

рис. 2.12). Однако и здесь, как и в соединениях $A^{III}B^V$, электронные облака несимметричны относительно O и Si, и поэтому связи являются смешанными.

Приведенные выше данные, которые являются типичными, позволяют сделать некоторые общие выводы. Мы уже отмечали, что чисто ионные кристаллы являются изоляторами. Напротив, во всех других рассмотренных кристаллах, являющихся полупроводниками, существенную роль играла гомеополлярная (ковалентная) связь. Это обстоятельство проявляется при анализе и других полупроводниковых кристаллов. Поэтому можно заключить, что полупроводниковые свойства особенно выражены в тех веществах, в которых преобладающим типом связи является ковалентная связь. При этом, как правило, чем сильнее выражена ионная составляющая сил связи, тем ближе данное вещество к изоляторам, и наоборот.

§ 5. Некристаллические полупроводники

Рассмотренные выше примеры полупроводников относились к кристаллам различных веществ. В этих случаях мы имеем, во-первых, правильное расположение ближайших соседей, связанных непосредственно с каждым атомом или ионом в решетке (ближний порядок), и, во-вторых, кристаллическую решетку, т. е. правильное периодическое чередование таких групп в большой области кристалла (дальний порядок). Поэтому возникает вопрос, какое именно из этих обстоятельств существенно для возникновения полупроводниковых свойств. Ответ на этот вопрос дает исследование электрических свойств некристаллических веществ. А именно, опыт показывает, что многие вещества в таком состоянии, когда они заведомо не имеют кристаллической решетки, обладают электронной проводимостью (т. е. доля ионной проводимости в них мала) и притом обнаруживают характерные признаки типичных полупроводников. Эти вещества можно разделить на три группы.

а. Аморфные полупроводники. Примером может служить селен. Он имеет две кристаллические модификации: серый, или гексагональный, селен (который обычно имеют в виду, рассматривая селен как полупроводник) и моноклинный селен, имеющий красный цвет и являющийся изолятором. Однако при быстром охлаждении расплавленного селена можно получить еще аморфную его модификацию, которая только в течение очень длительного времени постепенно переходит в гексагональную модификацию. Исследование электропроводности аморфного селена показывает, что его сопротивление, так же как и у кристаллического селена, уменьшается при повышении температуры, что типично для полупроводников. В аморфном селене наблюдается также изменение сопротивления при освещении (фотопроводимость), что является другим доказательством наличия у него определенной запрещенной зоны энергий.

Аморфное состояние у многих веществ можно получить, конденсируя их в вакууме в виде тонких пленок, если температура подложки не превышает некоторого критического значения, разного для различных веществ. При этом оказывается, что тонкие (несколько сот \AA) аморфные пленки некоторых веществ обладают типичными полупроводниковыми свойствами (положительный температурный коэффициент электропроводности, наличие длинноволнового порога поглощения света, фотопроводимость). Полупроводниковые свойства, кроме селена, наблюдаются в аморфном состоянии у сурьмы, германия, кремния, теллура и некоторых химических соединений.

Приведенные данные показывают, что возникновение полупроводниковых свойств, по крайней мере у некоторых веществ, обусловлено ближним порядком структур. Дальнейшие подтверждения этого заключения мы находим в исследованиях электропроводности расплавов.

б. Жидкие полупроводники. Если при переходе в жидкое состояние ковалентные связи разрушаются, то возникает химическая связь другого типа. Если свойства атомов и средние расстояния между ними таковы, что все валентные электроны находятся в отщепленном состоянии, то возникает металлическая связь и электропроводность сильно увеличивается при плавлении. При этом электропроводность в жидком состоянии, как у металлов, уменьшается при увеличении температуры (вследствие уменьшения подвижности). Однако может быть и другой случай, когда валентные электроны после разрыва валентных связей окажутся локализованными у отдельных атомов. В этом случае электропроводность может резко уменьшиться при плавлении, а ее температурный коэффициент может быть положительным.

Во всех случаях при разрыве насыщенных и направленных валентных связей будет изменяться ближний порядок и координационное число, что можно обнаружить, например, по изменению плотности вещества при плавлении.

Таким образом, при разрушении валентных связей мы должны ожидать во всех случаях изменения электропроводности, плотности и других физических свойств, связанных с ближним порядком. Однако эти изменения могут быть не обязательно резкими и скачкообразными. При температуре плавления скачкообразно разрушается лишь кристаллическая решетка, т. е. исчезает дальний порядок. Расположение же ближайших соседей может и не сделаться вполне хаотическим, т. е. ближний порядок может частично сохраниться и в жидком состоянии, исчезая лишь постепенно при достаточном повышении температуры. Разумеется, при этом координационное число приобретает статистический смысл и может оказаться даже дробным. При сохранении ближнего порядка мы должны ожидать, что вещество и после плавления будет иметь полупроводниковые свойства, т. е. будет жидким полупроводником.

Эти различные случаи действительно наблюдаются на опыте. Примером веществ, у которых ковалентные связи разрушаются сразу же после плавления, могут служить атомные полупроводники подгруппы IVB (структура алмаза) и интерметаллические соединения $A^{III}B^V$ (структура цинковой обманки).

В противоположность этому, многие вещества сохраняют полупроводниковые свойства после плавления. Сюда относятся, например, селен и многие оксиды и сульфиды металлов.

Интересным примером таких веществ является теллур. Кристаллы теллура (как и селена) имеют гексагональную решетку, а атомы расположены в ней в виде спиральных цепочек, изображенных на рис. 2.14 (показана половина элементарной ячейки).

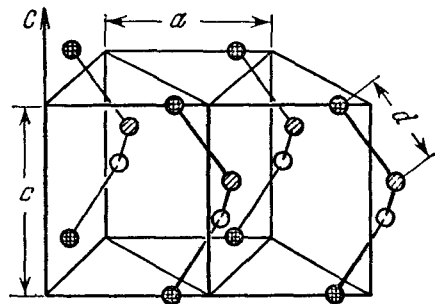


Рис. 2.14. Структура теллура. $a = 4,44 \text{ \AA}$,
 $c = 5,92 \text{ \AA}$, $d = 2,86 \text{ \AA}$.

Одинаково заштрихованные атомы в разных цепочках лежат в одинаковых плоскостях. Каждый третий атом в одной и той же цепочке лежит над другим атомом той же цепочки в направлении оси C . Координационное число равно 2. Каждая пара атомов в одной и той же цепочке (расположенных близко) связана парно-электронными ковалентными силами. Разные же цепочки (расположенные

гораздо дальше) связаны силами Ван-дер-Ваальса. Вследствие такого расположения атомов электрические свойства теллура сильно анизотропны. Так, его удельное сопротивление при 20°C для направления вдоль оси C равно $\rho_{\parallel} = 0,26 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, в то время как $\rho_{\perp} = 0,51 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Теллур является типичным полупроводником. Зависимость удельного сопротивления теллура от температуры показана на рис. 2.15 *) (направление тока в твердом состоянии перпендикулярно оси C). Ниже температуры плавления температурный коэффициент сопротивления отрицателен, что, как мы знаем, характерно для полупроводников. Однако и после плавления сопротивление продолжает еще уменьшаться при нагревании в некотором интервале температур, т. е. жидкий теллур ведет себя тоже как полупроводник.

Особенно интересной оказывается температурная зависимость постоянной Холла в теллуре. Она показана на рис. 2.16 *). При низких температурах, в области примесной проводимости, теллур

*) Кривые приведены по данным работы *A. S. Epstein, H. Fritsche, H. Lark-Horowitz, Phys. Rev. 107, 412 (1957)*.

обычно имеет дырочную проводимость и постоянная Холла $R > 0$ (эта область не показана на рисунке). При повышении температуры, когда проводимость теллура становится собственной, постоянная Холла меняет знак. Это показывает, что подвижность электронов в теллуре больше подвижности дырок. При дальнейшем повышении температуры, приблизительно при 230°C , постоянная Холла второй раз меняет знак, и вплоть до температуры плавления $R > 0$. Такое

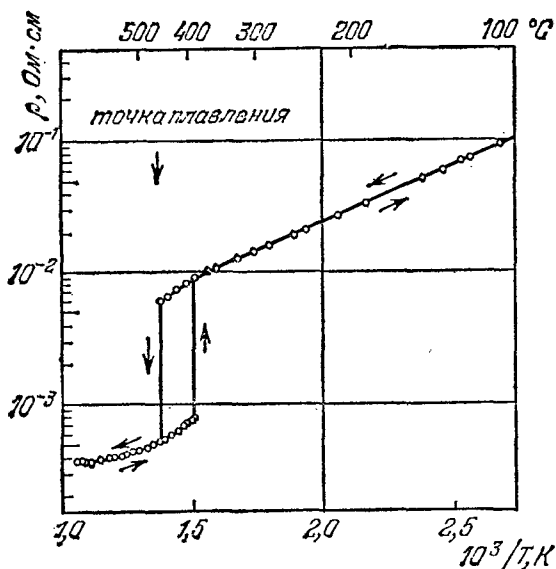


Рис. 2.15. Зависимость удельного сопротивления теллура от температуры. Смещение скачка сопротивления при охлаждении обусловлено переохлаждением расплава.

двукратное изменение знака R в твердом состоянии является результатом сложного строения энергетических зон теллура. Однако мы на этом обстоятельстве не будем останавливаться, так как оно не связано с существом рассматриваемого сейчас вопроса. При плавлении постоянная Холла резко уменьшается и при нагревании расплава продолжает уменьшаться, оставаясь положительной. При $\sim 575^\circ\text{C}$ постоянная Холла снова обращается в нуль и в третий раз изменяет знак ($R < 0$). Последнее обстоятельство представляет особый интерес. В § 1.4 мы видели, что постоянная Холла может обращаться в нуль только в случае смешанной проводимости. Поэтому можно заключить, что в жидком теллуре электропроводность обусловлена и отрицательными электронами, и положительными дырками.

Наблюдаемые явления приводят к следующим заключениям. Полупроводниковые свойства теллура в твердом состоянии обусловлены ковалентными связями, удерживающими атомы в цепочках. При плавлении разрушаются ван-дер-ваальсовские силы, связывающие цепочки друг с другом, ковалентные же связи в пределах отдельных цепочек при этом в значительной степени еще сохраняются, чем и объясняются полупроводниковые свойства жидкого теллура. Вблизи температуры плавления электроны проводимости возникают за счет ионизации цепочек (разрыва некоторых

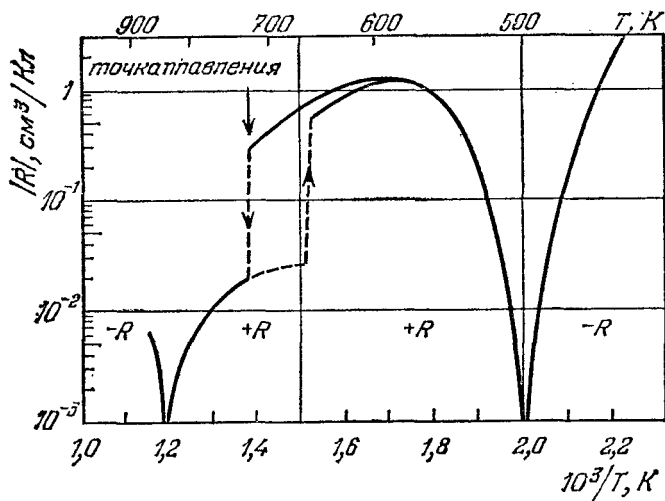


Рис. 2.16. Зависимость постоянной Холла от температуры в твердом и жидком теллуре.

ковалентных связей), а остающиеся незаполненные связи играют роль положительных дырок (ср. § 6). То обстоятельство, что в этой области температур $R > 0$, показывает, что подвижность дырок в жидком теллуре больше подвижности электронов. При дальнейшем повышении температуры начинается разрыв также ковалентных связей, и химическая связь переходит в металлическую. Это приводит к увеличению концентрации электронов, отчего постоянная Холла опять становится отрицательной.

Помимо приведенных примеров, в настоящее время известно большое число других полупроводниковых материалов, сохраняющих в определенном температурном интервале в жидком состоянии полупроводниковые свойства.

в. Стеклообразные полупроводники. К числу полупроводников относится также большая группа стеклообразных химических соединений. Сюда входят двойные соединения P, As, Sb и Bi с одним

из элементов S, Se и Te (халькогениды) и трехкомпонентные соединения этих элементов, такие, как $mAs_2Se_3 \cdot nAs_2Te_3$ (где m и n — целые числа), и др. Хотя принципиально стеклообразные полупроводники не отличаются от жидких, так как стекла суть сильно переохлажденные жидкости с очень большой вязкостью, эта группа полупроводников является весьма своеобразной и интересной. В таких веществах наблюдаются: типичный для полупроводников отрицательный температурный коэффициент сопротивления; характерная спектральная зависимость коэффициента поглощения света (наличие пороговой длины волны, зависящей от состава вещества); фотопроводимость и другие полупроводниковые свойства. Подробное изложение вопроса о некристаллических полупроводниках читатель может найти в монографиях [3, 4].

Суммируя сказанное выше, можно заключить, что во многих веществах решающую роль в возникновении полупроводниковых свойств играет ближний порядок. Изложенные представления о важной роли ближнего порядка были высказаны впервые А. Ф. Иоффе и впоследствии развивались многими исследователями.

§ 6. Запрещенная зона энергий

Исходя из особенностей химической связи в полупроводниках, можно непосредственно объяснить существование запрещенной зоны энергий. Рассмотрим в качестве примера атомарные полупроводники подгруппы IVB и будем пока считать, что в них не имеется никаких химических примесей и структурных дефектов. Тогда из рис. 2.10 видно, что при ненарушенных связях в кристалле все валентные электроны каждого атома (два s -электрона и два p -электрона) участвуют в образовании ковалентных связей. Поэтому все валентные электроны являются в известном смысле структурными элементами и находятся в связанном состоянии. В таком состоянии (температура абсолютного нуля и отсутствие внешних ионизирующих воздействий) кристалл является изолятором.

Для создания подвижных электронов необходим разрыв некоторого количества связей. Это происходит при повышении температуры и под действием подходящих ионизирующих излучений (свет, быстрые электроны и т. п.). При разрыве каждой связи возникает один электрон проводимости и одно вакантное квантовое состояние электрона. Наименьшее приращение энергии электрона при его переходе из связанного состояния в состояние проводимости (работа разрыва связи) есть ширина запрещенной зоны энергий E_g .

Если в полупроводнике имеется электрическое поле, то электроны проводимости будут двигаться против поля, и возникнет электронный ток с некоторой плотностью j_n . Однако, кроме этого процесса, возможен еще и другой механизм электропроводности. А именно, при нарушенных валентных связях (наличие вакантных