

Собственная проводимость	381
Запрещенная зона	381
Закон действующих масс	387
Концентрация собственных носителей	390
Подвижность в области собственной проводимости (391).	
Примесная проводимость	392
Примесные состояния	393
Тепловая ионизация примесных атомов	397
Подвижность носителей тока при наличии примесей (398). Анализ экспериментальных результатов (398).	
Энергетические зоны германия и кремния	400
Циклотронный резонанс в полупроводниках (400).	
Электронно-дырочные переходы	407
Выпрямление (410).	
Поляроны	411
Полуметаллы	414
Подвижность протонов, пионов и мюонов	414
Аморфные полупроводники	416
Задачи	417
Литература	779

«Имеется существенное различие между полупроводником, таким как германий, и хорошим проводником, таким как серебро ... Электросопротивление хорошего проводника быстро уменьшается с понижением температуры, в то время как у «плохого» проводника оно возрастает и становится очень большим, когда температура приближается к абсолютному нулю».

А. Х. Вильсон [1]

Чистые, совершенные кристаллы большинства полупроводников при абсолютном нуле были бы непроводящими диэлектриками. Характерные для полупроводников свойства проявляются обычно при тепловом возбуждении, при наличии примесей, дефектов решетки, при нарушениях стехиометрии (т. е. отклонении фактического состава от состава соединения, соответствующего его химической формуле). Полупроводники рассматриваются

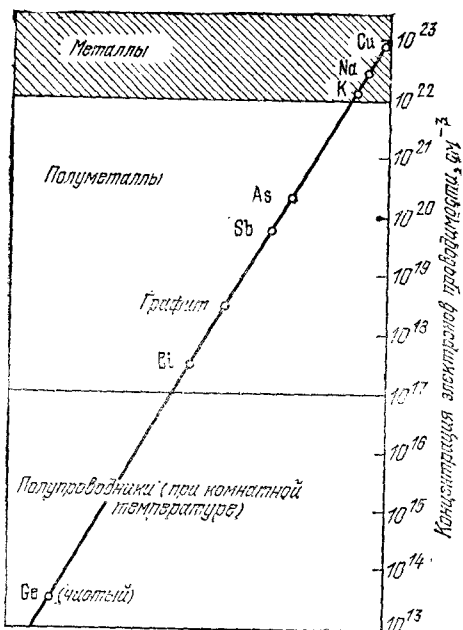


Рис. 11.1. Концентрации носителей тока (электронов) в металлах, полуметаллах и полупроводниках. Область, отнесенная к полупроводникам, может расширяться в сторону больших концентраций носителей, если будет повышаться концентрация примесных атомов. (Горизонтальная ось введена здесь для наглядности графика и не имеет какого-либо смысла.)

обычно как электронные проводники, электросопротивление которых (при комнатной температуре) лежит в интервале значений от 10^{-2} до 10^9 Ом·см, т. е. между хорошими проводниками (10^{-6} Ом·см) и изоляторами ($\sim 10^{14}$ — 10^{22} Ом·см). Типичные значения концентрации носителей тока в металлах, полуметаллах и полупроводниках иллюстрируются графиком на рис. 11.1.

Электросопротивление полупроводников обычно сильно зависит от температуры. К числу приборов и устройств, принципы работы которых основаны на свойствах полупроводников, относятся полупроводниковые триоды (транзисторы), многие типы выпрямителей, модуляторов, детекторов, термисторов и фотоэлементов. В этой главе мы рассмотрим главные физические свойства полупроводниковых кристаллов, в частности германия и кремния. Другими важными кристаллами являются закись меди (Cu_2O), селен (Se), теллурид свинца (PbTe), сульфид свинца (PbS), карбид кремния (SiC), антимонид индия (InSb), арсенид галлия (GaAs) и графит (C).

Несколько слов о названиях и обозначениях. Полупроводниковые соединения элементов А и В, где А — трехвалентный элемент, а В — пятивалентный элемент, обозначаются обычно как соединение $A_{III}B_V$. Примером может служить антимонид индия и арсенид галлия. Если А — двухвалентный, а В — шестивалентный элемент, то соответствующие соединения обозначают как $A_{II}B_{VI}$; примерами могут служить сульфид цинка и сульфид кадмия. Кремний и германий иногда называют полупроводниками

типа алмаза, так как они обладают кристаллической атомной структурой такой же, как у алмаза. Сам алмаз в большей мере диэлектрик, чем полупроводник. Карбид кремния SiC относится к полупроводниковым соединениям типа $A_{IV}B_{IV}$.

СОБСТВЕННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

Очень хорошо очищенные полупроводники обнаруживают собственную проводимость, которую отличают от примесной проводимости менее чистых образцов. Когда говорят о *температурной области собственной проводимости*, то имеют в виду, что в этой области на электрические свойства полупроводника примеси в кристалле не оказывают существенного влияния.

Схема электронной энергетической зонной структуры полупроводника, показанная на рис. 11.2, позволяет легко интерпретировать явление собственной проводимости. Будем исходить из того, что при абсолютном нуле в зоне проводимости все уровни свободны (вакантны); зона проводимости отделена от заполненной валентной зоны энергетической щелью шириной E_g . *Ширина энергетической щели* равна разности между наиболее низкой точкой зоны проводимости и наиболее высокой точкой валентной зоны. Наиболее низкая точка зоны проводимости называется *краем зоны проводимости*, а наивысшая точка валентной зоны называется *краем валентной зоны*. По мере возрастания температуры электроны валентной зоны вследствие термического возбуждения будут переходить в зону проводимости (см. рис. 11.3). Электроны в зоне проводимости и дырки (вакантные состояния), образующиеся в валентной зоне, будут давать вклад в электропроводность (см. рис. 11.4).

При температурах, лежащих ниже области собственной проводимости, электрические свойства определяются примесями, и тогда мы говорим о примесной (несобственной) проводимости.

При высоких температурах (см. левую, верхнюю часть рис. 11.5) преобладает собственная проводимость.

ЗАПРЕЩЕННАЯ ЗОНА

Величина собственной проводимости и концентрация соответствующих носителей тока определяются в основном значением $E_g/k_B T$, т. е. отношением ширины запрещенной зоны к температуре. Когда это отношение велико, концентрация носителей, обусловленная ионизацией собственных атомов полупроводника, будет мала и проводимость тоже будет мала. Значения ширины запрещенной зоны для ряда типичных полупроводников приведены в табл. 11.1 (см. книгу Лонга [3] и справочник [4]).

Наиболее точные значения ширины запрещенной зоны получены из измерений оптического поглощения. Если край области

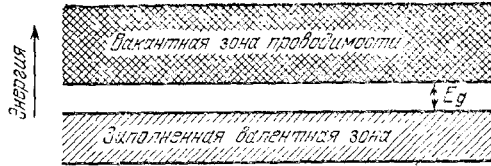


Рис. 11.2. Схема энергетических зон, поясняющая явление собственной проводимости в полупроводнике. При абсолютном нуле проводимость отсутствует, поскольку все состояния валентной зоны заполнены, а все состояния зоны проводимости свободны. При повышении температуры электроны под действием теплового возбуждения переходят в зону проводимости, где они приобретают подвижность.

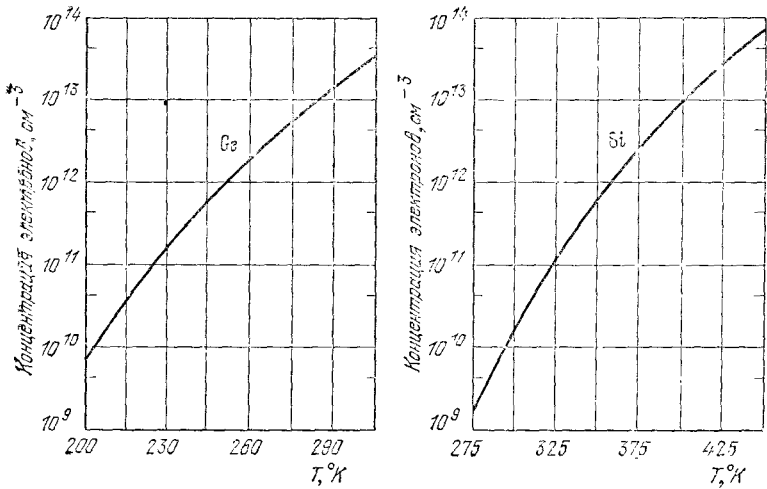


Рис. 11.3. Температурная зависимость концентрации электронов в собственных полупроводниках (в германии и кремнии). В собственном полупроводнике концентрация дырок равна концентрации электронов. При данной температуре собственная концентрация в Ge выше, чем в Si, потому что в Ge энергетическая щель (0,67 эВ) уже, чем в Si (1,14 эВ). (W. C. Dunlap.)

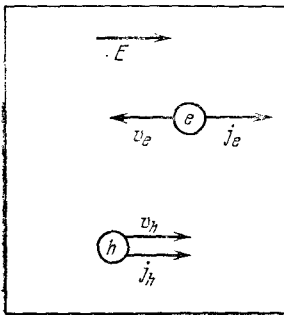


Рис. 11.4. Движение электронов и дырок в электрическом поле E . Направления скоростей движения электронов и дырок противоположны, но создаваемый ими электрический ток имеет одинаковое направление, а именно направление электрического поля.

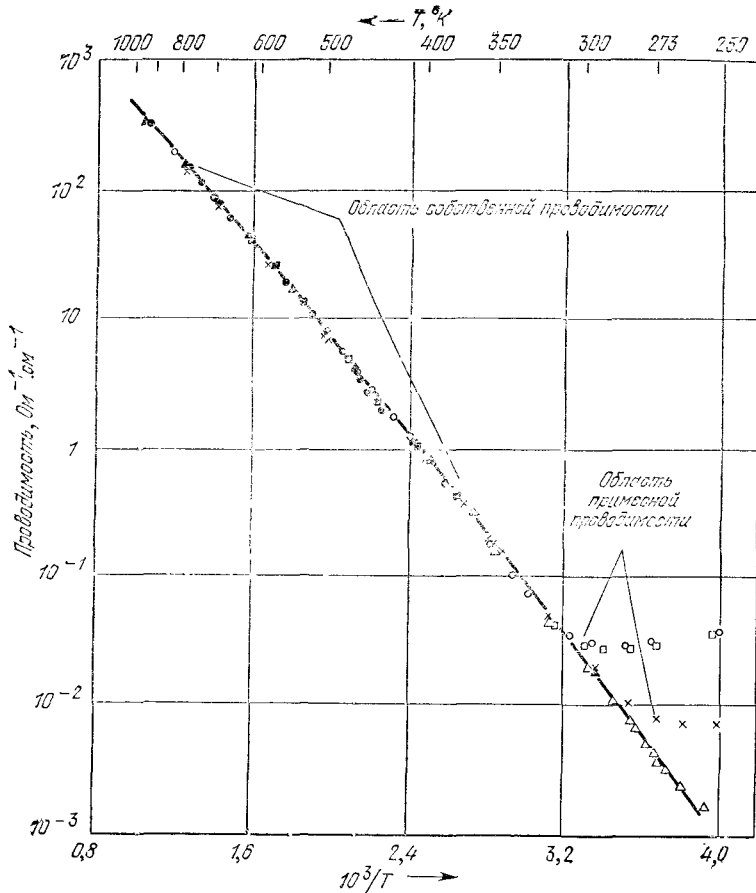


Рис. 14.5. Температурная зависимость логарифма проводимости германия при различных концентрациях трехвалентных и пятивалентных примесей [2]. Температурная зависимость проводимости особенно чувствительна к концентрации носителей. Содержание примесей влияет на концентрацию носителей при низких температурах, однако при высоких температурах концентрация носителей определяется собственными свойствами чистого кристалла полупроводника. В собственной области в температурной зависимости проводимости доминирует множитель $\exp(-E_g/2k_B T)$, фигурирующий в выражении для концентрации носителей (E_g — ширина энергетической щели). Поэтому график зависимости логарифма проводимости от обратной температуры в собственной области имеет вид прямой линии. Воспользуйтесь приведенными данными для оценки ширины энергетической щели германия. (Ответ: $\approx 0,7$ эВ.)

Ширина энергетической щели E_g (запрещенной зоны) между валентной зоной и зоной проводимости в некоторых полупроводниках при абсолютном нуле и при комнатной температуре (i — не прямые переходы, d — прямые переходы)

Кристалл	Тип щели	E_g , эВ		Кристалл	Тип щели	E_g , эВ	
		0 °К	300 °К			0 °К	300 °К
Алмаз	i	5,4	—	HgTe *)	d	-0,30	—
Si	i	1,17	1,14	PbS	d	0,29	0,34—0,37
Ge	i	0,74	0,67	PbSe	d	0,17	0,27
α -Sn	d	0,00	0,00	PbTe	d	0,19	0,30
InSb	d	0,23	0,18	CdS	d	2,58	2,42
InAs	d	0,36	0,35	CdSe	d	1,84	1,71
InP	d	1,29	1,35	CdTe	d	1,61	1,45
GaP	i	2,32	2,26	ZrO	—	3,44	3,2
GaAs	d	1,52	1,43	ZnS	—	3,91	3,6
GaSb	d	0,81	0,78	SnTe	d	0,3	0,18
AlSb	i	1,65	1,52	AgCl	—	—	3,2
SiC (hex)	—	3,0	—	AgI	—	—	2,8
Te	d	0,33	—	Cu ₂ O	—	2,17	—
ZnSb	—	0,53	0,56	TiO ₂	—	3,03	—

*) HgTe — полуметалл, энергетические зоны перекрываются.

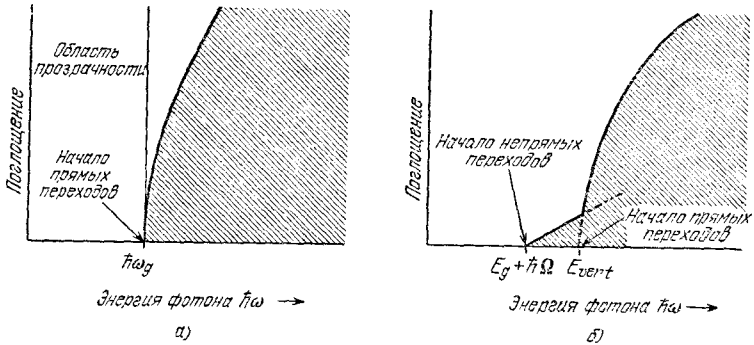


Рис. 11.6. Зависимость поглощения фотонов от их энергии в чистых диэлектриках при абсолютном нуле. а) Граница поглощения зависит от энергии фотонов простейшим образом; она определяется шириной энергетической щели: $E_g = h\omega_g$. б) Оптическое поглощение вблизи границы ослабевает; когда энергия фотонов $h\omega = E_g + h\Omega$, фотон поглощается с образованием трех частиц: свободного электрона, свободной дырки и фонона с энергией $h\Omega$. В случае б энергия E_{vert} характеризует порог образования свободного электрона и свободной дырки без образования фонона. Такие переходы называют вертикальными, они аналогичны прямым переходам в случае а. Приведенным графикам не отвечают какие-либо линии поглощения, которые иногда видны как раз вблизи нижнего по энергии края порога. Такие линии связаны с образованием связанных пар электрон — дырка, называемых экситонами. Поглощение, вызывающее образование экситонов, например в арсениде галлия (GaAs), рассматривается в гл. 18.

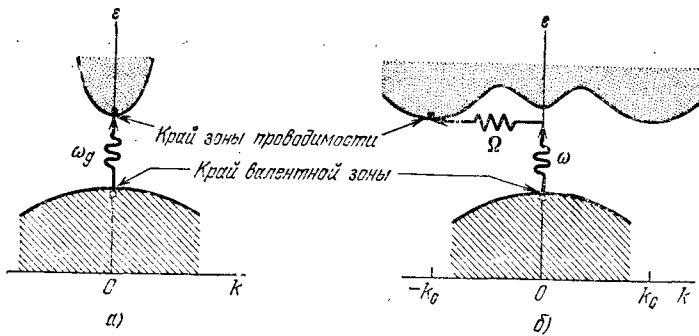


Рис. 11.7. а) Самая низкая точка зоны проводимости соответствует тому же значению k , что и высшая точка валентной зоны. Изображен (вертикально вверх) прямой оптический переход, при котором k почти не изменяется, поскольку поглощаемый фотон имеет очень малый волновой вектор. Пороговая частота ω_g для поглощения при прямом оптическом переходе определяется величиной энергетической щели $E_g = \hbar\omega_g$. б) Непрямой переход происходит с участием фотона и фонона, поскольку края зоны проводимости и валентной зоны удалены друг от друга в k -пространстве. Пороговая энергия поглощения для случая б превышает действительную ширину щели. Пороговая энергия поглощения для непрямого перехода между краями зон составляет $\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega$, где Ω — частота излученного фонона с волновым вектором $K \approx -k_c$. При высоких температурах уже имеются фононы; если фонон поглощается одновременно с фононом, пороговая энергия $\hbar\omega = E_g - \hbar\Omega$. Заметим, что на рисунках показаны почти между любыми парами точек этих двух зон, для которых могут выполняться законы сохранения энергии и волнового вектора.

поглощения непрерывного оптического спектра лежит при частоте ω_g , то ширина запрещенной зоны определяется из соотношения $E_g = \hbar\omega_g$ (см. рис. 11.6, а и рис. 11.7, а). При прямом процессе поглощения фотон поглощается кристаллом с образованием электрона и дырки. Непрямой процесс поглощения (см. рис. 11.6, б и рис. 11.7, б) имеет место, когда энергетические минимумы для электронов (в зоне проводимости) и для дырок (в валентной зоне) имеют место при различных значениях волнового вектора k и «расстояние» между ними равно k_c . В этом случае прямой переход, обусловленный поглощением фотона с энергией, равной минимуму ширины в запрещенной зоне, не будет удовлетворять закону сохранения волнового вектора, т. е. соотношение $k_{\text{phot}} = k_c$ не может выполняться, потому что волновые векторы фотонов в представляющей для нас интерес области энергий (порядка ~ 1 эВ) пренебрежимо малы по сравнению с k_c . Однако в рассматриваемом случае возможно образование фонона с волновым вектором K и частотой Ω . Тогда имеют место соотношения

$$k_{\text{phot}} = k_c + K \approx 0, \quad \hbar\omega = E_g + \hbar\Omega,$$

удовлетворяющие законам сохранения. Энергия фонона $\hbar\Omega$ при этом обычно будет много меньше, чем ширина щели E_g . В данном случае фонон даже с большим волновым вектором служит, так сказать, дешевым поставщиком импульса кристалла, поскольку характерные величины энергий фононов ($\sim 0,01$ — $0,03$ эВ) малы в сравнении с шириной энергетической щели. Процесс может идти и с поглощением фонона. Если температура достаточно велика для образования фононов путем термического возбуждения, то возможны также процессы поглощения фотонов с поглощением фононов.

Величину щели между зонами можно вывести и из температурной зависимости проводимости или концентрации носителей в области собственной проводимости. Концентрацию носителей можно получить из измерений эффекта Холла (гл. 8), дополняемых иногда измерениями проводимости. Однако лишь оптические измерения позволяют определить, каким переходам, прямым или непрямым, отвечает наблюдаемая энергетическая щель. Например, в Ge и Si края зон «связаны» непрямыми переходами; в InSb края зон связаны прямыми переходами (см. рис. 11.8). В α -Sn щель отвечает прямыми переходам, но при этом ширина щели точно равна нулю [5]. В кристаллах HgTe и HgSe, являющихся полуметаллами, наблюдаемая ширина щели оказывается отрицательной, что свидетельствует о перекрытии энергетических зон.

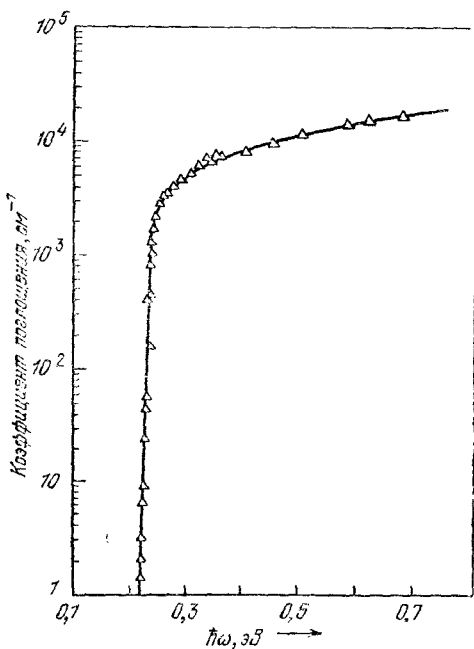


Рис. 11.8. Оптическое поглощение в чистом антимониде индия (InSb). Здесь переходы прямые, так как края зоны проводимости и валентной зоны отвечают центру зоны Бриллюэна при $k = 0$. (G. W. Gobeli, H. Y. Fan.)

ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Мы хотим определить зависимость концентрации собственных носителей от ширины энергетической щели; для этого вычислим количество электронов, переходящих в результате возбуждения при температуре T в зону проводимости, как функцию химического потенциала μ . В физике полупроводников μ часто называют *уровнем Ферми*¹⁾. Мы будем отсчитывать энергию от верхнего края (потолка) валентной зоны, как на рис. 11.9. При

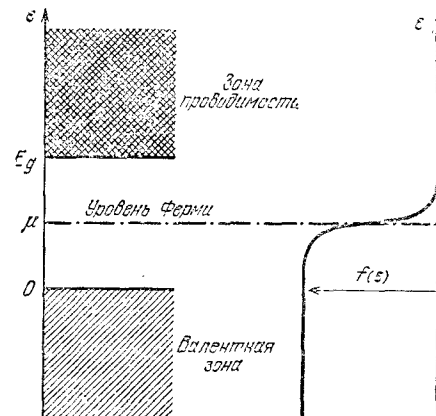


Рис. 11.9. Энергетическая схема, иллюстрирующая статистические расчеты. Функция распределения Ферми изображена в том же масштабе справа, для случая $k_B T \ll E_g$. Изображен случай собственного полупроводника, в котором уровень Ферми μ лежит внутри запрещенной зоны.

интересующих нас температурах можно предположить, что в зоне проводимости $\epsilon - \mu \gg k_B T$, и функция распределения Ферми — Дирака сведется к

$$f \approx \exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{k_B T}\right). \quad (11.1)$$

Значение величины f — это вероятность того, что электронное состояние зоны проводимости занято. Напомним, что μ есть энергия, при которой $f = 1/2$, но формула (11.1) справедлива приближенно в предположении $f \ll 1$. Будем считать, что для энергии электрона в зоне проводимости имеет место зависимость

$$\epsilon_k = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}, \quad (11.2)$$

¹⁾ Эта терминология не очень удачна. Строго говоря, уровень Ферми — это уровень, на котором еще есть электроны при абсолютном нуле (в модели свободных электронов); он определяется лишь концентрацией электронов и совпадает (при абсолютном нуле) с энергией Ферми, или с химическим потенциалом μ ($T = 0$), т. е. со свободной энергией на один электрон. При конечных температурах ($T \neq 0$) энергия Ферми (химический потенциал) становится функцией температуры и не равна энергии, соответствующей уровню Ферми. Нестрогость состоит в том, что и при $T \neq 0$ энергию Ферми называют уровнем Ферми, который, таким образом, становится зависящим от температуры и, будучи средней величиной, может не отвечать никакому из разрешенных уровней энергетического спектра (например, он может оказаться в запрещенной зоне). — Прим. ред.

где m_e — эффективная масса электрона. Тогда в соответствии с (7.24) число состояний с энергиями между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$ на единицу объема равно

$$\mathcal{D}_e(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\varepsilon - E_g)^{1/2} d\varepsilon. \quad (11.3)$$

Используя (11.1) и (11.3), для числа электронов в зоне проводимости (на единицу объема) получим:

$$\begin{aligned} n &= \int_{E_g}^{\infty} \mathcal{D}_e(\varepsilon) f_e(\varepsilon) d\varepsilon = \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \int_{E_g}^{\infty} (\varepsilon - E_g)^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon. \end{aligned} \quad (11.4)$$

Выполнив интегрирование, получим¹⁾:

$$n = 2 \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu - E_g}{k_B T}\right). \quad (11.5)$$

Задача не решена, пока не известно μ . Полезно также рассчитать равновесную концентрацию дырок p . Функция распределения для дырок f_h связана с функцией распределения для электронов f_e соотношением $f_h = 1 - f_e$, поскольку дырка определяется как отсутствие электрона. Имеем:

$$f_h = 1 - \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T}\right) + 1} \approx \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right), \quad (11.6)$$

в предположении $(\mu - \varepsilon) \gg k_B T$. Если дырки у потолка валентной зоны ведут себя как частицы с эффективной массой m_h , плотность дырочных состояний определяется как

$$\mathcal{D}_h(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} (-\varepsilon)^{1/2} d\varepsilon. \quad (11.7)$$

Напомним снова, что энергия отсчитывается от потолка валентной зоны вверх. Действуя далее тем же путем, что и при выводе

¹⁾ В обозначениях, которые автор использовал в своей книге [6] (гл. 11), этот результат можно записать в виде

$$n = \frac{2\lambda \exp(-E_g/k_B T)}{V_Q(e)}, \quad (11.5a)$$

где

$$V_Q(e) = (2\pi\hbar^2/m_e k_B T)^{3/2} \quad (11.5b)$$

— квантовый объем, приходящийся на электрон проводимости, а λ — абсолютная активность, равная $\exp(\mu/k_B T)$. Иной вывод соотношения (11.9) приведен в статье Киттеля [7].

(11.4), для концентрации дырок в валентной зоне получим:

$$p = \int_{-\infty}^0 \mathcal{D}_h(\varepsilon) f_h(\varepsilon) d\varepsilon = 2 \left(\frac{m_h k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\mu}{k_B T}\right). \quad (11.8)$$

Перемножая выражения для n и p , получим для состояния равновесия полезное соотношение:

$$np = 4 \left(\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^3 (m_e m_h)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right). \quad (11.9)$$

Этот полезный результат не содержит значения уровня Ферми μ . Полученное выражение есть закон действующих масс¹⁾.

Мы нигде при выводе не предполагали проводимость собственной — соотношение (11.9) справедливо также и в присутствии примесей. Единственное предположение, сделанное при выводе (11.9), заключается в том, что энергетическое расстояние уровня Ферми от краев обеих зон должно быть велико по сравнению с $k_B T$, и, следовательно, соотношения (11.1) — (11.6) отвечают разумным приближениям.

Экспериментальные данные, иллюстрирующие соотношение (11.9) для кремния, приведены на рис. 11.10²⁾. При 300°K произведение np для германия равно $3,6 \cdot 10^{27} \text{ см}^{-6}$, а для кремния $4,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-6}$; при расчете предполагается, что $m_e = m_h = m$.

Поскольку произведение электронной и дырочной концентраций является при заданной температуре постоянной величиной, не зависящей от концентрации примесей, то при введении небольшого количества примеси, увеличивающей, скажем, n , должна понизиться p . Этот результат важен для практики: с помощью введения подходящих примесей мы можем снизить

¹⁾ Из соображений кинетики ясно, что произведение np постоянно при заданной температуре. Предположим, что равновесное распределение электронов и дырок поддерживается облучением кристалла фотонами, испускаемыми абсолютно черным телом. Фотоны порождают пары электрон — дырка с быстротой $A(T)$, а быстрота рекомбинации (реакция $e + h = \text{фотон}$) пусть равна $B(T)np$. Тогда

$$\frac{dn}{dt} = A(T) - B(T)np = \frac{dp}{dt}.$$

При равновесии $dn/dt = 0$, $dp/dt = 0$, так что $np = A(T)/B(T)$.

²⁾ В подписи к рис. 11.10 приведено выражение для np , записанное так, чтобы соответствовать приведенным экспериментальным данным для кремния. Коэффициент перед $\exp(-E_g/k_B T)$ в этом случае заметно больше, чем рассчитанный по формуле (11.9). Если ширина щели E_g зависит от температуры (как это и есть в данном случае) и эта зависимость имеет, например, вид $E_g(T) = E_g(0)(1 - \alpha T)$, то в первом приближении перед $\exp(-E_g(0)/k_B T)$ появится множитель вида $\exp(\alpha E_g/k_B)$, не зависящий от температуры.

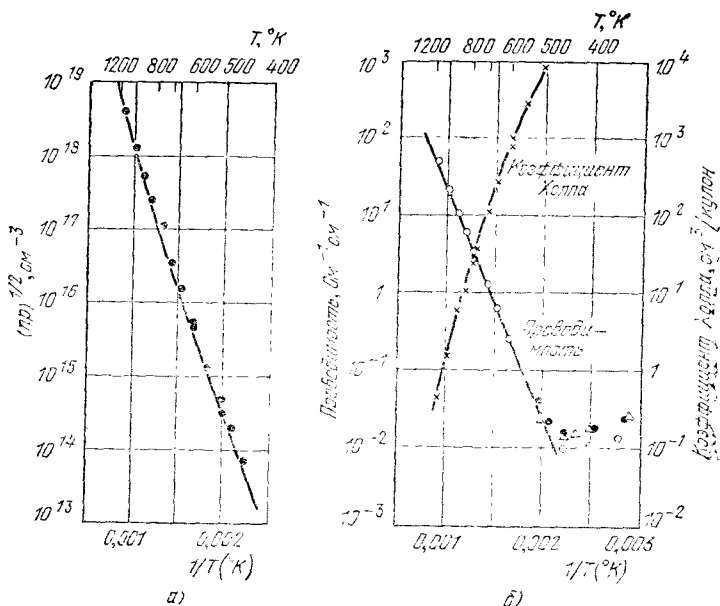


Рис. 11.10. а) Зависимость логарифма произведения концентраций носителей $(np)^{1/2}$ в кремнии в области собственной проводимости от обратной абсолютной температуры. Точками показаны результаты экспериментов. Жирная линия — эмпирическая зависимость, полученная по точкам для температур выше 700°K : $np = 1,5 \cdot 10^{23} T^3 \exp(-1,21/k_B T)$; здесь постоянная Больцмана k_B выражена в эВ/ $^\circ\text{K}$. Отсюда можно получить ширину энергетической щели: $E_g(T=0) = 1,21$ эВ. б) Проводимость и коэффициент Холла в области собственной проводимости для кремния. (Из работы Моррина и Мейта [2].)

полную концентрацию носителей $n + p$, иногда даже очень сильно. Такое снижение называется *компенсацией* одних примесей добавлением других.

КОНЦЕНТРАЦИЯ СОБСТВЕННЫХ НОСИТЕЛЕЙ

В полупроводнике с собственной проводимостью число электронов равно числу дырок, поскольку, покидая валентную зону под действием теплового возбуждения, каждый электрон создает единственную дырку. Таким образом, из формулы (11.9), введя индекс i (intrinsic — собственная), получим:

$$n_i = p_i = 2 \left(\frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} (m_e m_h)^{3/4} \exp \left(-\frac{E_g}{2k_B T} \right). \quad (11.10)$$

Число возбужденных собственных носителей экспоненциально зависит от $E_g/2k_B T$, где E_g — ширина энергетической щели. Полагая равными (11.5) и (11.8), получим:

$$\exp \left(\frac{2\mu}{k_B T} \right) = \left(\frac{m_h}{m_e} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{E_g}{k_B T} \right), \quad (11.11)$$

или, разрешая (11.11) относительно химического потенциала,

$$\mu = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_B T \ln \frac{m_h}{m_e}. \quad (11.12)$$

Если $m_h = m_e$, то $\mu = E_g/2$, т. е. уровень Ферми лежит в середине запрещенной зоны.

На первый взгляд это утверждение не согласуется с общим результатом теории о том, что в среднем вероятность заполнения уровня Ферми равна $1/2$; однако, если бы уровню Ферми соответствовало какое-либо состояние, то вероятность того, что оно было бы занято, действительно равнялась бы $1/2$.

Подвижность в области собственной проводимости. Подвижность¹⁾ определяется как дрейфовая скорость, отнесенная к единице напряженности электрического поля:

$$\mu = \frac{|v|}{E}.$$

Знак ее считается положительным как для электронов, так и для дырок, хотя направления их дрейфа противоположны.

В идеальном полупроводнике с собственной проводимостью подвижность определяется рассеянием на решетке, т. е. столкновениями электронов с фононами (электрон-фононным взаимодействием). В реальных полупроводниках с собственной проводимостью всегда имеется некоторое количество примесных атомов, которые и обуславливают в основном рассеяние электронов при низких температурах, когда фононы отсутствуют, однако при высоких температурах преобладает рассеяние на колебаниях решетки.

Электрическая проводимость при наличии одновременно электронов и дырок определяется суммой вкладов от каждого из типов носителей:

$$\sigma = (n\mu_e + p\mu_h), \quad (11.13a)$$

где n и p — концентрации соответственно электронов и дырок. Сравнивая это выражение с формулой $\sigma = ne^2\tau/m$ для «статической» проводимости, получаем:

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m_e}; \quad \mu_h = \frac{e\tau_h}{m_h}. \quad (11.13b)$$

Подвижности, по-видимому, зависят от температуры по обыкновенному степенному закону. В области собственной проводимости зависимость от температуры определяется в основном экспоненциальной зависимостью $\exp(-E_g/2k_B T)$ концентрации

¹⁾ Поскольку подвижность мы обозначаем буквой μ , т. е. той же, что и химический потенциал, то, во избежание недоразумений, эта буква, используемая в смысле подвижности, будет снабжаться индексами: μ_e (для электронов) или μ_h (для дырок), так что далее будут встречаться в качестве подвижностей лишь μ_e и μ_h .

Подвижность носителей при комнатной температуре

Кристалл	Подвижность, см ² /В·сек		Кристалл	Подвижность, см ² /В·сек	
	электроны	дырки		электроны	дырки
Алмаз	1800	1200	GaSb	4000	1400
Si	1300	500	PbS	550	600
Ge	4500	3500	PbSe	1020	930
InSb	77000	750	PbTe	1620	750
InAs	33000	460	AgCl	50	—
InP	4600	150	KBr (100 °K)	100	—

Большинство приведенных значений обусловлены, по-видимому, решеточным рассеянием. Более полные данные имеются в справочнике [4].

носителей. Это обстоятельство и позволяет использовать данные по проводимости для нахождения ширины запрещенной зоны.

Экспериментальные значения подвижности ¹⁾ при комнатной температуре приведены в табл. 11.2. Для сравнения укажем, что в меди при комнатной температуре подвижность электронов составляет лишь 35 см²/В·сек. Для большинства кристаллов, указанных в табл. 11.2, приведенные значения подвижности обусловлены, вероятно, решеточным рассеянием, т. е. рассеянием на фононах. В кристаллах с узкой запрещенной зоной электроны обладают обычно более высокими значениями подвижности. Как отмечалось в гл. 10, при узкой запрещенной зоне эффективные массы малы, что согласно (11.13б) приводит к высоким значениям подвижности. Наибольшее значение подвижности электронов в полупроводниках наблюдалось в кристаллах PbTe при 4°K; это значение равно 5·10⁶ см²/В·сек.

В системе СГС подвижность выражается в единицах см²/(СГСЭ-ед. потенциала)·сек; эта единица численно в 300 раз больше обычно применяемой единицы практической системы 1 см²/В·сек.

ПРИМЕСНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

Некоторые примеси и некоторые виды дефектов решетки могут весьма существенным образом влиять на электрические свойства полупроводников. Например, добавление в кремний бора в количестве одного атома на 10⁵ атомов кремния увеличивает проводимость при комнатной температуре в тысячу раз по сравнению с чистым кремнием. В сложных полупроводниках недо-

¹⁾ Сведения о подвижности электронов в кристаллах галогенидов щелочных металлов имеются в статье Аренкиля и Брауна [8].

статок (по сравнению со стехиометрическим составом) одного из компонентов может давать тот же эффект, что и примесь; такие полупроводники называют полупроводниками с нарушенным стехиометрическим составом (*deficit semiconductors*) (см. задачу 11.5). Небольшая добавка примеси к полупроводнику называется *легированием*.

Рассмотрим конкретный пример влияния примесей на свойства кремния и германия. Эти элементы кристаллизуются в структуре алмаза (рис. 1.29). Каждый атом образует четыре ковалентные связи, по одной с каждым из четырех ближайших соседей, в соответствии со своей химической валентностью, равной четырем. Если пятивалентный атом примеси, например фосфора, мышьяка или сурьмы, замещает в решетке нормальный атом, то после образования четырех ковалентных связей с ближайшими соседями останется один валентный электрон; такой способ внедрения примеси искажает решетки минимально возможным образом.

ПРИМЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ

На рис. 11.11 схематически изображена структура, в которой у атома примеси, потерявшего электрон, возник избыточный положительный заряд. Измерения постоянной решетки подтверждают, что пятивалентные атомы примеси действительно скорее замещают в решетке нормальные атомы, чем располагаются в междузлиях. Атомы примеси, способные отдавать при ионизации электроны, называют *донорами*. В целом же кристалл остается нейтральным, поскольку электрон остается в кристалле.

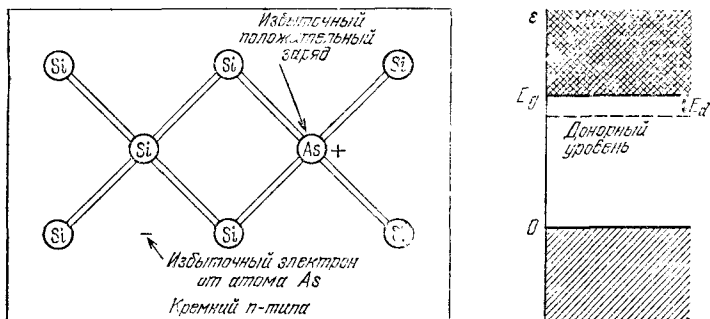


Рис. 11.11. Расположение зарядов в решетке кремния при наличии атома примеси мышьяка. Мышьяк (As) имеет пять валентных электронов, а кремний (Si)—только четыре. Таким образом, четыре электрона As образуют тетраэдрические ковалентные связи, подобные связям Si, а пятый электрон осуществляет проводимость. Атом мышьяка называется *донором* (донорным атомом), поскольку при ионизации он отдает электрон в зону проводимости.

Избыточный электрон движется в кулоновском поле примесного атома с потенциалом $e/\epsilon r$, где ϵ — статическая диэлектрическая проницаемость ковалентного кристалла. Множитель $1/\epsilon$ учитывает уменьшение кулоновских сил, действующих между зарядами, обусловленное электронной поляризацией среды. Такая трактовка пригодна для орбит, достаточно больших по сравнению с расстоянием между атомами, и для медленных движений электрона, таких, что орбитальная частота мала по сравнению с частотой ω_g , соответствующей ширине запрещенной зоны. Эти условия хорошо выполняются для внешних электронов атомов P, As или Sb при введении их в качестве доноров в кристаллы Ge или Si.

Оценим теперь энергию связи донорной примеси. Боровскую теорию водородного атома легко изменить для нашего случая, вводя диэлектрическую проницаемость среды и эффективную массу электрона в периодическом поле кристалла.

Энергия связи электрона в атоме водорода равна $-e^4 m/2\hbar^2$ в системе СГС или $-e^4 m/2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2$ в системе СИ. В случае полупроводника следует заменить e^2 на e^2/ϵ и m на m^* ; в результате мы получим выражение для энергии ионизации донора в полупроводнике:

$$\text{(СГС)} \quad E_d = \frac{e^4 m^*}{2\epsilon^2 \hbar^2}; \quad \text{(СИ)} \quad E_d = \frac{e^4 m^*}{2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2}. \quad (11.14)$$

Боровский радиус орбиты электрона в атоме водорода в основном состоянии имеет вид \hbar^2/me^2 в системе СГС или $4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2$ в системе СИ. Итак, для боровского радиуса донора получим:

$$\text{(СГС)} \quad a_d = \frac{\epsilon \hbar^2}{m^* e^2}; \quad \text{(СИ)} \quad a_d = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m^* e^2}. \quad (11.15)$$

Применение этого результата к германию и кремнию затруднено анизотропным характером эффективной массы электрона проводимости; этот вопрос будет рассмотрен ниже. Однако поправка к энергии донора, связанная с диэлектрической проницаемостью, наиболее важна, поскольку последняя входит в выражение для энергии (11.14) в квадрате, а эффективная масса — лишь в первой степени.

Общее представление об энергии примесных уровней можно получить, воспользовавшись усредненным значением для анизотропной эффективной массы: мы будем считать $m^* \approx 0,1m$ для электронов в германии и $m^* \approx 0,2m$ для электронов в кремнии. В качестве примера приведем типичные значения статической диэлектрической проницаемости: 5,5 у алмаза, 11,7 у кремния, 15,8 у германия. У некоторых полупроводниковых кристаллов статическая диэлектрическая проницаемость много больше: 205 у PbS, 400 у PbTe, 1770 у SnTe.

Энергия ионизации свободного атома водорода равна 13,6 эВ. Для германия энергия ионизации донора E_d в нашей модели

ТАБЛИЦА 11.3

**Энергии ионизации доноров E_d (в эВ)
в германии и кремнии**

Донорами служат примесные атомы
пятивалентных элементов.

	P	As	Sb
Si	0,045	0,049	0,039
Ge	0,0120	0,0127	0,0096

составляет 0,006 эВ, что соответствует умножению на коэффициент $m^*/m\epsilon^2 = 4 \cdot 10^{-4}$; соответствующий результат для кремния составляет 0,02 эВ. Расчет (см. [9—11], а также [12], гл. 14) с использованием всех компонент тензора анизотропной массы дает 0,00905 эВ для германия и 0,0298 эВ для кремния. Латтинджер и Коэн рассматривали также уточнения таких расчетов для кремния. Наблюдаемые значения энергий ионизации доноров приведены в табл. 11.3.

Радиус первой боровской орбиты увеличивается в $\epsilon m/m^*$ раз по сравнению со значением 0,53 Å для свободного атома водорода. Соответствующий радиус составляет $160 \cdot 0,53 \approx 80$ Å для германия и $60 \cdot 0,53 \approx 30$ Å для кремния. Эти радиусы столь велики, что орбиты примесных атомов перекрываются даже при относительно низких концентрациях примесей.

Подобно тому как введение в Ge или Si примеси атомов пятивалентного элемента приводит к появлению электронов,

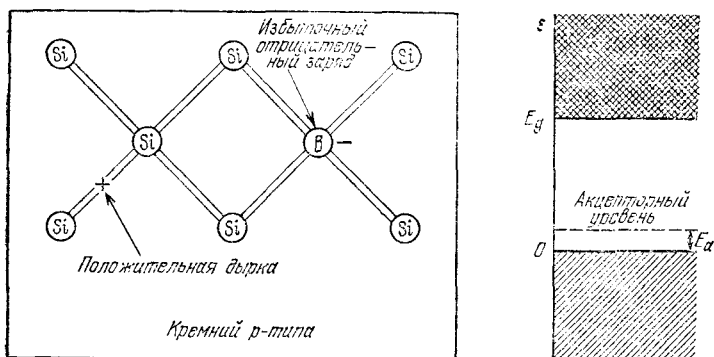


Рис. 11.12. Атом бора (В) имеет только три валентных электрона; он может «укомплектовать» свои тетраэдрические связи, лишь «заимствовав» один электрон из связи Si—Si, образуя дырку в валентной зоне кремния. Образовавшаяся положительная дырка принимает участие в проводимости. Атом бора называется *акцептором* именно потому, что при ионизации захватывает электрон из валентной зоны. При абсолютном нуле дырка становится связанной.

ТАБЛИЦА 11.4

Энергии ионизации акцепторов E_a (в эВ) в германии и кремнии

Акцепторами служат примесные атомы трехвалентных элементов

	B	Al	Ga	In
Si	0,045	0,057	0,065	0,16
Ge	0,0104	0,0102	0,0108	0,0112

введение примеси атомов трехвалентных элементов приводит к появлению дырок (см. рис. 11.12). Типичными трехвалентными примесями являются B, Al, Ga и In. Такие примеси называются *акцепторами*, поскольку они могут захватывать электроны из валентной зоны, создавая в ней подвижные дырки.

При ионизации акцептора и образовании дырки потребляется некоторое количество энергии. (В принципе задача об акцепторах аналогична задаче о донорах, хотя построение соответствующей наглядной модели потребует от читателя некоторого усилия. В обычной схеме энергетических зон электрон, приобретающая энергию, перемещается вниз.)

Экспериментальные значения энергий ионизации акцепторов в германии и кремнии приведены в табл. 11.4. Видно, что энергии ионизации акцепторов того же порядка величины, что и энергии ионизации доноров. Боровская модель с теми же изменениями, что для электронов, качественно применима и для дырок, но расчет эффективной массы для германия и кремния сильно усложняется из-за необходимости учета вырождения, существующего, как мы увидим, в верхней части валентной зоны¹⁾.

Взглянув на табл. 11.3 и 11.4, можно заметить, что энергии ионизации доноров и акцепторов сравнимы с $k_B T$ при комнатной температуре ($k_B T = 0,026$ эВ). Поэтому тепловая ионизация доноров и акцепторов существенно сказывается на проводимости германия и кремния при комнатной температуре. Если, например, атомов донора существует больше, чем атомов акцептора, тепловая ионизация будет поставлять в зону проводимости избыточные электроны и проводимость образца будет определяться в основном электронами (отрицательными зарядами). В таком случае говорят, что материал относится к *n*-типу. Если же преобладают акцепторы, то в валентной зоне образуются избыточные дырки (положительные заряды), которые в основном и обуславливают проводимость. В этом случае материал

¹⁾ См. в связи с этим работу Липари и Балдереша [13].

относят к *p*-типу. Во многих случаях тип полупроводника (*n*-тип или *p*-тип) можно грубо примерно определить по знаку э. д. с. Холла (см. гл. 8).

Другим простейшим лабораторным методом может служить определение знака термо-э. д. с. Если два конца образца находятся при различных температурах, то носители тока стремятся концентрироваться на более холодном конце¹⁾. Избыточная концентрация, превышающая концентрацию, соответствующую локальному тепловому равновесию, приводит к возникновению разности потенциалов, знак которой определяет знак заряда носителей тока.

Напомним, что в отсутствие примесей, когда число электронов равно числу дырок, полупроводник называется собственным. Концентрация электронов при собственной проводимости n_i при 300°K равна $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ для германия и $7 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ для кремния; удельное сопротивление материала с собственной проводимостью равно 43 Ом·см для германия и $2,6 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ для кремния. Минимальная достигнутая в настоящее время концентрация примесей составляет примерно 10^{10} атомов на 1 см^3 , так что проводимость германия может быть собственной при комнатной температуре, чего нельзя сказать о кремнии.

Примеси, не способные к ионизации, не влияют на концентрацию носителей и могут присутствовать и в больших количествах — электрические измерения не обнаруживают их.

ТЕПЛОВАЯ ИОНИЗАЦИЯ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ

Расчет концентрации электронов проводимости, освобожденных при ионизации доноров, аналогичен стандартному в статистической механике расчету тепловой ионизации атомов водорода. Если акцепторы отсутствуют, то в предельном случае низких температур ($k_B T \ll E_d$) для n получим результат:

$$n \approx (n_0 N_d)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_d}{2k_B T}\right), \quad (11.16)$$

где $n_0 \equiv 2(m_e k_B T / 2\pi \hbar^2)^{3/2}$, N_d — концентрация доноров. Чтобы получить выражение (11.6), мы применяем законы химического равновесия к отношению концентраций, а именно:

$$\frac{[e][N_d^+]}{[N_d]} = \text{функция температуры,}$$

а затем полагаем

$$[N_d^+] = [e] = n.$$

¹⁾ Это утверждение следует из рассмотрения, приведенного в книге Киталя [6], см. формулу (11.83).

Аналогичный результат справедлив и для акцепторов; его легко получить, вводя соответствующие изменения в ход рассуждений и предполагая, что доноры отсутствуют. Если концентрации доноров и акцепторов сравнимы по величине, то ситуация резко усложняется и соответствующие уравнения решаются численными методами.

Подвижность носителей тока при наличии примесей. При относительно малом количестве примесных атомов или при высоких температурах подвижность носителей тока определяется их рассеянием на фонах. При повышении концентрации примесей может оказаться существенным рассеяние на примесных атомах. Характер рассеяния на примесях будет зависеть от того, нейтральны или ионизованы примесные атомы. Для нейтральных примесных атомов задача эквивалентна случаю рассеяния электрона на атоме водорода. Заметим, что в кристалле площадь первой боровской орбиты возрастает в $(em/m^*)^2$ раз. Точное решение задачи о сечении рассеяния на нейтральной примеси в том диапазоне энергий, который представляет интерес для полупроводников, весьма сложно.

Рассеяние носителей на ионизованных донорах или акцепторах рассмотрели Конуэлл и Вайскопф, которые использовали формулу рассеяния Резерфорда.

Рассеяние на примесях снижает подвижность; это иллюстрирует рис. 11.13, на котором приведены экспериментальные данные для подвижности электронов в AgCl.

Анализ экспериментальных результатов. Довольно полное представление о физических свойствах и поведении полупроводников можно получить из измерений зависимости электропроводности и коэффициента Холла от температуры и от количества примесей в широком диапазоне этих параметров¹⁾.

Для простого металла коэффициент Холла имеет вид

$$R_H = - \frac{1}{nes},$$

где n — концентрация электронов. В полупроводниках связь между R_H и n может быть несколько иной в соответствии с характером зависимости скорости электрона от длины свободного пробега. На рис. 11.14, а приведены для ряда образцов кремния, легированного мышьяком в качестве донора, кривые температурной зависимости концентрации носителей тока (электронов), рассчитанные по результатам измерений э. д. с. Холла. При температурах выше комнатной практически все доноры ионизованы. Ниже 100°K концентрация носителей тока (электронов) уменьшается, так как часть доноров становятся неионизованными.

¹⁾ Первые обстоятельные исследования германия проведены в работах [14, 15], кремния — в работе [2].

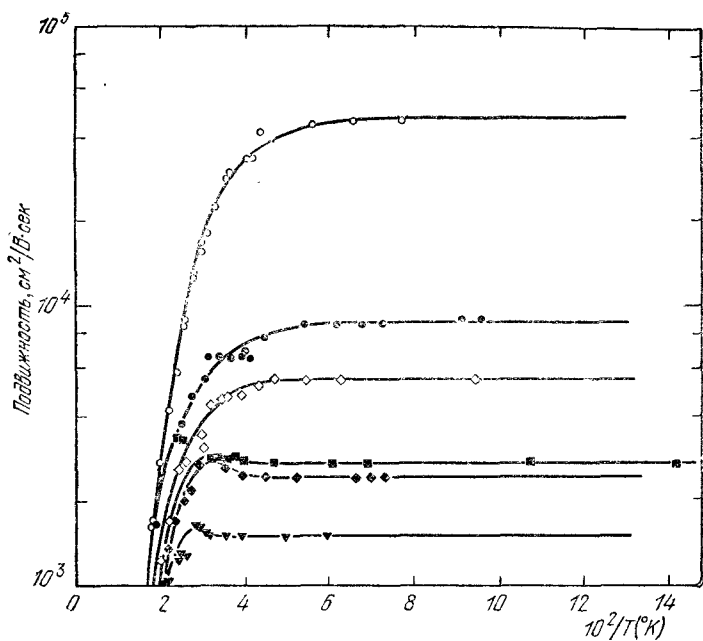


Рис. 11.13. Подвижность электронов в кристаллах AgCl с различным количеством примесей. Максимальное измеренное значение подвижности равно $45\,000\text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$. При низких температурах подвижность ограничивается степенью чистоты кристалла (количеством примеси), а при высоких — рассеянием на оптических фононах. (По Т. Мазуми, Р. Аренкилю и Ф. Брауну.)

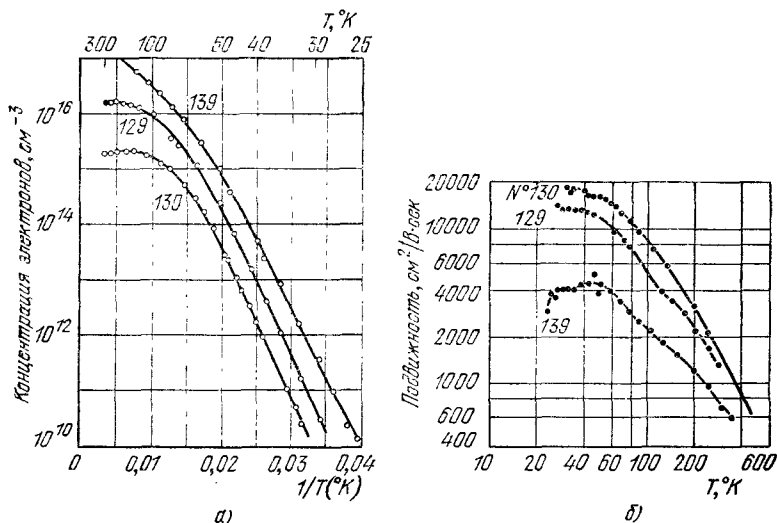


Рис. 11.14. Температурная зависимость концентрации электронов — носителей тока (а) и холловской подвижности (б) для трех образцов кремния с примесью мышьяка. (По Морину и Мейта.)

Если в протекающем электрическом токе преобладает какой-либо один тип носителей, то их подвижность μ можно вычислить (с точностью до множителя порядка единицы), просто перемножая проводимость и коэффициент Холла:

$$(СГС) \quad c |R_H| \sigma = c \left(\frac{1}{nec} \right) \left(\frac{ne^2\tau}{m^*} \right) = \frac{e\tau}{m^*} = \mu; \quad (11.17)$$

$$(СИ) \quad |R_H| \sigma = \left(\frac{1}{ne} \right) \left(\frac{ne^2\tau}{m^*} \right) = \frac{e\tau}{m^*} = \mu.$$

Произведение $c|R_H|\sigma$ или $|R_H|\sigma$ называется *холловской подвижностью*. На рис. 11.14, б приведены кривые температурной зависимости холловской подвижности для трех образцов кремния, легированного мышьяком в качестве донора.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ ГЕРМАНИЯ И КРЕМНИЯ

На рис. 11.15 приведена схема зоны проводимости и валентной зоны для германия, полученная из теоретических расчетов с учетом имеющихся экспериментальных результатов.

Верхний край валентной зоны кристалла германия (а также и кремния) находится при $k = 0$. Его положение может быть рассчитано по энергиям состояний $p_{1/2}$ и $p_{3/2}$ свободного атома. Это с очевидностью следует из расчета волновых функций в приближении сильной связи. Уровень $p_{1/2}$ четырехкратно вырожден, как и в свободном атоме; этим четырем состояниям отвечают магнитные квантовые числа $m_l = \pm 3/2$ и $m_l = \pm 1/2$. Уровень $p_{3/2}$ вырожден двукратно, и соответственно $m_l = \pm 1/2$. Уровень $p_{3/2}$ выше, чем $p_{1/2}$; эта разность энергий характеризует спин-орбитальное взаимодействие. Нижний край зоны проводимости лежит, однако, не при $k = 0$. Это подтверждается как экспериментами по циклотронному резонансу, так и данными по оптическому поглощению, соответствующему непрямым переходам (см. рис. 11.6, б).

Циклотронный резонанс в полупроводниках. В нескольких полупроводниках форму энергетической поверхности зоны проводимости и валентной зоны вблизи их краев¹⁾ можно определить экспериментально по измерениям циклотронного резонанса. Определение формы энергетической поверхности эквивалентно определению компонент тензора эффективных масс, поскольку

$$\left(\frac{1}{m_{\mu\nu}^*} \right) = \hbar^{-2} \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_\mu \partial k_\nu}.$$

¹⁾ Современные успехи в изучении коэффициентов отражения полупроводников в ультрафиолетовой области дали возможность приближенного определения общих особенностей формы энергетических поверхностей. Совершенство этих экспериментов связано с возможностью модулирования отражения электрическими полями и упругими напряжениями. См. обзор Кардоны [16].

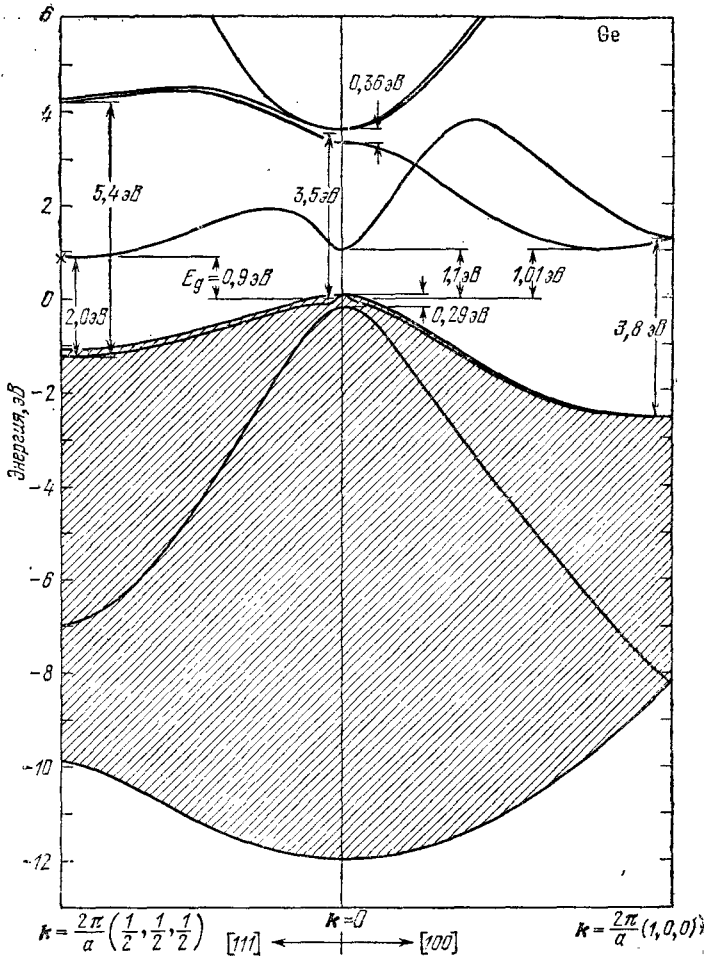


Рис. 11.15. Структура энергетических зон германия, построенная на основе расчетов К. Фонга. Основные особенности зонной структуры хорошо согласуются с экспериментальными данными. Заштрихованная область соответствует четырем валентным связям. Тонкая структура края валентной зоны обусловлена спин-орбитальным взаимодействием.

Циклотронный резонанс в полупроводнике происходит несколько иначе, чем в металле, поскольку при низкой концентрации носителей высокочастотное поле будет охватывать весь объем образца. Поэтому в полупроводнике вся орбита носителя будет находиться в однородном высокочастотном поле.

Носители тока приобретают ускорение, двигаясь по спиральным орбитам, оси которых совпадают с направлением

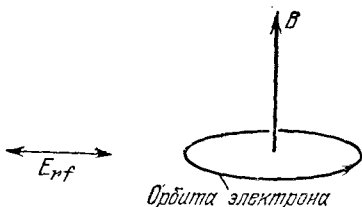


Рис. 11.16. Схема расположения полей в опытах по циклотронному резонансу в полупроводнике. Направления вращения для дырок и электронов противоположны.

постоянного магнитного поля. Для угловой частоты ω_c носителей (циклотронной частоты) имеем:

$$(\text{СГС}) \quad \omega_c = \frac{eB}{m^*c}; \quad (\text{СИ}) \quad \omega_c = \frac{eB}{m^*},$$

где m^* — соответствующая эффективная масса. Резонансное поглощение энергии высокочастотного электрического поля, которое наложено перпендикулярно к постоянному магнитному полю (см. рис. 11.16), имеет место при совпадении его частоты с циклотронной частотой. Электроны и дырки вращаются в магнитном поле в противоположных направлениях.

Интересно сопоставить порядки величин некоторых физических характеристик, относящихся к этому эксперименту. В оценках будем полагать $m^*/m \approx 0,1$. При $f_c = 24$ ГГц, или $\omega_c = 1,5 \cdot 10^{11}$ рад/сек, резонанс будет иметь место при поле $B \approx 860$ Гс. Ширина линий определяется средним временем между столкновениями τ , и для отчетливого резонанса необходимо выполнение условия $\omega_c \tau \geq 1$. Другими словами, средняя длина свободного пробега должна быть достаточно велика, чтобы между последовательными столкновениями носитель успел пройти хотя бы $1/2\pi$ долю своего возможного кругового пути. При $\omega_c = 1,5 \cdot 10^{11}$ рад/сек требуется $\tau = 10^{-11}$ сек или более. При комнатной температуре времена релаксации носителей в кристаллах очень малы, их значения лежат обычно в пределах 10^{-13} — 10^{-15} сек.

Для получения времен релаксации достаточно больших, чтобы стало возможным наблюдение циклотронного резонанса на обычных частотах СВЧ диапазона, необходимо иметь кристаллы высокой чистоты и работать при водородных и гелиевых температурах. Эти требования снижаются, если использовать поля значительно более высоких частот, но тогда нужны и более сильные магнитные поля. Импульсные магнитные поля с напряженностью 400 кГс и более стали теперь доступными для ряда физических лабораторий.

Проведем теперь расчет частоты циклотронного резонанса для электрона в случае, когда энергетическая поверхность имеет форму сфероида. Полученные для этого случая результаты применимы по отношению к электронам в нижней части зоны проводимости Si, Ge и многих других полупроводниковых кристаллов. Если отсчет волновых векторов производить от края энер-

гетической зоны, то энергию можно записать в следующей¹ форме:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \hbar^2 \left(\frac{k_x^2 + k_y^2}{2m_t} + \frac{k_z^2}{2m_l} \right), \quad (11.18)$$

где m_t , m_l — параметры, характеризующие соответственно поперечную и продольную эффективные массы. Поверхность, на которой $\varepsilon(\mathbf{k}) = \text{const}$, имеет форму сфероида. Используя известное определение $\mathbf{v} = \hbar^{-1} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k})$, получим (для обычного пространства) компоненты скорости электрона:

$$v_x = \hbar k_x / m_t, \quad v_y = \hbar k_y / m_t, \quad v_z = \hbar k_z / m_l.$$

Уравнение движения в \mathbf{k} -пространстве:

$$(\text{СГС}) \quad \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B}. \quad (11.19)$$

Выражение (11.19) и последующие выражения вплоть до (11.29), записанные в системе единиц СГС, можно без труда переписать в системе единиц СИ, положив всюду $c = 1$. Если магнитное поле \mathbf{B} лежит в экваториальной плоскости сфероида в направлении оси k_x , то в компонентах по оси x и y из уравнения (11.19) получим:

$$\hbar \frac{dk_x}{dt} = 0, \quad \hbar \frac{dk_y}{dt} = -\frac{eB}{c} v_z = -\hbar \frac{eB}{m_l c} k_z, \quad (11.20)$$

или

$$\frac{dk_y}{dt} = -\omega_l k_z, \quad \omega_l \equiv \frac{eB}{m_l c}. \quad (11.21)$$

Для оси z далее получим:

$$\frac{dk_z}{dt} = \frac{eB}{c} v_y = \hbar \frac{eB}{m_t c} k_y, \quad (11.22)$$

или

$$\frac{dk_z}{dt} = \omega_t k_y, \quad \omega_t \equiv \frac{eB}{m_t c}. \quad (11.23)$$

Продифференцируем (11.21) по времени:

$$\frac{d^2 k_y}{dt^2} = -\omega_l \frac{dk_z}{dt}; \quad (11.24)$$

подставим сюда выражение для dk_z/dt согласно (11.23); получим:

$$\frac{d^2 k_y}{dt^2} + \omega_l \omega_t k_y = 0. \quad (11.25)$$

Это не что иное, как уравнение движения гармонического осциллятора с собственной частотой

$$(СГС) \quad \omega_0 = (\omega_l \omega_t)^{1/2} = \frac{eB}{(m_l m_t)^{1/2} c}. \quad (11.26)$$

Итак, мы получили циклотронную частоту для случая, когда магнитное поле лежит в экваториальной плоскости сфероида, представляющего энергетическую поверхность.

Если поле \mathbf{B} параллельно оси симметрии сфероида, например оси k_z , то уравнения движения имеют вид:

$$\frac{dk_x}{dt} = -\omega_l k_y, \quad \frac{dk_y}{dt} = \omega_l k_x, \quad (11.27)$$

откуда следует:

$$\frac{d^2 k_x}{dt^2} + \omega_l^2 k_x = 0. \quad (11.28)$$

Это опять-таки уравнение, описывающее движение гармонического осциллятора с собственной частотой

$$(СГС) \quad \omega_0 = \omega_l = \frac{eB}{m_l c}. \quad (11.29)$$

В том случае, когда направление постоянного магнитного поля образует угол θ с продольной осью сфероида, представляющего энергетическую поверхность (11.18), для эффективной массы, определяемой циклотронным резонансом, имеем:

$$\left(\frac{1}{m_c}\right)^2 = \frac{\cos^2 \theta}{m_l^2} + \frac{\sin^2 \theta}{m_t m_l}. \quad (11.30)$$

Выражения (11.26) и (11.29) получаются из (11.30) в случаях, когда угол θ соответственно равен $\pi/2$ и 0.

Кривая циклотронного резонанса в германии, полученная в ранних экспериментах, показана на рис. 11.17. Видны пики,

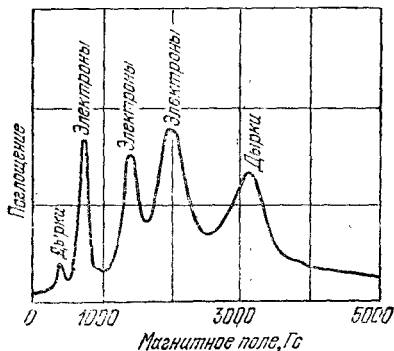
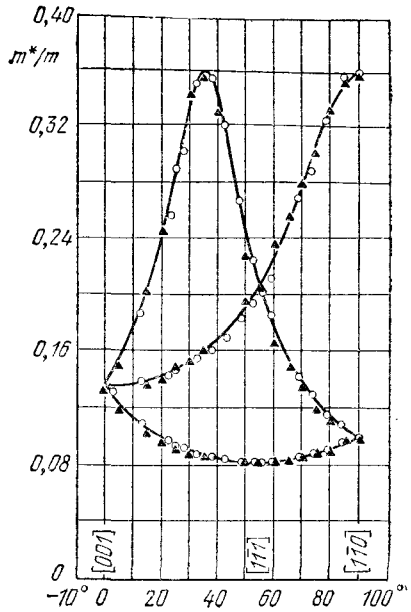


Рис. 11.17. Кривая циклотронного резонансного поглощения в германии. Частота около 24 Гц, температура 4°К. Статическое магнитное поле направлено в плоскости (110) под углом 60° к оси [100]. Дырки и электроны возникают за счет ионизации светом.

Рис. 11.18. Значения эффективной массы электронов в германии при 4°К, найденные из циклотронного резонанса. По оси абсцисс отложен угол, составляемый в плоскости (110) направлением магнитного поля с осью [001]. (Из работы Дрессельхауза, Кипа и Киттеля [18].)



обусловленные двумя разными массами для дырок и тремя для электронов; каждая электронная масса отвечает одной или несколькими сфероидальным энергетическим поверхностям, различно ориентированным относительно направления магнитного поля.

На рис. 11.18 изображены построенные на основе экспериментальных данных графики, показывающие зависимость эффективной массы электронов в германии при 4°К от угла между направлением статического магнитного поля, расположенного в плоскости (110), и осью [001], лежащей в той же плоскости. Из

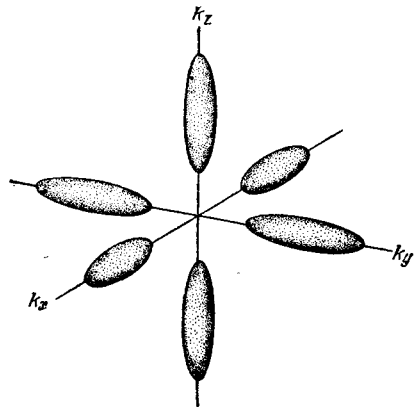


Рис. 11.19. Эллипсоиды постоянной энергии для электронов в кремнии ($m_1/m_0 = 5$).

этих экспериментальных данных (см. работу [17]) можно по формулам теории рассчитать значения параметров продольной и поперечной масс: $m_l = 1,59m$, $m_t = 0,082m$. Существует семейство кристаллографически эквивалентных энергетических сфероидов, ориентированных вдоль направлений типа $\langle 111 \rangle$ в зоне Бриллюэна. Как показывают другие эксперименты, центр каждого сфероида лежит в крайней точке зоны.

В кремнии энергетические поверхности у краев зоны проводимости также являются сфероидами, но оси их ориентированы в зоне Бриллюэна вдоль направлений типа $\langle 100 \rangle$ (рис. 11.19). Соответствующие параметры продольной и поперечной массы: $m_l = 0,98m$ и $m_t = 0,19m$.

Структура края валентной зоны в кремнии и германии довольно сложна (см. рис. 11.15). В кристаллах этих веществ дырки характеризуются двумя эффективными массами, в связи с чем говорят о тяжелых и легких дырках. Возникновение дырок с двумя различными массами связано с разной кривизной краев валентной зоны, обусловленных двукратно вырожденным уровнем p_i изолированного атома. Энергетические поверхности определяются (см. книгу Киттеля [12]) уравнениями

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = Ak^2 \pm [B^2k^4 + C^2(k_x^2k_y^2 + k_y^2k_z^2 + k_z^2k_x^2)]^{1/2}. \quad (11.31)$$

Два знака перед корнем дают две поверхности, одной из которых отвечают тяжелые, а другой — легкие дырки. Константы A , B , C в (11.31), определяемые из экспериментальных данных, имеют следующие значения (в единицах $\hbar^2/2m$):

$$\begin{aligned} \text{для Si: } & A = -4,0; \quad |B| = 1,1; \quad |C| = 4,1; \\ \text{для Ge: } & A = -13,3; \quad |B| = 8,6; \quad |C| = 12,5. \end{aligned}$$

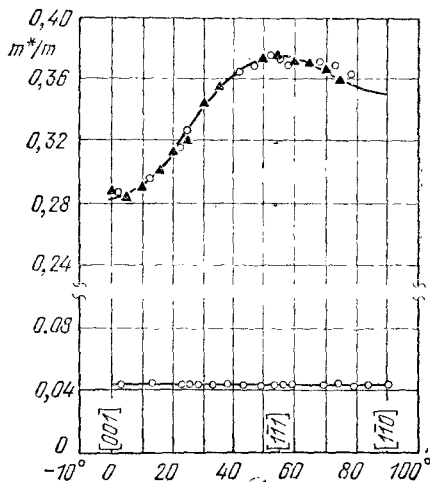


Рис. 11.20. Эффективная масса дырки в германии при 4°К, определенная методом циклотронного резонанса для различных направлений магнитного поля в плоскости (110). По оси абсцисс указаны значения угла (в градусах), составляемого направлением магнитного поля с осью [001].

Эффективные массы электронов и дырок

Кристалл	Ширина энергетической щели, эВ	Масса электрона, m_e/m	Масса тяжелой дырки, m_{hh}/m	Масса легкой дырки, m_{lh}/m
InSb	0,23	0,0155	0,4	0,016
InAs	0,36	0,024	0,41	0,026
GaSb	0,81	0,042	—	0,052
GaAs	1,52	0,07	0,68	0,07

Грубо приближенно дырки в германии имеют массы $0,04m$ и $0,3m$, а в кремнии $0,16m$ и $0,5m$. Наблюдается некоторая анизотропия, легко обнаруживаемая для тяжелых дырок (см. рис. 11.20).

В табл. 11.5 приведены данные об эффективных массах носителей тока для четырех полупроводниковых соединений типа $A_{III}B_V$ как для края зоны проводимости (электроны), так и для края валентной зоны (дырки), отвечающих центру зоны Бриллюэна, т. е. $k = 0$. Эффективные массы электронов и легких дырок возрастают почти пропорционально увеличению ширины энергетической щели, что согласуется с предсказаниями теории (см. книгу Киттеля [12]). Энергетические поверхности, соответствующие двум типам дырок, представляют собой деформированные сферы, и поэтому массы тяжелых (m_{hh}) и легких (m_{lh}) дырок определяются приближенно, как средние значения.

ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Рассмотрим, что произойдет, если мы создадим контакт из двух полупроводников, один из которых p -типа, а другой n -типа, как показано на рис. 11.21 (такой контакт называют $p-n$ -переходом). Слева от перехода, где материал p -типа,



Рис. 11.21. Схема $p-n$ -перехода в монокристалле, состоящем из двух областей с разными (p - и n -) типами проводимости. Акцепторная примесь вводится в левую часть кристалла при его выращивании; при этом образуется p -область, в которой основным типом подвижных зарядов являются дырки. Донорная примесь вводится при выращивании кристалла в правую его часть; при этом образуется n -область, в которой основными носителями тока являются электроны. Толщина границы между p - и n -областью может быть порядка 10^{-4} см.

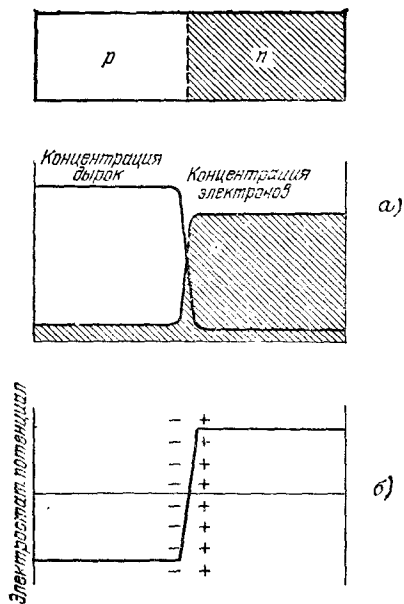


Рис. 11.22. а) Ход изменения концентрации электронов и дырок в области $p-n$ -перехода при равном нулю внешнем напряжении. Носители тока находятся в тепловом равновесии с донорными и акцепторными примесями. Произведение концентраций np электронов и дырок, в соответствии с законом действующих масс, является постоянной величиной в любом месте кристалла. б) Ход электростатического потенциала вблизи $p-n$ -перехода, обусловленный распределением нескомпенсированных зарядов акцепторных (—) и донорных (+) ионов в области этого перехода. Наличие потенциала препятствует диффузии дырок из p -области в n -область и, одновременно, диффузии электронов из n -области в p -область.

имеются свободные дырки, причем их концентрация равна концентрации отрицательно (—) ионизованных акцепторных примесных атомов, что обеспечивает электрическую нейтральность. Справа от перехода, где материал n -типа, имеются свободные электроны, причем их концентрация равна концентрации положительно (+) заряженных донорных примесных атомов. Таким образом, в p -области в качестве носителей тока преобладают дырки, которые в этом случае называются основными носителями, и соответственно в n -области основными носителями будут электроны (см. рис. 11.22, а). В тепловом равновесии с основными носителями будет находиться также некоторое количество неосновных носителей (противоположного знака); концентрация их мала и на рис. 11.22, а несколько преувеличена. Поскольку в p -области концентрация дырок велика, а в n -области мала, такая неоднородность концентраций в кристалле будет вызывать диффузию дырок в направлении к n -области; естественно, что одновременно будет иметь место диффузия электронов из n -области.

Процессы диффузии приведут к нарушению электрической нейтральности. Перемещение зарядов вследствие диффузии приведет к тому, что они будут оставлять за собой в p -области избыток отрицательно (—) заряженных ионов акцепторных атомов, а в n -области — избыток положительно (+) заряженных ионов донорных атомов (см. рис. 11.22, б). В результате образуется двойной слой разноименных зарядов, которые создадут электрическое поле, направленное от n -области к p -области. Это поле

будет препятствовать диффузии и поддерживать разделение областей с носителями двух основных типов. Вследствие наличия такого двойного слоя разноименных зарядов электростатический потенциал кристалла будет испытывать скачок в области перехода.

Электрохимический потенциал¹⁾ постоянен по всему объему кристалла (при равновесии), включая область перехода, несмотря на скачок электростатического потенциала. При тепловом равновесии суммарный поток дырок или электронов (электрический ток) равен нулю, поскольку ток пропорционален градиенту электрохимического потенциала, а не одного лишь электростатического потенциала. (Градиент концентрации точно компенсирует градиент электростатического потенциала.) Вольтметр регистрирует разность электрохимических потенциалов, поэтому, если подключить его поперек кристалла, то он ничего не обнаружит.

Если концы кристалла соединить, образовав электрическую цепь, и направить пучок света на переход, то по цепи потечет электрический ток. Поглощаемые полупроводником фотоны будут образовывать электроны и дырки. Когда пары электрон — дырка образуются в области перехода, электрическое поле двойного слоя будет перемещать дырки в p -область, а электроны — в n -область. В результате ток в цепи потечет в направлении из n -области в p -область. Энергия фотонов будет превращаться в области перехода в электрическую энергию. На этом принципе работают *солнечные электрические батареи*, которые используют свет Солнца, переводя его в электроэнергию (например, для питания приборов на искусственных спутниках Земли).

Даже при тепловом равновесии будет существовать слабый ток электронов J_{nr} из n -области в p -область. Жизнь этих электронов в p -области заканчивается после рекомбинации с дырками. Этот ток рекомбинации будет уравниваться током J_{ng} электронов, образующихся за счет тепловой генерации в p -области и диффундирующих в n -область. Таким образом,

$$J_{nr}(0) + J_{ng}(0) = 0. \quad (11.32)$$

При нарушении этого условия электроны накапливались бы на одной стороне границы.

¹⁾ Электрохимический потенциал носителей обоих типов при тепловом равновесии остается всюду постоянным (см. книгу Киттеля [6]). Для дырок

$$k_B T \ln p(r) + e\phi(r) = \text{const},$$

где p — концентрация дырок, ϕ — электростатический потенциал. Видно, что величина p тем меньше, чем выше ϕ . Аналогично для электронов

$$k_B T \ln n(r) - e\phi(r) = \text{const};$$

величина n мала там, где низок ϕ .

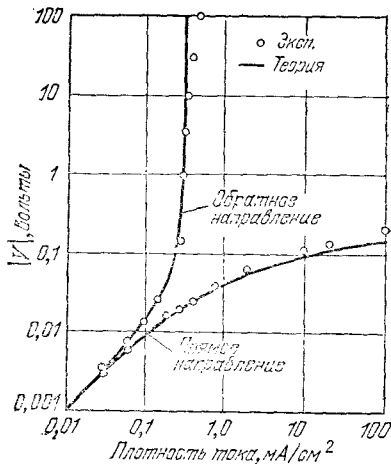


Рис. 11.23. Вольт-амперная характеристика $p-n$ -перехода в германии (по Шокли). Такой переход обладает выпрямляющими свойствами. Обратите внимание на то, что напряжение отложено по вертикальной оси, а ток — по горизонтальной.

Выпрямление. Известно, что $p-n$ -переход может действовать как выпрямитель. Через переход пойдет большой ток, если к переходу (перпендикулярно к его плоскости) приложить напряжение, но если приложить напряжение противоположного направления (т. е. поменять его знак), то протекающий ток будет очень слабым. Если прикладывать к переходу переменное напряжение, то ток будет идти преимущественно в одном направлении, т. е. переход будет работать как выпрямитель тока (см. рис. 11.23).

Чтобы получить отрицательное смещение, к p -области подводится минус источника внешней э. д. с., а к n -области — плюс, так что полная разность потенциалов между этими областями увеличивается. Теперь практически ни один электрон не может преодолеть потенциальный барьер и перейти с нижнего края на высокий. Ток рекомбинирующих электронов экспоненциально уменьшается в соответствии с наличием больцмановского множителя¹⁾; итак, имеем:

$$J_{nr}(\text{обратное } V) = J_{nr}(0) \exp(-e|V|/k_B T). \quad (11.33)$$

Поток электронов, появляющихся за счет тепловой генерации, не зависит от обратного напряжения, поскольку они в любом случае движутся в направлении спада потенциала (из p -области в n -область):

$$J_{ng}(\text{обратное } V) = J_{ng}(0). \quad (11.34)$$

Из условия (11.32) следует, что $J_{nr}(0) = -J_{ng}(0)$, и поэтому согласно (11.33) при отрицательном смещении ток генерации преобладает над током рекомбинации.

¹⁾ Больцмановский множитель определяет число электронов с энергией, достаточной для преодоления барьера.

При положительном смещении ток рекомбинации увеличивается пропорционально больцмановскому множителю, поскольку высота барьера уменьшается; в результате из n -области в p -область может переходить большее число электронов:

$$J_{nr}(\text{прямое } V) = J_{nr}(0) \exp(e|V|/k_B T). \quad (11.35)$$

Ток, связанный с тепловой генерацией, снова остается неизменным:

$$J_{ng}(\text{прямое } V) = J_{ng}(0). \quad (11.36)$$

Ток дырок через $p-n$ -переход ведет себя совершенно аналогично. Приложенное напряжение снижает барьер одновременно как для электронов, так и для дырок, так что условия возникновения большого электронного тока из n -области в p -область совпадают с условиями возникновения большого дырочного тока в противоположном направлении.

Электрические токи за счет электронов и дырок складываются. Полный прямой электрический ток (за счет электронов и дырок вместе) имеет вид

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right], \quad (11.37)$$

где I_s — сумма токов, обусловленных тепловой генерацией электронов и дырок. Как видно из рис. 11.23, формула (11.37) хорошо выполняется для $p-n$ -переходов в германии.

ПОЛЯРОНЫ

Взаимодействие электрона с ионами кристаллической решетки является электростатическим взаимодействием и вызывает локальную деформацию решетки. Эта деформация следует за электроном в его движении сквозь решетку. Комбинация из электрона и создаваемого им поля напряжений решетки называется *поляроном*¹⁾.

Наиболее важным следствием деформации решетки является увеличение эффективной массы электрона: тяжелые ионные остовы испытывают смещение при движении электрона, при этом электрон ведет себя так, будто его масса возросла (см. рис. 11.24). Этот эффект велик в ионных кристаллах, поскольку в них существует сильное кулоновское взаимодействие между ионами и электроном. В ковалентных кристаллах эффект будет небольшим, поскольку нейтральные атомы слабо взаимодействуют с электронами.

¹⁾ См. гл. 7 в книге Киттеля [12], сборник [19] (и в частности обзор Брауна «Эксперименты с поляроном» в этом сборнике), а также обзор Остена и Мотта [20].

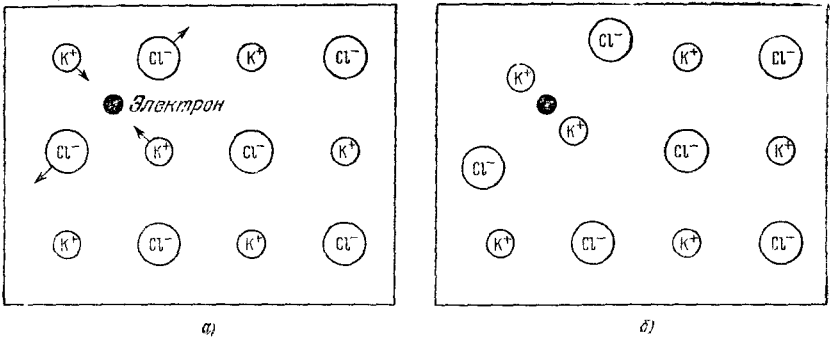


Рис. 11.24. Схема образования полярона. а) Черным кружком показан электрон проводимости в жесткой решетке ионного кристалла KCl. Стрелками показаны направления сил, действующих на электрон со стороны соседних ионов. б) Ситуация в случае, когда электрон находится в упругой (деформируемой) решетке. Электрон вместе с областью решетки, испытавшей деформацию, называется поляроном. Смещение ионов увеличивает эффективную силу инерции и, следовательно, эффективную массу электрона. Эта эффективная масса в кристалле KCl оказывается в 2,5 раза больше, чем в жесткой решетке (если эффективную массу в жесткой решетке оценивать, используя обычную теорию энергетических зон). В экстремальных ситуациях, часто при наличии дырок, может иметь место самозахват (локализация) частицы в решетке. В ковалентных кристаллах силы, действующие на атомы со стороны электрона, слабее, чем в ионных кристаллах, и поэтому деформации «поляронного типа» в ковалентных кристаллах малы.

Силу взаимодействия электрона с решеткой характеризуют безразмерной константой связи α , определяемой следующим образом:

$$\frac{1}{2} \alpha = \frac{\text{Энергия деформации}}{\hbar \omega_L}, \quad (11.38)$$

где ω_L — частота продольного оптического фонона в области, где волновой вектор близок к нулю. Можно рассматривать величину $1/2\alpha$ как число фононов, окружающих медленно движущийся в кристалле электрон. Величины α получаются из разнообразных экспериментов, а также могут быть вычислены теоретически. В табл. 11.6 приведены примеры значений α из упомянутого в сноске обзора Брауна. Обращают на себя внимание высокие значения α в ионных кристаллах и низкие в ковалентных кристаллах. Значения эффективной массы полярона m_{po}^* получены из экспериментов по циклотронному резонансу [21]. Приведены также значения «зонной» эффективной массы электрона m^* , вычисленные по формуле (11.39) из измерений m_{po1}^* . В последней строке табл. 11.6 даны значения отношения m_{po1}^*/m^* , которые иллюстрируют факт возрастания «зонной» эффективной массы электрона, вызванного деформацией решетки,

Константа связи полярона α , эффективная масса полярона m_{pol}^* и «зонная» масса электрона m^* в зоне проводимости

Кристалл	KCl	KBr	AgCl	AgBr	ZnO	PbS	InSb	GaAs
α	3,97	3,52	2,00	1,69	0,85	0,16	0,014	0,06
m_{pol}^*	1,25	0,93	0,51	0,33	—	—	0,014	—
m^*	0,50	0,43	0,35	0,24	—	—	0,014	—
m_{pol}^*/m^*	2,5	2,2	1,5	1,4	—	—	1,0	—

Значения m_{pol}^* и m^* даны в единицах массы свободного электрона.

Теория позволяет установить зависимость эффективной массы полярона m_{pol}^* от эффективной массы m^* электрона в недеформированной решетке и от константы связи α ; эта зависимость имеет следующий вид (см. работу Лангрета [22] и книгу Киттеля [12]):

$$m_{\text{pol}}^* \approx m^* \left(\frac{1 - 0,0008\alpha^2}{1 - \frac{1}{6}\alpha + 0,0034\alpha^2} \right); \quad (11.39)$$

в случае $\alpha \ll 1$ вместо (11.39) получим приближенно:

$$m_{\text{pol}}^* \approx m^* \left(1 + \frac{1}{6}\alpha \right).$$

Поскольку константа α всегда положительна, масса полярона всегда больше массы «голого» электрона, чего и следовало ожидать, если учесть инерцию ионов. При больших α подвижность электрона должна быть мала, если только температура достаточно высока для возбуждения оптических фононов. Подвижность электрона низка в ионных кристаллах AgCl и KBr (см. табл. 11.2).

Обычно говорят о больших и малых поляронах. Электроны больших поляронов движутся в энергетической зоне, но имеют несколько увеличенную массу; это как раз те поляроны, которые рассматривались выше. Электрон малого полярона ¹⁾ большую часть времени проводит в связанном состоянии, будучи захвачен каким-либо отдельным ионом. При высоких температурах этот электрон медленно туннелирует через кристалл так, как если бы он находился в участке энергетической зоны, соответствующем большой эффективной массе.

¹⁾ Теория малых поляронов рассмотрена в работе Холстейна [23]; см. также библиографию в обзоре Аппеля [24].

Экспериментальные значения концентраций электронов и дырок в полуметаллах

Полуметалл	$n_e, \text{см}^{-3}$	$n_h, \text{см}^{-3}$	Источник
As	$(2,12 \pm 0,01) \cdot 10^{20}$	$(2,12 \pm 0,01) \cdot 10^{20}$	[26]
Sb	$(5,54 \pm 0,05) \cdot 10^{19}$	$(5,49 \pm 0,03) \cdot 10^{19}$	[27]
Bi	$2,88 \cdot 10^{17}$	$3,00 \cdot 10^{17}$	[28]
Графит (С)	$2,72 \cdot 10^{18}$	$2,04 \cdot 10^{18}$	[29]

ПОЛУМЕТАЛЛЫ

В полуметаллах нижний край зоны проводимости расположен (по энергии) несколько ниже, чем верхний край валентной зоны. Это небольшое перекрытие зоны проводимости с валентной зоной приводит к тому, что в области перекрытия в валентной зоне мала концентрация дырок, а в зоне проводимости мала концентрация электронов (см. табл. 11.7).

Три полуметалла, а именно As, Sb и Bi, находятся в пятой группе периодической системы. Их атомы в кристаллической решетке объединены в пары¹⁾, так что на элементарную ячейку приходится два иона и десять валентных электронов. Небольшое перекрытие пятой и шестой энергетических зон образует равные количества дырок и электронов в малых почти эллипсоидальных карманах в зоне Бриллюэна.

Так же как полупроводники, полуметаллы можно легировать подходящими примесями, изменяя тем самым соотношение концентраций дырок и электронов. Абсолютные значения концентраций можно изменять также путем воздействия давлением, поскольку давление влияет на характер перекрытия краев зон. Поверхности Ферми полуметаллов детально описываются в работах, указанных в табл. 11.7.

ПОДВИЖНОСТЬ ПРОТОНОВ, ПИОНОВ И МЮОНОВ

Из экспериментов по измерению подвижностей мы знаем, что в большинстве хорошо изученных металлов и полупроводников электроны перемещаются в кристалле относительно свободно, как блоховские волны или волновые пакеты. Имеются сведения,

¹⁾ В работе Коэна и др. [25] показано, что энергетическая зонная структура кристаллов этих элементов имеет качественные черты, определяемые указанной особенностью их кристаллической структуры. Том журнала, где опубликована эта работа, отведен трудам конференции по полуметаллам.

что позитроны и позитроний (атомы позитрония) распространяются подобным же образом. Возникает вопрос, а как с более тяжелыми частицами — протонами, пионами или мюонами: распространяются ли они в кристалле подобно блоховским волнам?

Что касается протонов, то экспериментальные сведения об их подвижности довольно полны. В некоторых твердых телах протоны обладают подвижностью, но их движение нельзя трактовать как непрерывное распространение волнового пакета. Протоны вместо этого перемещаются случайным образом, процесс этот скачкообразный, перескоки происходят из одной точки решетки в другую. Процесс можно трактовать как тепловую активацию протона, который при повышении своей энергии обретает способность преодолеть потенциальный барьер, или же квантовомеханически, как туннелирование из одной точки в другую, возможно с участием тепловых флуктуаций [30]. Перемещение более тяжелых ионов может потребовать наличия подходящих вакантных узлов (см. гл. 19).

Подвижность протонов в кристалле льда ¹⁾ при -10°C составляет $0,1-0,5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$, что в 10^2-10^5 раз меньше подвижности электронов (см. табл. 11.2). Однако масса протона в 1840 раз превышает массу свободного электрона; отсюда можно прийти к заключению, что с учетом подвижности времени релаксации электронов и протонов сравнимы по величине: свободный протон в кристалле льда достаточно «долговечен».

Итак, следует ожидать, что после инжекции в кристалл протонов они будут двигаться в нем скачками, случайным образом, а не распространяться подобно волне. Протон сам себе создает ловушку, в которую и попадает, поляризуя решетку или деформируя ее. Когда протон локализован в ловушке, энергия системы ниже, чем если бы он перемещался по решетке в виде волны. Для протонов самозахват — более вероятный процесс, чем для электронов, поскольку де-бройлевская длина волны протона меньше, чем для электрона той же энергии. При одинаковых энергиях для отношения длин волн имеем:

$$\frac{\lambda_e}{\lambda_p} = \left(\frac{M_p}{m_e}\right)^{1/2} = (1840)^{1/2} \approx 43. \quad (11.40)$$

Из того, что длина волны протона мала, следует, что он легко может быть локализован и связан с индивидуальным ионом, причем с наибольшей вероятностью — с отрицательным ионом, и одновременно вызовет локальную деформацию решетки. Весьма вероятно, что пионы и мюоны будут связаны столь же легко.

¹⁾ Блестящий обзор этого вопроса дан Эйгеном и Мейером [31].

Имеются ситуации, в которых электроны или, что более обычно, дырки самозахватываются, оказавшись в асимметричном поле, образованном локальной деформацией решетки. С наибольшей вероятностью это происходит, когда в подходящем крае энергетической зоны имеет место вырождение, а сам кристалл относится к числу полярных кристаллов (таких, как, например, кристаллы галогенидов щелочных металлов или галогенидов серебра). В этих случаях имеет место сильная связь частицы с решеткой. Вырождение здесь означает, что при данной величине волнового вектора две или более энергетические зоны имеют одну и ту же энергию. Край валентной зоны оказывается вырожденным чаще, чем край зоны проводимости. Образующиеся дырки самозахватываются во всех галогенидах щелочных металлов и в галогенидах серебра (см. обсуждение этого вопроса в гл. 19 в связи с так называемыми F -центрами).

Ионные твердые тела при комнатной температуре в общем случае имеют очень низкую проводимость по отношению к движению ионов через кристалл; эта проводимость менее 10^{-6} (Ом·см) $^{-1}$. Имеется, однако, семейство соединений, которые (как сообщается в работах [32] и [33]) обладают проводимостью, равной 0,2 (Ом·см) $^{-1}$ при 20 °С. Это соединения состава $M\text{Ag}_4\text{I}_5$, где M может быть K , Rb или NH_4 . Ионы Ag^+ занимают лишь часть предназначенных им узлов решетки, и ионная проводимость осуществляется путем скачков ионов серебра из одного узла в соседний вакантный и т. д. Эта кристаллическая структура имеет своего рода канавы, параллельные друг другу, благодаря которым и получается столь высокая проводимость.

АМОРФНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Аморфные ковалентные полупроводниковые сплавы образуются в широком интервале составов, в частности из элементов IV, V и VI групп периодической системы. Они ведут себя как собственные полупроводники с низкой подвижностью носителей; для температурной зависимости их проводимости характерно наличие энергии активации, так же как при ионной проводимости [см. соотношение (19.12)].

Большой интерес представляет вопрос о судьбе модели энергетической зонной структуры в случае неупорядоченных твердых тел. Известно, что наиболее существенные результаты зонной теории являются следствием предположения о регулярном упорядоченном расположении атомов в кристаллах. Мы, однако, знаем также, что брэгговские отражения и энергетическая щель не исчезают, когда атомы твердого тела утрачивают упорядоченное расположение вследствие тепловых искажений. Мы уже упоминали об этом при обсуждении фактора Дебая — Валлера в конце гл. 2.

Следует считать, что в аморфных сплавах энергетическая щель как-то модифицируется, а края валентной зоны и зоны проводимости перекрываются. Это означает, что в некоторых областях образца электрон в валентной зоне может иметь большую энергию, чем избыточный электрон проводимости в несвязанном локализованном состоянии, находящийся в другой части образца. Но подвижность носителя заряда, который находится в состоянии, соответствующем по энергии запрещенной зоне, очень мала и может быть связана с тепловой активацией, без которой он не перейдет из одного локализованного состояния в другое. Эту модель аморфного твердого тела часто называют моделью Мотта или Коэна — Фриче — Овшинского (см. работы Мотта [34] и Коэна и др. [35]).

ЗАДАЧИ

11.1. Примесные уровни. У кристаллов InSb энергетическая щель $E_g = 0,23$ эВ, диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 17$, эффективная масса электрона $m_e = 0,015m$. Рассчитать: а) энергию ионизации доноров, б) радиус орбиты в основном состоянии, в) минимальную концентрацию доноров, при которой станут заметными эффекты, связанные с перекрытием орбит соседних примесных атомов. Такое перекрытие приводит к образованию примесной зоны — зоны, энергетические уровни которой приводят к появлению проводимости, по-видимому за счет перескока электронов от одного примесного атома к другому, ионизованному.

11.2. Ионизация доноров. В некотором полупроводнике концентрация доноров равна 10^{13} см⁻³; энергия ионизации донорного атома $E_d = 10^{-3}$ эВ, эффективная масса носителей (электронов) $m^* = 10^{-2}m$.

а) Оценить концентрацию электронов проводимости при 4° К.

б) Определить коэффициент Холла.

Указание: Концентрацию акцепторов принять равной нулю.

11.3. Эффект Холла при двух типах носителей. Пусть нам известны концентрации n , p , времена релаксации τ_e , τ_h , эффективные массы m_e , m_h . Показать, что коэффициент Холла

$$(СГС) \quad R_H = \frac{1}{ec} \frac{p - nb^2}{(p + nb)^2},$$

где $b = \mu_e/\mu_h$ — отношение подвижностей. При выводе этой формулы пренебрегать членами порядка B^2 . Если пользоваться системой единиц СИ, то надо опустить c .

Указание: При данном продольном электрическом поле найти поперечное электрическое поле, при котором поперечный ток обращается в нуль.

Алгебраические выкладки здесь довольно утомительны, но результат стоит того, чтобы преодолеть эту неприятность. Воспользуйтесь формулой (8.39), но для двух типов носителей. В ходе расчета пренебрегать $(\omega_c\tau)^2$ по сравнению с $\omega_c\tau$.

11.4. Примесная компенсация. а) Объяснить явление примесной компенсации, т.е. явление снижения концентрации носителей и величины проводимости полупроводника, изначально обладавшего проводимостью некоторого (n или p) типа, при добавлении примесей (доноров или акцепторов) соответственно противоположного типа. Предположить для простоты, что подвижности электронов и дырок одинаковы.

б) Может ли служить доказательством высокой чистоты полупроводника тот факт, что проводимость близка к собственной?

11.5. Закись меди. В области примесной проводимости Cu_2O обычно обладает проводимостью p -типа. Это связано с отклонением от стехиометрии, вызванным недостатком одного из химических компонентов соединения.

а) Какой компонент должен быть в недостатке, чтобы наблюдаемая проводимость была именно p -типа?

б) Тонкие пленки Cu_2O в проходящем свете красные. Почему?