

## § 7. Некристаллические полупроводники

Сильно легированные полупроводники составляют простейшую группу неупорядоченных веществ. Под этим термином понимается любая макроскопическая конденсированная система частиц, в расположении атомов которой отсутствует дальний порядок. Последнее условие означает, что пространственное распределение атомов неупорядоченного вещества не периодически. В сильно легированном полупроводнике это относится только к атомам примеси. К числу более сложных объектов этого типа относятся жидкие, аморфные и стеклообразные полупроводники (см. гл. II).

Совокупность экспериментальных данных, относящихся к электрическим и оптическим характеристикам названных материалов, показывает, что введенные в гл. I феноменологические представления о разрешенных и запрещенных энергетических зонах в известной мере сохраняют смысл и здесь \*): имеет место резкое изменение коэффициента поглощения света при некоторой частоте  $\omega_m$ , температурная зависимость статической электропроводности в широком интервале температур описывается обычной экспоненциальной формулой и т. д. Однако для квантовомеханического обоснования представлений о зонах мы уже не можем обратиться к гл. III, IV: в отсутствие дальнего порядка в расположении атомов потенциальную энергию электрона нельзя считать периодической функцией координат, и теорема Блоха не имеет места. Вместе с тем, и в этих материалах сохраняют точный смысл представления о непрерывном и дискретном энергетическом спектре носителей заряда. Области непрерывного спектра электронов (дырок) естественно назвать зоной проводимости (дырочной). Это определение как раз соответствует экспериментальному содержанию представления о разрешенных зонах.

Ряд веществ можно получить как в кристаллическом, так и в аморфном состояниях. Рентгенографические и электронографические исследования показывают, что во многих аморфных веществах расположение атомов, ближайших к данному, почти то же, что и в соответствующем кристалле. Об этом говорят как о сохранении ближнего порядка при переходе в аморфное состояние.

Опыт показывает, что значения ширины запрещенной зоны в том и другом состояниях довольно близки друг к другу. Отсюда следует, что основную роль в определении энергетического спектра этих материалов играет ближний порядок \*\*).

Вместе с тем сходство характеристик кристаллических и аморфных веществ оказывается далеко не полным. Действительно, отсут-

\*) Подробную сводку и анализ накопленного к настоящему времени материала можно найти в книгах [6, 7] и в обзоре [8].

\*\*\*) Эта идея была впервые высказана А. Ф. Иоффе и А. Р. Регелем. Полупроводниковые свойства халькогенидных стекол были обнаружены Б. Т. Коломийцем и Н. А. Горюновой.

ствие дальнего порядка означает, что представление о зонах Бриллюэна в применении к рассматриваемым материалам не имеет смысла, а вторая и четвертая особенности сильно легированных полупроводников (§ 2) характерны для всех неупорядоченных систем. Отсюда следует, что в спектрах поглощения этих веществ не должно быть особенностей Ван-Хова: как мы видели в гл. XVIII, возникновение их связано с существованием закона дисперсии носителей заряда. И действительно, опыт показывает, что при аморфизации эти особенности размываются. Более подробный анализ экспериментальных данных приводит к выводу о существовании двух типов неупорядоченных полупроводников: А и Б.

В полупроводниках типа А, как и в чистых кристаллах (гл. XVIII), наблюдается порог коэффициента поглощения света. При этом пороговая энергия фотона  $\hbar\omega_m$  близка к ширине запрещенной зоны, определенной по температурной зависимости статической электропроводности  $\sigma$ . Последняя в широком интервале температур описывается обычным экспоненциальным законом (§ 1.5) с энергией активации, близкой к  $\hbar\omega_m/2$ .

У полупроводников типа Б имеется хвост коэффициента поглощения света. Как и в сильно легированных кристаллических материалах, он удовлетворительно описывается выражением (6.1). Статическая электропроводность  $\sigma$  таких полупроводников при достаточно высоких температурах зависит от температуры по такому же экспоненциальному закону, что и в полупроводниках типа А. Однако при более низких температурах (в аморфном германии — ниже примерно 200 К) температурная зависимость  $\sigma$  лучше описывается соотношением

$$\sigma = A \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right], \quad (7.1)$$

где  $A$  — медленно меняющаяся функция  $T$ , а  $T_0$  — постоянная (порядка  $10^8$  К). Соотношение (7.1) называют формулой Мотта.

Поглощение света с частотой меньше пороговой естественно связать с наличием хвостов плотности состояний в запрещенных зонах материалов типа Б. Вывод о существовании хвостов, содержащих и дискретные уровни, подтверждается также результатами исследования кинетики фотопроводимости, токов, ограниченных пространственным зарядом, и др. Полная концентрация уровней на хвостах, меняясь от вещества к веществу и от образца к образцу, часто оказывается довольно большой — до  $10^{19} \div 10^{20}$  см<sup>-3</sup>. При этом в ряде материалов ни сам факт наличия рассматриваемых уровней, ни их концентрация не зависят существенным образом от состава и концентрации специально введенной примеси. Зато имеется сильная зависимость от условий приготовления образца: образцы одного и того же вещества, будучи по-разному приготовлены, могут принадлежать как к типу А, так и к типу Б. Первое обычно имеет

место для пленок, подвергнутых достаточно длительному отжигу, второе — при отжиге меньшей длительности. Отсюда следует, что особенности полупроводников типа Б могут быть связаны с наличием всякого рода случайных структурных дефектов в образце. Число их может быть столь большим, что влияние специально вводимой примеси не сказывается. Вместе с тем в хорошо приготовленных образцах, легированных достаточно большим количеством примеси, последняя может играть и свою обычную роль. Так, видимо, обстоит дело в аморфном кремнии и в некоторых халькогенидных стеклах.

Случайное поле, создаваемое структурными дефектами, приводит, в принципе, к тем же следствиям, что и поле примесных ионов в сильно легированных полупроводниках. В частности, в достаточно глубоких потенциальных ямах могут возникать дискретные уровни, отвечающие локализованным состояниям электронов. Эти уровни называют флуктуационными. Как глубина их, так и координаты центров локализации представляют собой случайные величины. Это обстоятельство позволяет понять, почему уровни могут оставаться дискретными даже при таких больших концентрациях, как указанные выше. Дело в том, что размытие дискретных уровней в зону связано с туннельными переходами электрона между центрами локализации (гл. III). При этом указанные центры должны образовывать цепочку макроскопической длины. Туннельные переходы, однако, могут происходить лишь между близко расположенными центрами, причем соответствующие им уровни энергии должны быть одинаковыми или близкими друг к другу. В силу случайного характера рассматриваемых уровней близость их одновременно и в пространстве, и по энергии маловероятна. По этой причине может оказаться отличной от нуля вероятность того, что флуктуационные уровни, возникшие в случайно расположенных потенциальных ямах случайного вида, останутся дискретными, несмотря на большое их число \*). Значения энергий ионизации уровней, будучи случайными, изменяются практически непрерывно в пределах целой энергетической полосы; последняя может заполнять и всю запрещенную зону.

В этих условиях термин «запрещенная зона» становится неудобным. Вместо этого говорят о щели для подвижности. Действительно, электроны, занимающие дискретные уровни, могут участвовать в явлениях переноса только путем прыжков с одного центра на другой; при  $T = 0$  соответствующая прыжковая проводимость также обращается в нуль.

При понижении температуры в рассматриваемых полупроводниках происходит смена механизма проводимости: по мере перехода электронов на локальные уровни она становится прыжковой.

\*) Об образовании таких уровней говорят как об андерсоновской локализации.

При этом случайный характер расположения уровней в пространстве координат и энергии приводит к специфической температурной зависимости  $\sigma$  (7.1). В самом деле, пусть энергия активации, необходимая для одного отдельного прыжка, есть  $E_a$ . В рассматриваемой системе уровней эта величина — случайная. Как мы уже видели, малые значения  $E_a$  чаще встречаются при сравнительно больших расстояниях  $R$  между центрами. При этом в той области пространства, где волновые функции электронов, локализованных на первом и втором центрах, перекрываются друг с другом, мы можем воспользоваться их асимптотическими выражениями. Как известно из квантовой механики, последние (с точностью, может быть, до сравнительно медленно изменяющегося предэкспоненциального множителя) имеют вид  $\psi \sim \exp(-\gamma r)$ . Здесь  $\gamma^{-1}$  — параметр, зависящий от энергии ионизации данного уровня и называемый радиусом локализации электрона,  $r$  — расстояние между данной точкой и центром локализации. Вероятность прыжка определяется произведением вероятности тепловой ионизации  $\exp(-E_a/kT)$  (в случае  $E_a > kT$ ), на интеграл, содержащий волновые функции электрона на первом и втором центрах. Таким образом, с точностью до предэкспоненциальных множителей вероятность прыжка пропорциональна

$$\exp\{-(\gamma_1 + \gamma_2)R\} \exp(-E_a/kT), \quad (7.2)$$

где  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  — радиусы локализации электронов на первом и втором уровнях. Первый сомножитель в (7.2) убывает с ростом  $R$ , а второй — в среднем возрастает. Разумеется, могут найтись и такие пары центров локализации, которые, будучи близкими по энергии, окажутся близко расположенными и пространственно. Однако они с большой вероятностью будут расположены далеко от других центров локализации. Вместе с тем для переноса заряда через весь образец требуется образование макроскопической цепочки из центров локализации, между которыми электроны могут совершать прыжки. Таким образом, величина  $\sigma$  определяется в данном случае вероятностью возникновения цепочки, в которой оптимальным образом сочетаются не слишком большие расстояния между центрами локализации и не слишком большие значения энергий  $E_a$ .

Расчет, основанный на формуле (7.2) (его можно найти в книге [6]), показывает, что при не слишком высоких температурах эти соображения приводят в формуле (7.1).

В ряде аморфных, стеклообразных и жидких полупроводников наблюдается эффект переключения. Он состоит в резком и обратимом изменении электропроводности образца под влиянием электрического поля. Время переключения может оказаться небольшим: достигнуты значения до  $10^{-10}$  с. Это позволяет использовать такие вещества в переключающих элементах для ЭВМ. Природа эффекта пока не вполне ясна.