

двух дырок, связанных с этими атомами, и поэтому они являются двойными акцепторами.

Элементы Mn (VII группа) и Fe, Co, Ni (VIII группа) все имеют на самой внешней оболочке по два электрона  $(4s)^2$ . По-видимому, именно эта пара электронов и участвует в образовании валентных связей. Но тогда опять для завершения валентных связей не хватает двух электронов, и атомы этих элементов тоже являются двойными акцепторами.

Элементы I группы Cu, Ag и Au имеют по одному валентному электрону:  $(4s)$ ,  $(5s)$  и  $(6s)$ . Поэтому при узельном положении этих атомов с ними связаны три дырки, и они являются тройными акцепторами. Однако у Au обнаруживается еще и донорный уровень, связанный с возможностью отщепления валентного электрона.

Рассмотрим, наконец, еще пример Te (VI группа). Он имеет шесть валентных электронов  $(5s)^2 (5p)^4$ , в то время как для завершения валентных связей их необходимо только четыре. В соответствии с этим узельные атомы теллура создают в германии два донорных уровня.

## § 10. Вакансии и междоузельные атомы

Нарушения правильной периодичности кристалла вызывают не только атомы примесей, но и собственно структурные дефекты, т. е. различные неправильности в расположении атомов основного вещества кристалла. Такие структурные дефекты, как и атомы примесей, создают в отдельных узлах решетки нарушения правильного чередования химических связей, что может приводить к появлению в запрещенной зоне локальных уровней энергии.

Простейшим типом структурных дефектов являются вакансии (дефекты по Шоттки), которые представляют собой просто пустые узлы решетки. Они схематически показаны на примере решетки соединения типа АВ на рис. 2.21, а. Здесь большие кружки изображают атомы А, малые кружки — атомы В. Вакансии могут быть как в простой решетке А, так и в простой решетке В. Процесс их образования можно представить как переход сначала одного из приповерхностных атомов на саму поверхность кристалла. В образовавшуюся таким образом приповерхностную вакансию тепловым движением может быть заброшен один из более глубоких атомов, отчего возникнет вакансия, более удаленная от поверхности, и т. д. С помощью такого процесса, который можно рассматривать как диффузию вакансий с поверхности в глубь кристалла, вакансии могут образоваться в любом месте кристалла.

Другой тип дефекта, тоже образованный смещением атомов решетки, получается, если смещенный атом остается в непосредственной близости от своего узла, так что дефект состоит из вакансии

и междоузельного атома (рис. 2.21, б). Представление о дефектах такого рода было введено Я. И. Френкелем.

Рассмотренные дефекты существуют во всех кристаллах, даже если они находятся в термодинамическом равновесии. В этом случае дефекты возникают вследствие флуктуаций теплового движения, при которых отдельные узлы решетки могут получить энергию, достаточную для образования дефекта. Концентрация вакансий и дефектов по Френкелю зависит от энергии их образования и температуры и очень быстро увеличивается при повышении температуры.

Большая концентрация вакансий может возникнуть в нестехиометрических кристаллах химических соединений, т. е. в кристаллах, имеющих избыток или недостаток одного из компонентов. Хорошим примером вакансий являются так называемые центры окраски

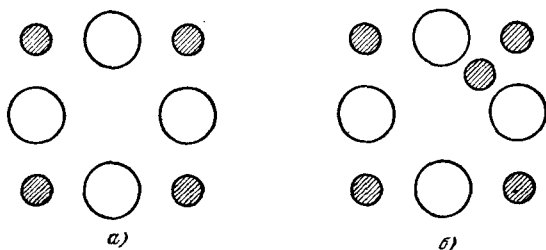


Рис. 2.21. а) Вакансия. б) Вакансия с междоузельным атомом.

в щелочно-галогидных кристаллах. Опыт показывает, что при нагревании кристаллов LiCl, NaCl, KCl и т. д. в парах своего щелочного металла кристаллы приобретают густую окраску: желтую в случае NaCl, синюю в случае KCl и др. Такую же окраску можно вызвать в щелочно-галогидных кристаллах, облучая их рентгеновскими лучами. Химический анализ показывает, что такие окрашенные кристаллы имеют избыток щелочного металла. Их окраска обусловлена возникновением в спектре поглощения света определенной полосы поглощения, которая различна для разных кристаллов. Эти полосы поглощения были названы Р. В. Полем *F*-полосами, а вызывающие их центры поглощения — *F*-центрами (от немецкого *Farbzentrum*).

Объяснение природы *F*-центров было дано Н. Моттом и Р. Герни [2]. В кристаллах с избытком щелочного металла имеется недостаток галоида, что приводит к возникновению вакансий в решетке анионов. При этом положительный заряд катионов, окружающих данную вакансию, оказывается нескомпенсированным, и в кристалле возникает положительно заряженный центр, способный присоединить к себе избыточный электрон (рис. 2.22). Таким

образом, образуется центр донорного типа. Под действием фотонов достаточно большой энергии этот электрон может быть отщеплен от  $F$ -центра. При этом происходит поглощение света и возникает проводимость кристаллов (фотопроводимость). Энергия ионизации  $F$ -центра приблизительно равна энергии фотонов, соответствующей середине полосы оптического поглощения.

Опыт показывает, что после длительного поглощения света в  $F$ -полосе в окрашенных кристаллах эта полоса ослабевает, но одновременно появляется новая полоса поглощения в более длинных волнах ( $F'$ -полоса). Последующее поглощение света в  $F'$ -полосе тоже вызывает фотопроводимость. При этом  $F'$ -полоса поглощения ослабляется, а первоначальная  $F$ -полоса восстанавливается. Это показывает, что, наряду с  $F$ -центрами, в щелочно-галогидных

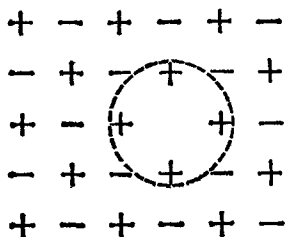


Рис. 2.22. Модель  $F$ -центра по Мотту и Герни.

кристаллах могут возникать еще центры другого типа ( $F'$ -центры). Имеющиеся экспериментальные данные приводят к вероятному заключению, что  $F'$ -центры представляют собой вакансию, захватившую два электрона, и что возникновение  $F'$ -полосы поглощения и связанной с ней фотопроводимости обусловлено ионизацией второго захваченного электрона.

Аналогично этому, имеются указания на то, что вакансия в катионной решетке ионных кристаллов приводит к образованию отрицательно заряженного центра, с которым связана положительная дырка, т. е. к акцепторному центру. Центры такого типа получили название  $V$ -центров.

Хорошим примером дефектов по Френкелю могут служить так называемые радиационные дефекты в германии и кремнии. Они возникают при бомбардировке кристаллов быстрыми электронами с энергией порядка сотен килоэлектронвольт и выше, которые при соударении с атомами кристалла смещают их из узельного положения в междоузельное. Опыт показывает, что при этом на образование одного дефекта необходима в среднем энергия около 3,6 эВ в германии и около 4,2 эВ в кремнии.

Исследования эффекта Холла, оптических и фотоэлектрических свойств кристаллов кремния и германия с радиационными дефектами показывают, что эти дефекты создают сложную структуру энергетических уровней. Установлено также, что по крайней мере часть из этих уровней обусловлена не простыми дефектами Френкеля, а более сложными центрами, образованными из дефектов Френкеля и присоединенных к ним атомов кислорода. Однако на этих вопросах мы не будем останавливаться и отсылаем читателя к специальной литературе [5].