

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Б. Гудден *

Содержание

1. Введение.
2. Постановка и границы вопроса.
3. Электронная и ионная проводимости.
4. Закон Ома и определение удельной электропроводности.
5. Является ли удельная электропроводность константой вещества?
6. Температурная зависимость удельной электропроводности и ее значение.
7. Некоторые данные по температурной зависимости электропроводности.
8. Фотоэлектрическая проводимость в полупроводниках.
9. Химическое строение и электронная проводимость.
10. Теория электронных полупроводников.
11. Заключение.

1. Введение

Примерно десять лет назад в центре внимания исследователей находились ионная проводимость в кристаллах и фотоэлектрическая проводимость в изоляторах **. Воззрения на природу так называемых полупроводников основывались, главным образом, на указаниях, сделанных Кенигсбергером в различных обзорных докладах ³⁰. Со времени появления в 1924 г. нашего обзора об электропроводности в кристаллических веществах появилось огромное число работ, посвященных вопросу прохождения электрического тока в неметаллических кристаллических веществах, так что в последующем изложении будет рассмотрена лишь определенная часть их.

Что касается ионной проводимости в твердых телах, то здесь следует указать на представления Тубанда, изложенные в *Handb. d. Experimentalphysik* (т. XIII, 1932; „Проводимость и числа переноса в твердых электролитах“). Фотоэлектрическая проводимость в кристаллах подробно рассмотрена в книге Б. Гуддена „Фотоэлектрические явления“ (*Lichtelektrische Erscheinungen*, 1928).

* B. G u d d e n, *Elektrische Leitfähigkeit elektronischer Halbleiter. Ergebn. d. Exakt. Naturwiss*, 13, 223 — 256, 1934.

** В 1924 г. Гудден напечатал обзор „Электропроводность в кристаллических веществах за исключением металлов“. См. *Ergebnisse d. Exakt. Naturwiss*, 3.

Однако изложения свойств и теории электронных полупроводников, сколько-нибудь соответствующего современным физическим представлениям, до сих пор нет как ни в одном из учебников, так и ни в одном из крупных руководств. Под электронными полупроводниками мы понимаем твердые вещества, электропроводность которых полностью или в значительной своей части обусловлена движением электронов и особенности которых, например повышенные электропроводности с повышением температуры, обусловлены внутренними (пространственными), но не только внешними (поверхностными) свойствами этих веществ. Таким образом мы исключаем отсюда все те случаи, в которых высокое сопротивление и соответствующая температурная зависимость связаны с существованием изолирующего пограничного слоя между металлически проводящими кристаллическими зернышками или чешуйками. Металлы, как, например, графит, кремний, титан, циркон и т. д., ни в коем случае не следует смешивать с электронными полупроводниками, так как причины внешне одинакового их поведения совершенно различны по существу¹⁵.

Вопрос о полупроводниках в течение последнего десятилетия охвачен с совершенно различных сторон и с совершенно различными целями. Очевидно, что только путем обобщения различных точек зрения можно добиться успеха в разъяснении вопроса. Исходные моменты и главнейшие направления заключаются в следующем.

Особым случаем электронной полупроводимости была фотоэлектрическая проводимость в изолирующих кристаллах (Гудден и Поль). Отсюда вытекают попытки Гуддена и его сотрудников выяснить механизм электронной проводимости в неметаллических кристаллах и поставить его в связь с энергетическими уровнями решеток. Эти работы находятся также в тесной связи с новыми исследованиями Поля, Гильша и их сотрудников, изучавших движение электронов в ионных кристаллах.

Совершенно независимо от этих вопросов, со стороны неорганической и физической химии были сделаны попытки установить определенное соотношение между электропроводностью и химическим строением вещества. Здесь, в первую очередь, должны быть отмечены, проведенные первоначально с техническими целями, работы Фридриха с сотрудниками, а затем чисто научные работы Ле-Блана и Заксе.

Два только что указанных направления работы связываются третьим — термодинамическим, разработка которого начата с большим успехом Вагнером с сотрудниками.

Наконец, следует отметить, что большой шаг вперед сделан и в отношении теоретического толкования электропроводности в кристаллической решетке. Идеи, развитые в этом направлении Зоммерфельдом (первоначально вне связи с новыми экспериментальными данными), в настоящее время развились настолько, что не только позволяют разобраться в экспериментальных данных, но и позво-

ляют ставить перед экспериментаторами определенные задачи для исследования. Последующее изложение покажет, как мало еще, несмотря на изобилие работ, до сих пор выяснено.

Мы видим свою задачу в том, чтобы вести изложение, ничего не приукрашивая и даже рискуя, что читатель в заключение выяснит, что рассматриваемая нами область не принадлежит к „достижениям точных естественных наук“.

Однако, в то время как исследователь может позволить себе некоторую долю оптимизма, докладчику, напротив, прилициваются сомнения и нерешительность, если он хочет своим докладом способствовать исследованию.

2. Постановка и границы вопроса

Вопрос об электропроводности в электронных полупроводниках является только небольшой частью вопроса о физических свойствах этих твердых тел и будет, вероятно, впоследствии еще раз рассматриваться в более общих рамках.

Кроме того, он находится в тесной связи с вопросами об электрических свойствах поверхностей раздела: выпрямительным действием, вентильным фотоэффектом, эффектом Беккереля, кристалл-фотоэффектом, контактным потенциалом, термоэлектрическим эффектом и т. д.

Все эти явления должны были бы быть рассмотрены в обзоре, посвященном электронным полупроводникам; однако количество работ настолько велико и результаты настолько неясны и противоречивы, что в настоящем обзоре мы воздержимся от их рассмотрения.

Пока не будет достигнута еще большая ясность в понимании природы внутренней электропроводности в полупроводниках, до тех пор нельзя надеяться разобраться в природе явлений, происходящих в пограничных слоях. Возможно, что в течение немногих лет удастся объединить и изложить в виде немногих закономерностей то, что сейчас ввиду наличия многочисленных противоречий и неясностей может быть изложено лишь весьма пространно, если при этом стараться избежать ложного впечатления достоверности.

3. Электронная или ионная проводимость

Различие электронной и ионной электропроводности, так же как и определение отношения этих двух видов электропроводности при одновременном существовании, гораздо труднее, чем это может показаться на первый взгляд; еще и теперь в литературе вопроса можно встретить в изрядном количестве ошибочные сведения. Трудности особенно велики при высоких температурах и малых токах. Эти вопросы основательно рассматриваются Тубандом в XII/I томе *Handbuch der Experimentalphysik*.

Существенно то обстоятельство, что отдельные признаки сами по себе не могут считаться решающими, и только рассмотрение вопроса с различных точек зрения может способствовать устранению ошибки. Проиллюстрируем это одним замечательным примером.

Несмотря на многочисленные попытки опытных исследователей, прошло 100 лет, прежде чем удалось прийти к окончательному соглашению во взгляде на природу электропроводности в таком обыкновенном веществе, как сернистое серебро. Еще в упомянутой выше работе Тубанда, вышедшей в 1932 г., определенно указывалось, что правильная α -форма Ag_2S (устойчивая выше 179°C) является чисто ионным проводником; свойства, стоящие в противоречии с этим заключением, Тубанд не считает достаточно доказательными.

Основания *pro* и *contra* подобного заключения следующие. За чистую ионную электропроводность говорит прежде всего тот факт, что на серебряном аноде, приведенном в соприкосновение с $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$, закон Фарадея оправдывается с точностью до 1%; на катоде ионы не выделяются (Тубанд и его сотрудники в 1921 г.; подтверждено рядом других исследователей). Против существования чисто ионной, а также хотя бы преобладающей ионной проводимости говорят следующие факты:

1. Удельная проводимость примерно в 50 раз больше, чем у других хорошо проводящих электролитов; температурный коэффициент проводимости имеет металлический характер: имеется эффект Холла, по величине и знаку соответствующий наличию преобладающей электронной проводимости (Клайбер ²⁹, Тубанд и Рейнгольд ^{55,56}).

2. Вычисленная, на основании исследования диффузии, подвижность Ag -ионов, по порядку величины гораздо меньше, чем вычисленная по электропроводности в предположении, что последняя имеет ионный характер. Для других же твердых электролитов соотношение $D = ukT$, напротив, хорошо выполняется (D — константа диффузии, u — подвижность ионов, k — постоянная Больцмана) (Тубанд и Рейнгольд ^{55,56}).

3. Электродвижущая сила цепи, в которой $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ является электролитом, также значительно меньше, чем следует на основании вычисления в предположении чистой ионной проводимости $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$. Вместо 0,2 V, как это следует из величины химического сродства при образовании Ag_2S из элементов (4550 кал по эквиваленту), величина электродвижущей силы достигает всего 0,002 — 0,005 V и соответствует при этом, в лучшем случае, нескольким процентам электролитической проводимости (Вагнер ^{67 а}).

Бесспорное выполнение закона Фарадея кажется такому опытному и удачливому исследователю этой области, как Тубанд, настолько убедительным, что для устранения имеющихся противоречий он пытается ввести ряд дополнительных и весьма искусственных представлений. На самом деле все кажется значительно проще. Заслуга в деле разбора этой путаницы принадлежит Вагнеру ^{67 а}. Он сделал предположение, что выполнение закона Фарадея обус-

ловлено наличием какого-то побочного процесса, а не непосредственным действием тока. Сначала Тубанд и Рейнгольд⁵⁸ пытались опровергнуть это предположение новыми экспериментальными данными, но в конце концов убедились сами, что при соответствующей постановке исследования⁵⁷ кажущаяся ионная электропроводность α - Ag_2S почти совершенно исчезает. В настоящее время можно считать вполне доказанным, что электропроводность α - Ag_2S на 99% электронного типа и лишь 1% тока переносится ионами Ag ; наблюдения над диффузией и электродвижущей силой вполне согласуются с наличием столь небольшой ионной проводимости.

Таким образом достигнуто, кажется, окончательное решение этого спорного вопроса; однако каждому, желающему поближе познакомиться с природой электропроводности в твердых телах и борющемуся за физическое миропонимание, рекомендуется перечитать противоречивые и весьма поучительные работы об Ag_2S , начиная со времен Фарадея и до наших дней. Различные вопросы и сейчас еще могут там найти свое решение. Между прочим, было бы желательно пересмотреть с новой точки зрения прежние данные⁵⁴ об Ag_3SbS_3 , Ag_3AsS_3 , AgSbS_2 и CuS_2 .

Такие трудные случаи, как пример с сернистым серебром, являются исключениями; в общем же, попрежнему следует считать выполнимость закона Фарадея за доказательство существования чистой ионной электропроводности. Отклонения же от закона Фарадея позволяют определить степень участия электронов в общей электропроводности вещества. Менее доказательны незначительные вещественные изменения на электродах даже тогда, когда они наблюдаются только при прохождении тока, а также незначительные отклонения от закона Ома при малых напряжениях, обусловленные наличием потенциалов разложения и поляризацией. Признаками электронной электропроводности являются прежде всего: совершенно линейная зависимость тока от напряжения, сохраняющаяся до самых малых значений напряжения, и особенно эффект Холла. В то время как наличие эффекта Холла указывает на участие электронов в электропроводности, оно ничего не говорит о величине электронной части проводимости, и отсутствие эффекта Холла ни в коем случае не исключает существования электронной проводимости (например Cu_2O при 400°C ⁵⁰).

В последнее время делаются попытки связать с характером проводимости величину внутреннего потенциала кристаллической решетки, вычисляемую из наблюдений над дифракцией электронов. Эти попытки, естественно, нуждаются еще в углублении, прежде чем можно будет сделать заключение об их применимости. Металлам следует приписать положительный потенциал порядка 10—16 В, ионным кристаллам — отрицательный от 0—5 В. Между ними должны лежать полупроводники; значения внутреннего потенциала, полученные различными наблюдателями, не находятся еще в удовлетворительном согласии. Рупп⁴⁸ для медлен-

ных электронов дает следующие значения потенциала: FeS_2 6,5; Fe_2O_3 3,5; PbS 2,6; CuI 2,8; темносиний CaF_2 4,6; бесцветный CaF_2 3,2; бесцветный NaCl 3,5; желтый NaCl (в обесцвечивающем свете) — 2,8 V.

Диксит⁷ с быстрыми электронами (от 20 до 44 kV) дает другие значения для внутреннего потенциала, а именно: для Fe_2S 5,1; Fe_2O_3 12,6; PbS 12,5. Весьма возможно, что различие данных для PbS и Fe_2O_3 объясняется тем обстоятельством, что в первом случае был действителен лишь поверхностный слой, играющий как раз у PbS особую роль, в то время как Диксит исследовал собственно кристаллическую решетку.

Следует обратить внимание на малую величину внутреннего потенциала у калия (по Руппу + 7,3 V) и высокий отрицательный потенциал, полученный обоими исследователями для ZnS (— 5,8 и — 4,8 V), который едва ли можно рассматривать как ионный кристалл, а скорее как хороший изолятор. Из рассмотрения приведенных выше данных можно сделать заключение, к которому приходит также и Рупп, что едва ли можно судить о характере проводимости на основании величины внутреннего потенциала.

Связь между ионной проводимостью и химическим строением действительно существует, но она не настолько однозначна, чтобы в каждом отдельном случае можно было бы предсказать характер проводимости. Гораздо лучше можно решить обратную задачу: по роду проводимости заключить о строении соединения^{22, 24}.

На тот факт, что в чистых ионных проводниках могут протекать добавочные электронные токи, указывали Гуден и Поль, Поль и Гильш и их сотрудники^{23, 41, 51}. Далее Тубанд с сотрудниками установили несколько случаев смешанной электропроводности, в которых обе части имеют приблизительно одинаковую величину. Отношение ионной и электронной частей проводимости едва ли можно считать за константу вещества, так как оно зависит не только от температуры, но и от других обстоятельств, определяющих электронную проводимость. Однако найденная случайно зависимость этого отношения от плотности тока или силы поля не является достоверной.

В общем все согласны с Гевеши²² в том, что, как правило, существует смешанная проводимость, и только взаимное соотношение обоих видов проводимости подвержено большим колебаниям. Знание характера проводимости или при смешанной электропроводности, отношения ионной и электронной частей ее является необходимым условием каждого исследования электронного полупроводника, и поэтому этот вопрос здесь рассмотрен подробнее.

4. Закон Ома и определение удельной электропроводности

Указание удельной электропроводности вещества имеет смысл только в случае полной пропорциональности тока через него от

приложенного к нему напряжения. Однако все еще встречается утверждение, что отклонение от закона Ома в полупроводниках является для них закономерным и существенным, но тем не менее определяется удельное сопротивление.

В действительности можно часто наблюдать, что при малых напряжениях ток растет не прямо пропорционально напряжению, но гораздо быстрее, и, сверх того, сила тока зависит иногда от его направления. В настоящее время можно признать достоверным, что подобная нелинейная зависимость тока от напряжения обусловлена побочными причинами и не зависит от природы полупроводника^{8 а}; эта нелинейность обусловлена или наличием вентильных слоев (Sperrschicht), сопротивление которых сильно зависит от напряжения и которые могут существовать и на внутренних гранях отдельных зерен вещества, или же обусловлена недостаточным постоянством температуры исследуемого образца в течение опыта, что играет чрезвычайно важную роль ввиду по большей части сильной температурной зависимости электропроводности полупроводников. Для суждения о характере действительной зависимости электропроводности от силы поля еще не хватает экспериментальных данных. Можно было бы, конечно, рассчитать эту зависимость для очень высоких электрических полей, принимая во внимание, с одной стороны, уменьшение числа носителей электрического заряда (насыщение), а с другой, увеличение их вследствие ударной ионизации; однако экспериментальное доказательство подобных явлений на настоящих полупроводниках очень трудно вследствие наличия эффекта Джоуля. Остается только осмысленно перенести на полупроводники результаты исследований электронной проводимости изолирующих кристаллов. Вполне мыслимо, что при далеко идущем соответствии между электронной проводимостью, вызванной тепловой диссоциацией или фотоэффектом, такие побочные явления, как вторичные фотоэлектрические токи^{15 е, 24} с их сильным уклонением от закона Ома, могут встречаться также и в полупроводниках. До сего времени они, однако, не наблюдались.

Поскольку вентильные слои лежат только у самых электродов, то в известных условиях удастся их устранить посредством соответствующей обработки исследуемого образца полупроводника. В качестве электродов оказываются весьма пригодными нанесенные испарением в высоком вакууме металлические слои, причем для испарения следует брать металл, входящий в состав исследуемого полупроводника¹³. Поверхности образца, на который наносятся электроды, должны быть механически изолированы. Нанесение электродов посредством катодного распыления легко ведет к образованию вентильных слоев*. В отдельных случаях вентильные слои достигают толщины 10^{-3} — 10^{-4} см, например, у карборунда. Сошлифовывание этого слоя устраняет выпрямление^{6,35}. Линейность вольт-

* О влиянии поверхностной обработки см., между прочим, основные работы Шоттки и его сотрудников, посвященные вентильным слоям.

амперной характеристики и независимость от направления тока не доказывают еще, к сожалению, отсутствия вентиляных слоев. Особенно это обстоятельство следует иметь в виду при измерениях с мелкокристаллическими агрегатами (кристаллиты) и образцами, спрессованными из порошка; очень многие измерения по этой причине сильно теряют в своей доказательности. При всех обстоятельствах рекомендуется пользоваться методом зондов и измерять статически падение напряжения между электродами или, по крайней мере, проверять этим методом другие измерения. Этот метод также не дает полной достоверности. Напротив, вследствие того что пограничные слои между отдельными кристалликами, составляющими кристаллит, часто имеют проводимость иную, чем проводимость самой решетки, при вычислении удельной электропроводности получаются совершенно неверные значения ее. Следует также иметь в виду, что электропроводность таких пограничных слоев в направлении, параллельном и перпендикулярном плоскости слоя, совпадает только по порядку величины.

Как было подчеркнуто в начале этого обзора, мы не будем подробно касаться запутанных вопросов о вентиляных слоях (Sperrschichten) и пограничных слоях (Grenzschichten) и лишь ограничимся указанием на то, что при практических измерениях они могут иметь очень большое значение. Особенная трудность при исследовании электронных полупроводников заключается в получении пригодных для измерений образцов. Целые кристаллы (монокристаллы) достаточной для исследования величины гораздо труднее получить, чем в случае ионных кристаллов; связь отдельных кристалликов при прессовании также значительно хуже, чем в случае ионных полупроводников. Если можно еще кое-как принять во внимание и подсчитать пространственное заполнение в спрессованном или спеченном образце, то в отношении переходных сопротивлений и их температурной зависимости мы совсем еще бродим в потемках.

Гудден и его сотрудники предложили способ определения, хотя и не вполне точного, электропроводности порошков. Способ заключается в измерении затухания в электрическом колебательном контуре, когда в диэлектрик включенного в него конденсатора прибавляется незначительная примесь полупроводящего порошка. Результаты подобных измерений, произведенных Фелклом⁶⁰ и Гиллери¹⁶, показывают, что в случае отдельных веществ значения удельной электропроводности, полученные по методу затуханий и определенные на спрессованных из порошка образцах, совпадают (например для Cu_2O), в то время как в других случаях получается весьма значительное (даже по порядку величины) расхождение (например для CuO и ZnO). Мы полагаем, что на основании всех измерений с порошками делать заключение о свойствах отдельного (моно) кристалла можно лишь весьма условно. Микроскопические зерна могут иметь сильно испорченную кристаллическую решетку, а электронная электропроводность весьма чувствительна к наруше-

ниям правильности решетки ^{15e}. Значительно увереннее измерениями, проделанными с порошками, пользуются Ле-Блан и Заксе, обобщая опыты с Cu_2O ^{33b}. Дальнейшие исследования являются необходимыми. Следует еще указать здесь на большое влияние (при определениях электропроводности) кристаллического направления и прежде всего при слоистой решетке, которое при исследовании порошков и спрессованных образцов полностью исчезает. Как известно, для металлов можно определить из температурной зависимости сопротивления ту часть, которая называется остаточным сопротивлением (*Restwiderstand*) и обусловлена нарушением правильности кристаллической решетки; для полупроводников мы не знаем соответствующего способа, так как температурная зависимость сопротивления в этом случае обуславливается различными причинами.

Насколько трудно толковать результаты определений электропроводности полупроводников, проделанных даже на больших кристаллитах, показывают измерения Шенвальда ⁴⁹; несмотря на предшествовавшее измерениям часовое нагревание поликристаллической пластинки Cu_2O при 1000°C , неравномерность силы поля в образце была такова, что колебания ее от точки к точке достигали 50% . Отсюда мы делаем заключение, что хотя результат определения удельной электропроводности определенного образца и имеет смысл, но источники ошибок весьма велики и трудно распознаваемы.

5. Является ли удельная электропроводность константой вещества?

До последних лет вообще думали, что каждому кристаллическому соединению следует приписать вполне определенное значение удельной электропроводности для того, чтобы однозначно характеризовать его, примерно как это делается для металла. Большое расхождение в результатах измерений электропроводности для большей части минеральных веществ приписывалось наличию примесей. При этом были известны важные опыты Бедекера ^{3,52}, показавшего, что удельная электропроводность CuI однозначно зависит от упругости паров иода в атмосфере, окружающей образец; Тубанд с сотрудниками ⁵⁹ дополнительно к этому показали в 1927 г., что во всех трех галоидных соединениях меди (CuCl , CuBr и CuI), обладающих в чистом виде ионной проводимостью, при наличии избытка соответствующего галоида появляется электронная проводимость.

В 1930 г. указанное выше представление претерпело изменение, и с тех пор, несмотря на целый ряд высказанных предположений, единства взглядов достигнуть не удалось. Гудден, пожалуй, первый высказал мысль, что вся электропроводность электронного полупроводника не является свойством вещества, а целиком обусловлена наличием незначительных примесей ^{15b}. На основании произведенных в то время опытов с CuI , Cu_2O , NiO и UO_2 он считал, что для возникновения электронной проводимости в полупровод-

нике решающим является избыточное содержание электроотрицательной составной части соединения. Все подобные полупроводники при строго стехиометрическом составе кристаллической решетки должны по моему мнению быть изоляторами. Он оставляет открытым вопрос, имеются ли наряду с указанным выше видом электронных полупроводников полупроводники, у которых электроны проводимости образованы за счет тепловой диссоциации неповрежденной решетки соединения. До сего времени этот вопрос не разрешен в окончательном виде.

Вагнер^{67b} развил указанную выше гипотезу более глубоко, используя для этой цели разработанное им совместно с Шоттки⁶³ учение о „нарушенном порядке решетки“ (Fehlordnungstheorie). По Вагнеру электронная проводимость в полярных соединениях обусловлена отклонением от стехиометрического состава или идеальной правильности решетки. Он соглашается с Гудденом в том, что без подобного отклонения электронная проводимость отсутствует, но идет, однако, дальше последнего, указывая, что играет роль не только избыток электроотрицательной компоненты соединения, но и недостаток (дефицит) ее и, возможно, также обусловленная тепловым движением неправильность кристаллической решетки, когда и без отклонения от стехиометрического состава отдельные места решетки искажены. В качестве примера второго случая Вагнер указывает на Ag_2S , ZnO и CdO , так как удельная электропроводность этих веществ убывает с возрастанием парциального давления электроотрицательных составных частей; как пример для третьего случая он указывает на CuO , у которой в противоположность Леблану и Заксе^{33b} ему не удалось установить никакого влияния давления кислорода на удельную электропроводность⁶⁶. В отдельных случаях для наблюдаемой зависимости электропроводности от парциального давления Вагнеру на основании разработанного им представления удалось дать удовлетворительное количественное толкование^{64, 65, 66}.

Мнение Гудден-Вагнера нашло много сторонников и легло в основание новых теоретических работ, поскольку в них предполагается, что источниками электронов проводимости являются испорченные места (Störstellen) кристаллической решетки. Однако эта точка зрения не единственная и не неоспоримая. Так, прежде всего Леблан и Заксе^{33b} высказали недавно убеждение в существовании определенной собственной электропроводности упомянутых выше соединений; Жузе и Курчатов предполагают, что им удалось обнаружить собственную электропроводность чистой Cu_2O ²⁷.

Вагнер и его сотрудники в своих исследованиях влияния газов на электропроводность придают большое значение возможности работать с образцами, находящимися в состоянии истинного равновесия с окружающей их атмосферой; поэтому они ограничили свои исследования областью высоких температур (600—1000°C) и употребляли для изучения очень тонкие слои вещества или пористые тела, отказываясь тем самым в известной мере от определе-

ния абсолютных значений электропроводности и ее температурной зависимости. Также обстоит дело с измерениями Леблана и Заксе. Работы Физического института в Эрлангене^{8, 12, 16, 21, 60, 61, 70}, на против, всемерно стремятся к точному определению той части проводимости, которая обусловлена нарушением правильности кристаллической решетки; они проделаны в условиях так называемого „замороженного равновесия“ и в той области температур, в которой не происходит заметного изменения этого рода. Подобные же условия имеют место в некоторых работах русских исследователей и в работах, выполненных в лаборатории Siemenskonzern. Эта группа работ имеет другую (не химическую) цель и поставлена с целью выяснения числа электронов проводимости, законов их движения и их энергетических соотношений; но и эти работы указывают на то, что удельная электропроводность исследованных полупроводников при почти одинаковом химическом составе колеблется в пределах многих порядков и поэтому не является константой вещества. Замечательно то обстоятельство, что индифферентные газы не оказывают никакого влияния на величину электропроводности; противоположные указания нельзя считать подтвержденными.

Ниже приводим некоторые фактические данные из литературы вопроса: электропроводность Cu_2O в области температур от 800 до 1000°C и в равновесии с кислородом повышается приблизительно

пропорционально $p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}$ (Вагнер⁶⁴). В границах точности этого соотношения (0,3 — 100 мм Hg) это составляет, приблизительно, увеличение электропроводности всего в 2 раза. Леблан и Заксе^{33b} наблюдали при низких температурах на порошках значительно большее, но незаконномерное действие. Электропроводность порошкообразной Cu_2O , находящейся в вакууме при комнатной температуре, повышается по их указанию при доступе кислорода в несколько тысяч раз и может быть опять понижена до прежнего значения нагреванием в вакууме при 250°C. Ср. также, приведенные на рис. 2 их измерения, при которых избыток кислорода достигал нескольких атомных %₀. Гораздо большая разница указана в работе Жузе и Курчатова²⁷. Пластинки Cu_2O с аналитически определенным избытком кислорода, достигающим 0,1%₀, имеют при комнатной температуре примерно в 10^6 раз большую электропроводность, чем таковые же без избыточного кислорода (рис. 2). Что такого рода изменение электропроводности зависит не от стехиометрического избытка кислорода, а от рода связи его с кристаллической решеткой, убедительно явствует из исследования Вейбеля⁶⁸. Удельная электропроводность исследованных им пластинок Cu_2O лежит между 10^{-2} и 10^{-7} $\Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$, причем способ термической обработки и охлаждения влияет не менее, чем обработка газом. Жузе и Курчатова также упоминают, что избыток кислорода в зависимости от скорости охлаждения распределяется внутри решетки совершенно различным образом.

Вагнер⁶⁶ при исследовании Cu_2O при температурах выше

500°C не смог установить влияния окружающей образец газовой атмосферы, в то время как по Леблану и Заксе при 500°C имеет место присоединение кислорода, и величина электропроводности при комнатной температуре увеличивается примерно в 30 раз по сравнению с образцом, обработанным в вакууме. У CuI , находящейся в соприкосновении с иодом в растворе CS_2 , электропроводность пропорциональна корню пятой степени из концентрации иода³.

На основании данных Боллендера и Идашевского (1905 г.) следует думать, что повышение электропроводности CuS_2 при весьма малом избытке серы на много порядков, обусловлено образованием сквозных проводящих путей из металлически проводящей CuS .

Леблан и Заксе^{32а} наблюдали у NiO увеличение содержания избыточного кислорода до пяти атомных процентов; при этом первоначально бесцветный порошок делался черным и электропроводность увеличивалась в 10^5 раз. Нагревание в вакууме возвращает образец в исходное состояние. Вагнер^{66а} находит, что при равновесии между NiO и кислородом в области температур от 800 до 1000°C электропроводность пропорциональна корню четвертой степени из давления кислорода (это соотношение имеет место при давлениях больше $2 \cdot 10^{-4}$ мм Hg).

Электроотрицательные компоненты — ZnO , CdO , AgS — оказывают обратное действие. Для ZnO в равновесии с кислородом при температуре около 900°C Вагнер⁶⁵ обнаружил уменьшение электропроводности с увеличением давления кислорода; электропроводность пропорциональна корню четвертой степени из давления. При давлениях ниже 10^{-2} ат зависимость проявляется в меньшей степени. При 650°C электропроводность при отсутствии кислорода в окружающей атмосфере равна примерно $2 \text{ } \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$, в воздухе же достигает $6 \cdot 10^{-3}$. Возможно, что здесь играют уже роль пограничные поверхности, потому что указанная для комнатной температуры соответствующая разница электропроводности: $1 \text{ } \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$ и $6 \cdot 10^{-8} \text{ } \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$ обусловлена только лишь этими пограничными слоями, как это следует из измерений с монокристаллами ZnO .

В крайних, исследованных Вагнером, случаях разницы в содержании избыточного кислорода была меньше 0,2 атомных %₁₀₀. Чрезвычайно трудные измерения Фритша¹³, произведенные с искусственно приготовленными кристаллами ZnO (иглы в несколько десятых миллиметра толщиной и длиной в 2—3 мм), дали повторяющиеся значения в пределах $1 \text{ } \Omega/\text{см}$ и $10^{-4} \text{ } \Omega/\text{см}$, причем быстрота охлаждения оказывала большее влияние, чем газовая атмосфера.

При исследовании CdO Вагнер⁶⁵ не нашел сколько-нибудь закономерного соотношения; уменьшение электропроводности с повышением давления кислорода меньше, чем в случае ZnO и весьма непостоянно. Электропроводность $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ при 200°C,

когда Ag_2S насыщено серой, может упасть до $\frac{1}{20}$; при более высоких температурах влияние избытка серы значительно меньше⁵⁵⁻⁵⁶.

Ни в одном из исследованных до сих пор случаев не существует простой пропорциональности между электропроводностью и отклонением от стехиометрического состава. Однако и другие возможности трудно пока считать более или менее вероятными. Во всяком случае надо думать, что отклонение от стехиометрического состава (stöchiometrische Fehibetrag) само по себе не является еще достаточным мерилем неправильности решетки.

6. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ЕЕ ЗНАЧЕНИЕ

Исследование влияния газа или прочих внешних условий, как, например, определенных примесей, на электропроводность при одной определенной температуре может дать лишь весьма несовершенную картину явления. Значительное углубление в изучении явления достигается исследованием температурной зависимости электропроводности. Известно, что удельная проводимость полупроводника увеличивается с температурой и, большей частью, в довольно широкой области температур удовлетворительно представляется выражением:

$$\sigma = ae^{-\frac{b}{T}} \text{ или } \sigma = AT^n e^{-\frac{E_0}{kT}} \quad (0)$$

В дальнейшем константа E_0 всегда будет выражаться в электрон-вольтах eV (перечисление b в eV производится следующим образом: $1 \text{ eV} = \frac{bk}{e} = 8,6 \cdot 10^{-5} b$).

(k — постоянная Больцмана, e — элементарный заряд).

Так как температурная зависимость величины a не принимается во внимание, то можно считать, что логарифм удельной электропроводности является линейной функцией обратной величины абсолютной температуры. Точно такую же зависимость мы имеем и в случае твердых ионных проводников. Существуют ли температурные зависимости с каким-то предельным значением удельной проводимости в области от низких до средних температур (ниже 1000°C), что Кенигсбергер рассматривал как правило, до настоящего времени сомнительно. Иногда „логарифмические прямые“ обнаруживают более или менее острый перегиб (Knicke). Приводить эти перегибы, как это уже многократно делалось, в связь с точками превращения было бы, повидимому, неправильно⁸⁹. Точки превращения должны были бы сказаться не только на изменении наклона, но привести еще и к скачкообразному изменению ординаты; это имеет место в том случае, когда, как это большинством исследователей принимается, наклон логарифмической прямой

связан с работой выравнивания. Нелинейная зависимость $\lg \sigma$ от $\frac{1}{T}$ говорит вообще о том, что в составе вещества наступает изменение. Причиной могут быть также и явления запаздывания. Таким образом в зависимости от того, с какой скоростью и в каком направлении производятся измерения (при повышающейся или понижающейся температуре), наблюдаются различные значения электропроводности⁶¹. Далее подвергалась обсуждению зависимость подобного искривления „логарифмической прямой“ от температурной зависимости пограничных слоев (на границах отдельных зерен, кристалликов полупроводника), что, например, в случае Si и других металлов может привести к ошибочному заключению об их полупроводниковой природе^{15a,b,44}. Вообще говоря, крутизна „логарифмической прямой“ тем больше, чем меньше электропроводность вещества при комнатной температуре (рис. 1). Однако для этого правила, недавно вновь подтвержденного В. Мейером^{37b}, существуют довольно многочисленные исключения. Пожалуй, нельзя сказать ничего иного, как то, что концентрация неоднородностей решетки (Störstellenkonzentration) имеет один порядок величины для всех полупроводников, и различие в величине электропроводности определяется значением E .

Изменения логарифма электропроводности наблюдались в пределах от 0,05 до 4 при изменении обратной величины абсолютной температуры от 10^{-3} ; это соответствует $E = 0,01—0,8$ eV или нагляднее: при понижении температуры от комнатной до -50°C электропроводность падает на 90% до $\sim 0,0001$. В качестве первого толкования температурной зависимости могут служить следующие соображения. Независимо от какого-либо модельного представления удельная электропроводность определяется как произведение элементарного заряда на число частиц, переносящих электрический заряд в единице объема, и на их подвижность. Увеличение электропроводности с температурой может быть обусловлено увеличением как числа частиц n , так и их подвижности u . Для раздельного определения обеих этих величин можно воспользоваться эффектом Холла, как это уже было сделано в свое время Кенигсбергером. На основе простейшего представления о возникновении электродвижущей силы Холла следует, что

$$u = \frac{P_h}{P_0} \cdot \frac{l}{b} \cdot \frac{1}{H}, \quad (1)$$

где P_h — электродвижущая сила Холла, измеренная статическим способом, P_0 — разность потенциалов, наложенная на исследуемый образец в виде пластинки длиной l , шириной b и толщиной d , H — плотность потока силовых линий магнитного поперечного поля (если H измерено в Vсек/см^2 , то u выражается в $\frac{\text{см}}{\text{сек}}$ на $\frac{\text{V}}{\text{см}}$).

Число электронов проводимости в единице объема

$$n = \frac{1}{R\epsilon} \quad (2)$$

Здесь R — так называемая постоянная Холла. $P_H = R \frac{iH}{d}$, где i — ток, текущий в пластинке в продольном направлении, e — элементарный электрический заряд; R — получается в $\frac{см^3}{А \cdot сек}$.

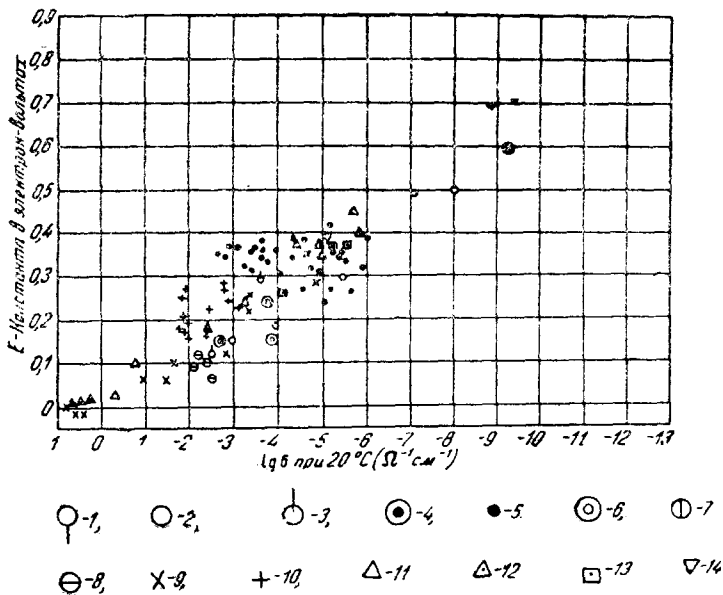


Рис. 1. Связь между константой E ($\sigma = ae^{-\frac{Ee}{kT}}$) и удельной электропроводностью σ .

- 1 SiO (фольга) данные Вагнера, экстраполированные от 800 к 20 °С.
- 2 SiO (порошок) Леблан и Заксе.
- 3 SiO (фольга) Капп и Тре.
- 4 Si₂O (кристаллическая) Наследов и Неменов.
- 5 Si₂O (кристаллическая) Энгельгард, Фогт (выбраны из более чем 100 наблюдений).
- 6 Si₂O (кристаллическая) Жузе и Курчагов.
- 7 Si₂O (порошок) Леблан и Заксе.
- 8 Si₂O (кристаллическая) Крегер.
- 9 WO₃ (спеченное тело) В. Мейер.
- 10 UO₂ (спеченное тело) В. Мейер.
- 11 ZnO (спеченное тело) В. Мейер.
- 12 ZnO (кристаллы) О. Фритш.
- 13 Cr₂O₃ В. Мейер.
- 14 CdS В. Мейер.

Выражению (1) равнозначно и более употребительно:

$$u = R \sigma, \tag{3}$$

где σ — удельная электропроводность.

При вычислении подвижности на основании определения Холл-эффекта следует иметь в виду следующее: как известно, в весьма многочисленных случаях знак эффекта Холла соответствует отклонению положительных носителей; вне зависимости от того, принимается ли или нет объяснение ненормального знака эффекта Холла²¹ за счет так называемой дырчатой проводимости (Ersatzleitung), следует иметь в виду, что наблюдаемый эффект Холла может быть результатом действия двух противоположных процессов, и следовательно, рассчитанная на основании экспериментальных данных подвижность может оказаться слишком малой. В действительности Вайбель и указывает, что постоянная Холла у Cu_2O при повышении температуры постепенно уменьшается, падает до нуля около 400°C и затем при более высокой температуре меняет знак⁵⁰. В других отношениях также существует ряд затруднений. Еще не совсем ясно, почему благодаря пограничным слоям, повышающим сопротивление металлического образца на несколько порядков и вследствие этого совершенно искажающим величину удельной электропроводности, напряжение Холла увеличивается в такой степени, что вычисляемая на этом основании подвижность имеет правильное значение. Кенигсбергер³⁰ предполагал, воспользовавшись нормальным значением $R\sigma$ для кремния и ряда других веществ, исключить запутывающее действие изолирующих промежуточных слоев. Знак и величина эффекта Холла определены до сего времени лишь для небольшого числа случаев.

Ag_2S в области температур $160\text{--}225^\circ\text{C}$ ²⁹; Mo_2S ¹⁹ и ZnO ¹³ изучены при комнатной температуре; Cu_2O выше 500°C ⁵⁰ имеет Холл-эффект нормального (отрицательного) знака, как, например, и висмут; с точки зрения теории²¹ это означает, что проводимость имеет преобладающе электронный характер (Überschussleitung).

Величина $R\sigma$ для ZnO настолько мала, что можно предполагать наличие значительной „дырчатой“ проводимости (Ersatzleitung, Lochleitung). CuJ ⁵² в противоположность первоначальному наблюдению, так же как и Cu_2O ¹³, ниже примерно 400°C обладает Холл-эффектом аномального (положительного) знака; с точки зрения теории проводимость в этом случае также имеет преобладающе „дырчатый“ характер.

На замечательные результаты Хипса¹⁹, полученные при исследовании PbS (перемена знака эффекта Холла от большого положительного до большого отрицательного значения в зависимости от загрязнений) мы указываем здесь только потому, что сомневаемся в полупроводниковых свойствах PbS , которые приписываются этому соединению на основании измерений электропроводности, сделанных Фрейем¹⁴; кроме того, совершенно непонятно, почему значение $R\sigma$ так велико (270 см/сек на $V/\text{см}$) для „дырчатой“ проводимости и 290 для электронной.

Обширные измерения для определения подвижности провел с Cu_2O Энгельгард^{5b}. По его данным „подвижность“ при комнатной температуре равна 50 см/сек на $V/\text{см}$ и увеличивается при

понижении температуры примерно пропорционально $\frac{1}{T}$. При этом предполагалось согласно Кенигсбергеру, что у всех полупроводников число носителей при повышении температуры растет по экспоненциальному закону. В этом общем объяснении нет никаких, кажется, разногласий; по целому же ряду частных вопросов согласие еще не достигнуто. В. Мейер в соотношении $\sigma = a e^{-\frac{b}{T}}$ склонен видеть просто интерполяционную формулу, а именно он считает, что разброс постоянной a лишен какой-либо правильности, в особенности не находится в какой-либо связи с изменением стехиометрических соотношений; в то же время постоянная b является монотонной функцией сопротивления и может даже принять отрицательное значение, когда удельное сопротивление делается меньше, чем $1 \text{ } \Omega \cdot \text{см}$.

Несмотря на эти безусловно заслуживающие внимания возражения, большинство исследователей придерживается того взгляда, что константа b находится в тесном соотношении с работой вырывания (Ablösearbeit).

Во всяком случае, дело совсем не так просто, как это представлял себе Кенигсбергер и как это пытались объяснить в последнее время. Мы должны, конечно, считаться с определенным распределением работ вырывания, с их температурной зависимостью и, кроме того, в отдельных случаях даже с температурной зависимостью концентрации местных нарушений правильности кристаллической решетки (N_0). В следующем параграфе приведены некоторые экспериментальные данные; при этом нужно принять во внимание следующее: константа E не может быть вычислена из температурной зависимости константы a , так как недостаточно точно известна подвижность, входящая в состав последней (за исключением Si_2O), и одновременно отсутствуют измерения Холл-эффекта. Это вычисление должно было бы привести к небольшому повышению значения константы E . Во всех измерениях с порошками, особенно при низких температурах (комнатная температура и ниже), влияние пограничных слоев остается под вопросом; при более высоких температурах нельзя поручиться за постоянство стехиометрических и прочих нарушений правильности кристаллической решетки. То обстоятельство, что мы не приводим величин константы E , больших $0,9 \text{ eV}$, объясняется тем, что при комнатной температуре тела, обладающие константой E большей величины, ведут себя как изоляторы.

7. НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ ПО ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Лучше всего исследована температурная зависимость электропроводности Si_2O ; однако результаты мало удовлетворительны (рис. 2). Вагнер произвел⁶⁴ измерения у высшей границы температурной области существования Si_2O . Температурная зависимость

при постоянном содержании избыточного кислорода вычислялась на основании измерений при постоянном парциальном давлении кислорода; вне зависимости от содержания кислорода значение

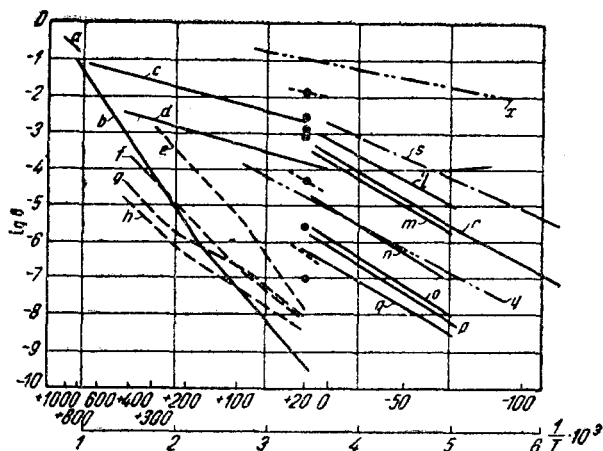


Рис. 2. Температурная зависимость удельной электропроводности Si_2O

- a* — Вагнер (перечислена для постоянного содержания кислорода; кристаллический образец; давление кислорода 1 мм Hg; прямую *a* следует передвинуть на 4 мм выше).
- b* — Жузе и Курчатов (избыточный кислород аналитически не обнаруживается; поликристаллический образец).
- c, d* — те же; аналитически определенное содержание кислорода составляет 0,1 и 0,06 весовых %; поликристаллический образец.
- e* — Леблан и Заксе, порошок с составом $\text{Si}_2\text{O}_{1,0035}$.
- f* — те же, порошок с составом $\text{Si}_2\text{O}_{1,000}$.
- g, h* — те же, поликристаллические образцы.
- i—q* — Энгельгард (согласуется с Фогтом); кристаллические образцы с различной предварительной обработкой) выбраны из более чем 100 проб).
- r* — Энгельгард; измерения указывают на слабый перегиб у -70°C
- s* — Наследов и Неменов; кристаллический образец. Наклон сохраняется до -183°C ($\frac{1}{T} \cdot 10^3 = 11$).
- o* — Вайбель, кристаллические образцы с различной предварительной обработкой.
- x* — Капп и Тре; тонкие слои SiO на стекле (окись) наибольшее значение для электропроводности.
- y* — те же, Si_2O переплавленная в атмосфере кислорода из SiO .

константы E составляло примерно $0,4 \text{ eV}$. В области средних температур измерения производили Жузе и Курчатов²⁷, а также Леблан и Заксе^{33в}. Бросается в глаза значительное отклонение от

логарифмической прямой, особенно в измерениях Леблана и Заксе, что возможно объяснить изменением содержания избыточного кислорода. Русские исследователи объясняют свои наблюдения следующим простым образом: логарифмическая прямая с наклоном в $0,72 \text{ eV}$ должна принадлежать решетке „чистой Si_2O “, в то время как образцы с избыточным содержанием кислорода имеют константу E порядка $0,13\text{—}0,15 \text{ eV}$, т. е. такую, которая была раньше найдена Лебланом и Заксе для „чистой Si_2O “. Константа a у Si_2O с увеличением содержания избыточного кислорода от $0,04$ до $0,1$ весового процента увеличивается в 70 раз; у „чистой Si_2O “ она, однако, еще в 100 раз больше. При высоких температурах прямые примесной проводимости совпадают с таковой „проводимости решетки“ как раз так, как это имеет место в случае твердых ионных проводников. К сожалению, число измерений нам кажется недостаточным для такого заключения; кроме того, авторы ничего не говорят о повторяемости результатов. Можно думать, что в этом случае при измерениях не поддерживалось в достаточной степени постоянство содержания кислорода, и измерения производились при отсутствии равновесия с газовой фазой. Это имеет значение как для количества поглощенного кислорода, так и для рода его связи. Подобные изменения в зависимости от исходного состояния могут привести к заблуждению и давать слишком высокие или слишком низкие значения константы E .

Из работы Фогта⁶¹ можно видеть, что при температурах выше комнатной происходят внутренние перераспределения избыточного кислорода, и выше 20°C удельная электропроводность медленно изменяется; на то же явление указывают и другие исследователи²⁷. Последние указывают, что внутри медленно охлажденных образцов Si_2O с большим содержанием избыточного кислорода можно обнаружить присутствие иголок SiO ; в то же время при весьма быстром охлаждении образца эти иголочки отсутствуют. Избыток кислорода, содержащийся в форме иголок SiO , в противоположность молекулярному раствору может так же влиять на электропроводность Si_2O , как и недостаток кислорода в форме кристалликов металлической меди.

В той же области температур, что и русские исследователи, работали Леблан и Заксе. Согласованность результатов не особенно хорошая. Они также считают возможным определить свойства „чистой Si_2O “, но полученное ими значение электропроводности „чистой Si_2O “ примерно в 50 раз больше, чем $10^{-10} \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 0°C — значение, приведенное в работе Жузе и Курчатова. Это расхождение результатов говорит о том, что константа вещества еще не найдена. Дальнейшие соображения будут указаны ниже. Для того чтобы ни количество ни род связи избыточного кислорода не менялись во время измерений, Энгельгард⁸⁶ работал исключительно в области низких температур. Он определял только электропроводность и константу Холла. Его продолжительные и обширные исследования ясно указывают, что в этом случае имеют место

весьма запутанные соотношения. Значения константы E для различных образцов лежат около $0,3 \text{ eV}$ (определение производилось из постоянной Холла; при этом исключаются искажения, вносимые температурной зависимостью подвижности). Ясная связь константы E с предварительной обработкой Cu_2O и величиной электропроводности не обнаружена. Среднее значение (25 образцов) константы E для образцов закиси меди, приготовленных окислением металлической меди на воздухе и сравнительно медленно охлажденных, было равно $0,32 \text{ eV}$; для образцов, прогретых в течение часа при 1000°C в кислороде и затем быстро охлажденных, было получено значение в $0,34 \text{ eV}$; для образцов, прогретых в течение часа при 1000°C в вакууме, было получено значение $0,31 \text{ eV}$. В 24 случаях при удалении избыточного кислорода константа E уменьшалась, в 10 случаях — увеличивалась. Соответствующие значения константы E в 20 случаях, когда равновесие было установлено при 500°C , $0,31$, $0,30$, $0,32 \text{ eV}$. Этим же исследователем было установлено, что значение константы A^* при обработке образцов Cu_2O в атмосфере кислорода при 1000°C увеличивалось; удаление же кислорода понижало величину константы (только одно исключение из 35 опытов). Действительно, значение константы A изменялось в пределах от $1,3$ до 2300 . Это огромное различие можно отчасти объяснить, с одной стороны, тем, что еще по истечении нескольких часов равновесие в пластинках Cu_2O толщиной иногда больше 1 мм еще не вполне устанавливалось, с другой стороны, тем, что охлаждение образцов производилось не всегда достаточно быстро и равномерно, так что род связи кислорода в решетке Cu_2O в различных опытах мог быть различным. Вычисленная из эффекта Холла „подвижность“ во всех без исключения случаях (35 образцов) уменьшается при удалении кислорода. Для образцов с большим содержанием избыточного кислорода значение подвижности при 0°C лежит примерно в пределах от 50 до 100 см/сек на V/см ; образцов, бедных кислородом, в пределах от 1 до 50 см/сек на V/см . Этот, на первый взгляд удивительный результат может быть находится в связи с результатами работы Гехта²⁰, который нашел, что „среднее смещение“ (mittlere Schubweg) фотоэлектронов в AgCl тем больше, чем сильнее окрашен кристалл. Здесь можно также указать и на развитое Шоттки⁵⁰ представление о наличии в решетке Cu_2O так называемых акцепторов (Akzeptor), служащих местами прилипания электронов в том случае, если рассматривать R_0 как подвижность.

Данные работы Энгельгарда предохраняют от всякого обобщения отдельных измерений. К сожалению, в этой работе не удалось проделать аналитического определения стехиометрических неоднородностей и выделившейся CuO . В отношении незначительного изменения константы E от избыточного кислорода выводы

* Определялась из эффекта Холла и поэтому независимо от подвижности.

Энгельгарда совпадает с данными работы Жузе и Курчатов и противоречит результатам Вайбеля^{6с}, который дает, правда, только температурную зависимость нескольких различно обработанных образцов в области комнатной температуры. До сих пор нельзя дать удовлетворительного объяснения тому обстоятельству, что значения, полученные Энгельгардом, вдвое больше, чем у русских исследователей, в том случае, если опыты последних произведены при действительно постоянном содержании избыточного кислорода. Так же мало оснований находит Энгельгард для того, чтобы значение E -константы, найденное при низких температурах, приписать „чистой Cu_2O “; того же мнения придерживается Вагнер по отношению к E -константе при высокой температуре. Существенно еще и то, что ниже -80°C Энгельгард находит несколько меньшее значение константы E . В связи с изучением Cu_2O , естественно, заслуживает особого внимания CuO , так как окись меди образуется из закиси посредством присоединения избыточного кислорода, и высокая электропроводность Cu_2O с большим содержанием избыточного кислорода объясняется наличием CuO . К сожалению, об этом веществе известно чрезвычайно мало. Леблан и Заксе^{33b} из измерений на порошкообразной CuO для величины константы b нашли сначала значение, равное 0,13 eV, а позднее 0,3 eV. Эти измерения были проделаны в области температур от 20 до 400°C . Хотя результаты измерений хорошо повторялись, все же трудно решиться, как на это указывает и автор, рассматривать полученные результаты как характерные для CuO в вакууме. Озадачивает уже, прежде всего, то обстоятельство, что при различном исходном материале электропроводность двух образцов при комнатной температуре отличается на несколько порядков. Прежде всего имеет место несовместимое противоречие с данными Гиллери¹⁶; он нашел для компактного материала (от Шухарда) более чем в 10^5 раз большую электропроводность при комнатной температуре; при температуре же жидкого воздуха электропроводность, измеренная Гиллери, имела значение, равное тому, какое определили Леблан и Заксе только при $+300^\circ\text{C}$. Образцы Гиллери не проанализированы и не измерены точно, но замечательно то, что после измельчения весьма твердых образцов электропроводность сохраняла свое значение, характерное для спрессованных проб, и соответствовала данным Леблана и Заксе. О правильности их данных — независимо от того, имели ли мы здесь дело с материальной константой окиси меди или нет — говорит, с другой стороны, и то обстоятельство, что Вагнер для электропроводности насквозь окисленной медной фольги толщиной в 10 μ , а также и для спрессованных образцов при высоких температурах получал примерно одинаковые значения электропроводности.

Недавно Капп и Трей⁷⁰ сделали попытку более подробного изучения CuO . Так как Cu чрезвычайно трудно целиком окислить до CuO , они воспользовались для своего исследования тонкими слоями, нанесенными на стекло. Удельная электропроводность

полученной CuO находилась при комнатной температуре в пределах от $1,5 \cdot 10^{-1}$ до $1,6 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$. Константа E изменялась в пределах от 0,12 до 24 eV, однако, не обнаруживая простой зависимости от электропроводности. Рентгенографически было показано, что в слоях CuO , полученных окислением нанесенных на стекло слоев меди, закись меди в заметном количестве не содержалась. На основании этих измерений можно заключить, что CuO проводит в среднем в 10^2 — 10^3 раз лучше, чем Cu_2O , и константа E —примерно в 2 раза меньше. Однако переход от окиси меди к закиси в отношении электропроводности происходит совершенно плавно. Неудовлетворительным в этих опытах остается то обстоятельство, что никак нельзя ручаться за внутреннюю связь слоев окиси. Образование окиси из металла проходит через промежуточную стадию образования закиси; при этом сначала имеет место увеличение объема, а затем уменьшение его. Это уменьшение не исключает той возможности, что сам слой CuO состоит из более или менее изолированных микроучастков. Монокристаллы CuO (минерал тенорит), размером более микроскопических, до сего времени не были, кажется, изготовлены. Совершенно не выяснен еще вопрос в отношении ZnO . Скаупи⁴⁵, Яндер и Штамм²⁴, а также Вагнер и Баумбах⁶⁶ указывают на увеличение электропроводности с повышением температуры; температурный коэффициент тем больше, чем меньше электропроводность при комнатной температуре. Экспоненциальная зависимость (0) оправдывается плохо. Напротив, Бах² обнаружил, что имеет место характерная зависимость, впервые указанная Кенигсбергером³⁰; наивысшего значения электропроводность достигает при -100°C ; при температурах выше комнатной, температурный коэффициент электропроводности имеет порядок такого же для чистого металла. С другой стороны, при исследовании как искусственных монокристаллов, так и поликристаллических образцов в пределах от температуры -180°C до $+20^\circ \text{C}$ Фриш¹³ нашел, что уравнение (0) точно выполняется. Значение константы E для проб с удельной проводимостью при комнатной температуре порядка 1 — $5 \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$ равно в среднем 0,01 eV и увеличивается до 0,4 eV для образцов с электропроводностью $10^{-6} \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$. В этом случае имеется связь между значением σ и константой E в смысле, указанном Мейером^{37b}. Следует еще отметить, что как раз в случае ZnO вопросу о переходных сопротивлениях внутри поликристаллического образца должно быть уделено большее внимание¹⁶.

Для WO_3 , Cr_2O_3 , CdS , NiO , UO_2 и некоторых других до сего времени опубликованы измерения, сделанные только на порошках, так что значения электропроводностей и их температурной зависимости по нашему мнению не являются достаточно надежными. Здесь остается еще большое поле для исследований. Нам кажутся весьма желательными дальнейшие, по возможности многосторонние исследования CuO для того, чтобы с убедительностью опровергнуть высказываемое до сего времени предположение о возможности суще-

ствования в этом случае металлического проводника с изолирующими запирающими слоями между отдельными кристаллическими зернами.

8. ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Изменение электропроводности полупроводников при освещении было известно уже давно (селен, сурьмяной блеск, закись меди, молибденовый блеск, сернистое серебро и т. д. ^{15c}). На значение фотоэлектрических свойств полупроводников для понимания механизма проводимости в неосвещенном состоянии впервые указал Гудден ^{15b}. Он предположил, что различно связанные в решетке электроны могут диссоциировать или вследствие абсорбции света или же вследствие энергии теплового движения и, таким образом, увеличивать электропроводность. Произведение частоты поглощенного, фотоэлектрически активного света на квант действия Гланка дает величину энергетического порога, который должен быть преодолен электроном для того, чтобы попасть в зону проводимости, и выражается константой E или соответствует последней (в случае темновой проводимости, обусловленной термической диссоциацией электронов, этот порог преодолевается за счет тепловой энергии). Более подробно на этом вопросе мы остановимся далее, сначала же рассмотрим фактический материал.

Обнаружение фотоэлектрического действия в полупроводнике тем проще, чем ниже темновая электропроводность или, если говорить об определенном веществе, чем ниже температура, если только при этом не образуются сильно мешающие объемные заряды или слоистая поляризация. Насколько нам известно, полупроводники ведут себя так же, как и изолирующие кристаллы, в которых законы фотопроводимости хорошо изучены Гудденом и Полем и Гильшем с сотрудниками. Наоборот, при высоких температурах изолирующие кристаллы приобретают свойства полупроводников. При исследовании изоляторов Гудден и Поль установили, что вырванные из решетки при поглощении света электроны двигаются в электрическом поле от мест своего возникновения к аноду, в то же время „дырки“ (Fehlstelle) передвигаются по направлению к катоду. Оба эти явления они обозначили как „положительную“ и „отрицательную“ части первичного фотоэлектрического тока; в настоящее время они предпочитают пользоваться более удобными выражениями, а именно: электронная проводимость (Überschussleitung) и дырчатая проводимость (Ersatzleitung, Defektleitung, Löchleitung). Освобожденный при поглощении света электрон после прохождения более или менее короткого или длинного пути, который может состоять из многих „длин свободного пробега“, олять захватывается одной из неоднородностей и не участвует больше в процессе электропроводности¹¹.

Средняя проекция на направление электрического поля такого зигзагообразного перемещения электрона называется „средним сме-

щением" (*mittlere Schubweg*). Величина „среднего смещения“ пропорциональна действующей силе поля и меняется от вещества к веществу и, вероятно, даже от образца к образцу. В поле 500 V/cm величина „среднего смещения“ в NaCl примерно 10^{-5} см , а в AgCl^{20} достигает 1 см . До тех пор пока „среднее смещение“ мало по сравнению с расстоянием между электродами, закон Ома в фотоэлектрически проводящем изоляторе целиком выполняется, но как только величина его делается больше расстояния между электродами, ток перестает зависеть от напряжения (насыщение). Если освещать только часть кристалла, а именно полоску, параллельную электродам, то через изолирующий кристалл все-таки проходит ток; при этом величина тока значительно меньше, чем в том случае, если бы тем же самым количеством света была равномерно освещена вся поверхность кристалла между электродами. Главная причина этого явления заключается в том, что сила поля в освещенной полоске уменьшается, вследствие чего уменьшается величина „среднего смещения“ и образуются объемные заряды. Это обстоятельство отпадает в случае наличия дополнительной ионной или термически обусловленной электронной проводимости. Все произведенные с изолирующими кристаллами опыты могут быть воспроизведены при достаточно низких температурах и на полупроводниках (сурьмяной блеск⁶², $\text{Cu}_2\text{O}^{8b, 28, 31}$). Энгельдард^{8b}, исследуя Cu_2O при температуре жидкого воздуха, обнаружил безинерционное увеличение тока при освещении, пропорциональность его напряжению и интенсивности света и, кроме того, отметил, что „подвижность“ электронов соответствует низкой температуре решетки, а не достигнутой проводимости.

Иоффе и его сотрудники^{25, 26} думали обнаружить различие между электропроводностью, обусловленной движением электронов в зоне проводимости (*Überschussleitung*), и электропроводностью вследствие замещения пустых мест или свободных энергетических уровней (*Ersatzleitung* или *Löchleitung* — „дырчатая электропроводность“), освещая образец CuO узкой полоской света попеременно у катода и у анода. Оказалось, что сила тока при температуре жидкого воздуха не зависит от знака поля; кроме того, токи в пределах закона Ома, а также и токи насыщения в обоих направлениях одинаковы. На этом основании был сделан вывод, что не только число переведенных светом в зону проводимости электронов равно числу образующихся при этом „дырок“, но и подвижности их совершенно одинаковы. Этот вывод кажется нам необязательным, так как работа производилась с установившимися значениями тока, причем устанавливались те силы поля, которые выравнивали возможную разницу подвижности.

Еще менее убедительным является опыт, поставленный с целью доказать существование диффузии электронов и „дырок“ из освещенной части кристалла в неосвещенную. При этом было показано, что электропроводность того места пластинки, находившейся при -180°C , на которое свет ни в коем случае попасть не мог, увели-

чивалась при освещении в течение одного часа удаленной части образца сильно поглощаемым светом примерно в 100 раз. Так как подобное же действие вызывает повышение температуры на 5—10°C (при освещении находящейся в вакууме пластинки), то нам кажется, что, вероятнее всего, повышение электропроводности неосвещенной части образца носит термический характер. Трудно также понять, принимая во внимание высказанное авторами предположение, почему попадающие путем диффузии в неосвещенную часть кристалла электроны тотчас же не удаляются электрическим полем, как это, например, имеет место при затемнении освещенной части образца.

При комнатной температуре фототок в Cu_2O имеет то же абсолютное значение, что и при температуре жидкого воздуха, но относительно весьма мал по сравнению с темновым током. Весьма основательное исследование фотопроводимости Cu_2O произвел Шенвальд⁴⁹, освещавший образец модулированным светом и усиливавший возникавший при этом переменный фотоэлектрический ток. Оказалось, что даже при наличии большого темнового тока фототок практически безинерционен, и величина его пропорциональна напряжению, приложенному к образцу, и интенсивности света; при этом безразлично, освещается ли данным количеством света все расстояние между электродами или же оно сконцентрировано лишь на некоторой части.

Гудден предполагает, что термическая диссоциация электронов и фотоэлектрическое отщепление происходят одинаковым способом. Опыт показывает, что фотоэлектрическое действие постоянно является с длинноволновой стороны собственной полосы абсорбции решетки. У исследованных до настоящего времени полупроводников фотоэлектрически активные участки спектра лежат в длинноволновом ультрафиолете, в видимой части спектра и в коротковолновой инфракрасной области примерно до 1,5 μ . Соответственно, работы вырывания имеют значения в 4 (ZnO , SiC), 2 (Cu_2O) и примерно 0,8 eV (MoS_2 , Ag_2S), т. е. значительно большие, чем наблюдаемые константы E .

За исключением веществ, собственная полоса поглощения решетки которых лежит в длинноволновой части спектра, как, например, MoS_2 и Ag_2S , у других полупроводников на основании вышесказанного совершенно не должна была бы наблюдаться темновая проводимость. Гудден^{15b} и с предположил поэтому, что такие полупроводники должны обладать еще слабой абсорбцией в инфракрасной части спектра, которая обусловлена наличием примесей или неоднородностей в решетке. В действительности это и было обнаружено Шенвальдом⁴⁹ при исследовании фотоэлектрических свойств Cu_2O . У других веществ, вероятно, также имеется область фотоэлектрически активного поглощения, лежащая вне полосы собственной абсорбции решетки. Доказательство существования поглощения, обусловленного примесями или неоднородностями в решетке, гораздо легче получить фотоэлектрическим способом, чем непосредственно

оптическим, потому что при столь слабом поглощении оптически прозрачный образец, на котором могли бы быть произведены с надеждой на успех дифференциальные измерения, едва ли можно получить. Измерения Шенвальда, кроме того, указывают на тесную связь между интенсивностью поглощения в инфракрасной области спектра около $1,7 \mu$ и темновой проводимостью.

Данные Шенвальда подтвердили предположение Гуддена; однако численное значение частоты абсорбции плохо совпадает со значением константы E , определяемым из температурной зависимости электропроводности. На этом основании Гудден^{15c} предположил, что явление фотопроводимости наблюдается не в самой полосе поглощения, а с ее длинноволнового конца, подобно тому что Флексиг и Бюндгер¹⁰ наблюдали при изучении явлений фосфоресценции. С точки зрения теории⁶⁹ предполагается, что значение константы E составляет всего лишь половину разности энергий двух энергетических состояний электронов (т. е. энергии перевода электрона из заполненной нормальной полосы в полосу проводимости). К тому же результату приводит и вычисление, если при этом электронную концентрацию в проводящем состоянии рассматривать как результат динамического равновесия между диссоциацией и рекомбинацией электронов (если при этом предполагать одну полосу нормальных уровней и одну полосу уровней проводимости). Между тем из опыта известно, что вызванная светом добавочная фотопроводимость прямо пропорциональна интенсивности света, а не корню квадратному из нее, как это следовало бы на основе первого предположения. В действительности при явлении фотопроводимости ничего похожего на равновесие такого характера не существует, и удаление электронов из полосы проводимости по крайней мере при фотоэффекте происходит каким-то иным образом, а не непосредственным переходом на свободные уровни нормальной полосы.

Иоффе²⁵ предполагает, что тепловой и фотоэлектрической диссоциации электронов следует приписать различные механизмы. Мы же, наоборот, на основании вышесказанного делаем заключение, что схема динамического равновесия при термическом возбуждении не столь проста, как это предполагалось до сего времени. Если ожидаемое соотношение между положением полосы поглощения и константой E действительно существует, то было бы весьма важно выяснить связь их температурных зависимостей. Из работ Геттингенской школы⁴¹ известно, что „центр тяжести“ полосы поглощения при понижении температуры смещается в сторону коротких волн; при этом одновременно уменьшается и ширина полосы. Как показал Энгельгард, существование определенной температурной зависимости значения наблюдаемой константы E будет понятно даже в отсутствии изменения полосы поглощения от температуры; действительное изменение имеет, вероятно, еще большее значение.

К сожалению, пользуясь представлением Гуддена—Энгельгарда

мы теряем простую связь константы A с числом нарушений правильности решетки, так как в этом случае ширина полосы поглощения имеет большее влияние, чем общая поверхность, пропорциональная числу неправильностей решетки; с другой стороны, это представление выясняет ряд существующих разногласий.

Поль и его сотрудники⁴¹ определяли число центров в кристаллах галоидных соединений щелочных металлов, являющихся источниками электронов при поглощении фотоэлектрически активного света, двумя способами, дававшими прекрасно совпадающие результаты, а именно: 1) на основе классической теории дисперсии, пользуясь константой поглощения и полушириной полосы поглощения, и 2) непосредственно электрическим способом, измеряя количество электричества, выделяющееся при исчезновении поглощения. Число центров оказалось равным примерно 10^{16} в 1 см^3 . Соответствующих измерений на Cu_2O до сего времени не удалось произвести, так как нельзя было приготовить чистый, прозрачный монокристалл этого вещества необходимой толщины (примерно 1 см). Во всяком случае не следует думать, что определяемое Энгельгардом⁸⁹ из температурной зависимости Холл-эффекта число N_0 действительно соответствует числу неправильностей решетки; здесь, вероятно, имеет место нечто, подобное тому, что наблюдается при исследовании термоионных явлений, когда температурная зависимость работы вырывания и покрытие поверхности атомами постороннего вещества в большинстве случаев искажают универсальное значение постоянной Ричардсона (A). Есть надежда, что путем использования результатов опытных исследований, проделанных в Геттингене над различного рода полосами поглощения в кристаллах галоидных соединений щелочных металлов, а также и опытов с кристаллическими фосфорами, удастся постепенно разъяснить темный еще в настоящее время вопрос об энергетических уровнях в полупроводниках. Конечно, надобность в обширных экспериментальных работах не миновала.

9. Химическое строение и электронная проводимость

До сего времени указывалось, что с большой вероятностью электронная проводимость не является сама по себе свойством вещества, а обуславливается стехиометрическими или же другими нарушениями правильности решетки. С другой стороны, неоспорим и тот факт, что только определенные соединения обнаруживают свойства полупроводников, другие же — нет. Нужно, следовательно, стремиться к объяснению различных свойств отдельных химических соединений, пользуясь представлением о неоднородностях в решетке. В 1925 г. Фридрих¹² пытался свести электронную проводимость неорганических соединений к свободным химическим валентностям. Насыщенные соединения должны являться изоляторами, ненасыщенные же — обладать металлической проводимостью. Вместе

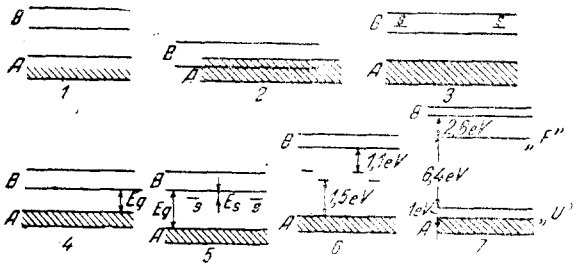


Рис. 8. Схемы энергетических уровней в металлах, полупроводниках и изоляторах.

1. Металлическая проводимость (собственная). Самая верхняя, содержащая электроны, полоса A заполнена лишь половиной, сумма валентных электронов — нечетное число. Электронная проводимость (Überschussleitung) в A . Статистика Ферми-Дирака; пример — щелочные металлы.

2. Металлическая проводимость (собственная). Самая верхняя, содержащая электроны, полоса A заполнена целиком; сумма валентных электронов — четное число; ближайшая незаполненная полоса B перекрывается. Электронная проводимость (Überschussleitung) в B ; „дырчатая“ проводимость (Ersatzleitung) в A . Статистика Ферми-Дирака; пример — щелочно-земельные металлы (?).

3. Металлическая проводимость, обусловленная наличием нарушений правильности кристаллической решетки (Metallische Störleitung). Полоса A полностью заполнена; ближайшая незаполненная полоса B отделена полосой запрещенных значений энергии. Внутри полосы B энергетические уровни заняты N_0 вкрапленными атомами примеси (неоднородностями и т. п.) В полосе B электронная проводимость. Классическая статистика:

$\sigma = \sigma_0 T^{-\frac{3}{4}}$. Эффект Холла дает $n = N_0$; примером может служить, пожалуй, $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$.

4. Собственная полупроводимость решетки. Полоса A полностью заполнена; пустая полоса B отделена разностью энергий, равной E_g . При очень низкой температуре или большом значении E_g — изолятор. Если n электронов из числа N_0 , полностью заполняющих полосу A , будет переведено в полосу B , то в B появится электронная проводимость, а в A — „дырчатая“ проводимость. Поскольку E_g много больше kT , выполняется классическая статистика и $\sigma = \sigma_0 T^{-\frac{3}{4}} \cdot e^{-\frac{E_g}{kT}}$. Эффект Холла дифференциального характера; примером может служить, пожалуй, Cu_2O стехиометрического состава. Если E_g не очень велико по сравнению с kT , то применима статистика Ферми-Дирака.

5. Полупроводимость при нарушенной правильности решетки (Störhalbleitung). Полоса A заполнена целиком; пустая полоса B отделена от нее разностью энергий E_g ; N_0 вкрапленных атомов примеси расположены на уровне энергии E_s ниже B . При очень низких температурах или больших значениях E_s и F_g — изолятор. Тепловое возбуждение переводит n электронов с N_0 атомов примеси в полосу B ; в ней появляется электронная проводимость. Если E_s не очень велико по сравнению с kT , применима

классическая статистика; $\sigma = \sigma_0 T^{-\frac{3}{4}} e^{-\frac{E_s}{2kT}}$; n определяется по эффекту Холла, а N_0 из температурной зависимости. Пример — Cu_2O с избыточным содержанием кислорода.

6. Попытка Шоттки объяснить оба знака эффекта Холла в Cu_2O путем введения понятия о так называемых „ловителях“ (Fänger, Akzeptoren) и „давателях“ (Donatoren). При высокой температуре вследствие перехода электронов из целиком заполненной полосы A в ней появляется „дырчатая“ проводимость, перевешивающая электронную проводимость в полосе B .

7. Установленные фотоэлектрическим и оптическим способами энергетические уровни в NaCl . Проводимость имеет место только в полосе B

со своими сотрудниками — Зиттигом и Мейером — он произвел большое количество измерений электропроводности, особенно у соединений, ранее недоступных. Недавно Мейер³⁷ высказал мнение, что на электропроводность существенно влияет избыток или недостаток атомов металлоида и сформулировал правило Фридриха в следующем виде: у ненасыщенных соединений наиминимальных валентностей электропроводность увеличивается с увеличением избытка металлоида (CuI , Cu_2O , NiO , CoO , UO_2). У насыщенных соединений электропроводность растет с уменьшением содержания металлоида (WO_3 , ZnO , CdO , TiO_2). Исключениями являются такие вещества, как V_2O_5 , PbO_2 , BiO_3 , MnO_2 , с их очень большой проводимостью. В отношении этих так называемых исключений мы придерживаемся того взгляда, что едва ли в этом случае мы имеем дело с высокой проводимостью, обусловленной большими нарушениями стехиометрического состава, как это предполагает Мейер, а скорее всего с металлическим проводником, проводимость которого сильно нарушена пограничными слоями, как, например, у CuS и, возможно, PbS ; возможна в этом случае также и проводимость, обусловленная примесями и другим неоднородностями решетки (рис. 3). Металлическая природа CuS обнаружена Фишбеком и Дэрнером и подтверждена Мейснером³⁶ на основании обнаружения в ней сверхпроводимости. Как раз наличие сверхпроводимости мы считаем достаточно убедительным признаком металлической проводимости в отличие от электронной полупроводимости. Так как данные в отношении сверхпроводимости PbS противоречивы³⁶, наше присоединение PbS к металлическим проводникам основывается прежде всего на высоком значении электропроводности и ее температурной зависимости¹⁴. Леблан и Заксе указывают, что как самые высшие, так и самые низшие окислы металла не обнаруживают электронной проводимости, и на этом основании заключают, что „сильная электронная проводимость появляется или, когда часть валентных электронов остается химически несвязанной, или же, когда путем химического присоединения кислорода в количестве, превышающем нормальную степень валентности (Normalvalenzstufe), будут связаны электроны одной из внутренних групп. „Только в том случае, когда все электроны внутренней группы будут химически связаны, опять исчезнет сильная электронная проводимость. В этом случае образуется насыщенное соединение“. При сравнении с § 10 (рис. 3) мы увидим, что химики и теоретики говорят на совершенно различных языках, хотя оба представления, наверно, тесно связаны друг с другом. Здесь можно привести некоторые, указанные Лебланом и Заксе примеры: удельная проводимость измерялась на порошках в вакууме при 20°C (в $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) (см. табл. на стр. 732).

Наши сомнения в том, имеем ли мы здесь дело с константой вещества, были уже высказаны выше. Прежде чем сравнивать отдельные случаи с теоретически предсказанными возможностями, следует подождать более точных определений удельной электропроводности и ее температурной зависимости.

$\text{Co}_3\text{O}_4 + 0,02 \text{ O}$ 10^{-4}	CuO 10^{-3}	Cu_2O 10^{-8}
Mn_2O_7 не поддается измерению	MnO_2 10^{-2}	CoO 10^{-8}
Re_2O_7 не поддается измерению	PbO_2 10^{+3}	MnO 10^{-8}
RuO_4 не поддается измерению		PbO 10^{-8}
SnO_2 10^{-8}		ReO_2 10^{-2}
UO_3 не поддается измерению	Ti_2O_3 10^{+1}	RuO 10^{-5}
	U_3O_8 10^{-7}	SnO 10^{-4}
		Ti_2O 10^{-6}
		UO_2 10^{-4}

10. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Независимо от экспериментальных исследований, за последние 5 лет была развита теория электронных полупроводников, которая по мнению участвовавших в ее создании исследователей может рассматриваться как формально законченная, если оставить в стороне явления на поверхностях раздела. На самом же деле эта теория дает только грубые контуры, требующие заполнения в каждом отдельном случае. В дальнейшем мы рассмотрим ее лишь настолько, чтобы ею можно было пользоваться для сравнения с экспериментом. Опыт покажет нам, как широки рамки этой теории и какие изменения должны быть в ней произведены. В отношении всех обоснований и вычислений мы сошлемся на опубликованные уже работы^{4, 5, 11, 18, 32, 40, 47, 69} и прежде всего на обзор Пайрльса в 11 томе *Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften* о металлической проводимости. Каждый атом обладает определенной серией возможных значений энергий. Часть энергетических уровней замещена электронами (K , L и другие оболочки), другая же их часть остается свободной. В каждом энергетическом состоянии согласно принципу Паули может находиться не более двух электронов с противоположно направленными осями их механических и магнитных моментов. При объединении N атомов в правильную кристаллическую решетку каждый из N одинаковых энергетических уровней расщепляется на N чрезвычайно близко расположенных друг от друга, но различных уровней. Таким образом вместо каждого уровня возникает полоса уровней, энергетическая ширина которой тем больше, чем волнистее (*welliger*) ход потенциала решетки. При постоянном потенциале были бы возможны любые значения энергии. Эти различные полосы уровней энергии, соответствующие дискретным энергетическим уровням отдельных атомов, будут, вообще говоря, разделены зонами запрещенных значений энергии, но могут также и перекрывать друг друга; последнее не будет, правда, происходить при значениях энергии, соответствующих K , L и т. д. оболочкам,

но, возможно, при более высоких значениях энергии. В каждой полосе с ее N энергетическими уровнями могут разместиться $2N$ электронов. Переход электрона из одного состояния в другое соседнее, например под действием электрического поля, возможен в идеальной решетке независимо от того, что для этого надо преодолеть более или менее высокий потенциальный порог; взаимное расстояние не должно быть только слишком большим, так как иначе вероятность перехода будет весьма мала. При этом предполагается на основе принципа Паули, что уровень, куда переходит электрон, еще не замещен. Следовательно, K -электрон может передвигаться в решетке, если в другом месте ее таковой отсутствует. Так как, однако, все наинизшие энергетические полосы заполнены (на каждом уровне по 2 электрона), то проводимость там невозможна. Решающим обстоятельством в этом отношении является степень заполнения вышележащих полос энергетических уровней, на которых имеются электроны, а также положение дальнейших энергетических полос.

Если каждый атом имеет один слабо связанный электрон, то только половина всех мест в самой высокой, содержащей электроны полосе A будет замещена, и электрическое поле сможет переводить электроны в соседние состояния (наиболее характерный пример металлической проводимости) (рис. 3, 4). Если, наоборот, число валентных электронов четное, то металлическая проводимость может появиться только в том случае, когда перекрывается следующая дозволенная полоса энергии (рис. 3, 2). В том случае, если она не перекрывается, т. е. если выше самой высокой занятой $2N$ электронами энергетической полосы A лежит запрещенная зона энергии, то проводимость невозможна; мы имеем в этом случае типичный изолятор. Все это относится к температуре абсолютного нуля. Для переноса электрона электрическим полем требуется, чтобы соответствующая энергия накапливалась на протяжении всего одной длины свободного пробега; при разности энергий в 1 eV и длине свободного пробега в 10^{-6} см (при обыкновенной температуре) потребовалась бы сила поля в 10^6 V/см.

При температуре, отличающейся от абсолютного нуля, переход электронов из заполненной полностью полосы A в более высокую пустую B может происходить за счет тепловой энергии; при этом устанавливается равновесие, подчиняющееся обыкновенной статистике Максвелла до тех пор, пока число этих электронов мало по сравнению с числом N (рис. 3, 4). Закон действующих масс и соотношения классической статистики дают:

$$n = N^{1/2} T^{3/2} e^{-\frac{E_g}{2kT}}, \quad (4)$$

где E_g — разность энергий между наивысшим уровнем заполненной полосы A и самым низким следующей дозволенной пустой полосы B . Если n очень мало по сравнению с N , то к движению электро-

нов в полосе B следует применять классическую статистику, и, как это показали Зоммерфельд, Блох, Вильсон и другие, в этом случае получаются известные уравнения электронной теории Друде—Лоренца. В частности средняя тепловая скорость электронов пропорциональна $T^{3/2}$. На основе представлений волновой механики при не очень низких температурах длина свободного пробега должна быть пропорциональна T^{-1} , и, кроме того, следует, что проводимость обусловлена не только движением электронов в верхней почти пустой полосе, но и перемещением незамещенных электронами уровней, движением пустых мест, в первоначально сплошь заполненной нижней полосе квантовых состояний; эта так называемая дырчатая проводимость ведет себя совершенно так, как если бы была обусловлена движением положительных электронов²¹. Поэтому „дырчатая“ проводимость должна давать эффект Холла обратного знака (аномальный), и наблюдаемая электродвижущая сила Холла будет являться разностью электродвижущих сил, обусловленных движением электронов, и свободных уровней („дырок“) в магнитном поле. В этом случае для постоянной Холла Пайрльс дает следующее выражение:

$$R = -\frac{3\pi}{8} \cdot \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{u_1^2 n_1 - u_2^2 n_2}{u_1 n_1 + u_2 n_2}, \quad (5)$$

где u — подвижность; n_1 и n_2 — числа электронов в единице объема и свободных уровней („дырок“) соответственно. Такую проводимость, которая появляется в кристаллической решетке с ненарушенной структурой лишь под влиянием термического возбуждения, мы называем „собственной полупроводимостью решетки“ (Eigenhalbleitung) в противоположность рассматриваемой ниже проводимости, обусловленной наличием в решетке неоднородностей и примесей (Störhalbleitung).

Если разность энергий E_g не очень велика по сравнению с kT , то n сравнимо с N , и в этом случае следует пользоваться статистикой Ферми—Дирака. Более подробно на этих сложных вопросах не будем здесь останавливаться.

Вильсон и другие рассмотрели теоретически, на основе предположений Гуддена, случай, когда проводимость обусловлена наличием примесей и неоднородностей в кристаллической решетке.

Итак, предположим, что внутри кристаллической решетки распределено небольшое количество посторонних атомов (примеси) N_0 . Расположение энергетических уровней решетки вследствие этого не изменяется, но теперь электрон каждого из атомов примеси будет обладать таким значением энергии, что попадает в зону запрещенных энергетических уровней решетки (рис. 3, 5). Так как атомы примеси расположены на больших расстояниях друг от друга, то сама по себе никакая проводимость невозможна даже и в том случае, когда энергетический уровень, занятый электронами примеси, не целиком заполнен; энергия электронов примеси обычно больше энергии нормальных уровней решетки; для перевода их из

примеси в полосу уровней проводимости кристаллической решетки нужно затратить значительно меньше работы. Так как число электронов, диссоциирующих с атомов примеси, при всех обстоятельствах остается незначительным (небольшое число атомов примеси), то в этом случае применима классическая статистика, и для числа электронов проводимости мы получаем прежнее соотношение (4), где только вместо E_g стоит E_s и вместо N стоит N_s ; при этом надо помнить, что E_s представляет работу для перевода электрона атома примеси с наивысшего занятого им уровня в зону уровней проводимости самой решетки (B). Только что рассмотренный нами случай отличается от предыдущего двумя обстоятельствами: 1) отсутствует так называемая дырчатая проводимость, и постоянная эффекта Холла должна давать правильное значение n ; 2) даже в том случае, когда E_s сравнима с kT , применима классическая статистика, так как $N_0 \ll N$.

В том случае, когда уровни, заполненные электронами атомов примеси, расположены в зоне дозволенных, но пустых уровней самой решетки (рис. 3, 3), то они получают возможность участвовать в электропроводности и без теплового возбуждения; мы наблюдаем тогда пример металлической проводимости, обусловленной наличием атомов примеси и других нарушений в решетке (*metallische Störleitung*), при этом число n не зависит от температуры, но мало по сравнению с M . Применима классическая статистика, и эффект Холла имеет правильный знак. На рис. 3 наглядно сопоставлены различные возможности.

Рассматривая теперь одновременно все разобранные возможности, можно себе представить, какое разнообразие явлений уместается в рамках развитой теории. Нам, однако, кажется, что действительность гораздо сложнее, и в кристаллической решетке существует значительно больше энергетических ступеней, чем это представляется до настоящего времени. Это можно, например, видеть из обстоятельных экспериментальных работ Геттингенской физической школы, посвященных изучению уровней энергии в галоидных соединениях щелочных металлов (рис. 3, 7). Шоттки⁵⁰ указывает, что в Cu_2O наряду с источниками электронов (*Donatoren*) следует предположить существование еще так называемых ловцов электронов (*Akzeptoren*) и перемену знака эффекта Холла в Cu_2O при 400°C объяснить наступающим преобладанием „дырчатой“ проводимости над электронной. Предполагаемое им расположение уровней энергии в Cu_2O изображено на рис. 3, 6. При более высокой температуре в полосу проводимости B решетки попадают электроны с атомов примеси и других неоднородностей; кроме того, электроны с уровней заполненной полосы A решетки вырываются тепловым движением и захватываются неоднородностями; при этом в нормальной полосе освобождается часть уровней, в ней появляется „дырчатая“ проводимость (перемещение в электрическом поле незамещенных электронами уровней, движение пустых мест в сплошь заполненной электронами полосе квантовых состояний, соответствующее движению

положительных зарядов; по отношению к полупроводникам эти представления впервые введены М. П. Бронштейном), которая в этом случае перевешивает электронную проводимость в полосе B . За дальнейшими подробностями отсылаем читателя к оригинальной работе⁵⁰. Что подобного рода „ловцы“ имеют значительно большее значение и обязательно должны быть введены в теорию явления полупроводимости, можно заключить также и на основании изучения фотопроводимости (понятие о „среднем смещении“—*mittlere Schubweg*). В том случае, если такие „ловцы“ играют роль и при темновой проводимости, даваемое теорией соотношение $E = \frac{E_s}{2}$ должно быть заменено на $E = E_s$. Выяснить этот вопрос может, конечно, только эксперимент.

В заключение необходимо отметить, что теория (поскольку она здесь изложена) развита для бесконечно-большой кристаллической решетки, в то время как одним из решающих моментов, без сомнения, являются свойства границ. Фотоэлектрическая проводимость не обнаруживается в микрокристаллическом спрессованном образце, очевидно, только потому, что электронная и „дырчатая“ проводимости затруднены гранями решетки. Плохое совпадение измерений темновой электропроводности порошков также подтверждает большую роль граней и поверхностных свойств кристалла.

11. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из настоящего обзора, нам кажется, с очевидностью следует, что в отношении действительного познания электронного полупроводника мы находимся только в самом начале. Это относится как к экспериментальной, так и к теоретической сторонам вопроса. К теории это будет относиться и в том случае, если даже считать решение вопроса в общих чертах правильным; перед ней стоит задача на основе уже известных энергетических уровней атома, строения решетки, положения дозволенных и запрещенных энергетических состояний предсказывать вид и величину электропроводности, а не только давать задним числом объяснения. Это относится и к теории электронной проводимости в решетке, содержащей примеси и неоднородности. В отношении экспериментальной части вопроса прежде всего необходимо ускорить накопление фактического материала, значительно более достоверного, чем тот, которым мы располагаем в настоящее время, и для каждого требуемого теорией случая подыскать примеры и сравнить их с предсказанными. При этом следует пересмотреть все уже известные источники ошибок и искать новые. Естественно, что исследователь имеет полное право высказывать рабочую гипотезу на основании отдельных наблюдений; однако как раз в вопросах полупроводимости, вследствие исключительно сложного взаимодействия причин, только обширные ряды наблюдений могут помочь делу. Физик-экспериментатор, физик-теоретик, химик и физико-химик должны работать в тесном

контакте друг с другом; только в этом случае успех будет обеспечен. Изучение полупроводников играет огромную роль в деле познания твердого тела.

За последние 10 лет наши знания в области явлений полупроводимости значительно превысили уровень, намеченный в обзоре Кенигсбергера 1914 г., но до окончательного решения вопроса мы еще очень далеки. Сейчас удобнее говорить о цели, чем о результатах.

ЛИТЕРАТУРА

(Список не претендует на полноту, а содержит лишь те работы, на которые имеются ссылки в тексте обзора)

1. Auwers O. v., *Wiss. Veröff. Siemens-Konz.* **9**, 294, 1930.
2. Bach R., *Arch. Sci. phys. nat.* (5) **9**, 426, 1927.
3. Baedeker K., *Ann. Physik* (4) **29**, 566, 1909; *Phys. Z.* **13**, 1080, 1912.
4. Bloch F., *Phys. Z.* **32**, 881, 1931.
5. Bronstein M., *Phys. Z. Sowj. Union* **2**, 28, 1932; **3**, 140, 1933.
6. Claus B., *Ann. Physik* (5) **11**, 331, 1931; **14**, 644, 1932.
7. Dixit K. R., *Phil. Mag.* (7) **16**, 980, 1933.
- 8a. Engelhard E. u. B. Gudden, *Z. Physik* **70**, 701, 1931.
- 8b. Engelhard, *Ann. d. Physik* (5) **17**, 501, 1933.
9. Fischbeck K. u. O. Dorner, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **181**, 372, 1929.
10. Flechsig W. u. W. Bünger, *Z. Physik* **67**, 42, 1931.
11. Fowler R. H., *Proc. Roy. Soc. Lond. (A)* **140**, 505; **141**, 56, 1933; *Phys. Z. d. Sowj. Union* **3**, 507, 1933.
12. Friederich E., *Z. Physik* **31**, 813, 1925; Friederich u. L. Sittig, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **143**, 293; **144**, 169; **145**, 127, 1925; Friederich u. W. Meyer, *Z. Elektrochem.* **32**, 566, 1926.
13. Fritsch O., *Ann. d. Physik* **22**, 375—402, 1935.
14. Frey G. S. *Z. Elektrochem.* **36**, 511, 1930.
- 15a. Gudden B., *Unterr. bl. Math. u. Naturwiss.* **36**, 250, 1930.
- 15b. " *Erlang. Ber.* **62**, 289, 1930.
- 15c. " *Phys. Z.* **32**, 825, 1931.
- 15d. " u. G. Mönch, *Naturwiss.* **19**, 361, 1930.
- 15e. " *Lichtelektrische Erscheinungen*, 1928. s. 142—194.
16. Guillery P., *Ann. Physik* (5) **14**, 216, 1932; *Phys. Z.* **32**, 891, 1931.
17. Gurney R. W., *Proc. Roy. Soc. Lond. (A)* **141**, 209, 1933.
18. Harding I. W., *Proc. Roy. Soc. Lond. (A)* **140**, 205, 1933.
19. Heaps C. W., *Phil. Mag.* (7) **6**, 1283, 1928.
20. Hecht K., *Z. Physik* **77**, 235, 1932.
21. Heisenberg W., *Ann. d. Physik* **10**, 888, 1931.
22. Hevesy G. v., *Z. Elektrochem.* **34**, 463, 1928.
23. Hilsch R. u. R. W. Pohl, *Z. Physik*, **87**, 78, 1933.
24. Jander W., *Z. anorg. u. allg. Chem.* **192**, 286, 295, 1930; **199**, 165, 1931.
25. Joffé A. F., *Actualit. Sci. et Industr.* **87**, H. 7, 1933.
26. Joffé A., D. Nasledow u. L. Nemenow, *Nature*, Lond. **132**, 239, 1933.
27. Jusé W. u. B. W. Kurtschatow, *Phys. Z. Sowj. Union* **2**, 453, 1932.
28. Kikoin J. u. M. Noskau, *ibid.* **3**, 97; **4**, 531, 1933.
29. Klaiber F., *Ann. d. Physik* (5) **3**, 229, 1929.
30. Königsberger J., *Jb. Radioaktivität u. Elektr.* **11**, 84, 1914.

31. Kröger P., Ann. d. Physik (в печати).
 32. Landau L., Phys. Z. d. Sowj. Union 3, 664, 1933.
 33a. Le Blanc M. u. H. Sachse, Lpz. Ber., 82, 133, 153, 1930.
 33b. " " Ann. d. Physik (5) 11, 727, 1930; Le Blanc u. H. Schöpel, ibid. 17, 334, 1933.
 34. Lehfeldt W. Götting. Nachr. math.-phys. Kl. 1933. 263.
 35. Lossew O. W., Phys. Z., 30, 920, 1929; 32, 692, 1931; 34. 396, 1933.
 36. Meissner W., Z. Physik, 58, 570, 1929; Meissner, Franz H. u. H. Westerhoff, Ann. d. Physik, 17, 593, 1933.
 37a. Meyer W., Diss. Berlin 1926.
 37b. " " Z. Physik 85, 278, 1933.
 39. Nasledow D. u. L. Nemenow, Z. Physik, 81, 584, 1933.
 40. Nordheim L., Metallwirtsch. 11, 121, 135, 1932.
 41. Pohl R. W., Physik Z. 35, 107, 1934.
 43. Rupp E., Z. Physik, 61. 587, 1930; Lpz. Vorträge 1930, I.
 44. Seemann Z., J. Phys. Z. 29, 94, 1928; 30, 143, 1929; Z. Physik, 61, 576, 1930.
 45. Skaupy F., Z. Physik 1, 259, 1920.
 46. Smakula A., Götting Nachr. math-phys. Kl., Fachgr. 11; 1, 55, 1934.
 47. Sommerfeld A., Naturwiss. 22, 49, 1934.
 49. Schönwald B., Ann. d. Physik (5) 15, 395, 1932.
 50. Schottky W. u. F. Waibel, Phys. Z. 34, 859, 1934.
 51. Stasiw O., Götting. Nachr. math.-phys. Kl. 1933, 4, 387.
 52. Steinberg K., Ann. d. Physik 35, 1009, 1911.
 54. Tubandt C. u. M. Haedicke, Z. anorg. u. allg. Chem. 160, 297, 1927.
 55a. Tubandt C. u. H. Reinhold, Z. Elektrochem. 37, 589, 1931.
 55b. " " " " ibid. 39, 500, 1933.
 56. " " " " Z. physik. Chem. Bodenst.-Festband 1931, crp. 874.
 57. " " " " ibid. (B) 24, 22, 1934.
 58. " " " " u. A. Neumann, Z. Elektrochem. 39, 227, 1933.
 59. Tubandt, E. Rindtorf u. W. Jost, Z. anorg. u. allg. Chem. 165, 195, 1927.
 60. Völkl A., Ann. d. Physik, (5) 14, 193, 1932.
 61. Vogt W., ibid. (5) 7, 183, 1930.
 62. Voigt K. H., Z. Physik, 57, 154, 1929.
 63. Wagner C. u. W. Schottky, Z. physik. Chem. (B) 11, 467, 1930.
 64. " " u. H. Dünwald, ibid. 17, 462, 1932; 22, 212, 1933.
 65. " " " " u. H. v. Baumbach, ibid. 22, 226, 1933.
 66. " " u. H. v. Baumbach, ibid. 22, 199, 1933.
 66a. " " " " " " ibid. 24, 59, 1934.
 67a. Wagner C., ibid. 21, 42, 1933.
 67b. " " " " " " ibid. 22, 181, 1933.
 68. Waibel F., Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 10, 65, 1931.
 69. Wilson A. H., Proc. Roy. Soc. Lond. (A) 133, 458; 134, 277, 1931; Actual. Sci. et Industr. 82, H. 2, 1933.
 70. Kapp G. u. M. Trou, Erlang. Ber. (в печати), см. также Ann. d. Physik, 22, 257—281, 1935.