

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ВЫРОЖДЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА  
В ПОЛУПРОВОДНИКАХ***А. Г. Самойлович и Л. Л. Коренблит*

## СОДЕРЖАНИЕ

§ 1. Введение. «Металлические» свойства полупроводников и роль вырождения электронного газа . . . . .	578
§ 2. Равновесие электронов и дырок в полупроводниках (2.1). Химический потенциал и вырождение электронного газа. (2.2). Зонная модель и энергетический спектр электронов в полупроводниках. (2.3). Уравнение для определения химического потенциала. (2.4). Уравнение нейтральности полупроводника. . . . .	579
§ 3. Определение температурной зависимости химического потенциала в полупроводниках (3.1). Графические методы определения химического потенциала. (3.2). Приближённые аналитические методы определения химического потенциала в полупроводниках. (3.3). Температурная зависимость химического потенциала в амфотерных полупроводниках. (3.4). Температура вырождения. . . . .	586
§ 4. Влияние вырождения на магнитные свойства электронного газа в полупроводниках (4.1). Формулы для магнитной восприимчивости электронного газа. (4.2). Магнитные свойства серого олова. (4.3). Магнитные свойства интерметаллического соединения $Mg_3Sn$ . . . . .	595
§ 5. Влияние вырождения электронного газа на кинетические коэффициенты в полупроводниках (5.1). Зависимость длины пробега от энергии. (5.2). Сводка формул для кинетических коэффициентов при любой степени вырождения носителей тока. (5.3). Приближённое вычисление интегралов Ферми. (5.4). Графическое исследование кинетических коэффициентов. (5.5). Случай смешанной проводимости. . . . .	602
§ 6. Рассеяние электронов на ионах примесей в вырожденных полупроводниках . . . . .	610
§ 7. Сравнение теории с экспериментальными данными (7.1). Электропроводность и эффект Холла в примесных кремнии и германии (случай частичного вырождения). (7.2). Случай сильного вырождения. (7.3). Вырождение электронного газа и теплопроводность полупроводников. (7.4). Эффект Холла в германии при низких температурах. (7.5). Температурная зависимость термоэдс при наличии вырождения. . . . .	612

§ 8. Некоторые нерешённые вопросы теории вырождения электронного газа в полупроводниках (8.1). Электропроводность сильно вырожденных полупроводников. (8.2). Вопрос о примесных зонах. (8.3). Электропроводность PbS. (8.4). Эффект Холла в германии при низких температурах. (8.5). Кинетические явления в примесной зоне. . . . .	620
§ 9. Краткий очерк развития учения о вырожденных полупроводниках . . . . .	627
§ 10. Заключение . . . . .	629
Цитированная литература . . . . .	629

## § 1. ВВЕДЕНИЕ. «МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ» СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И РОЛЬ ВЫРОЖДЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА

Большая роль полупроводников в различных областях техники привела к необходимости более детально исследовать различные физические свойства полупроводников. При этом выяснилось, что в ряде случаев существенную роль начинает играть вырождение электронного газа в полупроводниках. Как известно, полупроводники отличаются от металлов главным образом в том отношении, что число носителей тока в первых существенно зависит от температуры, тогда как в последних оно определяется исключительно природой металла. При этом концентрация носителей тока в полупроводниках обычно столь мала, что соответствующее распределение по энергиям мало отличается от распределения Максвелла — Больцмана. Позднее выяснилось, что в очень большом числе случаев применение распределения Максвелла — Больцмана к электронам в полупроводниках не приводит к правильным количественным результатам, необходимо было привлечь для расчёта общие формулы статистики Ферми — Дирака. Так, например, выяснилось, что в некоторых полупроводниках ( $\text{PbS}^1$ ,  $\text{SiC}^2$ ,  $\text{GaSb}^3$ ,  $\text{Si}^4$ ,  $\text{Ge}^5$  и др.) в определённых интервалах температур и при определённых концентрациях примесей число носителей тока остаётся постоянным. Таким образом, в определённых условиях начинают проявляться «металлические» свойства полупроводников. Это отражается почти на всех электрических свойствах полупроводников: на электропроводности, термоэдс, теплопроводности. Появление «металлических» свойств наблюдается у полупроводников с малым удельным сопротивлением. С другой стороны, именно такие полупроводники имеют техническое значение в качестве материалов для устройства полупроводниковых диодов и триодов.

С физической точки зрения во всех этих случаях имеет место вырождение электронного газа. Как известно, под вырождением электронного газа и понимается такое состояние его, когда распределение по энергиям отличается от максвелло-больцмановского, которое может рассматриваться как предельный случай распределения Ферми — Дирака. Следует, однако, отметить, что вырождение электронного газа в полупроводниках носит существенно иной характер, чем в металлах. В последних мы имеем случай очень сильного вы-

рождения. При этом опять можно воспользоваться известным упрощением формул квантовой статистики, что значительно облегчает вычисления. В полупроводниках, как мы увидим ниже, в некоторых случаях также наступает сильное вырождение электронного газа, причём этот случай представляет большой теоретический интерес, несмотря на то, что такие полупроводники не имеют пока особого технического применения. Однако чаще всего в полупроводниках имеет место промежуточный случай, когда нельзя пользоваться ни тем, ни другим приближениями. Это требует разработки специальных методов вычислений, позволяющих рассматривать физические свойства полупроводников в этом общем случае.

Ввиду важности этой проблемы в целом мы сочли целесообразным дать в настоящей статье систематическое изложение относящихся сюда вопросов.

## § 2. РАВНОВЕСИЕ ЭЛЕКТРОНОВ И ДЫРОК В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

2.1. Химический потенциал и вырождение электронного газа. Распределение Ферми — Дирака может быть написано в виде

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}} + 1}, \tag{2.1}$$

где  $\bar{n}_i$  — среднее число частиц в микросостоянии номер  $i$ ,  $\varepsilon_i$  — энергия этого микросостояния,  $\mu$  — химический потенциал. Пусть  $\varepsilon_0$  будет энергия наинизшего состояния. При  $[(\varepsilon_0 - \mu) kT] \gg 0$  в знаменателе (2.1) можно отбросить единицу, что соответствует отсутствию вырождения электронного газа

$$\bar{n}_i = e^{\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} \tag{2.2}$$

(распределение Максвелла — Больцмана). Можно принять условно за границу между вырожденным и невырожденным состояниями значение

$$\mu = \varepsilon_0. \tag{2.3}$$

При  $\mu \ll \varepsilon_0$  будем говорить о невырожденном состоянии системы. Наоборот, систему можно считать полностью вырожденной, если  $\mu \gg \varepsilon_0$ . Промежуточному случаю соответствует частичное вырождение системы. Таким образом, для построения теории вырождения электронного газа в полупроводниках необходимо, прежде всего, уметь определять химический потенциал электронов или дырок. Часто удобно так нормировать энергию, что  $\varepsilon_0 = 0$ . Тогда критерием вырожденности системы носителей тока служат величина и знак химического потенциала. При  $\mu \ll 0$  имеем максвелл-больцмановский

случай; при небольших по абсолютной величине значениях  $\mu$  уже необходимо считаться с вырождением электронного газа. Для определения  $\mu$  необходимо задать модель полупроводника.

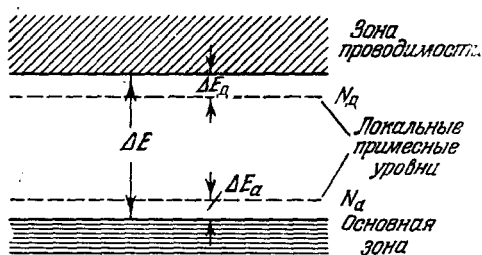


Рис. 1. Энергетическая схема примесного полупроводника.

ника.

2.2. Зонная модель и энергетический спектр электронов в полупроводниках. Мы будем рассматривать полупроводники в рамках обычной зонной модели. Согласно последней энергетический спектр валентных электро-

нов в полупроводнике состоит из основной (валентной) зоны, зоны проводимости и локальных примесных (акцепторных и донорных) уровней (рис. 1). Введём следующие обозначения:

$\Delta E$  — ширина запрещённого участка в спектре энергии между потолком основной зоны и дном зоны проводимости,

$\Delta E_a$  — ширина запрещённого участка между потолком основной зоны и акцепторными примесными уровнями,

$\Delta E_d$  — ширина запрещённого участка между дном зоны проводимости и донорными примесными уровнями,

$N_a, N_d$  — концентрации примесных акцепторных и донорных атомов в полупроводнике, соответственно.

2.3. Уравнение для определения химического потенциала. Методы статистической физики позволяют легко найти в каждом конкретном случае уравнение для определения химического потенциала. Суть применяемого здесь метода заключается в следующем<sup>6</sup>. Если энергия системы электронов может быть записана в виде

$$E = \sum n_i \varepsilon_i, \quad (2.4)$$

где  $n_i$  — числа заполнения соответствующих микросостояний, то вводят термодинамический потенциал  $\Omega$  посредством соотношения

$$e^{-\frac{\Omega}{kT}} = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\frac{\sum n_i (\mu - \varepsilon_i)}{kT}}. \quad (2.5)$$

Так как электроны подчиняются принципу Паули, то каждое  $n_i$  может принимать только два значения: 0, 1. При этом (2.5) легко преобразуется к виду

$$e^{-\frac{\Omega}{kT}} = \prod \left( 1 + e^{-\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}} \right), \quad (2.6)$$

или

$$\Omega = -kT \sum_i \ln \left( 1 + e^{\frac{\mu - \epsilon_i}{kT}} \right). \quad (2.7)$$

Легко убедиться простым дифференцированием обеих частей (2.7) по  $\mu$ , что полное число электронов

$$N = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_T. \quad (2.8)$$

Таким образом, зная энергетический спектр электронов, можно с помощью (2.7) вычислить  $\Omega$ . Уравнение (2.8) тогда может служить для определения химического потенциала как функции температуры и параметров, определяющих энергетический спектр электронов.

2.4. Уравнение нейтральности полупроводника. Применим теперь изложенную выше общую теорию специально к полупроводникам. Рассмотрим сперва случай электронного примесного полупроводника, когда имеются лишь донорные локальные уровни. Обозначим через  $\epsilon_i$  энергию электронов в зоне проводимости,  $\epsilon'_i$  — энергию электрона в основной зоне и  $E_i$  — энергию электрона на локальном уровне. Предполагаем, что при абсолютном нуле температуры полностью заполнена основная зона и имеется по одному электрону на каждом локальном примесном уровне (примесные уровни предполагаются одновалентными), а в зоне проводимости электронов нет. Так как пренебрегается взаимодействием электронов проводимости,  $\Omega$ , оказывается, складывается аддитивно из частей, относящихся к зоне проводимости ( $\Omega_1$ ), основной зоне ( $\Omega_2$ ) и локальным уровням ( $\Omega_3$ ):

$$\Omega = \Omega_1 + \Omega_2 + \Omega_3. \quad (2.9)$$

Перейдём к вычислениям каждой из этих частей в отдельности.

а. Вычисление  $\Omega_1$ . Пользуясь методом эффективной массы, энергию электрона проводимости можно записать в следующем виде:

$$\epsilon_i = f_n \frac{p_i^2}{2m}, \quad (2.10)$$

где

$$f_n = \frac{m}{m_n^*}, \quad (2.11)$$

$m_n^*$  — эффективная масса электрона (в качестве общего начала отсчёта энергии электронов в полупроводнике принята, как обычно, энергия, соответствующая дну зоны проводимости). В формуле (2.7) можно перейти от суммирования по микросостояниям к интегрированию

по энергиям, причём необходимо ввести, как известно, статистический вес

$$g(\varepsilon) d\varepsilon = 2 \frac{2\pi (2m)^{3/2}}{h^3 f_n^{3/2}} V \varepsilon^- d\varepsilon \quad (2.12)$$

(объём полупроводника считаем равным единице). Тогда получим:

$$\Omega_1 = - \frac{4\pi kT (2m)^{3/2}}{h^3 f_n^{3/2}} \int_0^\infty \ln \left( 1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon}{kT}} \right) V \varepsilon^- d\varepsilon. \quad (2.13)$$

Удобно перейти к безразмерной переменной интегрирования  $x = (\varepsilon/kT)$ . Обозначая ещё через

$$\mu^* = \frac{\mu}{kT} \quad (2.14)$$

приведённый химический потенциал, получим:

$$\Omega_1 = - \frac{4kT}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2 f_n} \right)^{3/2} \int_0^\infty \ln (1 + e^{\mu^* - x}) V x^- dx. \quad (2.15)$$

Отсюда согласно (2.8) для числа электронов проводимости получаем:

$$N_n = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2 f_n} \right)^{3/2} F_{1/2}(\mu^*), \quad (2.16)$$

где

$$F_m(\mu^*) = \int_0^\infty \frac{x^m dx}{e^{x - \mu^*} + 1} \quad (2.17)$$

— так называемые обобщённые интегралы Ферми.

б. Вычисление  $\Omega_2$ . Энергия системы электронов, находящихся в основной зоне

$$E' = \sum_i n'_i \varepsilon'_i, \quad (2.18)$$

где  $n'_i$  — числа заполнения микросостояний в основной зоне. Суммирование производится по всем (как занятым, так и свободным) микросостояниям основной зоны. Введём теперь вместо чисел заполнения  $n'_i$  величины

$$m_i = 1 - n'_i, \quad (2.19)$$

которые можно трактовать как числа заполнения дырок, ибо подобно числам заполнения  $n'_i$ ,  $m_i$  принимают два значения: 0 либо 1, при-

чём  $m_i = 1$  для свободных состояний. Кроме  $m_i$ , введём ещё энергию дырок  $\varepsilon_i''$ , определяемую соотношением

$$\varepsilon_i' = -\Delta E - \varepsilon_i'', \quad (2.20)$$

где

$$\varepsilon_i'' = f_p \frac{p_i^2}{2m}, \quad (2.21)$$

$$f_p = \frac{m}{m_p^*}, \quad (2.22)$$

$m_p^*$  — эффективная масса дырки. Формула (2.20) означает, что мы учитываем уже ранее выбранное начало отсчёта энергии и что энергия дырок, как это обычно принято, отсчитывается от верхнего края основной зоны внутрь основной зоны. Тогда энергия системы электронов, находящихся в основной зоне, примет вид

$$E' = \mathcal{E} + \sum_i m_i (\varepsilon_i'' + \Delta E), \quad (2.23)$$

где  $\mathcal{E} = \sum_i \varepsilon_i'$  — энергия электронов в основной зоне при абсолютном нуле температуры. Используя выражение (2.23), получим для  $\Omega_2$ :

$$\Omega_2 = \mathcal{E} - \mu N_0 - kT \sum_i \ln \left( 1 + e^{-\frac{\mu + \Delta E + \varepsilon_i''}{kT}} \right), \quad (2.24)$$

где  $N_0$  — число состояний в основной зоне. Аналогично тому, как это было сделано для электронов проводимости, получим для числа электронов в валентной зоне  $N_n'$ :

$$N_n' = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_T = N_0 - \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{2\pi m k T}{f_p h^2} \right)^{3/2} F_{1/2}(-\mu^* - \Delta E^*), \quad (2.25)$$

где  $\Delta E^* = (\Delta E/kT)$ . Учитывая, что

$$N_0 - N_n' = N_p \quad (2.26)$$

есть число дырок в основной зоне, имеем:

$$N_p = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{2\pi m k T}{f_p h^2} \right)^{3/2} F_{1/2}(-\mu^* - \Delta E^*). \quad (2.27)$$

Заметим, что из сравнения этой формулы с (2.16) величину

$$\mu' = -\mu - \Delta E$$

можно трактовать как химический потенциал дырок.

в. Вычисление  $\Omega_3$ . При нашем выборе отсчёта энергии электрон, находящийся на примесном уровне, имеет энергию  $E_i = -\Delta E_d$ . Если примесный терм является s-термом, то на нём могут поместиться два электрона. Однако фактически этого не может быть из-за большого отталкивания электронов, находящихся на одном примесном атоме. Это обстоятельство необходимо учесть при вычислении  $\Omega_3$ . Так как мы пренебрегаем взаимодействием между электронами, находящимися на разных примесных атомах, то вместо (2.6) получим для определения  $\Omega_3$  следующую формулу:

$$e^{-\frac{\Omega_3}{kT}} = \left( \sum_{n_1, n_2} e^{\frac{(n_1 + n_2)(\mu + \Delta E_d)}{kT}} \right)^{N_d}. \quad (2.28)$$

При этом, так как два электрона не могут находиться одновременно на одном примесном уровне, при суммировании по  $n_1$  и  $n_2$  нужно исключить случай, когда оба они одновременно равны единице. Тогда легко получим:

$$e^{-\frac{\Omega_3}{kT}} = \left( 1 + 2e^{\frac{\mu + \Delta E_d}{kT}} \right)^{N_d},$$

откуда

$$\Omega_3 = -N_d kT \ln \left( 1 + 2e^{\frac{\mu + \Delta E_d}{kT}} \right). \quad (2.29)$$

Для числа электронов на донорных уровнях  $N_d$  обычным способом получаем:

$$N_d = \frac{N_d}{\frac{1}{2} e^{-\Delta E_d^* - \mu^*} + 1}. \quad (2.30)$$

Заметим, что в общем случае  $g$ -кратно вырожденного примесного уровня имеем:

$$N_d = \frac{N_d}{\frac{1}{g} e^{-\Delta E_d^* - \mu^*} + 1}. \quad (2.31)$$

Дифференцируя (2.9) по  $\mu$  и учитывая (2.15), (2.25) и (2.30), получим для общего числа электронов в основной зоне, в зоне проводимости и на локальных уровнях:

$$N = N_n + N'_n + N_d. \quad (2.32)$$

С другой стороны,  $N = N_0 + N_d$ . Поэтому имеем:

$$(N_d - N_n) + N_p = N_n. \quad (2.33)$$

Это равенство утверждает, что общее число электронов проводимости равно общему числу дырок на примесных уровнях ( $N_d - N_n$ )



и в основной зоне  $N_p$ . Поэтому оно носит название уравнения нейтральности примесного электронного полупроводника. Подставляя явные выражения для  $N_n$ ,  $N_p$  и  $N_d$  в (2.33), можно переписать (2.33) в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{4}{\sqrt{\pi}} &= \left( \frac{2\pi mkT}{h^2 f_n} \right)^{3/2} F_{1/2}(\mu^*) = \\ &= \frac{N_d}{2e^{\Delta E_a^* + \mu^*} + 1} + \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2 f_p} \right)^{3/2} F_{1/2}(-\mu^* - \Delta E^*). \end{aligned} \quad (2.34)$$

В случае собственного полупроводника без примесей ( $N_d = N_a = 0$ ) уравнение нейтральности принимает вид

$$N_p = N_n,$$

или в явном виде

$$F_{1/2}(\mu^*) = \left( \frac{f_n}{f_p} \right)^{3/2} F_{1/2}(-\mu^* - \Delta E^*). \quad (2.35)$$

Аналогично предыдущему в случае примесного дырочного полупроводника ( $N_d = 0$ ,  $N_a \neq 0$ ) уравнение нейтральности приобретает следующий вид:

$$N_p = (N_a - N'_d) + N_n, \quad (2.36)$$

где  $N'_d$  — число дырок на акцепторных локальных уровнях:

$$N'_d = \frac{N_a}{2e^{-\Delta E_a^* + \mu^* + \Delta E^*} + 1}, \quad (2.37)$$

или, выписывая полные выражения для  $N_n$ ,  $N_p$ ,  $N'_d$ ,

$$\begin{aligned} \frac{4}{\sqrt{\pi}} &= \left( \frac{2\pi mkT}{h^2 f_p} \right)^{3/2} F_{1/2}(-\mu^* - \Delta E^*) = \\ &= \frac{N_a}{\frac{1}{2} e^{\Delta E_a^* - \Delta E^* - \mu^*} + 1} + \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2 f_n} \right)^{3/2} F_{1/2}(\mu^*). \end{aligned} \quad (2.38)$$

Наконец, в случае амфотерного полупроводника ( $N_d$  и  $N_a$  отличны от нуля одновременно) уравнение нейтральности можно записать в следующем виде:

$$(N_d - N_a) + N_p = (N_a - N'_d) + N_n, \quad (2.39)$$

или

$$\begin{aligned} \frac{4}{\sqrt{\pi}} &= \left( \frac{2\pi mkT}{f_n h^2} \right)^{3/2} F_{1/2}(\mu^*) + \frac{N_a}{\frac{1}{2} e^{\Delta E_a^* - \Delta E^* - \mu^*} + 1} = \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{2\pi mkT}{f_p h^2} \right)^{3/2} F_{1/2}(-\mu^* - \Delta E^*) + \frac{N_d}{2e^{\Delta E_d^* + \mu^*} + 1}. \end{aligned} \quad (2.40)$$

### § 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Уравнения нейтральности (2.34), (2.35), (2.38) и (2.40) могут быть использованы для определения химического потенциала и его зависимости от температуры в самых различных конкретных случаях. Вместе с тем необходимо отметить, что эти уравнения содержат ферми-интегралы половинного индекса  $F_{1/2}$ , вообще говоря, не выражаемые через элементарные функции. Поэтому уравнения нейтральности могут быть аналитически решены относительно  $\mu$  лишь при полном отсутствии вырождения (когда становится возможной замена  $F_{1/2}(\mu^*)$  на  $\frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{\mu^*}$ ) и то лишь в простейших случаях. Нахождение температурной зависимости химического потенциала в общем случае сколь угодно вырожденного электронного газа требует поэтому разработки специальных приближенных методов. Эти методы могут быть разбиты на две группы: а) графические и б) аналитические методы определения химического потенциала в полупроводниках. Ниже мы кратко остановимся на некоторых из них.

3.1. Графические методы определения химического потенциала. Графические методы определения температурной зависимости химического потенциала предложены целым рядом авторов<sup>7-9</sup>. Все они, однако, страдают одним общим недостатком, а именно: они либо применимы лишь в определенных частных случаях, либо не учитывают возможности вырождения электронного газа. Метод, приведенный в<sup>10</sup>, — общий сам по себе — слишком громоздок в осуществлении. Здесь будет изложена идея простого метода, в значительной мере лишённого указанных выше недостатков.

Рассмотрим для примера случай вильсоновского примесного электронного полупроводника, когда учтены лишь переходы электронов между примесными донорными уровнями и зоной проводимости. Уравнение нейтральности согласно (2.34) имеет в этом случае следующий вид:

$$A \left( \frac{T}{f_n} \right)^{3/2} F_{1/2}(\mu^*) = \frac{N_d}{2e^{\Delta E_d^* + \mu^*} + 1}, \quad (3.1)$$

где  $A = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} = \text{const}$ . Будем рассматривать правую и левую части равенства (3.1) как функции  $\mu^*$ , параметрически зависящие от  $T$ ,  $f_n$ ,  $N_d$  и  $\Delta E_d^*$ . Тогда искомая величина  $\mu^*$  при заданных значениях этих параметров определяется как абсцисса точки пересечения графиков  $A \left( \frac{T}{f_n} \right)^{3/2} F_{1/2}(\mu^*)$  и  $N_d / (2e^{\Delta E_d^* + \mu^*} + 1)$ . Суть метода состоит в таком подборе масштабов по осям координат, чтобы правая и ле-

вая части (3.1) всегда, при любых значениях параметров  $T$ ,  $f_n$ ,  $N_d$  и  $\Delta E_d^*$ , могли быть представлены двумя универсальными графиками, вид которых не зависел бы от конкретного значения этих параметров. От последних могут зависеть лишь начала отсчёта координатных осей, на которые нанесены эти универсальные кривые. Легко убедиться в том, что этого можно добиться следующим образом. Если выбрать по оси ординат логарифмический масштаб, то график выражения  $A \left( \frac{T}{f_n} \right)^{3/2} F_{1/2}(\mu^*)$ , рассматриваемого как функция  $\mu^*$  при любых  $T$  и  $f_n$ , совпадает с графиком зависимости  $AF_{1/2}(\mu^*)$  с точностью до сдвига начала отсчёта по оси ординат на величину  $\frac{3}{2}(\ln T - \ln f_n)$ . Что касается зависимости правой части (3.1) от  $\mu^*$ , то она также (при наличии логарифмического масштаба по оси ординат) совпадает с точностью до сдвига начала отсчёта по оси ординат на  $N_d$  и по оси абсцисс на  $\ln 2 + \Delta E_d^*$  с универсальной зависимостью  $\ln(1 + y)$  от  $\ln y$ . Таким образом, оказывается возможным при любых значениях параметров  $T$ ,  $f_n$ ,  $N_d$  и  $\Delta E_d^*$  находить соответствующие значения  $\mu^*$  как абсциссы точек пересечения двух «универсальных» кривых  $AF_{1/2}(\mu^*)$  и  $\ln(1 + y) = f(\ln y)$ .

При учёте переходов электронов из основной зоны (уравнение (2.34)) построение несколько осложняется, однако способ нахождения  $\mu^*$  остаётся прежним. В данном случае  $\mu^*$  находится как абсцисса точки пересечения универсальных кривых  $AF_{1/2}(\mu^*)$  и кривой, изображающей оба члена в правой части (2.34). Заметим, что при выбранном нами логарифмическом масштабе по оси ординат зависимость правой части (2.34) от  $\mu^*$ , за исключением небольшой области значений  $\mu^*$ , где  $N_d - N_a \approx N_p$ , совпадает попеременно либо с зависимостью  $N_d - N_d$  от  $\mu^*$ , либо с зависимостью  $N_p$  от  $\mu^*$ . Таким образом, вне области  $N_d - N_a \approx N_p$ , где требуется соответствующая интерполяция, правая часть (2.34) может быть представлена либо универсальным графиком  $\ln(1 + y) = f(\ln y)$ , либо графиком  $AF_{1/2}(\mu^*)$ , предварительно перевёрнутым относительно оси ординат и сдвинутым по оси абсцисс на  $\Delta E^*$ . Это и решает поставленную задачу. Вполне аналогичные построения применимы и во всех остальных случаях (дырочные примесные полупроводники, амфотерные полупроводники и т. д.), и мы на этом здесь останавливаться не будем.

Значения  $F_{1/2}(\mu^*)$  в достаточно широком интервале значений  $\mu^*$  найдены численно рядом авторов. Наряду с другими интегралами Ферми значения  $F_{1/2}(\mu^*)$  протабулированы в<sup>12</sup> и в<sup>13</sup> (см. также<sup>9</sup>).

Применение графического метода для определения химического потенциала в полупроводниках и температурной зависимости последнего позволило выяснить целый ряд интересных особенностей. Наступлению вырождения электронного газа способствуют большие концентрации примеси одного знака и малые значения соответствующих

энергий активации. В непримесных полупроводниках или же в амфотерных полупроводниках при  $N_d \approx N_a$  и  $\Delta E_d \approx \Delta E_a$  вырождение носителей тока практически не наступает ни при какой температуре, если только отличие в эффективных массах электронов и дырок не достигает  $\sim 10^2$ . В случае примесного полупроводника с одним видом носителей зависимость  $\mu^*$  от температуры имеет целый ряд особенностей. Кривая зависимости  $\mu^*$  от  $T$ , если её рассматривать в достаточно широком интервале температуры, всегда кривая с максимумом (рис. 2) (минимумом в случае дырочного полупроводника), причём

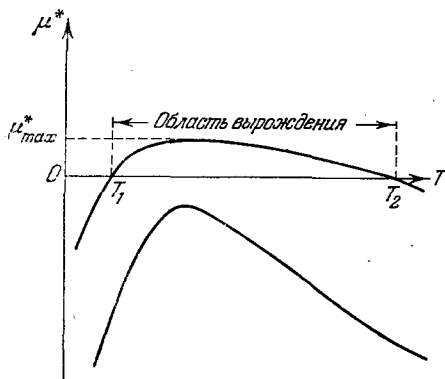


Рис. 2. Температурная зависимость  $\mu^*$  в примесном электронном полупроводнике.

подъем со стороны низких температур круче, чем со стороны высоких. Если  $\mu_{\max}^*$  (значение  $\mu^*$  в точке максимума)  $< -2$ , то во всем интервале температуры электронный газ можно считать невырожденным и для его описания можно пользоваться обыкновенной статистикой Максвелла — Больцмана \*). При  $-2 < \mu_{\max}^* \leq 0$  существует область температуры, в которой учёт частичного вырождения электронного газа может стать существенным. При  $\mu_{\max}^* > 0$  имеется интервал температуры, ограниченный двумя температурами вырождения  $T_1$  и  $T_2$  (рис. 2), внутри которого электронный газ вырожден. При этом максимум на кривой  $\mu^* = \mu^*(T)$  становится менее резко выраженным, в особенности со стороны высоких температур. Оказывается, что пока представление о локальных примесных центрах остаётся справедливым, вырождение электронного газа никогда (ни при каких значениях концентрации примеси и величины энергии активации последних) не приобретает характера сильного вырождения в том смысле, в каком мы встречаемся с этим понятием в случае металлов, так как  $\mu_{\max}^* < 2$ .

Физический механизм, приводящий к тому, что кривая  $\mu^*(T)$  оказывается кривой с максимумом, следующий. При низких температурах переходы электронов с локальных примесных уровней в зону проводимости затруднены — плотность электронов в зоне про-

\*) Соответственно в случае дырочного полупроводника все соотношения остаются теми же, необходимо лишь заменить  $\mu^*$  на  $-\mu^* - \Delta E^*$ . Так, например, условие отсутствия вырождения в газе дырок имеет вид  $\mu_{\min}^* > 2 - \Delta E^*$ . Без ограничения общности мы впредь будем для определённости говорить в основном об электронном газе.

проводимости очень мала и электронный газ не вырожден. Уровень химического потенциала при этом проходит где-то в середине зазора  $\Delta E_d$ . При более высоких температурах, таких, что  $kT \approx \Delta E_d$ , такие переходы сильно активизируются, однако тепловая энергия электронов проводимости недостаточна для того, чтобы в значительной степени «разбросать» электроны по состояниям в зоне проводимости. Электроны в зоне проводимости занимают компактным образом преимущественно лишь наиболее низкие состояния зоны проводимости. Уровень химического потенциала сильно растёт и при некоторых благоприятных условиях может даже подняться выше дна зоны проводимости. При дальнейшем росте температуры начинается заметный «разброс» электронов по состояниям зоны проводимости и уровень химического потенциала начинает медленно опускаться. Убыванию химического потенциала могут в значительной степени способствовать переходы электронов из основной зоны, если температура достаточно высока для того, чтобы вызвать к жизни механизм собственной проводимости.

3.2. Приближённые аналитические методы определения химического потенциала в полупроводниках. Для того чтобы получить возможность в аналитическом виде описать температурную зависимость химического потенциала в полупроводниках, необходимо предварительно интеграл Ферми  $F_{1/2}(\mu^*)$ , входящий в уравнения нейтральности, интерполировать с той или иной степенью точности и в том или ином интервале значений  $\mu^*$  каким-либо простым выражением, допускающим решение уравнения нейтральности относительно  $\mu$ . К сожалению, даже в такой упрощённой постановке вопроса аналитическое нахождение зависимости  $\mu^*(T)$  затруднено и может быть доведено до конца далеко не во всех случаях. Поэтому аналитические методы определения химического потенциала, несмотря на целый ряд преимуществ последних перед графическими методами, значительно уступают им в смысле общности. К этому необходимо добавить, что даже в случае, когда  $\mu^*(T)$  может быть определено в аналитически замкнутом виде, соответствующие формулы оказываются нередко слишком громоздкими для приложения. Ниже мы рассмотрим вопрос об аналитическом определении температурной зависимости химического потенциала в случае примесного электронного полупроводника (уравнение (2.34)).

Следуя<sup>14</sup>, интеграл  $F_{1/2}(\mu^*)$  в практически важном с точки зрения теории полупроводников интервале изменения  $\mu^*$ :  $-\infty < \mu^* \leq 1,5$  может быть аппроксимирован с большой степенью точности следующим выражением:

$$F_{1/2}(\mu^*) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{e^{\mu^*}}{1 + be^{\mu^*} + ce^{2\mu^*}}, \quad (3.2)$$

где  $b = 0,369$ ,  $c = -0,028$ .

В<sup>9</sup> приведён ряд других более простых аппроксимирующих формул. Эти формулы, однако, применимы в более узком интервале изменения  $\mu^*$ , и мы их приводить здесь не будем. Подстановка (3.2) в (2.34) приводит в общем случае к алгебраическому уравнению высокой степени относительно неизвестной  $e^{\mu^*}$ . Поэтому мы будем искать решение в разных предельных случаях, основываясь на результатах, полученных графическим методом.

а. Температурная зависимость химического потенциала при низких и средних температурах. Под низкими и средними температурами будем понимать температуры, удовлетворяющие неравенствам  $T \ll \frac{\Delta E}{k}$  и  $T < \frac{\Delta E}{k}$  соответственно. В этом случае, очевидно, переходами электронов из основной зоны в зону проводимости можно пренебречь. Действительно, из  $\Delta E^* \gg 1$  следует, что  $F_{1/2}(-\mu^* - \Delta E^*) \ll F_{1/2}(\mu^*)$ , и дырочной компонентой в правой части (2.34) можно пренебречь. Уравнение нейтральности тогда приобретает следующий вид:

$$\frac{z_n e^{\mu^*}}{1 + b e^{\mu^*} + c e^{2\mu^*}} = \frac{N_d}{2 e^{\Delta E_d^* + \mu^*} + 1}, \quad (3.3)$$

где

$$z_n = 2 \left( \frac{2\pi m k T}{f_n \hbar^2} \right)^{3/2},$$

откуда

$$e^{\mu^*} = \frac{-z_n + N_d b + \sqrt{(z_n - N_d b)^2 + 4 N_d (2 z_n e^{\Delta E_d^*} - N_d c)}}{2 (2 z_n e^{\Delta E_d^*} - N_d c)}. \quad (3.4)$$

Формула (3.4) основывается на очевидном предположении о том, что  $\Delta E_d^*$  гораздо меньше  $\Delta E$ . Легко убедиться в том, что зависимость  $\mu^*(T)$ , описываемая (3.4), есть кривая с максимумом.

б. Случай высоких температур  $T \ll \frac{\Delta E}{k}$ . В этом случае в балансе электронных переходов начинают сильно сказываться собственные электронные переходы из основной зоны в зону проводимости. Как было сказано выше, в этом случае система электронов проводимости далека от вырождения (если только отличие между  $f_n$  и  $f_p$  не достигает порядка  $10 - 10^2$ ). Поэтому  $F_{1/2}(\mu^*)$  может быть в этом случае заменено просто на  $\frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{\mu^*}$ , а  $F_{1/2}(-\mu^* - \Delta E^*)$  — на  $\frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{-\mu^* - \Delta E^*}$ . Кроме того, атомы донорной примеси могут считаться в области собственной проводимости полностью иони-

зированными, так что

$$\frac{N_A}{2e^{\Delta E_A^* + \mu^*} + 1} \approx N_A.$$

Поэтому уравнение нейтральности в области высоких температур может быть приближённо записано в следующем виде:

$$z_n e^{\mu^*} = N_d + \frac{z_p}{e^{\Delta E^*} e^{\mu^*}}, \tag{3.5}$$

откуда

$$e^{\mu^*} = \frac{N_d}{2z_n} + \sqrt{\left(\frac{N_d}{2z_n}\right)^2 + \left(\frac{f_n}{f_p}\right)^{3/2} e^{-\Delta E^*}}. \tag{3.6}$$

Формулы (3.4) и (3.6) содержат в качестве частных случаев обыкновенные упрощенные зависимости  $\mu^*(T)$ , которые обычно и приводятся в литературе по полупроводникам<sup>15\*</sup>). Так, например, если  $\mu_{\max}^* < -2$  и вырождение не наступает даже при низких температурах, мы можем константы  $b$  и  $c$  в формуле (3.4) положить равными нулю. Тогда получаем:

$$e^{\mu^*} = \frac{e^{-\Delta E_d^*}}{4} \left[ -1 + \sqrt{1 + 8 \frac{N_d}{z_n} e^{\Delta E_d^*}} \right]. \tag{3.7}$$

В связи с тем, что обычно  $\frac{N_d}{z_n} e^{\Delta E_d^*} \gg 1$ , имеем:

$$e^{\mu^*} = \sqrt{\frac{N_d}{2z_n}} e^{-\frac{\Delta E_d^*}{2}}. \tag{3.8}$$

Из формулы (3.6) можно также легко получить (положив  $N_d = 0$ ) обычную формулу для химического потенциала в случае полупроводников без примеси

$$e^{\mu^*} = \left(\frac{f_n}{f_p}\right)^{3/4} e^{-\frac{\Delta E^*}{2}}, \tag{3.9}$$

которая указывает на то, что при небольшом отличии в эффективных массах электронов и дырок уровень химического потенциала проходит в этом случае посередине в запрещённом участке энергии.

\*) Заметим лишь, что некоторое отличие приведённых здесь формул от обычно принятых (см., например,<sup>15</sup>) связано с тем, что плотность дырок на донорных примесных уровнях записывали в виде  $\frac{N_d}{(e^{\Delta E_d^* + \mu^*} + 1)}$

вместо правильного  $\frac{N_d}{(2e^{\Delta E_d^* + \mu^*} + 1)}$ .

Заметим, что случай примесного дырочного полупроводника почти не отличается от рассмотренного случая электронного примесного полупроводника. Необходимо лишь заменить  $\mu^*$  на  $-\mu^* - \Delta E^*$ ,  $N_d$  на  $N_a$  и  $\Delta E_d$  на  $\Delta E_a$ . При этом, однако, имеется некоторое отличие, связанное с тем, что вместо члена  $\frac{N_d}{(2e^{\Delta E_d^* + \mu^*} + 1)}$

из (2.34) в (2.38) появляется член вида  $\frac{N_a}{\left(\frac{1}{2}e^{\Delta E_a^* - \mu^* - \Delta E^*} + 1\right)}$ .

Необходимо указать на то, что формула (3.9) правильно описывает поведение химического потенциала в непримесном полупроводнике до тех пор, пока не наступает вырождение электронного или дырочного газа. Если эффективные массы электронов и дырок сильно отличаются друг от друга, то такое вырождение может в конце концов наступить, и формула (3.9) становится уже неприменимой. Рассмотрим этот случай подробнее. Пусть для конкретности эффективная масса электронов намного меньше эффективной массы дырок (обычно  $m_n^* < m_p^*$ ). Тогда, как видно из (3.9), химический потенциал имеет тенденцию расти, приближаясь к зоне проводимости. Поэтому уравнение нейтральности в этом случае можно записать в следующем виде:

$$\frac{z_n e^{\mu^*}}{1 + b e^{\mu^*} + c e^{2\mu^*}} = \frac{z_p}{e^{\Delta E^* + \mu^*}}, \quad (3.10)$$

откуда

$$e^{\mu^*} = \frac{z_p b + \sqrt{z_p^2 b^2 + 4z_p(z_n e^{\Delta E^*} - z_p c)}}{2(z_n e^{\Delta E^*} - z_p c)}. \quad (3.11)$$

Формула (3.11) дополняет соотношение (3.9) на случай  $\mu^* \leq 1,5$ , т. е. при вырождении электронного газа.

3.3. Температурная зависимость химического потенциала в амфотерных полупроводниках. В амфотерных полупроводниках, когда и  $N_d$  и  $N_a$  отличны от нуля, химический потенциал должен быть найден с помощью уравнения (2.40). Вместе с тем легко убедиться в том, что замена интегралов Ферми согласно формуле (3.2) приводит к слишком громоздкому алгебраическому уравнению относительно  $e^{\mu^*}$ . В этом случае могут оказаться весьма полезными следующие соображения. Наличие в полупроводнике одновременно как донорной, так и акцепторной примеси приводит к перераспределению электронов по состояниям в спектре энергии. Действительно, из условия минимума энергии полупроводника следует, что при абсолютном нуле температуры ни один акцепторный уровень не может остаться не занятым электронами, если имеются ещё электроны на донорных уровнях или



в зоне проводимости\*). Это позволяет вывести формулы для температурной зависимости химического потенциала, пригодные в строго определённых интервалах температуры. Необходимо при этом различить три случая.

а.  $N_a > N_d$ . Естественно, при  $T \rightarrow 0$  в этом случае зона проводимости пуста и все донорные атомы ионизированы. При низких температурах имеют место поэтому лишь переходы электронов из основной зоны на оставшиеся незанятыми  $N_a - N_d$  акцепторные уровни. Можно при этом пользоваться формулой типа рассмотренной выше для случая примесного полупроводника при низких температурах, заменив лишь  $N_a$  на  $N_a - N_d$ . Уровень химического потенциала проходит при этом в зазоре  $\Delta E_a$ . При более высоких температурах ( $T \sim \frac{\Delta E_a}{k}$ ) наступает насыщение акцепторных уровней электронами и концентрация дырок в основной зоне не растёт до тех температур, пока не начинаются активно переходы электронов с акцепторных уровней на донорные. Энергия активации такого процесса:  $\Delta E - (\Delta E_a + \Delta E_d)$ . Химический потенциал при этом перемещается в область энергий, заключённую между донорными и акцепторными уровнями. Необходимо, однако, учесть, что при этом имеют место также переходы электронов из основной зоны на освободившиеся акцепторные уровни, а также с донорных уровней в зону проводимости. Появляется электронная составляющая системы носителей тока. При дальнейшем росте температуры вплоть до  $T \sim \frac{\Delta E}{k}$  появляются

собственные переходы электронов из основной зоны в зону проводимости, и можно воспользоваться соответствующими формулами для расчёта химического потенциала в непримесных полупроводниках.

В случае, когда  $\Delta E_d$  или  $\Delta E_a$  гораздо меньше  $\Delta E$ , можно для простоты расчёта отвлечься от наличия акцепторной (или донорной) примеси уже в области средних, а тем более в области высоких температур.

Вместе с тем указанные соображения в большой мере качественны. Строгое количественное рассмотрение вопроса возможно лишь с помощью графического метода.

б.  $N_a = N_d$ . В области низких и высоких температур этот случай мало отличается от случая беспримесного полупроводника.

в.  $N_a < N_d$ . При  $T \rightarrow 0$  все акцепторные уровни заняты электронами, причём часть  $N_d - N_a$  донорных атомов не ионизирована. Этот случай, естественно, в большой степени эквивалентен разобран-

---

\*) Этот факт установлен не только на основе общетеоретических соображений, но имеет также непосредственное опытное подтверждение (см., например, <sup>16</sup>), выражающееся в том, что прибавление донорной примеси к дырочному полупроводнику или акцепторной примеси к электронному полупроводнику приводит в обоих случаях к заметному росту сопротивления указанных полупроводников при низких температурах.

ному выше случаю  $N_a > N_d$ ; меняются лишь ролями электроны и дырки.

3.4. Температура вырождения. Воспользовавшись выведенной ранее зависимостью химического потенциала от температуры для случая электронного примесного полупроводника (3.4), легко получить зависимость для определения температуры вырождения электронного газа при заданном спектре энергии и концентрации примесей для полупроводника. При этом под температурой вырождения условно понимается та температура, при которой химический потенциал достигает дна зоны проводимости. Необходимо, однако, отметить, что заметное вырождение электронного газа при более или менее точной количественной интерпретации экспериментальных данных можно обнаружить уже при  $\mu^* > -2$ . Это необходимо иметь в виду при оценке величины температурной области вырождения системы электронов. Как уже было сказано, в случае рассматриваемого здесь типа полупроводника обычно имеются две (нижняя и верхняя) температуры вырождения  $T_1$  и  $T_2$ , ограничивающие температурную область вырождения. Фактически область вырождения электронного газа несколько шире отрезка  $(T_1, T_2)$ .

Искомую формулу для определения температур вырождения можно получить, положив в (3.4)  $\mu = 0$ . Тогда получим:

$$T_{1,2}^{3/2} \left( 2e^{\frac{\Delta E_d}{kT_{1,2}}} + 1 \right) = 0,671 \left( \frac{fn\hbar^2}{2\pi mk} \right)^{3/2} N_d. \quad (3.12)$$

Температуры вырождения являются корнями этого уравнения. В том, что имеются два корня; легко убедиться на основе следующих соображений. Выражение в левой части (3.12), рассматриваемое как функция температуры вырождения, есть кривая с минимумом. Пусть  $T_m$  — значение параметра  $T$ , при котором этот минимум достигается. Если  $T_m$  таково, что

$$T_m^{3/2} \left( 2e^{\frac{\Delta E_d}{kT_m}} + 1 \right) < 0,671 \left( \frac{fn\hbar^2}{2\pi mk} \right)^{3/2} N_d,$$

т. е. минимум лежит ниже прямой  $0,671 \left( \frac{fn\hbar^2}{2\pi mk} \right)^{3/2} N_d$ , то кривая

$T^{3/2} \left( 2e^{\frac{\Delta E_d}{kT}} + 1 \right)$  дважды пересечёт эту прямую, и мы получим два значения  $T$  ( $T_1$  и  $T_2$ ), при которых удовлетворяется равенство (3.12), т. е. целую область вырождения. Если  $T_m$  лежит выше указанной прямой, то вырождение не наступит ни при какой температуре. Легко видеть, что  $T_m$  должна удовлетворять уравнению

$$2e^{\frac{\Delta E_d}{kT_m}} = \left( \frac{2}{3} \frac{\Delta E_d}{kT_m} - 1 \right)^{-1}, \quad (3.13)$$

откуда

$$T_m = \frac{1}{1,645} \frac{\Delta E_d}{k}. \quad (3.14)$$

Таким образом, вырождение может наступить в некоторой области температуры ( $T_1, T_2$ ), определяемой решениями уравнения (3.12), если только

$$N_d \left( \frac{f_n}{\Delta E_d} \right)^{3/2} > 2,425 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-\frac{3}{2}}. \quad (3.15)$$

Как видно из этой формулы, наступлению вырождения благоприятствуют большие концентрации примеси, малые энергии активации и малые эффективные массы носителей. Последние два момента наиболее действенны.

#### § 4. ВЛИЯНИЕ ВЫРОЖДЕНИЯ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Равновесные свойства электронного газа в полупроводниках ещё мало изучались. Очевидно, наиболее доступными для изучения должны быть теплоёмкость и магнитная восприимчивость электронного газа. В последние годы особенно начали изучаться магнитные свойства полупроводников. Изучение магнитных свойств полупроводников важно в том отношении, что оно позволяет установить природу химической связи в полупроводниках и её влияние на электрические и другие свойства последних. В настоящем параграфе мы разберём вкратце вопрос о влиянии вырождения электронного газа на магнитные свойства полупроводников.

4.1. Формулы для магнитной восприимчивости электронного газа. Рассмотрим сначала вопрос о магнитной восприимчивости электронного полупроводника. Методами статистической физики легко получить следующее выражение для магнитной восприимчивости электронов<sup>17</sup>, справедливой при любой степени вырождения системы носителей:

$$\chi_n = \frac{2}{\sqrt{\pi}} z_n \frac{dF_{1/2}(\mu^*)}{d\mu^*} \cdot \frac{\mu_B^2}{kT} \left( 1 - \frac{f_n^2}{3} \right), \quad (4.1)$$

где  $\mu_B$  — магнетон Бора. Известно, что концентрация электронов в зоне проводимости  $N_n$  даётся следующей формулой:

$$N_n = \frac{2}{\sqrt{\pi}} z_n F_{1/2}(\mu^*). \quad (4.2)$$

Если электронный газ не вырожден, то

$$\frac{dF_{1/2}(\mu^*)}{d\mu^*} = F_{1/2}(\mu^*),$$

и мы получаем известную формулу для восприимчивости невырожденного электронного газа

$$\chi_n = \frac{N_n \mu_B^2}{kT} \left( 1 - \frac{f_n^2}{3} \right). \quad (4.3)$$

Заметим, что в формулах (4.1) и (4.2) второй член в множителе  $(1 - f_n^2/3)$  учитывает орбитальный диамагнетизм электронов Ландау. При достаточно малой эффективной массе электронов орбитальный диамагнетизм может превышать спиновый парамагнетизм. Аналогичное выражение имеет магнитная восприимчивость дырочного газа:

$$\chi_p = - \frac{2}{\sqrt{\pi}} z_p \frac{dF_{1/2}(-\mu^* - \Delta E^*)}{d\mu^*} \cdot \frac{\mu_B^2}{kT} \left( 1 - \frac{f_p^2}{3} \right). \quad (4.4)$$

При наличии в полупроводнике как электронов, так и дырок магнитная восприимчивость носителей тока имеет вид

$$\chi = \chi_n + \chi_p. \quad (4.5)$$

Предыдущие формулы были получены в предположении, что поверхности постоянной энергии как электронов, так и дырок имеют сферическую форму ( $\varepsilon = p^2/2m$ ). Отклонение от сферичности может играть в известных случаях большую роль. Если аппроксимировать изоэнергетическую поверхность эллипсоидом и учесть анизотропию отдельных монокристалликов, то для поликристаллического образца будем иметь (в случае, например, электронного полупроводника)<sup>18</sup>:

$$\chi_n = \frac{2}{\sqrt{\pi}} z_n \frac{dF_{1/2}(\mu^*)}{d\mu^*} \cdot \frac{\mu_B^2}{kT} \cdot \left( 1 - \frac{\overline{F_n^2}}{3} \right), \quad (4.6)$$

где

$$\overline{F_n^2} = \overline{f_{xx}^n f_{yy}^n - (f_{xy}^n)^2}, \quad (4.7)$$

а  $f_{ij}^n$  — компоненты тензора  $m/m_n^*$  ( $m_n^*$  — тензор эффективной массы электрона); черта сверху означает усреднение по всевозможным ориентациям главных осей микрокристалликов относительно магнитного поля.

При измерении магнитной восприимчивости фактически учитывается не только восприимчивость электронного газа, но также и восприимчивость решётки основного вещества и примесных центров. Что касается восприимчивости решётки основного вещества, то при небольших концентрациях примеси можно считать, что она не меняется. Принимая, что она известна из специальных измерений, произведённых над чистым веществом, её можно вычесть из суммарной восприимчивости полупроводника. Восприимчивость же примесных центров можно рассчитать теоретически, делая определённые предположения о модели примесного центра. В простейшем случае имеют дело с так

называемой водородоподобной примесью, в случае которой электрон или дырка вращаются около примесного центра. В этом случае магнитная восприимчивость примесных центров может быть рассчитана по формуле<sup>18</sup>

$$\chi_{д,а} = N_{д,а} \left( \frac{\mu_B^2}{kT} - \frac{2,42 \cdot 10^{-6}}{L} \epsilon_0'^2 f_{n,p}^3 \right), \quad (4.8)$$

где  $L$  — число Авогадро,  $\epsilon_0'$  — диэлектрическая постоянная. Первый член этой формулы обусловлен спиновым парамагнетизмом электрона или дырки, связанных с примесным центром; второй член — ланжевенский диамагнетизм.

Вычитая из измеренной восприимчивости полупроводника восприимчивости чистого вещества и примесных центров, можно судить о восприимчивости электронного газа и о влиянии на неё вырождения.

4.2. Магнитные свойства серого олова. Магнитные свойства серого олова как чистого, так и с примесями, были детально изучены Бушем<sup>18</sup>. Буш показал, что все экспериментальные данные могут быть разумно истолкованы с точки зрения приведённых выше формул при надлежащем подборе параметров  $f_n, f_p, \overline{F_n^2}, \overline{F_p^2}$ . Мы остановимся здесь вкратце на некоторых результатах, полученных Бушем, на основании которых можно судить о вырождении электронного газа в этом полупроводнике. Значения параметров, которые нужно выбрать для согласования всех экспериментальных данных, приведены в таблице I.

Таблица I

	$\Delta E_{эв}$	$f_n$	$f_p$	$\overline{F_n^2}$	$\overline{F_p^2}$	$N_a \text{ см}^{-3}$	$N_d \text{ см}^{-3}$	$\Delta E_{эв}$	$\Delta E_{д}$
$\alpha$ -Sn (чистый) . . . .	0,08	1,5	0,33	41	23	—	—	—	—
$\alpha$ -Sn с примесью Al .	0,08	1,5	0,33	41	23	$1,45 \cdot 10^{19}$	—	0,005	—
$\alpha$ -Sn с примесью Sb .	0,08	$\chi_{пр}: 1,5$ $\chi_{д}: 1,2$	0,33	41	23	—	$1,45 \cdot 10^{19}$	—	0,004

Интересно отметить, что как в случае чистого серого олова, так и при наличии примеси параметры сохраняют свои значения. Небольшое исключение составляет примесь Sb, когда для количественного согласования экспериментальных данных с теорией необходимо приписать несколько различных значений постоянной  $f_n$  для

электронов проводимости и для электронов, связанных с примесными атомами.

а. Чистое серое олово. На рис. 3 приведена температурная зависимость восприимчивости электронов и дырок в чистом сером олове.

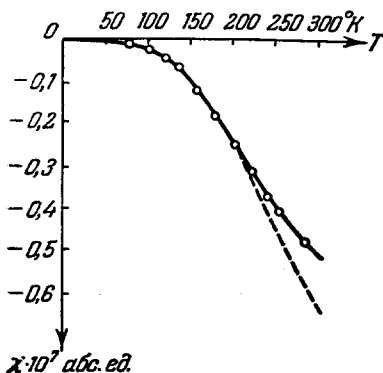


Рис. 3. Температурная зависимость удельной магнитной восприимчивости носителей тока в беспримесном сером олове.

отличием в эффективных массах электронов и дырок, а также в связи с малостью  $\Delta E$ . Заметим, что из измерений температурной зависимости электропроводности получается то же значение энергии активации собственной проводимости  $\Delta E = 0,08$  эв.

б. Серое олово с примесями Sb или Al. На рис. 4 и 5 приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости для  $\alpha$ -Sn с примесью Sb и Al-соответственно. Концентрации примеси в соответствующих образцах указаны в таблице II.

Сурьма является пятивалентным элементом и порождает в четырёхвалентном сером олове одновалентные водородоподобные примесные донорные центры. Трёхвалентный Al, наоборот, приводит к появлению одновалентных водородоподобных примесных акцепторных центров. Заметим, что диамагнетизм сплавов  $\alpha$ -Sn + Sb увеличивается с увеличением концентрации атомов Sb, так как вследствие того, что для электронов  $f_n > 1$ , результирующая восприимчивость примесных центров будет диамагнитной. Для Al имеет место обратный эффект, так как  $f_p < 1$  и результирующая восприимчивость примесных центров будет парамагнитной. Теоретические кривые, рассчитанные для образцов сплава 4, близко проходят

Таблица II

№ сплава	$N_{a,d}, \text{см}^{-3}$
1	$4,35 \cdot 10^{20}$
2	$1,45 \cdot 10^{20}$
3	$4,35 \cdot 10^{19}$
4	$1,45 \cdot 10^{19}$
5	$1,35 \cdot 10^{18}$

от экспериментальных. Заметим, что в то время, как при расчёте восприимчивости сплавов с сурьмой существенно учитывать вырождение электронного газа, для Al, наоборот, это несущественно. Объясняется это тем, что для электронов  $f_n > 1$  и вырождение наступает скорее, чем для дырок, у которых  $f_p < 1$ . Это подтверждается также рис. 6, из которого видно, что химический потенциал электронов на всём

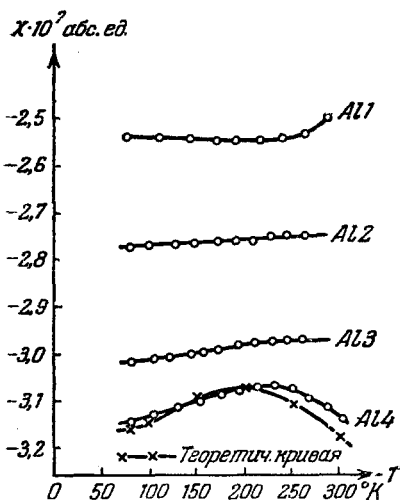


Рис. 4. Температурная зависимость удельной магнитной восприимчивости в сером олове с примесью алюминия.

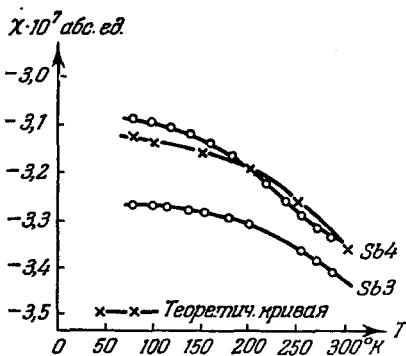


Рис. 5. Температурная зависимость удельной магнитной восприимчивости в сером олове с примесью сурьмы.

исследованном интервале температур находится вблизи дна зоны проводимости, тогда как химический потенциал дырок находится вблизи потолка основной зоны лишь при очень низких температурах. Из рис. 5 видно также, что восприимчивость сплавов с Al слабо зависит от температуры при больших концентрациях Al. Повидимому, это также связано с наступлением вырождения электронного газа при больших концентрациях Al в сплаве; однако теоретически это не было проверено.

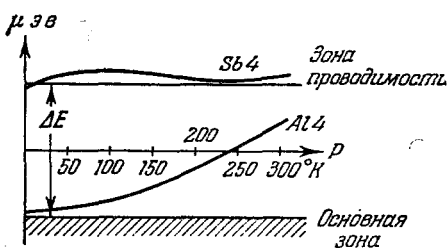


Рис. 6. Температурная зависимость химического потенциала электронов и дырок в примесном сером олове.

Большой интерес представляет рис. 7, на котором представлены зависимости магнитной восприимчивости тройных сплавов  $\alpha\text{-Sn} + \text{Al} + \text{Sb}$ . Как видно из этого рисунка, при перевесе концентрации Al зависимость ближе к типу, указанному на рис. 5;

наоборот, при перевесе концентрации сурьмы — ближе к типу, указанному на рис. 4. Особый интерес представляет случай разных концентраций — сплава  $\alpha$ -Sn + Al + Sb 3. В этом случае температурная зависимость магнитной восприимчивости очень напоминает таковую для чистого серого олова (см. рис. 3). Это подтверждает сказанное в § 3 о свойствах амфотерных полупроводников.

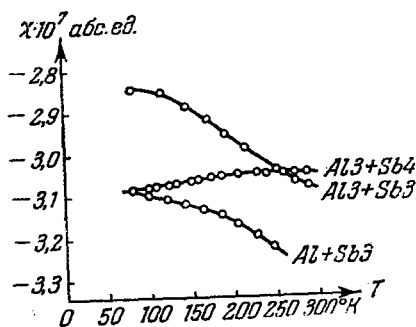


Рис. 7. Температурная зависимость удельной магнитной восприимчивости в тройных сплавах  $\alpha$ -Sn + Al + Sb.

позволяют установить наличие вырождения электронного газа при значительном отклонении сплава от стехиометрического состава. На рис. 8 приведены температурные зависимости (при разных сте-

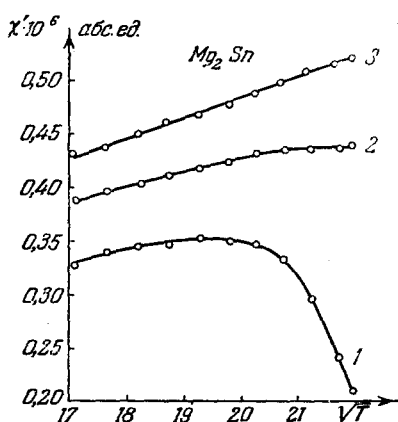


Рис. 8. Температурная зависимость магнитной восприимчивости электронов в интерметаллическом соединении  $Mg_2Sn$  при различных концентрациях примеси.

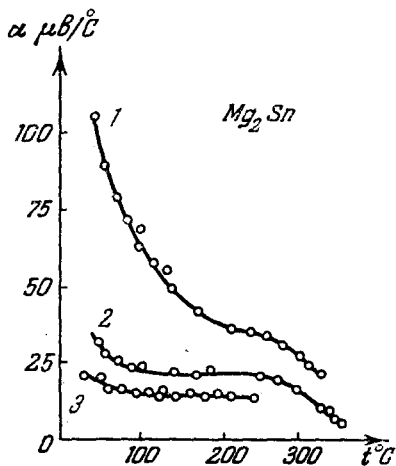


Рис. 9. Температурная зависимость термоэдс в  $Mg_2Sn$  при различных концентрациях примеси.

пеньях отклонения от стехиометрического состава) измеренной магнитной восприимчивости за вычетом магнитной восприимчивости соеди-



нения, очень близкого к стехиометрическому составу (количественно степень отклонения от стехиометрического состава не определялась, но по измерению электропроводности можно было установить, что у образцов 1, 2, 3 степень отклонения от стехиометрии соответственно возростала). Параллельно с измерением магнитной восприимчивости проводились измерения термоэдс. Результаты изображены на рис. 9.

На основании соображений, которые будут изложены дальше, можно предполагать, что кривые рис. 8 дают восприимчивость электронного газа, т. е. что дефекты решётки практически ничего не вносят в температурную зависимость магнитной восприимчивости. Действительно, рассмотрим образец 1. Температурная зависимость термоэдс в этом случае имеет вид, характерный для невырожденных полупроводников. Как известно, термоэдс связана с приведённым химическим потенциалом соотношением

$$\frac{k}{e} \alpha = \mu^* + \text{const}, \quad (4.9)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $e$  — величина заряда электрона. На основании формул (4.2) и (4.3) можно получить для невырожденных полупроводников соотношение

$$\ln \chi - \frac{1}{2} \ln T = \mu^* + \text{const}, \quad (4.10)$$

откуда должно быть справедливо равенство

$$\ln \chi - \frac{1}{2} \ln T = \frac{k}{e} \alpha + \text{const}. \quad (4.11)$$

Это соотношение действительно хорошо выполняется для образца 1, на основании чего и можно сделать вывод о том, что  $\chi$  есть восприимчивость электронного газа и что последний в образце 1 не вырожден. Обратимся теперь к образцу 3, соответствующему наибольшему отклонению от стехиометрии. В этом случае  $\alpha$  очень мало и практически от температуры не зависит. Отсюда следует, что  $\mu^*$  практически не зависит от температуры и мы имеем дело с вырождением электронного газа. Тогда из формулы (4.1) следует, что  $\chi_n$  должна быть пропорциональна  $\sqrt{T}$ , что и имеет место (см. рис. 8). Очевидно, образец 2 соответствует промежуточному случаю. Сравнение экспериментальных значений  $\chi$  и  $\alpha$  с данными формулы (4.11) позволяет при этом установить величину  $f_n = 1,66$ .

Таким образом, исследование магнитных явлений позволяет установить в ряде случаев наличие вырождения электронного газа в полупроводниках.

## § 5. ВЛИЯНИЕ ВЫРОЖДЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА НА КИНЕТИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Важнейшим для практики вопросом является вопрос о влиянии вырождения электронного газа на электропроводность, эффект Холла, термоэдс и другие эффекты, связанные с прохождением тока через полупроводник. В отличие от магнитных свойств все эти эффекты, будучи связаны с необратимыми процессами, в сильнейшей степени зависят от механизма взаимодействия электронов с решёткой. В современной теории необратимых процессов в полупроводниках это взаимодействие характеризуется определённой зависимостью длины свободного пробега носителей тока от энергии. Разным механизмам рассеяния электронов и дырок решёткой соответствуют разные зависимости длины пробега от энергии. Предвосхищая результаты исследования, можно сказать, однако, что в большинстве случаев влияние вырождения электронного или дырочного газа сказывается главным образом через влияние вырождения на химический потенциал. В случае не очень сильного вырождения теория может быть хорошо согласована с экспериментальными данными. Однако в случае сильного вырождения имеются серьёзные трудности, которые будут обсуждены дальше. Мы ограничимся здесь лишь сводкой необходимых формул и обсуждением результатов, так как выводы этих формул могут быть найдены в специальной литературе и представляют интерес лишь для теоретиков.

5.1. Зависимость длины пробега от энергии. Здесь мы ограничимся лишь случаем рассеяния носителей тока на тепловых колебаниях решётки. Различные механизмы рассеяния зависят от природы сил связи. Зависимость длины свободного пробега от энергии в различных случаях приводится в таблице III (стр. 604).

5.2. Сводка формул для кинетических коэффициентов при любой степени вырождения носителей тока. Расчётные формулы для вычисления удельной электропроводности, коэффициента Холла, термоэдс и других кинетических коэффициентов при любой степени вырождения носителей тока могут быть записаны для случая носителей тока одного знака в следующем виде <sup>26</sup>:

$$\sigma = \frac{16\pi m^* e^2 k T I_0}{3\hbar^3} (r+1) F_r(\mu^*), \quad (5.1)$$

$$R = \pm \frac{1}{N_{n,p} e} \frac{3}{2} \frac{\left(2r + \frac{1}{2}\right) F_{r+1/2}(\mu^*) F_{2r - \frac{1}{2}}(\mu^*)}{(r+1)^2 F_r^2(\mu^*)}, \quad (5.2)$$

$$\alpha = \pm \frac{k}{e} \left\{ \frac{(2+r) F_{r+1}(\mu^*)}{(1+r) F_r(\mu^*)} - \mu^* \right\}, \quad (5.3)$$

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = \frac{e^2 l_0^2}{2m^* kT} \left[ \frac{\left(2r + \frac{1}{2}\right) F_{2r - \frac{1}{2}}(\mu^*)}{(r+1) F_r(\mu^*)} \right]^2 H^2, \quad (5.4)$$

$$Q = \frac{kl_0}{(2m^* kT)^{1/2}} \frac{(r+2) \left(2r + \frac{1}{2}\right) F_{r+1}(\mu^*) F_{2r - \frac{1}{2}}(\mu^*)}{(r+1)^2 F_r^2(\mu^*)} - \frac{\left(2r + \frac{3}{2}\right) (r+1) F_r(\mu^*) F_{2r + \frac{1}{2}}(\mu^*)}{(r+1)^2 F_r^2(\mu^*)}, \quad (5.5)$$

$$P = \frac{3}{2N_{n,p} k} \frac{F_{\frac{1}{2}}(\mu^*)}{(r+1) F_r(\mu^*)} \times \frac{(r+1) \left(2r + \frac{3}{2}\right) F_r(\mu^*) F_{2r + \frac{1}{2}}(\mu^*)}{(r+2)^2 F_{r+1}^2(\mu^*) - (r+3)(r+1) F_{r+2}(\mu^*) F_r(\mu^*)} - \frac{(r+2) \left(2r + \frac{1}{2}\right) F_{r+1}(\mu^*) F_{2r - \frac{1}{2}}(\mu^*)}{(r+2)^2 F_{r+1}^2(\mu^*) - (r+3)(r+1) F_{r+2}(\mu^*) F_r(\mu^*)}, \quad (5.6)$$

$$S = \pm \frac{l_0 e}{(2m^* kT)^{1/2} (r+1) F_2(\mu^*)} \times \left[ \frac{2(r+1)(r+2) \left(2r + \frac{3}{2}\right) F_r(\mu^*) F_{r+1}(\mu^*) F_{2r + \frac{1}{2}}(\mu^*)}{(r+2)^2 F_{r+1}^2(\mu^*) - (r+1)(r+3) F_r(\mu^*) F_{r+2}(\mu^*)} - \frac{(r+1)^2 \left(2r + \frac{5}{2}\right) F_r^2(\mu^*) F_{2r + \frac{3}{2}}(\mu^*)}{(r+2)^2 F_{r+1}^2(\mu^*) - (r+1)(r+3) F_r(\mu^*) F_{r+2}(\mu^*)} - \frac{(r+2)^2 \left(2r + \frac{1}{2}\right) F_{r+1}^2(\mu^*) F_{2r - \frac{1}{2}}(\mu^*)}{(r+2)^2 F_{r+1}^2(\mu^*) - (r+1)(r+3) F_r(\mu^*) F_{r+2}(\mu^*)} \right], \quad (5.7)$$

где  $r$  — показатель степеней в зависимости длины пробега от энергии:  $l = l_0 x^r$ ;  $F_r(\mu^*)$  — интегралы Ферми индекса  $r$ ;  $\sigma$  — электропроводность,  $\alpha$  — термоэдс,  $R$  — константа Холла,  $\frac{d\sigma}{\sigma}$  — изменение проводимости в магнитном поле;  $Q$ ,  $P$ ,  $S$  — соответственно коэффициенты Нернста, Эттинггаузена и Риги — Ледюка. Формулы выведены в предположении малости магнитного поля. Температурная

Длина пробега:  $l = l_0 x^r$ ,  $x = \frac{\varepsilon}{kT}$

№	Тип полупроводника	$r$	$l_0$	Примечание	Ссылка
1	Атомные полупроводники	0	$\frac{9\pi}{4} \frac{\hbar^4 \omega M C^2}{k T m^{*2} a^3}$	$\omega$ — скорость звука, $M$ — масса атомов в ячейке, $C$ — постоянная Блоха	22
2	Атомные полупроводники (деформационный потенциал)	0	$\frac{\pi \hbar^4 C_{II}}{m^{*2} \varepsilon_{in}^2 k T}$	$C_{II}$ — продольный модуль упругости	23
3	Ионные полупроводники (высокие $t^\circ$ )	1	$\frac{a}{2\pi} \frac{M}{m} \left( \frac{\hbar \omega_0}{\gamma z e^2} \right)^2$	—	24
4	Ионные полупроводники (низкие $t^\circ$ , малые концентрации носителей)	$\frac{1}{2}$	$\frac{3(n^2 - \varepsilon'_0 + 1)}{n^2 - \varepsilon'_0} \frac{kT}{\sqrt{\hbar \omega_0}} \frac{\hbar^2}{m^{*2} e^2} e^{\frac{\hbar \omega_0}{kT}}$	$n$ — показатель преломления, $\varepsilon'_0$ — диэлектрическая постоянная, $\omega_0$ — частота остаточных лучей	25, 15
5	Ионные полупроводники (низкие $t^\circ$ , большие концентрации носителей)	$\frac{1}{2}$	$\frac{a}{2\pi} \frac{M}{m} \left( \frac{\hbar \omega_0}{\gamma z e^2} \right) \frac{kT}{\sqrt{\hbar \omega_0}} e^{\frac{\hbar \omega_0}{kT}} (1 - n_i)$	$\bar{n}_i$ — распределение Ферми	24
6	Поляронные полупроводники	2	$0,0916 \frac{e^2 c k T}{(\hbar \omega_0)^2}$	$c = \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon_0}$	41a

зависимость указанных выше кинетических коэффициентов обусловлена либо непосредственно входящей в соответствующие выражения температурой, либо через химический потенциал, температурную зависимость которого следует определить, исходя из конкретных данных о спектре энергии, методами, изложенными в § 3. Чаще всего именно эта часть температурной зависимости оказывается решающей для зависимости того или иного кинетического коэффициента от температуры. Поэтому необходимо остановиться на вопросе о вычислении или надлежащей интерполяции интегралов Ферми  $F_r(\mu^*)$ .

5.3. Приближённое вычисление интегралов Ферми. Как было сказано выше, интеграл  $F_{1/2}(\mu^*)$  очень хорошо аппроксимируется с помощью формулы (3.2). Можно показать<sup>27</sup>, что и другие интегралы Ферми от полуцелочисленного аргумента типа  $F_{m + \frac{1}{2}}$  могут быть аппроксимированы при  $-\infty \leq \mu^* \leq 1,5$  формулами вида

$$F_{m + \frac{1}{2}}(\mu^*) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{3 \cdot 5 \dots (2m + 1)}{2^m} \frac{e^{\mu^*}}{1 + A_m e^{\mu^*}}, \quad (5.8)$$

$$(m \geq 1),$$

где

$$A_1 = 0,0619, \quad A_2 = 0,0285, \quad A_3 = 0,0144. \quad (5.9)$$

Как видно из этой формулы, роль поправочных коэффициентов  $A_m$  убывает с ростом индекса  $m$ .

Что касается интегралов Ферми от целочисленного индекса  $F_n(\mu^*)$ , то легко показать, что

$$F_0(\mu^*) = \ln(1 + e^{\mu^*}). \quad (5.10)$$

Интегралы  $F_n(\mu^*)$  при  $n > 0$  также могут быть аппроксимированы при  $-\infty \leq \mu \leq 1,5$  зависимостями вида<sup>27</sup>

$$F_n(\mu^*) = n! \frac{e^{\mu^*}}{1 + B_n e^{\mu^*}} \quad (n > 0), \quad \left. \vphantom{F_n(\mu^*)} \right\} \quad (5.11)$$

$$B_1 = 0,164, \quad B_2 = 0,017,$$

Как и в случае (5.9), роль поправки  $B_n$  убывает с ростом индекса  $n$ .

Таблицы некоторых интегралов Ферми и разложения последних в ряды по степеням  $e^{\mu^*}$  или  $e^{-\mu^*}$  имеются в<sup>12, 13, 24, 9</sup>.

5.4. Графическое исследование кинетических коэффициентов. Для удобства на рис. 10 (от  $a$  до  $ж$ ) приведены графики зависимостей от  $\mu^*$  некоторых комбинаций ферми-интегралов, входящих соответственно в формулы (5.1) — (5.7).

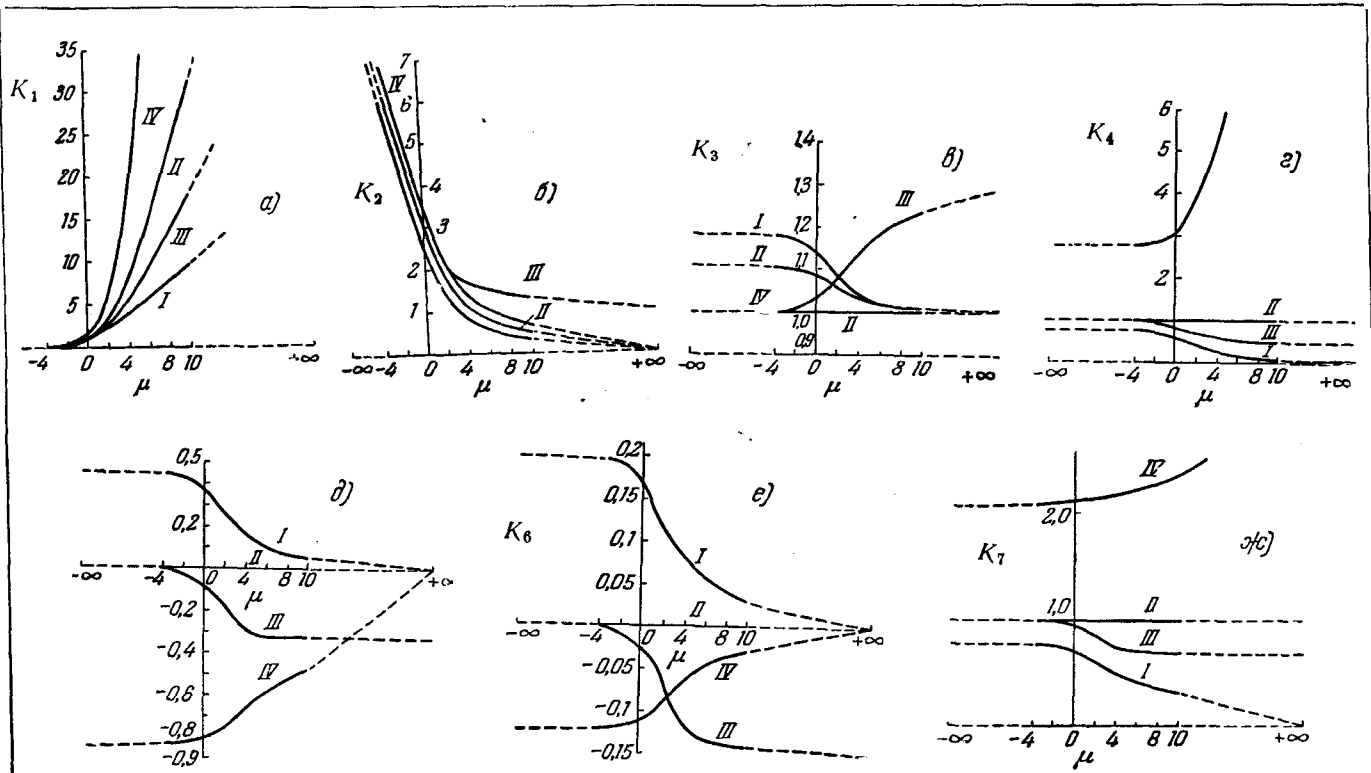


Рис. 10. Графики зависимости коэффициентов  $K_i$  от приведённого химического потенциала.

Заметим, что приняты обозначения:

$$\sigma = \frac{K_1 (\mu^*) 16\pi m^* e^2 k T l_0}{3\hbar^2}, \quad (5.12)$$

$$\alpha = \pm K_2 (\mu^*) \frac{k}{e}, \quad (5.13)$$

$$R = \pm \frac{K_3 (\mu^*)}{N_{n,p} e}, \quad (5.14)$$

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = \frac{K_4 (\mu^*) e^2 l_0^2}{2m^* k T} H^2, \quad (5.15)$$

$$Q = \frac{K_5 (\mu^*) k l_0}{(2m^* k T)^{1/2}}, \quad (5.16)$$

$$P = \frac{3}{2N_{n,p} k} K_6 (\mu^*), \quad (5.17)$$

$$S = \pm \frac{e l_0}{(2m^* k T)^{1/2}} K_7 (\mu^*).$$

Кривые, обозначённые номерами I, II, III, IV, относятся соответственно к случаям: а)  $r=0$ , б)  $r=\frac{1}{2}$ , в)  $r=\frac{1}{2}$ , причём в  $l_0$  входит множитель  $1-\bar{n}_i$  и г)  $r=1$ . Заметим, что в случае, когда  $l_0$  содержит множитель  $1-\bar{n}_i$  (случай ионных кристаллов при низких температурах и больших концентрациях носителей тока, см. табл. III), формулы (5.11) — (5.17) изменяются. Замену соответствующих комбинаций интеграллов Ферми необходимо производить согласно нижеследующей таблице:

$$\left. \begin{aligned} (r+1) F_r (\mu^*) &\rightarrow \frac{3}{4} \left[ F_{\frac{1}{2}} (\mu^*) + \frac{1}{2} F_{-\frac{1}{2}} (\mu^*) \right], \\ (r+2) F_{r+1} (\mu^*) &\rightarrow \frac{5}{4} \left[ F_{\frac{3}{2}} (\mu^*) + \frac{3}{2} F_{\frac{1}{2}} (\mu^*) \right], \\ (r+3) F_{r+2} (\mu^*) &\rightarrow \frac{7}{4} \left[ F_{\frac{5}{2}} (\mu^*) + \frac{5}{2} F_{\frac{3}{2}} (\mu^*) \right]. \end{aligned} \right\} (5.18)$$

Графики на рис. 10 позволяют сделать вывод о том, что в случае электропроводности и термоэдс, если ограничиться практически важной с точки зрения теории полупроводников областью изменения  $-\infty \leq \mu^* \leq 1,5$ , соответствующие кинетические коэффициенты независимо от величины  $r$  однотипно зависят от  $\mu^*$ . Они отличаются лишь по абсолютной величине и то не намного. То же самое относится и к зависимости коэффициента Холла от  $\mu^*$  при различных  $r$  (если отвлечься от случая, изображённого кривой III). Поэтому можно заранее указать на то, что «аномалии» в температурном ходе электропроводности, термоэдс и эффекта Холла

(за исключением вопроса о температурной зависимости подвижности носителей тока, которого мы здесь касаться не будем) вряд ли могут быть отнесены за счёт различия в механизме рассеяния электронов. Здесь решающее значение для интерпретации температурной зависимости этих коэффициентов приобретает температурный ход химического потенциала, который в зависимости от того или иного строения спектра энергии и степени его заполнения электронами может действительно приводить к самым разнообразным и «неожиданным» результатам. Особенно хорошо это видно на примере термоэдс (см. формулу (5.3)). Действительно, первый член в фигурных скобках  $\frac{(2+r)F_{r+1}(\mu^*)}{(1+r)F_r(\mu^*)}$  — единственный, который в какой-то мере связан с механизмом рассеяния электронов, — весьма инертен с точки зрения температурной зависимости. В связи с однотипностью зависимости  $F_{r+1}$  и  $F_r$  от  $\mu^*$  их отношение практически не зависит от  $T$  даже при сильном изменении  $\mu^*$  с температурой. Поэтому, как правило, с точностью до почти постоянной величины температурный ход термоэдс совпадает с температурной зависимостью  $\mu^*$ .

Причина того факта, что, несмотря на сильную зависимость подвижности носителей тока от механизма их рассеяния, это обычно почти не сказывается на температурном ходе электропроводности, кроется в следующем. Обычно подвижность пропорциональна какой-то степени температуры, тогда как в формулу для электропроводности входит ещё концентрация свободных носителей тока, которая гораздо сильнее зависит от температуры. В итоге температурная зависимость подвижности маскируется и её удаётся выявить лишь при сопоставлении одновременно данных об электропроводности и эффекте Холла. Однако это не всегда так. При сильном вырождении электронного газа или при наступлении насыщения (полной ионизации примесных атомов)  $\mu^*$  почти перестаёт зависеть от температуры. В этой области температуры и проявляется вклад подвижности в температурный ход электропроводности.

Иное положение имеет место в случае коэффициентов Нернста, Эттинггаузена и Риги — Ледюка. Здесь изменение механизма рассеяния может привести как к коренному изменению вида зависимости соответствующего интеграла от  $\mu^*$ , так и к перемене знака (случай  $Q$  и  $P$ ). При определённых зависимостях длины пробега от энергии коэффициенты Нернста и Эттинггаузена тождественно обращаются в нуль или становятся очень малыми при снятии вырождения. Поэтому изучение температурной зависимости и величины этих коэффициентов представляет, как нам кажется, большой интерес, так как может дать существенно новые сведения о токовых механизмах в полупроводниках, ускользающих от внимания экспериментаторов при изучении «традиционных» эффектов Холла, термоэдс и электропроводности.

5.5. Случай смешанной проводимости. При наличии смешанной проводимости формулы (5.1) — (5.7) должны быть изме-



нены, так как, за исключением электропроводности, обычно кинетические коэффициенты в случае амфотерных полупроводников не являются простой суммой (или разностью) соответствующих величин для каждого из газов (электронов или дырок) в отдельности. Ниже будет указан способ расчёта электропроводности, термоэдс и эффекта Холла в амфотерных полупроводниках при наличии вырождения. Предварительно сделаем следующее замечание. Как уже было указано в § 3, в амфотерных полупроводниках при небольшом отличии в концентрациях донорной и акцепторной примеси, в эффективных массах носителей и т. д. система носителей тока не вырождена, и, следовательно, можно пользоваться в этом случае обычными формулами для кинетических коэффициентов в полупроводниках со смешанной проводимостью в отсутствии вырождения носителей тока (см., например, <sup>28</sup>). Если же имеются условия для вырождения, то, очевидно, вырождается либо электронный, либо дырочный газ. Для конкретности предположим, что вырождена система электронов, тогда как дырочный газ можно считать невырожденным. В этом случае расчётная формула для электропроводности приобретает следующий вид:

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = \frac{16\pi e^2 kT}{3h^2} [m_n^* I_0^n (r+1) F_r(\mu^*) + m_p^* I_0^p \beta_r e^{-\mu^* - \Delta E^*}], \quad (5.19)$$

где  $\beta_r = 1$  при  $r=0$ ,  $\beta_r = \frac{3}{4} \sqrt{\pi}$  при  $r = \frac{1}{2}$  и  $\beta = 2$  при  $r = 1$ . Термоэдс может быть рассчитана по следующей формуле:

$$\alpha = -\frac{k}{e} \frac{1}{\sigma_n + \sigma_p} \left\{ (r+2) F_{r+1}(\mu^*) - \mu^* (r+1) F_r(\mu^*) - [\gamma_r + \delta_r (\mu^* + \Delta E^*)] e^{-\mu^* - \Delta E^*} \right\}, \quad (5.20)$$

где  $\gamma_r = 2$  при  $r=0$ ,  $\gamma_r = \frac{15}{8} \sqrt{\pi}$  при  $r = \frac{1}{2}$  и  $\gamma_r = 6$  при  $r = 1$ ,  $\delta_r = 1$  при  $r=0$ ,  $\delta_r = \frac{3}{4} \sqrt{\pi}$  при  $r = \frac{1}{2}$  и  $\delta_r = 2$  при  $r = 1$ .

Наконец, константа Холла может быть рассчитана в рассмотренном нами случае амфотерного полупроводника по формуле

$$R = \frac{R_n \sigma_n^2 + R_p \sigma_p^2}{(\sigma_n + \sigma_p)^2}, \quad (5.21)$$

где  $\sigma_n$  и  $\sigma_p$  — электронная и дырочная составляющие электропроводности;  $R_n$  и  $R_p$  — коэффициенты Холла для электронов и дырок порознь, рассчитанные по формуле (5.2). При этом, согласно сказанному, для  $R_p$  можно в нашем случае воспользоваться упрощенным

соотношением вида

$$R_p = \frac{1}{N_p e} \xi_r, \quad (5.22)$$

где  $\xi_r = \frac{3\pi}{8}$  при  $r = 0$ ,  $\xi_r = 1$  при  $r = \frac{1}{2}$  и  $\xi_r = \frac{15}{128} \pi$  при  $r = 1$ .

Мы здесь не будем приводить формулы для расчёта остальных кинетических коэффициентов в случае смешанной проводимости, так как они получаются слишком громоздкими.

### § 6. РАССЕЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ НА ИОНАХ ПРИМЕСИ В ВЫРОЖДЕННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

До сих пор мы рассматривали только рассеяние электронов тепловыми колебаниями решётки. Однако, как стало известно из детальных исследований подвижности носителей тока в ряде полупроводников, в определённых случаях играет роль рассеяние примесными ионами, так что приходится учитывать одновременно оба механизма рассеяния, в результате чего нельзя уже представить длину пробега в виде простой степенной функции энергии. Длина свободного пробега, обусловленная рассеянием на ионах примеси, имеет простой вид

$$l_i = l_i^0 x^2, \quad (6.1)$$

где

$$l_i^0 = \frac{4\epsilon_0'^2 (kT)^2}{\pi N_d e^4 \ln G}, \quad G = 1 + \frac{\epsilon_0'^2 m^{*2} d^2}{e^4} v^4, \quad (6.2)$$

$v$  — скорость электрона,  $d$  — среднее расстояние между ионами примеси. При этом предполагается, что ионы образуют правильную кубическую решётку. Для того чтобы правильно учесть оба механизма рассеяния, нужно суммарную длину пробега найти путём сложения обратных длин пробега: решёточной и примесной. Таким образом, получаем:

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_L} + \frac{1}{l_i}, \quad (6.3)$$

откуда

$$l = \frac{l_L l_i}{l_L + l_i}. \quad (6.4)$$

Ограничиваясь случаем атомных полупроводников, наиболее хорошо изученным экспериментально ( $l_L$  не зависит от энергии электрона), получим:

$$l = \frac{l_L x^2}{x^2 + x^2}, \quad (6.5)$$

где

$$x^2 = \frac{l_L}{l_i^0}. \quad (6.6)$$

Тогда электропроводность может быть вычислена по формуле

$$\sigma = \frac{16\pi e^2 m^* l_l kT}{3h^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3}{x^2 + \chi^2} \frac{e^x - \mu^*}{(e^x - \mu^* + 1)^2} dx. \quad (6.7)$$

Этот интеграл не сводится к интегралам Ферми. Однако можно получить удобные для расчёта формулы при любой степени вырождения. При этом делаются следующие два допущения: 1. Примесь полностью ионизирована. 2. Так как на наиболее важном участке интегрирования  $\ln G$  медленно меняется, его заменяют постоянной величиной, полагая равным  $\nu^2 = 6kT/m^*$  <sup>29</sup>. Таким образом,

$$G = 1 + \frac{36\varepsilon_0'^2 k^2 T^2 d^2}{e^4}. \quad (6.8)$$

При этих предположениях входящий в формулу (6.7) интеграл может быть представлен в виде удобных для вычисления быстро сходящихся рядов.

1.  $\mu^* < 0$ .

$$\sigma = \sigma_0 \left\{ \ln(1 + e^{\mu^*}) - \chi^2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{n\mu^*} [\text{ci}(n\chi) \cos(n\chi) + \text{si}(n\chi) \sin(n\chi)] \right\}, \quad (6.9)$$

где интегральные синус и косинус определяются формулами

$$\text{si } y = - \int_y^{\infty} \frac{\sin t}{t} dt, \quad \text{ci } y = \int_{\infty}^y \frac{\cos t}{t} dt; \quad (6.10)$$

$\sigma_0$  имеет тот смысл, что  $\sigma_0 \ln(1 + e^{\mu^*})$  есть электропроводность атомного полупроводника при учёте только рассеяния решёткой.

2.  $\mu^* > 0$ .

$$\sigma = \sigma_0 \left\{ \ln(1 + e^{\mu^*}) - \chi^2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-n\mu^*} [\text{ci}(n\chi) \cos(n\chi) + \text{si}(n\chi) \sin(n\chi)] + 4\pi\chi^2 \mu^* \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\chi + (2n+1)\pi}{\{[\chi + (2n+1)\pi]^2 + \mu^{*2}\}^{\frac{3}{2}}} \right\}. \quad (6.11)$$

Практически в приведённых формулах из бесконечных сумм достаточно учитывать только первые 2—3 члена. Анализ этих формул показывает, что при росте  $\mu^*$  в случае  $\mu^* > 0$  влияние членов, обусловленных рассеянием на ионах примеси, уменьшается. Этот факт имеет простой физический смысл. По мере увеличения степени вырождения увеличивается средняя скорость электронов и тем самым уменьшается резерфордское рассеяние электронов на ионах, лежащее в основе вывода формулы для  $l_l$ .

### § 7. СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Согласно изложенной теории, вырождения электронного или дырочного газа можно ожидать при соответствующих условиях в любом полупроводнике. В основном условия, способствующие возникновению вырождения электронного газа, сводятся к наличию больших концентраций примеси и малым энергиям активации. Очень часто эти условия имеют место в интерметаллических соединениях, примером чего может служить упоминавшееся выше интерметаллическое соединение  $Mg_2Sn$ , которое, как впервые было установлено в работе<sup>19</sup>, является полупроводником, но в котором имеется, при соответствующих условиях, вырождение электронного газа. Аналогичные факты были установлены в работе<sup>30</sup> для  $CdSb$ . Изменяя

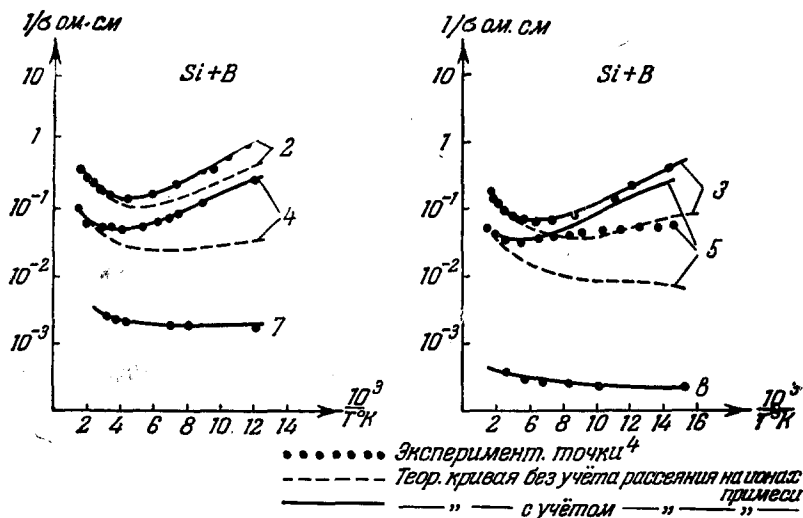


Рис. 11а. Температурная зависимость электросопротивления кремния с примесью бора различной концентрации.

соотношение между количеством металла и кислорода в окислах металла типа  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CdO$  и др. путём восстановления последних, можно также добиться вырожденного состояния системы носителей тока. Интересными объектами изучения с этой точки зрения являются сплавы кремния и германия с трёхвалентными или пятивалентными элементами, которые мы рассмотрим несколько подробнее.

7.1. Электропроводность и эффект Холла в примесных кремнии и германии (случай частичного вырождения). На рис. 11а и 11б приведены графики зависимости

электросопротивления и концентрации дырок от температуры в сплавах кремния с бором по работам <sup>4</sup>. На рис. 12 — данные для сплава кремния с фосфором <sup>31</sup>. На рис. 13 — данные для сплава

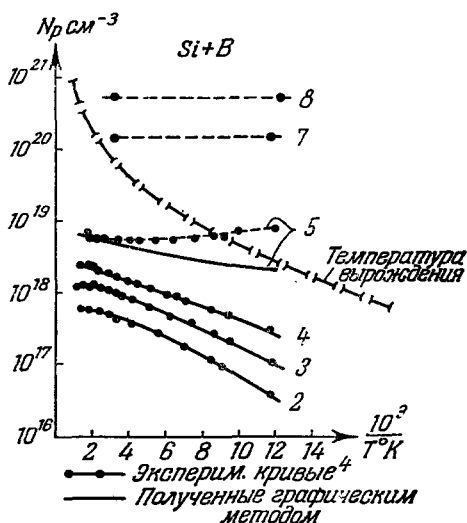


Рис. 116. Температурная зависимость концентрации свободных дырок в кремнии с примесью бора.

- Образец 2 —  $N_a = 6,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$
- » 3 —  $N_a = 1,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$
- » 4 —  $N_a = 2,7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$
- » 5 —  $N_a = 6,7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$
- » 7 —  $N_a = 1,3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$
- » 8 —  $N_a = 1,3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$

германия с мышьяком <sup>5</sup>. Данные для концентрации электронов (или дырок) находились из измерений эффекта Холла и концентрация вычислялась по формуле

$$R = \frac{1}{N_{p,n} e}. \tag{7.1}$$

Особенно тщательному теоретическому исследованию были подвергнуты результаты для сплава кремния с бором <sup>11</sup>. В этой работе, используя экспериментальные данные, относящиеся к концентрации примеси бора и энергии активации примесных дырок, приведённые в <sup>4</sup>, был рассчитан химический потенциал графическим способом. Результаты расчёта приведены на рис. 14. Отметим, что для согласования теоретически найденных значений концентраций дырок в основной зоне с данными <sup>4</sup> необходимо было положить

$m_p^* = 0,436 m$ , а не  $m_p^* = m$ , как это было сделано в <sup>4</sup>. Причина расхождения — неправильное выражение для концентрации электронов на акцепторных примесных уровнях, использованное в <sup>4</sup>,

$$\left( N_a / \left[ 1 + e^{-\Delta E_0 + \mu^* + \Delta E^*} \right] \text{ вместо } N_a / \left[ 1 + \frac{1}{2} e^{-\Delta E_a + \mu^* + \Delta E^*} \right] \right).$$

При этом необходимо было учесть:

1. Уменьшение энергии активации дырок с ростом  $N_a$  по эмпирической формуле <sup>4, 33</sup>

$$\Delta E_a = \Delta E_a^0 - \alpha N_a^{1/3}, \quad (7.2)$$

где  $\Delta E_a^0 = 0,08 \text{ эв}$ ,  $\alpha = 4,3 \cdot 10^{-8} \text{ эв/см}$ .

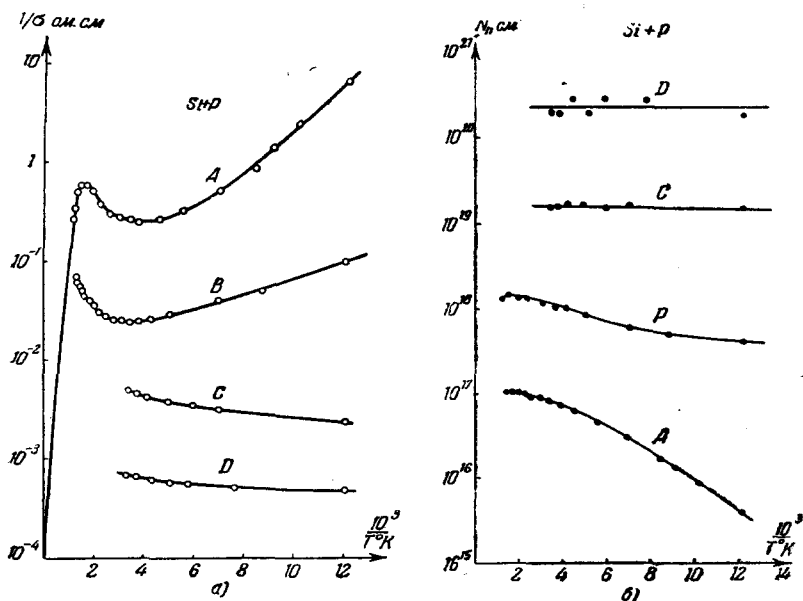


Рис. 12. а) — температурная зависимость электросопротивления кремния с примесью фосфора различной концентрации; б) — температурная зависимость концентрации свободных электронов в кремнии с примесью фосфора.

Образец А —  $N_d = 4,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$

» В —  $N_d = 2,7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$

» С —  $N_d = 4,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$

» D —  $N_d = 4,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$

2. При расчёте электропроводности — рассеяние на ионах по формулам (6.9) и (6.11).

3. Электропроводность рассчитывалась с точностью до постоянного, от температуры не зависящего множителя.

Результаты вычислений показывают, что кривые 2, 3, 4 могут быть получены совершенно точно. При этом оказывается, что для образцов 3 и 4 существенно учитывать частичное вырождение дырочного газа, так как  $-\mu^* - \Delta E^* > -2$ . Таким образом, в случае не очень сильного вырождения ( $1 > -\mu^* - \Delta E^* > -2$  и  $\Delta E_a \neq 0$ ) формулы, опирающиеся на развитую выше теорию, позволяют очень хорошо интерпретировать экспериментальные данные. Единственным неясным пунктом теории является отсутствие надёжного теорети-

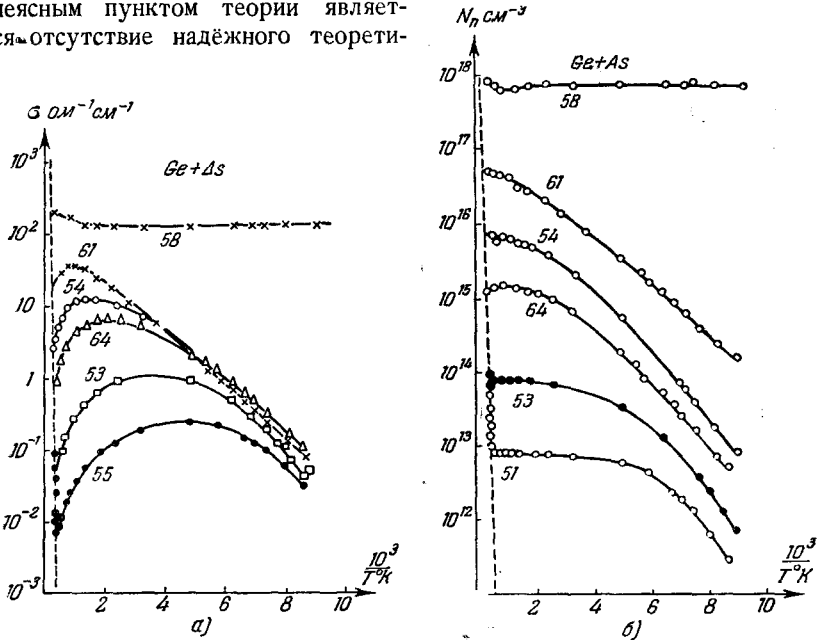


Рис. 13. а) — температурная зависимость электропроводности германия с примесью мышьяка; б) — температурная зависимость концентрации свободных электронов в германии, легированном мышьяком, при различных концентрациях атомов мышьяка.

- Образец 55 —  $N_d = 8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$
- » 53 —  $N_d = 8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$
- » 64 —  $N_d = 1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$
- » 54 —  $N_d = 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$
- » 61 —  $N_d = 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$
- » 58 —  $N_d = 8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$

ческого обоснования формулы (7.2) для зависимости  $\Delta E_a$  от  $N_a$ .<sup>33</sup> Однако случай сильного вырождения выходит за рамки этой теории. Здесь приходится отказаться от введённого в предыдущем

понятия локальных примесных уровней. Этот вопрос требует самостоятельного рассмотрения, к чему мы и переходим.

7.2. Случай сильного вырождения. Сильное вырождение дырочного газа характерно для образцов 5, 7, 8 Si+B (см. рис. 11а и 11б). Прежде всего отметим, что аномальное возрастание концентрации дырок с понижением температуры в образце 5,

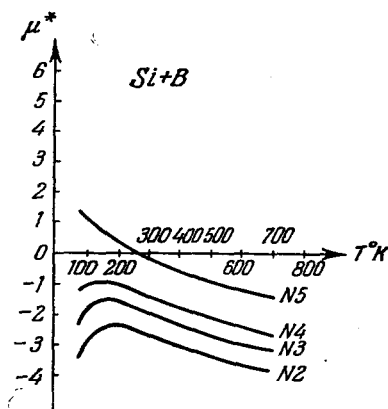


Рис. 14. Температурная зависимость приведенного химического потенциала дырок в кремнии с различной концентрацией примеси бора. Нумерация образцов та же, что и на рис. 11.

повидимому, связано с неправильным пересчетом концентрации из данных о температурной зависимости постоянной Холла, о чём более подробно будет сказано в 7.4. В образцах 7 и 8 концентрация дырок не зависит от температуры подобно концентрации электронов в металле. Так как для всех образцов, начиная с 5-го, концентрация примеси уже настолько велика, что  $\Delta E_a = 0$ , можно считать, что локальные уровни исчезают, и мы имеем такую же ситуацию, как в металле, когда энергия активации носителей тока равна нулю, т. е. мы имеем одну зону, в которой уже при абсолютном нуле температуры находятся все свободные дырки. Хотя с теоретической точки зрения такая концепция наталкивается на ряд

неясностей, о чём подробнее будет сказано в § 8, она всё же даёт возможность понять независимость концентрации дырок от температуры. Оказывается, что речь в случае сильного вырождения дырочного газа идёт уже о таких концентрациях носителей тока, что применимы приближённые формулы статистики Ферми — Дирака, соответствующие сильному вырождению, которые обычно применяются в теории металлов. Это даёт возможность легко вычислить химический потенциал по известной формуле Зоммерфельда

$$\mu_0 = \frac{h^3}{2m^*} \left( \frac{3N_{a,d}}{8\pi} \right)^{2/3} \quad (7.3)$$

или по формуле Зоммерфельда с поправочным членом

$$\mu = \mu_0 \left[ 1 - \frac{\pi^2 k^2 T^2}{12\mu_0^2} \right]. \quad (7.4)$$

Заметим, что при  $\mu^* > 3$  эти формулы дают химический потенциал с точностью до 3%. Можно также вычислить по известной фор-



муле теории металлов температуру вырождения:

$$T_0 = \frac{h^2}{2\pi k m^*} N_{a, д}^{2/3}. \quad (7.5)$$

На рис. 116 пунктирной кривой изображена область вырождения, рассчитанная по формуле (7.5). Как видно из рисунка, образцы 5, 7, 8 попадают в эту область.

Однако в отношении расчёта электропроводности в этом случае имеются серьёзные затруднения, о которых подробно будет сказано в § 8.

7.3. Вырождение электронного газа и теплопроводность полупроводников. Интересный случай вырождения электронного газа наблюдал А. В. Иоффе и А. Ф. Иоффе<sup>34</sup>. Как известно, теплопроводность кристалла складывается из двух частей: теплопроводности решётки и теплопроводности электронной:

$\kappa = \kappa_p + \kappa_e$ . Последняя пропорциональна электропроводности

$$\kappa_e = \beta \sigma. \quad (7.6)$$

Коэффициент  $\beta$  (так называемое отношение Видемана — Франца) имеет значения:

$$\beta = \begin{cases} 2 \left(\frac{k}{e}\right)^2 T & \text{— для невырожденного электронного газа,} \\ \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e}\right)^2 T & \text{— в случае сильно вырожденного электронного газа.} \end{cases} \quad (7.7)$$

Указанные авторы исследовали теплопроводность серии образцов одного интерметаллического соединения различных удельных сопротивлений. Оказалось, что значение коэффициента  $\beta$  для высокоомных образцов близко к значению  $2 \left(\frac{k}{e}\right)^2 T$ , а для низкоомных образцов значение  $\beta$  близко к  $\frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e}\right)^2 T$ , что со всей очевидностью указывает на наличие вырождения электронного газа в этом последнем случае (рис. 15).

7.4. Эффект Холла в германии при низких температурах. При низких температурах в германии иногда наблюдается аномальное (рис. 16) пологое падение постоянной Холла при уменьшении температуры. Если пользоваться простой формулой (7.1) для

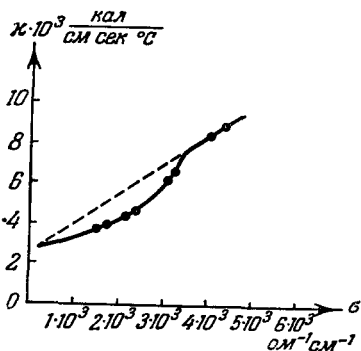


Рис. 15. Зависимость теплопроводности полупроводника от электропроводности.

коэффициента Холла, то отсюда вытекало бы, что концентрация носителей тока растёт при уменьшении температуры, что физически бессмысленно. Подобный случай рассматривался в работе<sup>35</sup>, где было показано, что при учёте вырождения электронного газа (коэффициент  $K_3 (\mu^*)$  в формуле (5.14)) парадокс исчезает: несмотря на

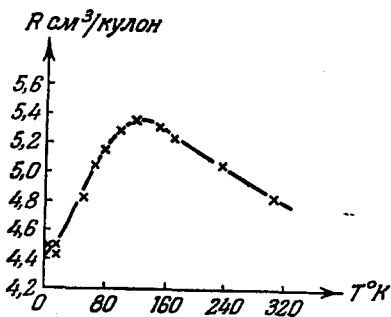


Рис. 16а. Температурная зависимость постоянной Холла в германии при низких температурах согласно<sup>35</sup>.

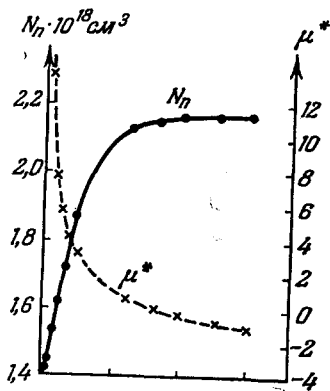


Рис. 16б. Температурная зависимость концентрации носителей тока в германии при низких температурах<sup>35</sup>.

то, что постоянная Холла падает при уменьшении температуры, концентрация носителей тока также падает или остаётся постоянной.

7.5. Температурная зависимость термоэдс при наличии вырождения. Как уже было сказано, температурная зависимость термоэдс с точностью до аддитивной почти постоянной величины совпадает с температурной зависимостью приведённого химического потенциала. Поэтому при наличии вырождения электронного газа следует ожидать почти не зависящих от температуры небольших значений термоэлектродвижущей силы, имеющих тенденцию расти с ростом температуры. Это, как правило, и наблюдается на опыте. На рис. 17 приведены температурные зависимости термоэдс в германии с примесью алюминия или сурьмы. В образцах 27L и 26Z (рис. 17а), а также 34F, 33N и 34E (рис. 17б), концентрация носителей тока в которых такова, что наступает вырождение, температурная зависимость термоэдс действительно слегка растёт с ростом температуры в области вырождения (область температуры от  $-150^\circ\text{C}$  до  $+250^\circ\text{C}$ ). При этом значение термоэдс вырожденных образцов ( $\sim 200-250 \mu\text{в/град}$  для образцов Ge + Al и  $\sim 450 \mu\text{в/град}$  в случае образцов Ge + Sb) действительно меньше по абсолютной величине и гораздо слабее изменяется с температурой, чем в случае снятия вырождения. Легко показать, что особенности температурной зависимости термоэдс в невырожденных образцах (наличие максимума и минимума  $\alpha(T)$ )

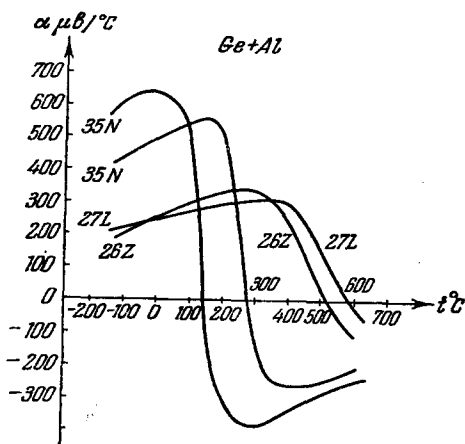


Рис. 17а. Температурная зависимость термоэдс в германии с примесью алюминия

- Образец 35N —  $N_a = 5,6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$
- » 35M —  $N_a = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$
- » 26Z —  $N_a = 4,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$
- » 27L —  $N_a = 7,0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$

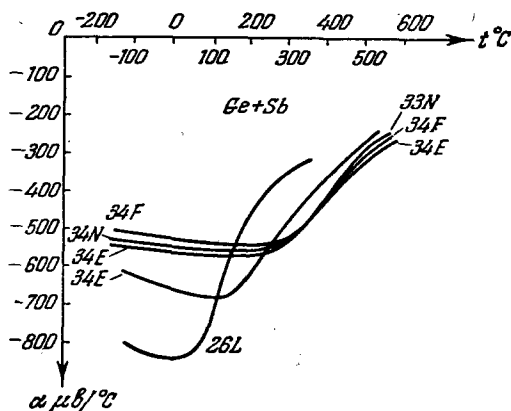


Рис. 17б. Температурная зависимость термоэдс в германии с примесью сурьмы.

- Образец 26L —  $N_d = 3,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$
- » 33E —  $N_d = 9,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$
- » 34E —  $N_d = 5,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$
- » 34F —  $N_d = 7,1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$
- » 33N —  $N_d = 7,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$

в случае  $\text{Ge} + \text{Al}$ , характер температурной зависимости  $\alpha$  в образце  $26L$  ( $\text{Ge} + \text{Sb}$ ) легко могут быть связаны с соответствующей температурной зависимостью  $\mu^*$  в этих образцах. Действительно, кривые  $\alpha(T)$  в случае образцов  $35N$  и  $35M$  типичны для температурной зависимости химического потенциала при наличии смешанной проводимости: при низких температурах проводимость примесная дырочная и химический потенциал расположен в нижней половине запрещенной зоны, при высоких температурах он перемещается в верхнюю половину в связи с активизирующей собственной проводимостью, ввиду того, что эффективная масса электронов гораздо меньше эффективной массы электрона (см. формулу (3.9)). Механизм собственной проводимости обуславливает также снятие вырождения дырочного газа в образцах  $27L$  и  $27Z$  при  $t^\circ > 400^\circ \text{C}$  и стремление соответствующих кривых  $\alpha(T)$  к изменению знака. В случае электронного примесного германия (образцы  $26L$ ,  $33E$ ,  $34E$ ,  $33N$  и  $34F$ ) в области собственной проводимости такой тенденции к изменению знака, естественно, нет.

Необходимо отметить, что на температурную зависимость термоэдс при очень низких температурах большое влияние имеет процесс «увлечения» электронов фононами, или «эффект Гуревича»<sup>36</sup>. Физическая сущность этого эффекта состоит в том, что при известных условиях (в случае невырожденных полупроводников при низких температурах) необходимо для получения правильного результата учесть возмущение равновесного состояния системы фононов, вызванное взаимодействием последних с электронами проводимости. Как показано в<sup>37</sup>, эффект Гуревича в невырожденных полупроводниках несуществен при высоких температурах, однако при низких температурах положение резко изменяется<sup>38</sup>. В связи с тем, что при наличии вырождения электронного газа этот эффект, повидимому, мало сказывается и в области низких температур, мы его здесь касаться не будем.

## § 8. НЕКОТОРЫЕ НЕРЕШЁННЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ВЫРОЖДЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

В этом параграфе мы отметим некоторые нерешённые вопросы теории полупроводников, которые возникают в связи с изучением электронного газа в них.

8.1. Электропроводность сильно вырожденных полупроводников. Как уже отмечалось выше, теория электропроводности сильно вырожденных полупроводников встречается с серьезными затруднениями. Из рис. 11а видно, что в образцах 7, 8 сплава  $\text{Si} + \text{B}$  электропроводность практически не зависит от температуры. Обычно это объясняется теорией Джонсона и Ларк-Горвица<sup>39</sup>, которая основывается на следующих предположениях: а) так как с уменьшением температуры  $l_L$  возрастает, то в области

низких температур (когда наблюдается вырождение)  $l_L \gg l_i$ , так что результирующая  $l \approx l_i$ , т. е. рассеяние обусловлено исключительно примесными ионами. б) При низких температурах рассеиваются главным образом электроны с небольшими скоростями. Поэтому в выражении (6.2) для  $G$  не вводилось  $kT$  вместо  $m^*v^2$ , а в выражении для  $l_i^0$  функция  $\ln G$  разлагалась в ряд

$$\ln G \approx \frac{\varepsilon_0 l^2 m^{*2} d^2 v^4}{e^4}, \quad (8.1)$$

так что

$$\chi^2 = l_L N_{д,а} \pi d^2 \chi^2; \quad (8.2)$$

в) В области сильного вырождения можно пользоваться приближёнными формулами статистики Ферми — Дирака, обычно применяемыми в теории металлов. При этих предположениях результат Джонсона и Ларк-Горовица получается непосредственно из формулы (6.7). Действительно, чтобы учесть первое предположение, достаточно в знаменателе подинтегрального выражения пренебречь  $\chi^2$  по сравнению с  $\chi^2$ , так что

$$\sigma = \frac{16\pi e^2 m^* l_L kT}{3h^3} \int_0^\infty \frac{x^3 e^{x-\mu^*}}{x^2 (e^{x-\mu^*} + 1)} dx. \quad (8.3)$$

Подставляя сюда  $\chi^2$  из (8.2), получаем элементарный интеграл, который даёт

$$\sigma = \frac{16e^2 m^* kT}{3h^3 N_{д,а} d^2} \ln(1 + e^{\mu^*}). \quad (8.4)$$

В области сильного вырождения  $\mu^* > 1$  и  $\ln(1 + e^{\mu^*}) \approx \mu^*$ , так что

$$\sigma = \frac{16e^2 m^* \mu^*}{3h^3 N_{д,а} d^2} \quad (8.5)$$

или, воспользовавшись (7.3),

$$\sigma = \frac{2e^3}{3hd^2 (3N_{д,а} \pi^2)^{1/3}}. \quad (8.6)$$

Эта формула совпадает с формулой, выведенной Джонсоном и Ларк-Горовицем, за исключением коэффициента 2, который, повидимому, у них ошибочно опущен из-за неучёта статистического веса спина. Таким образом, согласно формуле (8.6) электропроводность вырожденных полупроводников, в соответствии с опытом, не зависит от температуры. Как утверждают Джонсон и Ларк-Горовиц, формула (8.6) даёт правильный порядок величины наблюдаемой электропроводности.

Тем не менее легко убедиться, что предположения, на основе которых получена формула (8.6), не соответствуют истинному положению вещей. Ошибка в рассуждении Джонсона и Ларк-Горовица

заключается в отсутствии учёта того важного обстоятельства, что по мере увеличения степени вырождения растёт и  $I_i$ , хотя явно от температуры оно не зависит. Действительно, в вырожденном газе могут рассеиваться, как известно, только электроны, энергия которых порядка энергии Ферми (химического потенциала), а последний растёт с ростом степени вырождения. С другой стороны, вероятность резерфордского рассеяния сильно убывает с возрастанием энергии, в результате чего  $I_i$  возрастает. Таким образом, предположение о выполнении неравенства  $I_L \gg I_i$  не имеет под собой основания. По тем же причинам нельзя предполагать в выражении для  $G$  член, зависящий от энергии электрона, малым по сравнению с единицей (в нём энергию нужно положить равной  $\mu$ ) и нельзя пользоваться разложением логарифма. В несправедливости предположений Джонсона и Ларк-Горовица можно убедиться ещё следующим образом. Если было использовано предположение, что  $x^2 \ll x'^2$ , тогда как в (6.7) интегрирование идёт от 0 до  $\infty$ . Это приближение имеет смысл, если при  $x \gg x' \frac{e^{x-\mu^*}}{(e^{x-\mu^*} + 1)^2} \ll 1$ . Но это может быть только в том случае, если  $\mu^* \ll x$ . Однако оценка этих величин для образца 7 Si + В даёт противоположное неравенство. Заметим, что, как уже отмечалось выше, формула (6.11) также показывает, что при увеличении вырождения электронного газа роль рассеяния на примесных ионах ничтожно мала.

Таким образом, вопрос о теоретической интерпретации температурной зависимости электропроводности сильно вырожденных полупроводников остаётся открытым. В связи с этим, однако, возникает целый ряд важных новых вопросов.

8.2. *Вопрос о примесных зонах.* Следует отметить, что предположения, на основании которых была получена формула (6.7) для электропроводности полупроводников с учётом рассеяния на ионах примеси, из которой затем были получены формулы (6.9) и (9.11) для вырожденных полупроводников, также могут быть подвергнуты критике. Дело в том, что эта формула основана на предположении об аддитивности обратных длин свободного пробега. Физически это означает, что оба механизма рассеяния — рассеяние на тепловых колебаниях решётки и рассеяние на примесных ионах — действуют независимо друг от друга. Между тем, поскольку вырождение в полупроводниках наступает при больших концентрациях примеси, естественно ожидать сильного взаимодействия примеси с решёткой, в результате чего может измениться существенным образом энергетический спектр электронов в решётке так, что от аддитивности может не остаться никакого следа. Одной из форм выражения этой идеи является неоднократно высказываемое в последнее время в литературе предположение (А. Ф. Иоффе<sup>40</sup>) о наличии примесных зон в полупроводниках, т. е. достаточно узких энергетических зон, расположенных в области

запрещённой энергетической зоны и приводящих к делокализации «примесных» электронов или дырок (рис. 18). Необходимо сразу подчеркнуть, что в основе предположения о существовании примесных зон

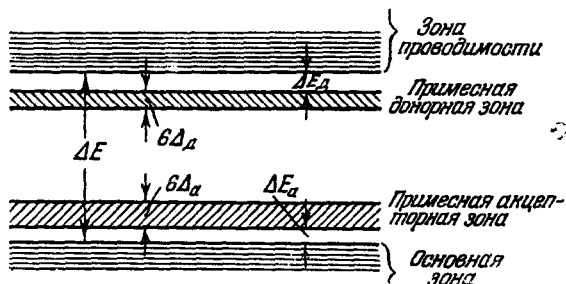


Рис. 18. Энергетический спектр примесного полупроводника с узкими примесными зонами.

лежит качественное соображение о том, что при достаточно больших концентрациях примеси волновые функции локальных состояний «примесных» электронов перекрываются подобно тому, как перекрытие волновых функций изолированных атомов при их достаточном сближении приводит к образованию энергетических зон в металлах. Различие состоит только в том, что эффективный радиус волновых функций «примесных» электронов больше радиуса волновых функций изолированных атомов, так как «примесный» электрон движется в среде с большой диэлектрической постоянной ( $\epsilon'_0 = 12$  в Si и  $\epsilon'_0 = 16$  в Ge). Поэтому эффективное «перекрывание» волновых функций начинается здесь при больших расстояниях, а энергетическая зона получается узкой. С количественной точки зрения эти взгляды для ионных полупроводников были разработаны Пекаром и Кривоглазом<sup>41</sup> на основе поляронной теории  $F$ - и  $F'$ -центров. Однако для атомных полупроводников вопрос о механизме образования примесных зон с теоретической стороны остаётся совершенно неразработанным, хотя этот вопрос чрезвычайно важен. Несомненно, что вопрос о зависимости энергии активации носителей тока с локальных уровней от концентрации примесей теснейшим образом связан с вопросом об образовании примесных зон. Действительно, появление очень узкой зоны при статистическом расчёте концентрации носителей тока может проявляться как уменьшение энергии активации последних.

В этой статье нас интересует главным образом вопрос о влиянии примесных зон на статистические свойства электронного или дырочного газа. Остановимся несколько подробнее на основных экспериментальных фактах, которые трактуются как свидетельство наличия примесных зон, и рассмотрим, насколько такая трактовка является обоснованной.

8.3. Электропроводность PbS. На рис. 19 изображена температурная зависимость удельного сопротивления PbS при разных концентрациях примеси. Как видно из рисунка, при низких температурах (вплоть до 2° К) зависимость  $\rho(T)$  имеет металлический характер, тогда как при высоких температурах — типичный полупроводниковый. Температура перехода от металлической проводимости к полупроводниковой повышается при увеличении концентрации примесей.

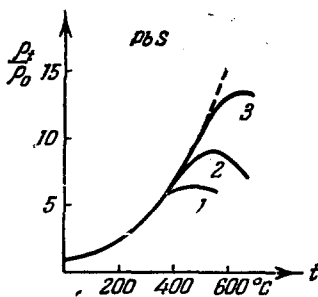


Рис. 19. Температурная зависимость удельного сопротивления сернистого свинца.

С точки зрения представления о примесных зонах эти результаты интерпретируются следующим образом. При низких температурах электроны сконцентрированы в примесной зоне, которая неполностью заполнена, и поэтому проводимость имеет такой же характер, как в металле. При повышении температуры электроны постепенно переходят в зону проводимости. Так как в примесной зоне, вследствие её небольшой ширины (0,04 эВ в PbS согласно вычислениям Пекара и Кривоглаза <sup>416</sup>) и, следовательно, большой эффективной массы, подвижность примесных электронов гораздо меньше подвижности в зоне проводимости, переход электронов в зону проводимости будет приводить к уменьшению сопротивления. Изменение характера проводимости будет иметь место тогда, когда начнёт преобладать ток в зоне проводимости. Естественно, чем выше концентрация примеси, т. е. чем больше при низких температурах электронов в примесной зоне, тем выше будет температура перехода.

8.4. Эффект Холла в германии при низких температурах. Недавно опубликована работа Хунга и Глиссмана <sup>11</sup>, в которой произведены тщательные измерения сопротивления и эффекта Холла в германии при низких температурах. Для нас особый интерес представляют данные, относящиеся к эффекту Холла. Характеристики исследованных образцов приведены в таблице IV. Экспериментальные данные приведены на рис. 20 и 21. Характерной особенностью всех образцов, кроме сильно вырожденных (SB-4, SB-5, B-3), является наличие резко выраженного максимума коэффициента Холла при низких температурах, причём убывание концентрации носителей тока с ростом температуры столь значительно, что оно не может быть отнесено за счёт изменения коэффициента  $K_3 (\mu^*)$  в формуле (5.14). Анализируя свои данные, авторы приходят к выводу, что их результаты могут быть получены, если принять, что спектр электронов в германии имеет изображённый на рис. 18 вид, причём акцепторная зона при абсолютном нуле является полностью заполненной (это предположение необходимо для того, чтобы



Таблица IV

Образец	Концентрация носителей тока в области насыщения $n_0$ ( $\text{см}^{-3}$ )	Концентрация рассеивающих примесных центров $N_0$ при $0^\circ \text{K}$ ( $\text{см}^{-3}$ )	$N_d = n_0 + \frac{1}{2} N_0$ (или $N_A$ для $p$ -типа) ( $\text{см}^{-3}$ )	$\Delta E_d$ , эВ	Сопротивление насыщения при низких температурах ( $\text{ОМ}\cdot\text{см}$ )	Подвижность в примесной зоне ( $\text{см}^2/\text{сек}$ )
HP — 1 ( $n$ )	$1,2 \cdot 10^{14}$	$10^{14}$	$1,7 \cdot 10^{14}$	0,0135	$4 \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
HP — 2 ( $p$ )	$2,5 \cdot 10^{14}$	$10^{15}$	$7,5 \cdot 10^{14}$	0,0123	$10^7$	$3 \cdot 10^{-3}$
SB — 1 ( $n$ )	$7,0 \cdot 10^{15}$	$1,8 \cdot 10^{15}$	$7,9 \cdot 10^{15}$	0,0093	$2 \cdot 10^4$	0,05
SB — 2 ( $n$ )	$7,0 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{15}$	$8,0 \cdot 10^{15}$	0,0083	$10^5$	0,01
SB — 3 ( $n$ )	$4,5 \cdot 10^{16}$		$4,5 \cdot 10^{16}$	0,0055	$3 \cdot 10^3$	0,5
SB — 4 ( $n$ )	$1,5 \cdot 10^{17}$		$1,5 \cdot 10^{17}$		0,5	100
SB — 5 ( $n$ )	$4,0 \cdot 10^{18}$		$4,0 \cdot 10^{18}$		0,0045	
B — 1 ( $p$ )	$8,5 \cdot 10^{15}$	$8,5 \cdot 10^{15}$	$1,3 \cdot 10^{16}$	0,0090	$3 \cdot 10^2$	2,8
B — 2 ( $p$ )	$3,3 \cdot 10^{16}$	$3,3 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{16}$		3	67
B — 3 ( $p$ )	$1,8 \cdot 10^{17}$	$1,8 \cdot 10^{17}$	$2,7 \cdot 10^{17}$		0,1	400

объяснить некоторое расхождение между концентрацией рассеивающих центров и концентрацией примеси, которое вытекает из температурной зависимости подвижности). Наличие максимума в этой схеме объясняется качественно очень просто. При низких температурах преобладает проводимость примесной зоны. Поэтому, когда электроны начинают переходить в зону проводимости, это проявляется как уменьшение концентрации носителей в примесной зоне, что даёт восходящую ветвь для коэффициента Холла. Наоборот, когда при более высоких температурах начинает преобладать ток в зоне проводимости, это проявляется как увеличение концентрации носителей в последней, что даёт нисходящую ветвь  $R(T)$ .

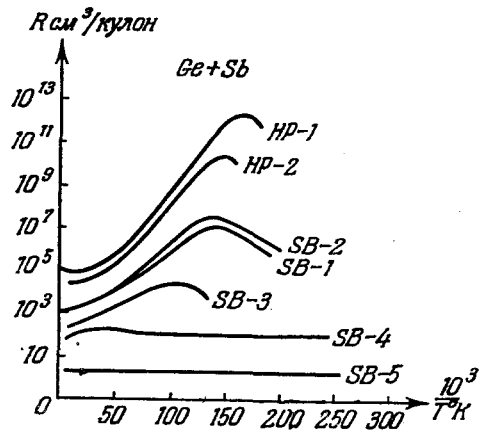


Рис. 20. Температурная зависимость постоянной Холла в германии при низких температурах согласно<sup>11</sup>. Образцы HP — высокой степени чистоты, образцы SB — с примесью сурьмы. Все образцы  $n$ -типа, за исключением HP-2.

Следует, однако, отметить, что рассуждения этих авторов вызывают некоторые замечания. Во-первых, максимумы проявляются наиболее резко в образцах с настолько небольшими концентрациями

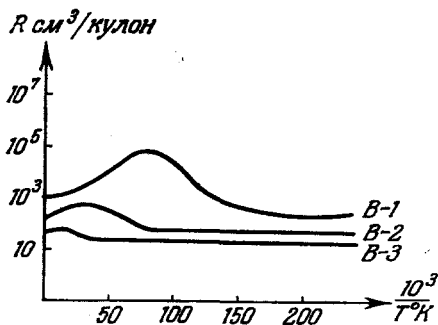


Рис. 21. Температурная зависимость постоянной Холла для образцов германия, подверженных действию нейтронного излучения<sup>11</sup>. Бомбардировка меняет знак проводимости с *n*-типа на *p*-тип.

примеси, что с точки зрения развитых выше соображений образование примесных зон кажется весьма маловероятным. Наоборот, в сильно выраженных образцах, содержащих большие концентрации примеси, где и следовало бы ожидать появления примесных зон, максимум на кривой  $R(T)$  исчезает. Далее следует отметить, что для получения количественных результатов авторы для расчёта проводимости и эффекта Холла в примесной зоне пользуются теми же формулами, которые применяются

для расчёта этих эффектов в зоне проводимости, а справедливость этого чрезвычайно сомнительна.

8.5. Кинетические явления в примесной зоне. Кинетические явления в примесной зоне с теоретической стороны также мало исследованы. Однако из качественных соображений можно ожидать здесь существенного отличия в температурном ходе кинетических коэффициентов по сравнению с тем, что имеет место в зоне проводимости. Дело в том, что когда ширина энергетической зоны имеет порядок величины  $kT$ , то тепловым движением электроны разбрасываются более или менее равномерно по всем состояниям в зоне. Между тем известно, что поведение электрона в верхней половине зоны имеет существенные особенности: отрицательная эффективная масса и др. Поэтому при расчёте кинетических явлений и статистических свойств электронного газа в примесной зоне абсолютно неприемлемым оказывается метод эффективной массы, который правильно передаёт энергетический спектр вблизи нижнего или верхнего края зоны и не может быть использован в тех случаях, когда существенную роль играет спектр зоны в целом. Предварительная количественная разработка этих представлений дана в работе<sup>42</sup>. Эффект разбрасывания электронов по всем состояниям зоны в электропроводности проявляется как уменьшение эффективного числа носителей тока. Естественно, что чем больше степень заполнения примесной зоны, тем легче осуществляется разбрасывание электронов по зоне. Всё это в корне меняет температурную зависимость электропроводности в примесной зоне. В термоэлектрических явлениях и в эффекте

Холла при заполнении зоны больше чем наполовину кинетические коэффициенты меняют знак. Типичный ход химического потенциала электронного газа в узкой энергетической зоне с температурой приведён на рис. 22. Имеется следующая особенность: в случае заполнения зоны меньше чем наполовину степень вырождения возрастает при понижении температуры, в случае заполнения больше чем наполовину — при повышении температуры. Оценка показывает, что

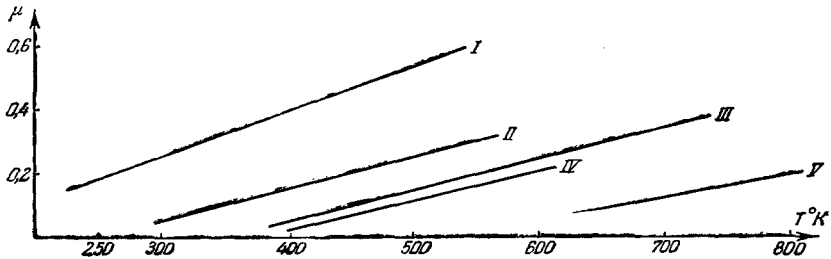


Рис. 22. Зависимость химического потенциала электронного газа от температуры в узкой энергетической зоне.

потолок зоны сказывается до  $(\Delta/kT) \sim 20$ . При более широких зонах уже можно пользоваться обычными формулами. В связи с этим отметим, что так как максимумы на кривых  $\rho(T)$  для PbS имеют место в интервале 400—600° С ( $kT \sim 0,06$  эв), а ширина примесной зоны по Пекару и Кривоглазу — 0,04 эв, то ясно, что анализ явлений в PbS при низких температурах не может быть произведён без учёта теории узких энергетических зон. Поэтому качественные рассуждения, приведённые в 8.3 и 8.4, не убедительны.

### § 9. КРАТКИЙ ОЧЕРК РАЗВИТИЯ УЧЕНИЯ О ВЫРОЖДЕННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Явление металлизации полупроводника при низких температурах впервые открыто при исследовании электрических свойств SiC Курчатовым, Костиной и Русиновым в 1935 г.<sup>2</sup> Авторами тогда ещё была выдвинута гипотеза примесной зоны для объяснения казавшихся тогда аномальными свойств SiC при низких температурах. Позднее такое же явление открыто в PbS. Однако объяснение названных авторов<sup>2</sup> казалось мало обоснованным, так как нельзя было понять причину порождения примесной зоны при концентрациях избыточного свинца в PbS порядка  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Физические механизмы, приводящие к порождению примесной зоны, были вскрыты лишь в 1952 г. в работе Пекара и Кривоглаза<sup>41</sup> на основе теории поляронов.

Однако PbS относится, собственно говоря, не к разряду полупроводников, а к полуметаллам (примесным металлам). Последние

характеризуются тем, что металлическая проводимость проявляется в них при низких температурах, начиная с абсолютного нуля. Явление же вырождения электронного газа, открытое в ряде хорошо проводящих полупроводников, отличается тем, что оно снимается не только при высоких, но также и при низких температурах, так что при  $T \rightarrow 0$   $\sigma \rightarrow 0$ . При этом оказалось, что в зависимости от концентрации примесей одно и то же вещество может себя вести и как вырожденный полупроводник и как полуметалл. Было также обнаружено, что ещё задолго до наступления чисто «металлических» черт в полупроводниках электронный газ в них уже нельзя считать обычным «классическим» газом, подчиняющимся статистике Максвелла — Больцмана.

Мысль о том, что аномальные свойства в той или иной степени вырожденных полупроводников, а также полуметаллов следует связать со статистическими свойствами системы носителей тока в них, в частности с температурной зависимостью химического потенциала, впервые высказана и реализована в работах Шифрина<sup>24</sup> в 1944 г. Им впервые выведены общие зависимости различных кинетических коэффициентов в полупроводниках и полуметаллах от химического потенциала при различных видах зависимости длины пробега от энергии (формулы (5.1) — (5.3)), исследован вопрос о влиянии вырождения на зависимость длины пробега от энергии в случае ионных полупроводников, о температурной зависимости химического потенциала в случае простого примесного полупроводника вильсоновского типа и ряд других вопросов. К сожалению, Шифриным не были получены аналитические зависимости химического потенциала от температуры, что значительно затрудняло использование его результатов для интерпретации всё нарастающей массы экспериментального материала по электрическим свойствам полупроводников. По настоящему значение работ Шифрина было оценено лишь в послевоенное время в связи с широким развитием полупроводниковой техники на базе хорошо проводящих полупроводников. Многие из предсказанных Шифриным эффектов действительно обнаружены при тщательном исследовании электрических свойств Ge, Si и SiC.

Из послевоенных работ, в значительной мере дополняющих результаты Шифрина, необходимо отметить работу Буша по исследованию поведения электронного газа в SiC<sup>14</sup>. Им получена формула (3.4), позволяющая определить температурную зависимость химического потенциала в примесных полупроводниках. Райт<sup>26</sup> в своей работе значительно систематизировал результаты Шифрина и дополнил их рядом зависимостей для кинетических коэффициентов (формулы (5.4) — (5.7)). Были разработаны графические методы определения химического потенциала в полупроводниках со сложным энергетическим спектром с учётом, вырождения электронного газа (например, Моозер<sup>10</sup>). В работе Конторовой<sup>21</sup> исследовано влияние

вырождения электронного газа на термоэлектрические свойства полупроводников.

Настоящая статья несколько уточняет и развивает результаты, полученные в основном Шифриным.

### § 10. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги сказанному, можно сделать следующие выводы:

1. Вырождение электронного газа в полупроводниках реально существует и обнаруживается во многих явлениях.

2. Учёт вырождения электронного газа в полупроводниках позволяет объяснить на основании зонной теории большее число фактов.

3. В случае слабого вырождения электронного газа теоретические формулы находятся в хорошем согласии с опытными данными.

4. В случае сильного вырождения возникает ряд трудностей. В основном эти трудности связаны с тем, что недостаточно изучен энергетический спектр электрона в сильно вырожденных полупроводниках.

5. Одним из актуальных направлений дальнейших исследований является разработка теории образования примесных зон в атомных полупроводниках и свойств полупроводников с примесной зоной.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Дунаев и Ю. П. Маслаковец, *ЖЭТФ* **17**, 901 (1947).
2. И. В. Курчатова, Т. Костина и Л. Русинов, *Sov. Phys.* **7**, 129 (1935).
3. D. A. Detwiler, *Phys. Rev.* **97**, 1575 (1955).
4. G. L. Pearson, J. Bardeen, *Phys. Rev.* **75**, 865 (1949).
5. E. M. Cowell, *Proc. of the IRE* **40**, 1327 (1952).
6. А. Г. Самойлович, *Доповіді АН УРСР*, № 3, 174 (1954).
7. K. Lehovec, H. Kedesday, *Journ. appl. phys.* **22**, 65 (1951).
8. В. Шокли, *Теория электронных полупроводников*, ИЛ, 1953.
9. J. S. Blakemore, *Electrical Commun.* **29**, 2 (1952).
10. E. Mooser, *Zeits. f. angew. Math. Phys.* **4**, № 6 (1953).
11. C. S. Hung, J. R. Gliessman, *Phys. Rev.* **96**, 1226 (1954).
12. J. Mc Dougal, E. C. Stoner, *Phil. Trans. Roy. Soc. [A]* **67**, 239 (1939).
13. P. Rhodes, *Proc. Roy. Soc. [A]* **204**, 396 (1950).
14. G. Busch, H. Labhart, *Helv. Phys. Acta* **20**, 461 (1946).
15. Б. И. Давыдов, И. Т. Шмушкевич, *УФН* **24**, 21 (1940).
16. W. C. Dunlap Jr., *Phys. Rev.* **97**, 614 (1955).
17. А. Г. Самойлович, *Доповіді АН УРСР*, № 4, 256 (1954).
18. G. Busch, E. Mooser, *Helv. Phys. Acta* **26**, 611 (1953).
19. Б. И. Болтакс, *ДАН СССР* **14**, 487, 653 (1949).
20. Б. И. Болтакс, *ЖТФ* **20**, 180 (1950).
21. Т. А. Конторова, *ЖТФ* **24**, 1687 (1954).
22. F. Seitz, *Phys. Rev.* **73**, 549 (1948).
23. W. Shockley, J. Bardeen, *Phys. Rev.* **77**, 407; **80**, 72 (1950).
24. К. С. Шифрин, *ЖТФ* **14**, 40; 49 (1944).
25. H. Fröhlich, N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc. [A]* **171**, 496 (1939).
26. R. Wright, *Proc. Phys. Soc. [A]* **64**, 11 (1954).
27. Л. Коренблит и Т. Шрайфельд, *ЖТФ* **25**, № 6 и 7 (1955).

28. А. Г. Самойлович и Л. Л. Коренблит, УФН **49**, 243, 337 (1953).
  29. E. M. Conwell, V. F. Weisskopf, Phys. Rev. **77**, 388 (1950).
  30. E. Justi, G. Lautz, Zeits. Naturforsch. **7a**, 191, 602 (1952).
  31. Б. И. Болтакс, ЖТФ **20**, 3 (1950).
  32. R. G. Breckenridge, W. R. Hosler, Phys. Rev. **91**, 793 (1953).
  33. Дж. Кастеллан, Ф. Зейтц, Сборник «Полупроводниковые материалы», ИЛ, 1954, стр. 14.
  34. А. В. Иоффе и А. Ф. Иоффе, ЖТФ **22**, 2005 (1952).
  35. D. Finlayson, V. Johnson, F. Shipley, Phys. Rev. **87**, 1141 (1952).
  36. Л. Гуревич, ЖЭТФ **16**, 193 (1946).
  37. Г. Пикус, ЖЭТФ **21**, 852 (1951).
  38. C. Herring, Phys. Rev. **96**, 1163 (1954).
  39. V. A. Johnson, K. Lark-Horowitz, Phys. Rev. **71**, 374 (1947).
  40. А. Ф. Иоффе, ЖТФ **23**, № 8 (1953).
  41. а) С. И. Пекар, Исследования по элементарной теории кристаллов, Гостехиздат, 1951; б) С. И. Пекар, М. А. Кривоглаз, Сборник «Памяти Сергея Ивановича Вавилова». Изд. АН СССР, 1952, стр. 334.
  42. А. Г. Самойлович и М. И. Клиnger, ЖТФ **25**, 2050 (1955).
-