

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

мест) какой-либо из электронов связи может перейти в одну из этих вакансий. В результате на месте вакансии будет восстановлена нормальная ковалентная связь, но зато появится вакансия в другом месте. На эту вакансию в свою очередь может перейти какой-либо другой из электронов связи и т. д. При этом, разумеется, возможны переходы электронов связи во всех направлениях. Однако переходы в направлении действующей силы (против поля) будут преимущественными, и поэтому возникнет некоторый дополнительный ток  $j_p$ , обусловленный перемещением электронов связи. Сами же вакансии будут перемещаться в направлении поля, т. е. так, как двигались бы положительно заряженные частицы. Этот второй механизм электропроводности и есть процесс дырочной проводимости. Сами же вакантные квантовые состояния электронов, локализованные у нарушенных ковалентных связей и способные перемещаться под действием поля, суть положительные дырки. Из сказанного ясно, что в беспримесном полупроводнике концентрация дырок  $p$  всегда равна концентрации электронов проводимости  $n$ . В гл. IV будет показано, что именно для дырок (а не для электронов связи) получаются простые уравнения движения, аналогичные уравнениям движения положительно заряженных частиц в классической механике, чем и оправдывается введение этого понятия.

Эти представления о механизме дырочной проводимости, рассмотренные нами качественно на примере полупроводников подгруппы IVB, справедливы для полупроводников любого типа.

## § 7. Полупроводниковые свойства и химическая связь

Из сказанного выше следует, что ширина запрещенной зоны  $E_g$  непосредственно зависит от прочности химических связей. К сожалению, эта последняя не может быть прямо измерена количественно. Однако она связана с другими физическими характеристиками вещества, допускающими непосредственное измерение, и поэтому можно ожидать, что между этими характеристиками и величиной  $E_g$  для кристаллов с одинаковой структурой должна существовать определенная связь.

В качестве величины, характеризующей прочность связей, некоторые исследователи выбирали теплоту образования кристалла  $Q$ . При этом оказывается, что между  $E_g$  и  $Q$  действительно обнаруживается определенная корреляция: как правило,  $E_g$  увеличивается при увеличении  $Q$ .

Аналогичные зависимости имеются также для подвижности электронов. Так, например, в ряду веществ с одинаковой кристаллографической структурой подвижность  $\mu_n$  закономерно изменяется с изменением теплоты образования по закону

$$\mu_n = cQ^{-n},$$