость магнитных потерь от напряженности магнитного поля; *б* — поглощение в хром-аммониевых квасцах $NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ в области длин волн порядка 1 см.

Таблица 10

Ядро	Спин (в единицах)	Магнитный момент (в ядерных магнетонах)
Нейтрон	$\frac{1}{2}$	—1.913
Протон	$\frac{1}{2}$	+2.793
Дейтон	1	0.857
Li^7	$\frac{3}{2}$	3.256
Na^{23}	$\frac{3}{2}$	2.217
Mn^{55}	$\frac{5}{2}$	3.468
Co^{59}	$\frac{7}{2}$	4.648

требует частоты $\nu_я$

$$h\nu_я = \mu_я H. \qquad (172а)$$

Частоты ядерного резонанса в тысячи раз меньше частот спинового и лежат в коротковолновой области радиочастот порядка 10^7 гц.

Ширина линий спинового резонанса определяется магнитными полями соседних электронов, накладывающихся на постоянное поле электромагнита. При расстоянии a между соседними атомами их магнитные поля составляют величину порядка $\frac{\mu}{a^3}$. При $\mu = 10^{-20}$ и $a = 3 \cdot 10^{-8}$ см поля соседних атомов создадут добавочное поле порядка 400 э., что и определит среднюю ширину резонансной полосы.

Для ядерного резонанса влияние соседних атомов в 1000 раз слабее — порядка 1 э.

В жидкостях, где ориентационные колебания соседних молекул происходят с частотой $10^{12} - 10^{13}$ гц, воздействия магнитных полей соседних молекул в среднем уравновешиваются. А вызванная ими модуляция магнитного поля происходит с такой высокой частотой, на которую резонанс не реагирует. Поэтому резонансные кривые получаются более острыми.

Местные искажения в кристаллической решетке, примеси и свободные заряды создают добавочные резонансные максимумы или вызывают расширение основного максимума. Поэтому парамагнитный резонанс сделался одним из основных методов изучения всевозможных дефектов в кристаллической решетке полупроводника. В особенности удобен для этих целей ядерный резонанс, спектры которого лежат в хорошо доступной области.

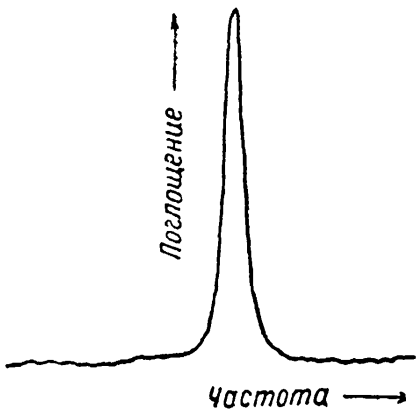


Рис. 110. Резонансный спектр для ядерного магнитного момента.

Кристаллическая решетка, окружающая данный атом, создает в нем магнитное поле и в отсутствие электромагнита. В этом внутреннем магнитном поле также наступает парамагнитный резонанс, который необходимо учитывать при интерпретации резонансного спектра.

На рис. 109, *б* приведен спектр спинового парамагнитного резонанса аммиачно-хромовых квасцов на частоте $2.4 \cdot 10^{10}$ гц.

Наряду с резонансной частотой на рис. 109, *б* видна тонкая структура, вызванная спинами соседних атомов.

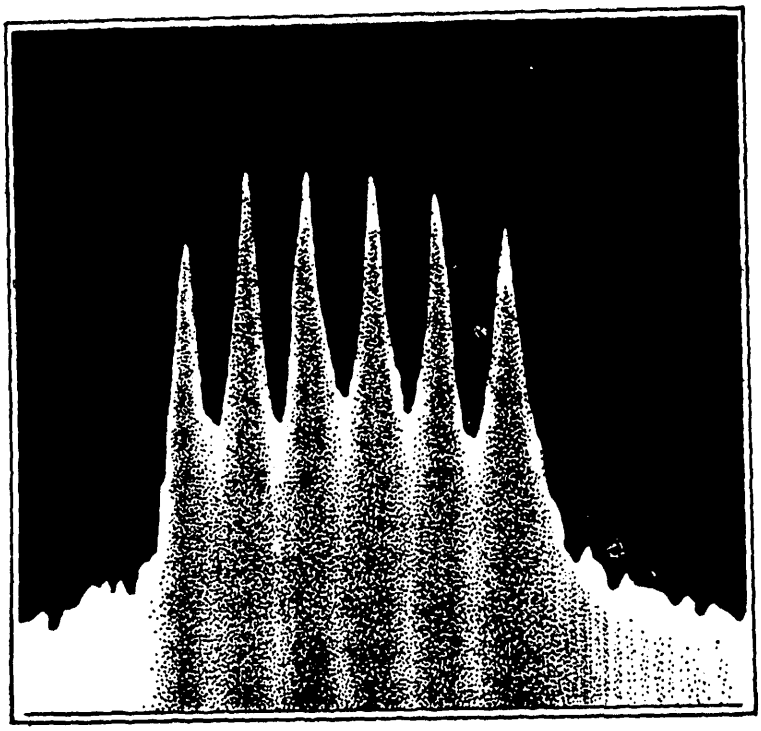


Рис. 111. Сверхтонная структура резонансного максимума ионов Mn^{2+} в воде. Ядерный спин $I = \frac{5}{2}$, электронный спин $S = \frac{5}{2}$.

Резонансный спектр для ядерного магнитного момента показан на рис. 110. Здесь в отличие от спинового резонанса по оси абсцисс наносится частота ν, тогда как магнитное поле H сохраняется неизменным. Для азотистого железа в поле $H = 7050$ э. резонансный максимум получился при частоте в 30 мгц.

Часто удается наблюдать взаимодействие спинового парамагнитного резонанса с ядерными моментами. Такое взаимодействие проявляется как сверхтонкая структура резонансного спектра. Рис. 111 показывает сверхтонкую структуру резонансного максимума иона Mn^{++} в воде.

Циклотронный, или диамагнитный резонанс

Парамагнитный резонанс определяется прецессией, описываемой магнитным моментом электрона во внешнем магнитном поле H. Частота ν действующего на электрон магнитного поля, при которой наступает резонанс,

$$\nu = 2\pi \frac{e}{m^* c} H$$

(здесь предполагается, что отношение магнитного момента к спину электрона соответствует $g = 2$).

В том же магнитном поле H вращающийся вокруг его силовых линий заряд e также испытывает резонанс, когда действующее на него переменное электрическое поле достигает той же частоты

$$\nu = 2\pi \frac{e}{m^* c} H.$$

В контуре, создающем высокочастотное электрическое поле, при приближении к частоте ν усилится поглощение энергии, как и при парамагнитном резонансе.

В парамагнитном резонансе высокочастотное магнитное поле должно быть направлено нормально к внешнему полю H. В циклотронном же резонансе электрическое поле высокой частоты располагается перпендикулярно к полю H.

В отличие от парамагнитного резонанса, в циклотронном участвуют только свободные электроны или дырки и притом только такие, которые могут обойти хотя бы одну полную окружность или значительную ее часть без столкновения.

При скорости электрона v см/сек. и частоте оборотов ν сек.$^{-1}$ окружность одного оборота равна $\frac{v}{\nu}$. Поэтому для осуществления циклотронного резонанса необходимо условие $l > \frac{v}{\nu}$.

Принимая $m^* = m_0$, $H = 10^4$ э., мы получим для частоты ν величину порядка $\nu \approx 3 \cdot 10^{10}$ сек.$^{-1}$. Если $v \approx 10^7$ см/сек., то длина свободного пробега l должна удовлетворять требованию $l > 3 \cdot 10^{-4}$ см.

Если перейти от длины пробега l к подвижности u электрона, то условие возможности наблюдать резонанс: $u > 10^4$ см^2/в · сек., а при низких температурах, когда $v \approx 10^6$ см/сек., — $u > 10^5$ см^2/в · сек. При других значениях эффективной массы эти условия выразятся:

$$l > 3 \cdot 10^{-4} \frac{m_0}{m^*} \text{ см};$$

$$u > 10^4 \frac{m_0}{m^*} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}.$$

Для всех полупроводников с большой подвижностью $\frac{m_0}{m^*} > 1$. Поэтому эти требования не удовлетворяются ни для одного из известных полупроводников при комнатных температурах. Но при достаточно низких температурах l возрастает, а v уменьшается настолько, что появляется возможность наблюдать резонанс.

Возникает, однако, новое затруднение: при таких температурах концентрация электронов слишком мала, чтобы они могли вызвать заметное поглощение энергии. Из этого затруднения выходят, создавая добавочные свободные заряды освещением. В тех полупроводниках, где энергия возбуждения примесных электронов мала, как, например, в германии, высокочастотных колебаний уже достаточно для частичной ионизации примесей и повышения концентрации свободных зарядов. При частоте $\nu = 3 \cdot 10^{10}$, $h\nu = 1.2 \cdot 10^{-4}$ эл.-в становится сравнимым с работой ионизации.

В области гелиевых температур от 4° К и ниже действительно удалось наблюдать циклотронный резонанс свободных электронов и дырок в германии, кремнии и сурьмянистом индии.

Применяя вместо прямолинейно поляризованных высокочастотных колебаний колебания с круговой поляризацией, можно отдельно изучать дырки и электроны, направление вращения которых в магнитном поле противоположно.

Циклотронный резонанс открывает возможность наиболее непосредственно изучать величину и характер эффективной массы зарядов. Ширина циклотронной резонансной кривой определяется числом свободных оборотов, совершаемых зарядом и дает поэтому длину его пробега. Если обозначить через τ длительность свободного пробега заряда, то ширина на половине высоты максимума резонансной кривой

$$\Delta\nu = \frac{1}{\tau}.$$

При комнатных температурах порядок величины τ равен $\tau = \frac{l}{v} \approx \frac{10^{-6}}{10^7} = 10^{-13}$ сек., откуда $\Delta\nu \approx 10^{13}$, т. е. больше, чем $\nu = 3 \cdot 10^{10}$. Но при гелиевых температурах $\tau \approx \frac{10^{-4}}{10^6} \approx$ $\approx 10^{-10}$ сек. и $\frac{\Delta\nu}{\nu} \approx \frac{1}{3}$.

Результаты измерений эффективной массы с помощью циклотронного резонанса хорошо согласуются с данными,

полученными как на основе парамагнитного резонанса, так и по измерениям сопротивления в магнитном поле.

Исследование циклотронного резонанса вскрыло сложную картину энергетических уровней в зонах Бриллюэна. В связи с этим усложнилось понятие об эффективной массе, определяемой второй производной энергии E по волновому вектору k.

Для такого сравнительно простого кристалла, как германий, с кубической решеткой типа алмаза свободная зона распадается на 8 эллипсоидов с осями, направленными по объемным диагоналям куба, причем в каждом эллипсоиде эффективная масса представляет собой тензор, т. е. связь E с k выражается как

$$E(k) = \frac{h^2}{2}\left(\frac{k_1^2}{m_{\parallel}^*} + \frac{k_2^2}{m_{\perp}^*} + \frac{k_3^2}{m_{\perp}^*}\right);$$

здесь k_1 — проекция вектора k на направление диагонали куба [111], а k_2 и k_3 — проекции на плоскость, перпендикулярную к [111]. Продольная масса оказалась для электронов $m_{\parallel}^* = 1.57m_0$, тогда как поперечная $m_{\perp}^* = 0.08m_0$.

Эффективная масса, определенная по резонансной частоте, зависит от направления магнитного поля и равна

$$\frac{1}{m^{*2}} = \frac{\cos^2\varphi}{m_{\parallel}^{*2}} + \frac{\sin^2\varphi}{m_{\parallel}^* m_{\perp}^*},$$

где φ — угол между осью [111] и магнитным полем.

Зависимости для дырок у верхнего края заполненной зоны и форма уровней энергии сложнее. Для них связь между энергией и компонентами волнового вектора имеет вид:

$$E(k) = Ak^2 \pm \left[B^2k^4 + C^2(k_x^2k_y^2 + k_y^2k_z^2 + k_z^2k_x^2)\right]^{\frac{1}{2}}.$$

Два значения эффективной массы для дырок $m^* = 0.04m_0$ и $m^* = 0.3m_0$ имеют почти изотропный характер.

Для свободной зоны кремния эффективные массы электронов составляют: продольная — $m_{\parallel}^* = 0.98m_0$, поперечная — $m_{\perp}^* = 0.19m_0$. Осью является, однако, не [111], а [100].

Для дырок заполненной зоны $m^* \approx 0.16m_0$ и $m^* = 0.5\ m_0$.

Для электронов в InSb m^* не зависит от направления и имеет значение $0.013m_0$, для дырок получено два значения $\frac{m^*}{m_0}$: 0.18 и 1.2.

Ферромагнетизм

Ферромагнитными называются материалы, в которых большие группы атомных магнитных моментов объединены обменными силами и образуют области (домены) одинакового направления намагничения. Вне магнитного поля домены с любым направлением магнитного момента встречаются одинаково часто.

Магнитное поле поворачивает направление намагничивания сразу в больших группах атомов. Поэтому магнитная проницаемость ферромагнетиков в миллионы раз превышает ее значения у парамагнитных материалов. После устранения магнитного поля остается преобладание доменов с прежним направлением, что приводит к явлению остаточного намагничивания или коэрцитивной силы.

Существование доменов, их форма и размеры могут быть непосредственно обнаружены, если на поверхность ферромагнетика нанести каплю суспензии ферромагнитных частичек. Они собираются и отлагаются по границам доменов, где магнитное поле и его градиент имеют наибольшее значение, обрисовывая границы доменов. Размеры их — порядка десятков микрон — могут быть теоретически предвычислены из условия минимума суммы магнитной и поверхностной энергии. Границы доменов смещаются и растут под влиянием магнитного поля, вызывая намагничивание всего образца.

С поворотом всех доменов тела в сторону магнитного поля наступает насыщение. Чем ниже температура и чем слабее тепловое движение, нарушающее ориентацию доменов, тем меньшее магнитное поле необходимо для магнитного насыщения.

Существует определенная корреляция между коэрцитивной силой H_c данного материала и его магнитной проницаемостью в слабых магнитных полях. Чем больше коэрцитивная сила H_c, тем меньше магнитная проницаемость μ.

Для каждого ферромагнитного материала имеется определенная температура Кюри, выше которой материал становится парамагнитным. Парамагнитная восприимчивость χ выше температуры Кюри убывает с температурой, как у всех пара-

магнитных материалов. Но в то время как χ для парамагнетиков, за исключением самых низких температур, согласно закону Кюри, убывает обратно пропорционально абсолютной температуре

$$\chi_{\text{пар}} \approx \frac{1}{T}, \tag{173}$$

в ферромагнетиках парамагнетизм выше точки Кюри

$$\chi_{\text{фер}} \approx \frac{1}{T - T_{\text{к}}}, \tag{174}$$

где $T_{\text{к}}$ — величина, близкая к температуре Кюри.

Если обменный интеграл, определяющий ферромагнитные свойства вещества, получает отрицательный знак, то меньшей энергией обладает антипараллельное расположение магнитных моментов. Тогда домены состоят не из групп одинаково направленных спинов, а из попарно противоположно ориентированных, создающих в совокупности нулевой магнитный момент. Такие вещества получили наименование «антиферромагнитных». Для них также существует критическая температура Кюри, выше которой правильность в расположении спинов исчезает и материал становится парамагнитным. Магнитная восприимчивость антиферромагнетиков подчиняется закону

$$\chi_{\text{антифер}} = \frac{1}{T - \theta}, \tag{175}$$

но в отличие от ферромагнетиков $\theta \neq T_{\text{к}}$.

Температурная зависимость парамагнитной восприимчивости во всех трех случаях — для парамагнитных, ферромагнитных и антиферромагнитных материалов — показана на рис. 112.

Ход магнитной восприимчивости антиферромагнетика с температурой характеризуется резким максимумом при температуре Кюри $T_{\text{к}}$. На рис. 113 показана зависимость $\chi(T)$ селенида марганца. Рис. 114 иллюстрирует ориентацию спинов иона Mn^{++} в кристаллической ячейке соединения MnO.

Магнитные моменты атомов ферромагнитных материалов могут иметь двоякое происхождение — спины электронов и орбитальное движение. Сопоставляя магнитный момент с механическим моментом вращения, удается определить долю

участия тех и других в величине магнитной проницаемости. Для круговой орбиты электрона отношение магнитного момента M к моменту количества движения I

$$\frac{M_{орб}}{I_{орб}} = \frac{e}{2mc}. \qquad (176)$$

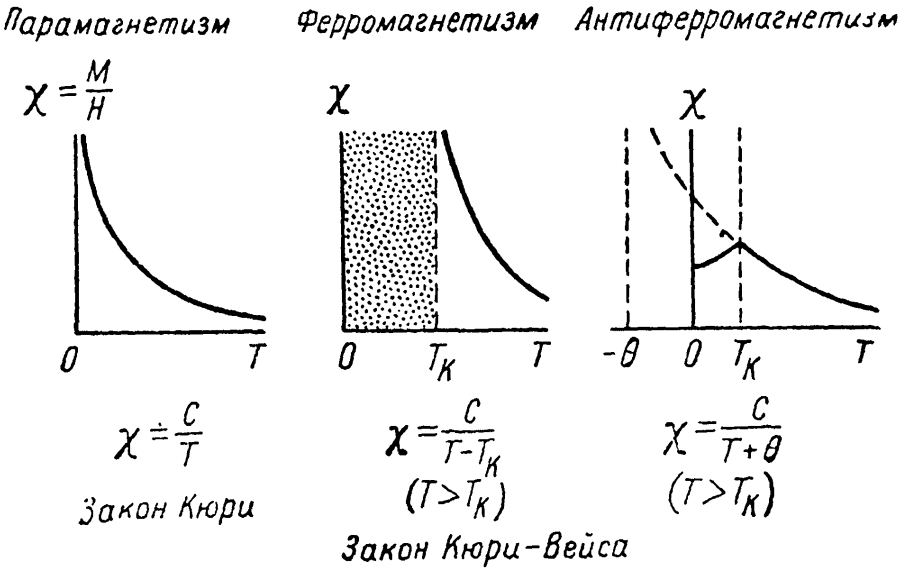


Рис. 112. Кривые температурной зависимости магнитной восприимчивости для парамагнитных, ферромагнитных и антиферромагнитных тел.

Для спина же

$$\frac{M_{сп}}{I_{сп}} = 2\,\frac{e}{2mc} = \frac{e}{mc}. \qquad (177)$$

Обе формулы можно выразить как $\frac{M}{I} = g\,\frac{e}{2mc}$, причем для спина $g = 2$, для орбит $g = 1$.

Измерив на опыте отношение $\frac{M}{I}$, мы можем решить, с каким из двух механизмов намагничивания данного вещества мы имеем дело или в какой степени участвует каждый из них.

Существует два основных метода для производства таких измерений. Метод Эйнштейна — де Хааса, при котором наблюдается момент количества движения стержня при изменении знака его намагничивания, и метод Барнетта, когда наблюдается намагничивание ферромагнитного стержня при его

вращении. Оба метода дают хорошо совпадающие результаты. Значение множителя гироскопической постоянной g лежит в пределах от $g=1.85$ до $g=2$, что указывает на преобладание спинового магнетизма над орбитальным. Долю орбитального момента в намагничивании обозначим через ε: $\frac{M_{орб}}{M_{сп}} \cong \varepsilon$.

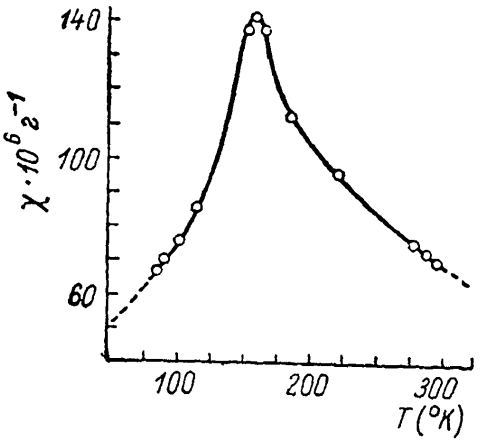


Рис. 113. Температурная зависимость магнитной восприимчивости селенида марганца.

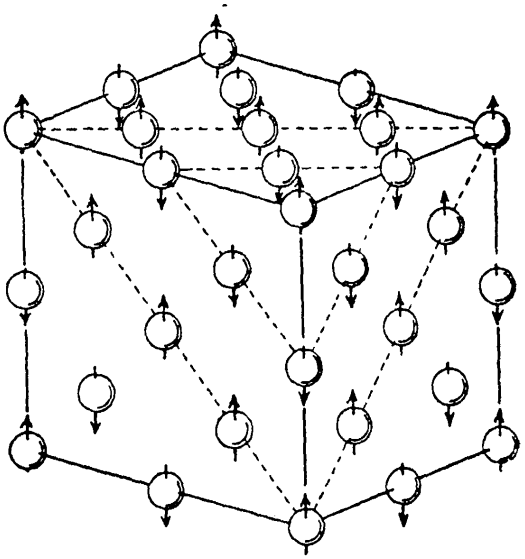


Рис. 114. Расположение спинов в ионах Mn^{++} окиси марганца MnO, определенное методом диффракции нейтронов.

Можно было бы ожидать для полупроводников и металлов также других значений g и даже другого знака. Мы учитывали наряду с электронами, имеющими отрицательный заряд $-e$, также дырки с зарядом $+e$. Можно было думать, что гиромагнитный эффект будет в дырочных полупроводниках и металлах иметь другой знак, чем в электронных.

С другой стороны, мы ввели понятие эффективной массы m^*, которая в одних случаях в несколько раз меньше m_0, а в других — больше. Соответственно с этим можно было думать, что и g окажется в первом случае больше, во втором — меньше.

Опыт решительно отвергает оба предположения. Ни знак носителей тока, ни их эффективная масса не влияет на величину $\frac{e}{2mc}$, если ее определять по одному из указанных методов из гироскопического эффекта. Этот результат опыта убедительно доказывает, что введенные нами понятия дырки и эффективной массы характеризуют не механические свойства реальных электронов в полупроводнике, а их взаимо-

действие с периодическим полем решетки. Эти понятия могут применяться только для определения средней скорости и среднего ускорения электронов в полупроводнике под воздействием электромагнитных сил.

Другой путь измерения гироскопического отношения g — это ферромагнитный резонанс, совершенно подобный парамагнитному резонансу. Как и там

$$\omega = g\frac{e}{2mc}H.$$

Таблица 11

Материал	g		ε	
	гироскопические опыты	ферромагнитный резонанс	гироскопические опыты	ферромагнитный резонанс
Fe	1 93	2.12	0.04	0.06
Co	1.87	2.22	0.07	0.11
Ni	1.92	2.2	0.04	0.1
Fe_3O_4	1.93	2.2	0.04	0.1
Cu_2AlMn	2.00	2.01	0.00	0.005
Пермалой	1.91	2.07	0.05	0.04

К. Киттель показал, впрочем, что при учете размагничивания дисков, применяемых в опытах с ферромагнитными материалами,

$$\omega = g\frac{e}{2mc}H\sqrt{1+4\pi\frac{M}{H}},$$

где M — магнитный момент ферромагнетика в поле H.

Значения гироскопического отношения g и доли ε орбитального магнетизма для различных ферромагнетиков, полученные как в жироскопических опытах, так и при резонансе, приведены в табл. 11.

При измерении резонанса, видимо, не удалось полностью учесть систематических ошибок опыта.

Ферриты

Среди полупроводников имеется обширный класс веществ, обладающих как ферромагнитными, так и антиферромагнит-

ными свойствами. В отличие от ферромагнетиков они обладают большим удельным сопротивлением, превышающим сопротивление железа в 10^6—10^7 раз. Они отличаются также механизмом электропроводности и рядом специфических свойств — эти вещества получили название «ферритов».

Ферриты обладают кристаллической решеткой минерала шпинеля ($MgAl_2O_4$). Основная ячейка кубической симметрии состоит из 32 двухвалентных ионов кислорода в плотной упаковке со стороной куба размером в 8.4 Å. Промежутки между ионами кислорода оставляют место для 16 металлических ионов с четырьмя соседями (в тетраэдрическом расположении) и 32 промежутка для металлических ионов с шестью соседями (в октаэдрическом расположении). Для компенсации 64 отрицательных зарядов ионов кислорода в промежутках между ними располагаются 16 трехвалентных и 8 двухвалентных ионов металла.

Различают прямые и обратные шпинели. Ферриты относятся ко второму типу: здесь 8 двухвалентных и 8 трехвалентных ионов располагаются в октаэдрических промежутках, а 8 остальных трехвалентных ионов — в тетраэдрических.

Химическая формула ферритов может быть представлена в виде $M^{++}M_2^{+++}O_4^{--}$, где M^{++} — двухвалентный, а M^{+++} — трехвалентный ион металла. Частный случай феррита Fe_3O_4, который можно представить как $FeO\ Fe_2O_3$ или $Fe^{++}F_2^{+++}O_4^{--}$. Fe^{++} может быть заменен в феррите на Mg^{++}, Zn^{++}, Cd^{++}, Mn^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Cu^{++} или на смесь этих ионов. Особо широкое применение нашли ферриты со смесью Zn^{++} и Mn^{++} и со смесью Zn^{++}, Ni^{++}. Большое число разнообразных ферритов изучил Г. А. Смоленский.

Простейший из ферритов Fe_3O_4 обладает намагничиванием насыщения в 485 э., что соответствует 4.2 магнетона на молекулу. Между тем ион F^{++} и два иона Fe^{+++} при параллельной ориентации должны были бы обладать 14 магнетонами. Это расхождение объясняется тем, что два трехвалентных иона Fe^{+++} находятся в антипараллельном положении; их моменты компенсируют друг друга; магнитный момент молекулы определяется поэтому одним ионом Fe^{++} с 4 магнетонами.

В табл. 12 приведены величины намагничивания насыщения M_s эффективного числа магнетонов и температуры Кюри как для некоторых ферромагнетиков, так и для ряда ферритов.

Таблица 12

Вещество	Максимальное намагничивание	Число магнетонов	Температура Кюри (°К)
Fe	1750	2.221	1043
Co	1450	1.716	1400
Ni	510	0.606	631
Gd	1980	7.1	289
Cu_2MnAl	580	4.0	603
MnBi	675	3.52	630
MnSb	710	3.53	587
MnAs	870	3.40	318
Fe_3O_4	485	4.2	848
$MnOFe_2O_3$	358	5.0	783
$NiOFe_2O_3$	240	2.3	863
$CuOFe_2O_3$	290	1.3	728
$MgOFe_2O_3$	143	1.1	583

Теплопроводность полупроводников

Для ряда важнейших применений полупроводников тепловые характеристики являются столь же существенными, как и электрические. Так, эффективность термоэлемента зависит как от термоэлектродвижущей силы и электропроводности полупроводника, так и от его теплопроводности. Таковы же условия и в термисторах, в реле времени и других подобных устройствах. Значительна роль теплопроводности и в выпрямителях переменного тока.

К сожалению, теплопроводность полупроводников изучена чрезвычайно слабо как с теоретической, так и с экспериментальной стороны. Описанные в литературе исследования относятся преимущественно к температурному ходу теплопроводности, да и то главным образом при сверхнизких температурах. Такой важный вопрос, как зависимость теплопроводности от химического состава, от кристаллической структуры, почти не затрагивался; не делалось даже попыток предвычислить величину теплопроводности для какого-нибудь вещества. Поэтому, наряду с установленными уже фактами и теоретическими выводами, мне придется изложить здесь и ряд своих, еще недостаточно проверенных соображений.

Законы распределения тепла в теле и распределения в нем температуры T как функции координат x, y, z и времени t даются дифференциальным уравнением в частных производных

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\varkappa}{c\rho}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right).$$

Значения T определяются из этого уравнения при заданных начальных и граничных условиях; $\varkappa$ обозначает коэффициент теплопроводности тела, c — удельную теплоемкость, а ρ — плотность. Очевидно, что произведение $c\rho$ определяет теплоемкость единицы объема. Величину $\frac{\varkappa}{c\rho} = K$ называют температуропроводностью.

Для измерительных целей применяют обыкновенно образцы в виде цилиндров или пластин. Рассмотрим случай установившегося в цилиндрическом образце теплового потока, неизменного во времени. Если пренебречь потерей тепла в окружающее пространство и принять, что через образец с площадью поперечного сечения S проходит равномерный поток тепла Q, скорость которого равна

$$\frac{dQ}{dt} = \varkappa \frac{dT}{dx} S, \tag{178}$$

где $\varkappa$, как и прежде, — коэффициент теплопроводности, x — направление оси цилиндра, совпадающее с направлением теплового потока, $\frac{dT}{dx}$ — градиент температуры вдоль оси x.

В полупроводнике сочетаются два существенно отличных механизма теплопроводности: 1) теплопроводность, вызванная продольными и поперечными волнами упругих колебаний решетки, и 2) теплопроводность, обязанная диффузии электронов.

Можно с достаточным приближением принять, что коэффициент теплопроводности $\varkappa$ аддитивно складывается из коэффициента теплопроводности $\varkappa_1$, которым обладало бы твердое тело при отсутствии электронной проводимости, и из коэффициента $\varkappa_2$ теплопроводности электронов или дырок

$$\varkappa = \varkappa_1 + \varkappa_2. \tag{179}$$

Для полупроводников с одним знаком носителей тока величина $\varkappa_2$, как уже указано, связана соотношением Видемана—Франца с электропроводностью σ:

$$\frac{\varkappa_2}{\sigma} = A\left(\frac{k}{e}\right)^2 T, \tag{180}$$

где k — постоянная Больцмана, e — заряд электрона, T абсолютная температура.

Для невырожденной системы электронов проводимости $A=2$ в веществе, где длина свободного пробега l электронов не зависит от их энергии E; в общем случае $A=r+2$, где r — показатель степени в выражении $l\approx E^r$. Например, в ионных кристаллических решетках, где выше температуры Дебая, l пропорционально энергии электронов проводимости, $A=3$. Для вырожденной системы носителей тока в металле $A=\frac{\pi^2}{3}=3.3$.

Измерения подтверждают эти ожидания. Так Ю. П. Маслоковец и Ю. А. Дунаев, измеряя теплопроводность сернистого свинца с различным содержанием примеси и, следовательно,

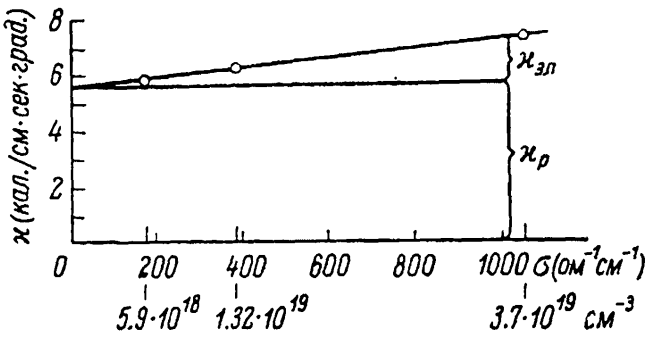


Рис. 115. Зависимость теплопроводности дырочного полупроводника PbS от электропроводности и концентрации носителей заряда.

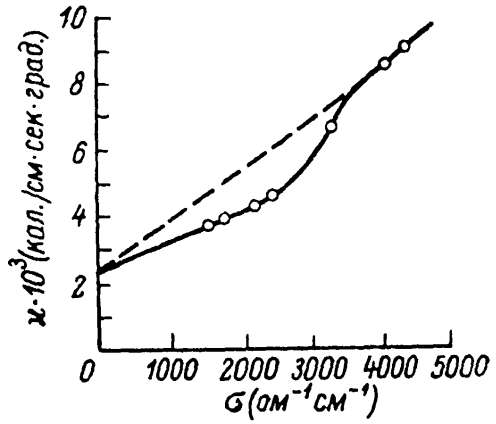


Рис. 116. Зависимость теплопроводности полупроводника от электропроводности.

с различной электропроводностью σ, установили следующую связь между $\varkappa$ и σ (рис. 115):

$$\varkappa=\varkappa_p+\beta\sigma; \qquad (179а)$$

где $\varkappa_p$ — экстраполированное значение $\varkappa$ при $\sigma=0$, коэффициент β имел значение, близкое к $2\left(\frac{k}{e}\right)^2 T$. Эмпирическую зависимость (179а) естественно понимать как сочетание формул (179) и (180), причем $\beta=A\left(\frac{k}{e}\right)^2 T$. Е. Д. Девяткова установила аналогичную (179а) зависимость для теллуристого свинца с такой концентрацией электронов, которая относится к области вырождения. При этом коэффициент β получил почти в 2 раза большее значение, соответствующее вырожденным электронам.

А. В. Иоффе и А. Ф. Иоффе измеряя теплопроводность $\varkappa$ серии образцов одинакового по составу полупроводника

с различной электропроводностью σ, изменяющейся от 1500 до 4400 $ом^{-1}$ $см^{-1}$, получили зависимость $\varkappa$ от σ, представленную на рис. 116, которую также можно выразить уравнением (179а). В этом случае β до вырождения имеет значение порядка $2\left(\frac{k}{e}\right)^2 T$, в области вырождения возрастет примерно в $1^1/_2$ раза, а в промежуточной области непрерывно переходит от значения $2\left(\frac{k}{e}\right)^2 T$ к значению $3.3\left(\frac{k}{e}\right)^2 T$. Граница между этими двумя областями лежит, как показывает подсчет, в пределах концентраций носителей тока $3 \cdot 10^{19} > n > 2 \cdot 10^{19}$ $см^{-3}$, чего и следовало ожидать, исходя из законов квантовой статистики. В первом приближении рост $\varkappa_2$ с ростом σ в невырожденной области (до значения $n < 2 \cdot 10^{19}$ $см^{-3}$) составлял 0.001 кал./см · сек. град. на каждые 1000 $ом^{-1}$ $см^{-1}$ и 0.0016 кал./см · сек. град. в области вырождения при $n > 3 \cdot 10^{19}$ $см^{-3}$.

Несмотря на недостаточное количество и приближенный характер приведенных данных, можно в качестве предварительного заключения принять, что выводы квантовой теории электронов относительно той доли теплопроводности $\varkappa_2$, которая связана с электропроводностью, оправдываются на опыте. Эта часть теплопроводности полупроводников растет с повышением температуры как вследствие роста электропроводности σ, так и благодаря наличию множителя T в уравнении (180).

Значительно труднее оценить теплопроводность $\varkappa_1$ решетки. Основные идеи, определяющие механизм этой теплопроводности, высказаны были Дебаем в 1914 г. вскоре после появления его теории теплоемкости твердого тела. Обе теории исходят из представления о тепловом движении, как о совокупности всех возможных собственных колебаний тела.

Каждое из колебаний создает упругие волны, распространяющиеся в кристалле. Процесс теплопроводности с этой точки зрения представляется как перенос энергии упругими волнами из тех частей тела, где температура выше и, следовательно, упругие волны интенсивнее, в более холодные области тела.

Однако распространение упругих волн со скоростью звука через все твердое тело за короткое время выравняло бы тепловое движение и температуру во всем объеме, а упругие волны перекатывались бы из конца в конец, отражаясь лишь от поверхности тела. Опыт самым резким образом противоре-

чит такому выводу о механизме процесса теплопроводности. В действительности выравнивание температур в твердом теле, лишенном электронов проводимости, — процесс весьма медленный, иногда длящийся часами.

Дебай поэтому принял, что упругие волны на своем пути от горячей зоны тела к холодной испытывают многократные рассеяния и что длина их свободного пробега весьма мала — того же порядка, что и длина свободного пробега электронов, т. е. порядка 10^{-7} см. В качестве причины, вызывающей такое резкое рассеяние, Дебай выдвинул взаимодействие упругой волны с другими такими же встречными волнами. В том случае, когда упругие волны можно считать гармоническими, сгущения и разрежения, сопровождающие продольные волны или же сдвиги при поперечных волнах, не изменяют скорости их распространения и поэтому не могут вызвать отклонения встречной волны. Звуковая волна, если бы она была строго гармонической, проходила бы так же свободно сквозь любую линейную систему волн, как это происходит при встрече световых волн. До сих пор не удалось обнаружить явления рассеяния света на световой волне. Пайерлс показал, что взаимодействие гармонических волн не может привести к перераспределению энергии по различным частотам и не может поэтому привести к установлению равновесия. Равновесное распределение тепловых колебаний также не может быть достигнуто в непрерывной среде, не обладающей атомным строением.

Рассеяние возможно только в случае негармонических волновых движений атомов, когда сгущения и разрежения, создаваемые волной, настолько значительны, что они уже не подчиняются линейному закону Гука о пропорциональности между напряжением и деформацией. Только в этом случае в отдельных участках упругой волны может измениться скорость ее распространения, определяемая отношением модуля упругости к плотности тела. При встрече с такими флуктуациями плотности, выходящими за пределы справедливости закона Гука, волна может частично отразиться или изменить направление своего распространения. Тепловые колебания атомов твердого тела действительно гораздо сильнее изменяют их взаимные расстояния, чем те упругие деформации, которые мы обычно создаем, сжимая или растягивая тело. Поэтому представление о значительной ангармоничности тепловых упругих волн казалось достаточно вероятным, чтобы привлечь его к объяснению явления теплопроводности.

Каковы бы ни были детали процесса рассеяния упругих волн, на которые можно разложить тепловое движение твердого тела, несомненна далеко идущая аналогия между рассеянием упругих тепловых волн, которые мы теперь, по предложению И. Е. Тамма, в корпускулярном изложении называем фононами, и явлениями диффузии и теплопроводности молекул в газах.

Рассматривая тепловое сопротивление как результат многократного рассеяния хаотически движущихся фононов на флуктуациях теплового движения, можно, как показал Дебай, выразить коэффициент теплопроводности $\varkappa_1$ формулой, аналогичной формуле кинетической теории газов для диффузии или теплопроводности, которая имеет вид:

$$\varkappa_1 = \frac{1}{3} cv\bar{\lambda}, \qquad (181)$$

где v — скорость фононов, т. е. скорость распространения соответственных упругих волн в твердом теле, c — теплоемкость 1 см^3 тела и $\bar{\lambda}$ — средняя длина свободного пробега фононов. (Вместо коэффициента $\frac{1}{3}$, даваемого кинетической теорией газов для явления теплопроводности, Дебай получил множитель $\frac{1}{4}$). Скорость распространения для самых коротких волн Дебай считал при этом совпадающей со скоростью звука.

Величины c и v хорошо вычисляются существующей теорией твердого тела, они измерены экспериментально для большого числа веществ и легко могут быть определены для других. Гораздо сложнее вопрос о длине свободного пробега λ. Порядок величины λ можно оценить, приняв среднее значение теплопроводности твердых неметаллических тел $\varkappa = 0.01$ кал./см $\times$ $\times$ сек. град., скорость звука $v = 2 \cdot 10^5$ см/сек. и теплоемкость единицы объема $c = 0.5$ кал./см^3. В этих предположениях $\bar{\lambda} = \frac{3\varkappa}{cv} \approx 10^{-7}$ см.

Хорошим подтверждением этих представлений можно считать результаты измерений теплопроводности аморфных стекол. В аморфном теле значение λ естественно считать равным среднему расстоянию между молекулами, каждая из которых вносит резкую неоднородность и отклоняет фронт упругой волны на большие углы; рассеяние же на тепловых флуктуациях плотности играет в аморфных телах второстепенную роль. Концентрация молекулярных неоднородностей в струк-

туре аморфного тела практически не зависит от температуры, вплоть до таких высоких температур, когда отжиг может привести к упорядочению структуры и к рассасыванию наиболее резких неоднородностей. Скорость звука также весьма медленно изменяется с температурой. Таким образом, теплопроводность $\varkappa_1$ аморфного тела должна быть приблизительно пропорциональна его теплоемкости. Это заключение действительно оправдывается для стекол, особенно при низких температурах, когда c быстро растет с температурой, а роль рассеяния на флуктуациях теплового движения еще мала по сравнению с рассеянием на неоднородностях.

Однако хотя теплопроводность $\varkappa_1$ и растет здесь с температурой благодаря росту теплоемкости c, но отношение $\frac{\varkappa_1}{c}$ несколько убывает, что указывает на некоторое увеличение рассеяния с усилением теплового движения.

Правильность представлений о рассеянии фононов на неоднородностях атомных размеров убедительно доказывается опытами по длительному облучению нейтронами кристаллического кварца. По мере увеличения числа атомов, смещенных со своих мест при столкновениях с нейтронами, теплопроводность (а следовательно, и длина пробега фононов) падает, достигая при 10^{19} нейтронах, прошедших через 1 см^2, теплопроводности аморфного кварца. Это соответствует уменьшению теплопроводности почти в 10 раз.

Измерив $\varkappa_1$, c и v, можно вычислить среднюю длину $\bar{\lambda}$ свободного пробега фононов и концентрацию неоднородностей, вызывающих рассеяние. Для стекол, аморфного кварца и длительно облученных нейтронами кристаллов кварца $\bar{\lambda}$ получает значения $\bar{\lambda} \approx (7—10) \cdot 10^{-8}$ см, близкие к расстоянию между образующими стекло молекулами.

Таким образом, применение основной формулы (181) кинетической теории газов к теплопроводности стекол приводит к таким значениям $\bar{\lambda}$, которые соответствуют расстояниям между молекулами. Кристаллические материалы отличаются от стекол только иной природой центров рассеяния и вытекающими отсюда иными значениями $\bar{\lambda}$; самый же механизм выравнивания температуры в аморфных и кристаллических телах одинаков. Длина свободного пробега фононов $\bar{\lambda}$ получает в кристаллах значения порядка 10—100 периодов решетки, приближаясь к длине свободного пробега электронов.

Основные физические идеи теории Дебая и в настоящее время нужно признать правильными; однако их следует видоизменить согласно квантовым представлениям. Необходимо учесть, что упругие волны обмениваются энергией только в виде фононов с энергией $h\nu$ и импульсом $\frac{h\nu}{v}$, где v — скорость звука. В процессе столкновения или поглощения фононов энергия их может измениться на величину $h\nu$, а импульс — на величину порядка $\frac{h}{2\pi a}$, где a — период кристаллической решетки.

Пайерлс разработал квантовую фононовую форму теории теплопроводности, причем оказалось, что рассеяние фононов имеет место только при столкновениях не менее трех фононов. Выяснилось, что тепловое сопротивление обусловлено особым видом столкновений фононов, при котором не сохраняется их суммарный квазиимпульс, изменяющийся на величину $\frac{h}{2\pi a}$ за счет кристаллической решетки. При этом направления квазиимпульсов изменяются почти на противоположные. Эти процессы Пайерлс предложил назвать процессами переброса. При таких столкновениях энергия удовлетворяет закону сохранения:

$$h\nu_1 \rightleftarrows h\nu_2 + h\nu_3.$$

При высоких температурах основную роль в обмене импульса с решеткой играют поперечные упругие волны, при низких — продольные волны.

Процессы неупругих столкновений, при которых энергия фононов уменьшается или приобретается за счет энергии решетки, играют, по Пайерлсу, второстепенную роль.

Кроме процесса с участием трех фононов, на величине теплопроводности сказывается также рассеяние тепловых волн на посторонних включениях и на искажениях решетки. Эти процессы становятся заметными при низких температурах, когда тепловое движение и вызванные им флуктуации плотности еще малы, а среднее число перебросов фононов меньше или хотя бы сравнимо по порядку величины с числом рассеяний фононов на примесях и искажениях решетки.

Одновременное действие различных механизмов рассеяния тепловых волн аддитивно сказывается на тепловом сопротивлении $\frac{1}{\varkappa_1}$, где $\varkappa_1$ — теплопроводность. По Пайерлсу тепловое сопротивление может быть выражено при низких

температурах формулой

$$\frac{1}{\varkappa_1} = AT^m e^{-\frac{\theta}{2T}} + BNT^m - \frac{c}{L T^3}; \qquad (182)$$

здесь первый член выражает тепловое сопротивление, вызванное процессами переброса.

Условие переброса, требующее, чтобы геометрическая сумма волновых векторов изменилась на величину $\frac{2\pi}{a}$, ставит в то же время определенные требования к энергии сталкивающихся фононов. Действительно, значение волнового вектора каждого фонона не может превышать величины $\frac{\pi}{a}$. Для того чтобы их сумма изменилась на $\frac{2\pi}{a}$, один или два из трех фононов должны обладать импульсом, близким к $\frac{h\pi}{2a}$.

Выше Дебаевской температуры ($T > \theta$) число таких фононов достаточно велико и требование $k \approx \frac{\pi}{2a}$ не ограничивает числа перебросов. Иное дело при температуре ниже Дебаевской, при $T < \theta$.

Дебаевская температура θ связана с максимальной частотой колебаний теплового спектра ν_0 или с круговой частотой $\omega_\theta = 2\pi\nu_0$ соотношениями

$$\theta = \frac{h\nu_0}{k} = \frac{\hbar\omega_0}{k}.$$

В кристаллической решетке с междуатомным расстоянием $a\omega_0 \approx \frac{\pi}{a}$. Доля фононов с круговой частотой ω определяется согласно статистике Бозе—Эйнштейна выражением

$$\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1},$$

при $e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \gg 1$ она может быть выражена, как $e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}$. При $\omega = \frac{\omega_0}{2}$ это дает $e^{-\frac{\theta}{2T}}$.

Тепловое сопротивление пропорционально числу фононов, способных вызвать переброс, т. е величине $e^{-\frac{\theta}{2T}}$, и, кроме

того, вероятности встречи трех фононов, которая также растет с температурой несколько быстрее, чем T.

Таким образом, тепловое сопротивление, вызванное процессами переброса при низких температурах, может быть представлено в виде

$$\left(\frac{1}{\varkappa_1}\right)_{\text{перебр.}} = AT^m e^{-\frac{\theta}{2T}} \text{ при } T < \theta, \qquad (182а)$$

где $2 > m > 1$.

При высоких температурах $T \gg \theta$, $\frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1$ и $\frac{1}{\frac{\hbar\omega}{e^{kT}-1}} \approx \frac{2kT}{\hbar\omega_0} \approx$ $\approx 2\frac{T}{\theta}$, а вероятность встречи фононов с требуемыми значениями импульса можно принять независящей от температуры. Поэтому с достаточным приближением можно считать

$$\left(\frac{1}{\varkappa_1}\right)_{\text{перебр.}} \approx \frac{T}{\theta} \text{ при } T > \theta. \qquad (183)$$

И. Я. Померанчук, учтя, кроме тройных столкновений фононов, также четверные столкновения, пришел к выводу, что при $T > \theta$ тепловое сопротивление должно расти с температурой быстрее, а именно как $T^{\frac{3}{2}}$ или $T^{\frac{5}{4}}$.

Проведенные до настоящего времени измерения теплового сопротивления говорят скорее о линейном ходе теплового сопротивления с температурой, но не о прямой пропорциональности T, т. е. о зависимости вида

$$\left(\frac{1}{\varkappa_1}\right)_{\text{перебр.}} \approx A\left(\frac{T}{\theta} - \frac{1}{3}\right). \qquad (183а)$$

Второй член формулы (182) учитывает тепловое сопротивление, вносимое примесями и искажениями решетки. Это сопротивление пропорционально числу N искажений, приходящихся на единицу длины и ограничивающих длину свободного пробега фононов.

Интенсивность рассеяния волн на неоднородностях тем больше, чем меньше отношение длины волны к размерам искажений. Так как при низких температурах, далеких от температуры Дебая, в тепловом движении преобладают волны, длина которых превышает межатомные расстояния и размеры искажений решетки, то фононы слабо рассеиваются на таких искажениях. С повышением температуры в тепловом спектре участвуют все более короткие волны, испытывающие на тех же искажениях более сильное рассеивание. Поэтому

рассеяние фононов на примесях, а вместе с ним и соответственное тепловое сопротивление можно считать не только пропорциональным числу N искажений на единице длины, но и медленно растущим с температурой, что и выражает второй член формулы Пайерлса

$$\left(\frac{1}{\varkappa_1}\right)_{\text{прим.}} = BNT^p, \qquad (182б)$$

где $p < 1$.

Это выражение справедливо для температур, близких к температуре Дебая. При низких температурах необходимо еще учитывать рост теплоемкости с температурой, пропорциональной T^3, что приведет к зависимости

$$\left(\frac{1}{\varkappa_1}\right)_{\text{прим.}} = BNT^{(p-3)}.$$

Е. Д. Девяткова и Л. С. Стильбанс измерили тепловое сопротивление кристаллов сильвина, окрашенных в различной степени в результате прогрева в парах калия.

Концентрация окрашенных центров рассеяния определялась оптически по коэффициенту поглощения. Эти измерения подтвердили пропорциональность $\frac{1}{\varkappa_1}$ концентрации примесей N для температур, близких к температуре Дебая или превышающих ее.

Наконец, последний член в уравнении (182) выражает тепловое сопротивление, вызванное отражением фононов от границ отдельных кристалликов или зерен, из которых состоит мелкокристаллический агрегат. Этот вид сопротивления не играет заметной роли при высоких температурах. Однако при самых низких температурах, когда рассеяние внутри зерен ничтожно, λ можно считать пропорциональной линейным размерам кристалликов L. Теплоемкость при таких температурах пропорциональна T^3, а скорость звука мало меняется с температурой. Поэтому

$$\left(\frac{1}{\varkappa_1}\right)_{\text{гран.}} = \frac{c}{LT^3}. \qquad (182в)$$

По тем же соображениям следует думать, что и в тепловом сопротивлении, вызванном примесями при низких температурах, множитель T^p будет близок к T^{-3}.

Коэффициенты A, B, C не поддаются простому расчету. Поэтому вычислить, исходя из теории Пайерлса, теплопроводность данного конкретного материала не представляется

возможным; имеются только данные, подтверждающие предсказанный формулой (182) температурный ход теплового сопротивления для монокристаллов (рис. 117) и для порошков при низких температурах.

Попытаемся хотя бы оценить теплопроводность, вызванную рассеянием фононов при температурах, превышающих температуру Дебая. Механизмы рассеяния фононов, выражаемые формулами (182б) и (182в), обычно играют здесь второстепенную роль.

Основной причиной рассеяния тепловых волн в монокристалле или мелкокристаллическом агрегате при температурах, превышающих температуру Дебая θ, являются флуктуации плотности в отдельных участках тела, превышающие пределы справедливости закона Гука и вносящие поэтому в тепловые колебания нелинейность и ангармоничность.

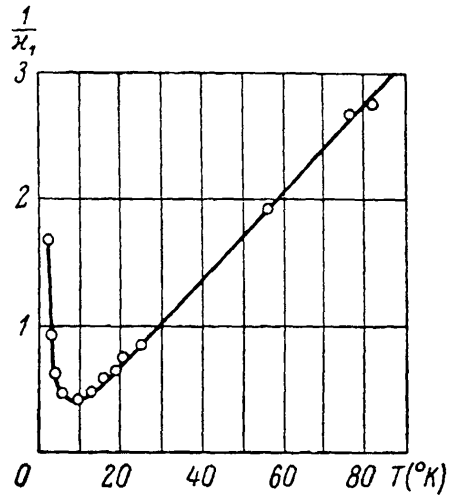


Рис. 117. Зависимость теплового сопротивления кристаллической решетки хлористого калия от температуры.

Теплоемкость c и скорость звука v можно считать независимыми от температуры T, когда $T > 0$. Что же касается средней длины свободного пробега $\bar{\lambda}$, то мы сделаем следующие упрощающие предположения.

Несомненно, что рассеяние фононов на тепловых флуктуациях растет с усилением теплового движения и что оно, кроме того, зависит от степени ангармоничности тепловых колебаний. Мы будем считать в дальнейшем, что вероятность рассеяния фононов, выражаемая величиной $\frac{1}{\bar{\lambda}}$, пропорциональна энергии теплового движения при температурах, превышающих температуру Дебая, когда уже справедлив закон равномерного распределения энергии между всеми степенями свободы твердого тела. Энергия U теплового движения, накопленная телом при его нагреве от абсолютного нуля до температуры T, может быть выражена так:

$$U = \int_0^T c_v dT;$$

значок v можно опустить, учитывая малые значения коэффициента теплового расширения твердых тел.

Степень ангармоничности мы будем в дальнейшем учитывать множителем A при U. Если считать, что A мало меняется с ростом T, то температурный ход теплопроводности $\varkappa$, или, лучше, обратной ей величины $\frac{1}{\varkappa}$ — теплового сопротивления, определится зависимостью U от T.

Множитель ангармоничности A различен для разных тел. Но можно ожидать, что для веществ с одинаковым характером сил связи и с одинаковым типом кристаллической решетки A будет иметь близкие значения или будет закономерно изменяться с изменением постоянной решетки и атомным весом.

Разумеется, то обстоятельство, что $\frac{1}{\lambda}$ должно возрастать с ростом тепловой энергии U, еще не означает, что $\frac{1}{\lambda}$ прямо пропорционально U. Однако мы сделаем такое предположение, так как оно, повидимому, оправдывается на отдельных, известных в настоящее время примерах, и будем считать

$$\frac{1}{\lambda} = A \int_0^T c_v dT. \qquad (183б)$$

В подтверждение нашего допущения можно привести аналогию с рассеянием электронов на флуктуациях теплового движения в металлах. Основная часть упругих волн, принимающих участие в передаче тепла при температурах, превышающих температуру Дебая, обладает длинами волн порядка межатомных расстояний. Таков же порядок длин волн электронов в металле при энергиях, близких к границе Ферми. Поэтому можно ожидать, что рассеяние фононов будет так же зависеть от интенсивности теплового движения, как и рассеяние электронов в металле. И то и другое рассеяние при различной физической природе волн происходит при одинаковых по порядку величины длинах волн.

Рассматривая данные измерений, проведенных на чистых металлах, можно прийти к заключению, что их сопротивление, а следовательно, и обратное значение подвижности электронов и вместе с тем обратное значение длины свободного пробега электронов $\frac{1}{l}$, как при низких, так и при высоких

температурах, растет с температурой пропорционально тепловой энергии металла

$$\frac{1}{l} = D \int_0^T c_v dT,$$

где c_v — теплоемкость, а интеграл распространен на область температур от абсолютного нуля до T. Коэффициент D имеет иной смысл, чем коэффициент A для тепловых волн: в первом случае он определяется только флуктуациями электрического поля, во втором — учитывает степень ангармоничности тепловых колебаний. Но зависимость от температуры определяется в обоих случаях теми же причинами — усилением теплового движения в твердом теле.

Считая, что и длину пробега фононов можно выразить аналогичной формулой, мы получим из (181) $(\varkappa_1)_{\text{тепл.}} = \frac{1}{3} cv \frac{1}{A \int_0^T c_v dT}$, где A — коэффициент ангармоничности.

Аналогия с электрическим сопротивлением металла становится менее пригодной при низких температурах, так как длины эффективных тепловых волн растут с падением температуры ниже температуры Дебая θ, тогда как длины электронных волн, определяемые границей Ферми, практически не зависят от температуры вплоть до абсолютного нуля.

Функция $\int_0^T c_v dT$ численно рассчитана по формуле Дебая для теплоемкости c. Эта формула хорошо выражает ход c с температурой во многих случаях. Если изобразить графически зависимость $\int_0^T c_v dT$ от T, по Дебаю, то для температур, превышающих температуру Дебая, мы получим прямую, продолжение которой пересекает ось абсцисс при $T = \frac{\theta}{3}$. Поэтому значение $\int_0^T c_v dT$ в этой области температур можно выразить уравнением

$$\int_0^T c_v dT = c\left(T - \frac{\theta}{3}\right).$$

Ограничиваясь областью температур выше θ, можно также положить приближенно $c = 3R$. Тогда

$$\int_0^T c_v dT = 3R\left(T - \frac{\theta}{3}\right) \tag{184}$$

и, таким образом, ту часть теплового сопротивления кристалла $\left(\frac{1}{\varkappa_1}\right)$, которая зависит от тепловых флуктуаций, согласно уравнению (181), можно выразить выше температуры Дебая

$$\left(\frac{1}{\varkappa_1}\right) = 3A\frac{T - \frac{\theta}{3}}{v}, \tag{185}$$

как было указано в формуле (183а).

В формуле (185) скорость звука v

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}}, \tag{186}$$

где E — модуль упругости, а ρ — плотность.

Для вычисления температуры Дебая θ предложен был ряд приближенных выражений. Остановимся на формуле Эйнштейна для предельной частоты колебаний, по которой получаем

$$\theta = \frac{1.8 \cdot 10^{-3}}{M^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{6}} \varkappa^{\frac{1}{2}}}, \tag{187}$$

где M — атомный или молекулярный вес, ρ — плотность и $\varkappa$ — сжимаемость — величина, обратная модулю объемной упругости.

Расхождение между зависимостями (183), которой пользуется большинство физиков, и формулой (183а) или (185) может послужить для проверки гипотезы (183б) о пропорциональности между числом столкновений и запасом тепловой энергии тела.

Рассматривая формулу (185), мы можем заключить, что тепловое сопротивление $\left(\frac{1}{\varkappa_1}\right)_{\text{тепл.}}$ возрастает с ростом T; при данной температуре $T > \theta$ тепловое сопротивление кристаллического материала будет тем больше, чем ниже для него θ и чем меньше v; учитывая, далее, формулы (186) и (187), мы заключаем, что $\frac{1}{\varkappa_1}$ будет тем больше, чем больше сжимае-

мость χ или коэффициент упругости $\frac{1}{E}$, чем больше плотность ρ и средний атомный вес M. Степень ангармоничности A должна расти с ростом амплитуды тепловых колебаний при данном T, т. е. с ростом χ.

Таким образом, можно ожидать, что чем тяжелее атомы или атомные группы, образующие кристалл, и чем слабее они между собой связаны, чем более поэтому ангармоничны тепловые колебания, тем больше тепловое сопротивление и тем меньше теплопроводность материала.

Зависимость теплопроводности от среднего атомного веса хорошо подтверждается уже известными данными. Рассматривая в периодической системе Менделеева неметаллические вещества с кристаллическим строением, мы можем отметить, что вещества и их соединения, занимающие верхнюю часть таблицы (B, C, Si, SiC), обладают теплопроводностями, выражающимися десятыми долями кал./см · сек. град. Коэффициенты теплопроводности $\varkappa_1$ кристаллических веществ, занимающих среднюю часть периодической системы, выражаются сотыми, а в нижней части — тысячными долями кал./см · сек. град., что находится в соответствии с нашим выводом об убывании $\varkappa_1$ с возрастанием среднего атомного веса. Можно думать, что малая теплопроводность серы, селена и теллура, обладающих малым атомным весом и выпадающих из этого правила, объясняется особенностью их структуры, состоящей из колец или цепочек атомов, объединенных в одну молекулу. Вероятно, тепловые колебания целых таких групп и создают фононы, определяющие теплопроводность; тогда молекулярный вес серы, например, следует считать равным $32 \cdot 8 = 256$, что лучше отвечает малой теплопроводности серы, равной $5 \cdot 10^{-3}$ кал./см · сек. град.

Данных, пригодных для широкой количественной проверки приведенных выше формул, пока мало.

Наши измерения подтвердили заключение об убывании теплопроводности в аналогично построенных кристаллических решетках с ростом атомного веса M. Рис. 118 изображает сводку наших измерений и данных, опубликованных ранее. Ввиду большого диапазона значений $\varkappa$ от 0.45 до 0.002 кал./см × × сек. · град. по оси ординат нанесены десятичные логарифмы теплопроводности. По оси абсцисс нанесены атомные веса для одноатомных веществ и средние атомные веса M для остальных. Заимствованные из литературы данные относятся к комнатным температурам, наши измерения — к 280° К.

На рис. 118 можно усмотреть также влияние характера сил связи в кристаллической решетке, определяющих степень ангармоничности тепловых колебаний.

Верхняя прямая *1* дает значение $\lg \varkappa$ для алмазоподобных решеток, характеризующихся валентными силами связи.

Прямая *2* относится к соединениям элементов III и V групп, например GaSb и InSb, решетка которых напоминает решетку алмаза, но имеет наряду с валентными и некоторую долю ионных связей.

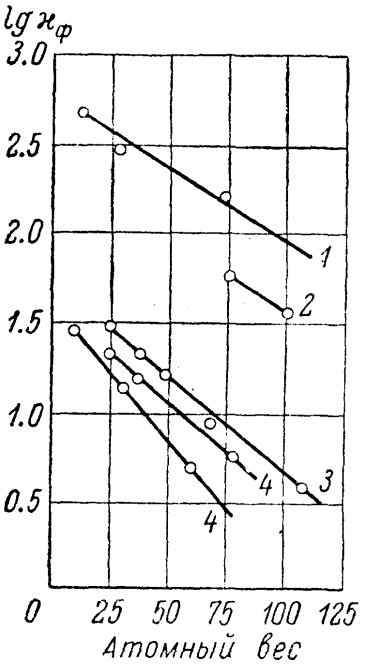


Рис. 118. Зависимость теплопроводности от среднего атомного веса.

Прямая *3* выражает $\lg \varkappa$ для соединений окисей элементов II группы. Здесь ионные связи выражены более отчетливо. Соотношение между ионными и валентными силами несколько различно для металлов левой и правой подгруппы. Однако наши измерения теплопроводности не выявили этого различия.

Соединения I и VII групп относятся уже к типичным ионным кристаллам (прямая *4*), хотя и в них еще участвуют валентные связи. Здесь приходится различать кристаллы, в которых ионы обоих знаков имеют близкие атомные веса, как, например, KCl, и кристаллы с резко отличными атомными весами компонентов. Спектры тепловых колебаний в этих двух случаях различны. В первом случае оптическая ветвь спектра выражена слабо. Их теплопроводность соответственно выше.

Все эти обстоятельства нашли свое выражение на рис. 118. Особенно убедительно подтверждается вывод об уменьшении теплопроводности с ростом атомного веса.

Влияние рассеяния фононов на примесях иллюстрируется рис. 119, *а*, где приведены результаты наших измерений теплопроводности Ge в зависимости от концентрации примеси Si, а также зависимость теплопроводности Si от примеси Sn. На графике показаны кривые зависимости $\frac{1}{\varkappa}$ от концентрации примесей. По этим кривым можно оценить добавочное рассеяние, вносимое каждым атомом примеси, или, другими словами, поперечное сечение атомов примеси для фононов. Повидимому, поперечное сечение рассеяния больше для примесей внедрения, чем для примесей замещения.

График 119, *а* относится к сравнительно небольшим концентрациям примесей. Соединения, имеющие одинаковую кристаллическую структуру и близкие постоянные решеток, образуют часто непрерывный ряд твердых растворов с концентрациями одного из соединений от 0 до 100%. Такие вещества и их решетки называют изоморфными. Мы провели измерения теплопроводности на ряде твердых растворов. Типичный результат их изображен на рис. 119, *б*, относящемся к раствору соединения PbSe в изоморфном ему PbTe. По оси абсцисс нанесена концентрация PbSe в твердом рас-

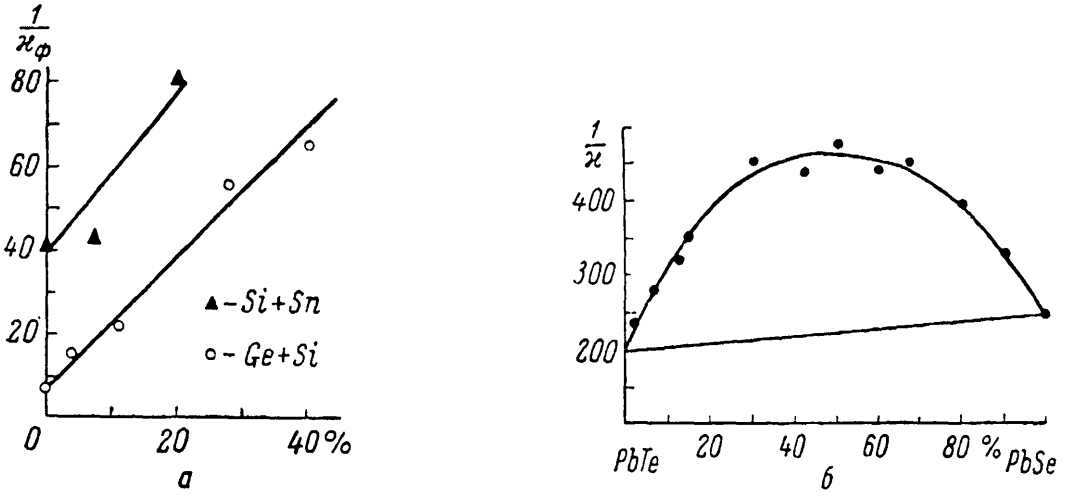


Рис. 119.

а — зависимость теплового сопротивления германия и кремния от концентрации примесей; *б* — зависимость теплового сопротивления твердого раствора PbSe в PbTe от концентрации PbSe.

творе, по оси ординат тепловое сопротивление решетки $\frac{1}{\varkappa_1}$ (за вычетом теплопроводности электронов, определяемой законом Видемана—Франца). Во всех исследованных нами случаях оказалось, что минимальная теплопроводность, отвечающая полному перемешиванию компонент раствора, близка к той, которую можно было бы ожидать для аморфного вещества. Длина пробега λ принимает в таких растворах значения, равные от одной до двух постоянных решетки. И в то же время нет оснований считать, что твердый раствор потерял свойства кристалла, что в нем нарушена периодичность дальнего порядка. Рентгеновский анализ дает для твердых растворов любой концентрации такие же четкие интерференционные линии, как и в однородных кристаллах. Подвижность электронов в твердых растворах сохраняет большие значения, свойственные неискаженным решеткам.

Такое различие между рассеянием фононов и электронов на примесях в полупроводнике можно приписать различию в длине волны: в то время как эффективная длина волны фононов порядка междуатомных расстояний, длина волны электронов охватывает 20 таких расстояний. Поэтому фононы рассеиваются уже на неоднородностях атомных размеров. Если за группой PbTe в кристалле следует в хаотической последовательности отличная от нее группа PbSe, то последняя становится центром рассеяния. (Можно ожидать, что для упорядоченных твердых растворов теплопроводность окажется выше, чем для неупорядоченных, однако опытных данных еще нет).

Для длинных же электронных волн, перекрывающих местные нарушения правильности, рассеяние определяется наличием периодичности в пределах $\frac{\lambda}{4}$, т. е. 4—5 атомных расстояний, а такая правильность, видимо, существует и в твердых растворах.

Различие между рассеянием фононов и электронов можно сформулировать так: фононы рассеиваются при нарушении ближнего порядка; рассеяние же электронов происходит при искажении периодичности электрического поля на протяжении 4—5 атомных расстояний.

Участие электронов в теплопроводности полупроводников определялось выше законом Видемана—Франца и уравнением (180). Эта зависимость, казалось, доказывается результатами опытов, показанными на рис. 116. Однако этот результат нельзя обобщать: как перечисленные нами опытные данные, так и результаты, изображенные на рис. 116, относились к примесной проводимости со свободными зарядами одного знака. Опыты установили для примесной проводимости, что вычитая из измерений величины теплопроводности $\varkappa$ ее электронную часть, вычисленную по уравнению (180), мы получаем значение

$$\varkappa_{ф} = \varkappa - A\left(\frac{k}{e}\right)^2 T,$$

которое можно считать фононной частью теплопроводности. В координатах $\frac{1}{\varkappa_{ф}} - T$ фононная теплопроводность выражается прямой линией, подобной той, которая приведена на рис. 116 и которая определяется формулой (183) или (183а).

При высоких температурах примесная проводимость переходит в собственную, при которой в одинаковом числе образуются электроны в свободной зоне и дырки в заполненной.

В этих условиях механизм выравнивания температуры свободными зарядами резко изменяется. При примесной проводимости диффузия электронов от горячего конца к холодному замедляется и вскоре прекращается, компенсирующим ее электрическим полем зарядов, перешедших к холодному концу.

В изолированном стержне градиент температуры не создает поэтому непрерывного потока зарядов, если все они одного знака. Перенос тепловой энергии осуществляется благодаря тому, что заряды, приходящие от горячего конца, обладают бо́льшей энергией, чем приходящие в таком же количестве заряды со стороны холодного конца стержня.

При наличии же зарядов обоих знаков, в отличие от примесных зарядов одного знака, имеет место непрерывный поток их в направлении градиента температур.

Как показали еще в 1940 г. Б. И. Давыдов и И. М. Шмушкевич, поток пар свободных зарядов от участков, где их концентрация больше, к участкам с меньшей концентрацией сопровождается их постепенным исчезновением путем рекомбинации электронов и дырок. При каждом акте рекомбинации выделяемая энергия ΔE_0 переходит в энергию теплового движения решетки. Давыдов и Шмушкевич получили для теплопроводности, вызванной диффузией зарядов обоих знаков в полупроводнике, формулу, которую можно представить в следующем виде:

$$\varkappa_{P,N} = L(\sigma_P + \sigma_N) + L\frac{2\sigma_P\sigma_N}{\sigma_P + \sigma_N}\left(\frac{\Delta E_0}{2kT} + 2 + r\right)^2; \qquad (189)$$

Здесь $L = A\left(\frac{k}{e}\right)^2 T$ — коэффициент при σ в формуле (180), причем $A = 2 + r$, σ_P и σ_N — удельные электропроводности, обязанные в отдельности дыркам и электронам, r — показатель степени в формуле, выражающей зависимость длины свободного пробега зарядов от их кинетической энергии

$$l \sim E^r.$$

Для атомных решеток с валентными связями $r = 0$. Первый член в (189) выражает закон Видемана—Франца, а второй — добавочную теплопроводность, обязанную совместной диффузии дырок и электронов.

Е. Д. Девяткова еще в 1952 г. заметила превышение электронной теплопроводности $\varkappa_2$ теллуристого свинца по сравнению с формулой (180) при таких температурах, когда

появляется собственная электропроводность с двумя знаками носителей.

Продолжение П. В. Гультяевым этих измерений при еще более высоких температурах, когда собственная проводимость становится уже основным источником зарядов, привело к еще более значительным отступлениям от формулы (180). Вычисление добавочной теплопроводности производилось по формуле

$$\Delta\varkappa = \varkappa - \varkappa_{ф} - L\sigma,$$

причем под $\varkappa_{ф}$ понималась фононная теплопроводность, получаемая экстраполяцией прямой (рис. 120) в сторону высоких температур. Такая экстраполяция оправдывается фактом, что тепловое сопротивление изолирующих материалов, вплоть до температуры плавления, выражается линейной функцией температуры.

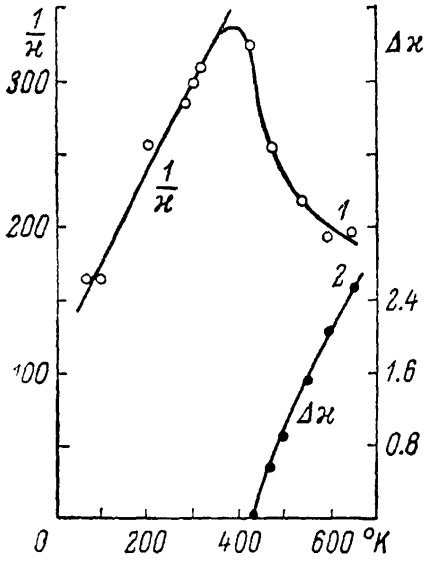


Рис. 120.

1 — зависимость теплового сопротивления от температуры для Bi_2Te_3; *2* — зависимость прироста теплопроводности от температуры для Bi_2Te_3.

Рис. 121 показывает ход теплопроводности PbTe с температурой по измерениям Девятковой и Гультяева. Около 300° К начинает сказываться собственная проводимость, что выражается в превышении измеренной по формуле (180) теплопроводности $\varkappa_{p}$ над экстраполированной по прямой линии для $\frac{1}{\varkappa_{ф}}$.

Еще резче это явление в случае Bi_2Te_3, как это видно на рис. 120. В 1954 г. такое же наблюдение на InSb было опубликовано швейцарским физиком Бушем. Таким образом, можно считать, что появление носителей двух знаков связано с добавочной теплопроводностью.

Однако не всегда наблюдается количественное совпадение добавочной теплопроводности, определенной по формуле

$$\Delta\varkappa = \varkappa - \varkappa_{ф} - L\sigma,$$

с формулой (189) Давыдова и Шмушкевича. В отдельных случаях, как, например, в опытах Буша, проведенных на InSb, где подвижности электронов и дырок резко различны и множитель $\frac{\sigma_P \sigma_N}{\sigma_P + \sigma_N}$ очень мал. Измеренное значение $\Delta\varkappa$ ока-

залось в несколько десятков раз больше вычисленного по формуле (189). В случае PbTe и Bi_2Te_3 совпадение ближе. Но следует учесть, что процесс, рассмотренный Давыдовым и Шмушкевичем, не единственное возможное объяснение в той области температур, когда становится заметной собственная проводимость.

Можно назвать ряд других процессов, которые при смешанном механизме проводимости могли бы увеличить теплопроводность сверх того, что дает формула (189).

Мы уже упоминали об экситонах — таком возбужденном состоянии кристаллической решетки, при котором электроны, оставаясь связанными с дырками, способны диффундировать в пределах кристалла. Экситоны возбуждаются при поглощении фотонов; энергия их образования меньше ширины запрещенной зоны ΔE_0, но поскольку дырки и электроны не разделяются, движение экситонов не проявляется в виде тока. Однако экситоны способны диффундировать в направлении градиента концентрации.

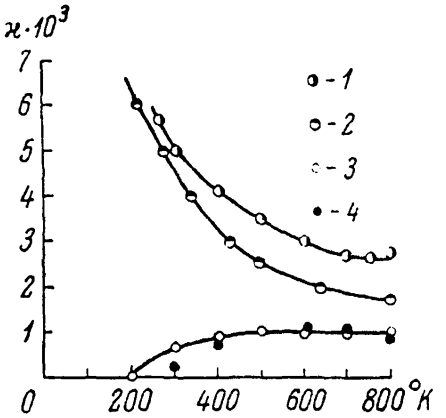


Рис. 121. Сравнение различных механизмов теплопроводности.

1 — экспериментальная кривая; *2* — $\varkappa_0$ экстраполированное значение $\varkappa$ в предположении линейности температурного хода $\varkappa_\Phi$ и справедливости равенства $\varkappa_\Phi = \varkappa - L\sigma$; *3* — $\Delta\varkappa = \varkappa - \varkappa_0$; *4* — $\varkappa_{\text{эксит.}}$ вычисленное в предположении переноса тепла экситонами.

Можно думать, что экситоны возбуждаются не только светом, но и тепловым движением, требуя для своего образования меньше энергии $\Delta E'$, чем ее затрачивается при переходе электрона в свободную зону (ΔE_0).

Соотношение между числом электронов, возбужденных до состояния экситона, и числом невозбужденных электронов в заполненной зоне определяется по законам больцмановской статистики множителем $e^{-\frac{\Delta E'}{kT}}$, а эффективная концентрация электронов в заполненной зоне может быть принята равной $\frac{2\,(2\pi m^* kT)^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3}$. Поэтому концентрация экситонов N определяется как

$$N = \frac{2\,(2\pi m^* kT)^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3}\, e^{-\frac{\Delta E'}{kT}}.$$

Переходя из областей более высоких температур, а следовательно, и более высоких концентраций экситонов к областям с меньшей концентрацией, экситоны рекомбинируют, выделяя энергию $\Delta E'$. Как показал Г. Е. Пикус, добавочная теплопроводность выразится аналогично случаю диффузии дырок и электронов:

$$\Delta\varkappa_{\text{экс}} = ND\left(\frac{\Delta E'}{kT} + 2\right)^2. \qquad (190)$$

где D — коэффициент диффузии экситонов. Последний, согласно А. И. Ансельму, близок к коэффициентам диффузии электронов и дырок, а при равенстве подвижностей дырок и электронов значительно выше.

Увеличение теплопроводности может быть, далее, вызвано столкновениями и передачей фононам количества движения со стороны потока пар электрон-дырка или потока экситонов. Фононы, увлеченные этими потоками, переносят тепловую энергию от горячих участков к холодным и повышают теплопроводность.

В последнее время поставлен вопрос еще об одном виде энергии теплового движения в полупроводниках: совокупность свободных электронов, связанная с таким же по величине зарядом положительных ионов может быть приведена тепловым движением в колебания тем более интенсивные, чем выше температура. Такие же колебания должны испытывать и дырки в электрическом поле отрицательных ионов. Возбуждаемые этими колебаниями волны, распространяясь в направлении градиента температуры, могут переносить энергию и тем самым повышать теплопроводность тела.

Не следует также забывать об электромагнитном излучении, плотность энергии которого в любой среде растет с температурой как T^4. Поглощаясь на пути от горячего конца образца к холодному, лучистая энергия переносит тепло в направлении теплового градиента.

Добавочная теплопроводность, вызванная внутренним излучением, была вычислена Генцелем; она равна

$$\Delta\varkappa_{\text{изл}} = \frac{16}{3}\cdot\frac{n\varepsilon}{k}T^3, \qquad (191)$$

где ε — оптическая часть диэлектрической постоянной или квадрат показателя преломления для длинных волн, k — коэффициент поглощения для длинных волн, который при

учете колебаний свободных электронов и дырок должен зависеть от их концентрации, a — коэффициент в выражении $U = aT^4$ для плотности энергии излучения абсолютно черного тела.

Наконец, нужно учесть и уменьшение теплопроводности, вызываемое свободными электронами, когда концентрация их велика: свободные заряды становятся центрами рассеяния для фононов и этим снижают теплопроводность. Оценка этого эффекта показывает, что он должен стать заметным, начиная с концентраций 10^{20} см$^{-3}$.

Из всех перечисленных процессов, оказывающих влияние на теплопроводность полупроводника, количественному учету поддается пока только случай пар свободных зарядов, приводящий к формуле (189). Мы можем приблизительно оценить значение и температурный ход $\Delta\varkappa$ для экситонов, пользуясь формулой (190). Роль излучения, выражаемая уравнением (191), может стать заметной только при высоких температурах — выше 700° К.

Рассмотрим еще вопрос о теплопроводности мелкокристаллических агрегатов.

Приведенные расчеты, не учитывавшие рассеяния на границах зерен, справедливы для кристаллов, в которых скорость звука не зависит от направления. Границы между отдельными кристалликами не должны вызывать здесь заметного отражения таких упругих волн, длина волны которых превышает зазор между кристалликами.

Иное дело — кристаллы более низкой симметрии. Здесь скорость звука и коэффициент теплопроводности часто резко изменяются с кристаллографическим направлением. Поверхность, изображающая теплопроводность как функцию направления, принимает вид эллипсоида (см. рис. 60 для графита). В тех местах, где соприкасаются грани кристаллов различной ориентации, различие акустических сопротивлений должно вызвать отражение упругих волн. Поэтому следует ожидать, что в мелкокристаллическом неориентированном агрегате таких кристаллов (например, кварца, графита) при низких температурах появится более значительное, чем в изотропных материалах, тепловое сопротивление, связанное с размерами L кристалликов и выражаемое формулой (182б). Отражение должно возникнуть также на границах зерен прессованного порошка в случае плохого контакта между зернами.

В таких кристаллических материалах при достаточно низких температурах было действительно обнаружено добавочное тепловое сопротивление, зависящее от размеров отдель-

ных крупинок прессованного порошка. Тепловое сопротивление порошков, подсчитанное Казимиром, оказалось в хорошем согласии с опытом.

Термоэлектричество [1]

Открытие термоэлектрических явлений

В 1822—1823 гг. Зеебек описал в «Известиях Прусской Академии наук» явление, которое он определил как появление свободного магнетизма в соединенных между собою разнородных проводниках под влиянием разности температур. Из описания произведенных им опытов ясно, что Зеебек открыл термоэлектрические токи, возникающие в замкнутой цепи из разнородных проводников, когда места контактов обладают разными температурами.

Это была эпоха, когда вслед за открытием Эрстеда воздействия электрического тока на магнитную стрелку последовала серия работ Ампера, Био, Савара, Лапласа и других — работ, выяснивших взаимодействие электрических токов и магнитных полей вплоть до гипотезы об амперовых молекулярных токах, сводящих всякий источник магнитных явлений к электрическим токам. От понедельника к понедельнику (день заседаний Парижской Академии наук) росло учение об электромагнетизме; в его развитии приняли деятельное участие физики, математики и химики.

Из Парижа это научное направление распространилось в Швейцарию и Германию, а затем и в Англию, где Фарадей обогатил его открытием электромагнитной индукции.

Если без предубеждения рассмотреть опыты Зеебека, то не возникает сомнения, что наблюденные им эффекты вызывались электрическим током (исчезновение магнитных эффектов, как только ток размыкался введением непроводящей прослойки, количественная связь между магнитным полем тока и наблюденными отклонениями магнитной стрелки и т. п.). Однако Зеебек не только отказался от такого естественного толкования своего открытия, но и активно боролся против него еще на протяжении ряда ближайших лет, обвиняя представителей теории термоэлектрических токов в увлечении модой, вызванной открытием Эрстеда.

Объяснение такому предубежденному отношению к своему открытию можно найти в заключительной части обширного

[1] Эта глава представляет собой сокращенное изложение моей книги «Полупроводниковые термоэлементы».

трактата Зеебека, где он пытается связать земной магнетизм с разностью температур между экватором или серией южных вулканов и полярными льдами. Видимо эта гипотеза была ближе его сердцу, чем открытие еще одного источника возникновения электрического тока.

Ценность статьи Зеебека заключается, конечно, не в этой гипотезе (он же сам показал, что разность температур без замкнутого электрического тока не вызывает никаких магнитных влияний) и не в попытке отрицать электрический ток, а в громадном, накопленном им экспериментальном материале, охватившем самые разнообразные твердые и жидкие металлы, их сплавы, минералы и полупроводники. В этом отношении заблуждение Зеебека сыграло положительную роль: чтобы опровергнуть электрическое происхождение термоэлектрических токов, он на самых различных материалах сопоставлял явление электризации (контактный потенциал) или ряд Вольта с воздействием разности температур на магнитную стрелку и показывал различие между ними.

Составленный Зеебеком обширный термоэлектрический ряд представляет интерес и посейчас. В современных обозначениях (α — термоэлектродвижущая сила на 1°С и σ — удельная электропроводность) ряд Зеебека определяется произведением $\alpha\sigma$ вместо величины $\frac{\alpha^2\sigma}{\varkappa}$ (где $\varkappa$ — удельная теплопроводность), которая, как увидим, характеризует термоэлектрические свойства материала. Обстоятельность исследований Зеебека иллюстрирует тот факт, что наилучшая термоэлектрическая пара (сернистый свинец — сплав цинк—сурьма), опубликованный спустя 125 лет Марией Телкес в американском журнале за 1947 г. совпадает с предельными членами ряда Зеебека.

Сопоставляя качественный ряд Зеебека с современными измерениями термоэлектродвижущей силы металлов, можно убедиться в хорошем согласии между ними. Расхождения ряда Зеебека с рядом Юсти и Мейснера не больше, чем расхождения между последними. Если бы вслед за своим открытием Зеебек попытался использовать термоэлемент для получения электроэнергии, то с помощью крайних членов своего ряда он мог бы получить к. п. д. порядка 3%, т. е. столько же, сколько давали лучшие паровые машины того времени.

Нельзя не отметить также, что Зеебек не оставил без внимания явлений, вызванных разностью температур внутри однородного материала, и качественно оценил эти эффекты,

Ряд Зеебека 1822 г.	Термоэлектрический ряд	α мкв/град. Юсти, 1948 г.	Мейснер, 1934 г.
PbS			
Bi	Bi	—80	—70
Амальгама Bi	Константан .	—39	
Ni	Co	—21	—17.5
Co	Ni	—20	—18
Pd	K	—14	—12
Pt № 1	Pd	—8	—6
U	Na	—7	—4.4
Au № 1	Pt	—5	—3.3
Cu № 1	Hg	—5	—3.4
Латунь	C	—3.5	—
Pt № 2	Al	—1.5	—0.6
Hg	Mg	—1.5	—0.4
Pb	Pb	—1.0	—0.1
Sn	Sn	—1.0	+0.1
Cr	Cs	—0.5	+0.2
Pt № 3	Манганин . .	+0.5	
Cu № 2	Ir	+1.0	+2.2
Rh	Rh	+1.0	+2.5
Au № 2	Zn	+1.5	+2.9
Ag	Ag	+1.5	+2.4
Zn	Au	+1.5	+2.7
C	Cu	+2.0	+2.6
Cu № 3	W	+2.5	+1.5
Pt № 4	Cd	+3.5	+2.8
Cd	Mo	+6.5	+5.9
Сталь	Fe	+12.5	+16.0
Fe	Sb	+42	+35
As	Si	+44	
Sb	Te	+49	+100
SbZn (сплав)	Se	—	+1.000
Te			

Термоэлектрический ряд полупроводников
Мейснер, 1935 г. (α мкв/град.)

MoS	—770	CuS	—7
ZnO	—714	FeS	+26
CuO	—696	CdO	+30
Fe_2O_3 (400° C) . .	—613	$FeTiO_3$	+140
FeO	—500	NiO	+240
Fe_3O_4	—430	Mn_2O_3	+385
FeS_2	—200	Cu_2O	+474
MgO_3H_2	—200	Cu_2O	+1000
SnO	—139	CuO	+1120
Fe_2O_3 (50° C) . .	—60	Cu_2O	+1150
CdO	—41		

которые спустя 30 лет вновь открыл В. Томсон.

Спустя 12 лет после открытия Зеебека часовщик Пельтье опубликовал в 1834 г. статью о температурных аномалиях,

наблюдаемых вблизи границы двух различных проводников при прохождении через них электрического тока.

В действительности явление, впервые наблюденное Пельтье и называемое поэтому эффектом Пельтье, заключается в выделении или поглощении (в зависимости от направления тока) тепла Q на границе двух разных проводников при прохождении тока J, причем

$$Q = \Pi J,$$

где Π — коэффициент Пельтье.

Явление Пельтье теснейшим образом связано с термоэлектричеством, а коэффициент Π с α — термодвижущей силой на 1°С, $\Pi = \alpha T$, где T — абсолютная температура контакта, так что $Q = \alpha T J$. Разность температур вызывает в замкнутой цепи из разнородных материалов электрический ток, а ток, протекающий по такой цепи создает разность температур.

Любопытно, что Пельтье не видел этой связи, несмотря на то, что опыты свои он производил с термоэлектрической цепью. Термоэлектричество играло в этих опытах чисто служебную роль — источника слабых токов.

Наблюдаемые Пельтье аномалии были тем сильнее, чем больше были термоэлектрические силы, они особенно резко проявлялись на границе висмут—сурьма. Но Пельтье искал и находил в своих опытах подтверждение предвзятой идеи, что универсальный закон выделения тепла током, закон Джоуля-Ленца, оправдывается только для сильных токов. При слабых же токах, создаваемых термоэлементом, сказываются индивидуальные свойства металлов, как думал Пельтье. Это ожидание не подтвердилось в однородной части проводников; но на аномалиях в местах контактов, действительно сказалась природа металла, а именно его термоэлектрические свойства. Последних Пельтье не заметил. Он искал объяснения в твердости или мягкости металла, в его электропроводности; если факты не совпадали с его ожиданиями, как, например, в случае висмута, сильные тепловые аномалии которого Пельтье объяснял большой электропроводностью, он отказывался верить измерениям.

Потребовалось несколько лет, в течение которых Беккерель и другие исследователи выясняли истинный смысл явления Пельтье, пока в 1838 г. петербургский академик Ленц простым опытом положил конец всяким сомнениям. В углубление на стыке стержней из висмута и сурьмы Ленц поместил каплю воды, которая замерзла при прохождении тока в одном направлении и таяла при другом направлении тока. Известно,

что замерзание 1 г воды требует отнятия, а таяние — сообщения 80 кал. Ясно стало, что на стыке двух разнородных проводников электрический ток в зависимости от направления выделяет или поглощает теплоту.

Термоэлектрические явления не привлекли к себе большого внимания физиков. Их затмевала мощная волна электромагнетизма, приведшая через 10 лет Фарадея к открытию электромагнитной индукции. Физика шла к обобщающим законам Максвелловской теории, техника — к электрическим машинам. Прошло 30 лет, пока с появлением термодинамики возник интерес ко всем видам превращения энергии, в том числе и к превращениям тепловой и электрической энергии в эффектах Зеебека и Пельтье.

Таков именно и был подход В. Томсона — одного из основателей термодинамики. Термодинамический анализ термоэлектричества и явления Пельтье привели его не только к установлению упомянутой уже связи между этими двумя процессами, но и к открытию третьего эффекта явления Томсона — выделения или поглощения тепла q при прохождении тока J в однородном проводнике, в котором существует градиент температур $\frac{\partial T}{\partial x}$,

$$q = \tau J \frac{\partial T}{\partial x};$$

τ — получил название коэффициента Томсона; он связан, как увидим, с коэффициентами α и Π.

Мы уже упоминали, что эффект Томсона был экспериментально наблюден и изучен еще Зеебеком.

В 1857 г. Томсон опубликовал теорию термоэлектрических явлений в анизотропных кристаллах, но только в XX в. Бриджмен показал, что изменение направления тока в кристалле связано с появлением или выделением тепла, как и в эффекте Пельтье. Такое внутреннее явление Пельтье получило название эффекта Бриджмена.

Почти через 100 лет после открытия Зеебека в 1920—1921 гг. Бенедикс сообщил об открытии им еще двух термоэлектрических эффектов, определяемых не разностью температур между концами проводника, а величиной градиента температуры. Если температуры концов проводника равны друг другу, но между ними находится нагретый или охлажденный участок, то, по Бенедиксу, между концами появится разность потенциалов, если нагретый участок расположен несимметрично — ближе к одному краю.

Тщательная проверка эффекта Бенедикса другими исследователями не подтвердила его существования. Можно считать, что если эффект Бенедикса и существует, то он ничтожно мал по сравнению с эффектом Томсона.

Перечисленными явлениями и ограничивается область термоэлектричества, если не считать явлений, возникающих в магнитном поле, которые принято называть термомагнитными.

Термоэлементы давно применяются для измерения температур, но вопрос об их энергетическом использовании возник только тогда, когда появилась растущая потребность в источниках электроэнергии.

В 1885 г. лорд Релей поставил задачу о термоэлектрическом генераторе и вычислил (не вполне правильно, впрочем) его коэффициент полезного действия. К. п. д. термоэлементов оказался очень малым по сравнению с существовавшими тогда тепловыми машинами; поэтому термоэлектричество снова перешло на задворки курсов физики вместе с люминесценцией, фотоэффектом и пьезоэлектричеством.

Весьма показательно для современного этапа связи физики с техникой, что все эти явления вновь привлекают пристальное внимание физиков и широко входят в технику производства на новой основе полупроводников. По отношению к термоэлектричеству пути его использования будут подробно рассмотрены в настоящей книге. По другим направлениям достаточно известны разработанные в СССР и за рубежом люминесцентные лампы, керамические пьезоэлектрики, твердые и вакуумные фотоэлементы.

Задачу о термоэлектрическом генераторе электроэнергии вновь, в основном правильно, поставил в 1909 г. Альтенкирх. В следующем 1910 г. он рассмотрел техническую задачу термоэлектрического охлаждения и нагрева. Однако поскольку единственными известными технике проводниками были металлы, такие приборы оказались экономически невыгодными. Появились, правда, термоэлектрические батареи для замены гальванических элементов (термостолбики Гюльхера) или для использования солнечной энергии (Кобленц и др.), но они не получали сколько-нибудь значительного распространения, а их к. п. д. не превышал 0.6%, а иногда и 0.1%.

Положение существенно изменилось с появлением в электротехнике (а в связи с этим и в тематике физических исследований) полупроводников. Перспективы получения значительных к. п. д. стали более благоприятными. В связи с задачами индустриализации Советского Союза в начале

первой пятилетки в 1929 г. я указал на задачу создания термоэлектрического генератора из полупроводников, подсчитав, что к. п. д. его может достигнуть 2.5—4% и что дальнейший значительный рост вполне вероятен.

Действительно, в 1940 г. Ю. П. Маслаковец мог сообщить о термоэлементе из сернистого свинца с избытками свинца и серы, который давал к. п. д. порядка 3%, а в 1947 г. М. Телкес напечатала в «Журнале прикладной физики» в США статью, в которой утверждала, что к. п. д. достигал 7%. Эта последняя оценка, однако, повидимому, не подтвердилась, так как в 1954 г. к. п. д. подробно ею описанных термоэлементов не превышал 3.3%.

В 1953 г. Юсти опубликовал в «Журнале холодильной техники» (Zeitschr. f. kalttechnik), выходящем в Германской Федеративной Республике, расчет холодильника как из металлических, так и из полупроводниковых материалов. Автор приходит к неправильному заключению о существовании высшего предела для термоэлектрического охлаждения, которое не может будто бы превосходить 25° С. Ошибочность этого утверждения ясна из того факта, что наши термоэлементы снижают температуру более чем на 50° С. В ноябрьском выпуске (1953 г.) английского журнала прикладной физики опубликован холодильник, снижающий температуру на 26°. Авторы этого исследования (Гольдсмидт и Дуглас) — сотрудники английской фирмы Джнерал Электрик.

Нам представляется, что все три задачи — создание термоэлектрического генератора, холодильника и устройства для подогрева и отопления — не только представляют большой интерес, но и имеют реальные перспективы практического осуществления на основе современного учения о полупроводниках.

Термодинамические соотношения

Опыт установил три термоэлектрических эффекта.

1. Появление электродвижущей силы dE в разомкнутой цепи из двух разнородных проводников, если между их концами существует разность температур dT

$$dE = \alpha_{1-2} dT; \tag{192}$$

α_{1-2} — называется коэффициентом термоэлектродвижущей силы, а часто просто т. э. д. с. между данными проводниками, причем α может зависеть и от температуры.

2. Выделение тепла dQ ватт на границе двух проводников при прохождении тока dJ ампер

$$dQ = \Pi_{1-2} dJ. \tag{193}$$

С изменением знака тока изменяется и знак выделяемой теплоты.

3. Выделение током dJ в участке проводника длиною dx, dq ватт тепла, если в проводнике существует градиент температуры $\frac{\partial T}{\partial x}$

$$dq = \tau dJ \frac{\partial T}{\partial x} dx. \tag{194}$$

Законы термодинамики устанавливают связь между коэффициентами α_{1-2}, Π_{1-2} и τ.

Рассмотрим замкнутую цепь из двух проводников при разности температур dT между контактами. Согласно закону сохранения энергии приравняем нулю алгебраическую сумму всех видов энергии, выделяемых в цепи за единицу времени в стационарных условиях.

Теплоту Пельтье в ваттах, выделяемую за одну секунду в одном контакте, обозначим через $\Pi_{1-2} dJ$, а поглощаемую в другом — $\Pi_{2-1} dJ$, причем $\Pi_{1-2} = \Pi_{2-1} + \frac{\partial \Pi_{1-2}}{\partial T} dT$.

Теплота, выделяемая за 1 сек. эффектом Томсона, в одном проводнике составляет $\tau_1 dJ dT$, а поглощаемая в другом — $\tau_2 dJ dT$. Электрическая мощность, расходуемая в цепи, равна $\alpha dT dJ$.

Кроме этих трех процессов, в цепи имеют место и необратимые процессы теплопроводности и выделения током тепла по закону Джоуля—Ленца. Первый из этих процессов не изменяет в стационарных условиях общего количества энергии, а только переносит тепло в неизменном количестве из одного участка цепи в другой. Второй процесс поглощает энергию, пропорциональную квадрату силы тока dJ, но эта энергия в виде тепла остается в цепи.

Таким образом, уравнение сохранения энергии в цепи напишется:

$$\frac{\partial \Pi_{1-2}}{\partial T} dT dJ + (\tau_1 - \tau_2) dT dJ = \alpha_{1-2} dT dJ$$

или

$$\frac{\partial \Pi_{1-2}}{\partial T} + \tau_1 - \tau_2 = \alpha_{1-2}. \tag{195}$$

Второе соотношение между коэффициентами α, Π и τ может быть получено на основе уравнения второго начала термодинамики, применимого, однако, только к обратимым процессам.

Все три термоэлектрические явления в первом приближении можно считать обратимыми: они меняют знак как с изменением знака разности температур dT, так и с изменением направления тока dJ. Однако в термоэлектрической цепи неизбежно возникают и необратимые явления теплопроводности и джоулевой теплоты. Если последним можно пренебречь при предельно слабых токах, то теплопроводность переносит количества тепла того же порядка, а иногда и значительно больше, чем теплота Пельтье.

Томсон отметил, что термоэлектрические явления не связаны органически с процессом теплопроводности и с выделением тепла током. Большая или малая теплопроводность данного материала, его удельное сопротивление, определяющие необратимые процессы в термоэлементе, не определяют эффектов Зеебека, Пельтье и Томсона. Можно поэтому, заключил Томсон, рассмотреть последние три явления отдельно, считая теплопроводность и сопротивление как угодно малыми и пренебрегая необратимыми процессами как побочными и случайными.

Эти соображения нельзя признать убедительным доказательством. Онзагер позже указал условия, при которых такое разделение обратимых и необратимых процессов допустимо. Повидимому, эти условия имеют место, как в случае металлов, так и полупроводников, хотя бы приближенно. Этот вопрос нельзя считать окончательно установленным и по настоящее время.

Мы будем, однако, вслед за Томсоном, рассматривать обратимую часть термоэлектрических процессов в отрыве от необратимых и проверим вытекающие отсюда выводы. Совпадение выводов с результатами опыта можно рассматривать, как некоторое подтверждение лежащих в их основе допущений. Поскольку нас будут интересовать выводы из теории, последнюю можно рассматривать лишь как путь к этим результатам.

Итак, применим второе начало термодинамики к термоэлектрическим процессам в термоэлементе при температурах горячего и холодного спаев T' и T. Горячий спай получает количество тепла $\Pi' J$, а холодный отдает ΠJ, в то время как в каждом элементе проводников с разностью температур dT при температуре T выделяется теплота $\tau J dT$.

Обратимость процессов приводит к условию, что общее изменение энтропии всех процессов равно нулю

$$\frac{\Pi'}{T'}J - \frac{\Pi}{T}J + J\int_{T}^{T'}\frac{\tau_2 - \tau_1}{T}\,dT = 0.$$

Сократив уравнение на J и продифференцировав его по T, получим:

$$\begin{gathered}\frac{d\frac{\Pi}{T}}{dT} + \frac{\tau_2 - \tau_1}{T} = 0,\\ -\frac{T\frac{d\Pi}{dT} - \Pi}{T^2} = \frac{\tau_1 - \tau_2}{T},\\ \frac{d\Pi}{dT} - \frac{\Pi}{T} = \tau_1 - \tau_2.\end{gathered} \tag{196}$$

Вместе с уравнением (195) это дает

$$\alpha = \frac{\Pi}{T}. \tag{197}$$

Каждую из величин, входящих в формулу (197), можно в отдельности измерить и проверить таким образом формулу, которая получена была учетом обратимых процессов, происходящих в термоэлементе.

Имеющийся до настоящего времени опытный материал подтверждает уравнение (197) в пределах ошибок опыта, правда, довольно значительных. Мы будем поэтому пользоваться уравнением (197), как результатом опыта с учетом предела его точности.

Из (197) мы имеем

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{T\frac{\partial\Pi}{\partial T} - \Pi}{T^2} = \frac{1}{T}\frac{\partial\Pi}{\partial T} - \frac{\Pi}{T^2} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial\Pi}{\partial T} - \frac{\Pi}{T}\right).$$

Выражение, стоящее в скобках, по уравнению (196) равно $(\tau_1 - \tau_2)$. Следовательно,

$$\frac{d\alpha_{1-2}}{dT} = \frac{1}{T}(\tau_2 - \tau_1). \tag{198}$$

В уравнении (198) слева находится величина, относящаяся к границе двух проводников, а справа разность двух членов, каждый из которых зависит от свойств одного только проводника.

Возникает вопрос: нельзя ли представить α_{1-2} как разность некоторого α_1, свойственного первому проводнику и α_2, определяемого только вторым. Интегрируя уравнение (198), мы получаем $\alpha_{1-2}=\int_0^T \frac{\tau_2}{T}\,dT-\int_0^T \frac{\tau_1}{T}\,dT$, где значком 0 обозначена температура абсолютного нуля, при которой α_{1-2} и $\frac{d\alpha_{1-2}}{dT}$ равны нулю. Естественно считать

$$\alpha_{1-2}=\alpha_2-\alpha_1=\int_0^T \frac{\tau_2}{T}\,dT-\int_0^T \frac{\tau_1}{T}\,dT,$$
$$\alpha_2=\int_0^T \frac{\tau_2}{T}\,dT,\quad \alpha_1=\int_0^T \frac{\tau_1}{T}\,dT. \tag{199}$$

Для того чтобы практически определить α_1 и α_2 потребовалось бы знание $\tau\,(T)$ от абсолютного нуля до данной температуры. Опытное измерение теплоты Томсона в таких широких пределах температур затруднительно и пока было осуществлено только для нормального сплава серебра.

Определение же разности $\alpha_2-\alpha_1$ и ее зависимости от температуры многократно производилось для самых разнообразных материалов.

Легко убедиться, что измеряя при некоторой температуре T_0 α_{1-2}, α_{2-3}, $\alpha_{3-4}\ldots\ \alpha_{n-1,\,n}$ мы получим $\alpha_{1-2}+\alpha_{2-3}+\ldots$ $\ldots+\alpha_{n-1,\,n}=\alpha_{1-n}$.

В самом деле, так как все места контактов 12, 23, 34 находятся при одинаковой температуре T_0, то изменение электродвижущей силы пары $1n$, путем включения промежуточных проводников 2,3..., потребовало бы перехода теплоты окружающей среды в электрическую энергию без всякой компенсации, что противоречит второму началу термодинамики. Независимость значения α_{in} от промежуточных проводников служит основой для составления термоэлектрического ряда.

Опыт всегда подтверждает это соотношение.

Если бы мы могли приписать какому-либо веществу определенное значение $\alpha=\alpha_0$, то тем самым получили бы воз-

можность определять абсолютные, а не только относительные значения коэффициента термоэлектродвижущей силы любого вещества.

Уравнение (199) дает такую возможность, раз $\int_0^T \frac{\tau}{T} dT$ промерен уже для одного вещества; но точность этих измерений невелика, хотя попытки измерить $\tau(T)$ вблизи абсолютного нуля предпринимали многие экспериментаторы (Борелиус, Кеезом и др.). В пределах точности измерений $\sim$1мкв/град. можно считать α для олова или свинца близкими к нулю.

Другой путь установить абсолютные значения α открывает сравнение с эффектом Холла. Хотя формулы для α и R в смешанных полупроводниках и различаются, но можно с достаточным приближением принять, что $\alpha = 0$, если $R = 0$; R же близко к нулю для Sn и Pb. Результат совпадает с вышеуказанным.

Уравнения (197) и (198) позволяют выразить коэффициенты Пельтье Π и Томсона τ через α и $\frac{d\alpha}{dT}$. В частности, если $\frac{d\alpha}{dT} = 0$, то $\tau_1 = \tau_2$ и, следовательно, теплоты Томсона, выделяемые в двух ветвях термопар, равны и противоположны по знаку.

Теплота Томсона, выделяемая в замкнутой цепи

$$q = (\tau_1 - \tau_2) J (T_1 - T_2),$$

а теплота Пельтье

$$Q = \alpha J T.$$

Чем больше $(T_1 - T_2)$ по сравнению с T, тем больше относительная роль теплоты Томсона.

Казалось бы, чисто термодинамические соображения позволяют не только установить связь между Π, τ и α, но определить самое значение величины α. В самом деле, рассмотрим контакт двух электронных проводников, через который при постоянной температуре T всей цепи проходит некоторое число электронов dn с любой медленностью, так что ток J как угодно мал. В такой цепи нет ни теплопроводности, ни потерь на джоулево тепло и всю цепь можно рассматривать как равновесную систему, в которой все процессы изменяют знак с изменением знака J.

Согласно второму началу термодинамики количество тепла, выделившееся на контакте:

$$dQ = TdS = T(S_1 - S_2)\,dn,$$

где S_1 и S_2, соответственно, энтропия, приходящаяся на один электрон в первом и втором материале. С другой стороны, по определению коэффициента Пельтье

$$dQ = \Pi_{1-2} e dn.$$

Таким образом,

$$\frac{S_1 - S_2}{e} = \frac{\Pi_{1-2}}{T} = \alpha_{1-2}. \qquad (200)$$

Можно бы ожидать, что термоэлектродвижущую силу α на границе двух электронных проводников можно определить как разность энтропий 1 кулона электричества в обоих проводниках.

Но это рассуждение не вполне правильно: в состоянии равновесия скорости электронов распределены по определенному статистическому закону. Поток электронов из одного проводника в другой перераспределяет их скорости, например быстрые электроны переходят в большем числе, чем медленные. И этот процесс не зависит от скорости переноса заряда, т. е. от силы тока. После перехода как электроны оставшиеся в первом проводнике, так и перешедшие во второй, восстанавливают статистическое равновесие, что влечет за собой дальнейшее изменение энтропии. Поэтому поток энтропии электронов из одного тела в другое не равен разности их энтропий в каждом из тел до перехода, а процесс перехода нельзя считать строго обратимым процессом. Равенство (200) можно рассматривать лишь как приближение. Точное же вычисление α_{1-2} возможно только, исходя из рассмотрения процесса переноса электронов.

Обозначим через j поток электронов через границу двух тел; он складывается из потоков электронов со всеми значениями кинетической энергии E

$$j = \int_0^\infty j(E)\,dE.$$

Среднее значение $\overline{E}$ энергии электронов

$$\overline{E} = \frac{\int_0^\infty EJ(E)\,dE}{\int_0^\infty J(E)\,dE}.$$

Если через $f_0(E)$ обозначить равновесную функцию распределения числа электронов по энергиям, а через $l(E)$ — длину свободного пробега электрона, обладающего энергией E, то поток j может быть представлен в виде

$$j = c\int_0^\infty f(E)\frac{df_0(E)}{dE}EdE.$$

Это выражение одинаково справедливо и для потока газовых молекул. Подставив его в уравнение для $\overline{E}$, получаем

$$\overline{E} = \frac{\int_0^\infty \frac{df_0(E)}{dE} l(E)\,E^2 dE}{\int_0^\infty \frac{df_0(E)}{dE} l(E)\,EdE}.$$

Если S — поток энтропии при переходе одного электрона, то поток энтропии $S = \frac{\overline{E}-\mu}{T}$ одного кулона электрических зарядов, определяющий величину α

$$\alpha = \frac{S}{e} = \frac{1}{e}\left(\frac{\overline{E}}{T} - \frac{\mu}{T}\right) = \frac{k}{e}\left(\frac{\overline{E}}{kT} - \frac{\mu}{kT}\right).$$

Обозначим $\frac{E}{kT} = E^*$, $\frac{\mu}{kT} = \mu^*$, тогда

$$\alpha = \frac{k}{e}\left[\frac{\int_0^\infty \frac{df_0(E^*)}{dE^*} l(E^*)\,E^{*2}\,dE^*}{\int_0^\infty \frac{df_0(E^*)}{dE^*} l(E^*)\,E^*\,dE^*} - \mu^*\right] = \frac{k}{e}\left(\overline{E^*} - \mu^*\right). \quad (201)$$

Теплота Пельтье

$$\Pi = \alpha T = \frac{1}{e}(\overline{E} - \mu). \quad (202)$$

Это самые общие выражения для электродвижущей силы и коэффициента Пельтье, пригодные как для вырожденных, так и невырожденных полупроводников и металлов, в случае когда все носители тока имеют один знак заряда.

Статистическая теория. Металлы

В начале нашего столетия теория металлов исходила из представления о присутствии в каждом металле определенной, но различной для разных металлов концентрации n свободных электронов, хаотически движущихся внутри металла, подобно газовым молекулам. Электроны по этим теориям (Рике, Друде, Лоренца, Дебая) подчинялись той же Больцмановской статистике, что и газовые молекулы; средние энергии их поступательного движения, как и в газе, составляли $\frac{3}{2}kT$, где T — абсолютная температура. Термодвижущая сила V в разомкнутой цепи из двух металлов вычислялась по этой теории

$$V = \frac{k}{e}\int_{T_1}^{T_2} \lg \frac{n_2}{n_1}\, dT. \qquad (203)$$

Легко подсчитать, что в том, например, случае, когда $\frac{n_2}{n_1} = 2.7$, $V = 86 \cdot 10^{-6}\,(T_2 - T_1)$, а $\alpha = 86$ мкв/град., что значительно превышает действительно наблюденные значения α, в тех случаях, когда можно было ожидать, что

$$\frac{n_2}{n_1} > 2.7.$$

Для большинства металлов α не превосходит нескольких мкв/град. Квантовая теория металлов, разработанная в 1927—1928 гг. Я. И. Френкелем в одной форме и А. Зоммерфельдом в другой, устранила это противоречие, как и ряд других.

По теории Зоммерфельда, применившего к электронам в металле квантовую статистику Ферми—Дирака, термодвижущая сила между двумя металлами в первом приближении (при учете одних линейных членов) равна нулю. И только следующее приближение приводит к некоторому конечному, но весьма малому значению α. Это и неудивительно. Рассмотрим металлический стержень, между концами которого создана

разность температур. Так как температура не изменяет концентрации электронов в металле и только незначительно перераспределяет скорости их теплового движения, то естественно, что в таком металле не может возникнуть большой электродвижущей силы.

Полупроводники и в квантовой теории аналогичны классическому металлу начала XX столетия. Часть электронов в полупроводнике оказывается свободной. Концентрации свободных электронов в них различны и обыкновенно настолько меньше, чем в металлах, что к ним применима классическая статистика Больцмана. С повышением температуры изменяется и концентрация n свободных электронов и их кинетическая энергия, которая, как и для молекул газа, может быть приравнена к $\frac{3}{2}kT$.

Рассмотрим стержень из полупроводника, в котором существует градиент температуры $\frac{dT}{dx}$. В горячем конце и концентрация и скорости электронов выше, чем в холодном. Поэтому электроны начнут диффундировать в направлении температурного градиента в бо́льшем числе, чем в обратном. Диффузионный поток, унося отрицательный заряд из горячего конца и перенося его в холодный, создает между ними разность потенциалов.

Процесс диффузии все сильнее тормозится электрическим полем внутри полупроводника, пока поток электронов, вызываемый диффузией, не сравняется с обратным потоком, создаваемым образовавшейся разностью потенциалов. В этих условиях создастся статистическое равновесие электронов в полупроводнике, при котором разность температур между его концами будет длительно поддерживать соответственную разность потенциалов.

Через любое сечение проводника проходит в единицу времени одинаковое число электронов в обоих направлениях. Однако скорости электронов, приходящих от горячего конца, больше скорости электронов, проходящих через данное сечение с холодной стороны. Это различие обеспечивает непрерывный перенос тепловой энергии в направлении градиента температур без переноса заряда.

Механизм переноса тепла существенно меняется, когда в токе участвуют носители как отрицательного заряда (электроны), так и положительные заряды (дырки). Одновременный перенос тех и других в одинаковом числе не влечет за собой

накопления заряда и роста потенциала. Совместная диффузия электронов и дырок от горячего конца к холодному вызывается не только разностью скоростей зарядов, но и градиентом их концентрации.

При такой биполярной диффузии также может возникнуть электрическое поле, вызванное двумя обстоятельствами.

1. Если концентрация одних (например, отрицательных) зарядов превышает концентрацию других, то поток их будет переносить к холодному концу преобладающий заряд, который затормозит их движение и, наоборот, ускорит движение зарядов противоположного знака, пока потоки тех и других не сравняются; при этом в проводнике будет существовать соответственное электрическое поле, определяемое градиентом температуры.

2. Второй источник электрического поля в полупроводнике — различие подвижностей носителей тока. Подвижность u связана с коэффициентом диффузии $D_э$ универсальным соотношением, установленным Эйнштейном:

$$\frac{u}{D_э} = \frac{e}{kT}.$$

Под влиянием градиента концентрации, созданного градиентом температуры, те из зарядов, для которых u и $D_э$ больше ушли бы вперед, если бы они, отделившись от противоположных зарядов, не создавали объемного заряда, а вместе с тем и электрического поля $\mathcal{E}$, тормозящего их движения и ускоряющего отстающие заряды другого знака. Электрическое поле $\mathcal{E}$ выравнивает скорости тех и других и позволяет им диффундировать как одно целое.

Таким образом, даже в том случае, когда тепловое движение создает одинаковое число носителей тока обоих знаков, их диффузия вызывает в проводнике электрическое поле, определяемое различием подвижности зарядов. Это электрическое поле $\mathcal{E}$ может быть выражено, как в случае диффузии ионов в электролите, в виде:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \frac{u_1 - u_2}{u_1 + u_2};$$

здесь $\mathcal{E}_0$ — электрическое поле, которое существовало бы при носителях тока одного только знака, а u_1 и u_2 — подвижности положительных и отрицательных зарядов.

В полупроводнике температура повышает как концентрацию n, так и кинетическую энергию носителей тока.

Первое обстоятельство приводит к появлению электродвижущих сил. Градиент концентрации дает

$$\alpha = \frac{kT}{e} \cdot \frac{u_1 - u_2}{u_1 + u_2} \cdot \frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{dT}. \qquad (204)$$

α становится равным нулю, когда $u_1 = u_2$ или когда $\frac{dn}{dT} = 0$.

Второе обстоятельство — рост скорости v теплового движения зарядов с температурой, определяемый

$$\frac{1}{2} mv^2 = \frac{3}{2} kT,$$

и является причиной, создающей термоэлектродвижущие силы в полупроводниках с одним знаком носителей тока.

В подтверждение этого обстоятельства можно привести пример таких полупроводников, в которых небольшая по сравнению с металлами концентрация электронов остается постоянной в широком интервале температур. Таковы, например, сернистый или теллуристый свинец с избытком свинца. Несмотря на постоянство концентрации, термодвижущие силы измеряются сотнями мкв/град.; они того же порядка, как и в полупроводниках с резкой зависимостью концентрации от температуры.

Согласно второму началу термодинамики, в замкнутой цепи, состоящей из электронных проводников, не может существовать ни электродвижущей силы, ни тока, пока вся цепь находится при одинаковой температуре. На границе двух разнородных полупроводников различие концентраций свободных электронов создаст соответственное изменение контактного потенциала. Это различие и обеспечит равновесие электронов во всей системе. Это рассуждение перестает быть строго справедливым, когда различны не только концентрации электронов, но и температуры полупроводников, изменяющие также их потенциальную энергию. Однако влияние концентрации можно считать второстепенным. (Несколько иные условия возникают только тогда, когда с температурой изменяется не только концентрация электронов, но и соотношение отрицательных и положительных носителей тока).

Различие же скоростей электронов между горячим и холодным концом полупроводника приводит к появлению разности потенциалов между ними. Чем больше концентрации n электронов в полупроводнике, тем меньшее электрическое поле $\mathcal{E}$ потребуется, чтобы перенести столько же электронов, сколько диффундирует благодаря различию скоростей в горячем и холодном концах стержня.

Вычисление термоэлектродвижущих сил

Для металлов, в особенности одновалентных, квантовая теория приводит к зависимости

$$\alpha = \frac{1}{3e}\pi^2 k^2 \left(\frac{1}{\mu} + \frac{1}{l}\cdot\frac{dl}{dE}\right); \tag{205}$$

здесь μ — химический потенциал электронов, который совпадает с предельной энергией Ферми, l — длина пробега электронов с кинетической энергией E.

В металлах можно считать $l \sim E^2$, а так как в токе участвуют преимущественно электроны, для которых $E \approx \mu$, то

$$\frac{1}{\mu} + \frac{1}{l}\cdot\frac{dl}{dE} = \frac{3}{\mu},$$

откуда

$$\alpha = \frac{1}{e}\pi^2 k^2 T \frac{1}{\mu} = \pi^2 \frac{k}{e}\cdot\frac{kT}{\mu}. \tag{206}$$

Величина μ почти не зависит от температуры, поэтому α в одновалентных металлах пропорционально абсолютной температуре T

$$\alpha \sim T. \tag{206а}$$

По порядку величины формула (206) дает для α

$$\alpha \approx 10.86 \cdot 10^{-6}\frac{3\cdot 10^{-2}}{5} = 5.2\cdot 10^{-6}\ \text{в/град.},$$

что находится в хорошем согласии с опытными данными.

Исключение представляет собой литий, для которого $\alpha = 41\cdot 10^{-6}$ в/гр. А. Г. Самойлович и Ф. А. Серова показали, что в этом случае к диффузии электронов присоединяется увлечение носителей тока тепловыми волнами или фононами

от горячего к холодному концу проводника, а член $\frac{1}{l}\cdot\frac{dl}{dE}$ приобретает значение $-\frac{2.8}{E^2}$ вместо $+\frac{2}{E^2}$, как в большинстве металлов. На возможность увлечения электронов фононами впервые указал Л. Э. Гуревич.

В полупроводниках следует учитывать возможность существования как свободных электронов с концентрацией n_-, так и дырок с концентрацией n_+. Термоэлектродвижущие силы, создаваемые теми и другими, взаимно противоположны по знаку и поэтому вычитаются одна из другой.

Выражение для α при двух знаках носителей тока может быть, согласно Н. Л. Писаренко, в невырожденном случае написано следующим образом:

$$\alpha=\frac{k}{\sigma}\left\{u_-n_-\left[A+\ln\frac{2\,(2\pi m^*kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3n_-}\right]-\right.$$

$$\left.-u_+n_+\left[A+\ln\frac{2\,(2\pi m^*kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3n_+}\right]\right\}. \qquad (207)$$

Значение постоянной A зависит от механизма рассеяния электронов. Постоянная A приобретает в зависимости от вида связи между l и E или связи подвижности u с температурой T следующие значения.

Для атомных решеток

$$l\approx E^0;\quad u\approx\frac{1}{T^{\frac{3}{2}}};\quad A=2.0. \qquad (208)$$

Для ионных решеток при $kT\ll h\nu_0$

$$l=l_0\sqrt{\frac{E}{h\nu_0}}\,e^{\frac{h\nu_0}{kT}};\quad A=2.5. \qquad (208а)$$

Для ионных решеток при $kT\gg h\nu_0$

$$l\approx E;\quad u\approx\frac{1}{T^{\frac{1}{2}}};\quad A=3.0. \qquad (208б)$$

Для рассеяния на колебаниях постоянной частоты

$$l \approx E^{-1}; \quad u \approx \frac{1}{T^{\frac{5}{2}}}; \quad A = 1.0; \tag{208в}$$

$$l \approx E^{-\frac{3}{2}}, \quad u \approx \frac{1}{T^3}; \quad A = 0.5.$$

Для рассеяния на ионах примеси и для поляронов

$$l \approx E^2; \quad u \approx T^{\frac{3}{2}}; \quad A = 4.0. \tag{208г}$$

Вообще, если $l \approx E^r$, то $A = r + 2$ и

$$u \approx T^{r-\frac{3}{2}}, \tag{209}$$

когда рассеяние происходит только на тепловых флуктуациях. Когда источником рассеяния служат дефекты кристаллической решетки, свойства которых не зависят от температуры,

$$u \approx T^{r-\frac{1}{2}}. \tag{209а}$$

Для целей использования термоэлектрических явлений одновременное присутствие дырок и электронов невыгодно, если подвижности их u_+ и u_- не очень сильно отличаются друг от друга. В тех же целях желательно иметь полупроводник с высокой электропроводностью. Оба требования достигаются введением в полупроводник примесей, создающих либо свободные электроны, либо дырки.

Для полупроводника с одним видом носителя тока формула упрощается и заменяется

$$\alpha = \frac{k}{e}\left[A + \ln \frac{2\,(2\pi m^* kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3 n}\right]. \tag{210}$$

Формулы для α могут быть также написаны в другом виде.

Для атомных решеток с одним видом носителей тока М. П. Бронштейн впервые получил выражение

$$\alpha = \frac{k}{e}\left(2 - \frac{\mu}{kT}\right) \tag{210а}$$

или, обозначив через ΔE расстояние уровня примеси от соответственной границы зоны и при $\Delta E \gg kT$,

$$\alpha = \frac{k}{e} \cdot \frac{\Delta E}{2kT} . \tag{210б}$$

Последняя формула требует, чтобы α убывало с повышением температуры как $\frac{1}{T}$ и стремилось бы к бесконечности с приближением к абсолютному нулю Этот вывод не только не соответствует опытным данным, но и противоречит общим свойствам тел вблизи абсолютного нуля, по которым не только $\alpha(T)_{T=0} = 0$, но $\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{T=0} = 0$

Это противоречие указывает на недостаточность тех приближений, которые сделаны были при выводе формул (210) и (210а), и на существование неучтенных свойств, проявляющихся при низких температурах.

Для ионных полупроводников

$$\alpha = \frac{k}{e}\left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{kT}\right). \tag{211}$$

Поляронная модель ионных полупроводников, разработанная С. И. Пекаром, приводит к более сложным зависимостям $l(E)$ и соответственно к несколько иным формулам для α. Теория Пекара хорошо оправдывается на ионных полупроводниках, в которых электрон диффундирует вместе с поляризацией окружающей его среды. Для постоянной температуры T можно положить по Пекару

$$l_{\text{пол}} \sim E^{\frac{1}{2}} .$$

Формулу (210) для практических целей удобно представить в виде связи двух легко измеримых величин — α и σ. Введением примеси или избытка одной из компонент, входящих в соединение, можно резко изменять концентрацию n,

мало изменяя при этом подвижность u. Поэтому выражение для α можно переписать так:

$$\alpha = \frac{k}{e}\left[A + \ln \frac{2\,(2\pi m^* kT)^{\frac{3}{2}} eu}{h^3}\right] - \frac{k}{e}\ln(neu)$$

или

$$\alpha \sim C - 86 \cdot 10^{-6} \ln \sigma = C - 2 \cdot 10^{-4} \lg \sigma. \qquad (212)$$

Имеется значительная группа полупроводников с большой электропроводностью, для которых концентрация n не изменяется с температурой. Эффективная масса m^* также не зависит от температуры. Для этих материалов согласно (210) зависимость α от температуры имеет вид

$$\alpha = \frac{k}{e}\left[A + \ln \frac{2\,(2\pi m^* k)^{\frac{3}{2}}}{h^3 n}\right] + \frac{3}{2} \cdot \frac{k}{e} \ln T. \qquad (213)$$

В этих случаях формулы (212) и (213) хорошо оправдываются на опыте: в диаграмме $\alpha = f(\lg \sigma)$ α выражается прямой линией с наклоном, близким $2 \cdot 10^{-4}$. Зависимость α от T при неизменной концентрации n также соответствует медленному логарифмическому росту α с T.

С повышением концентрации свободных электронов система постепенно переходит в состояние вырождения, когда применение предельного случая Больцмановской статистики вместо статистики Ферми—Дирака, которой подчинены электроны в полупроводнике, становится недопустимым.

Определение концентрации по этим более общим формулам дает

$$n = \frac{4\pi\,(2m^* kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot F_{\frac{1}{2}}\left(\frac{\mu}{kT}\right).$$

Функция $F_r(x)$ обозначает интеграл Ферми по всем электронам с различной кинетической энергией E и, соответственно, по всем значениям $x = \frac{E}{kT}$

$$F_r(x) = \int_0^\infty \frac{x^r dx}{e^{x - \frac{\mu}{kT}} + 1}.$$

Интегралы Ферми не могут быть выражены в виде аналитических функций, но они подробно протабулированы для разных значений r и пользование ими не представляет затруднений.

Если мы снова обозначим через r показатель степени в выражении для длины пробега l электронов как функции их энергии

$$l = cE^r,$$

то наиболее общее выражение для α при любой концентрации n носителей тока одного знака будет иметь вид

$$\alpha = \pm \frac{k}{e}\left[\frac{r+2}{r+1}\cdot\frac{F_{r+1}\left(\frac{\mu}{kT}\right)}{F_r\left(\frac{\mu}{kT}\right)} - \frac{\mu}{kT}\right]. \qquad (214)$$

Это и есть формула (201), выведенная выше, представленная в более удобном для вычислений виде.

В частности для атомных решеток, для которых $r=0$ при одном знаке носителей тока

$$\alpha_{ат} = \pm \frac{k}{e}\left[2\,\frac{F_1\left(\frac{\mu}{kT}\right)}{F_0\left(\frac{\mu}{kT}\right)} - \frac{\mu}{kT}\right]. \qquad (215)$$

Как показала Т. А. Конторова, формула Н. Л. Писаренко (211) построена так, что она не приводит к большим ошибкам вплоть до $\frac{\mu}{kT} \approx 1$, хотя в этих условиях уже имеет место вырождение.

Переход к вырожденному состоянию облегчается малой величиной эффективной массы и, следовательно, малым радиусом кривизны кривой $E(k)$.

В этих условиях уменьшается густота уровней и сравнительно небольшое число свободных зарядов заполняет все свободные уровни вплоть до некоторой энергии, определяющей тогда уровень Ферми. Такие условия наблюдаются, например, в сплаве InSb.

Опытные данные

Систематическое исследование термоэлектродвижущих сил различных проводников произвели Б. М. Гохберг и М. С. Соминский. Среди изученных ими материалов оказалось только одно вещество WO_3, которое удовлетворяло уравнению (210): в пределах температур от жидкого воздуха (90° К) до 400° К; термоэлектродвижущая сила убывала обратно пропорционально абсолютной температуре.

В V_2O_5 зависимость, требуемая уравнением (210) наблюдалась только выше —30° С или 240° К; ниже этой температуры α росло пропорционально абсолютной температуре (рис. 122). Замечательно, однако, что при этой температуре (240° К), несмотря на резкий перелом в ходе α, ход сопротивления не испытывает заметных изменений. В координатах $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для ρ получается прямая линия — во всем интервале от жидкого воздуха (90° К) до 500° К.

В Cu_2O от 90 до 355° С или до 630° К α не зависит от температуры (рис. 123), выше же 630° К падает обратно пропорционально T. В этом случае, как показал Андерсен, излом прямой $\alpha\left(\frac{1}{T}\right)$ при 630° К совпадает с изломом $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Однако постоянство α ниже 630° К не соответствует предсказаниям теории, так как здесь следовало ожидать примесной проводимости, для которой должна быть справедлива формула (210б).

В сернистом олове (SnS) α растет при низких температурах пропорционально T, затем становится постоянным, а при высоких температурах убывает как $\frac{1}{T}$.

Еще сложнее ход α в Tl_2S: α сначала растет с T, затем убывает, снова растет, а при высоких температурах опять убывает.

Перечисленные здесь полупроводники обладают сравнительно большими сопротивлениями и широкой запретной зоной. Кроме них имеются данные еще о ряде других полупроводников того же типа.

Формула (210б), по которой α убывает с ростом абсолютной температуры, как $\frac{1}{T}$, оправдывается только при высоких температурах (в Cu_2O выше 300° К, в BaO выше 700° К, в NiO выше 700° К).

Наоборот, при низких температурах, вопреки формуле (210), но в полном согласии с требованием квантовой термодина-

мики, с приближением к абсолютному нулю α убывает пропорционально T. Такой ход α установлен в SiC ниже 200° К, в CdO ниже 700° К, в SbS ниже 190° К, в Ge ниже 30° К, в SnS, TiO_2 и некоторых других материалах.

При промежуточных температурах часто имеется интервал, где α остается практически постоянным, как это отмечалось уже для Cu_2O, от 90 до 630° К. Такое же постоянство α наблюдалось в MoS_2 от 300 до 500° К, в Bi_2S_3 — от 100 до 450° К, для SiC — от 100 до 300° К, для PbS — от 300 до 750° К. В этом интервале обе тенденции — роста $\alpha \approx T$ при низких

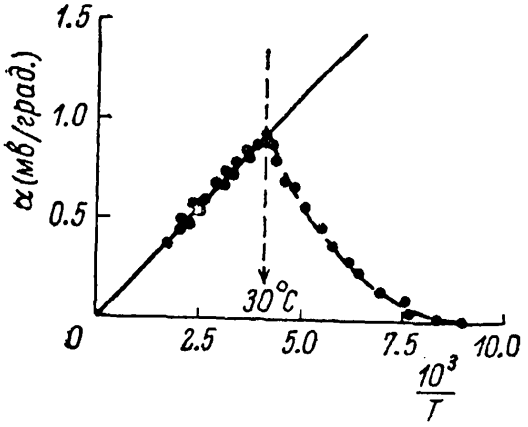


Рис. 122. Зависимость термоэлектродвижущей силы V_2O_5 от температуры.

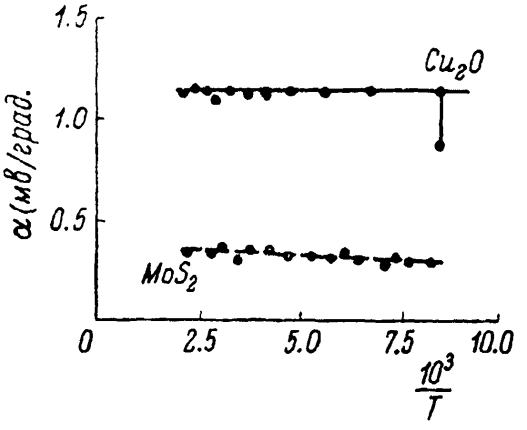


Рис. 123. Зависимость термоэлектродвижущей силы Cu_2O и MoS_2 от температуры.

температурах и убывания $\alpha \approx \frac{1}{T}$ при высоких — как бы уравновешивают друг друга.

Современная теория термоэлектрических явлений приводит для полупроводников с невырожденной системой электронов только к убыванию термоэлектродвижущей силы α с ростом температуры. Рост α с температурой пропорционально T теория дает лишь для металлов с вырожденными электронами. В двух случаях (Ge и CdO), когда такая зависимость α от T наблюдалась в полупроводниках, можно было показать, что электроны находились в состоянии вырождения, как в металлах.

Однако нет оснований ожидать, что с приближением к абсолютному нулю во всех полупроводниках электроны переходят в вырожденное состояние. А между тем, вблизи абсолютного нуля α и даже $\frac{d\alpha}{dt}$ должны приближаться к нулю, так как при $T \to 0°$ К, согласно теореме Нернста, энтропия $S \to 0$, а следовательно, и $\alpha \to 0$.

Опытные данные находятся в хорошем согласии с такой экстраполяцией хода $\alpha = f(T)$, но теоретических оснований для нее пока не имеется. Не существует также хотя бы общих эмпирических формул, которые охватывали бы термоэлектрические свойства полупроводников в широком интервале температур. Можно высказать только качественное правило, по которому термоэлектродвижущая сила α полупроводника, начиная со значения $\alpha = 0$, при $T = 0$ растет сначала пропорционально T, затем более замедленно, часто остается постоянной в известном интервале температур и затем начинает убывать, приближаясь к теоретической формуле (210).

Такое же увлечение электронов фононами, повышающее термоэлектродвижущую силу, какое наблюдается в металлическом литии, происходит и в Ge при температурах ниже 30° K и в Si ниже 100° K.

Поскольку вычисление α требует знания величины эффективной массы m^* носителей тока и законов рассеяния, практически вычисление α бывает неоднозначным.

О значении m^* можно судить по ряду других свойств полупроводника — по энергии ионизации примесей, подвижности, по магнитным и оптическим явлениям.

Характер рассеяния зарядов сказывается на ходе подвижности с температурой.

Если, использовав эти сведения о данном полупроводнике для определения m^* и A, вычислить его термоэлектродвижущую силу, то получаются значения α, близкие к данным непосредственных измерений.

Термоэлектрические генераторы

Рассмотрим термоэлемент, составленный из дырочного и электронного полупроводниковых стержней, соединенных металлическим мостиком (рис. 124). В цепь на холодных ее концах включено внешнее сопротивление R, которое является приемником электроэнергии, создаваемой термоэлементом. Если разность потенциалов на холодных концах цепи V вольт, то получаемая от термоэлемента мощность $\frac{V^2}{R}$ ватт, а сила тока $J = \frac{V}{R}$.

Обозначим термоэлектродвижущую силу, которая равна в данном случае сумме т. э. д. с. обеих ветвей, через α в/град.: $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$.

Соединенные мостиком горячие спаи находятся при температуре T_1, получая тепловую энергию от источника несколько более высокой температуры. Холодные концы находятся при температуре T_0, несколько превышающей температуру окружающей среды или специального охладителя.

Обозначим, далее, внутреннее сопротивление двух ветвей через r_1 и r_2, а их теплопроводности — через K_1 и K_2. Если удельные сопротивления обозначать буквами ρ, а удельные теплопроводности $\varkappa$ и принять одинаковую длину стержней за l, а площади их сечений обозначить через S_1 и S_2, то

$$r = r_1 + r_2 = \left(\frac{\rho_1}{S_1} + \frac{\rho_2}{S_2}\right) l,$$

$$K = K_1 + K_2 = (\varkappa_1 S_1 + \varkappa_2 S_2)\,\frac{1}{l}.$$

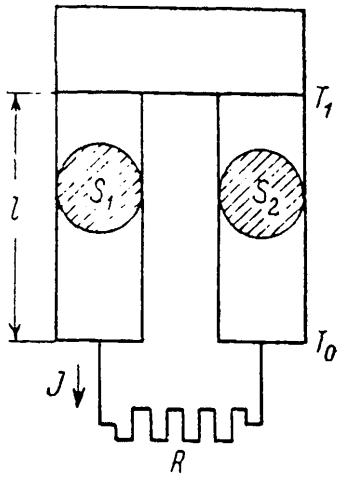


Рис. 124. Схема термоэлектрической цепи.

Исходя из общих законов термоэлектрических явлений, мы можем подсчитать получаемую и отдаваемую термоэлементом на концах стержней теплоту Пельтье, учесть теплоту Томсона, выделяемую или поглощаемую внутри стержней, теплоту, переходящую путем теплопроводности от горячих концов к холодным, джоулеву теплоту, выделяемую током в стержнях, и полезную электроэнергию, доставляемую термоэлементом. Будем относить все виды энергии к 1 сек., т. е. определять их мощность и выражать ее в ваттах; в тех же единицах будем выражать и чисто тепловые величины. Так, например, удельную теплопроводность $\varkappa$ будем выражать в вт/см · град., а не в кал./см · сек. град.; $\varkappa$ вт/см · град. = $= 4.19\ \varkappa$ кал./см · сек. град.

Мощность Q_1 тепловой энергии, получаемой горячими концами,

$$Q_1 = \alpha_1 J T_1.$$

Мощность Q_0, отдаваемая холодными концами,

$$Q_0 = -\alpha_0 J T_0.$$

Теплота Томсона Q, выделяемая в каждом из стержней, согласно уравнению (208),

$$Q = \pm \int_{T_0}^{T_1} \tau \frac{d\alpha}{dT} J dT.$$

В частном случае, когда α на обоих концах имеет одинаковое значение $Q=0$.

Мощность теплового потока Q_m, переносимого от горячего конца к холодному по обоим стержням,

$$Q_m = K(T_1 - T_0).$$

Выделяемая током в обоих стержнях мощность

$$Q_{\text{дж}} = J^2 r.$$

Полезная мощность W, отдаваемая термоэлементом,

$$W = J^2 R.$$

Сила тока

$$J = \frac{\alpha (T_1 - T_0)}{R + r}. \tag{216}$$

Обозначим

$$\frac{R}{r} = m,$$

тогда

$$Q_1 = \alpha_1^2 T_1 (T_1 - T_0) \frac{1}{r(m+1)},$$

$$W = \alpha^2 (T_1 - T_0)^2 \frac{m}{r(m+1)^2}.$$

Пренебрежем временно теплотой Томсона как величиной малой по сравнению с другими слагаемыми и будем считать $\alpha_1 = \alpha_0 = \alpha$, а теплоту Томсона равной нулю. Если $\alpha_1 \neq \alpha_0$, учет теплоты Томсона сводится к тому, что при определении к. п. д. α приходится заменить средней величиной значений α на обоих концах $\bar{\alpha} = \frac{\alpha_1 + \alpha_0}{2}$.

Из джоулевой теплоты $J^2 r$, выделяемой внутри термоэлемента, половина переходит к теплому спаю, возвращая ему мощность $\frac{1}{2} J^2 r$, остальная же часть уходит к холодным спаям.

Коэффициент полезного действия η мы определим как отношение полезной электрической энергии $J^2 R$, выделяемой во внешней цепи, к энергии, затрачиваемой источником тепла. Последняя составляется из теплоты Пельтье Q, из теплоты Q_m, уходящей путем теплопроводности к холодным спаям, и отри-

цательной электроэнергии $\frac{1}{2} J^2 r$, возвращаемой источнику тепла:

$$\eta = \frac{W}{Q_1 + Q_m - \frac{1}{2} J^2 r} =$$

$$= \frac{\alpha^2 (T_1 - T_0)^2 \frac{1}{r} \cdot \frac{m}{(m+1)^2}}{\alpha^2 T_1 (T_1 - T_0) \frac{1}{r} \cdot \frac{1}{(m+1)} + K (T_1 - T_0) - \frac{1}{2} \cdot \frac{\alpha^2 (T_1 - T_0)^2}{r (m+1)^2}} =$$

$$= \frac{T_1 - T_0}{T_1} \cdot \frac{\frac{m}{m+1}}{1 + \frac{Kr}{\alpha^2} \cdot \frac{m+1}{T_1} - \frac{1}{2} \cdot \frac{T_1 - T_0}{T_1} \cdot \frac{1}{m+1}}.$$

Таким образом, к. п. д. термоэлемента полностью определяется, во-первых, температурами горячего и холодного спаев, во-вторых, величиной $\frac{Kr}{\alpha^2}$, которая зависит от свойств применяемых в термоэлементе материалов и которую мы обозначим в дальнейшем $\frac{1}{Z}$, так что

$$Z = \frac{\alpha^2}{Kr} \tag{217}$$

и, наконец, выбором отношения $m = \frac{R}{r}$.

Для получения возможно высокого значения к. п. д. термоэлементов с определенными значениями α, $\varkappa$, ρ и с любым отношением $\frac{R}{r} = m$, необходимо подобрать сечения S_1 и S_2 наиболее благоприятным образом, т. е. так, чтобы при заданных значениях $\varkappa$ и ρ произведение Kr достигло наименьшего возможного значения. Для определения условий минимума Kr продифференцируем

$$Kr = (\varkappa_1 S_1 + \varkappa_2 S_2) \left(\frac{\rho_1}{S_1} + \frac{\rho_2}{S_2}\right) = \varkappa_1 \rho_1 + \varkappa_1 \rho_2 \frac{S_1}{S_2} + \varkappa_2 \rho_1 \frac{S_2}{S_1} + \varkappa_2 \rho_2$$

по $d\left(\frac{S_1}{S_2}\right)$ и приравняем производную нулю. Это даст

$$\frac{\rho_1}{\varkappa_1} \cdot \frac{\varkappa_2}{\rho_2} = \left(\frac{S_1}{S_2}\right)^2. \tag{218}$$

При таком выборе $\frac{S_1}{S_2}$

$$Kr=(\sqrt{\varkappa_1\rho_1}+\sqrt{\varkappa_2\rho_2})^2,$$

$$Z=\frac{\alpha^2}{Kr}=\frac{(\alpha_1+\alpha_2)^2}{(\sqrt{\varkappa_1\rho_1}+\sqrt{\varkappa_2\rho_2})^2}\ \text{град.}^{-1} \qquad (219)$$

В это выражение входят только характеристики материала обеих ветвей термоэлемента и не входят их размеры.

Теперь подберем наивыгоднейшее с точки зрения к. п. д. отношение $\frac{R}{r}$. Условие выделения максимальной мощности приводит в термоэлементе, как и в других источниках тока, к требованию $R=r$, при котором $m=1$, а

$$\eta=\frac{T_1-T_0}{T_1+\frac{2}{Z}}\cdot\frac{1}{2}.$$

Условие же для максимального к. п. д. получим, полагая

$$\frac{\partial\eta}{\partial m}=0,$$

что приводит после элементарных расчетов к

$$\left(\frac{R}{r}\right)_{\text{опт.}}=M=\sqrt{1+\tfrac{1}{2}Z(T_1+T_0)},$$

T, Z и M — отвлеченные числа нулевого измерения.

Подставив это оптимальное значение m, которое мы обозначим через M, в выражение для η, получим

$$\eta=\frac{T_1-T_0}{T_1}\cdot\frac{M-1}{M+\frac{T_0}{T_1}}. \qquad (220)$$

Первый множитель здесь выражает термодинамический к. п. д. обратимого двигателя, а второй — показывает снижение его в результате необратимых потерь на теплопроводность $\varkappa$ и джоулеву теплоту ρ, входящих в выражение для Z.

Чем больше M по сравнению с единицей, т. е. чем больше Z и T_1+T_0, тем меньше снижение к. п. д. Поэтому повышение температуры T_1 горячего спая увеличивает η не только вследствие увеличения к. п. д. обратимого двигателя $\frac{T_1-T_0}{T_1}$, но и в результате одновременного роста M при данном Z.

Эта же формула ясно показывает, что для достижения максимального к. п. д. к материалу термоэлемента следует предъявлять только одно требование — максимально возможного значения Z, совместимого с наибольшей температурой T_1 источника тепла, или, точнее, наибольшего доступного для данного материала произведения $Z \cdot \frac{T_1 + T_0}{2}$.

Зависимость оптимального к. п. д. η и оптимального отношения $M = \frac{R}{r}$ от Z и T_1 при $T_0 = 300°$ К показаны в табл. 13 и на рис. 125.

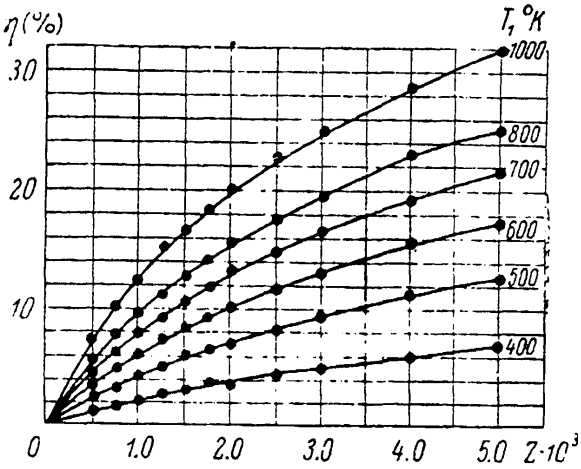


Рис. 125. Зависимость к. п. д. от Z и T.

Коэффициенты полезного действия η (%) термоэлектрических генераторов в зависимости от T_1 и Z при $T_0 = 300°$ К определены по формуле

$$\eta = \frac{T_1 - T_0}{T_1} \cdot \frac{\sqrt{1 + \frac{1}{2} Z (T_1 + T_0)} - 1}{\sqrt{1 + \frac{1}{2} Z (T_1 + T_0)} + \frac{T_0}{T_1}} = \frac{T_1 - T_0}{T_1} \cdot \frac{M - 1}{M + \frac{T_0}{T_1}}.$$

Получение холода

Термоэлектрические холодильники используют явление Пельтье — выделение или поглощение тепла на границе двух проводников при прохождении тока в термоэлектрической цепи.

Направление тока J мы выберем так, чтобы ток поглощал тепло в охлажденном пространстве при температуре T и выделял его при комнатной температуре T_0. Тогда термоэлемент поглощает мощность

$$Q = \alpha J T$$

и выделяет

$$Q_0 = \alpha J T_0.$$

Мощность выделяемой внутри элемента джоулевой теплоты

$$W = J^2 r,$$

где r — сопротивление обеих ветвей термоэлемента; половина W переходит к теплому спаю, остальная половина к холодному.

Таблица 13

z	400° К		500° К		600° К		700° К		800° К		1000° К	
	M	η (%)	M	η (%)	M	η (%)	M	η (%)	M	η (%)	M	η (%)
0.5	1.085	1.15	1.095	2.25	1.111	3.45	1.12	4.4	1.13	5.4	1.15	7.2
0.75	1.13	1.5	1.14	3.2	1.155	4.7	1.17	6.1	1.19	7.6	1.22	10.0
1.0	1.162	2.13	1.185	4.15	1.20	5.9	1.225	7.8	1.25	9.6	1.285	12.5
1.25	1.20	2.65	1.225	5.0	1.25	7.2	1.275	9.2	1.30	11.1	1.35	15.0
1.5	1.24	3.0	1.27	5.8	1.295	8.2	1.325	10.5	1.35	12.7	1.40	16.5
1.75	1.27	3.35	1.30	6.3	1.325	9.2	1.37	11.8	1.40	14.0	1.46	18.0
2.0	1.31	3.75	1.345	7.1	1.375	10.1	1.42	13.0	1.45	15.5	1.52	20.0
2.5	1.38	4.45	1.41	8.2	1.46	11.7	1.50	14.8	1.55	17.5	1.62	22.6
3.0	1.43	4.9	1.48	9.2	1.53	13.0	1.95	16.5	1.63	19.5	1.72	25.0
4.0	1.55	6.0	1.62	11.1	1.675	15.5	1.73	19.2	1.88	23.0	1.90	28.5
5.0	1.66	6.8	1.73	12.5	1.80	17.2	1.87	21.5	1.94	25.0	2.08	32.0

Мощность, переходящая от теплого спая к холодному путем теплопроводности,

$$Q_m = K(T_0 - T).$$

Кроме того, необходимо учесть затрату мощности током против разности потенциалов между теплым и холодным спаем

$$Q_n = \alpha J(T_0 - T).$$

Коэффициент полезного действия K_x, который в этом случае называется холодильным коэффициентом и выражается отношением мощности, поглощаемой холодильным спаем, к мощности, затрачиваемой электрическим током,

$$K_x = \frac{\alpha JT - \frac{1}{2}J^2r - K(T_0 - T)}{J^2r + \alpha(T_0 - T)J}.$$

Подобно тому, как мы поступили в случае термоэлектрического генератора, выразим K и r через удельные значения обеих ветвей $\varkappa_1$ и $\varkappa_2$, ρ_1 и ρ_2, а размеры через S_1 и S_2, $l_1 = l_2 = l$. Максимальное значение K_x получится, как и там, при

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} \cdot \frac{\varkappa_2}{\varkappa_1} = \left(\frac{S_1}{S_2}\right)^2,$$

а

$$Kr = (\sqrt{\varkappa_1\rho_1} + \sqrt{\varkappa_2\rho_2})^2.$$

В выражении для K_x умножим числитель и знаменатель на r и заменим

$$Jr = V.$$

Разделив числитель и знаменатель на J, получим

$$K_x = \frac{\alpha T - \frac{1}{2} V - Kr (T_0 - T) \frac{1}{V}}{V + \alpha (T_0 - T)}.$$

Выберем разность потенциалов на концах термоэлемента так, чтобы K достигло максимального значения. Для этого положим

$$\frac{\partial K_x}{\partial V} = 0,$$

что приводит к уравнению

$$V_{\text{опт}} = \frac{2Kr}{\alpha} \cdot \frac{(T'_0 - T_1)}{T_0 + T} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{1}{2} Z (T_0 + T)} \right].$$

Обозначим снова, как и при выводе к. п. д., термобатареи

$$\sqrt{1 + \frac{1}{2} Z (T_0 + T)} = M,$$

$$V_{\text{опт}} = \alpha (T_0 - T) \frac{1}{M - 1};$$

соответствующая этому значению V величина K_x

$$K_x = \frac{T}{T_0 - T} \cdot \frac{M - \frac{T_0}{T}}{M + 1}. \qquad (221)$$

Наибольшее охлаждение $(T_0 - T)_{\max.}$, которое может быть достигнуто при данном значении M, получим, приравняв $K = 0$:

$$M = \frac{T_0}{T}$$

$$(T_0 - T)_{\max.} = \frac{1}{2} Z T^2, \qquad (222)$$

при этом $V = \alpha T$, а потребная мощность

$$W = \frac{\alpha^2}{r} T^2 = KZT^2.$$

В выражении (221) для K_x первый множитель представляет собой термодинамический к. п. д. обратного цикла Карно, второй же множитель дает снижение к. п. д., вызванное необратимыми процессами теплопроводности и выделения теплоты током.

Из выражения

$$\frac{1}{K_x} = \left(\frac{T_0}{T} - 1\right) \frac{M + 1}{M - \frac{T_0}{T}}$$

легко усмотреть, что к. п. д. K_x тем меньше, а $\frac{1}{K_x}$ тем больше, чем больше $\frac{T_0}{T}$ и чем при заданном $\frac{T_0}{T}$ меньше M, т. е. чем меньше $\frac{1}{2} Z(T_0 + T)$.

Примем, например, $Z = 2 \cdot 10^{-3}$, $T_0 = 300°$ К и $\Delta T = 30°$, тогда $M = 1.255$, а $K_x = 10 \frac{0.144}{2.255} = 0.64$.

В табл. 14 дана сводка значений $K_{опт}$ в зависимости от Z и разности температур $T_0 - T$. Наряду со значениями $(T_0 - T)_{max.}$, вытекающими из (221) и (222), в табл. 14 приведены также значения этих величин для термоэлектрических батарей, состоящих из двух последовательно соединенных каскадов $\left(T_0 - \frac{T_0 + T}{2}\right)$ и $\left(\frac{T_0 + T}{2} - T\right)$. Можно показать, что если холодильные коэффициенты отдельных каскадов K_1 и K_2, то K для двух последовательных каскадов дается формулой

$$K_x = \frac{1}{\frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2} + \frac{1}{K_1 K_2}},$$

или, если $K_1 \approx K_2$,

$$K_x = \frac{K_1}{2 + \frac{1}{K_1}}.$$

Элементарный подсчет показывает, что применение двух каскадов заметно повышает K_x только тогда, когда $K_x < 1$. Увеличение числа каскадов выше двух практически бесполезно.

Но для максимального снижения температур, если не обращать внимания на количество затрачиваемой энергии, каждый новый каскад может снизить температуру на величину, несколько меньшую, чем $T \frac{TZ}{2}$. Снижение температуры при Z, не зависящем от температуры, пропорционально T^2, где T — температура, полученная после охлаждения. Поэтому последовательные каскады дают все меньшее снижение температур. Если, например, $Z = 2 \cdot 10^{-3}$ и $T_0 = 300°$ К, то пер-

вый каскад может охладить на 59°, второй меньше, чем на 40°, третий меньше, чем на 29°, четвертый меньше, чем на 22°, и т. д. Затрачиваемая же на каждый последующий каскад мощность быстро возрастает с числом каскадов. Наибольшее охлаждение, которое может быть получено в одном каскаде при $Z=2\cdot10^{-3}$ и $T_0=100°$ К, составит всего 8.5°.

Термоэлектрический подогрев

Термоэлектрическая батарея, охлаждая одни спаи, повышает температуру других. В отличие от прямого подогрева джоулевой теплотой, в термоэлементе электроэнергия служит средством для переноса части тепловой энергии от холодных к горячим спаям.

Отличие расчета такого подогревающего устройства от охлаждающего сводится к тому, что в то время как половина джоулевой теплоты, переходя к холодным спаям, снижает их холодильный коэффициент, здесь джоулева теплота, переходящая к горячим спаям, добавляется к теплоте, переносимой от холодных спаев

К. п. д. K_0, который в данном случае называется отопительным коэффициентом,

$$K_0=\frac{\alpha JT+\frac{1}{2}J^2r-K(T-T_0)}{J^2r+\alpha(T-T_0)J}=\frac{\alpha T+\frac{1}{2}V-Kr(T-T_0)\frac{1}{V}}{V+\alpha(T-T_0)}.$$

Максимальное значение отопительный коэффициент получает при условии $\frac{\partial K_0}{\partial V}=0$, что приводит к

$$V_{\text{опт.}}=\frac{\alpha(T-T_0)}{M-1},$$

где M — имеет прежнее значение

$$M=\sqrt{1+\frac{1}{2}Z(T+T_0)}.$$

При $V=V_{\text{опт.}}$

$$K_{\text{опт.}}=\frac{T}{T-T_0}\left(1-2\frac{M-1}{Z}\right). \qquad (223)$$

При $Z=2\cdot10^{-3}$, $T_0=270$ и $T-T_0=30°$ $M=1.25$, $TZ=0.6$, $\frac{T}{T-T_0}=10$, $K_0=1.5$.

В табл. 15 даны значения оптимального отопительного коэффициента $K_{\text{опт.}}$ в зависимости от Z и от $\Delta T=T-T_0$ при $T_0=300°$ К.

Таблица 14

$Z \cdot 10^3$	1.0		1.5		2.0		2.5		3.0		5	$\frac{T}{T_0 - T}$
каскады	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	
$T_0 - T$ \ $(T_0-T)_{max.}$	33	60	45	80	56	93	65	106	72	117	100	
5°	3.6	3.7	4.9	5.0	6.3	6.3	7.6	8.9	8.9	8.9	12.4	59
10	1.4	1.6	2.2	2.25	2.8	2.85	3.3	3.4	4.1	4.15	6.1	29
20	0.44	0.52	0.83	0.89	1.1	1.2	1.45	1.5	1.8	1.85	2.7	14
25	0.2	0.30	0.55	0.64	0.78	0.86	1.0	1.05	1.3	1.35	2.0	11
30	0.1	0.23	0.33	0.45	0.56	0.65	0.78	0.85	0.96	1.06	1.6	9.0
35	—	0.16	0.21	0.34	0.41	0.50	0.56	0.66	0.74	0.85	4.3	7.6
40	—	0.11	0.12	0.26	0.29	0.38	0.44	0.56	0.58	0.70	1.02	6.5
45	—	0.07	—	0.21	0.20	0.31	0.33	0.44	0.45	0.58	0.84	5.7
50	—	0.03	—	0.15	0.11	0.24	0.22	0.33	0.33	0.47	0.68	5.0

Таблица 15

$Z \cdot 10^3$	1.0		1.5		2.0		2.6		3.0		4		5		10	
каскады \ $T-T_0$		II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
5°	4.9	—	5.8	—	7.0	—	8.3	—	9.7	—	11.6	—	13.6	—	21	61
10	3.1	—	3.5	—	4.0	—	4.6	—	5.2	—	6.2	—	7.3	—	10.6	31
15	2.1	—	2.3	—	2.7	—	3.1	—	3.7	—	4.4	—	5.0	—	7.3	21
20	1.8	1.8	2.1	2.1	2.3	2.3	2.6	—	3.0	—	3.6	—	4.0	—	5.6	16
25	1.6	1.65	1.75	1.8	2.0	2.05	2.3	—	2.5	—	3.1	—	3.5	—	4.7	13
30	1.3	1.38	1.4	1.47	1.65	1.68	1.8	1.8	2.75	2.75	2.5	2.5	2.8	2.8	4.0	11
40	1.0	1.25	1.2	1.32	1.45	1.5	1.6	1.7	1.8	2.8	2.1	2.1	2.3	2.3	3.2	85
50	1.0	1.18	1.5	1.22	1.25	1.34	1.45	1.5	1.6	1.6	1.8	1.85	2.0	2.05	2.7	70

При использовании двух каскадов небольшие значения $K_0 < 1.5$ могут быть повышены. Три последовательных каскада, каждый из которых повышает температуру на $\frac{\Delta T}{3}$, еще несколько больше повышают к. п. д., чем два каскада по $\frac{\Delta T}{2}$.

Так при повышении температуры на 30° с 300 до 330° К отопительный коэффициент составит:

при $Z = 1 \cdot 10^{-3}$	$K_I = 1.30$,	$K_{II} = 1.38$,	$K_{III} = 1.46$
при $Z = 1.5 \cdot 10^{-3}$	$K_I = 1.40$,	$K_{II} = 1.47$,	$K_{III} = 1.55$
при $Z = 2.10^{-3}$	$K_I = 1.65$,	$K_{II} = 1.68$,	$K_{III} = 1.71$

Глава VI

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ОСНОВНЫХ ВЕЛИЧИН, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Явления, протекающие в полупроводниках, описываются при посредстве следующих характеристик:

1) удельная электропроводность σ;

2) подвижность электронов u_- и дырок u_+ и время релаксации $\bar{\tau}$;

3) концентрация электронов n_- и дырок n_+ и их эффективные массы m^*_- и m^*_+;

4) ширина запрещенной зоны ΔE_0 и расстояние от границы зоны до уровней примеси ΔE; положение химического потенциала μ;

5) длительность свободного существования τ_0 и диффузионная длина L;

6) термоэлектродвижущая сила α;

7) теплопроводность $\varkappa$, теплоемкость c и скорость звука v;

8) контактный потенциал $V_к$;

9) фотопроводимость $\sigma_ф$;

10) гальваномагнитные постоянные эффекта Холла R и эффекта Нернста N;

11) диэлектрическая постоянная ε;

12) магнитная восприимчивость χ;

13) оптический коэффициент поглощения k и коэффициент преломления n.

Рассмотрим какими средствами мы располагаем для количественного определения всех этих постоянных в данном образце полупроводника и каким образом можно видоизменять эти постоянные в желательную сторону.

Прежде всего обратимся к структуре полупроводниковых материалов.

Большей частью приходится иметь дело с мелкокристаллическими агрегатами, полученными либо непосредственно путем окисления металла (Cu_2O), либо в виде спеченных или спресованных порошков, либо, наконец, в виде застывшего расплава. Главный недостаток всех таких образцов — их неоднородность: условия введения примесей (например, избытка либо недостатка кислорода или серы) различны для наружных и для более глубоколежащих участков образца; часто примеси сосредоточиваются в поверхностных слоях отдельных кристалликов. Кроме того, отдельные кристаллики обычно отличаются друг от друга, иногда даже по знаку носителей тока.

Другой существенный недостаток мелкокристаллических агрегатов — различная ориентация соприкасающихся кристалликов. Если кристаллы данного вещества не принадлежат к правильной системе, то все их свойства, в том числе электропроводность и теплопроводность, различны в разных направлениях. Поэтому электрическое и температурное поле в таком образце представляет собой пеструю картину, не допускающую простой интерпретации; получаемые же на опыте средние значения σ и $\varkappa$ не имеют простого физического смысла.

Прессованные образцы из анизотропных кристалликов частично ориентированы по отношению к направлению внешнего давления и поэтому в разных направлениях обладают различными электропроводностью и теплопроводностью.

Наконец, иногда поверхности кристалликов оказываются покрытыми плохо проводящими пленками. Тогда измерение электропроводности σ может привести к совершенно ложным результатам. Несмотря на большие значения σ внутри каждого кристаллика, электропроводность всего образца, благодаря изолирующим прослойкам между зернами, оказывается весьма малой. Некоторые авторы выражали мнение, что до сих пор полученные результаты относятся к прослойкам, а не к основному веществу, что неверно уже хотя бы потому, что во многих веществах прослойки обладают повышенной проводимостью.

Все эти трудности отпадают при изучении монокристаллов. Однако не следует забывать, что природные монокристаллы обладают примесями, влияющими самым решительным образом на все характеристики вещества. Да и в искусственно полученных из расплава монокристаллах появляются примеси из материала сосуда или воздуха, даже если исходный продукт был достаточно чист. Лишь недавно удалось выращивать

монокристаллы, количество примесей в которых составляет $10^{-6}\%$, и вводить в них примеси в заданных концентрациях.

Другое обстоятельство, которое необходимо учитывать при изучении полупроводников, — это отклонения от стехиометрического состава и от состояния термодинамического равновесия.

Состав окислов и сульфидов металлов зависит от давления кислорода или серы в газообразной фазе, с которой соприкасается данный образец.

В образцах с дырочной проводимостью (например, Cu_2O, UO_2, CuS) избыток кислорода или серы повышает проводимость и соответственно изменяет все остальные характеристики образца. В материалах с электронной проводимостью (ZnO, TiO_2, ZnS), наоборот, удаление кислорода или серы производит такой же эффект.

При высоких температурах сравнительно скоро устанавливается термодинамическое равновесие между парциальным давлением кислорода (серы) в окружающей полупроводник атмосфере и избытком или недостатком его в образце. Зависимость между избыточной концентрацией N кислорода и давлением p кислорода определяется законом действующих масс. Так, например, для Cu_2O концентрация избыточного кислорода $N \approx p^{\frac{1}{4}}$, а так как электропроводность $\sigma \approx N^{\frac{1}{2}}$, то зависимость электропроводности от давления кислорода получает вид $\sigma \approx p^{\frac{1}{8}}$.

Для электронного полупроводника ZnO зависимость электропроводности от концентрации избыточного кислорода имеет вид $\sigma \approx p^{-\frac{1}{4.3}}$.

Если реакция присоединения избыточного кислорода в Cu_2O требует преодоления некоторого энергетического барьера $E_к$, то число N примесных атомов кислорода $N \approx p^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{E_к}{kT}}$, а электропроводность $\sigma \approx p^{\frac{1}{8}} e^{-\frac{\Delta E + 2E_к}{2kT}}$. Такая зависимость σ от p была подтверждена экспериментально при температурах от 800 до 1000° С.

При более низких температурах процесс поглощения или выделения кислорода настолько замедляется, что в течение многих часов и даже суток состояние внутренних частей образца практически не изменяется. Их электропроводность

и другие свойства определяются равновесием, которое было достигнуто при высоких температурах. Состояние кислорода внутри охлажденного образца является как бы замороженным или закаленным.

Следует поэтому различать полупроводниковые материалы, находящиеся в состоянии равновесия с окружающей средой при достаточно высоких температурах, и закаленные образцы — при более низких температурах. Граница между этими состояниями зависит, разумеется, от длительности пребывания образца при данной температуре и от материала полупроводника.

Свойства полупроводника, находящегося в закаленном состоянии, зависит от условий, в которых он был при температуре закалки $T_к$.

Опыт показал, что подвижность зарядов в возможно чистых монокристаллах иногда на порядок величины больше, чем в поликристаллическом образце или в присутствии примесей. Вместе с тем сильное влияние химического состава и технологии изготовления полупроводников открывают возможность воздействовать на них, изменяя их свойства в желательную сторону. Так, вводя то или иное количество примесей или вызывая отступления от стехиометрических соотношений компонентов, можно в широких пределах изменять электропроводность, термоэлектродвижущую силу и фотопроводимость полупроводников. Немалое влияние оказывает длительный отжиг или быстрая закалка.

Возможность изменять знак носителей тока введением тех или иных примесей широко используется при изготовлении германиевых выпрямителей и усилителей. С помощью поверхностной обработки удается на электронном образце создать тонкий слой дырочного материала и наоборот. При этом появляется необходимая для таких устройств резкая граница дырочного и электронного веществ. Электронно-дырочные переходы создаются также внутри монокристалла при его выращивании или диффузией.

В селеновых выпрямителях формовкой при повышенной температуре образуют на дырочном селене слой электронного селенида кадмия.

В меднозакисных выпрямителях обработкой меди сначала при 1050° С, когда образуется слой закиси меди, а затем при 600° С, когда этот слой насыщается кислородом, и, наконец, закалкой при низких температурах достигается необходимое строение запорного слоя, обладающего хорошими выпрямительными показателями.

Измерение электропроводности

Основным источником ошибок при измерении электропроводности σ служат переходные сопротивления на контактах. В образцах с малым удельным сопротивлением главную роль играют несовершенства механического контакта, в образцах большого удельного сопротивления — запорные слои, возникающие на контактах благодаря разности контактных потенциалов. И в том и в другом случае ток, идущий через полупроводник, может уменьшиться в десятки и сотни раз. Поэтому необходимым условием измерения электропроводности нужно считать устранение влияния переходных сопротивлений.

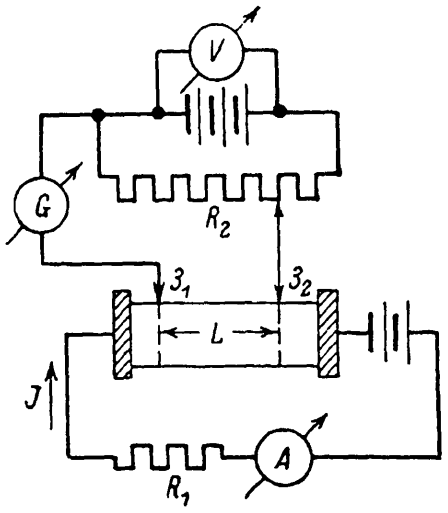


Рис. 126. Принципиальная схема компенсационного метода измерения электропроводности.

Это достигается либо устранением металлических контактов при безэлектродном методе, когда токи создаются внутри образца переменным или вращающимся магнитным полем, либо измерением разности потенциалов V между двумя зондами $З_1$ и $З_2$ (рис. 126) на некотором участке проводника длиной L, вдоль которого течет ток J; тогда сопротивление этого участка R равно $\frac{V}{J}$, а удельная электропроводность σ при поперечном сечении образца S вычисляется как $\sigma = \frac{J}{V} \cdot \frac{L}{S}$.

При этом предполагается, что эквипотенциальные поверхности представляют собой нормальные к оси образца плоскости. Большие ошибки могут возникнуть, когда образцы неоднородны: в то время как ток определяется средней электропроводностью по всему сечению полупроводника, распределение потенциала на зондах определяется поверхностным слоем.

В обоих случаях мы не устраняем влияния переходных сопротивлений между границами отдельных кристаллических зерен, из которых обычно состоит измеряемый образец. Для того чтобы определить электропроводность самого вещества, необходимо либо изготовить его в виде монокристалла, либо же перейти к столь высоким частотам переменного напряжения, при которых емкостной ток в переходных слоях превышает ток проводимости.

Гюллери, внося мелкие кристаллики полупроводника в изолирующую и лишенную потерь среду, получал материал, потери которого на высоких частотах определялись индукционными токами внутри каждого кристалла. Отсюда можно было определить удельное сопротивление изучаемого вещества.

Если имеются основания подозревать присутствие изолирующих прослоек между зернами, образующими данный полупроводник, то, переходя ко все более высоким частотам, можно убедиться в присутствии или отсутствии таких прослоек, вызывающих отступления от закона Ома и зависимость сопротивления от частоты. И. В. Курчатов с сотрудниками судил об электропроводности кристалликов карборунда по их нагреванию в высокочастотном поле.

А. Р. Регель и его сотрудники пользовались для измерения электропроводности расплавленных полупроводников или таких веществ, которые при высоких температурах реагируют с любыми металлическими электродами, методом индукционных токов, возникающих в образце, помещенном во вращающемся магнитном поле. Подвешенный на упругой нити образец поворачивается под влиянием взаимодействия магнитных полей, создаваемых током во внешней катушке с индуцированными токами в образце. По углу, на который закручивается нить подвеса, можно судить о силе индукционного тока, а по силе тока — об удельном сопротивлении вещества.

При изучении полупроводников большого удельного сопротивления, приближающихся к изоляторам, приходится измерять весьма слабые токи и учитывать возникающую в процессе прохождения тока обратную электродвижущую силу поляризации.

Токи от 10^{-3} до 10^{-14} а за промежутки времени в несколько сотых секунды можно измерять (рис. 127) с помощью струнного электрометра $Э$, который служит нулевым прибором, включенным в цепь из электродвижущей силы V (порядка 2—100 в), измеряемого сопротивления R и компенсирующего сопротивления R_0. Последнее присоединяется к потенциометру, на котором подбирается такое напряжение V', которое приводит показания включенного между R и R_0 электрометра к нулю. При этих условиях сила тока J, проходящего через образец, равна

$$J = \frac{V}{R} = \frac{V'}{R_0},$$

$$R = R_0 \frac{V}{V'}.$$

Измеряя таким приемом R, следует убедиться в отсутствии электродвижущей силы поляризации. Признаком поляризации может служить падение тока J с течением времени при постоянном V, а также заряжение электрометра при быстром отключении V вместе с компенсирующим устройством. Если при измерении тока в определенный момент времени в образце имелась поляризация с напряжением V_n, то сопротивление R образца следует вычислять по формуле

$$R = R_0 \frac{V - V_n}{V} .$$

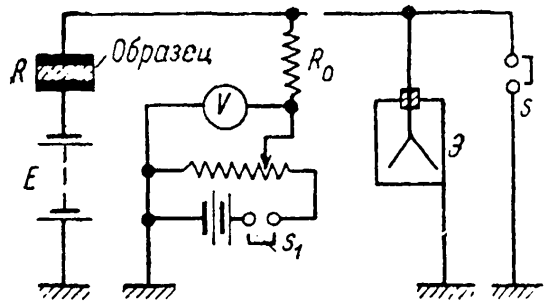


Рис. 127. Электрометрическая компенсационная схема для измерения больших сопротивлений.

Еще более слабые токи, порядка 10^{-16} а, можно измерять ламповым электрометром.

Определяя сопротивление на переменном или высокочастотном токе, можно избавиться от влияния поляризации и с помощью усилителей измерять слабые токи. Зависимость сопротивления от частоты служит признаком присутствия плохо проводящих прослоек или медленно текущих процессов. Применяя осциллограф, можно легко обнаружить гистерезисные явления, протекающие в полупроводнике.

При измерении сопротивления полупроводника в сильных электрических полях важно избежать нагревания джоулевым теплом. С этой целью измерение тока проводят на кратковременном импульсе или на ряде импульсов, отделенных значительными промежутками времени, а вместо тока измеряют заряд, перенесенный током за длительность импульса.

Как в монокристаллах, так и в мелкокристаллических агрегатах из ориентированных анизотропных кристалликов электропроводность различна в разных направлениях. Поэтому полное описание полупроводника требует часто измерения σ в зависимости от направления.

Подвижность

Непосредственным методом определения подвижности u носителей тока служит измерение скорости перемещения дополнительных свободных неосновных зарядов, внесенных в определенном участке образца электродом, к которому приложен кратковременный импульс напряжения. Зная напря-

женность электрического поля $\mathcal{E}$, протягивающего внесенные в образец носители тока, и скорость v перемещения границы дополнительных зарядов, можно вычислить подвижность u как $\frac{v}{\mathcal{E}}$. Повышение электропроводности, вызванное добавочными зарядами, видоизменяет распределение поля $\mathcal{E}$ между электродами, однако это обстоятельство легко учесть так же, как и постепенное расплывание границы, вызванное диффузией.

На монокристаллах германия, где заряды обладают большой длительностью свободного существования, порядка 0.001 сек., и в то же время большой подвижностью, порядка 3000 см^2/в·сек., дополнительно внесенные неосновные заряды в полях 10 в/см успевают пройти путь до 20 см. В то же время электрическое поле в несколько сотен вольт на сантиметр, созданное в определенном месте с помощью острия, уже резко увеличивает концентрацию носителей тока данного знака. Таким образом, в германии налицо условия, которые необходимы для осуществления описанного метода измерения подвижности. Результаты его близко совпали с данными, полученными другими путями. Другой способ создания неосновных носителей — импульсное освещение полупроводника узким пучком света, которое производит такое же воздействие, как инжекция носителей из острия. Измеряя с помощью осциллографа промежуток времени между освещением и приходом неосновных носителей к коллектору, можно вычислить их подвижность.

Обычно же для определения подвижности зарядов пользуются сочетанием измерения электропроводности σ и постоянной R эффекта Холла.

Как мы видели, постоянную Холла можно выразить

$$R = A\frac{1}{nec},$$

где n — концентрация носителей тока, если все они обладают одинаковым знаком, e — заряд электрона, c — скорость света, A — постоянная, которая зависит от закона, связывающего длину свободного пробега l электрона с его кинетической энергией.

Для полупроводников с гомеополярной решеткой при отсутствии большого числа примесных ионов

$$A = \frac{3\pi}{8}.$$

В металлах и ионных решетках при низких температурах $A=1$, а при высоких температурах в ионных решетках $A=1.1$. В тех же случаях, когда рассеяние электронов обязано в основном зарядам примесных ионов, $A=1.93$.

Произведение постоянной R на $\sigma=ne u$ дает $R\sigma=A\frac{u}{c}$, откуда и определяется u. Однако этот метод применим только при чисто электронной или чисто дырочной проводимости. Он не пригоден для полупроводников со смешанной проводимостью.

Изменением температуры или введением соответственных электроположительных или электроотрицательных примесей часто удается превратить проводник в чисто электронный или чисто дырочный и в этом состоянии измерить подвижность. Приравнивая ее к той подвижности, которая имела место до введения примесей, мы допускаем, что последние мало изменили условия движения зарядов в теле. Это допущение можно считать обоснованным только при малой концентрации введенных примесей.

Внесением в вещество тех или других примесей удается превратить его либо в электронный, либо в дырочный полупроводник и измерить в нем подвижность как электронов, так и дырок.

Вместо эффекта Холла можно было бы воспользоваться для определения подвижности эффектом Нернста, особенно в случаях смешанной проводимости. Для чистых образцов германия И. В. Мочан удалось получить таким путем удовлетворительное согласие с другими методами.

Эффекты Холла и Нернста определяют подвижность основных носителей тока. Дрейфовый же метод дает подвижность неосновных носителей. Однако опытные данные показывают, что значения подвижностей мало зависят от того, являются ли дырки и электроны в данном полупроводнике основными или неосновными.

Измерение постоянной R становится затруднительным, когда подвижность мала, а удельное сопротивление велико. В течение долгого времени, например, не удавалось определить подвижность дырок в селене, так как она оказалась всего порядка 1 $см^2/в \cdot сек.$, а удельное сопротивление селена $\rho=10^5$ ом · см. Можно, однако, значительно повысить чувствительность измерения R, если пользоваться переменными электрическими и магнитными полями и применять усилители напряжения.

Наименьшие подвижности, измеренные на полупроводниках (Se, TiO_2, WO_3), составляют при комнатной температуре

около 0.1 $см^2/в \cdot сек.$, а наибольшие $3.6 \cdot 10^3$ (Ge) или даже от 10^4 до $8 \cdot 10^4$ $см^2/в \cdot сек.$ (HgSe, InSb). При низких температурах подвижность германия достигает 10^5 $см^2/в \cdot сек.$

Уравнение $u = \frac{1}{2} \cdot \frac{el}{m^* v}$ (107) связывает u со средней продолжительностью свободного пути l, которая, разумеется вовсе не совпадает с длительностью существования, охватывающей много свободных путей; l определится как $l = \bar{\tau} v$, где v — тепловая скорость.

Концентрация носителей тока и их эффективная масса

В случае чисто электронных или чисто дырочных проводников постоянная R эффекта Холла непосредственно дает концентрацию зарядов.

При смешанной проводимости задача сводится к определению u_+ и u_-. Так как $\sigma = (n_+ u_+ + n_- u_-) e$, а постоянная Холла $R = \frac{A(n_+ u_+^2 - n_- u_-^2)}{ce\,(n_+ u_+ + n_- u_-)^2}$, то $R\sigma^2 = A\,(n_+ u_+^2 - n_- u_-^2)\,\frac{e}{c}$.

Если известны u_+ и u_-, то сопоставляя σ и $R\sigma^2$, можно вычислить в отдельности n_+ и n_-.

Можно также привлечь измерение термоэлектродвижущей силы α, в выражение которой входит величина $n_+ u_+^2 - n_- u_-^2$. Однако остальные величины, входящие в α (в частности m_+^* и m_-^*), не настолько достоверны, чтобы ожидать точных определений n. В этом отношении постоянная эффекта Холла имеет важное преимущество — она не зависит от значения эффективной массы носителей тока. По этой же причине сама по себе она непригодна для определения эффективной массы зарядов, но в комбинации с термоэлектродвижущей силой α может служить для измерения m^*.

Термоэлектродвижущая сила α для полупроводника с одним знаком носителей тока может быть записана в виде

$$\alpha = \frac{k}{e}\left[C + \ln \frac{2\,(2\pi m^* kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3 n}\right].$$

Постоянная C определяется, как и постоянная A в формуле для R, законом, связывающим длину свободного пробега l электрона с его скоростью. Для каждого типа рассеивающих центров обе постоянные имеют различные значения. Так, для атомных решеток $C = 2$, для ионных решеток выше температуры Дебая $C = 3$, для рассеяния на зарядах $C = 4$.

Но если тип рассеяния, а следовательно, и значения A и C известны, то, определив по эффекту Холла концентрацию n свободных зарядов, можно из выражения для α вычислить m^*. Так как в формулу входит $\ln n$, то точного значения концентрации и не требуется.

Другой метод определения эффективной массы — измерение расстояния ΔE уровней примеси от границы зоны. При большой диэлектрической постоянной $\varepsilon > 10$ волновые функции электронов примеси охватывают несколько постоянных решетки. Можно, пренебрегая кристаллической структурой, считать среду непрерывной; тогда энергию ионизации (т. е. перехода в свободное состояние) можно приравнять ионизационной энергии в вакууме, уменьшенной в ε^2 раз и умноженной на отношение $\frac{m^*}{m_0}$. Для одновалентного водородоподобного атома примеси получим

$$\Delta E = \frac{13.5}{\varepsilon^2} \cdot \frac{m^*}{m^0},$$

откуда вычисляется m^*.

Четвертый метод — измерение концентрации n свободных зарядов примесной проводимости

$$n = \sqrt{2N} \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{\Delta E}{2kT}},$$

где N — число атомов примеси.

Пятый путь — сравнение с подвижностью u аналогичных решеток, учитывая соотношения $u = C' m^{*S}$, где для атомных решеток $S_{\text{ат}} \approx \frac{5}{2}$, для ионных $S_n \approx \frac{3}{2}$. Однако в выражении для u множитель C' также зависит от m^*; поэтому этот метод ненадежен.

Можно определять m^*, исходя из зависимости ширины запретной зоны ΔE_0 от температуры.

Наиболее полные и достоверные сведения об эффективных массах мы получаем, изучая зависимость сопротивления от магнитного поля и циклотронный резонанс. Здесь сказываются тензорные свойства m^*, выражающиеся эллипсоидом; направление осей эллипсоида в кристаллической решетке и величина продольной и поперечной эффективной массы вытекают из сложной формы поверхностей равных энергий в зонах Бриллюэна.

В связи с циклотронным резонансом мы уже приводили данные для германия и кремния. Однако далеко не во всех полупроводниках удается наблюдать диамагнитный или циклотронный резонанс; для этого нужно, чтобы, хотя бы при низких температурах, длина свободного пробега электронов позволяла им совершить в магнитном поле полный круг без столкновений.

Ширина запрещенной зоны и расположение уровней примесей

Наиболее употребительный метод измерения ширины запретной зоны и положения уровней примеси сводится к измерению температурного хода σ и R. Мы видели, что при достаточно высоких температурах и при не слишком большой концентрации примесей σ можно приближенно выразить формулой

$$\sigma = \sigma_0 \, e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}.$$

В σ_0 входит еще множитель $T^{\frac{3}{2}}$, который при высоких температурах может заметно влиять на ход σ. Учитывая это обстоятельство, а также температурный ход подвижности $u \approx T^{-p}$, получим

$$\lg \sigma = \lg \sigma_0 + \left(\frac{3}{2} - p\right) \lg T - 0.43 \frac{\Delta E}{2k} \cdot \frac{1}{T}.$$

В первом приближении можно пренебречь членом $\left(\frac{3}{2} - p\right) \lg T$ и потом ввести на него поправку. Наклон прямой в координатах $\lg \sigma$ и $\frac{1}{T}$ с указанной поправкой дает величину $\frac{\Delta E}{2k}$, а следовательно, и ΔE. Можно также наносить по оси ординат вместо $\lg \sigma$ величину $\lg \left[\sigma T^{p-\frac{3}{2}}\right]$ или $\lg \sigma + \lg T^{p-\frac{3}{2}}$.

Для определения расстояний ΔE от уровней примеси до границы зоны вместо σ можно с бóльшим правом воспользоваться ходом R, который не зависит от подвижности. Так как при достаточно низких температурах подавляющее преобладание получают заряды одного знака, определяемого характером примеси, то

$$R = A \frac{1}{nec} = \frac{A}{ec} \cdot \frac{h^3}{2 (2\pi m^* kT)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{\Delta E_{\text{прим}}}{2kT}}.$$

Принимая, что m^* от температуры не зависит, получаем однозначное выражение для связи между $\lg R$ и $\frac{1}{T}$ или, точнее, между $\lg\left(RT^{\frac{3}{2}}\right)$ и $\frac{1}{T}$.

Метод измерения температурного хода σ или R имеет то преимущество, что при установлении равновесия под влиянием теплового движения концентрация электронов не зависит от правил отбора: электрон всегда может быть переброшен на ближайший свободный уровень, хотя бы это и противоречило оптическим правилам отбора. Этого преимущества не имеют оптические методы измерения по спектрам поглощения или по вероятности фотоэлектрического эффекта. Здесь может случиться, что ближайшие свободные уровни окажутся недоступными для электронов в силу правил отбора. Например, может оказаться, что ближайшая полоса состоит из одних только s-уровней; тогда ни один s-электрон не может быть заброшен туда фотоном. В кристаллической решетке такие же правила отбора справедливы для волнового вектора k. В спектре поглощения все такие переходы будут отсутствовать.

Между тепловыми и оптическими переходами существует и другое важное отличие: возбуждение фотонами протекает в течение очень короткого времени — порядка периода световых колебаний, т. е. порядка 10^{-15} сек. Изменившееся электрическое поле не успеет за такое короткое время вызвать смещения ионов из их положений равновесия. Единственная деформация, которая способна ослабить поле, — это смещение электронов, характеризующее оптическую часть диэлектрической постоянной, равную квадрату показателя преломления для инфракрасных волн. Вслед за этим на протяжении ближайших $10^{-13} - 10^{-12}$ сек. начнет устанавливаться ионная поляризация, вызывающая постепенное ослабление поля. Если первая, быстро устанавливающаяся часть диэлектрической постоянной в обычных полупроводниках составляет от 3 до 20 единиц, то более медленное смещение ионов доводит ее до 10—100 единиц. Соответственно с этим энергия электрона в новом состоянии в первый момент больше, чем после установления ионной поляризации. Таким образом, энергия, затрачиваемая фотоном на перевод электрона в свободное состояние в ионных кристаллах, оказывается более значительной, чем расстояние между основным уровнем электрона и его энергией в возбужденном состоянии после установления теплового равновесия. Это явление лежит в основе поляронной теории.

Наконец, свет может перевести электрон в одно из состояний возбуждения, лежащих ниже свободной полосы, где электрон, оставаясь связанным с освобожденным им уровнем, не участвует в электропроводности. Можно даже предполагать, что часто первичным актом поглощения света является образование экситона, для которого $h\nu < \Delta E_0$. Только в результате диффузии экситона в кристалле и передачи энергии примесному электрону или сообщения ему дополнительной тепловой энергии одна из составных его частей — электрон или дырка — переходит в соответственную зону уровней кристалла и повышает концентрацию носителей тока.

Таким образом, нельзя утверждать, что наименьшая поглощаемая полупроводником частота $\nu_{min.}$ всегда дает ширину запрещенной зоны. В общем случае $h\nu_{min.} \neq \Delta E_0$, причем $h\nu_{min.}$ может быть как больше, так и меньше ΔE_0 и только очень приближенно их можно приравнять друг к другу. Тем не менее, для многих полупроводников условие $h\nu_{min.} = \Delta E_0$ хорошо оправдывается.

Ширину запрещенной зоны можно было бы определить и с помощью спектров поглощения и испускания мягких рентгеновских лучей (см. рис. 41). Но и здесь следует учитывать правила отбора. Впрочем, снимая K-спектры (переход на s-уровни) и L-спектры (переход на p-уровни), можно учесть как s и p, так и d-электроны полупроводника. Но точность рентгеновского метода невелика.

В то же время, температурный ход σ и R дает правильное значение ΔE только в том случае, если ΔE не зависит от температуры. Если же, как это обычно и бывает, $\Delta E = \Delta E_0 + \alpha T$, то $\lg \sigma = \lg \sigma_0 - \alpha - \frac{\Delta E_0}{2kT}$, и, следовательно, диаграмма $\lg \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ даст наклон прямой, отвечающий ΔE_0 — ширине запрещенной зоны при абсолютном нуле температуры, а отрезок на оси $\lg \sigma$ даст не $\lg \sigma_0$, а $\lg \sigma_0 - \alpha$. α для многих полупроводников имеет значение $(1—5) \cdot 10^{-4}$.

Длительность свободного существования τ_0 и диффузионная длина L

Эти две величины связаны с коэффициентом диффузии D для свободных зарядов соотношением

$$L = \sqrt{D\tau_0}.$$

Коэффициент диффузии D связан с подвижностью универсальным законом Эйнштейна

$$\frac{D}{u}=\frac{kT}{e}.$$

Поэтому диффузионную длину можно выразить через подвижность

$$L=\sqrt{\frac{kT}{e}\cdot u\tau_0} \qquad (224)$$

Методы определения τ_0 исходят из дрейфового метода измерения подвижности.

Условия рекомбинации не изменяются от включения небольшого тянущего поля между эмиттером и коллектором. Измеряя число неосновных носителей, дошедших до коллектора, в зависимости от напряжения тянущего поля и, следовательно, длительности пребывания в этом поле, можно определить скорость их рекомбинации и константу τ_0:

$$n=n_0e^{-\frac{t}{\tau_0}}.$$

Как и при измерении подвижности, вместо инжекции зарядов в эмиттере можно воспользоваться кратковременным освещением узким пучком света.

Другой вариант метода — наблюдение за скоростью затухания во времени добавочной проводимости, созданной освещением или инжекцией в соседнем участке,

$$\sigma_\Phi=\sigma_0e^{-\frac{t}{\tau_0}}.$$

Следует иметь в виду, что рекомбинация свободных зарядов происходит не только в массе полупроводника, но и в его поверхностном слое. Последняя в высокой степени зависит от состояния поверхности. На поверхности, шлифованной твердым порошком, рекомбинирует почти каждый достигший ее заряд. Рекомбинация на поверхности, травленной химически, значительно слабее. Имеются основания считать, что на скорость поверхностной рекомбинации влияют и электрические условия в поверхностном слое, а также адсорбированные на поверхности ионы.

Диффузионная длина L еще более чувствительна к искажениям кристаллической решетки, чем подвижность. Так, после нагрева, вносящего в германий акцепторные уровни,

подвижность постепенно возвращается к первоначальному значению. Для восстановления L требуется еще длительный отжиг.

Для определения диффузионной длины L измеряют добавочное число носителей, вызванное длительным освещением соседнего узкого участка. Перемещая освещенный участок по отношению к приемнику, можно, исходя из уравнения

$$n = n_0 e^{-\frac{x}{L}},$$

где x — расстояние между освещенным участком и коллектором, определить постоянную L.

Как и следует ожидать, L различно для электронов и дырок и сильно изменяется с расстоянием интересующей нас области полупроводника от поверхности, где происходит особенно сильная рекомбинация.

Термоэлектродвижущая сила

Для измерения термоэлектродвижущей силы α необходимо определить разность потенциалов V между двумя металлическими контактами полупроводника, разность температур $(T_1 - T_2)$ между которыми известна. Следует, однако, иметь в виду, что проходящий по полупроводнику ток в свою очередь нагревает один контакт и охлаждает второй, что вызывает ошибку в определении α.

Под V следует понимать ту разность потенциалов, которая создается при полном отсутствии тока. Измерение V следует поэтому производить с помощью потенциометра при строгой компенсации V приложенным внешним напряжением. С некоторым приближением можно измерять V также гальванометром, сопротивление r которого очень велико по сравнению с сопротивлением полупроводника.

Разность потенциалов V, возникающая на границе данного полупроводника, в котором существует градиент температур, с другим веществом зависит от свойств обоих соприкасающихся материалов. Однако α в полупроводниках настолько превышает термоэлектродвижущую силу любых чистых металлов, что замена одного металла другим мало влияет на результат. Для определения знака термоэлектродвижущей силы почти безразлично, с помощью какого металла ее измерять. Но для определения точного значения α следует брать металл, для которого α возможно близко к нулю.

Такими металлами можно считать свинец и олово, обладающие минимальным эффектом Холла.

α является функцией температуры. Поэтому для измерения α приходится пользоваться разностью температур порядка 10° С, меняя температуру самого полупроводника в широких пределах.

Во многих полупроводниках знак термоэлектродвижущей силы изменяется от участка к участку. Поэтому необходимо иметь возможность измерять величину или по крайней мере знак α в очень малых объемах. Для этого может служить поддерживаемый электрической грелкой при заданной повышенной температуре медный стержень, заканчивающийся острием, прикладываемый к данному участку полупроводника. Другой электрод, находящийся при комнатной температуре, соединен с удаленным участком образца. Знак разности потенциалов определяет в этом случае термоэлектрические свойства того прилегающего к горячему острию участка, в котором сосредоточен градиент температуры.

Термоэлектродвижущие силы полупроводников сильно зависят от концентрации электронов n или от электропроводности σ. Связь между α и σ можно выразить формулой

$$\alpha = A - B \lg \sigma.$$

В зависимости от концентрации n величина α изменяется у разных полупроводников от нескольких десятков микровольт на градус до 1000—1500.

Термоэлектродвижущая сила зависит также от характера рассеяния электронов и от эффективной массы.

Теплопроводность и теплоемкость

Точные измерения теплопроводности $\varkappa$ относятся к числу наиболее длительных и ответственных операций. Для определения коэффициента теплопроводности $\varkappa$ необходимо измерить как поток тепла dQ, проходящей через поперечное сечение проводника, так и градиент температур $\frac{dT}{dx}$ в нем и площадь поперечного сечения S:

$$\frac{dQ}{dt} = \varkappa \frac{dT}{dx} S. \qquad (225)$$

Трудность измерения заключается в точном определении того теплового потока, который проходит сквозь полупроводник. Из мощности, которую доставляет источник тепла

(обычно пользуются джоулевым теплом VJ, выделяемым током J при разности потенциалов V), некоторая часть расходуется на излучение и на теплоотдачу во внешнюю среду. Эти поправки вносят в измерение трудно контролируемые ошибки. Поэтому часто прибегают к приему, исключающему необходимость определять тепловой поток. Последний проходит последовательно как через измеряемое тело, так и через другое с заранее хорошо измеренной теплопроводностью (рис. 128). Если при этом пренебречь потерей тепла обоими телами во внешнюю среду, то можно считать $\frac{dQ}{dt}$ одинаковым для обоих тел. Тогда

$$\frac{\varkappa}{\varkappa_0} = \frac{S_0\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_0}{S\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)}.$$

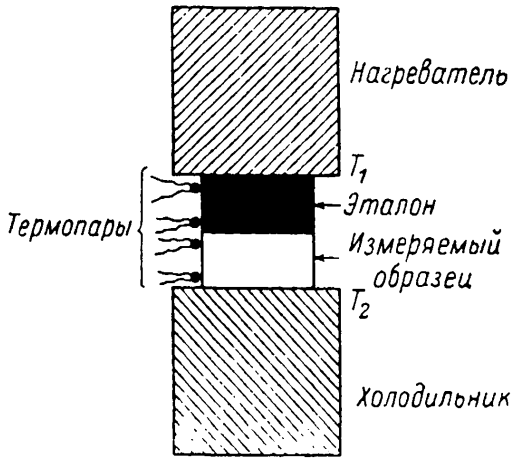


Рис. 128. Схема относительного метода определения теплопроводности твердых тел.

Задача сводится к определению температурных градиентов в двух последовательно включенных в тепловой поток телах. Для уменьшения возникающих при этом методе измерения ошибок прибор помещают в вакуум, а стенкам, окружающим измеряемые тела, стараются придать температуры, близкие к температуре соответственного участка измеряемого тела.

Значительно лучше помещать измеряемый образец между двумя стержнями из материала, для которого теплопроводность как функция температуры хорошо известна. Измерив градиент температур в каждом из них, можно определить проходящие через них тепловые потоки $\left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)_1$ и $\left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)_2$. Средний из них приравнивают тепловому потоку в образце.

При определении теплового потока большие ошибки вносит несовершенство теплового контакта измеряемого тела с металлом, передающим или отнимающим тепло от тела.

Любой из этих приемов требует установления стационарного равновесия, т. е. такого состояния, при котором температура, хотя и различна в разных участках тела, но в данном месте не изменяется со временем. Установление такого состояния требует длительного времени, измеряемого часами.

Точность наиболее тщательных измерений не превышает 1%, а несоблюдение всех необходимых предосторожностей приводит часто к большим ошибкам. Поэтому результаты измерений различных наблюдателей даже для таких стандартных объектов, как монокристаллы каменной соли и сильвина расходятся на много процентов. Для измерения теплопроводности полупроводников в широком интервале температур применяется описанный стационарный метод.

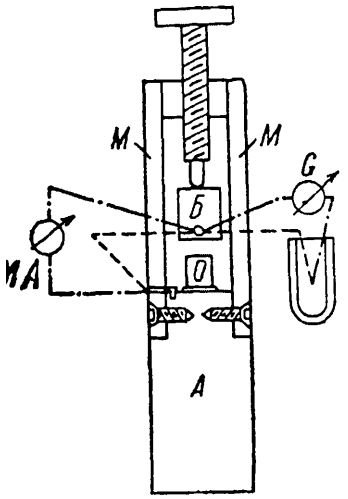


Рис. 129. Схема прибора для определения коэффициента теплопроводности по методу А. В. Иоффе и А. Ф. Иоффе.

Блок *Б* поднят над образцом *О*; при измерениях образец *О* плотно зажат между блоками *А* и *Б*. *М* — теплоизолирующие стенки. *Штрихпунктирная линия* — медь; *прерывистая* — константан.

Значительно быстрее протекают измерения удельной теплопроводности такими методами, которые не требуют установления стационарного распределения температур. Один из таких методов, рассчитанный на измерение теплопроводности вблизи комнатных температур небольших образцов полупроводников с коэффициентом теплопроводности, лежащими в пределах от 0.001 до 0.1 кал./см · сек. град., был предложен А. В. Иоффе и А. Ф. Иоффе. Метод этот оказался настолько простым и удобным, что мы опишем его подробнее.

Принцип метода заключается в следующем.

Рассмотрим небольшой цилиндрический образец *О*, обладающий малой теплопроводностью, зажатый между двумя большими медными блоками *А* и *Б* (рис. 129), температура которых T_1 и T_2 измеряется термоэлементами. Нагревая или охлаждая один из этих блоков, мы передаем от него теплоту через образец второму блоку, теплоемкость которого обозначим через c.

Поток тепла Q, прошедший через образец за время t, изменит температуру T_2 второго блока на ΔT_2. Пренебрегая потерями тепла в стороны, можно написать

$$Q = c\Delta T_2.$$

Вместе с тем для образца, имеющего форму цилиндра или прямоугольной призмы высотой L и с поперечным сечением S,

$$Q = \varkappa (T_1 - T_2)\frac{S}{L}t,$$

откуда

$$\varkappa = c\frac{L}{St}\cdot\frac{\Delta T_2}{T_1 - T_2}. \qquad (226)$$

Таким образом, задача измерения коэффициента теплопроводности $\varkappa$ сводится к измерению разности температур T_1 и T_2 и температуры T_2 через небольшие промежутки времени t.

При выводе формулы (226) нами сделаны следующие упрощения.

1. Мы пренебрегали тепловыми сопротивлениями контактов между медными блоками и образцом.

Для того чтобы уменьшить вызываемую этим ошибку, следует хорошо пришлифовать соприкасающиеся поверхности и заменить воздух в остающемся зазоре средой с лучшей теплопроводностью (галлий, ртутная амальгама, глицерин или масло). При соблюдении этих условий для материалов с малой теплопроводностью (порядка 10^{-2} кал./см · сек. град.) ошибка оказывается незначительной.

2. Мы пренебрегли временем, необходимым для выравнивания температуры во втором медном блоке, и предположили, что в каждый момент времени температура T_2 термоэлемента, измеряющего температуру второго блока, равна температуре T_2' прилегающего к нему слоя образца. Принято также, что показания гальванометра дают величину T_2 в момент измерения.

Из двух величин ΔT_2 и $(T_1 - T_2)$, входящих в уравнение (226), величина ΔT_2 не затрагивается запозданием T_2 по отношению к T_2' во всех случаях, когда на протяжении нескольких последовательных промежутков времени t значение ΔT_2 остается неизменным. Ошибка в определении $(T_1 - T_2)$ несколько уменьшает значение $\varkappa$. Однако обычно $(T_1 - T_2)$ гораздо больше $(T_2 - T_2')$ и замена $(T_1 - T_2')$ на $(T_1 - T_2)$ мало влияет на результат. Для уменьшения этой ошибки не следует придавать второму блоку слишком больших размеров. Поскольку удельная теплопроводность меди в сотни раз превышает теплопроводность измеряемых образцов, скорость установления температурного равновесия в меди достаточно велика, и ошибка практически незначительна. Достаточно внести простую поправку в формулу, чтобы еще далее ее уменьшить. Эту поправку можно принять в виде

$$1 - \frac{\varkappa L_0}{\varkappa_0 L}; \qquad (227)$$

здесь $\varkappa_0$ — удельная теплопроводность меди, а L_0 — размеры медного блока; поправка эта обычно мала — порядка 1%.

3. В рассматриваемом методе непрерывно изменяются не только температуры T_1 и T_2 медных блоков, но и температура зажатого между ними образца. Поэтому часть теплового потока, вызываемого разностью температур $(T_1 - T_2)$ идет на нагревание или охлаждение самого образца. Градиент температуры $\frac{\partial T}{\partial x}$ в образце у поверхности верхнего блока отличается от среднего градиента $\frac{T_1 - T_2}{L}$ по всему образцу. А между тем передача тепла верхнему блоку определяется именно значением $\frac{\partial T}{\partial x}$ у его границы.

Если теплоемкость образца равна c, а теплоемкость медного блока — c_0, то поправочный коэффициент, который нужно ввести в значение $\varkappa$, чтобы учесть этот источник ошибок, составит

$$1 + \frac{1}{3} \cdot \frac{c}{c_0}. \qquad (228)$$

4. Мы пренебрегли отдачей тепла в окружающую среду с температурой T_0, отличной от T_2, путем излучения и теплопроводности как самого образца, так и верхнего медного блока. Эта ошибка, однако, значительно снижается, если во время измерения поддерживать температуру медного цилиндра M, окружающего верхний блок и образец на уровне температуры T_2 самого блока.

Нетрудно, впрочем, ввести поправку, учитывающую этот источник систематических ошибок. Потерю тепла верхним блоком можно положить равной $\alpha(T_2 - T_0)$. Для определения величины α достаточно с данным прибором дождаться установления стационарного состояния при некоторых температурах T_1' и T_2' в медных блоках. В этих условиях вся теплота, доставляемая верхнему блоку через теплопроводность при разности температур $(T_1' - T_2')$, равна потере тепла в окружающую среду.

Выбор промежутка времени t определяется требованием, чтобы за это время ΔT_2 стало легко измеримой величиной и в то же время $(T_1 - T_2)$ не изменилось бы слишком сильно. В наших опытах t составляло 30 сек., ΔT_2 было порядка 1° С, а $(T_1 - T_2)$ — порядка 10° С.

Необходимо еще учесть непосредственный перенос тепла от нижнего блока к верхнему. Соответствующая поправка

может быть определена, если вместо образца поместить между блоками другой образец с известной и возможно малой теплопроводностью, например бумажный пустой цилиндрик таких же примерно размеров, как измеряемые образцы. Перенесенное количество тепла q в этом случае следует вычесть из измеренного на опыте Q.

Опыт показал, что q, как и Q, пропорционально $(T_1 - T_2)$ и убывают с ростом L

$$q \approx \frac{p}{L}(T_1 - T_2). \qquad (229)$$

Коэффициент p значительно больше, когда нижний блок теплее верхнего и в слое воздуха между ними устанавливается конвекционный поток, чем при более низкой температуре нижнего блока, когда такого потока не возникает. В первом случае p имело значение $0.8 \cdot 10^{-3}$, во втором $-0.3 \cdot 10^{-3}$.

Со всеми перечисленными поправками коэффициент теплопроводности $\varkappa$ определяется формулой

$$\varkappa = \frac{c_0 + \frac{1}{3}c}{t} \cdot \frac{\Delta T_0 + \alpha(T_2 - T_0)}{T_1 - T_2} - \frac{p}{L}. \qquad (230)$$

Вычисленное по этой формуле значение $\varkappa$, как показали многочисленные измерения, дает ошибку, не превышающую 3—5%, а для материалов с $\varkappa = (5 - 10) \cdot 10^{-3}$ — даже с точностью в 1—2%, что вполне достаточно для многих целей.

Недостатком описанного приема является необходимость измерять скорость нагрева медного блока за конечное время t, в течение которого и T_1 и T_2 заметно изменяются, а величину ΔT_2 определять как разность двух отсчетов.

В. П. Жузе и А. Р. Регель предложили измерять скорость нагрева $\frac{dT_2}{dt}$ в каждый момент времени при определенных T_1 и T_2, пропуская ток термоэлемента, измеряющего T_2 через первичную обмотку трансформатора с сердечником из пермаллоя. Ток, измеряемый во вторичной обмотке, дает непосредственно интересующую нас скорость нагрева $\frac{dT_2}{dt}$. Одновременно отсчитывая $\frac{dT_2}{dt}$ и $(T_1 - T_2)$ или записывая их значения на движущуюся ленту, получают все необходимые для расчета данные. Осуществив такое устройство, Жузе и Регель получили возможность производить измерения теплопроводности нестационарным методом со значительной точ-

ностью. В их приборе, однако, непосредственно измеряется не коэффициент теплопроводности $\varkappa$, вытекающий из определения (188), а коэффициент температуропроводности K, который для одномерного случая получается из уравнения

$$\frac{\partial T}{\partial t} = K \frac{\partial T}{\partial x} S.$$

Сравнивая выражение для $\frac{dT}{dt}$ и $\frac{dQ}{dt}$ и принимая во внимание, что для 1 см^3

$$dq = \rho c dT,$$

где ρ — плотность, а c — теплоемкость, получаем

$$\varkappa = \rho c K. \tag{231}$$

В зависимости от стоящей перед нами задачи необходимо определять в одних случаях $\varkappa$, в других — K. Переход от одной величины к другой требует знания плотности ρ и теплоемкости c вещества.

Метод Жузе и Регеля особенно удобен для материалов с большой теплопроводностью, когда температура блока быстро изменяется. При медленном ходе температур в материалах с малой теплопроводностью проще непосредственное наблюдение температур T_1 и T_2 через одинаковые небольшие промежутки времени.

Теплоемкость c приходится измерять в широком интервале температур. Для этого пользуются так или иначе видоизмененным методом вакуумного калориметра Нернста.

Измеряемый образец, окруженный нагревателем, помещают в вакуумный сосуд, либо погруженный в жидкий воздух при измерениях в области низких температур, либо в печь, где поддерживается температура, близкая к температуре измеряемого образца. Пропуская в течение определенного времени ток через нагреватель, образцу сообщают известное количество тепла и наблюдают повышение его температуры.

Трудность измерений при высоких температурах определяется потерей образцом тепла через излучение. Потери на излучение резко уменьшаются покрытием тонким слоем серебра или паладия либо излучающего образца, если это допустимо по условиям опыта, либо окружающей образец поверхности.

Скорость звука, знание которой также необходимо для того, чтобы от теплопроводности перейти к длине свободного

пробега фононов, измеряется с помощью пьезоэлектрического генератора ультразвука. Образец помещается между генератором и приемником ультразвука. По разности фаз, вызванной прохождением через образец, можно определить скорость звука, а по ослаблению амплитуды звука — затухание.

Основное условие для получения достоверных результатов — хороший акустический контакт образца с генератором и приемником ультразвука. Зависимость скорости звука от частоты в полупроводниках не наблюдается. Но имеется зависимость от температуры и количества примесей.

Контактный потенциал

Для измерения разности контактных потенциалов применяются следующие методы.

1. Еще в середине XIX столетия Кельвин измерял разность контактных потенциалов двух металлов, поместив их поверхности строго параллельно друг другу. В пространстве между ними появляется контактное поле $\mathscr{E}_к$. При перемещении одной пластины относительно другой изменяется их электроемкость, что влечет за собой изменение потенциала пластин (рис. 130). Если подать на одну из пластин такой потенциал V, при котором электрическое поле между пластинами становится равным нулю, а другую изолировать или соединить с электрометром, то при удалении или приближении первой пластины потенциал второй не будет изменяться. Для этого потенциал V должен быть равным и противоположным по знаку контактной разности потенциалов $V_к$.

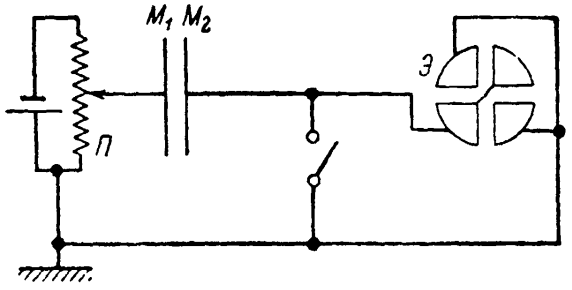


Рис. 130. Конденсаторный метод измерения контактной разности потенциалов. (По Кельвину).

M_1 и M_2 — пластины конденсатора; $Э$ — электрометр; $П$ — компенсационная схема.

Метод Кельвина мало чувствителен. Он требует либо больших пластин, установленных на небольших расстояниях строго параллельно друг другу, либо весьма чувствительных приборов. Действительно, при разности потенциалов 0.01 в и расстоянии между пластинами 1 мм заряд конденсатора на 1 см^2 составляет только 10^{-14} в, а изменение потенциала при раздвижении пластин до 1 см $\Delta V \approx 10^{-3}$ в.

Чувствительность метода значительно повышается, если одной из пластин сообщить колебания со звуковой частотой, а появляющуюся при этом переменную разность потенциалов усилить радиотехническими методами.

В этих условиях как в воздухе, так и в вакууме удается измерять контактные потенциалы металлов и полупроводников с точностью не менее 0.01 в.

2. В воздухе удобнее всего измерять разность контактных потенциалов с помощью ионизованного воздуха. В качестве ионизатора пользуются альфа-лучами полония, поглощаемыми уже в небольших слоях воздуха. Ионизатор помещают между измеряемым образцом и окружающим его экраном.

Компенсируя контактную разность потенциалов потенциометром, доводят ионизационный ток до нуля. Пользуясь для измерения тока электрометром или электронным вольтметром, можно определять контактный потенциал с точностью до 0.01 в.

3. Часто для измерения контактного потенциала определяют наименьшую частоту света, способную вырвать электрон из тела. Так как поглощенный фотон сообщает электрону энергию $h\nu$, то для появления внешнего фотоэффекта должно быть удовлетворено условие

$$h\nu \geqslant e\varphi.$$

Наименьшая частота ν_0, при которой наблюдается внешний фотоэффект, или, что то же, соответствующая ν_0 наибольшая длина волны (красная граница фотоэффекта), отвечает условию

$$h\nu_0 = e\varphi.$$

При определении красной границы необходимо учитывать тепловое движение электронов, размывающее эту границу. Однако из хода фототока с частотой света вблизи границы можно и в этом случае точно определить величину φ.

Для металлов фотоэлектрический метод измерения контактных потенциалов дает вполне удовлетворительные результаты при правильном учете теплового движения и плотности уровней вблизи границы Ферми.

Для полупроводников необходимо знать распределение электронов по энергетическим уровням и положение среди них химического потенциала. Но если даже ограничиться только электронами заполненной зоны, то и здесь граница не будет столь резкой, как в случае металлов.

4. Четвертый метод измерения контактного потенциала основан на явлении термоэлектронной эмиссии (рис. 131).

При высоких температурах электроны покидают поверхность проводника с энергиями теплового движения — порядка одной десятой электрон-вольта. Поступая в контактное поле другого электрода, окружающего излучатель, движение электронов замедляется или ускоряется в зависимости от разности контактных потенциалов между ними. Можно придать этому электроду такой потенциал, который задерживает переход электронов от излучателя к электроду.

Подобные измерения приходится производить в очень хорошем вакууме. Излучателем служит обычно накаленная вольфрамовая проволока; изучаемое вещество наносится на окружающий проволоку цилиндрический электрод. Заменяя одно вещество другим, можно определить разность контактных потенциалов между ними как разность таких потенциалов, при которых переход электронов с проволоки тормозится в одинаковой степени.

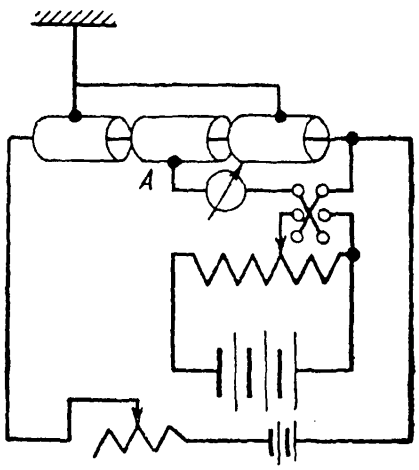


Рис. 131. Схема определения контактной разности потенциалов термоэлектронным методом между вольфрамовой проволокой и цилиндром *A*, покрытым внутри исследуемым веществом.

5. Делались попытки определять контактную разность потенциалов по той энергии, которую приобретают электроны, испускаемые накаленной проволокой, в пространстве между нею и окружающим электродом.

Хотя величина контактного потенциала сильно зависит от состояния поверхности, но для одинаковых поверхностей все приведенные методы дают хорошо совпадающие между собой результаты. Следует, впрочем, помнить, что оптическое удаление электрона (метод фотоэффекта) может оставить полупроводник в поляризованном состоянии, тогда как сравнительно медленный выход электрона при термоэлектронном испускании успевает устранить поляризацию среды. Поэтому фотоэлектрический метод может дать для полупроводника несколько более высокое значение работы выхода, чем термическое испускание или измерение равновесной контактной разности потенциалов.

Все перечисленные методы, за исключением фотоэлектрического, измеряют работу выхода из самого поверхностного слоя; фотоэлектроны же получают энергию на некоторой глубине.

Фотопроводимость

Фотопроводимость $\sigma_ф$ можно определить как разность удельной электропроводности при освещении и в темноте; ее следует относить к плотности поглощенной энергии или, более правильно, к числу фотонов, поглощенных в 1 см^3. Так как, однако, измерение отражения от поверхности и отделение поглощения от рассеяния в мелкокристаллическом агрегате, каковым обычно являются изучаемые полупроводники, затруднительно, то часто относят повышение электропроводности к интенсивности и длине волны света, падающего на внешнюю границу тела. Плотность лучистой энергии убывает с глубиной проникновения света. При отсутствии линейной зависимости фототока от освещения это обстоятельство приводит не только к неправильной оценке фоточувствительности материала, но при учете диффузии фотоэлектронов может изменить самый знак фотоэффекта; несмотря на то, что первичный акт поглощения света всегда освобождает добавочное число носителей тока, сила тока может при освещении уменьшится (отрицательный фотоэффект).

Благодаря неравномерному поглощению света возникают фотоэлектродвижущие силы, которые в свою очередь искажают эффект изменения электропроводности.

Спектральное распределение фотопроводимости также представляется в искаженном виде. В зависимости от толщины освещаемого слоя соотношение между падающим на поверхность и поглощенным числом фотонов для разных участков спектра окажется различным. В толстых слоях поглощается значительное количество слабо поглощаемого света, тогда как сильно поглощаемые длины волн задерживаются в тонком внешнем слое и вовсе не проникают в глубь. Например, для Cu_2O получены спектральные кривые фотоэффекта в зависимости от толщины слоя, иллюстрируемые рис. 132.

Для характеристики оптических свойств полупроводника следует измерить коэффициент поглощения k и коэффициент преломления n как функцию длины волны и отнести повышение электропроводности в данном элементе объема к поглощенной в нем лучистой энергии.

Как указано выше, фотопроводимость не всегда пропорциональна интенсивности света, но часто — корню квадратному из интенсивности. Поэтому отношение фотопроводимости к поглощенной энергии оказывается функцией интенсивности света.

Фотопроводимость материала зависит от количества и качества примесей, а для сильно поглощаемого света и от состояния поверхности.

Фотоэлектрические свойства данного полупроводника можно характеризовать отношением числа освобожденных данным светом носителей тока к числу поглощенных фотонов. Это отношение называется квантовым выходом. Квантовый выход далеко не всегда равен единице. Имеются полупроводники, которые вовсе не обладают фотоэффектом. Свет может поглощаться, создавая, например, экситоны, из которых только

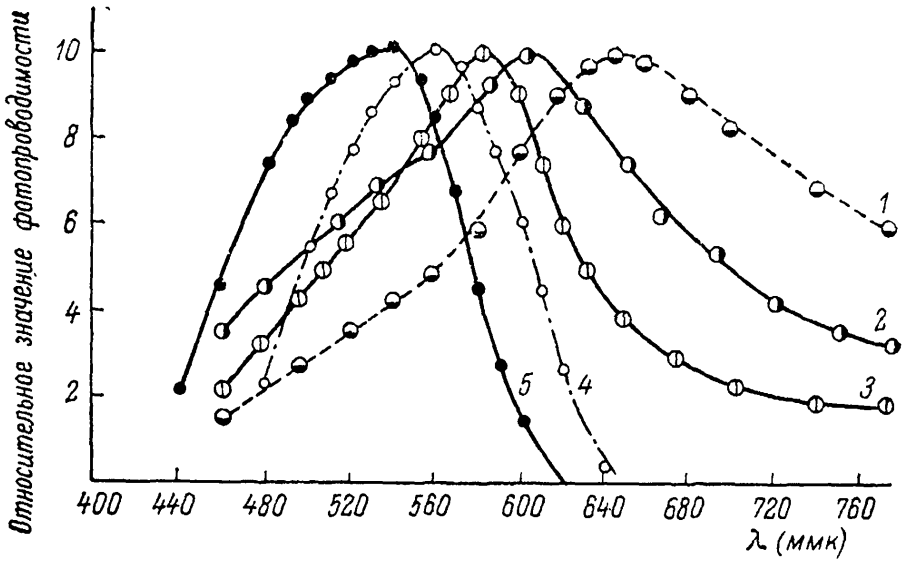


Рис. 132. Распределение внутреннего фотоэффекта в слоях закиси меди и вентильного фотоэффекта в меднозакисном фотоэлементе (*5*).

Толщина пластинок: *1* — 300 мк, *2* — 60 мк; *3* — 20 мк; *4* — 9 мк.

небольшая часть, распадаясь, освобождает электроны проводимости.

Для определения квантового выхода, нужно изучить начальную стадию нарастания фототока, а не только результат окончательного статистического равновесия. Кратковременное освещение осуществляется либо с помощью искры или газового разряда, либо же при помощи вращающегося диска со щелью, пропускающей свет в течение короткого времени прохождения ее мимо фокуса пучка света. Для получения самых коротких импульсов света пользуются эффектом Керра: свет пропускают сквозь конденсатор, наполненный жидкостью, испытывающей в электрическом поле двойное преломление. Если конденсатор помещен между скрещенными николями или поляроидами, то он пропускает свет только в те проме-

жутки времени, когда в нем существует электрическое поле, вызванное импульсным потенциалом.

Наблюдая ход нарастания тока, можно вычислить длительность τ_0 свободного существования фотоэлектрона. Она обыкновенно имеет значение порядка 10^{-5}—10^{-6} сек., но иногда достигает и 10^{-3} сек. Величину τ_0 можно также определить, освещая слой полупроводника узким пучком света и измеряя повышение электропроводности в соседних участках, куда заряды переносятся электрическим полем или диффузией. Наконец, ту же величину τ_0 можно вычислить из соотношения между числом N создаваемых в 1 сек. фотоэлектронов и концентрацией n электронов, создающих фототок при отсутствии темнового тока,

$$n = N\tau_0.$$

Величину N можно определить, наблюдая начальный ход фототока, а n — с помощью эффекта Холла. Фототок отличается от темнового не только концентрацией свободных зарядов, но и тем, что свет, увеличивая число основных носителей тока, создает и неосновные носители.

Измеряя скорость спадания тока после освещения, можно определить и другую важную константу — диффузионную длину $L = \sqrt{D\tau_0}$, непосредственно связанную с длительностью свободного существования электрона.

Диэлектрическая постоянная

Несмотря на то, что диэлектрическая постоянная ε для электрических свойств полупроводника имеет решающее значение, эта величина сравнительно мало исследована, так же как и ее связь с распределением уровней в основной решетке и уровней примесей.

Диэлектрическая постоянная легко измеряется для полупроводников с удельным сопротивлением $\rho > 10^7$ ом · см. Измерение материалов с ρ, имеющим значения от 10^3 до 10^5, с которыми чаще всего приходится иметь дело, встречает большие трудности и требует применения волн сантиметрового и миллиметрового диапазона.

Необходимо различать и экспериментально разделять три вида диэлектрических постоянных по их физической природе: 1) электронную, 2) ионную и 3) ориентационную. Первая из них может быть вычислена как предел квадрата коэффициента преломления для длинных инфракрасных волн. Вторая, определяемая перестройкой равновесного распределения ионов,

и третья, создаваемая ориентацией диполей, устанавливается за период времени не более 10^{-11}—10^{-10} сек. Продолжающееся часто и за этими пределами ослабление электрического поля вызывается обыкновенно перемещением зарядов на расстояния, превышающие межатомные, с закреплением их в дефектах решетки; их правильнее отнести к явлениям электропроводности.

Наконец, можно указать на четвертый тип диэлектрической постоянной — сегнетоэлектрический, где в значительных областях диполи объединены взаимной связью и общей ориентацией. В сегнетоэлектриках внешнее поле поворачивает сразу целые области; область, ориентированная по внешнему полю, развивается за счет соседних областей с иной ориентацией. Связь диполей внутри одной области может приводить либо к параллельной, либо к антипараллельной ориентации двух соседних диполей.

Для сегнетоэлектричества, как и для явлений в ферромагнетиках, характерно, что они существуют лишь в определенном интервале температуры. Для каждого из этих явлений существует своя критическая температура (точка Кюри), выше которой явление не наблюдается.

Электронная часть диэлектрической постоянной может быть определена измерениями коэффициента преломления. Ионная и ориентационная части могут быть выделены измерениями при радиочастотах. Выделение сегнетоэлектрической части требует исследования в широких пределах температур.

В состоянии сегнетоэлектрика полупроводник обладает исключительно высокой диэлектрической постоянной, достигающей нескольких тысяч. Величина ее сильно меняется в зависимости от температуры и напряжения электрического поля, притом неоднозначно, вызывая гистерезисные свойства, остаточную электризацию и насыщение. С переходом через точку Кюри эти последние явления исчезают.

Измерения оптических и магнитных свойств, так же как и методы рентгеновского структурного анализа полупроводников, ничем не отличаются от общепринятых для других материалов. Магнитные свойства теснейшим образом связаны с характером химических связей в теле и поэтому служат важным подспорьем для понимания кристалло-химической природы полупроводника. Новые стороны в свойствах полупроводников открыли исследования в магнитных полях и в высокочастотных электромагнитных полях при низких температурах.

Большое значение для определения системы энергетических уровней полупроводника имеет изучение спектров испускания и поглощения мягких рентгеновых лучей, рентгеновский и электронный структурный анализ, позволяющие определить расположение атомов в кристаллической решетке и среднюю по времени плотность электрического заряда, а следовательно, и характер химических связей. Изучение рассеяния рентгеновых лучей, вызываемого дефектами кристаллической решетки, имеет большое, иногда решающее, значение для понимания свойств полупроводящих материалов. Соответственные исследования находятся, однако, еще в начальной стадии.

Нельзя не обратить внимания на односторонность исследований полупроводников. Наряду с тысячами работ, изучающих электрические и оптические свойства, имеется всего один-два десятка исследований тепловых явлений и единичные несистематизированные наблюдения механических свойств.

Глава VII

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Изученность полупроводниковых материалов

Из всего громадного, практически неисчерпаемого многообразия полупроводников изучены только немногие их группы, связанные с определенными техническими применениями.

Первым полупроводниковым материалом, привлекавшим внимание физиков еще в конце XIX и в первые два десятилетия XX столетия, был селен, из которого изготовлялись фотосопротивления и с помощью которого была осуществлена одна из первых систем передачи изображений по проводам. За эти годы было опубликовано несколько сотен исследований свойств селена. Интерес к селену еще более оживился, когда появились селеновые выпрямители и фотоэлементы. Поток статей, посвященных селену, не прекращается и по настоящее время.

В конце 20-х годов нашего столетия большое внимание привлекала к себе закись меди как материал для выпрямителей переменного тока, а затем и фотоэлементов. Долгое время, вплоть до начала второй мировой войны, закись меди была основой всего учения о полупроводниках. Количество исследований, посвященных закиси меди, трудно учесть. Систематическое изучение закиси меди продолжается как физиками, так и химиками. Возможно, что литература по закиси меди не уступает по своему объему литературе по селену.

Наряду с этими двумя основными объектами изучения полупроводников еще до войны появились исследования окиси алюминия для электролитических конденсаторов, а также окиси урана и других веществ как основы для термисторов и реле времени.

Потребность в чувствительных приемниках лучистой энергии направила внимание на сульфиды — сернистый таллий, сернистое серебро и др., а в последние годы на сернистый кадмий.

Вторая мировая война поставила две новые задачи, в которых решающую роль сыграли полупроводники, — это радиолокация и оптика далекой инфракрасной области.

Первая из этих задач выдвинула германий и кремний как основу детекторов и кристаллических усилителей радиоколебаний. Задолго до войны известны были кристалл-детекторы для приема радиоволн. О. В. Лосев еще в 20—30-х годах не только изучил физическую природу кристалл-детекторов из карборунда, но и открыл явления свечения в карборунде и усиления в цинките. Карборунд применялся также для грозовых разрядников; он был изучен И. В. Курчатовым и Л. И. Русиновым.

В связи с радиолокацией появилось, главным образом в США, большое число исследований, выяснивших самым детальным образом свойства германия. На примере германия разработаны были также многочисленные теоретические вопросы учения о полупроводниках и открыты новые физические явления. Можно, пожалуй, сказать, что теперь из всех полупроводников мы лучше всего знаем и понимаем именно германий. Правда, и по структуре (правильная кристаллическая решетка типа алмаза), и по химическому составу (четырехвалентный элемент), и по электрическим свойствам (исключительно высокая подвижность и большая длительность свободного существования электронов) германий представляет собой особо удобный объект для исследования. Вслед за германием и для тех же целей начали изучаться вещества с аналогичной кристаллической решеткой типа алмаза, как например, InSb, AlSb, GaSb, AlAs и др.

Сернистый и теллуристый свинец для обнаружения инфракрасного излучения вплоть до 5—7 мк, а затем сернистый кадмий и алмаз для счета альфа-лучей и вообще корпускулярного изучения стали широко применяться в послевоенный период, в связи с чем появилась значительная литература, посвященная этой группе полупроводниковых веществ.

Вакуумная техника еще задолго до войны пользовалась полупроводниками — окисью бария, окисью тория, сернистым цезием, сурьмянистым цезием — как источниками термоэлектронов, вторичной эмиссии и фотоэлектронов. Однако, применяя и изучая эти вещества в течение ряда лет, не замечали их полупроводниковой природы. Только за последние годы

советские ученые (Н. Д. Моргулис, Н. С. Хлебников и др.), а за ними и зарубежные (Райт) связали специфику этих материалов с общей теорией полупроводников.

В значительной степени эта ситуация повторилась и в области фосфоров и флуоресцирующих веществ. С. И. Вавилов, В. Л. Левшин, Э. И. Адирович, В. В. Антонов-Романовский и другие советские физики за последние десятилетия построили теорию люминесценции, исходя из изучения о полупроводниках. Таким образом, в физику полупроводников влилась широкая волна люминесцентных материалов.

В 30-х годах И. В. Курчатов и П. П. Кобеко открыли на примере сегнетовой соли электрический аналог ферромагнетиков, которому они дали название «сегнетоэлектрика».

В 40-х годах Б. М. Вул открыл новую группу веществ с исключительно высокими электрическими свойствами — титанаты элементов второй группы и в особенности бария. Б. М. Вул показал, что последний является сегнетоэлектриком. Титанаты бария получили широкое применение в промышленности не только у нас, но и за границей. Г. А. Смоленский еще дальше расширил класс сегнетоэлектриков, а А. В. Ржанов и Б. М. Вул обнаружили в керамических сегнетоэлектриках весьма важные явления пьезоэлектричества, которые удалось применить в акустических устройствах.

Наконец, за последние годы выяснилась возможность изготовлять высококачественные ферромагнетики из полупроводников, в которых ионы железа частично замещены другими металлами. Полупроводниковые ферромагнетики освобождают магнитные устройства от потерь на токи Фуко.

Наряду с полупроводниковыми ферромагнетиками появились и антиферромагнетики, в которых домены образуются электронами с противоположно направленными спинами.

Во всех перечисленных случаях применения полупроводников используются материалы, удельное сопротивление которых лежит в пределах $1—10^{15}$ ом · см.

Только такие полупроводники и изучались до последнего времени, когда появились попытки использовать полупроводники для энергетических целей. Здесь на сцену выступили полупроводники с малым сопротивлением — в тысячные и десятитысячные доли ом · см, — сплавы металлов, обладающие свойствами, близкими к металлам, но в то же время принципиально отличные от последних наличием в их энергетическом спектре запретной энергетической зоны. Концентрация носителей тока в них лежит на границе начинающегося вы-

рождения. Теорию таких полупроводников создал К. С. Шифрин. Их физическая природа была установлена исследованиями А. Ф. Иоффе, В. П. Жузе, Б. И. Болтакса, Е. Д. Девятковой, Ю. П. Маслаковца, Л. С. Стильбанса, И. В. Мочан и других советских ученых.

Постановка энергетических задач привлекла внимание к тепловым свойствам и, в частности, к теплопроводности полупроводников, от которой зависит к. п. д. термоэлектрической батареи. В связи с этим получило большое значение изучение твердых растворов и многокомпонентных систем.

Новые технические задачи предъявляют и новые требования к материалу. Этим требованиям не удовлетворяют известные уже вещества. Существующая теория полупроводников также недостаточна: она не дает возможности правильно предсказать условия, определяющие нужные свойства подвижности, эффективной массы, их температурной зависимости. Существующая теория, хорошо оправдывающаяся на таких простых объектах, как кремний и германий, приводит к некоторым противоречиям с опытом при изучении более сложных соединений, с иным характером химических связей, соединений, с помощью которых разрешаются новые энергетические задачи. Поэтому в настоящее время быстро расширяется круг полупроводниковых веществ, интересующих физиков и химиков. Прочно, казалось бы, закрепившиеся формы зонной теории, исходящие из периодичности дальнего порядка, подвергаются критике и перестраиваются. Возникает проблема жидких и аморфных полупроводников. Поставленная еще 50 лет назад Н. С. Курнаковым проблема металлических сплавов с экстремальными свойствами приобрела в настоящее время особое значение.

Во весь рост встала задача не только изучения полупроводников и их свойств, но и такого овладения ими, которое позволило бы для каждой технической области, — а их накопилось не менее 20, — сознательно выбрать оптимальные условия. Необходимо установить связь электрических, тепловых, оптических и магнитных свойств полупроводников с их химическим составом и кристаллической решеткой. Необходимо более глубоко изучить влияние различных примесей и отступлений от стехиометрического состава.

Перед химией и физикой возникла настоятельная задача совместными усилиями создать новую область соединений с полупроводниковыми свойствами и изучить их в широком интервале температур, создать теорию, обобщающую опыт изучения этих соединений. Разрешение этой проблемы от-

кроет новые пути и для решенных, казалось бы, задач создания новых типов выпрямителей, фотоэлементов, термисторов, усилителей и т. п.

Классификация полупроводников

В предыдущих главах изложены основные представления и выводы, вытекающие из зонной теории полупроводников, построенной как обобщение квантовой теории металлов. Зонная теория в таком виде применима только к ограниченной группе полупроводников. Опыт исследования других групп полупроводников требует существенных изменений в зонной теории, а также создания наряду с ней более общей теории, охватывающей и аморфные полупроводники.

Переходя к рассмотрению накопленного опытного материала, мы распределим его по важнейшим типам, отличающимся как характером химических связей, так и кристаллической структурой.

Можно выделить следующие типы полупроводников:

1) полупроводники с решеткой типа алмаза, характеризующейся четырьмя направленными валентными связями; к этому типу принадлежат: алмаз, кремний, германий, серое олово и соединения элементов, равноотстоящих от четвертой группы, вроде селенистой ртути и сурьмянистого индия;

2) элементы VI группы — сера, селен, теллур — со сложной молекулярной решеткой, построенной из замкнутых колец (сера) или цепочек атомов (селен, теллур), сравнительно слабее связанных между собой и, вероятно, частично диссоциированных;

3) ионные кристаллы NaCl, KCl, $NaNO_3$ и другие полярные соединения;

4) сульфиды, селениды и теллуриды;

5) окислы и шпинели;

6) соединения элементов переходных металлов с незаполненными внутренними группами электронов;

7) сплавы металлов, названные Н. С. Курнаковым дальтонидами и бертоллидами;

8) аморфные и жидкие полупроводники, растворы Na и K в аммиаке;

9) изолирующие органические кристаллы, стекла и полимеры.

В этой главе мы приведем имеющиеся в литературе, часто разрозненные данные о свойствах перечисленных типов полупроводников.

Атомные решетки с валентными связями

Типичным представителем элементов IV группы является алмаз, в котором каждый атом углерода соединен четырьмя валентными связями с расположенными в вершинах тетраэдра соседями.

Решетка алмаза, как и других полупроводников этого типа, обладает кубической симметрией. Тепловые колебания решетки не полярны и соответствуют в основном акустической ветви (хотя имеется и оптическая ветвь). Рассеяние электронных волн на этих колебаниях слабее, чем в кристаллах, в которых, наряду с акустическими, имеются и полярные оптические колебания. Соответственно с этим полупроводники с алмазной решеткой обладают большой подвижностью электронов и дырок.

Полупроводниковые свойства алмаза изучались в связи с использованием его в качестве счетчика ядерных частиц. Каждая альфа-частица, каждый протон создают в алмазе большое число ионизаций, резко повышающих чрезвычайно малую электропроводность невозбужденного кристалла. Прохождение каждой такой частицы может быть отмечено по скачку проводимости.

Однако с ростом числа частиц чувствительность понижается. Причиной «утомления» счетчика являются объемные заряды ионов, оставшихся в кристалле после увода электронов электрическим током. Необходимо выждать рассасывания объемного заряда электропроводностью, чтобы восстановить первоначальную чувствительность счетчика. Процесс восстановления можно ускорить, повысив соответственными средствами (например, подогревом) электропроводность.

Ширина запретной зоны в алмазе составляет 5.3 эл.-в.

Подвижность электронов в чистых кристаллах алмаза оказалась равной 900 $см^2/в \cdot сек.$, а длительность свободного существования электрона около $4 \cdot 10^{-8}$ сек. Постоянная решетки алмаза 3.56 Å.

Другая кристаллическая модификация углерода—графит — обладает слоистой решеткой с большой плотностью частиц в каждом слое и с большим расстоянием между слоями.

Расстояние между соседними атомами углерода в плоскости плотной упаковки кристаллического графита равно 1.42 Å, расстояние между плоскостями — 3.35 Å. Атомы в соседних плоскостях расположены в шахматном порядке. Атомы каждого

слоя сдвинуты относительно нормали к плоскости, и только атомы каждой третьей плоскости расположены один над другим. Элементарная ячейка графита, как и алмаза и других алмазо-подобных решеток, состоит из двух атомов. Поэтому в тепловом спектре их наряду с акустической ветвью присутствует и оптическая. Можно думать, что внутри плоскости атомы связаны валентной и металлической связью. Связь же между плоскостями определяется силами типа Ван-дер-Ваальса.

Вследствие иной кристаллической структуры и иного характера химических связей физические свойства графита резко отличаются от свойств алмаза. Рентгеновские спектры графита показывают, что в нем перекрываются полосы валентных d-электронов с уровнями s-электронов. В распределении энергетических состояний полоса заполненных уровней не отделена четко от свободной полосы. Вместо запретной зоны здесь имеется только резкий минимум плотности уровней (рис. 133).

Исследования монокристаллов графита привели к выводу, что в плоскости плотной упаковки графит представляет собой как бы двухмерный металл с незаполненной зоной, электроны которой обладают эффективной массой $m^* = m_0$. В направлении же, перпендикулярном к этой плоскости, графит—полупроводник с запретной полосой уровней и высоким значением эффективной массы.

В кристалле нитрида бора, построенном аналогично графиту, расстояние между ближайшими атомами в плоскости плотной упаковки равно 1.45 Å (вместо 1.42 Å в графите), а расстояние между слоями — 3.30 Å (в графите 3.35 Å). Однако, в отличие от графита, связь между атомами бора и азота частично имеет ионный характер, а расположение атомов в соседних слоях таково, что атомы бора и азота образуют нормальные к плоскости слоя цепи. В нитриде бора имеется запретная зона в 4.6 эл.-в, что делает нитрид бора изолятором (рис. 134).

С тех пор как кремний стали применять в высокочастотной технике он был изучен весьма подробно. Постоянная решетки кремния равна 5.42 Å, а расстояние между двумя ближайшими атомами его — 2.35 Å. Первая зона Бриллюэна, имеющая для алмазных решеток форму ромбического додекаэдра, вмещает по четыре электрона на атом, т. е. все валентные электроны атома кремния. В согласии с приведенными далее опытными данными можно с уверенностью утверждать, что

кремний является типичным полупроводником с запретной зоной шириной 1.12 эл.-в.

До недавнего времени, на основании измерений температурного хода сопротивления, кремний (как оказалось, недостаточно чистый) считали металлом, а появляющийся при некоторых измерениях полупроводниковый ход сопротивления приписывали влиянию плохо проводящих прослоек окиси кремния между зернами мелкокристаллического агрегата.

Значение электропроводности σ кремния определялось различными исследователями в пределах 10^{-3}—10^{3} $ом^{-1}$ $см^{-1}$. Причиной была недооценка влияния примесей.

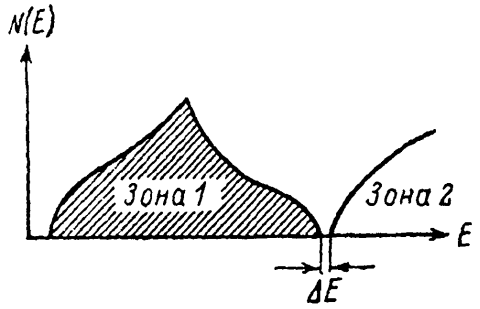


Рис. 133. Распределение плотности уровней у графита. Заполненная зона (*1*) отделяется от следующей пустой (*2*) очень маленькой запретной зоной (ΔE).

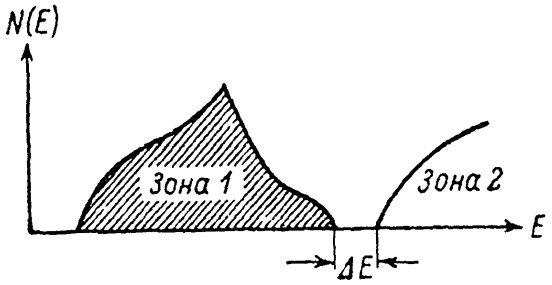


Рис. 134. Распределение плотности уровней у нитрида бора. Запретная зона $\Delta E = 4.6$ эд.-в.

В настоящее время удалось, как и в случае закиси меди, четко разделить собственную электропроводность σ_1 чистого кремния и добавочную проводимость σ_2, обязанную примесным атомам, причем σ_1 и σ_2 оказались равными

$$\sigma_1 = A_1 e^{-\frac{1.12}{2kT}} \quad \text{и} \quad \sigma_2 = A_2 e^{-\frac{B}{2kT}},$$

где B изменяется от 0.06 эл.-в для дырок и 0.08 эл.-в для электронов при слабой концентрации примесей до весьма малых значений при больших ее концентрациях.

Из этих данных следует, что электропроводность σ совершенно чистого кремния при комнатной температуре должна равняться $5 \cdot 10^{-6}$ $ом^{-1}$ $см^{-1}$.

Можно думать, что примесные атомы, если их атомный объем не сильно отличается от объема атомов кремния, замещают атомы кремния в кристаллической решетке. Кремний находится в четвертом столбце периодической системы Менделеева, обладая четырьмя валентными электронами. Когда атом кремния замещается атомом с меньшим числом валентных

электронов, например атомом бора или алюминия, находящихся в третьем столбце, то такой примесный атом присоединяет к себе электрон из основной заполненной зоны кристалла, оставляя свободный уровень. Поэтому такие атомы сообщают кремнию дырочную проводимость. Наоборот, элементы пятого столбца, как, например, фосфор, обладая лишним электроном, не входящим в валентные связи кристалла, освобождают электрон, переходящий в свободную зону, создавая электронную проводимость.

Работа, необходимая для освобождения электрона, т. е. работа, затрачиваемая при переходе электрона в свободную зону, может быть предвычислена следующим образом.

Электрон, переходя на уровни возбуждения, оставляет положительный ион с единичным зарядом. Орбита электрона обладает тем бо́льшим радиусом a, чем слабее потенциальное поле V иона, а последнее определяется диэлектрической постоянной ε среды

$$V = \frac{e}{\varepsilon^2} \cdot \frac{1}{a},$$

$$a = 0.529 \cdot 10^{-8} \varepsilon \frac{m_0}{m^*},$$

где $0.529 \cdot 10^{-8}$ — радиус орбиты электрона в атоме водорода по Бору.

Диэлектрическая постоянная кремния равна 12.5, а коэффициент преломления для видимой области спектра ≈ 3.5 (что мало отличается от $\sqrt{12.5}$). Следовательно, $a \approx 6.6 \frac{m_0}{m^*}$ Å.

Считая, например, $\frac{m^*}{m_0} = 0.6$, получим $a_{Si} = 11$ Å.

Размеры орбиты превышают межатомные расстояния, и среду можно рассматривать поэтому как непрерывную, не учитывая ее атомного строения.

Энергия U электрона на орбите с главным квантовым числом n составляет

$$U = -\frac{e^4 m^*}{2\hbar^2 n^2} \cdot \frac{1}{\varepsilon^2} = -\frac{13.53}{\varepsilon^2} \cdot \frac{m^*}{m_0} \cdot \frac{1}{n^2}.$$

Для первой квантовой орбиты

$$U = -0.087 \frac{m^*}{m_0} \text{ эл.-в.}$$

Таким образом, для перехода электрона с первой квантовой орбиты в свободное состояние необходимо затратить 0.087 эл.-в (предполагая, что для кремния $\frac{m^*}{m_0}$ близко к единице) или около 0.05 эл.-в (если $\frac{m^*}{m_0}=0.6$).

Опытное значение энергии активации для электронного кремния при концентрации доноров менее 10^{16} см$^{-3}$ составляет около 0.075 эл.-в и почти не зависит от химической природы атома примеси. С увеличением концентрации до 10^{19} см$^{-3}$ величина U убывает до нуля. Различие между вычисленным и измеренным значениями совершенно исчезает, если допустить, что $\frac{m_n^*}{m_0}=0.85$. (Выше мы приняли $\frac{m_n^*}{m_0}=0.6$).

Подобный же расчет работы освобождения дырки дал величину, несколько меньшую 0.06 эл.-в, что находится в хорошем согласии с опытом, если принять $m_p^*=m_0$.

Измерения удельного сопротивления, проведенные на возможно чистом кремнии и на образцах кремния с заданной концентрацией бора, иллюстрируются рис. 135, а измерения постоянной эффекта Холла — рис. 136.

По данным рис. 135 и 136 вычислена температурная зависимость подвижности дырок в кремнии с добавками бора (рис. 137).

Нетрудно понять физический смысл этих результатов.

В чистом кремнии и при высоких температурах, когда концентрация примесей мала, концентрация дырок и электронов растет по закону

$$n=Ae^{-\frac{\Delta E}{2kT}},$$

где ΔE имеет значение $1\cdot 12$ эл.-в. Так как подвижность электронов значительно превышает подвижность дырок, то знак эффекта Холла соответствует здесь электронной проводимости. С увеличением концентрации бора растет число дырок, превышая концентрацию электронов и переводя знак эффекта Холла из отрицательного в положительный. Для малых концентраций имеется температура, при которой постоянная эффекта Холла

$$R=\frac{3\pi}{8}\cdot\frac{n_+u_+^2-n_-n_-^2}{(n_+u_++n_-u_-)^2}\cdot\frac{1}{ec}$$

обращается в нуль. Электропроводность же σ непрерывно увеличивается, пока сильный рост концентрации превышает влияние подвижности.

При низких температурах концентрация дырок задается работой перехода электронов из заполненной зоны на атомы бора. Эта работа, определяемая по наклону прямых $\lg \rho = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ (рис. 135), уменьшается с увеличением концентрации бора и практически достигает нуля при концентрации порядка $(5—6) \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$, когда волновые функции соседних атомов примеси перекрываются и создают примесную зону проводимости.

Ход подвижности u с температурой можно понять, если вспомнить, что центрами рассеяния электронов служат как флуктуации теплового движения, растущие с температурой и приводящие к закону $u \approx T^{-\frac{3}{2}}$, так и отрицательно заряженные ионы бора, дающие зависимость $u \approx T^{\frac{3}{2}}$

Совокупное действие обоих механизмов рассеяния должно привести к подвижности u, определяемой выражением

$$\frac{1}{u} = \alpha T^{\frac{3}{2}} + \beta T^{-\frac{3}{2}}.$$

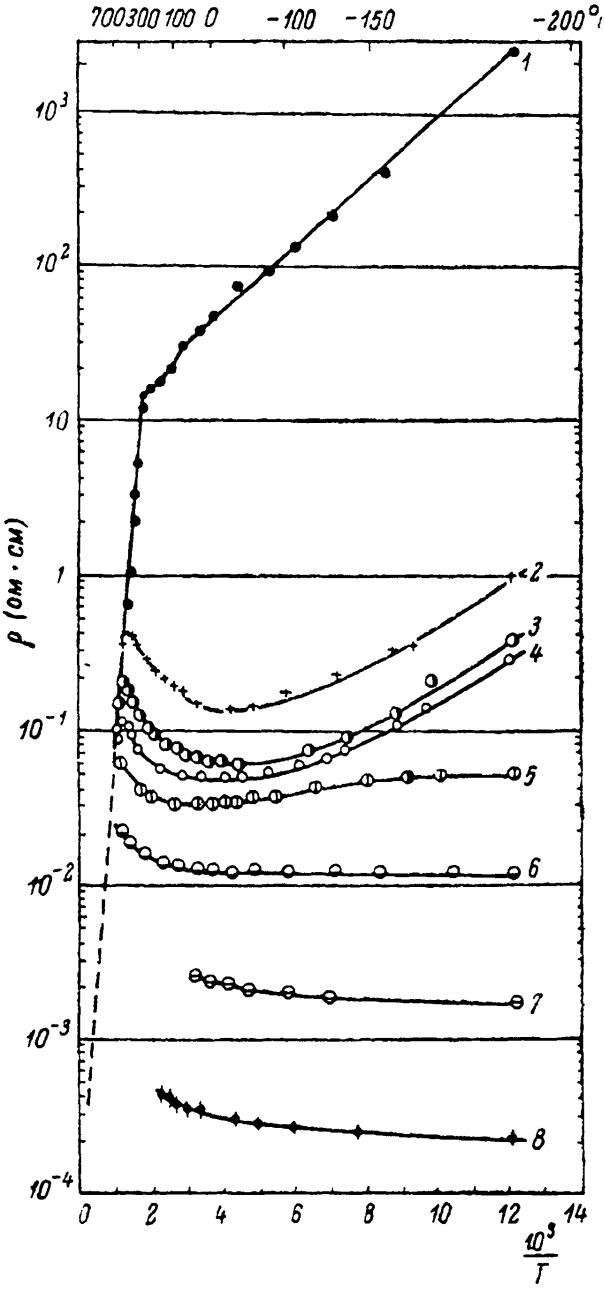


Рис. 135. Зависимость удельного сопротивления для кремния с малыми добавками бора (в весовых процентах) от температуры. (По данным Пирсона и Бардина).

1 — чистый Si; *2* — 0.0005; *3* — 0.001; *4* — 0.002; *5* — 0.005; *6* — 0.01; *7* — 0.1; *8* — 1.0.

При низких температурах преобладает рассеяние на ионах, убывающее с повышением температуры, при высоких — преобладает влияние тепловых флуктуаций, растущее с температурой. Только кривая *1*

(рис. 137), для которой состав примесей неизвестен, представляет собой исключение из этих правил.

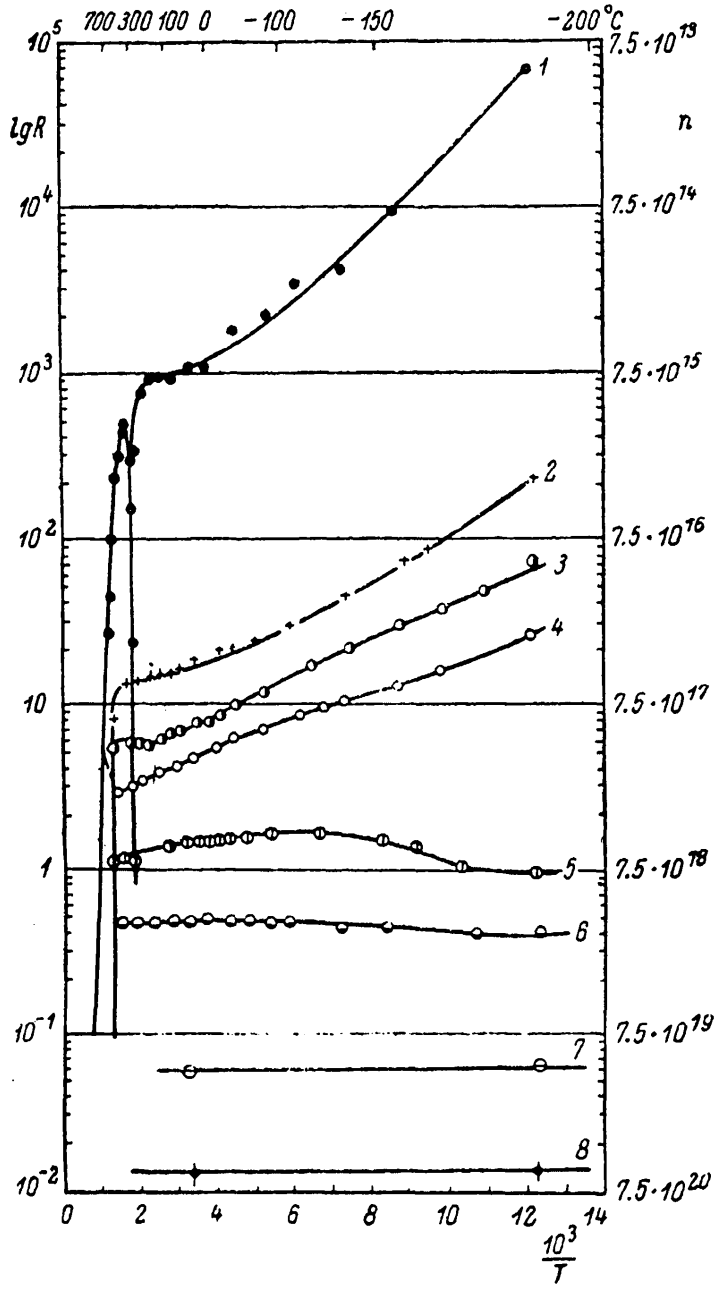


Рис. 136. Зависимость постоянной Холла, и концентрации электронов проводимости для кремния с малыми добавками бора (в весовых процентах) от температуры. (По данным Пирсона и Бардина).

1 — чистый Si; *2* — 0.0005; *3* — 0.001; *4* — 0.002; *5* — 0.005; *6* — 0.01; *7* — 0.1; *8* — 1.0.

Из сопоставления рис. 136 и 137 легко видеть, что аномальный для полупроводников положительный температурный коэффициент сопротивления в левой части кривых *2*—*6* вызван ходом подвижности, а не концентрацией дырок.

Таким образом, на примере кремния мы имеем полупроводник, по отношению к которому хорошо оправдываются все предсказания теории. В приведенных рисунках, правильно изображающих температурный ход и влияние примесей, количественно неверно представлена только величина подвижности

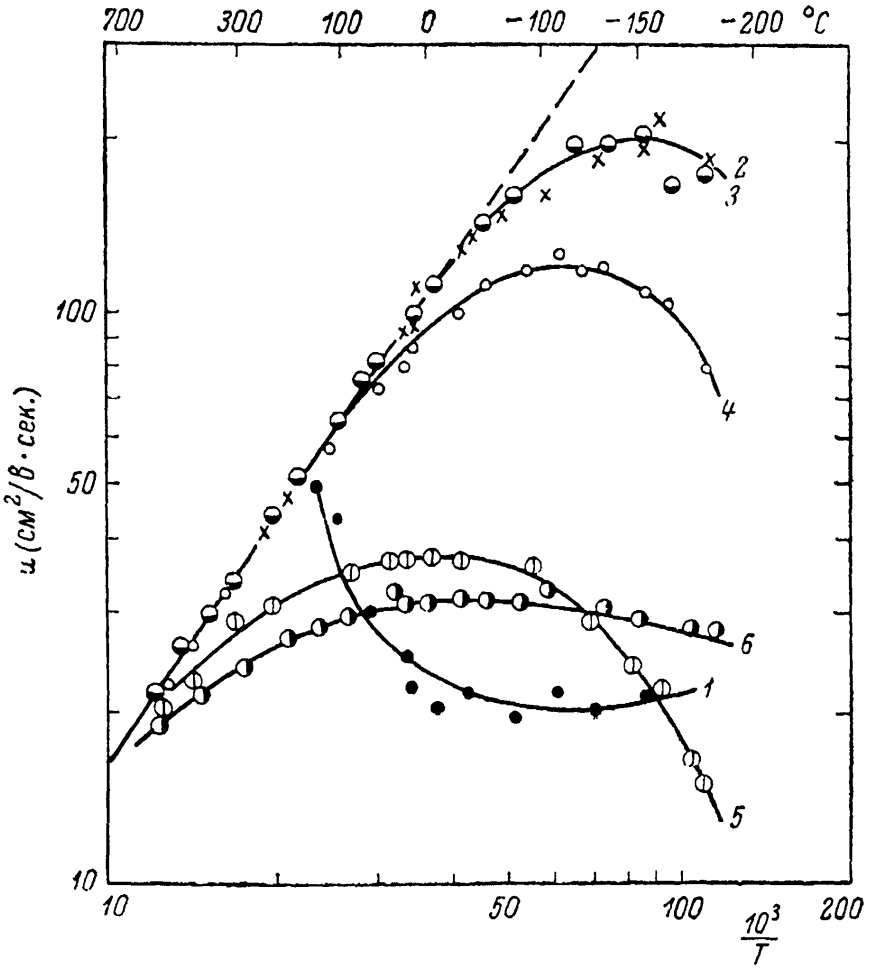


Рис. 137. Зависимость подвижности носителей зарядов (дырок) от температуры в чистом кремнии (*1*) и в кремнии с малыми добавками бора (*2* — *6*; см. рис. 136). (По данным Пирсона и Бардина).

дырок в чистом кремнии: она здесь не превышает 200 см²/в · сек., а для электронов — 400 см² в · сек.

Непосредственные измерения скорости переноса зарядов электрическим полем привели к более высоким значениям подвижности, достигающим для электронов 1200 см²/в · сек. и даже 1900 см²/в · сек., а для дырок — 250 см²/в · сек. Подвижность электронов в кремнии, как и можно было ожидать, больше, чем в алмазе, и меньше, чем в германии.

Выше 700° С кремний может быть получен в аморфной модификации, из которой он кристаллизуется при более низких температурах.

Кремний используется для изготовления детекторов для весьма коротких (сантиметровых и миллиметровых) радиоволн. В качестве электрода применяют тонкую вольфрамовую проволоку диаметром $d < 0.1$ мм. Сопротивление, создаваемое таким контактом в полупроводнике с удельным сопротивлением ρ, равно $\frac{\rho}{4d}$ и сосредоточивается в основном в слое толщиной порядка 10^{-4} см вблизи контакта. Для получения запорного слоя кремний подвергают длительной термической обработке, которая, повидимому, создает электронный слой на поверхности дырочного кремния. Благодаря малой емкости такого детектора и значительному коэффициенту выпрямления он может применяться еще на частотах до 10^{10} гц. Из очень чистого монокристаллического кремния в США были изготовлены фотоэлементы с P—N-переходом. Коэффициент полезного действия таких фотоэлементов, т. е. доля световой энергии, непосредственно превращенной в электрическую, достигает 10%, что сравнимо с коэффициентом полезного действия паровой машины и почти в 100 раз превышает к. п. д. фотосинтеза в растениях.

Особенно тщательно и всесторонне исследованы электрические свойства германия — основного материала для высокочастотных детекторов и усилителей.

Как известно, свойства германия, являющегося элементом IV группы, предсказаны Д. И. Менделеевым задолго до того, как было обнаружено его присутствие в природе.

Кристаллы германия, как и кристаллы алмаза и кремния, относятся к правильной системе и образуются валентными связями атома германия с четырьмя ближайшими соседями, расположенными по вершинам окружающего его тетраэдра. Постоянная решетки равна 5.647 Å, а ближайшее расстояние между атомами 2.44 Å. Аморфные слои германия кристаллизуются уже при 400° С. Ширина запретной зоны составляет 0.78 эл.-в, а расстояние от границы зоны до уровней примесей ~ 0.015 эл.-в, т. е. еще меньше, чем в кремнии, что соответствует большей диэлектрической постоянной ($\varepsilon = 16$) и меньшей эффективной массе m^* электронов в германии $\left(\frac{m^*}{m_0} \approx 0.3\right)$.

Граница сильного поглощения света лежит для германия при $\lambda = 1.6$ мк, что хорошо согласуется с шириной запретной зоны в 0.78 эл.-в.

Как и в кремнии, примесь к германию элементов II и III групп (кальций, бор, медь) создает дырочную проводимость, примесь элементов V группы (висмут, сурьма, фосфор, азот) — электронную. Примесь олова, принадлежащего также IV группе, ведет к электронной проводимости.

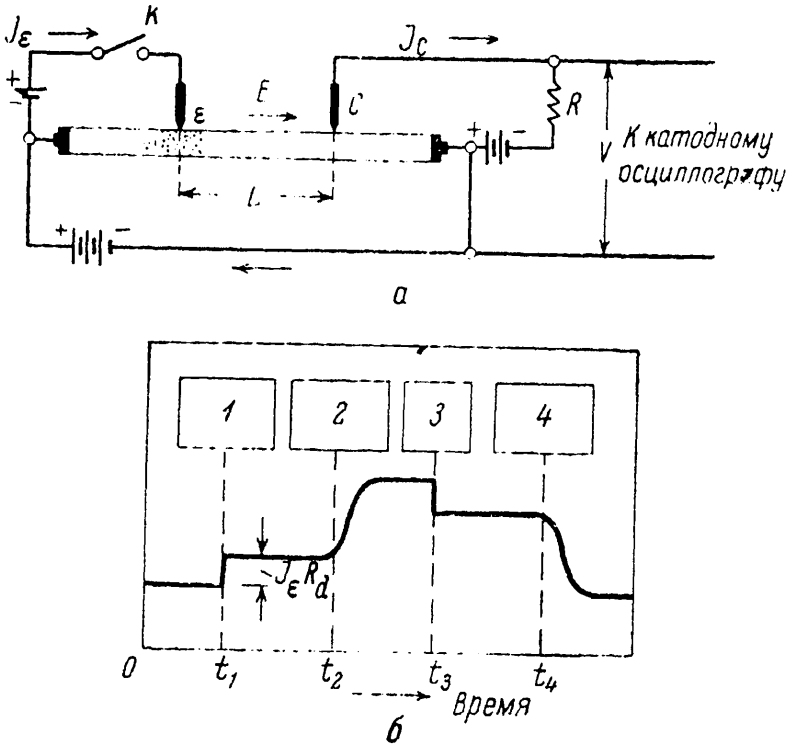


Рис. 138. Исследование движения дырок, введенных в германий *N*-типа.

а — схема опыта; *б* — форма сигнала на экране осциллографа. R_d — сопротивление разветвленной цепи электрода ε; *1* — замыкается контакт *K* (инжекция дырок через ε); *2* — дырки достигают электрода *C* (коллектора); *3* — контакт *K* размыкается: *4* — дырки уходят за коллектор.

При плавлении германия образуется расплав, в котором атом германия окружен не четырьмя, а восемью соседями и в котором ковалентные связи заменены металлическими. Расплавленный германий, как показал А. Р. Регель, — металл. Более плотная упаковка атомов приводит к уменьшению удельного объема германия при плавлении.

Подвижность электронов и дырок в германии чрезвычайно велика. Измерения постоянной R эффекта Холла и электропроводности σ приводят к тем же результатам, как и прямое измерение скорости переноса зарядов методом дрейфа в электрическом поле (рис. 138). Таким путем измерены подвиж-

ность u_- электронов в дырочном германии и подвижность u_+ дырок — в электронном. В чистом монокристалле германия оказалось, что при комнатной температуре $u_-=3600$ см^2/в·сек. и $u_+=2700$ см^2/в·сек.

Подвижность дырок в электронном германии была также измерена по диффузии их из освещенного участка без внешнего электрического поля и, кроме того, обычным методом сопоставления эффекта Холла и электропроводности. Все три метода привели к хорошо совпадающим результатам.

С понижением температуры подвижность электронов растет обратно пропорционально $T^{\frac{3}{2}}$ (точнее $\sim T^{1.65}$); при температуре жидкого азота (около 80° К) она достигает 30 000 см^2/в·сек. В сильных полях напряженностью до 40 000 в/см подвижность уменьшается в несколько раз, как это и следует из теории, развитой Л. Д. Ландау. В то же время сильные поля повышают концентрацию как дырок, так и электронов.

Эффективную массу электронов и дырок можно определить, сопоставляя термоэлектродвижущую силу α, в выражение которой входит эффективная масса носителей тока m^*,

$$\alpha=\frac{k}{e}\left[2+\ln\frac{2\,(2\pi m^* kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3 n}\right]$$

с постоянной эффекта Холла $R=\frac{3\pi}{8}\cdot\frac{1}{ne}$, не зависящей от m^*. Такое сопоставление приводит к значениям $\frac{m^*}{m_0}$, значительно меньшим единицы — порядка 0.3—0.4.

Вместе с тем можно определить $\frac{m^*}{m_0}$ по величине работы ионизации U атомов примеси

$$U=\frac{13.53}{\varepsilon^2}\cdot\frac{m^*}{m_0}.$$

Для германия U составляет $\sim$0.015 эл.-в, а $\frac{13.53}{\varepsilon^2}\approx$ $\approx$0.050 эл.-в. Отсюда $\frac{m^*}{m_0}\approx 0.3$.

Наконец, можно судить об эффективной массе по подвижности u, исходя из соотношения $\frac{u_1}{u_2}=\left(\frac{m_2^*}{m_1^*}\right)^{\frac{5}{2}}\frac{c_2^2}{c_1^2}$, где c_1^2 и c_2^2 — постоянные взаимодействия, определяющие изменение энергии электронов с изменением межатомных расстояний.

Для кремния, как мы видели, $u_1 = 1200$ см^2/в · сек., а $\frac{m^*}{m_0} < 1$ около 0.6. Из этого соотношения мы получили бы, считая, что для них c_1 и c_2 близки друг к другу:

$$\frac{m^*_{Ge}}{m^*_{Si}} \approx 0.6 \left(\frac{1200}{6000}\right)^{\frac{2}{5}} \approx 0.33.$$

Изменение ширины запретной зоны ΔE с температурой зависит от эффективной массы m^*. Для германия экспериментальные измерения сдвига границы поглощения с температурой приводят к $\frac{m^*}{m_0} = 0.35$.

Из всех этих оценок, дающих для $\frac{m^*}{m_0}$ значения 0.3—0.4, наибольшего доверия заслуживает первая. Однако получаемые на ее основе значения m^* оказываются функцией температуры. Принимая $\frac{m^*}{m_0} = 0.35$, получим $U = 0.017$ эл.-в; радиус орбиты примесных электронов $a = 28$ Å. Необходимо, однако, отметить, что, кроме этих грубых оценок, для германия и кремния удается получать и точное количественное описание эффективной массы, исходя из исследований циклотронного или диамагнитного резонанса и магнитных измерений. Величина m^* оказывается тензором с различными значениями продольной и поперечной массы. Уровни равных энергий приобретают в свободной зоне Бриллюэна вид 4 или 8 эллипсоидов с осями, направленными вдоль кристаллографических осей [111] для германия и вдоль [100] для кремния. Что касается дырок в заполненной зоне, то для m^* получаются два концентрических круга вокруг направления [100]. Значения продольной и поперечной эффективной массы для германия и кремния приведены выше при изложении циклотронного резонанса.

Определение средней длительности τ пребывания электронов в свободном состоянии показало, что в чистом германии τ достигает $(0.6—1) \cdot 10^{-3}$ сек. Диффузионная длина L — до 1 мм и выше.

Длина свободного пробега соответственно высокой подвижности также весьма велика в германии; она достигает 10^{-5} см при комнатной температуре.

Наличие примесей в кремнии и германии уменьшает температурную зависимость электропроводности и концентрации свободных зарядов. При определенном содержании примеси,

не превышающем 1%, кремний и германий становятся примесными металлами; они сохраняют конечную концентрацию электронов или дырок даже вблизи абсолютного нуля. Энергия ионизации примесей в кремнии убывает от 0.08 эл.-в до нуля пропорционально среднему расстоянию между атомами примеси. Наблюдаемая на опыте связь работы ионизации ΔE с концентрацией N атомов примеси может быть выражена для кремния формулой

$$\Delta E = \left(0.08 - \beta N^{\frac{1}{3}}\right) \text{ эл.-в.}$$

При $N = 5.3 \cdot 10^{18}$ работа ионизации ΔE достигает нуля. Аналогичная зависимость наблюдается и в германии.

Возможно, что постепенный переход к металлической проводимости связан с большими размерами орбит примесных электронов. Радиусы орбит с наинизшим квантовым числом $n = 1$ составляют $a_{Si} = 11$ Å и $a_{Ge} = 20$ Å, а для $n = 2$ получаем $a_{Si} = 44$ Å и $a_{Ge} = 80$ Å. Можно подсчитать, что орбиты с $n = 1$ соприкасаются при концентрациях $N = 9 \cdot 10^{19}$ для кремния и при $N = 5.7 \cdot 10^{18}$ для германия. Для орбит, соответствующих $n = 2$, концентрации, при которых орбиты соприкасаются, еще в 64 раза меньше. В этих условиях при сильном перекрытии волновых функций примесные электроны, как уже указывалось ранее, могут участвовать в токе, не переходя в свободную зону, путем непосредственного обмена между атомами примеси.

Получение чистого германия является трудной задачей. О чистоте его можно судить по удельному сопротивлению, которое должно достигать нескольких десятков ом · см, для того чтобы получить высококачественные твердые усилители радиоколебаний. Наряду с многократным вытягиванием из расплава монокристаллов германия для получения особо чистых образцов германия и других полупроводников с успехом используется метод «зонного плавления». Этот метод основан на различном распределении примеси в твердой и жидкой фазах вещества. Так как обычно концентрация примесей в жидкой фазе выше, чем в твердой, то при перемещении вдоль длинного образца узкой зоны плавления примеси от затвердевающего края зоны постепенно «отжимаются» внутрь перемещающейся зоны и, в конце концов, при многократном повторении процесса основная часть примеси сосредоточивается около одного конца образца. Таким образом, удается понизить концентрацию примеси в германии в 1000 раз

и более. Введением от 0.001 до 0.2% определенных примесей можно превратить такой германий либо в электронный, либо в дырочный. Соответственной обработкой удается создать тонкий поверхностный слой дырочного германия на электронном образце. Такой образец обладает хорошим выпрямлением.

Для усилителей и фотоэлементов изготовляют *N*-германий, на поверхности или внутри которого создается дырочный *P*-слой. Границы между слоями с противоположным знаком носителей тока служат запорными слоями; на них наблюдаются заметное выпрямление и фотоэффект.

Зависимость тока от напряжения для слоев, находящихся на границе дырочного и электронного германия, имеет вид, изображенный на рис. 139. Здесь при запорных напряжениях, превосходящих определенный предел, имеется участок с отрицательной характеристикой — с ростом тока напряжение падает.

Соответственно изготовленные германиевые приборы выполняют задачи детекторов, выпрямителей, усилителей и генераторов радиоколебаний, не только заменяя вакуумные электронные приборы, но и открывая новые пути высокочастотной технике. Благодаря малой емкости, ничтожной толщине запорного слоя (10^{-6} см), сквозь который электроны проходят при скорости 10^7 см/сек. за 10^{-13} сек., детекторы из германия могут применяться при весьма высоких частотах, в частности в радиолокации, тогда как вакуумные приборы в этих условиях оказываются малопригодными. Малые размеры, массовость и дешевизна изготовления содействуют широкому использованию германиевых приборов в радиотехнике и радиолокации.

Германиевые детекторы применяются также в счетно-аналитических машинах. Усилители с контактами в виде острия заменяют вакуумные триоды широковещательной радиотехники. Более мощные приборы, в которых перемежаются слои *N*- и *P*-германия, применяются для решения ряда радиотехнических и акустических задач.

Можно ожидать, что мощные плоскостные выпрямители переменного тока с ничтожными энергетическими потерями будут обладать большими преимуществами по сравнению с современными выпрямителями.

Большой интерес представляют изменения электрических свойств германия под воздействием нейтронов и быстрых заряженных частиц протонов, дейтонов и альфа-частиц.

Электроны с энергиями выше $0.7 \cdot 10^6$ эл.-в и нуклоны выбивают часть атомов германия из их положения равновесия

в кристаллической решетке; при этом в германии возникает дырочная проводимость. Правильность решетки нарушается, появляются новые центры рассеяния электронных волн, снижающие подвижность, и появляются новые источники свободных зарядов. Такие искажения решетки можно устранить и вернуть германий в первоначальное состояние путем длительного отжига при повышенной температуре.

Нейтроны вносят в германий и другие изменения, превращая атомы германия либо в его радиоактивные изотопы, либо в атомы соседних элементов периодической системы (галлий или мышьяк, причем галлия образуется в 3 раза больше, чем мышьяка). Эти последние воздействия, очевидно, не обратимы и длительно изменяют свойства облученного образца. На один нейтрон, поглощенный германием в электронном образце, исчезает около 3 электронов проводимости, а в дырочном добавляется 0.7 дырки.

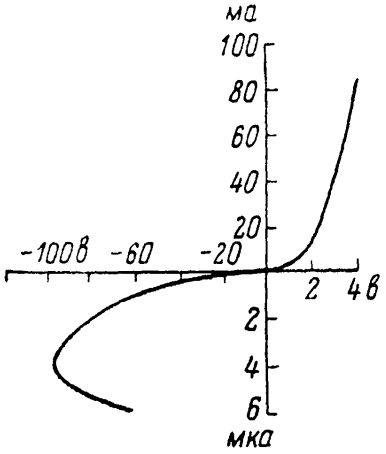


Рис. 139. Вольт-амперная характеристика германиевого выпрямителя.

Введенные облучением примесные атомы в зависимости от своей природы придают германию дырочный или электронный характер. Так как в процессе облучения они могут располагаться и среди ячеек решетки, а не только в ее узлах, как химически внесенные примесные атомы, то работа диссоциации для них выше.

Возможность точной дозировки облучения может быть использована для компенсации электронной проводимости соответственной концентрацией акцепторов. При этом химический потенциал приближается к середине запретной зоны и электропроводность падает до значения, свойственного чистому германию. О присутствии доноров и акцепторов можно было бы судить в этом случае по снижению подвижности и по изменению ее температурного коэффициента.

Появление на границе дырочного и электронного германия запорного слоя с большим удельным сопротивлением сказывается не только в добавочном сопротивлении и в выпрямительных эффектах, но и в появлении фотоэлектрической проводимости, незаметной в хорошо проводящих образцах германия. Германий с переходным запорным слоем является чувствительным фотосопротивлением для инфракрас-

ной области спектра. Здесь фотопроводимость сочетается с усилительным эффектом.

Фотоэлементы с P—N-переходом из германия обладают меньшим к. п. д. по отношению к солнечному свету, чем кремниевые, что объясняется меньшей шириной запретной зоны. Германиевые фотоэлементы чувствительны к длинам волн вблизи границы поглощения 1.6 мк, тогда как основная энергия солнечных лучей сосредоточена вокруг 0.5—0.6 мк. Кремний, граница поглощения которого равна 1.06 мк, ближе подходит к требованиям использования солнечного излучения.

Олово — последний элемент IV группы, который в одной из своих модификаций — серое олово — кристаллизуется в решетке алмаза, аналогичной решеткам кремния и германия. Неустойчивое при комнатной температуре серое олово может образовываться из белого олова при температурах ниже 13° С, когда оно обладает более низким термодинамическим потенциалом, чем белое олово. Такой переход легко вызывается в присутствии зародышевого кристаллика серого олова.

Плотность упаковки атомов олова в алмазной решетке с координационным числом 4 значительно меньше, чем в металлическом олове, кристаллизующемся в тетрагональной решетке с координационным числом 6. Поэтому переход из одной модификации в другую сопровождается распадом кристаллов. В условиях низкой температуры оловянные предметы разрушаются. Разрушение может быть ускорено затравкой серого олова. Это явление было известно еще в средние века и получило название «оловянная чума».

Постоянная решетки серого олова — 6.46 Å, а расстояние между ближайшими атомами — 2.8 Å.

Электрические свойства серого олова были исследованы А. И. Блум и Н. А. Горюновой и впоследствии более подробно Бушем, которому удалось получить монокристаллы серого олова.

Серое олово оказалось, как и следовало ожидать, полупроводником с еще более узкой запретной зоной, чем германий (ΔE около 0.1 эл.-в), и с очень высокой подвижностью — около 3000 см^2/в · сек. при комнатной температуре и 20 000 см^2/в · сек. при 137° К.

Примеси сильно повышают электропроводность серого олова. Рис. 140 иллюстрирует зависимость $\lg \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для чистого олова и олова с различным содержанием алюминия.

Концентрация электронов в чистом сером олове превышает границу вырождения при температурах выше 70° С.

Вычисление концентрации зарядов по величине эффекта Холла весьма сомнительно вследствие узости запретной зоны; при небольшом содержании примесей олово должно обладать смешанной проводимостью даже при достаточно низких температурах (в области его устойчивости). Поэтому концентрацию правильнее вычислять по изменению удельного сопротивления ρ в поперечном магнитном поле.

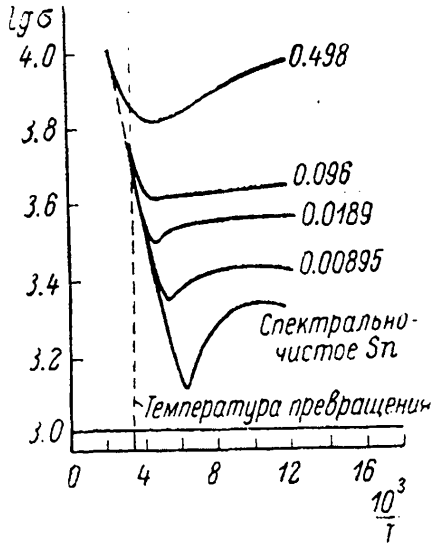


Рис. 140. Температурная зависимость электропроводности спектрально чистого α-Sn и α-Sn с примесями алюминия (в весовых процентах).

Для атомных решеток с одним знаком носителей тока и слабых магнитных полей можно положить

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = 0.48\, u^2H^2,$$

а для собственной проводимости с одинаковым числом дырок и электронов

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = 1.75\, u^2H^2.$$

Зная ρ и подвижность u, легко вычислить концентрацию n свободных зарядов.

Зависимость $u \approx T^{-\frac{3}{2}}$ в опытах с серым оловом оправдывается плохо, вероятно, вследствие неточности измерений, весьма трудных, особенно при низких температурах.

К кристаллам IV группы можно отнести и карборунд, напоминающий по своей структуре алмаз, с тем, однако, отличием, что в карборунде каждый атом углерода связан с окружающими его по тетраэдру четырьмя атомами кремния, а атом кремния окружен четырьмя атомами углерода. Карборунд занимает промежуточное место между алмазом и кремнием. Постоянная решетки карборунда — 4.2 Å, ширина запретной зоны $\Delta E = 3.5$ эл.-в, диэлектрическая постоянная $\varepsilon = 6.7$.

Сравнивая свойства элементов IV группы периодической системы, мы замечаем, наряду с качественным сходством,

систематические количественные различия; свойства этих элементов сопоставлены в табл. 16.

Данные, приведенные в последнем столбце табл. 16, показывают, что не только энергия ионизации примесей, но и ширина запретной зоны, т. е. энергия ионизации основной решетки, определяется диэлектрической постоянной полупроводника.

С увеличением атомного веса мы переходим от изолирующего алмаза с электропроводностью $\sigma \approx 10^{-14}$ ом$^{-1}$ см$^{-1}$ к кремнию с $\sigma = 5 \cdot 10^{-6}$ ом$^{-1}$ см$^{-1}$, к германию с $\sigma = 10^{-2}$ ом$^{-1}$ см$^{-1}$ и к серому олову с $\sigma = 1000$ ом$^{-1}$ см$^{-1}$.

Таблица 16

Вещество	Атомный вес	a (Å)	ε	ΔE_0 (эл.-в)	$\Delta E_{\text{прим.}}$ (эл.-в)	$\frac{m^*}{m_0}$	$\Delta E_0 \varepsilon^2$
Алмаз	12	3.56	5.7	5.3	0.3	0.7	175
Карборунд	(20)	4.2	6.7	3.5	—	—	160
Кремний	28	5.43	12.5	1.12	0.08	0.8	175
Германий	72.6	5.65	16.0	0.75	0.015	0.25	185
Серое олово	118.7	6.5	50	0.1	—	—	—

Алмазоподобная решетка серого олова с четырьмя валентными связями каждого атома оказывается уже неустойчивой при комнатных температурах и переходит в более плотную решетку, где каждый атом олова окружен шестью соседними атомами и связан с ними металлическими связями. Следующий элемент IV группы — свинец — является типичным металлом.

Чисто ковалентные связи алмаза с переходом к следующим элементам ослабевают, решетка разрыхляется, и, наконец, в олове и свинце связи становятся чисто металлическими.

Помимо рассмотренных кристаллических решеток, в алмазоподобной решетке с валентными связями кристаллизуются также соединения элементов третьего и пятого столбцов периодической системы: AlSb, InSb, GaSb, AlP, AlAs и др.

Все эти соединения по своим физическим свойствам аналогичны группе: алмаз, кремний, германий. Подвижность электронов при 20° С достигает в InSb 80 000, а в HgSe превосходит 10 000 см^2/в · сек. Постоянная решетки InSb близка к таковой серого олова настолько, что это вещество может служить затравкой для кристаллизации серого олова и для перехода белого олова в серое при температурах ниже 13° С.

Близкие свойства имеют и некоторые соединения второго и шестого столбцов, как, например, HgSe.

В табл. 17 сопоставлены данные о соединениях элементов III и V групп с решеткой алмаза. Некоторые из них позволяют осуществить P—N-переходы и заменить германий. Хотя, судя по ширине запретной зоны, первые три соединения еще лучше, чем кремний удовлетворяют требованию близости спектральной области фотопроводимости и области максимальной энергии в солнечном спектре. Однако из этих веществ не удалось изготовить фотоэлементов с высоким к. п. д.

К кристаллическим решеткам типа алмаза весьма близки и

Таблица 17

Вещество	Температура плавления (°C)	Подвижность электронов ($см^2$/в·сек.)	Подвижность дырок ($см^2$/в·сек.)	Диффузионная длина (мк)	Ширина запретной зоны ΔE_0 (эл.-в)
AsSb	1080	—	200	20	1.60
GaAs	1240	1200	—	—	1.35
InP	1070	3400	650	400	1.25
GaSb	720	5000	650	—	0.67
InAs	936	23.000	100	—	0.33
InSb	523	80.000	700	—	0.18

некоторые более сложные соединения (из минералов, например, халькопирит и станнит). Первый из них с химической формулой $CuFeS_2$ допускает большую серию аналогов, в которых одновалентная медь может быть заменена Ag или Au, трехвалентное железо — атомами Al, Ga, In и Tl, а вместо серы — Se, Te. Ширина зоны ΔE_0 в этих соединениях принимает значения от 2.5 эл.-в в $CuAlS_2$ до 0.1 эл.-в в $AgTlTe_2$.

Станнит Cu_2FeSnS_4 также может служить исходным материалом для ряда соединений, в которых, однако, железо заменяется двухвалентными металлами, а не трехвалентными, как в халькопирите.

В некоторых из более сложных соединений можно создать P—N-переходы.

Подвижность в них измеряется сотнями $см^2$/в · сек., но, вероятно, при лучшей очистке окажется гораздо выше. В. П. Жузе удалось наблюдать в некоторых соединениях типа станнита и до 5000 $см^2$/в · сек.

К числу кристаллов с чисто валентными связями принадлежит также бор. Ширина запретной зоны его равна 1.1 эл.-в, энергия ионизации примесей — около 0.5 эл.-в, диэлектрическая постоянная $\varepsilon = 6.2$; отсюда можно заключить, что $\frac{m^*}{m_0} = 0.7$. Знак носителей тока в боре положительный (дырочный).

Молекулярные решетки

Такие решетки образуют элементы VI группы. Электрические свойства твердого и жидкого кислорода не исследовались. Известно только, что кислород является изолятором.

Сера — один из лучших изоляторов — обладает сильно выраженной фотопроводимостью с максимумом в синей части спектра. Удельная электропроводность серы в темноте порядка 10^{-18} ом$^{-1}$ см$^{-1}$, при освещении она возрастает в тысячи и миллионы раз.

Сера кристаллизуется в нескольких модификациях (ромбической и моноклинной). При 113° С ромбические кристаллы серы плавятся. Если нагретый до высокой температуры расплав быстро охладить, можно и при комнатной температуре получить аморфную серу, которая затем медленно кристаллизуется.

Несмотря на малый атомный вес, теплопроводность не только аморфной, но и кристаллической серы очень мала ($1.1—1.4 \cdot 10^{-3}$ кал./см · сек. град., в зависимости от кристаллографического направления).

Возможно, что незначительная величина теплопроводности объясняется тем, что сера кристаллизуется в сложных молекулярных решетках, построенных из восьмигранных колец (128 атомов в ячейке). Поэтому основными тепловыми колебаниями решетки являются колебания колец относительно друг друга с малой частотой. Сильно же связанные атомы внутри колец создают колебания такой высокой частоты, которая начинает сказываться лишь при высоких температурах, когда сера уже не существует в твердом виде.

Наиболее подробно и всесторонне изучен следующий элемент шестого столбца — селен.

Селен, как и сера, имеет две кристаллические модификации — красный изолирующий селен и гексагональный серый полупроводниковый селен. Обе модификации обладают сильно

выраженной фотопроводимостью. Серая модификация, плавящаяся при 220° С, служит основой выпрямителей и фотоэлементов.

При застывании расплавленного селена получается сначала аморфная масса, которая после длительного отжига выше 170—180° С переходит в кристаллическое состояние. В то время как аморфный селен обладает удельным сопротивлением порядка 10^{13} ом · см, сопротивление серого кристаллического селена составляет 10^5 ом · см и не очень сильно изменяется при введении примесей.

Термоэлектродвижущая сила обычного селена равна при комнатной температуре 600 мкв/град ; она растет с повышением температуры.

Характерной особенностью селена является большая длительность восстановления нарушенного равновесия после освещения, приложения сильного поля и тому подобных воздействий. Это свойство приводит к гистерезисным явлениям. Требуются часы, а иногда и дни, чтобы селен достиг электропроводности, соответствующей температурному равновесию.

Селен — типичный дырочный полупроводник. Помимо дырок в селене могут перемещаться и примесные ионы, в особенности трехвалентные ионы таллия. При температурах, близких к температуре плавления селена, подвижность этих ионов достигает $1.7 \cdot 10^{-6}$ см^2/в · сек. В течение длительного времени не удавалось обнаружить и измерить эффект Холла, и только применение наиболее чувствительных методов установило величину подвижности, оказавшуюся равной 0.1—1 см^2/в · сек. Концентрация дырок близка к 10^{15}—10^{16} см$^{-3}$.

Ширина запретной зоны, судя по границе поглощения, равна 0.8 эл.-в. Всестороннее давление уменьшает ширину запретной зоны и расстояние от уровней примесей до границы зоны. Сопротивление селена убывает на 30% при повышении давления на 1000 атм.

Из температурного хода электропроводности селена можно заключить, что энергетические уровни акцепторов (центров прилипания) электронов находятся на расстоянии 0.1 эл.-в от верхней границы заполненной зоны. Однако слабая по сравнению с другими полупроводниками зависимость электропроводности селена от примесей заставляет предполагать, что, наряду с посторонними атомами, акцепторами могут быть и диссоциированные атомы самого селена, присутствующие в небольшом количестве, тогда как основная масса атомов селена объединена в длинные цепочки, образующие гексагональные кристаллы серого селена.

На протяжении многих десятилетий сотни работ, посвященных селену, не могли привести не только к ясной картине происходящих в нем процессов, но даже к согласованному описанию его свойств. Например, зависимость фотопроводимости $\sigma_ф$ от интенсивности L света давалась различными авторами как $\sigma_ф \approx L^{1/2}$, L, $L^{3/2}$, L^2, а температурный коэффициент электропроводности — и как отрицательный и как положительный, с работой ионизации от 0 до 0.2 эл.-в.

Можно предполагать, что все эти расхождения объясняются особой структурой селена как полимера.

Расплавленный селен состоит частично из замкнутых колец, заключающих, как и в сере, по восемь атомов, частично же из длинных цепочек, состоящих из сотен и тысяч атомов. Кристаллизация требует перестройки структуры и образования параллельно расположенных спиральных цепочек с атомами, занимающими кристаллографически правильные места. Понятно, что такой процесс чрезвычайно затруднителен и протекает медленно; в ходе этого процесса плотность кристаллизующейся массы растет. Кристаллизация может быть ускорена, присутствием катализаторов — таллия, щелочных металлов, аминов. Наоборот, иод замедляет кристаллизацию. Можно также предполагать, что образовавшийся полимерный кристалл селена заключает в себе большое число искажений и атомов мономера — отдельных, не вошедших в цепочки атомов селена. Перестройка цепочек селена с образованием мелких упорядоченных кристалликов создает в них сильные механические напряжения, а на их границах может оставлять полуаморфные слои с повышенным удельным сопротивлением. Как и в других полимерах, любые процессы, сопровождающиеся изменением структуры, в селене совершаются медленно, приводят к гистерезисным явлениям.

Присутствие примесных ионов в селене и сравнительно большая подвижность их приводят к структурным изменениям при прохождении электрического тока, при создании добавочного числа ионов светом или сильным полем. Такие изменения рассасываются медленно. Теплопроводность $\varkappa$ аморфного селена — около $4 \cdot 10^{-4}$ кал./см · сек. град., а мелкокристаллического — $2.6 \cdot 10^{-3}$ кал./см · сек. град. Малое значение $\varkappa$, несмотря на небольшой атомный вес, можно объяснить, как и в случае серы, молекулярным строением селена.

Широкое распространение имеют селеновые выпрямители переменного тока. Аморфный слой селена толщиной 60—80 мк наносится на подложку из железа или никелированного

железа. На этой границе не образуется запорного слоя. Другим выпрямляющим электродом служит сплав, в состав которого входят кадмий, олово и висмут. Этот сплав обладает меньшим контактным потенциалом, чем селен, и образует в селене, превращенном отжигом в серую гексагональную модификацию, запорный слой повышенного сопротивления. Однако этот слой обладает плохими выпрямляющими свойствами.

Для изготовления технически пригодного выпрямителя с коэффициентом выпрямления порядка нескольких сотен или тысяч (рис. 141) приходится провести формовку, подавая некоторое время при повышенной температуре значительный потенциал в запорном направлении. После такой формовки рентгеновский анализ обнаруживает на границе с дырочным селеном слой электронного селенистого кадмия. Можно предполагать, что хорошие выпрямительные свойства селеновых выпрямителей определяются границей между образовавшимся электронным слоем CdSe и массой дырочного селена.

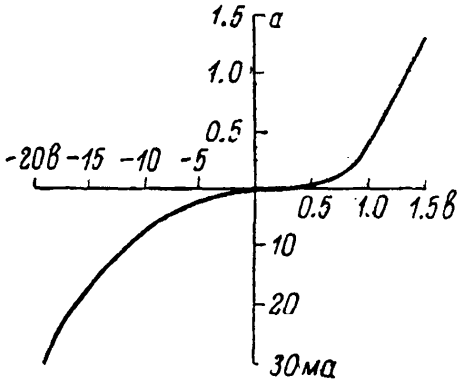


Рис. 141. Вольт-амперная характеристика селенового выпрямителя с активной поверхностью в 15 см². Масштаб по осям координат разный.

Несмотря на большое удельное сопротивление селена, потери энергии в выпрямителях на джоулеву теплоту, благодаря тонкости слоя, невелики. Коэффициент полезного действия хороших селеновых выпрямителей достигает 80%. С течением времени свойства селенового выпрямителя ухудшаются. Новая формовка их несколько восстанавливает.

Широко распространенные в прошлом селеновые фотосопротивления заменяются в настоящее время другими, более чувствительными, изготовленными из сернистого таллия и сернистого кадмия, а для инфракрасной области спектра — из сернистого, селенистого и теллуристого свинца.

Сильное поглощение света селеном начинается в инфракрасной области спектра при длине волны 1.6 мк. Нанесенные на каменную соль или кварц слои селена применяются в качестве фильтров, пропускающих инфракрасные лучи.

В аморфном состоянии и в жидком, являющемся прямым его продолжением при температурах выше 220° С, селен обладает дырочной проводимостью, подобно серой кристаллической модификации.

Ширина запретной зоны убывает с повышением температуры на 0.14% на каждый градус. При комнатной температуре для аморфного селена $\Delta E_0 = 2.2$ эл.-в вместо 0.8 эл.-в в сером кристаллическом селене. Коэффициент объемного расширения аморфного селена составляет $1.5 \cdot 10^{-4}$ на один градус.

Фотоэлементы с запорным слоем из селена сохранили свое значение. Их спектральная чувствительность близка к чувствительности человеческого глаза, а частотная характеристика достаточно постоянна до частот в тысячи герц.

Электродвижущая сила, создаваемая ярким солнечным светом достигает 1 в. Темновое сопротивление запорного слоя составляет обычно 10 000—20 000 ом; при освещении оно падает до 1000—500 ом и затем медленно восстанавливается в темноте. Коэффициент полезного действия η (отношение получаемой при освещении электроэнергии к падающей на селеновый фотоэлемент световой энергии) при этом не превышает 0.05%. Для фотоэлемента Б. А. Коломийца и Ю. П. Маслаковца из сернистого таллия η доходит до 1%, а для кремниевых фотоэлементов с P—N-переходами достигает 11%.

Следующий элемент VI группы — теллур — во многих отношениях аналогичен селену. Он кристаллизуется из аморфной фазы уже при комнатных температурах и легко получается в виде монокристаллов. При кристаллизации правильная структура устанавливается медленно и соответственно с этим медленно растет плотность кристаллического теллура.

В противоположность существовавшему ранее мнению о металлической природе теллура последний является полупроводником со сравнительно узкой запретной зоной — 0.34 эл.-в — и обычно с дырочной проводимостью. Подвижность электронов в теллуре достигает при комнатной температуре 1500 $см^2/в \cdot сек.$, а подвижность дырок — 1200 $см^2/в \cdot сек.$, однако с повышением температуры подвижность дырок падает медленнее, чем электронов, и выше 240° С превышает подвижность электронов. Измерения повышения сопротивления теллура в магнитном поле при низких температурах привели к выводу о присутствии двух родов дырок с различными массами.

Всестороннее давление уменьшает ширину запретной зоны до 0.2 эл.-в при 11 000 атм. и до 0.1 эл.-в при 17 000 атм. При давлении в 30 000 атм. ширина запретной зоны убывает до нуля и теллур становится металлом; при 45 000 атм. теллур переходит в новую металлическую модификацию.

Элементы V группы — фосфор, мышьяк и одна из модификаций сурьмы — являются полупроводниками и во многих отношениях повторяют рассмотренные выше свойства элементов VI группы.

Фосфор в белой модификации обладает тетраэдрической структурой. Выше 200° С он постепенно переходит в красную аморфную модификацию с пространственной сеткой, образующей углы, близкие к тетраэдрам белого кристаллического фосфора. При температуре выше 500° С красный фосфор постепенно, на протяжении нескольких дней, перестраивается в систему мицелл, погруженных вначале в аморфную среду. Под давлением выше 12000 атм. фосфор образует полупроводящую черную модификацию, обладающую выпрямительными свойствами.

Мышьяк имеет при низких температурах красную кристаллическую структуру, аналогичную белому фосфору. Выше 200° С образуется черная аморфная модификация, которая при 300—500° С начинает превращаться в кристаллики металлической модификации.

Сурьма при возгонке в вакууме на холодную подложку образует аморфный слой, постепенно кристаллизующийся при комнатной температуре. В присутствии хлора сурьма медленно переходит во взрывчатую непроводящую форму.

Электрические свойства элементов V группы систематически не изучались и не нашли еще применения в технике.

Сульфиды, селениды и теллуриды

Сульфиды, селениды и теллуриды металлов представляют собой обширную группу полупроводников с разнообразными свойствами — от изолирующего сернистого кадмия до близкого к металлам по проводимости теллуристого свинца или висмута. Последние соединения отличаются высокой подвижностью носителей тока (1000 $см^2/в \cdot сек.$) и выше.

Сернистый кадмий, который легко получается в виде монокристаллов, обладает электропроводностью порядка 10^{-10} $ом^{-1}$ $см^{-1}$, заметно повышающейся не только при освещении, но и при прохождении отдельных альфа-частиц и других нуклонов. Поэтому сернистым кадмием пользуются для счета ядерных частиц, а также как фотосопротивлением, превышающим по своей чувствительности в области видимого света все другие материалы.

Осуществление в CdS P—N-переходов превращает CdS в фотоэлемент, генерирующий электроэнергию при освещении. Хотя чистые кристаллы CdS обладают проводимостью порядка 10^{-10} ом$^{-1}$ см$^{-1}$, но избыток Cd, как и других примесей, повышает σ до 1000 ом$^{-1}$ см$^{-1}$. Диэлектрическая постоянная $\varepsilon = 11.6$, ширина запретной зоны $\Delta E_0 = 2.1$ эл.-в. Энергия ионизации примесей при слабой концентрации $\Delta E = 0.04$ эл.-в; с повышением концентрации до 10^{18} см$^{-3}$ ΔE убывает до нуля. Подвижность u при комнатной температуре равна 210 см^2/в · сек. и возрастает в 10 раз при понижении температуры до 40° К. Термоэлектродвижущая сила α убывает с повышением концентрации свободных зарядов n по закону $\alpha = A - B \lg n$. Эффективная масса электронов $m_n^* = 0.2\, m_0$. Носителями тока обычно являются электроны.

Сернистый таллий также является одним из наиболее чувствительных фотосопротивлений, применяемых в технике. Из него изготовляются фотоэлементы с чувствительностью, достигающей 10 000 мка/лм. Фотоэлементы из сернистого таллия теряют, однако, свою чувствительность на протяжении нескольких месяцев. Более устойчивы, хотя несколько менее чувствительны, фотоэлементы из сернистого серебра, изготовляемые Физическим институтом Академии наук УССР.

Хорошо проводящая дырочная сернистая медь используется в выпрямителях, выпрямляющим электродом которых служит алюминий или магний. Эти выпрямители, разработанные Б. В. Курчатовым и Ю. А. Дунаевым, как и селеновые, требуют предварительной формовки. Они обладают преимуществом в отношении допустимых плотностей тока: 5—10 а на 1 см^2 вместо 0.05—0.1 а в селеновых и меднозакисных выпрямителях. Недостатки сульфидных выпрямителей — малый коэффициент полезного действия, не превышающий 65—70%, и трудность их последовательного соединения, вызванная значительным запаздыванием падения запорного тока после изменения знака приложенного напряжения. В цепи из нескольких последовательно соединенных выпрямителей после изменения тока одни элементы изменяют свое сопротивление раньше, другие позже, поэтому падение потенциала различно, и в отдельных выпрямителях может превысить допустимый предел, что приводит к пробою.

Сернистый, селенистый и теллуристый свинец дают слои, фоточувствительные в далекой инфракрасной области спектра. Для сернистого свинца граница фоточувствительности составляет при комнатной температуре 3 мк, при температуре

жидкого воздуха 4 мк, а при температуре жидкого водорода более 4.5 мк. Для теллуристого свинца граница фоточувствительности соответственно равна 4.5, 6 и 7 мк. Большое влияние на величину и спектральное распределение фотопроводимости оказывает поглощение кислорода слоями этих веществ.

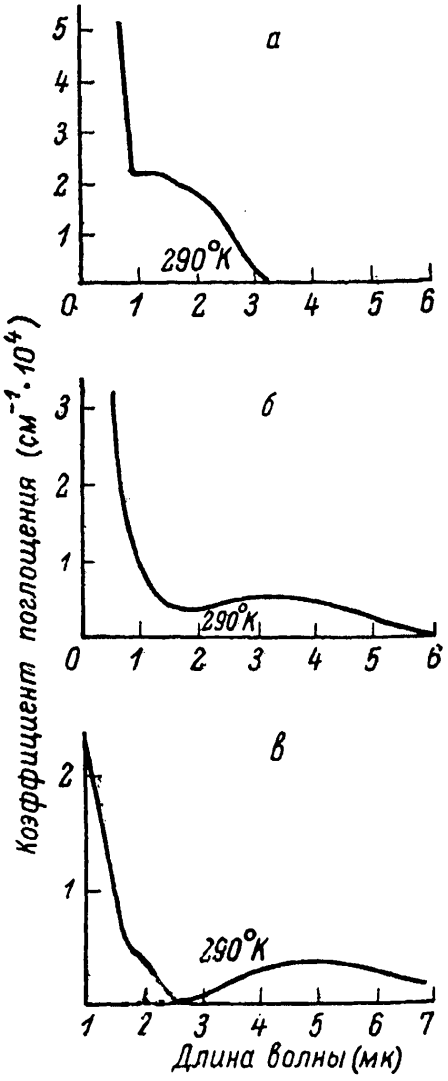


Рис. 142. Спектры поглощения при комнатной температуре. (По Гибсону). *а* — PbS; *б* — PbSe; *в* — PbTe.

Чувствительностью в инфракрасной области спектра обладают также теллуристые медь (до 2.2 мк), серебро (до 3 мк), цинк (до 2.6 мк), кадмий и ртуть (до 3.2 мк), сурьма (до 2.6 мк) и висмут (до 4 мк). Повышенная освещением проводимость возвращается к нормальному темновому значению на протяжении нескольких десятитысячных секунды. С повышением температуры длительность периода восстановления уменьшается до нескольких микросекунд.

Фоточувствительность в далекой инфракрасной части спектра находится в некотором несоответствии с электрическими характеристиками перечисленных соединений. Ширину запретной зоны их, судя по температурному ходу темновой электропроводности, приходится оценить в 0.5—1 эл.-в. Следовательно, фотоэффект при $\lambda = 5$ мк, т. е. при $h\nu = 0.25$ эл.-в, нельзя приписать переводу электронов из заполненной полосы в свободную. Вместе с тем высокая фоточувствительность не совместима с представлением о срыве электронов с примесных уровней, число которых не достигает и 1%, да и энергия перехода электронов с этих уровней слишком мала — порядка 0.1 эл.-в, а не 0.25 эл.-в.

Рассматривая спектры поглощения PbS, PbSe и PbTe, можно разбить их на две части: крутой спад поглощения при более коротких волнах и медленный, обладающий максимумом хвост, в далекой инфракрасной части спектра (рис. 142). Приписывая первую часть переводу электронов из заполненной зоны в свободную или в состояние экситонов, можно оценить

ширину запретной зоны ΔE_0 экстраполяцией крутого спада поглощения. Такой расчет дает:

	ΔE_0 (эл.-в)
для PbS	1.04
для PbSe	0.83
для PbTe	0.62

Последний результат точно совпадает с тем, который дает температурный ход постоянной Холла в PbTe.

Что же касается фоточувствительности в далекой инфракрасной части, то следует учесть решающее влияние поглощенного кислорода. Величина фоточувствительности возрастает иногда в сотни раз, а инфракрасная граница смещается на 1—2 мк к длинным волнам.

Одно из предложенных объяснений предполагает, что кислород в виде отрицательных ионов адсорбируется в межкристаллических прослойках на поверхности кристалликов. Отрицательный заряд ионов создает в электронном кристалле запорный слой, приподнимая границу свободной зоны и повышая сопротивление слоя. Срывая с ионов кислорода электроны, свет снова снижает сопротивление запорных слоев и повышает электропроводность образца. Против этого объяснения говорит то, что наиболее фоточувствительные слои имеют дырочную, а не электронную проводимость.

Другое объяснение сводится к допущению существования запорных слоев большой фоточувствительности между дырочными и электронными кристалликами.

Какова бы ни была природа высокой инфракрасной чувствительности, ее нельзя приписать переводу электронов сквозь запретную зону. Не изучена еще в этих веществах роль экситонов.

Помимо фотоэлектрических применений, сернистый, селенистый и теллуристый свинец пытались применять и как радиотехнические детекторы и выпрямители, заменяющие германий и кремний. Избыток металла по сравнению со стехиометрическим составом приводит в этих соединениях к электронной проводимости, избыток серы, селена или теллура — к дырочной. Поэтому в таких веществах можно осуществлять границы дырочного и электронного участков, ведущие к выпрямлению.

Наконец, большая подвижность электронов и дырок в связи с малой теплопроводностью кристаллической решетки создает рассматриваемым соединениям возможность использования в термоэлектрических устройствах. При комнатной темпера-

туре подвижность электронов u_n в PbS составляет 400—500 см²/в · сек., а в PbTe — до 2000 см²/в · сек. Подвижность дырок u_p PbTe при комнатной температуре значительно меньше u_n.

Подвижность электронов падает с повышением температуры гораздо быстрее, чем предполагает теория не только для ионных решеток (для которых при температурах выше температуры Дебая $u \approx T^{-\frac{1}{2}}$), но и для атомных (для которых $u \approx T^{-\frac{3}{2}}$). Измерениями установлено, что показатель степени при T гораздо больше. Так, например, для PbS и PbTe подвижность зависит от температуры как $u \approx T^3$. Ход подвижности в PbTe замедляется при температурах ниже 150° K и приближается к $u \approx T^{-\frac{3}{2}}$; повидимому, здесь начинает преобладать рассеяние электронов на примесях и искажениях решетки, число которых не зависит от температуры, над рассеянием на флуктуациях теплового движения решетки.

Энергия ионизации избыточных атомов Pb или S в PbS равны нулю, так как концентрация свободных зарядов сохраняется практически неизменной еще при температуре 2° K. Такой сернистый свинец следует поэтому считать примесным металлом. Однако с повышением температуры освобождаются электроны и дырки, создаваемые основной зоной полупроводника. Чем больше примесных атомов свинца или серы, тем выше температура, при которой становится ощутимой собственная проводимость кристаллической решетки (рис. 143).

Для термоэлектрических целей большое значение приобретает теплопроводность. Теплопроводность решетки PbS, PbSe и PbTe составляет от $7 \cdot 10^{-3}$ для первого до $5 \cdot 10^{-3}$ кал./см × × сек. град. для последнего вещества. Еще меньше, около $2.5 \cdot 10^{-3}$ кал./см · сек. град., теплопроводность Bi_2Te_3 также применяемого в термоэлементах.

Добавочную теплопроводность вносят, однако, электроны проводимости. Как следует из закона Видемана-Франца и как подтвердили измерения, электронная часть теплопроводности составляет при комнатных температурах для невырожденных электронов около 0.001 кал./см · сек. град. на каждые 1000 $ом^{-1}$ $см^{-1}$ электропроводности; в вырожденной области на 1000 $ом^{-1}$ $см^{-1}$ приходится $\sim$ 0.0016 кал./см · сек. град. Как показано в разделе тепловых свойств, с появлением собственной проводимости роль носителей тока в теплопроводности повышается.

Термоэлектродвижущие силы α в PbTe могут быть хорошо выражены либо теоретической формулой, соответствующей измеренной на опыте связи $u \approx T^{-\frac{5}{2}}$ при $m^* = m_0$, или формулой для атомных решеток с $m^* = 0.37\ m_0$, а именно

$$\alpha = \frac{k}{e}\left[1 + \ln \frac{2\,(2\pi m_0 kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3 n}\right]$$

или

$$\alpha = \frac{k}{e}\left[2 + \ln \frac{2\,(2\pi\, 0.37\, m_0 kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3 n}\right].$$

Для PbS, примесные уровни которого совпадают с границей запретной зоны и в химических связях которого сильнее выражены ионные связи, величина α несколько меньше теоретического значения.

Соединения PbS, PbSe и PbTe, а также группа соединений Sb_2Te_3 и Bi_2Te_3 и аналогичные им соединения металлов Sb и Bi с серой и селеном образуют между собой твердые растворы. Они обладают сильно анизотропной решеткой слоистого типа и большой электропроводностью при пониженной теплопроводности. Поэтому они являются хорошим материалом для термоэлементов.

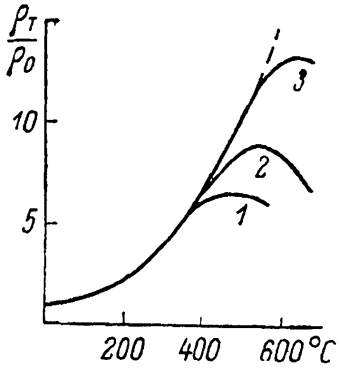


Рис. 143. Зависимость удельного сопротивления от температуры.

1 — $n = 5.92 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$; *2* — $n = 7 \cdot 10^{18}$ см^{3}; *3* — $n = 1.91 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$.

Соединение In_2Te_3 обладает решеткой типа ZnS, близкой к решетке алмаза с преобладанием ионной связи. Одна треть узлов решетки, где должен находиться In, не занята, вследствие чего кристалл получает рыхлую структуру и исключительно большое число центров рассеяния, снижающих подвижность ниже предела ее измеримости. Соответственно с такой малой подвижностью и электропроводность In_2Te_3 мала.

Ширина запретной зоны — от 2 до 4 эл.-в.

Соединение CdTe обладает запретной зоной шириной в 1.5 эл.-в.

Ag_2Te имеет две модификации: высокотемпературную (α) и низкотемпературную (β) со значительно большей электропроводностью. α-модификация проводит преимущественно

электролитически; β-модификация отличается чрезвычайно высокой подвижностью электронов порядка 4.000 $см^2/в \cdot сек.$, что указывает на ковалентный характер связи в решетке $\beta - Ag_2Te$.

Окислы

Среди оксидных полупроводников имеются как дырочные — Cu_2O, UO_2, так и электронные — ZnO, TiO_2.

Закись меди как основной материал для первых выпрямителей и фотоэлементов изучена особенно подробно. Упомянутыми уже опытами В. П. Жузе и Б. В. Курчатова установлено, что ширина запретной зоны Cu_2O составляет ~ 1.5 эл.-в и что уровни примеси, являющиеся акцепторами, находятся на расстоянии 0.3—0.6 эл.-в от границы заполненной зоны. Эти выводы подтверждаются оптическими данными: экстраполированная граница собственного поглощения и начало внутреннего фотоэффекта близки к 0.8 мк, что соответствует $\Delta E_0 = 1.55$ эл.-в. Кроме того, в инфракрасной части спектра в области длин волн порядка 2 мк (0.63 эл.-в) существует вторая область фотоэффекта.

При комнатных температурах и выше, до 300° С, закись меди обычно находится в закаленном состоянии; только при температурах 800—1000° С быстро устанавливается ее равновесие с кислородом окружающей среды. Поглощение кислорода увеличивает число N акцепторов, а вместе с N растет дырочная проводимость закиси меди. Число N акцепторов растет с парциальным давлением p кислорода, как

$$N \approx p^{\frac{1}{4}}.$$

Однако отсюда не следует, что акцепторами служат входящие в закись меди атомы кислорода. Вероятно, избыточно поглощенный кислород переводит часть одновалентных ионов меди в двухвалентные ионы, на которые тепловое движение переносит затем электроны из заполненной полосы. Именно такой механизм поглощения кислорода лежит в основе приведенной связи между N и p. Возможно также, что диффундирующие к поверхности ионы меди соединяются там с кислородом, оставляя свободные узлы в решетке закиси.

Зависимость электропроводности закиси меди от давления кислорода вызвала сомнение в правильности выводов В. П. Жузе и Б. В. Курчатова относительно возможности

определять ширину запретной зоны по температурному ходу электропроводности.

Если мы имеем дело при высоких температурах не с закаленным состоянием, а с термодинамическим равновесием, то концентрация примесных центров может зависеть не только от давления кислорода, но и от температуры, согласно уравнению

$$N = Ap^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{E_к}{kT}},$$

где $E_к$ — затрата энергий при поглощении одного атома кислорода. Если такая энергия возбуждения при поглощении кислорода существует, то электропроводность σ в области температур, где за время измерений устанавливается равновесие с окружающей средой, определится выражением

$$\sigma = CN_{эфф}^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}} = CA^{\frac{1}{2}} p^{\frac{1}{8}} e^{-\frac{\Delta E_0 + 2E_к}{2kT}}.$$

Таким образом, наклон прямой $\lg \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в опытах В. П. Жузе и Б. В. Курчатова дает, как можно было думать, не ширину ΔE_0 запретной зоны, а бóльшую величину $(\Delta E_0 + 2E_к)$. Однако такое заключение не подтверждается оптическими свойствами закиси меди: границы поглощения и фотоэффекта лежат скорее при более высоких значениях $h\nu$, чем $h\nu$, соответствующая полученной В. П. Жузе и Б. В. Курчатовым величине $\Delta E_0 = 1.44$ эл.-в. Позднейшие тщательные измерения по тому же методу дали $\Delta E_0 = 1.56$ эл.-в. Повидимому, энергия $E_к$, необходимая для поглощения кислорода, очень мала по сравнению с $\frac{\Delta E_0}{2}$.

Подвижность u дырок в закиси меди составляет при комнатной температуре 60—80 см^2/в · сек. Подвижность растет к низким температурам и падает к высоким быстрее, чем по теоретической зависимости $u \approx T^{-\frac{3}{2}}$ для атомных и $u \approx T^{-\frac{1}{2}}$ для ионных полупроводников. Опыт дает $u \approx T^{-\frac{5}{2}}$ до $T^{-\frac{7}{2}}$. При высоких температурах показатель степени еще больше.

Диэлектрическая постоянная закиси меди $\varepsilon = 8.75$.

Как показал Пекар, зависимость подвижности от температуры хорошо согласуется с его теорией поляронов, по которой дырки окружены в своем движении поляризованной

областью кристалла, хотя абсолютное значение подвижности и расходится с теорией.

Вплоть до полей порядка 10^4 в/см ток в закиси меди подчиняется закону Ома. В более сильных полях начинается экспоненциальный рост проводимости, который обязан росту концентрации зарядов при неизменной их подвижности.

Фотопроводимость закиси меди исследовалась большим числом авторов. Максимум фоточувствительности смещается к коротким волнам с понижением температуры.

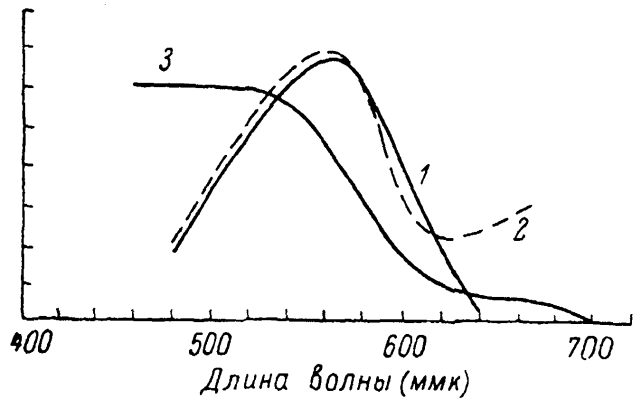


Рис. 144. Связь между фотопроводимостью (*1*) и поглощенной энергией (*2*) в закиси меди. Зависимость коэффициента поглощения Cu_2O от длины волны (*3*).

А. В. Иоффе и А. Ф. Иоффе показали, что в широком интервале длин волн вокруг максимума фотопроводимость прямо пропорциональна поглощенной энергии (рис. 144) и что действие света и сильного поля заключается в увеличении концентрации дырок, а не их подвижности. При низких температурах возвращение к темновой проводимости протекает со значительным запаздыванием.

Фототоки, наблюдаемые в направлении освещения, создают фотоэлектродвижущие силы, достигающие 0.2 в. И. К. Кикоин и М. М. Носков получили при температуре жидкого воздуха в магнитном поле фотоэлектродвижущие силы, достигающие 15 в, и дали вполне удовлетворительную теорию этого явления. Фотомагнитный эффект Кикоина и Носкова привлекается в настоящее время к изучению системы энергетических уровней полупроводников.

А. В. Иоффе и А. Ф. Иоффе наблюдали в сильно поглощаемой синей части спектра не только увеличение, но и уменьшение электропроводности (отрицательный фотоэффект), которое можно объяснить, учитывая диффузию электронов и дырок. Теорию такой биполярной диффузии и фотоэлектродвижущих сил, наблюдаемых в закиси меди, разработал и подтвердил тщательными опытами В. Е. Лашкарев. Он же изучил инфракрасное излучение, возникающее в закиси меди при рекомбинации.

Механизм фотоэффекта в закиси меди был всесторонне исследован и объяснен В. П. Жузе и С. М. Рывкиным. Наблюдая скорость нарастания фотопроводимости при освещении и уменьшение ее при затемнении, они могли установить длительность свободного существования дырок и показать, что фотоэффект в закиси меди является двухстепенным процессом. Первичное явление — образование экситона, теоретически предсказано Я. И. Френкелем. Возбужденный электрон еще связан с дыркой и двигается, не повышая электропроводности. Только позже, когда диффундирующий в кристалле экситон наталкивается на занятый электроном

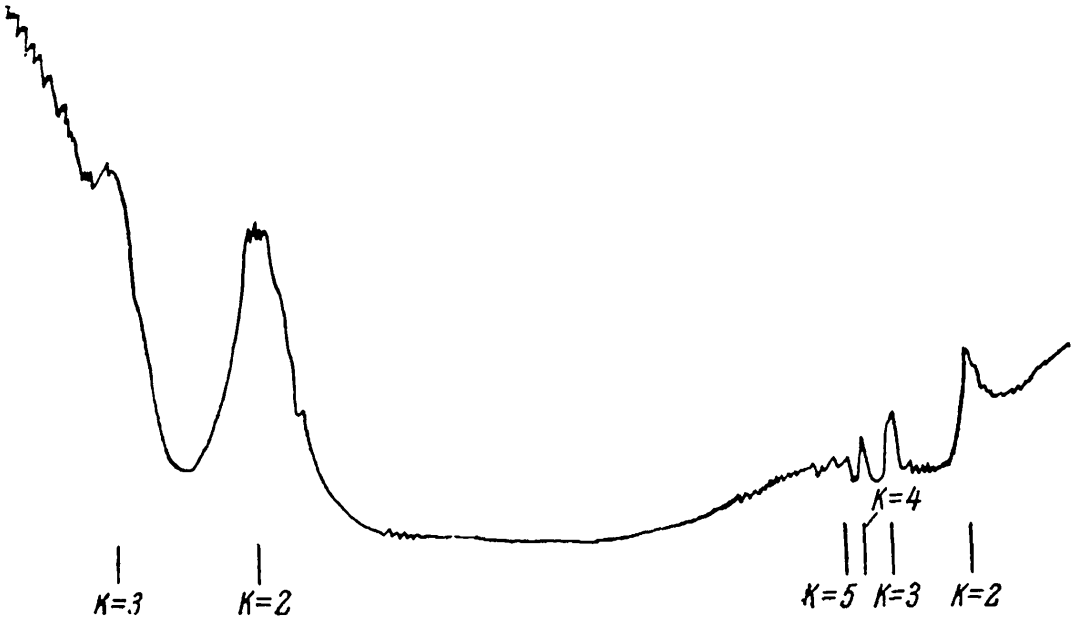


Рис. 145. Микрофотограмма края основной полосы поглощения закиси меди. (По Е. Ф. Гроссу).

акцепторный уровень, экситон отдает ему свою энергию и переводит электрон в зону проводимости, откуда он быстро выпадает, закрепляясь на уровне прилипания. Тепловое движение переводит на освобождающийся акцепторный уровень электрон из заполненной зоны, что приводит к возрастанию дырочной проводимости.

Выводы В. П. Жузе и С. М. Рывкина были подтверждены Е. Ф. Гроссом и Н. А. Каррыевым. Используя приборы с весьма высокой разрешающей силой, они обнаружили в спектре поглощения закиси меди еще до начала сильного поглощения серию линий, напоминающую спектральную серию водорода (рис. 145). Аналогичные спектры поглощения Е. Ф. Гросс обнаружил и в некоторых других полупроводниках. Соотношения между частотами этих линий также соответствуют соотношениям частот бальмеровской серии

водорода. Повидимому, мы имеем дело с дискретными уровнями возбуждения, переходящими при увеличении частоты света в уровень ионизации однозарядного иона, находящегося в среде с большой диэлектрической постоянной. Данные Е. Ф. Гросса особенно хорошо согласуются с теорией поляронов С. И. Пекара и воспроизводят спектр полярона. Подробное изучение спектра поглощения закиси меди показанное на рис. 145, обнаружило, кроме двух серий линий, снижение интенсивности в сплошном спектре за границей первой (левой серии). Этот провал указывает, повидимому, на существование двух близких друг к другу или даже частично налагающихся свободных (или заполненных) зон.

Вторая водородоподобная серия в закиси меди, по предположению Е. Ф. Гросса, вызывается, так же как и первая серия, экситонами. Граница второй серии смещена относительно границы первой серии на величину $\delta_\nu = 0.131$ эл.-в.

Выпрямители из закиси меди известны уже 25 лет. Они изготовляются из медных пластинок, которые покрываются при 1050° С слоем закиси; затем закись насыщается кислородом при температуре около 600° С. Образовавшийся на поверхности слой черной окиси меди удаляют растворением в кислоте и наносят металлический электрод. При этой обработке на границе медной пластинки с выросшим на ней слоем закиси образуется запорный слой. Такой слой не образуется на границе с нанесенным вторым электродом. Разность контактных потенциалов между медью и закисью недостаточна для такого сильного изгиба зон, при котором граница свободной зоны, приблизившись к химическому потенциалу, перевела бы закись из дырочной в электронную. Поэтому приходится предположить, что прилегающий к меди слой закиси, обладая избытком меди и других примесных атомов, является электронным проводником. На границе этой электронной закиси с дырочной и осуществляются условия, необходимые для выпрямления.

Действительно, простое соприкосновение закиси меди с любым металлом, обладающим меньшим контактным потенциалом, хотя и создает слой высокого сопротивления, но не дает заметного выпрямления. Контакт же с электронным полупроводником — двуокисью титана или окисью цинка — приводит к сильному выпрямлению с коэффициентом выпрямления 10^2—10^4.

Искусственное получение электронной закиси меди затруднительно: только немногие примеси, отсутствующие в технических выпрямителях, делают закись меди электронной.

Однако В. Е. Лашкареву удалось обнаружить на границе запорного слоя с медью электронную проводимость.

В меднозакисных фотоэлементах (отличающихся от меднозакисных выпрямителей полупрозрачным верхним электродом) при освещении создается электродвижущая сила. При освещении красным светом, проникающим сквозь слой закиси, возникает фотоэлектродвижущая сила на границе с медью — это так называемый заднестеночный фотоэффект. Коротковолновый же видимый свет вызывает фотоэффект передней стенки на границе закиси с полупрозрачным металлом, если между ними образовался запорный слой.

Термоэлектродвижущая сила α в закиси меди составляет около $7 \cdot 10^{-4}$ в/град. при комнатной температуре. Температурный коэффициент ее невелик. Ни по величине, ни по температурному ходу α не согласуется с теоретическими расчетами.

Из других окислов с дырочным механизмом проводимости изучен UO_2, который получил применение для термистров благодаря сравнительно высокому температурному коэффициенту электропроводности и большой устойчивости.

Многократно исследовалась окись никеля. В атомах никеля остается незаполненной $3d$-оболочка. Поэтому можно было ожидать, что NiO — металл, однако в действительности — это типичный полупроводник. $3d$-оболочка вообще не участвует в проводимости, так как энергетические барьеры для этих электронов, как и для электронов более глубоких оболочек, слишком велики и прозрачность их для туннельного эффекта недостаточна.

Ширина запретной зоны окиси никеля составляет 1.7—1.9 эл.-в. Термоэлектродвижущая сила изменяется обратно пропорционально абсолютной температуре.

Окись цинка исследовалась в виде естественных или искусственных монокристаллов, спеченных и прессованных образцов, либо в виде напыленного в вакууме слоя.

Электропроводность окиси цинка увеличивается при удалении кислорода. В зависимости от избытка цинка σ растет от 10^{-6} до 10 $ом^{-1}$ $см^{-1}$, а ее температурный коэффициент падает от 0.4 до 0.01 эл.-в/град. При высоких температурах устанавливается равновесие с кислородом окружающей среды. Между электропроводностью σ и давлением кислорода p появляется связь, выражающаяся формулой

$$\sigma \approx p^{-\frac{1}{4.3}}.$$

Ширина запретной зоны, если судить о ней по температурному коэффициенту электропроводности при высоких температурах, в условиях, когда равновесие со средой не успевает установиться и состояние можно считать закаленным, равна 2.6 эл.-в.

Подвижность электронов в монокристаллах окиси цинка достигает при комнатной температуре 200 $см^2/в \cdot сек.$, в спеченных образцах она не превосходит 50 $см^2/в \cdot сек.$ С температурой подвижность изменяется мало.

Окись марганца обладает шириной запретной зоны в 1.25 эл.-в. Энергия диссоциации примесей изменяется от 0.03 эл.-в при малой их концентрации, приближаясь к нулю при большой.

Двуокись титана TiO_2 встречается в виде трех модификаций: анатаза, брукита и рутила. Последний обладает наибольшей плотностью (4.22 $г/см^3$) и наиболее устойчив. При нагреве до 1000° С анатаз и брукит переходят в рутил. Рутил отличается весьма высокой диэлектрической постоянной: $\varepsilon_{\parallel} = 167$ для направления, параллельного главной оси, и $\varepsilon_{\perp} = 83$ для направления, перпендикулярного оси.

Ширина запретной зоны — 3.05 эл.-в, поэтому собственная проводимость σ_0 при комнатной температуре мала — менее 10^{-13} $ом^{-1}$ $см^{-1}$, при 300° С $\sigma_0 = 10^{-2}$ $ом^{-1}$ $см^{-1}$, а при 1000° С σ_0 достигает 1000 $ом^{-1}$ $см^{-1}$.

Частично восстановленный в водороде рутил приобретает зеленоватую окраску, которая становится все более темной по мере удаления кислорода и приближения к составу Ti_2O_3. Одновременно с удалением кислорода растет и электропроводность электронов в свободной зоне. При малых концентрациях примеси расстояние ΔE от уровней примеси до свободной зоны составляет около 0.7 эл.-в, что находится в согласии с энергией ионизации внешнего электрона атома кислорода в среде с диэлектрической постоянной рутила. С увеличением концентрации примеси ΔE убывает и при концентрации более 0.1% приближается к нулю; число электронов становится почти равным числу атомов примеси. При таких концентрациях волновые функции электронов соседних примесных атомов перекрываются и образуют сплошную полосу, вызывающую примесную металлическую проводимость.

Подвижность электронов в рутиле около 1 $см^2/в \cdot сек.$ при комнатной температуре.

Граница оптического поглощения при комнатной температуре — около 4050 Å, или 3.0 эл.-в. С понижением темпера-

ратуры до 20° К граница сдвигается в сторону больших частот — до 3.2 эл.-в, при повышении температуры до 200° С граница смещается в красную сторону до 2.8 эл.-в. Положение максимума фотоэффекта также соответствует ширине запретной зоны в 3.0 эл.-в при $T = 290°$ К.

Термоэлектродвижущая сила в двуокиси титана — порядка 300 мкв/град., в то время как малая величина эффекта Холла указывает на большую концентрацию электронов. Отсюда можно заключить, что эффективная масса электронов в двуокиси титана значительно больше массы свободного электрона.

Широкое применение получил за последние годы открытый Б. М. Вулом титанат бария $BaTiO_3$, обладающий диэлектрической постоянной, достигающей нескольких тысяч. В чистом виде он хорошо изолирует; введение примесей повышает его электропроводность. Титанат бария, как и сегнетовая соль, используется также в акустических устройствах в качестве пьезоэлектрика.

Большой диэлектрической постоянной обладают также электронные полупроводники WO_3 и MoO_3. Эффект Холла в них, как и в TiO_2, чрезвычайно мал.

Несмотря на электронный характер проводимости, снижающий величину контактного потенциала, WO_3 отличается весьма высоким контактным потенциалом, превышающим таковой золота. WO_3 на границе с дырочным полупроводником не дает выпрямляющего запорного слоя, так как здесь, в соответствии с разностью контактных потенциалов, возникает антизапорный слой пониженного сопротивления.

Многократно исследовалась окись алюминия, используемая в качестве диэлектрика в электролитических конденсаторах. Слой окиси на поверхности алюминия в таких конденсаторах обыкновенно имеет толщину порядка 10^{-6} см. После образования такого слоя дальнейшее окисление алюминия прекращается. Причина этого — чрезвычайно малая электронная проводимость окиси алюминия, препятствующая диффузии положительных ионов алюминия к внешней поверхности. При температуре выше 1000° С окись алюминия начинает проводить и обнаруживает свойства типичного полупроводника.

Особое место занимают окислы, имеющие структуру шпинелей. Шпинелью называется минерал $MgAl_2O_4$. Его решетка представляет собой плотно упакованную кубическую решетку отрицательных кислородных ионов, между которыми вкраплены положительные ионы металла. Расположение металли-

ческих ионов по отношению к окружающим их ионам кислорода может быть двоякими: часть из них располагается в тетраэдрических пустотах между четырьмя ионами кислорода, а остальные — среди октаэдрических пустот между шестью ионами кислорода.

Единичная ячейка нормальной шпинели показана на рис. 146. Она состоит из 32 ионов кислорода; 8 тетраэдрических мест в ней замещены ионами двухвалентного металла, а 16 октаэдрических — трехвалентными ионами другого ме-

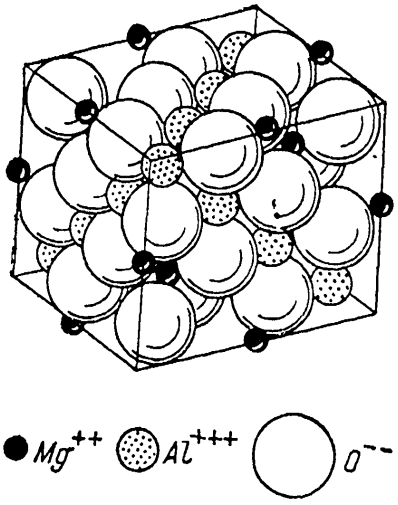


Рис. 146. Элементарная ячейка нормальной шпинели $MgAl_2O_4$: [8 Mg^{++} (16 Al^{+++})32 O^{--}].

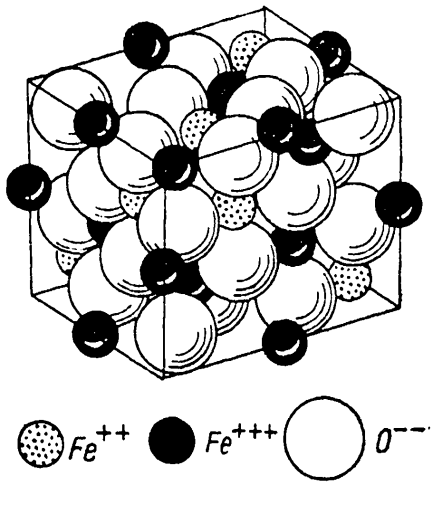


Рис. 147. Элементарная ячейка обратной шпинели Fe_3O_4 : [8 Fe^{+++} (8Fe^{++}, 8 Fe^{+++}) 32 O^{--}].

талла. 16 металлических ионов, занимающих положения в центрах октаэдрических пустот, образуют сплошную цепочку с взаимными расстояниями, достаточно малыми для обеспечения перехода электронов туннельным эффектом.

К типу шпинелей относится ряд соединений, получивших за последнее время большое практическое значение. Многие из них являются ферромагнетиками с весьма высокой магнитной проницаемостью и остаточным намагничиванием. Так как «ферриты», в отличие от железной группы ферромагнитных металлов, обладают большим удельным сопротивлением, то они не дают потерь на токи Фуко даже на частотах порядка мегагерц, когда железо становится по этой причине непригодным.

Различают два типа шпинелей: нормальные и обратные. В обратной шпинели 8 трехвалентных ионов занимают тетраэдрическое положение, 16 же октаэдрических мест статисти-

чески распределены между 8 двухвалентными и 8 трехвалентными ионами, как, например, в шпинели Fe_3O_4: $[8Fe^{+++}(8Fe^{++}, 8Fe^{+++})32O^{--}]$ (рис. 147).

Ферритами являются только вещества с решетками обратных шпинелей. Они образуют домены с одинаковым расположением спинов (ферромагнетики) или с попарно противоположно направленными спинами (антиферромагнетики).

Обратные шпинели обладают особенностями и в электрическом отношении: в них движение электронов в электрическом поле может осуществляться не только в свободной зоне, где соседние уровни энергии свободны, но и путем перехода от одного иона к другому через энергетический барьер между ними.

В обратных шпинелях в одинаковых октаэдрических положениях расположены рядом двухвалентные и трехвалентные ионы того же вещества. Между ними может происходить обмен электронами. В электрическом поле этот статистический обмен приобретает направленность: преимущественный обмен происходит в тех направлениях, которым содействуют электрические силы.

Таков, повидимому, механизм тока в магнетите Fe_3O_4, в котором, как указано выше, одна треть ионов железа двухвалентна, а две трети трехвалентны.

$$Fe_3O_4 = Fe^{++}O^{--} + Fe_2^{+++}O_3^{--}.$$

Переходя от двухзарядного к трехзарядному иону, электрон обменивает их местами: на оставленное им место переходит затем электрон от другого двухзарядного иона и т. д.

В нормальных шпинелях такой механизм перехода зарядов невозможен, так как двух- и трехвалентные ионы находятся в различных кристаллографических положениях и электроны в них обладают различной энергией; каждый переход электрона требует затраты конечной энергии. В обратных же шпинелях конечный результат — обмен ионов местами в одинаковых состояниях без изменения общей энергии.

Оксиды с решетками типа перовскита часто являются сегнетоэлектриками. К ним принадлежат в первую очередь открытые Б. М. Вулом титанаты элементов второй группы и в особенности сегнетоэлектрик — титанат бария $BaTiO_3$, диэлектрическая постоянная которого доходит до 3000, а температура Кюри превышает 100° С. В сегнетовой соли, особые свойства которой были ранее открыты И. В. Курчатовым и П. П. Кобеко, температура Кюри равна 24° С.

И титанаты бария и сегнетовая соль находит широкое практическое применение в качестве пьезоэлектриков в акустических устройствах.

Ионные кристаллы

Типичным представителем ионных кристаллов является каменная соль NaCl, кубические кристаллы которой образованы попеременно расположенными вдоль ребер куба положительными ионами натрия и отрицательными ионами хлора. Электрическое притяжение между ионами натрия и хлора связывает решетку в одно целое. Таково же строение и других щелочно-галоидных кристаллов.

Электропроводность таких кристаллов преимущественно ионная. Однако под влиянием облучения рентгеновскими лучами или потоком электронов в кристалле появляются отдельные центры поглощения света, которые при освещении видимым светом создают электронную фотопроводимость. Это явление я впервые наблюдал и изучил в 1903 г.

В 1921 г. Рентгеном было опубликовано подробное количественное описание свойств натуральной и рентгенизованной каменной соли, основанное на наших с ним совместных опытах.

До этого, в 1916 г., П. И. Лукирский с помощью эффекта Холла показал, что носителями фототока в каменной соли являются электроны.

Приблизительно в это время (начиная с 1920 г.) фотоэффект в щелочно-галоидных кристаллах стал изучать Поль с сотрудниками. Он показал, что фоточувствительную соль можно получить, не только подвергая ее действию ионизующих лучей, но и нагревая ее в атмосфере паров натрия.

В результате 30-летнего, или, правильнее сказать, 50-летнего исследования выяснилось, что фоточувствительность соли вызывается так называемыми F-центрами, представляющими собой узел решетки, в котором отрицательный ион хлора заменен электроном. Образование с двумя электронами в узле получило название F'-центра.

Наиболее полную и совершенную теорию F- и F'-центров развил С. И. Пекар в связи со своей теорией поляронов. Обширный опытный материал по F- и F'-центрам изложен в книге Мотта и Герни «Электронные процессы в ионных кристаллах». Мои опыты 1903—1906 гг. изложены в монографии «Физика кристаллов».

В хлористом серебре электролитическая проводимость осуществляется ионами серебра, а возникающая при освещении электронная проводимость осуществляется электронами и дырками. Подвижность электронов при комнатной температуре равна 70 $см^2/в \cdot сек.$, подвижность дырок в два раза меньше. Длительность свободного существования носителей заряда велика.

Существует большое число кристаллов с преобладающей ионной связью, в которых не только фотопроводимость, но и темновая проводимость осуществляется электронами, а иногда частично ионами и частично электронами. Многие окислы и сульфиды обладают ионными или преимущественно ионными связями.

Все полупроводники можно расположить в непрерывный ряд, характеризующийся постепенным переходом от соединений с чисто ионной связью к соединениям с чисто валентной связью. Помимо введенных в кристалл посторонних атомов примеси, донорами или акцепторами электронов может явиться избыток или недостаток ионов одного из компонентов. Избыточные атомы могут располагаться среди узлов решетки, искажая ее в данном месте. К такому же результату приводит уход из решетки ионов противоположного знака, оставляющих пустые, незамещенные узлы. И в том и в другом случае место, где происходит искажение решетки, может под влиянием теплового движения диффундировать, а в электрическом поле перемещаться преимущественно в направлении, указываемом полем, осуществляя электролитический ионный ток.

Примесная электронная проводимость обнаруживается в чистых ионных кристаллах, в которых ширина запретной зоны настолько велика по сравнению с работой диссоциации ионов в решетке, что преимущественно в числе зарядов перевешивает резкое различие их подвижностей. Появление центров с уровнями электронов, лежащих внутри запретной зоны, изменяет эти соотношения. Перевод электронов с этих центров в свободную полосу или на эти центры из заполненной полосы требует меньшей затраты энергии и осуществляется чаще. В таких кристаллах, наряду с ионной, появляется электронная проводимость, иногда значительно превосходящая ионную.

Диэлектрическое смещение ионов в электрическом поле создает значительную поляризацию в областях кристалла, окружающих свободный заряд, и снижает его энергию. С. И. Пекар назвал такое состояние свободных зарядов поляроном и показал, что перенос тока в ионных кристаллах осуществляется преимущественно поляронами.

Сплавы металлов

Н. С. Курнаков и его сотрудники обнаружили на температурных кривых плавкости сплавов острые максимумы, расположенные при определенных стехиометрических соотношениях компонент. Сплавы такого состава Курнаков назвал дальтонидами (рис. 148), а сплавы, соответствующие более плавным максимумам, — бертоллидами (рис. 149).

До последнего времени не было ясности в вопросе о том, следует ли такие сплавы считать металлами. Исследование их

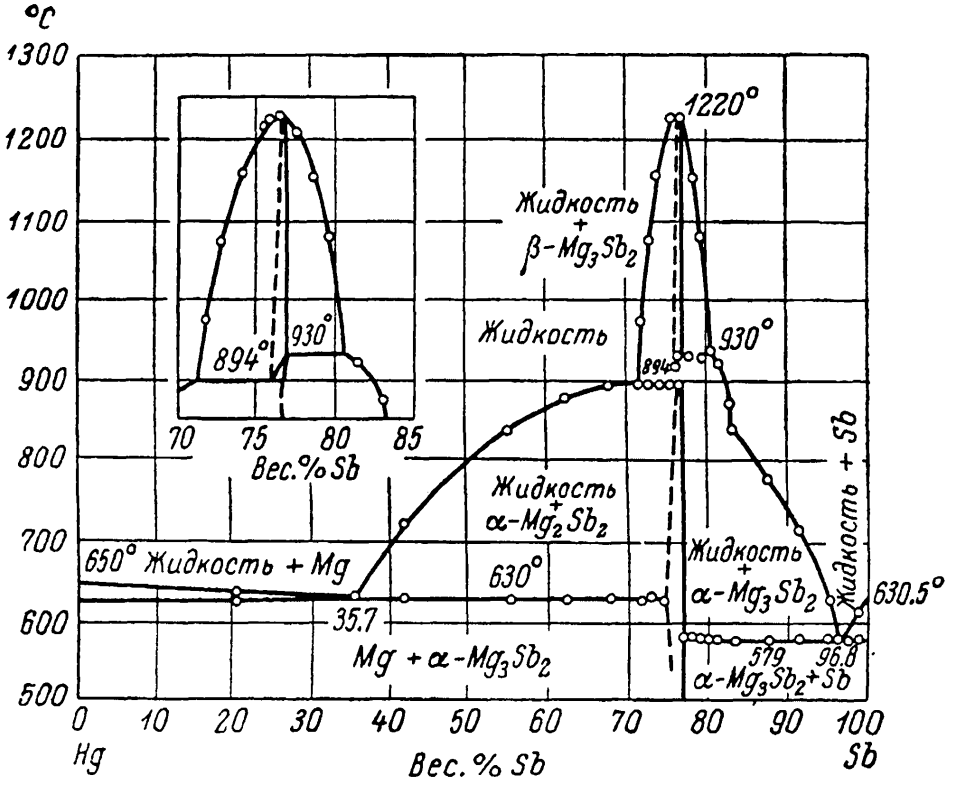


Рис. 148. Диаграмма состояния системы Mg—Sb. Валентное интерметаллическое соединение дальтонидного типа Mg_3Sb_2.

электрических свойств в широком интервале температур В. П. Жузе, Б. И. Болтаксом, И. В. Мочан и др. показало, что эти сплавы являются полупроводниками, обладающими запретной зоной. Так, измерения эффекта Холла и электропроводности сплава Mg_3Sb_2 показали, что Mg_3Sb_2 представляет собой полупроводник с запретной зоной в 0.7 эл.-в и с примесными уровнями, отстоящими от соответственной границы зоны приблизительно на 0.1 эл.-в.

Применяя разработанную С. А. Векшинским методику одновременного нанесения возгонкой в вакууме обоих металлов с двух различных сторон, И. В. Мочан получила слой

сплава Mg—Sb с непрерывно меняющимся составом. Область, соответствующая дальтониду Mg_3Sb_2, оказалась плохо проводящей, с удельным сопротивлением порядка 10^4 ом · см, с теплопроводностью менее 0.01 кал/см · сек. град., прозрачной для видимого света; эта область обладает фотопроводимостью. По обе стороны от этой стехиометрической области электропроводность быстро возрастала, причем в сторону избытка магния она оказалась электронной, а при избытке сурьмы — дырочной.

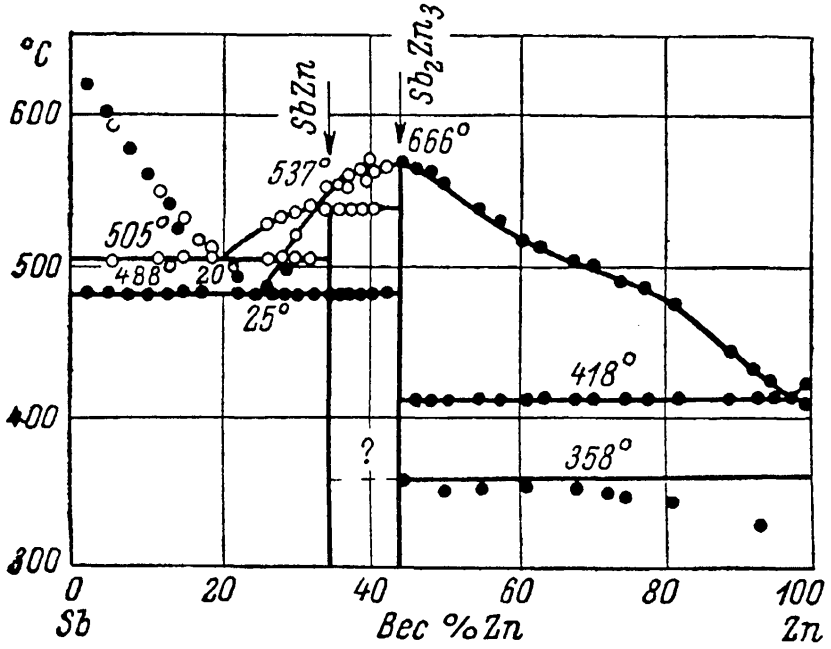


Рис. 149. Диаграмма состояния системы Zn—Sb. Интерметаллическое соединение бертоллидного типа ZnSb.

Несколько иной тип полупроводникового сплава представляет собой бертоллид ZnSb, подробно изученный Ю. П. Маслаковцем и Е. Д. Девятковой. Здесь наибольшее сопротивление достигается при равном атомном содержании цинка и сурьмы, что не соответствует их валентностям. Как избыток цинка, так и избыток сурьмы создают повышенную концентрацию зарядов, однако и в том и в другом случае сплав обнаруживает дырочную проводимость.

Полупроводниковый ход электропроводности и постоянной Холла был установлен и в ряде других сплавов: Mg_2Sn, CdSb, CsSb и т. д. По температурному ходу постоянной Холла в широком интервале температур можно было определить как ширину запретной зоны ΔE_0, так и энергетическое расстояние ΔE до уровней, создаваемых избыточными или

недостающими по сравнению со стехиометрическим составом компонентами сплава.

Изученные в настоящее время сплавы металлов, обладающие запретной зоной, имеют следующие характеристики:

	ΔE_0(эл.-в)
Cs_3Sb	1.0
Mg_3Sb_2	0.7
ZnSb	0.4
CdSb	0.52
Mg_2Si	0.77
Mg_2Ge	0.74
Mg_2Sn	0.36

Температурная зависимость подвижности в трех последних сплавах имеет вид: $u \approx T^{-\frac{5}{2}}$.

Наибольшая подвижность электронов среди этих сплавов была установлена в CdSb; она доходит здесь до 660 см^2/в · сек. Избыток Sb переводит CdSb в N-тип, а Cd — в P-тип. На N—P-границе наблюдается выпрямление.

В аналогичном CdSb сплаве ZnSb наблюдалось как при избытке Sb, так и при избытке Zn дырочная проводимость с подвижностью около 200 см^2/в · сек. при комнатных температурах.

Жидкие полупроводники

Сам по себе факт существования жидких электронных полупроводников исключает возможность сведения дискретной структуры энергетического спектра к строгой периодичности (дальнему порядку) кристаллической решетки. Этот факт был установлен А. Р. Регелем на примерах Tl_2S и др., которые вплоть до температуры плавления обнаруживают полупроводниковые свойства и сохраняют их без больших количественных изменений и после плавления. Впрочем, уже давно известная электронная проводимость жидких растворов натрия и калия в аммиаке доказывает возможность существования электронной проводимости в аморфном состоянии. Вольфрамовые бронзы, представляющие собой раствор натрия в твердой трехокиси вольфрама, не отличаются по своим свойствам от жидких растворов Na в аммиаке.

Переход от твердого в жидкое состояние сопровождается скачком электропроводности, который в зависимости от того, увеличивается или уменьшается при плавлении удельный объем, имеет отрицательный или положительный знак. Тем-

пературный ход электропроводности также в одних случаях возрастает, в других убывает.

Некоторые полупроводники, как, например, германий, при плавлении теряют полупроводниковые свойства и становятся металлами, другие (селен) — приближаются к изоляторам.

Анализ всего экспериментального материала, накопленного А. Р. Регелем и его сотрудниками, приводит к убеждению, что решающим для определения электрических свойств оказывается не дальний, а ближний порядок, т. е. преобладающее расположение ближайших соседей по отношению к дан-

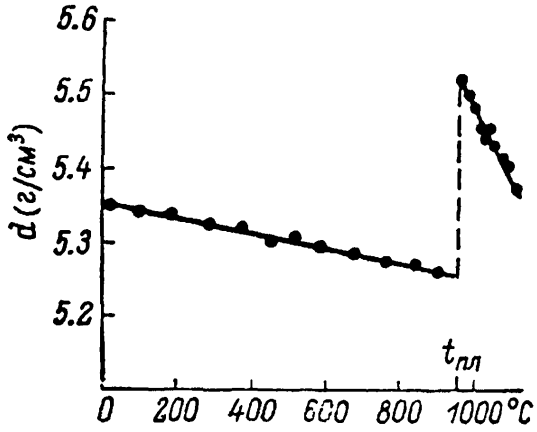


Рис. 150. Зависимость плотности германия от температуры.

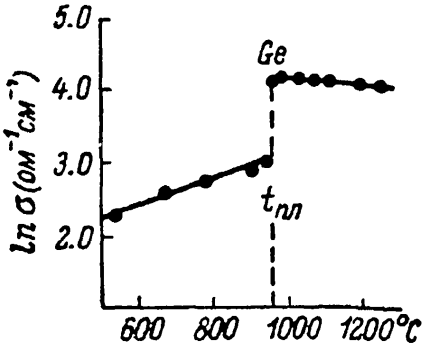


Рис. 151. Зависимость электропроводности германия от температуры.

ному атому или молекуле. Так, германий, который в твердой кристаллической фазе имеет координационное число (число ближних соседей) 4, в расплавленном виде переходит к более плотной упаковке с 8 соседями, т. е. к строению, свойственному многим металлам, например Na, K. Соответственно с такой перестройкой ближнего порядка удельный объем германия уменьшается (плотность возрастает) при плавлении (рис. 150), а электропроводность становится металлической, возрастая больше чем на порядок (рис. 151). В тех случаях, когда ближний порядок, число и расположение соседей при плавлении не изменяется, как, например, в случае Te, вещество сохраняет свои полупроводниковые свойства.

Переход гексагонального серого селена в жидкое состояние, сопровождающееся увеличением удельного объема почти на 13%, сохраняет запретную зону, но увеличивает ее ширину и на несколько порядков величины уменьшает электропроводность селена.

В теллуре изменение ближнего порядка происходит постепенно, по мере нагревания жидкого расплава. Соответственно изменяются и электрические характеристики теллура.

Можно считать твердо установленным, что полупроводниковые свойства присущи не только кристаллическому, но и аморфному состоянию. Между тем до настоящего времени не существует теории аморфных полупроводников. Квантовая теория связывает свою основу — зонную структуру энергетических уровней — исключительно с дальним порядком кристалла.

Органические вещества

Полупроводниковые свойства были установлены А. Т. Вартаняном в слоях некоторых органических красителей. Ширина запретной зоны была определена им для ряда веществ по наклону прямых $\lg \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Полученные им данные приведены ниже.

	ΔE_0(эл.-в)
Фталоцианин	0.87
» сульфированный . . .	0.9
» меди	1.2
» магния	0.78
Метиленовый голубой	1.05
Кристаллический фиолетовый	0.74

Фотоэффект в пленках красителей нарастает медленно и спадает на протяжении 10—30 мин. Максимум фотоэффекта наблюдается в полосе поглощения как в видимой, так и в ультрафиолетовой области спектра.

Не только темновой ток I, но и добавочный фототок ΔI хорошо укладывается в зависимость $\lg I = A - \frac{B}{T}$ с тем же приблизительно наклоном прямых, как и для темнового тока, так, как это было установлено В. П. Жузе и С. М. Рывкиным для фототока в закиси меди. Можно думать, что и в органических красителях фототок имеет вторичное происхождение: поглощенные фотоны передают свою энергию экситонам, часть которых при встрече с ионизованными примесями разрушается, выделяя электрон или фотон. В большинстве исследованных красителей носителями тока были электроны.

Полупроводниковыми свойствами обладают также и другие органические соединения, например антрацен, коронен и т. п.

Поглощенные газы (кислород и водород) оказывают сильное влияние как на темновую проводимость, так и на фоточувствительность, причем явления носят гистерезисный характер и зависят от предистории слоя.

Добавочная проводимость, устанавливающаяся в результате поглощения кислорода, пропорциональна давлению кислорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современное состояние наших знаний о полупроводниках

Несмотря на громадное число посвященных полупроводникам исследований — их число превышает 10 000, — наши знания носят все еще отрывочный характер. В то время как одни вещества, например германий и кремний, тщательно изучаются, а интересующие практику свойства их приведены в стройную систему, о громадном большинстве полупроводников имеются лишь разрозненные данные. Но даже германий и кремний изучаются односторонне — с точки зрения их электрических свойств, неизученными остаются тепловые и механические свойства, тесно связанные с распределением и движением электронов в кристаллической решетке.

Решающее значение имеют примеси и искажения кристаллической решетки. Методы их исследования находятся еще в начальной стадии. Почти не затронут вопрос о взаимодействии примесей в твердом теле и о влиянии того или иного состояния примеси — ее заряда, размеров электронной оболочки, условий закрепления. Процессы отжига и закалки, так сильно изменяющие свойства полупроводника, еще не изучены.

Среди полупроводников встречаются вещества с особо высокими температурами плавления, превышающими 4000° С, материалы с исключительно высокими значениями твердости, полупроводники, превосходящие по своей теплопроводности металлы. Все эти свойства полупроводников не привлекают, однако, внимания и остаются неисследованными. Мало известно о свойствах полупроводников при низких температурах и при высоких давлениях. Крайне недостаточны данные о магнитных свойствах, о термомагнитных и гальваномагнитных явлениях, об эффективной массе.

Несмотря на неполноту приведенных в последней главе данных о различных полупроводниках, можно, однако, извлечь некоторые общие выводы. Каждая из групп полупро-

водников характеризуется общими качественными признаками. При переходе от одного вещества к другому в пределах той же группы наблюдается систематическое изменение количественных характеристик с ростом атомного веса одного из компонентов. На всем материале бросается в глаза закономерная связь между физическими характеристиками полупроводника, с одной стороны, и их кристалло-химической природой, с другой.

Потребности практики настойчиво требуют расширения области изучения полупроводников — более глубокого исследования многокомпонентных систем, полупроводников малого удельного сопротивления, высокотемпературных, сверхтвердых материалов.

Учение о полупроводниках все ближе подходит к такому состоянию, когда можно будет сознательно искать и выбирать полупроводники и методы их технологии, наиболее приспособленные к каждой конкретной задаче.

Серьезным препятствием на пути к этой цели является состояние теории полупроводников, лишь обобщающей опыт, приобретенный на малом количестве веществ.

Теория не охватывает аморфных и жидких полупроводников. Математические методы современной теории неприменимы к полупроводникам с малой подвижностью, для которых вычисление длины свободного пробега электронов приводит к значениям, несовместимым с определением средней скорости и энергии. Вопрос о зависимости физических характеристик от кристалло-химических данных не имеет своей теории.

В связи с недоработанностью теории отсутствует возможность количественного расчета явлений, а в некоторых случаях имеется расхождение предсказаний теории с данными опыта. Так, например, не соответствует действительности теория термоэлектродвижущих сил при низких температурах, а также температурный ход подвижности электронов, известный из теории, особенно для кристаллов с ионным характером сил связи.

Растущее значение, которое приобретают полупроводники для физики твердого тела и для самых разнообразных технических нужд, способствует устранению неполноты опытных данных и недостатков теории.

ДОПОЛНЕНИЕ

(Январь 1957 г.

Сложная структура энергетических зон в Ge и Si

Рис. 152 выражает зависимость энергии E от волнового числа k границ валентной и свободной зоны в тех случаях, когда зоны характеризуются скалярными значениями эффективных масс m_-^* и m_+^*, причем $m_-^* < m_+^*$. Обе граничные кривые — параболы.

Рис. 153 изображает в тех же координатах граничные уровни Ge (рис. 153, *а*) и Si (рис. 153, *б*). Левая сторона относится к кристаллографическому направлению [111], правая — к направлению [100]. Здесь валентная зона ограничивается двумя кривыми, соответствующими двум разным эффективным массам дырок. При значении $k=0$ оба уровня совпадают, создавая дважды вырожденное состояние. Кроме того, имеется 3-й уровень с энергией пониженной благодаря спино-орбитальному взаимодействию.

Еще сложнее картина уровней свободной зоны, где имеется 8 эллипсов, вытянутых вдоль осей [111].

Максимум энергии находится при $k=(1/2, 1/2, 1/2)$. Переход от максимальной энергии валентной зоны к минимальной энергии свободной сопровождается изменением волнового вектора и поэтому является запрещенным для оптических переходов. Тем не менее такие запрещенные оптические переходы с участием возбужденного фонона возможны, хотя и менее вероятны, чем переходы, удовлетворяющие правилам отбора.

Рис. 153, *б* относится к Si в направлении [100] (справа), где расположены 6 эллиптических поверхностей свободных электронов, и [111] — слева.

И здесь, как и в случае Ge, максимум валентной зоны и минимум свободной имеют место при разных значениях волнового вектора k.

Такими же сложными энергетическими уровнями характеризуется Te, где, как и в Ge, имеются два типа дырок

с различными эффективными массами и разными подвижностями. Это обстоятельство особенно резко сказывается на зависимости сопротивления от магнитного поля и на эффекте Холла.

Сложная структура энергетических зон в Ge и Si создает новые виды рассеяния: здесь встречаются как переходы электронов из одного состояния в другое внутри той же эллипсоидальной зоны, так и такие переходы, при которых электрон переходит из одной эллиптической области в другую. Есть основание полагать, что вероятность переходов внутри области и между областями одного порядка.

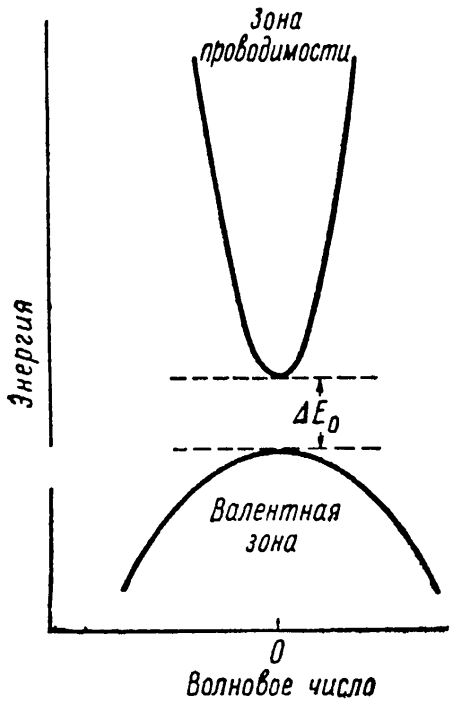


Рис. 152.

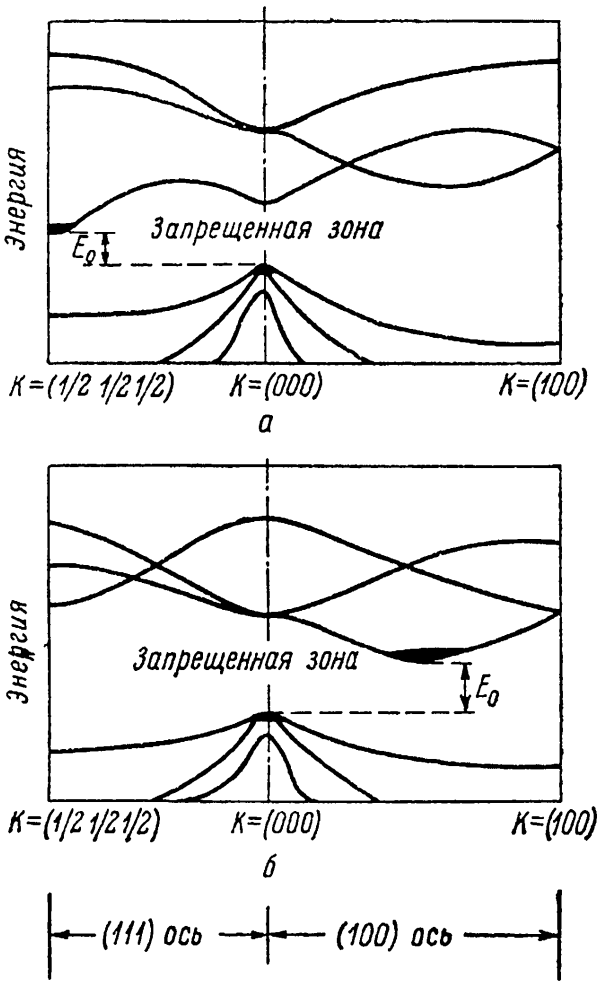


Рис. 153.

а — чистый германий; *б* — чистый кремний.

В рассеянии, переводящем электроны из одной эллиптической области в другую (его часто называют междолинным переходом), принимают участие не только акустические, но и оптические фононы более высокой частоты.

Наличие двух типов дырок в Ge с резко различной подвижностью приводит к зависимости эффекта Холла от интенсивности магнитного поля. Учет обоих типов дырок приводит к хорошему совпадению теории с опытом. Рис. 154 дает зависимость коэффициента R от поля H для двух температур

205 и 297° К, когда поле H перпендикулярно к направлению [111].

Такое же хорошее совпадение удается получить для изменения сопротивления ρ в магнитном поле H.

В случае одной скалярной эффективной массы $\frac{\Delta\rho}{\rho_H}$ должно быть пропорционально H^2 и, следовательно, $\frac{\Delta\rho}{\rho_H H^2}$ постоянно.

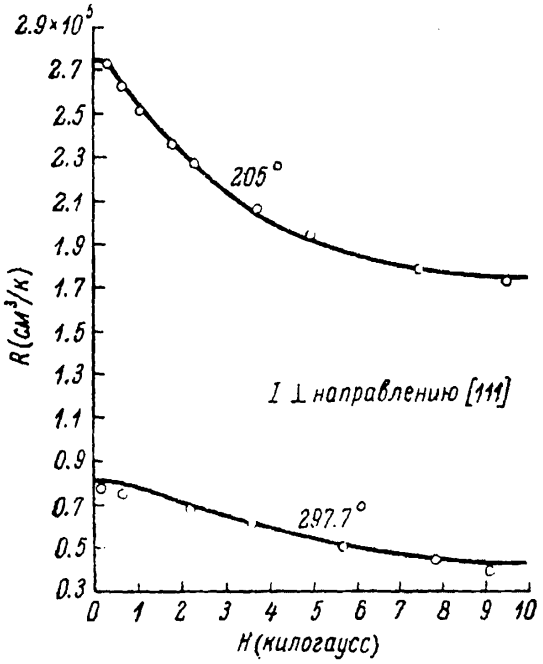


Рис. 154.

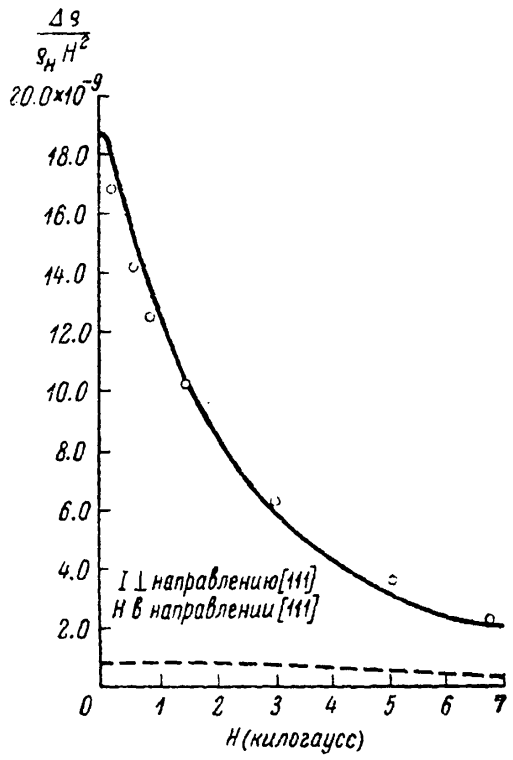


Рис. 155.

Сплошные и *прерывистая кривые* — вычисленные значения; *кружочки*, нанесенные на кривую, — экспериментальные точки.

На рис. 155 показана зависимость $\frac{\Delta\rho}{\rho_H H^2}$ от H для дырок одного типа (пунктир) и для случая двух типов дырок с отношением подвижностей $\frac{u_1}{u_2} = 7.5$ и отношением концентраций $\frac{p_1}{p_2} = 0.02$. Кружками обозначены опытные данные.

Сложная система энергетических уровней создает многообразие переходов электронов и дырок из одного состояния, близкого к границе зоны, в другое, а следовательно и большое число оптических переходов как разрешенных, так и переходов с участием фононов решетки.

Тщательные исследования германия и кремния внесли значительную ясность в процессы рассеяния, захвата и рекомбинации носителей тока. Оказалось, что помимо примесей,

замещающих в кристаллической решетке атомы Ge или Si, встречаются примеси внедрения, находящиеся внутри ячеек решетки между основными ее атомами.

Мы определили выше уровни энергии примесных водородоподобных атомов, которые должны располагаться на расстоянии нескольких сотых электрон-вольт от границ зон. Значительное число доноров и акцепторов действительно дают уровни, близкие к рассчитанным. Однако имеются примеси, уровни которых отстоят от границ зон на несколько десятых эл.-в.

Так, например, в германии примесь Au создает уровни доноров на расстоянии 0.18 эл.-в от границы свободной зоны или уровни акцепторов на расстоянии 0.05 и 0.15 эл.-в от границы валентной зоны. Атомы Fe создают доноры с энергией ионизации 0.27 эл.-в и акцепторы, отстоящие от границы валентной зоны на 0.34 эл.-в. Такие уровни, близкие к середине запретной зоны, являются одновременно центрами захвата (когда вероятность захвата неосновных носителей гораздо больше вероятности захвата основных, например вследствие их электрического заряда).

Если же такие, глубоко сидящие уровни обладают значительной вероятностью присоединения зарядов обоих знаков, они становятся уровнями рекомбинации, захватывая сначала один, например неосновной, носитель, а затем один из основных зарядов.

Табл. 18 представляет собой сводку известных в настоящее время уровней примесей в Ge и Si. Следует иметь в виду, что при низких температурах приобретают значение нейтральные атомы примеси, а также искажения решетки, вызванные пластической деформацией (Ge становится пластичным при температурах выше 500° C).

Некоторые примеси, как например Se и Te, входящие в качестве доноров, и другие, не получившие практического значения, не упомянуты в табл. 18.

Следует еще привести уточненные данные относительности зависимости подвижности в германии, кремнии и сером олове от температуры:

$$\text{Si} \ldots \begin{cases} u_- = 4.0 \cdot 10^9 T^{-2.6} \\ u_+ = 1.5 \cdot 10^8 T^{-2.3} \end{cases}$$

$$\text{Ge} \ldots \begin{cases} u_- = 4.9 \cdot 10^7 T^{-1.66} \\ u_+ = 1.05 \cdot 10^9 T^{-2.33} \end{cases}$$

$$\text{Sn-}\alpha \ldots u_- = 6.3 \cdot 10^6 T^{-1.5}$$

Таблица 18

Элемент	Тип примеси[1]	$\Delta E_Д$ (эл.-в)	ΔE_A (эл.-в)
Германий			
B	*A*		0.0104
Al	*A*		0.0102
Ga	*A*		0.0108
In	*A*		0.0112
P	*D*	0.0120	
As	*D*	0.0127	
Sb	*D*	0.0096	
Li	*D*	0.0003	
Zn	*A*		0.029
Cu	*A*,*R*		0.25
	A		0.040
Au	*D*		0.05
	A,*R*		0.15
	A,*T*	0.18	
Ni	*A*,*R*		0.23
	A,*T*		
Fe	*A*,*R*		0.34 ± 0.02
	A,*T*	0.27 ± 0.02	
Co	*A*,*R*		0.25 ± 0.01
	A,*T*	0.31 ± 0.01	
Mn	*A*,*R*		0.16 ± 0.01
	A,*T*	0.35 ± 0.01	
Pt	*A*		0.04
Уровни рекомбинации	*A*,*R*		~ 0.25
Дефекты по Френкелю	*A*	0.2	
Кремний			
B	*A*		0.045
Al	*A*		0.057
Ga	*A*		0.075
In	*A*		0.16
P	*D*	0.044	
As	*D*	0.049	
Sb	*D*	0.039	
Li	*D*	0.033	
Au	*D*		0.33
Уровни захвата электронов	*D*,*T*	0.57	
	D,*T*	0.79	

[1] *A* — акцептор, *D* — донор, *T* — центры захвата неосновных носителей, *R* — центры рекомбинации.

ПЕРЕЧЕНЬ ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

a — постоянная решетки;
$C_1, C_2, C_3 \ldots$ — постоянные коэффициенты;
c — теплоемкость;
D — коэффициент диффузии;
$\mathcal{E}$ — напряженность электрического поля;
E — энергия;
ΔE_0 — ширина запрещенной зоны;
ΔE — расстояние от границы зоны до уровня примеси;
F — свободная энергия;
H — напряженность магнитного поля;
I — сила тока;
j — плотность тока;
k — волновой вектор;
l — длина;
L — диффузионная длина;
m_0 — истинная масса электрона;
m_-^*, m_+^* — эффективная масса электрона и дырки соответственно;
n — число электронов, их концентрация (n_- — электронов, n_+ — дырок);
N — число частиц, их концентрация;
N — постоянная эффекта Нернста;
P, p_j — импульс электрона, его компоненты;
q — обобщенные координаты электрона;
R — постоянная эффекта Холла;
R, r — сопротивление образца;
s — площадь;
S — энтропия;
t — время;
T — температура;
U — внутренняя энергия;
u — подвижность носителей тока (u_- — электронов, u_+ — дырок);
V — разность потенциалов;
V — объем;
v — скорость перемещения;
$v_з$ — скорость звука;
W, w, p — вероятность;
α — коэффициент термоэлектродвижущей силы;
ε — энергия;
ε — диэлектрическая постоянная;

η — коэффициент полезного действия;
θ — температура Дебая;
$\varkappa$ — коэффициент теплопроводности;
λ — длина волны;
μ — химический потенциал;
ν — частота (ω — циклическая частота);
π — коэффициент Пельтье;
ρ — удельное сопротивление;
ρ — плотность;
σ — удельная электропроводность;
τ — время релаксации;
τ — коэффициент Томсона;
τ_0 — длительность жизни электрона;
φ — работа выхода электрона;
χ — магнитная восприимчивость.

ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Заряд электрона $e = 4.80 \cdot 10^{-10}$ CGSE
Постоянная Планка $h = 6.62 \cdot 10^{-27}$ эрг·сек.
Постоянная Больцмана $k = 1.38 \cdot 10^{-16}$ (эрг/град.) $= 0.86 \cdot 10^{-4}$ (эл.-в/град.)
Число Авогадро $N_0 = 6.02 \cdot 10^{23}$
Скорость света в пустоте $c = 2.998 \cdot 10^{10}$ см/сек.
Магнетон Бора $\mu = 0.927 \cdot 10^{-20}$ эрг/э.

(1 эл.-в $= 1.6 \cdot 10^{-12}$ эрг).

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА ПО ПОЛУПРОВОДНИКАМ[1]

На русском языке

А. Ф. Иоффе. Электронные полупроводники. ГТТИ, Л.—М., 1933, 92 стр.

Ф. Никс. Фотопроводимость. Усп. физич. наук, 1933, т. 13, стр. 385—429.

Л. Грондаль. Меднозакисные выпрямители и фотоэлементы. Усп. физич. наук, 1934, т. 14, стр. 253—282.

Б. Гудден. Электропроводность электронных полупроводников. Усп. физич. наук, 1935, т. 15, стр. 703—738.

В. Флексиг. Электропроводность неметаллических кристаллов. ОНТИ, М.—Л., 1936, 94 стр.

А. Л. Юз и Лиа Дюбридж. Фотоэлектрические явления. ОНТИ, Л.—М., 1935, 496 стр.

Г. Бете и А. Зоммерфельд. Электронная теория металлов ОНТИ, Л.—М., 1938, 316 стр.

Б. И. Давыдов и И. М. Шмушкевич. Теория электронных полупроводников. Усп. физич. наук, 1940, т. 24, стр. 21—67.

П. С. Тартаковский. Внутренний фотоэффект в диэлектриках. Гостехиздат, М.—Л., 1940, 204 стр.

А. Вильсон. Квантовая теория металлов. Гос. изд. техн.-теор. литер., М.—Л., 1941, 227 стр.

Ф. Ф. Волькенштейн. Электропроводность полупроводников. Гостехиздат, М.—Л., 1947, 352 стр.

Ф. Зейтц. Современная теория твердого тела. Гостехиздат, М.—Л., 1949, 736 стр.

Л. Н. Добрецов. Электронная и ионная эмиссия. Гостехиздат, М.—Л., 1950, 275 стр.

Кристаллические детекторы, чч. I и II. Изд. «Советское радио», М., 1950, 350; 310 стр.

Н. Мотт и Р. Герни. Электронные процессы в ионных кристаллах. Изд. иностр. литер., М., 1950, 304 стр.

Я. И. Френкель. Введение в теорию металлов. Изд. 2-е, Гос. изд. техн.-теор. литер., М.—Л., 1950, 383 стр.

Э. И. Адирович. Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов. Гостехиздат, М.—Л., 1951, 350 стр.

С. И. Пекар. Исследования по электронной теории кристаллов. Гос. изд. техн.-теор. литер., М.—Л., 1951, 256 стр.

---

[1] Дается в хронологическом порядке.

Г. Хениш. Полупроводниковые выпрямители. Изд. иностр. литер., М., 1951, 146 стр.

Полупроводники. Теория применения. Изд. «Советское радио», М., 1952, 184 стр.

В. Шокли. Теория электронных полупроводников. Изд. иностр. литер., М., 1953, 714 стр.

А. Ф. Иоффе. Полупроводники в современной физике. Изд. АН СССР, М.—Л., 1954.

Научная литература по полупроводникам. Библиография, 1920—1952 гг. Под ред. В. П. Жузе, Изд. АН СССР, М.—Л., 1955.

А. Ф. Иоффе. Полупроводниковые термоэлементы. Изд. АН СССР, М.—Л., 1955.

На иностранных языках

F. Bloch. Elektronentheorie der Metalle. Ztschr. f. Physik, 1928, Bd. 52, S. 555; 1930, Bd. 59, S. 208.

R. Peierls. Elektronentheorie der Metalle Ergebn. exakt. Naturwiss., Bd. 11, 1932, S. 264.

J. S. Slater. The elektron structure of metals. Rev. Mod. Phys., 1934, vol. 6, p. 209.

H. Fröhlich. Elektronentheorie der Metalle. Struktur und Eigenschaften der Materie, Bd. 18, Berlin, J. Springer, 1936, XIV; 386 SS.

N. F. Mott and H. Jones. Theory of the properties of metals and alloys. Oxford, Clarendon Press, 1936, XIV; 326 pp.

A. H. Wilson. Semiconductors and metals. Cambridge, Univ. Press, 1939, VIII; 120 pp.

E. Justi. Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus fester Stoffe. Göttingen, Vandenhoeck u. Ruprecht, 1948, XII + 348 SS.

Semiconducting materials. Ed. by Dr. H. K. Henisch. London, Butterworths Sci. Publ. LTD, 1951, 281 pp.

D. A. Wright. Semiconductors. London, Methuen and Co., 1951, VIII; 130 pp.

J. S. Slater. The quantum theory of matter. London, McGraw-Hill Publ. Co., 1952, 523 pp.

Proceedings of the International Conference on Semiconductors. Amsterdam, 1954. Netherlands Phys. Soc., 1954, 338 pp.

Reports of the Conference on Defects in Crystalline Solids held in Bristol 1954. The Phys. Soc., London, 1955, 429 pp.

E. Spenke. Elektronische Halbleiter. Springer, Berlin, 1955, 379 SS.

R. E. Peierls. Quantum Theory of Solids. Oxford, 1955, 229 pp.

J. S. Moss. Photoconductivity in the elements. London, 1952, 263 pp.

M. Born and Huang. Dynamical theory of crystal lattices. Clarendon Press, Oxford, 1954.

K. Hauffe. Reaktionen in und an festen Stoffen. Springer, Berlin, 1955.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

Стр.

Место полупроводников в физике и технике 3
Основные типы проводников электричества 10

Глава I. Твердые электролиты 11

Движение зарядов в электролитах 11
Природа носителей тока 13
Механизм тока в твердых электролитах 15
Концентрация носителей тока 20
Температурный ход проводимости 23
Подвижность ионов 25
Искажения кристаллической решетки 27
Примеси 28
Химическая природа носителей тока в ионных кристаллах . . . 30
Смешанные ионные и электронные токи 32
Высоковольтная поляризация 33
Значения ионных токов для электронных проводников 34

Глава II. Металлы 36

Движение электронов 36
Подвижность электронов 37
Влияние температуры на подвижность электронов 38
Теплопроводность 40
Температурный ход проводимости 43
Электронная теория металлов 45
Квантовая статистика электронов в металле 47
Распределение электронов по скоростям 49
Влияние температуры 51
Распределение электронов по энергиям 52
Вырождение электронного газа 55
Теплоемкость электронов 57
Квантовые состояния электронов в атоме 58
Квантовые состояния электронов в металле 59
Рентгеновские спектры металлов 60
Распределение скоростей электронов в электрическом поле . . . 64
Термоэлектронная эмиссия 66
Магнитные свойства электронов 71
Термоэлектрические явления 72

Глава III. **Электронные полупроводники**. (Общий обзор свойств) 74

Типы полупроводников 74
Сравнение с электролитами 76
Сравнение с металлами 77
Знак зарядов, переносящих ток 80
Тепловое равновесие электронов в полупроводнике 85
Зависимость концентрации электронов и электропроводности от температуры 88
Влияние примесей на величину и механизм электропроводности 90
Фотопроводимость 94
Объемные фотоэлектродвижущие силы 101
Сильные электрические поля и пробой 103
Запорный слой 107
Необходимость привлечения квантовой теории для изучения полупроводников 110

Глава IV. **Основы квантовой теории полупроводников** 112

Квантовые состояния электронов в твердом теле 112
Электроны проводимости 118
Законы движения свободных электронов 125
Условия движения электронов в полупроводнике 127
Законы движения электронов в периодическом поле 130
Эффективная масса 132
Зоны Бриллюэна 138
Дырки и электроны 139
Подвижность носителей тока 145
Методы определения подвижности и эффективной массы 147
Дополнения к теории электронов в металлах 149
Распределение электронов полупроводника по квантовым состояниям 150
Концентрация свободных электронов и дырок 153
Уровень химического потенциала 154
Рентгеновские спектры полупроводников 157
Полупроводники малого удельного сопротивления 159
Примесные уровни 160
Поверхностные уровни 168
Поляроны 169
Экситоны 170
Энергетические уровни полупроводников 172
Современное состояние теории полупроводников 177

Глава V. **Физические явления в полупроводниках** 181

Свойства кристаллической решетки 181
Ближний и дальний порядок 181
Кристаллические решетки полупроводников 184
Дефекты кристаллических решеток 194
Примеси 197
Тепловое движение решетки 202
Рассеяние электронов 214

Длина свободного пробега электронов и подвижность 222
Концентрация свободных носителей тока 235
Явления в пограничных слоях полупроводников 238
Контактные сопротивления 240
Твердые выпрямители 247
Медленно текущие процессы в запорных слоях 255
Электронно-дырочные переходы 257
Внесение неосновных носителей 266
Детекторы и усилители 267
Преобразование энергии света и радиоактивных излучений с помощью P—N-переходов 275
Выход зарядов из полупроводника 278
Контактный потенциал 285
Внешний фотоэффект 288
Термоэлектронная эмиссия 292
Вторичная электронная эмиссия 294
Электронная эмиссия, вызываемая ионами 298
Электризация контактом 300
Полупроводники в электрическом и магнитном полях 301
Изменение сопротивления в магнитном поле 308
Диамагнетизм 316
Парамагнетизм 317
Циклотронный или диамагнитный резонанс 322
Ферромагнетизм 326
Ферриты 330
Теплопроводность полупроводников 332
Термоэлектричество 356
Открытие термоэлектрических явлений 356
Термодинамические соотношения 362
Статистическая теория. Металлы 370
Вычисление термоэлектродвижущих сил 374
Опытные данные 380
Термоэлектрические генераторы 382
Получение холода 387
Термоэлектрический подогрев 391

Глава VI. **Методы измерения основных величин, характеризующих свойства полупроводников** 394

Измерение электропроводности 398
Подвижность 400
Концентрация носителей тока и их эффективная масса 403
Ширина запрещенной зоны и расположение уровней примесей 405
Длительность свободного существования τ_0 и диффузионная длина L 407
Термоэлектродвижущая сила 409
Теплопроводность и теплоемкость 410
Контактный потенциал 417
Фотопроводимость 420
Диэлектрическая постоянная 422

Глава VII. **Полупроводниковые материалы** 425

Изученность полупроводниковых материалов 425
Классификация полупроводников 429

Атомные решетки с валентными связями 430
Молекулярные решетки 449
Сульфиды, селениды и теллуриды 454
Окислы 460
Ионные кристаллы 470
Сплавы металлов 472
Жидкие полупроводники 474
Органические вещества 476

Заключение 477

Современное состояние наших знаний о полупроводниках . . . 477

Дополнение 479

Сложная структура энергетических зон в Ge и Si 479

Перечень основных обозначений 484
Основные физические постоянные 485
Основная литература по полупроводникам 486

Утверждено к печати
Институтом полупроводников
Академии Наук СССР

•

Редакторы издательства *А. Г. Остроумов* и
С. Ш. Шалыт
Технический редактор *А. В. Смирнова*
Корректор *Г. А. Рудницкая*

•

РИСО АН СССР № 13—5В. М.13042. Подписано к печати 28/I 1957 г. Бумага 60×92$^{1}/_{16}$. Бум. л. 15$^{3}/_{8}$. Печ. л. 30$^{3}/_{4}$. Уч.-изд. л. 30.65. Тираж 20 000. Зак. № 850. Цена 20 р.

1-я тип. Изд. АН СССР. Ленинград, В-34, 9 линия, д. 12.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	*Строка*	*Напечатано*	*Следует читать*
43	8 сверху	неразрешенная	неразрешенная
242	15 »	$L \gg \frac{V}{kT} l$	$L \gg \frac{eV}{kT} l$