ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ*)

Д. Лонг

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблемы зонного строения энергетического спектра электронов в полупроводниках уже много лет вызывают большой научный интерес 1,2, но они стали действительно важными для конструирования и анализа работы полупроводниковых приборов лишь недавно. С появлением туннельных диодов³, полупроводниковых тензометров⁴, инфракрасных детекторов 5 и других устройств, действие которых так или иначе зависит от строения энергетических зон, стало необходимым обращать больше внимания на особенности зонной структуры при выборе вещества, чем это требовалось, скажем, для разработки транзисторов **).

Эта статья служит двум главным целям: 1) дать краткий обзор современных данных об энергетических зонах в относительно хорошо изученных полупроводниках, отвечающий интересам тех, кто занят прикладными исследованиями и разработкой полупроводниковых приборов и для кого знание зонных структур становится все более желательным и существенным; 2) дать единый источник новейших сведений об энергетических зонах тем, кто ведет научные исследования в области полупроводников. и учащимся. В основу настоящей статьи положено рассмотрение зависимости энергии электрона є от волнового вектора к ***). Фактически это соотношение связывает четыре величины: г и три компоненты k. В простом изотропном случае эта связь имеет вид

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \qquad (1,1)$$

где m^* — эффективная масса, вообще говоря, отличная от массы свободного электрона m_0 . Для большинства известных полупроводников зависимость є(k) более сложна, чем (1, 1). Нас будет интересовать, разумеется, также и энергетический промежуток между зоной проводимости и валентной зоной и зависимость его ширины от температуры и давления для некоторых, имеющих особую важность, областей в зоне Бриллюэна.

Функция є(k) может быть изображена графически различными способами; метод, который обычно более всего удобен, состоит в построении графика зависимости є от k для выбранного направления k относительно осей кристалла. По виду этих графиков, вычерченных для нескольких

^{*)} Donald Long, Energy Bands in Semiconductors, J. Appl. Phys. 33. No. 5, 1682 (1962). Перевод В. Д. Егорова, под редакцией В. С. Вавилова. **) Детальные сведения о зонной структуре должны сыграть исключительно важную роль при выборе веществ, на основе которых могут быть созданы полупроводниковые квантовые генераторы. (Прим. ред.). ***) Вектор k часто называют также квазиволновым вектором. (Прим. ред.).

важнейтих направлений в зоне Бриллюэна, можно составить достаточно полное представление о функции $\varepsilon(\mathbf{k})$. Другим удобным приемом является построение поверхностей постоянных энергий в зоне. Заметим, что функция $\varepsilon(\mathbf{k})$ для валентной зоны всегда может рассматриваться как соотношение между энергией и волновым вектором дырки, причем возрастанию энергии дырки соответствует направление на графиках сверху вниз.

Подробности теории энергетических зон, которые могут понадобиться при чтении этой статьи, читатель может найти в ряде превосходных книг и статей ^{1, 6-9}.

В последующих разделах мы прежде всего дадим описание энергетических зон в кремнии и германии, что представляет самостоятельный интерес и дает типичные примеры строения зон. Далее мы кратко рассмотрим основные методы определения зонных структур в полупроводниковых материалах и, наконец, приведем имеющиеся данные о зонном строении ряда полупроводников.

2. КРЕМНИЙ И ГЕРМАНИЙ

Строение энергетических зон наиболее полно изучено в элементах IV группы кремнии и германии. Мы не ставим целью входить в детали вопроса о зонах в Si и Ge или цитировать все источники, поскольку в последнее время появился целый ряд обзорных статей на эту тему ^{2, 6, 10-12}; мы намерены сообщить лишь наиболее важные данные о зонной структуре этих полупроводников. На примере валентных зон и зон проводимости



Рис. 1. Зона Бриллюэна для гранецентрированной кубической алмазоподобной решетки кремния и германия. Индексами Миллера обозначены главные направления куба.



Рис. 2. Расположение атомов в алмазоподобной кубической решетке кремния и германия.

кремния и германия можно проследить почти все свойства энергетических зон, о которых будет идти речь в этой статье. Будучи переходными элементами с одинаковыми кристаллическими структурами (рис. 1 и 2). кремний и германий обнаруживают много сходства в главных чертах зонного строения при различиях в деталях.

На рис. З представлены графики зависимости є от k для кристаллографических направлений [111] и [100] и указаны экспериментально определенные величины энергетических промежутков и численные значения k. Кривые зависимости є от k для зоны проводимости проходят через несколько минимумов, в то время как каждая кривая для валентной зоны имеет единственный максимум при k = 0. Максимумы валентных зон вырождены, поскольку через точку максимума при k = 0проходят две разные ветви зависимости є от k. Кроме того, значению k = 0

соответствует максимум третьей ветви, лежащий ниже верхнего максимума всего на 0,05 \mathcal{B} в Si и на 0,28 \mathcal{B} в Ge¹³. Максимум этой третьей (V3) ветви не совпадает с максимумами двух других (V1 и V2) ветвей из-за взаимодействия магнитных моментов валентных электронов, обусловленных их спинами, с их орбитальным движением. Мы и далее продолжим рассмотрение функций $\varepsilon(\mathbf{k})$ для валентных зон, а затем вернемся к зонам проводимости.

2.1. Валентные зоны

Вблизи края валентной зоны функция ε(k) для обоих материалов имеет одинаковую форму и может быть записана в виде

$$\mathfrak{e} \left(\mathbf{k}
ight) = -rac{\hbar^2}{2m_0} \{ Ak^2 \pm [B^2k^4 + C^2(k_1^2k_2^2 + k_2^2k_3^2 + k_3^2k_3^2)]^{rac{1}{2}} \}, \quad (2,1)$$

1 де индексы 1, 2 и 3 относятся к направлениям типа [100] и A, Bи C — константы, имеющие численные значения A = 4,0, B = 1,1и C = 4,1 для Si и A = 13,1, B = 8,3 и C = 12,5 для Ge. Нулевое значение энергии соответствует краю валентной зоны. Знаки плюс и минус относятся соответ-

Кремний 1,17 38 a) 0.0538 -0,5 0,5 1.0 T Энергия 0.898**.38** 6) 0.744.38 Германий 1.0 к 10⁻⁸см [m] -— Направление — *→ [1001*

Рис. З. Графики зависпмости є от / вдоль кристаллографических направлений [111] и [100] для кремняя (верхний рисунок) и германия (нижний рисунок).

Численные значения величии энергетичесьих промежутков относятся к 0° К

ственно к ветвям V1 и V2, показанным на рис. 3. Коэффициент (в (2,1) обусловливает зависимость эффективной массы от направления, хотя из вида уравнения (2,1) непосредственно не виден характер этой зависимости. Для большей наглядности на рис. 4 показаны соответствующие уравнению (2,1) контуры поверхностей постоянной энергии в плоскости (001) понеречного сечения зоны Бриллюэна для Si. Как следствие кубической симметрию четвертого порядка. Участкам кривые имеют центральную симметрию четвертого порядка. Участкам кривых, наиболее удаленным от точки k = 0, соответствуют наибольшие эффективные массы, и наоборот. Для Ge поверхности качественно подобны изображенным на рис. 4, но имеются количественные отличия. Ветви V3 в обоих веществах характеризуются сферической симметрией изоэнергетических поверхностей и описываются функцией $\varepsilon(\mathbf{k})$ в виде (1,1) с эффективными массами $m_{V3}^* = 0,25m_0$ для Si и $m_{V3}^* = 0,066m_0$ для Ge. Заметим, что фактически каждая ветвь сама по себе дважды вырождена в связи с двумя возможными ориентациями спина электрона. Спиновое вырождение обычно не сказывается на свойствах полупроводника, за исключением лишь того, что число разрешенных энергетических состояний для каждого k удваивается.

Иногда бывает полезно аппроксимировать эти «гофрированные» изоэнергетические поверхности сферами, а эффективные массы — средними

иЗ



пространственно-зависящих масс. Для этого используют выражение

$$\epsilon(k) \approx -rac{\hbar^2}{2m_0} \left[A \pm \left(B^2 + rac{C^2}{6} \right)^{rac{1}{2}}
ight] k^2.$$
 (2,2)

эффективных

Таким образом, среднее значение m^* получается из m_0 делением на величину, стоящую в (2,2) в квадратных скобках; для Si и Ge имеем

кремний:
$$m_{V1}^* = 0,50m_0,$$
 $m_{V2}^* = 0,17m_0,$
германий: $m_{V1}^* = 0,30m_0,$ $m_{V2} = 0,044m_0.$

4. Сечения поверх-Рис. ностей постоянной энергии плоскостью (001) для валентной зоны в кремнии. Внешний контур относится к ветви V1, а внутренний — к ветви V2. Видна кубически симметричная «гофрированная» структура.

Ч гобы отметить существование двух различных средних масс у дырок, обычно пользуются терминами «легкие» и «тяжелые» дырки.

При энергиях, достаточно далеких от края валентной зоны, функция $\epsilon(\mathbf{k})$ отклоняется от квадратичного соотношения (2,1)¹⁴. Этот эффект обусловлен квантовомеханическим взаимо-

действием с ветвью V3 и начинает заметно проявляться уже на расстоянии 0,01 эв от края зоны в Si и лишь примерно при 0,1 эв в Ge. «Гофрированные» изоэнергетические поверхности, подобные изображенным на рис. 4, вообще свойственны тому случаю, когда для зависимости є от k имеет место двукратное вырождение или вырождение большей кратности в точке экстремума энергии.

2.2. Зоны проводимости

Между зонами проводимости и валентными зонами в кремнии и германии существует резкое различие. Наиболее важными областями зоны проводимости являются те, в которых имеются минимумы, или «долины», функции $\varepsilon(\mathbf{k})$, поскольку в электронных переходах, представляющих особенно большой интерес, участвуют состояния вблизи этих минимумов. Так, тепловое возбуждение переводит электроны главным образом в состояния около самых глубоких минимумов, и практически только в эти состояния, если другие минимумы лежат значительно выше, тогда как под действием излучения электроны могут переходить и в другие долины. На рис. З показано расположение некоторых долин относительно центра зоны k = 0 и энергетические промежутки между ними и центральным максимумом валентной зоны для обоих полупроводников.

Видно, что в Si самые глубокие минимумы находятся на осях [100] при значениях k, составляющих 85% максимальной величины волнового вектора в этих направлениях ¹⁵. Для соблюдения кубической симметрии таких долин должно быть шесть. Другие минимумы в Si лежат, по-видимому, при значительно более высоких энергиях и в экспериментах пока что не были явно обнаружены.

Самые глубокие минимумы в Ge располагаются по краям зоны на осях [111]. Всего их восемь, но каждый из них — это только «половина минимума», так что фактически насчитывается четыре «полных» долины.

Имея в виду периодичность решетки, можно считать, что «половинные» долины на противоположных краях зоны для каждой из осей [111] вместе иолностью характеризуют зависимость ε от k. Следующий по высоте минимум — это, по-видимому, одиночная долина при k=0. Возможно, что существует и третья система долин вдоль осей [100] с энергией, приблизительно такой же или несколько более высокой, чем энергия центральной долины.

Для энергий вблизи края зоны изоэнергетические поверхности, соответствующие наиболее низко лежащей системе долин, представляют собой и в Si, и в Ge эллипсоиды вращения. Чтобы выразить функцию ε(k) в окрестности минимума, удобно применить

чакую систему координат, в которой компоненты k направлены вдоль главных осей ачлипсоида; тогда

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{2k_{\perp}^2}{m_{\perp}^*} + \frac{k_{\perp}^2}{m_{\parallel}^*} \right), \qquad (2,3)$$

1 де Значки || и \perp указывают направления, соответственно параллельное и перпендикулярное оси вращения эллипсоида постоянной энергии, а є отсчитывается от дна долины. Оси вращения эллипсоидов имеют направления [100] в Si и [111] в Ge. Рис. 5 показывает форму и расположение изоэнерчетических поверхностей для шести долин в кремнии. Параметры эффективной массы в уравнения (2,3) имеют значения $m_{\parallel}^* = 0,90m_0$ п $m_{\perp}^* = 0,192m_0$ для Si (согласно последним



Рис. 5. Форма и расположение поверхностен постоянной энергии для шести долин зоны проводимости в кремнии

экспериментальным данным), $m_{||}^* = 1,64 m_0$ и $m_{\perp}^* = 0,0819m_0$ для Ge. Поскольку в обоих случаях $m_{||}^* > m_{\perp}^*$, изоэнергетические поверхности — вытянутые эллипсоиды вращения.

Оказывается, что долины зон проводимости в Si и Ge весьма точно описываются уравнением (2,3), по крайней мере до энергий порядка 0,1 эе выше края зоны. Имея в виду форму зависимости (2,3), обычно говорят, что зона является параболической. Мы уже сталкивались с непараболической зависимостью на примере валентных зон Si и Ge, где «квадратичность» хода ε(k) нарушается сразу же у края зоны, а в следующих разделах мы встретим новые примеры такого положения в других полупроводниках.

Долина при k = 0 в Ge имеет сферические поверхности постоянной энергии, описываемые уравнением (1,1), причем эффективная масса принимает значение $m^* = 0.041 m_0$ около 0° К и $0.036 m_0$ при 300° К¹². В куби ческом кристалле изоэнергетические поверхности в случае невырожденного минимума зоны проводимости или невырожденного максимума валентной зоны при k = 0 должны быть сферами вблизи края зоны. Вырождение экстремума при k = 0 ведет, как мы видели, к усложнению формы изоэнергетических поверхностей. Кратным экстремумам типа главных минимумов зон проводимости в Si и Ge, не имеющих вырождения при тех к. в которых они находятся, соответствуют эллипсоидальные изоэнергетические поверхности; если же кратные экстремумы вырождены, изоэнергетические поверхности принимают форму деформированных или «гофрированных» эллипсоидов. Эти замечания относятся к кубическим кристаллам вообще ¹⁶, а зонное строение кремния и германия дает примеры первых трех из четырех возможностей. Изоэнергетические поверхности кристаллов более низкого порядка симметрии могут быть, вообще говоря, сложнее, чем те, которые были рассмотрены.

Как видно из рис. 3, ширина энергетического промежутка между зоной проводимости и валентной зоной сильно меняется с изменением



Рис. 6. Зависимость ширины запрененного энергетического промежутка в кремнии от температуры.

k. Однако всего важнее лишь промежутки между максимумом валентной зоны п различными минимумами зоны проводимости и зависимость ширины этих промежутков от температуры и давления.

На рис. 6 показано, как зависит от температуры ширина промежутка между максимумом валентной зоны при kп 0 долинами на осях [100] в Si ¹⁷. Электронный переход между этими состояниями часто называют непрямым, так как он соверщается с изменением волнового вектора и сопровождается испусканием или поглощением фонона, т. е. кванта колебаний решетки, с которым связаны некоторая энергия и волновой вектор, обеспечивающий сохранение полного импульса. Энергия этого непрямого перехода в Si зависит от давления, уменьшаясь при повышении давления, с коэффициснтом 1,5.10 6 эв/ат 18, 19.

В Ge наибольшую важность представляют два промежутка. Им соответствуют, во-первых, непрямые переходы между центральным

максимумом валентной зоны и долинами на осях [111] и, во-вторых, прямые переходы между максимумом валентной зоны и долиной при k = 0, происходящие без изменения волнового вектора электрона. Температурные зависимости ширины этих двух промежутков показаны на рис. 7 20-22. Промежуток. соответствующий непрямым переходам в Ge, увеличивается при повышении давления с коэффициентом приблизительно 5.10 ⁶ эв/ат, а промежуток для прямых переходов также увеличивается с коэффициентом около 13.10-6 *эв/ат* ^{18, 19, 23}. Цто касается (непрямых) переходов между максимумом валентной зоны и долинами на осях [100] в Ge, то полагают, что давление практически не влияет на величину соответствующего промежутка 18, 19.

Отметим, что форма кривых температурной зависимости величины запрещенного промежутка, изображенных на рис. 6 и 7, типична и для других полупроводников; именно, температурный коэффициент почти



Рис. 7. Зависимость величии энергетических промежутков для прямых и непрямых переходов в германии от темнературы.

не изменяется при сравнительно высоких температурах и стремится к нулю вблизи 0 К. В следующих разделах, в тех случаях, когда температурная зависимость ширины запрещенного промежутка аналогична изображенным на рис. 6 и 7, мы, не приводя ее полностью, будем лишь указывать численные значения ширины для нескольких температур.

2.4. Закономерности зонной структуры

Уместно упомянуть о двух «правилах», которым, по-видимому, подчиняются зонные структуры большинства полупроводников и которые имеют некоторую теоретическую и эмпирическую основу.

1) Запрещенный промежуток сужается с увеличением атомного номера.

2) Величина эффективной массы приблизительно пропорциональна пирине энергетического промежутка, соответствующего прямому переходу при данной длине волны¹⁹.

В следующих разделах мы обсудим эти правила в применении к запрещенным промежуткам и эффективным массам ряда полупроводников. Легко заметить, что величины запрещенных промежутков и эффективных масс в Si и Ge в общем согласуются с этими правилами, поскольку Ge имеет более высокий атомный номер. Мы видели также, что и промежуток, соответствующий прямому переходу, и эффективная масса электрона при k = 0 в Ge уменьшаются с ростом температуры в согласии с правилом 2).

3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОПНОИ СТРУКТУРЫ

Мы не будем касаться теоретических методов, но отмелим, что они нередко определяли выбор наиболее целесообразной экспериментальной методики для исследования той или иной зонной структуры. Большая трудность для расчета заключается в том, что кристалл состоит из огромного числа электронов и ионов; тем не менее теория часто бывает в состоянии предсказать важные общие свойства энергетических зон, даже если детальные количественные вычисления зонных параметров не проводятся. Подробное рассмотрение теории зон читатель может найти в ряде превосходных обзорных статей ¹, ⁶, ⁷, ¹⁰.

Данный раздел посвящается описанию экспериментальных методов. Отметим, что для применения многих из этих методов к исследованию зоны проводимости и валентной зоны необходимо располагать кристаллами соответственно *n*- или *p*-типа проводимости; их получают путем введения соответствующей примеси ^{8, 9}. В этом разделе будут даны ссылки лишь на некоторые из «ключевых» работ последнего времени по каждому методу.

3.1. Явления переноса^{8,9,24}

Величины, определяемые этими явлениями (удельное сопротивление, постоянная Холла, термоэлектродвижущая сила), используются для вычисления «термической» ширины запрещенной полосы в полупроводнике, т. е. промежутка между наинизшим минимумом зоны проводимости и наивысшим максимумом валентной зоны, а также для измерения эффективных масс электронов и дырок. Методы анализа соответствующих экспериментальных данных хорошо известны.

3.2. Оптические явления ^{2, 8, 9, 24}

Оптическое поглощение. Самый простой и самый распространенный вид экспериментов в этом важном классе явлений состоит в измерении поглощения падающего (обычно инфракрасного) излучения в диапазоне длин волн, соответствующих энергиям прямых и непрямых переходов в полупроводниках. Когда с ростом длины волны λ энергии фотонов становятся недостаточными для возбуждения электронов через запрещенную полосу ($\lambda \propto \epsilon^{-1}$), наступает крутой спад поглощения. Таким образом, из длины волны, соответствующей краю области поглощения, можно вычислить ширину запрещенного промежутка. Край области поглощения не является на самом деле абсолютно резким, и детальный анализ зависимости интенсивности поглощения от λ в его окрестности часто позволяет решить, является ли междузонный переход прямым или непрямым ¹⁷, ²⁰.

Магнетоосцилляционное поглощение. Дополнительные, а иногда и более полные данные могут быть получены из результатов измерений поглощения в условиях, когда полупроводник помещен в магнитное поле *H*, благодаря которому функция ε(k) вследствие эффекта квантования преобразуется (в случае, например, простой параболической зависимости) к виду

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \boldsymbol{\omega}_{\boldsymbol{\varepsilon}} + \frac{\hbar^2 k_H^2}{2m^*}, \qquad (3.1)$$

где n = 0 или целому положительному числу, $k_{\rm H}$ есть компонента волнового вектора в направлении поля, а ω_c , циклотронная частота, определяется выражением

$$\omega_c = \frac{eH}{m^*c} , \qquad (3.2)$$

в котором е — заряд электрона, а с — скорость света. В простом (классическом) физическом описании ω_c представляет собой угловую скорость вращения заряженной частицы с массой *т**в магнитном поле, о чем будет еще идти речь в этом разделе в связи с циклотронным резонансом. Таким образом, энергетические уровни для компонент k, перпендикулярных полю, группируются в дискретные уровни Ландау. Вследствие этого спектральная кривая поглощения принимает осциллирующий характер, причем каждый пик поглощения имеет место при энергии фотона, совпадающей с энергетическим промежутком между соответствующими уровнями Ландау в зоне проводимости и валентной зоне. Число разрешенных переходов ограничивается правилами отбора, допускающими лишь небольшое количество вполне определенных изменений п. Можно очень точно определить ширину запрещенного промежутка, если построить зависимость энергии в пике поглошения, соответствующем (разрешенному) переходу между уровнями с n = 0, от H и затем экстраполировать получающуюся прямую линию к H = 0. Из (3,1) также следует, что в тех случаях, когда эффективная масса для одной зоны много меньше, чем для другой, ее величину можно получить из наклона этой прямой линии или же из спектра магнетоосцилляционного поглощения по ширине промежутков между уровнями Ландау. Эти методы были использованы для определения эффективной массы электрона при k=0 и величин запрещенных промежутков в Ge^{21, 22}. Измерения магнетоосцилляционного поглощения при изменении ориентации кристалла, очевидно, должны давать сведения об анизотропии эффективной массы.

Диэлектрическая восприимчивость. Другая практически используемая разновидность оптических экспериментов состоит в измерении диэлектрической восприимчивости свободных носителей в зоне проводимости или валентной зоне, характеризующей их поведение в переменном электрическом поле падающего излучения ²⁵. Диэлектрическая восприимчивость χ_c должна зависеть от эффективной массы носителей, и эта зависимость дается соотношением

$$\chi_c = \frac{N e^2 \lambda^2}{4\pi^2 c^2 m_s}, \qquad (3,3)$$

где N — концентрация носителей. Обозначение m_s отражает то обстоятельство, что диэлектрическая восприимчивость всегда дает некоторое среднее, не зависящее от направления, значение эффективной массы, величина которой определяется конкретным видом зонной структуры. Тождество $m_s \equiv m^*$ строго соблюдается только для простейшего случая нараболической зависимости $\varepsilon(\mathbf{k})$ и сферических поверхностей постоянной энергии. Значение χ_c вычисляется по измеряемой величине поглощения и отражения падающего излучения в образцах со значительной концентрацией свободных носителей N при λ за длинноволновым краем области сильного поглощения.

Как будет видно в следующих разделах, эта методика, заключающаяся в измерении диэлектрической восприимчивости, оказалась пригодной для определения эффективных масс в тех случаях, когда изоэнергетические поверхности являются сферами, но зависимость $\varepsilon(\mathbf{k})$ не параболична. Этот случай можно описать соотношением вида

$$\varepsilon (\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0^*} - \alpha \hbar^4 k^4 + \dots$$
(3,4)

Если концентрация N настолько велика, что электроны (или дырки) заполняют все энергетические уровни вплоть до энергии, соответствующей некоторому квазиволновому числу k_F (случай статистического вырождения), то оказывается, что

$$m_s = \hbar^2 k_F^2 \left(\frac{d\varepsilon}{dk_F}\right)^{-1}, \qquad (3,5)$$

гак что $m_s \neq m^*$. Используя соотношение между N и k_F

$$N = \frac{2}{(2\pi)^3} \cdot \frac{4\pi k_F^3}{3}$$
(3,6)

и выполнив измерения χ_c в образцах с различной концентрацией носителей, можно построить график зависимости є от k. Если N так мало, что уровни заполнены лишь частично (статистически невырожденный случай), то картина становится менее очевидной; однако носители в этом случае будут так или иначе находиться на уровнях, столь близких к краю зоны, что в выражении (3,4) часто можно пренебречь всеми членами, кроме члена, содержащего k^2 , так что измеряемая величина m_s оказывается хорошим приближением к m_0^* — эффективной массе на краю зоны.

Эффект Фарадея. Этот эффект заключается во вращении илоскости поляризации светового луча, проходящего через образец, помещенный в магнитное поле, параллельное направлению распространения луча²⁶. Определяемый экспериментально угол поворота θ дается выражением

$$\theta = \frac{Ne^3\lambda^2 H}{2c^3\varepsilon_0 n \cdot 4\pi^2 m_s^2},\tag{3.7}$$

це ε_0 есть диэлектрическая постоянная, а n — показатель преломления. Величина этого угла, таким образом, обратно пропорциональна квадрату массы, имеющей то же самое происхождение, что и масса, определяемая из диэлектрической восприимчивости, так что все рассуждения предыдущего пункта применимы и в этом случае. Условия эксперимента в том, что касается длины волны, концентрации носителей и т. д., должны быть такими же, как и при измерении диэлектрической восприимчивости.

д. лонг

3.3. Циклотронный резонанс^{2, 12}

Носители заряда в полупроводнике (электроны или дырки) совершают беспорядочное движение со скоростями, определяемыми их тепловой энергией. Если кристалл поместить в магнитное поле H, носители будут двигаться вокруг направления поля с угловой скоростью ω_c , даваемой выражением (3,2). Следовательно, зная или измерив H и ω_c , можно непосредственно вычислить m^* . Практически на образец направляют микроволновое (или инфракрасное) излучение известной частоты и изменяют H в таких пределах, чтобы можно было наблюдать резонансное поглощение падающей энергии. Меняя направление H относительно кристаллических осей, можно построить зависимость m^* от направления для разных групп носителей. Например, в зоне проводимости кремния разные «группы» носителей — это электроны различных долин, а в валентной зоне — это легкие и тяжелые дырки; таким образом, резонанс наблюдается, вообще говоря, при нескольких различных полях, соответствующих значениям m^* для разных групп.

В вышеизложенном описании циклотронного резонанса электрон рассматривается как классическая частица, но к этому явлению возможен и квантовомеханический подход. С этой точки зрения циклотронный резонанс есть результат индуцированных излучением переходов между уровнями Ландау в пределах зоны проводимости или валентной зоны и, следовательно, обусловлен внутризонными переходами, в некоторой мере родственными междузонным переходам в эффекте магнетоосцилляционного поглощения.

Осуществление циклотронного резонанса, к сожалению, наталкивается на ряд ограничений, включая требование достаточно большой величины среднего времени свободного пробега носителей между соударениями с примесными атомами или колебаниями решетки, с тем чтобы носитель мог описать значительную часть круговой траектории в промежутке между этими соударениями. Поэтому данный эффект обычно может наблюдаться только в достаточно чистых образцах при очень низких температурах. Несмотря на это, он оказался весьма эффективным средством при определении зонных структур Si и Ge и с успехом использовался при исследовании некоторых других полупроводников.

3.4. Пьезосопротивление 4, 16, 19

Эффект пьезосопротивления заключается в изменении сопротивления полупроводника под действием механических напряжений. Оказалось, что относительное изменение сопротивления, приходящееся на единицу напряжения, часто зависит от направления приложенной нагрузки относительно кристаллических осей и, кроме того, примерно в 100 раз превосходит эффект, который можно было бы ожидать в связи с изменением размеров образца. Это явление можно понять на следующем примере.

Пусть кристалл Si *n*-типа растягивается вдоль оси [100] (см. рис. 4) и измеряется его сопротивление току, протекающему в том же направлении. Кристаллическая решетка удлиняется в направлении нагрузки и перестает быть кубически симметричной, так что шесть прежде равноправных минимумов зоны проводимости теперь уже не должны соответствовать одной и той же энергии. Если два минимума, лежащих на оси, вдоль которой действует нагрузка, принимают более высокое энергетическое положение по отношению к остальным четырем, часть электронов перейдет из них в состояния вблизи этих четырех минимумов. Таким образом, электроны будут добавлены в долины, для которых эффективные массы в направлении тока сравнительно малы, и изъяты из долин, для которых соответствующие массы велики. В итоге происходит уменьшение сопротивления, причем его относительное изменение оказывается примерно в 100 раз больше относительного растяжения. Если бы нагрузка была приложена и направлении [111], она не могла бы вызвать разницы в энергиях долин, так как в этом случае все эллипсоиды были бы расположены под одинаковыми углами к направлению действия нагрузки и поэтому были бы неотличимы друг от друга; следовательно, эффект пьезосопротивления был бы очень мал.

В соответствии с приведенными рассуждениями энергетическая зона, имеющая единственный экстремум при k = 0, не вносит вклада в пьезосопротивление. Валентные зоны такого вида, как в Si и Ge, обусловливают большую величину эффекта, но объяснение здесь не столь наглядно. Можно сказать вообще, что большая величина эффекта пьезосопротивления свидетельствует о сложном строении краев зон, в то время как малая величина эффекта соответствует простым зонам или же специальной ориентации кристалла со сложными зонами. Из исследования зависимости пьезосопротивления от направления в кристалле можно определить расноложение эллипсондов при многодолинной структуре.

3.5. Магнетосопротивление ^{2, 10, 16, 27}

Хронологически первые сведения о форме зон проводимости и валентных зон в полупроводниках были получены из магнетосопротивления. Этот эффект заключается в возрастании сопротивления образца, помещенного в магнитное поле. Так, если магнитное поле приложено перпенцикулярно направлению тока в образце, носители, обладающие скоростью, равной средней дрейфовой скорости, движутся прямолинейно, так как зависящая от скорости сила Лоренца уравновешивается силой поля Холла; обычно. однако, существует разброс скоростей носителей, и поэтому их пути отклоняются от прямолинейных. Носители, движущиеся со скоростями, превышающими среднюю скорость, и переносящие большую часть тока, в конечном счете отклоняются в сторону, противоположную первоначальному направлению их дрейфа, так что сопротивление образца возрастает.

Вообще эффект магнетосопротивления наблюдается в тех случаях, когда дрейфовые скорости не всех носителей параллельны магнитному полю. Описание всех следствий из этого факта потребовало бы слишком много места, поэтому мы проиллюстрируем применимость метода магнетосопротивления для определения зонной структуры следующим частным примером. Пусть в образце Si n-типа течет ток I в направлении [111] и магнитное поле Н параллельно І. На первый взгляд, мы не можем ожидать эффект магнетосопротивления, потому что І || Н; однако токи, переносимые каждой из щести групп электронов в шести долинах, не нараллельны оси [111] из-за анизотропии эффективной массы. Полный измеряемый ток складывается из этих шести токов. Для каждой из шести групп электронов сопротивление увеличивается, что ведет к росту сопротивления всего образца. В случае единственного экстремума зоны при k = 0 магнетосопротивление для $I \mid H$, конечно, наблюдаться не будет.

Приведенный пример иллюстрирует один из случаев, когда эффект магнетосопротивления может быть использован, чтобы различить простую и сложную зонные структуры. Произведя количественный анализ величины магнетосопротивления для различных относительных ориентаций *I*, *H* и кристаллических осей, можно получить более подробные сведения о зонах. Этот метод обладает, однако, существенным недостатком, возникающим из-за чувствительности магнетосопротивления не только к анизотропии зонной структуры, но и к анизотропии рассеяния носителей тока, что затрудняет получение однозначных выводов относительно строения зон на основании одних только данных о магнетосопротивлении.

3.6. Влияние высоких давлений ¹⁸. ¹⁹

В принципе любой из экспериментов, описанных в этом разделе. может быть проведен при высоком давлении с целью получить сведения о том, как зонная структура зависит от давления, а стало быть, и от межатомных расстояний в кристалле; таким образом, это не новый класс явлений, а скорее просто осуществление новых условий. Практически больше всего усилий в этой области было до сих пор направлено на изучение полос запрещенных энергий с использованием главным образом опытов



Рис. 8. График зависимости є от k вдоль кристаллографического направления [111] для InSb.

Численные значения для энергетических промежутков относятся к 0° К. Масштаб на этом графике соблюдается приблизительно. Подчеркиваются сложность структуры валентной зоны и непараболичность долины в зоне проводимости: пунктиром в зоне проводимости изображена парабола. по удельному сопротивлению, эффекту Холла и оптических экспериментов. В этих опытах достигались давления до нескольких тысяч атмосфер.

4. СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ III И V ГРУПИ

Простые бинарные соединения, образованные элементами III и V групп периодической системы, составляют класс наиболее полно изученных к настоящему времени сложных полупроводников. При кристаллизации этих соединений возникает кубическая структура типа цинковой обманки; ее можно представить себе в виде алмазоподобной решетки кремния или германия, в которой чередуются атомы двух сортов. Идентичная кристаллическая структура этих соединений и довольно близкое родство ее к строению Si и Ge приводят к большому сходству зонных схем во всех этих материалах. Поэтому для нас удобно подробно рассмотреть, в свете результатов раздела 2, энергетические зоны особенно хорошо изученного полупроводника типа III-V InSb и сравнивать с ними энергетические зоны в других соединениях. Речь будет идти о веществах, для которых имеется значительный объем надежных данных о зонной структуре; это InSb, InAs. GaSb, InP, GaAs, AlSb и GaP²⁸.

На рис. 8 изображен график зависимости є от k в InSb для направления [111] в пред-

ставляющем интерес диапазоне энергий. Чтобы выявить некоторые детали энергетической структуры InSb, горизонтальная ось вычерчена в значительно более крупном масштабе, чем на рис. 3,a и δ для Si и Ge. Из рис. 8 видно, что зона проводимости имеет единственный минимум при k = 0, а валентная зона обладает сложной структурой с кратными максимумами на осях [111] вблизи центра зоны.

4.1. Валентные зоны

Хотя зонная схема на рис. 8 непосредственно относится к InSb, однако валентные зоны всех соединений типа III—V в общих чертах иллюстрируются этим рисунком. По своей структуре их валентные зоны подобны валентным зонам Si и Ge, за исключением того, что двукратное вырождение по спину ветви V1 зависимости є от k для тяжелых дырок, как это показано, снимается. Этот эффект предсказывается теоретически ²⁹⁻³¹ и в конечном счете обусловлен тем, что соседние атомы в решетке типа цинковой обманки имеют различную природу. Мы не учитываем аналогичного, но слабее выраженного

снятия спинового вырождения ветви V2, имеющего место для большинства направлений в k-пространстве, так как оно никак не проявляется на опыте.

Из теории следует, что «истинные» максимумы лежат на осях [111] k-пространства, а число их равно восьми. В соответствии с ходом кривой V1 энергия в ближайшей окрестности точки k = 0 пропорциональна k,а не k^2 , а для энергий, достаточно близких к максимумам на осях [111], изоэнергетическими поверхностями являются эллипсоиды с осями вращения, направлен-

ными вдоль [111]. На опыте присутствие линейного члена в зависимости є от k обнаружено в достаточно убедительной форме только для InSb ^{32, 33}, однако нет причин сомневаться в его существовании и для других соединений. Исследование InSb включало тщательный количественный анализ данны: об оптическом поглощении ³². Предполагается, что каждый из восьми максимумов в InSb лежит в k-пространстве на оси [111] в точке, удаленной от k = 0 на расстояние, составляющее не больше чем три процента от расстояния до границы зоны, и что эти максимумы располагаются выше значения энергии при k = 0 на величину не более 10⁻² зв ³⁴⁻³⁶. Теоретические оценки ^{30, 31} дают для этих двух величин в InSb даже 0,3% и 10⁻⁴ эв соответственно. Так или иначе, эти значения, несомненно, очень малы. Согласно оптическим данным ³² соответствующая энергия для InSb составляет 0,003 ± 0,003 эв, т. е. лежит в промежутке между 0,006 эв и исчезающе малым значением. Ввиду того, что максимумы как по энергии, так и по волновым числам близки к значениям в центре зоны, при анализе экспериментальных ланных часто можно считать, что валентные зоны в InSb или в любом другом соединении типа III-V качественно совершенно аналогичны валентным зонам в Si и Ge. Это в особенности справедливо, если опыты проводятся при температуре много выше 0° К, когда тепловое движение затушевывает столь тонкие детали зонной энергетической структуры.

Так же как в Si и Ge, максимум ветви V3 вследствие спин-орбитального взаимодействия располагается ниже края валентной зоны (см. рис. 8), причем энергия расщепления в InSb равна примерно 0,9 эв ³¹. В табл. 1 представлены энергии спин-орбитального расщепления в соединениях типа III—V, для которых имеются результаты измерений или же теоретических расчетов ³⁷⁻³⁹.

В связи с качественным сходством валентных зон соединений типа 111—V и валентных зон Si и Ge естественно ожидать, что в этих соединениях должны проявляться многие из эффектов, которые свойственны Si

Таблица 1

Энергии спин-орбитального расщепления валентных зон в соединениях типа III---V

Соеди- нение	Энергия расщеп- ления, эв	Соеди- нение	Энергия расщеп- ления, се
InSb InAs GaSb	$0,9 \\ 0,43 \\ 0,8$	InP GaAs AlSb	$0,24 \\ 0,34 \\ 0,75$

и Ge. Так, результаты разного рода опытов по измерению эффекта Холла и магнетосопротивления в InSb нашли успешное объяснение на основе иредставления о легких и тяжелых дырках ⁴⁰⁻⁴². Измерения оптического поглощения также указывают на их существование ^{36, 43}. Изоэнергетические поверхности, в особенности для тяжелых дырок, должны быть «гофрированы», и это подтверждается опытами по пьезосопротивлению ⁴⁴, магнетосопротивлению ⁴⁵ и оптическому поглощению ^{36, 43}, по крайней мере в случае InSb и GaSb.

Для нескольких соединений типа III—V были измерены или вычислены из результатов различных опытов средние значения эффективных масс дырок в валентной зоне, однако ни одно из них, за исключением случая InSb, не может считаться достаточно надежным и точным; поэтому мы не приводим этих значений. Что касается InSb, то данные из опытов по диэлектрической восприимчивости ²⁵, циклотронному резонансу ⁴⁶, эффекту Холла ⁴¹ и термо-э. д. с. ²⁸ находятся в согласии между собой и дают для средней массы дырки величину около 0,2 m_0 , а теоретическое рассмотрение ³¹ показывает, что это значение относится, по-видимому, к ветви V1 тяжелых дырок и что для ветви V2 легких дырок $m^*_{\rm ср} \approx 0,015 m_0$. Измерения оптического поглощения дали для легких дырок значение 0,012 m_0^{36} . Эти средние массы, по-видимому, аналогичны величине, которая определяется выражением (3,5). Недавними экспериментами установчена «непараболичность» зависимости є от k для ветви V2 в InSb ^{47, 48}; это обстоятельство ранее было предсказано теоретически ³⁶.

4.2. Зоны проводимости

Ныне вполне надежно установлено, что наинизшей точкой зоны проводимости для всех рассматриваемых здесь соединений типа III—V, за исключением AlSb и GaP, является минимум энергии при k = 0. Соответствующие поверхности постоянной энергии — сферы. Наиболее прямые сведения о зонной структуре в этих веществах были получены из опытов по пьезосопротивлению $^{49-54}$ и магнетосопротивлению $^{28, 55-59}$ во всех пяти соединениях, магнетоосцилляционному поглощению в InSb 21 и GaSb 60 и циклотронному резонансу в InSb 46 и InAs 12 . Предполагается, что минимумы зон проводимости в AlSb и GaP расположены не в точке k = 0; мы отложим обсуждение этих двух соединений до конца настоящего раздела.

Д о лина при k = 0. Теория предсказывает, что эта долина должна быть «непараболичной», с эффективной массой m^* , увеличивающейся с ростом энергии электрона³¹. Этот факт удобно выразить функцией $\epsilon(\mathbf{k})$ вида (3,4) с положительным а. Непараболическая зависимость $\epsilon(\mathbf{k})$ для InSb была с большой убедительностью доказана в экспериментах различных типов^{25, 26, 28, 48, 60-66}; опыты с некоторыми другими соединениями также указывают на ее существование^{48, 67-71}. Долины при k = 0должны быть непараболичными во всех этих соединениях, но в некоторых случаях это замечается лишь при энергиях, значительно превышающих энергию при k = 0. В InSb, однако, непараболический ход начинает проявляться в экспериментальных результатах ири энергиях всего лишь на несколько сотых электрон-вольта выше края зоны.

Результаты наблюдений циклотронного резонанса в инфракрасной области ^{12, 61, 64, 65} показали, что эффективная масса электрона в InSb возрастает при увеличении напряженности магнитного поля H. Этот факт свидетельствует о непараболичности зоны; действительно, уровень Ландау с n = 0, на котором находится большинство электронов, с ростом H повышается над первоначальным краем зоны, вызывая увеличение

эффективной массы этих электронов. Экстраполяция значений m^* , зависящих от H, к H = 0 дает довольно правильное значение эффективной массы при k = 0, обозначаемое далее через m_0^* . Считающиеся наиболее достоверными для InSb значения m_0^* , полученные таким путем при 77° K и комнатной температуре ($\sim 300^\circ$ K), представлены в табл. II. Величина m_0^* при $\sim 0^\circ$ K (фактически при 4° K), полученная из наиболее надежных данных по циклотронному резонансу и равная 0,0155 m_0 , также приведена в табл. II. Видно, что m_0^* уменьшается с ростом температуры; как явствует из температурного хода ширины запрещенного промежутка в InSb, который будет рассмотрен далее в настоящем разделе, это находится в качественном согласии с правилом, гласящим, что $m^* \propto E_g$.

Таблица II

r	Температура					
Соеди- нение	~ 0° K	77° K	~ 300° K	Методика	Литература	
InSb	$0,0155m_0$	0,0145m ₀	$0,0116m_0$ $0,0135m_0$	} Циклотронный резонанс	21, 25, 26, 46, 48, 63-66, 72 75	
InAs		$0,023m_0$	$0,025m_0$	Циклотронный резонанс и эф- фект Фаралея	21, 25, 48, 61, 66, 67, 69. 74-76	
GaSb	0,047 <i>m</i> 0			Магнетоосцилля- ционнос погло- шение	60	
InP		0,077 <i>m</i> 0	0,073m ₀	Эффект Фарадея и циклотронный резонанс	38, 48, 67, 76-78	
⊢ GaAs		0,07m ₀	0,07 <i>m</i> ₀	Диэлектрическая восприимчи- вость, эффект Фарадея и цп- клотронный ре- зонанс	48, 68 ⁻⁷ 0, 79, 80	
		 		<u> </u>		

Значения m_0^* эффективной массы электрона при k=0в соединениях типа III—V. (Следует помнить, что значение эффективной массы для InSb при ~ 300° К пока что ненадежно.)

подтверждаются данными других экспериментов по наблюдению циклотронного резонанса ^{46, 72} ⁷³, а также из измерений диэлектрической восприимчивости ²⁵. эффекта Фарадея ⁶³ и магнстоосцилляционного поглощения ²¹, проведенных при различных температурах.

Величины m_0^* были определены также для InAs, GaSb, InP и GaAs; наиболее надежные и точные данные помещены в табл. II. Заметим, что измерения диэлектрической восприимчивости и эффекта Фарадея велись в таких экспериментальных условиях, при которых с очень хорошим приближением можно положить $m_s = m_0^*$; именно, N было достаточно мало, так что приведенные в табл. II измеренные значения масс приближенно характеризуют m_0^* . Помимо ссылок на работы, из которых взяты приведенные результаты, в табл. II цитируются также дополнительные источники. Указания на более ранние измерения m_0^* , выполнявшиеся, как правило, с применением менее точных методов, например метода термо-э. д. с., можно найти в ряде работ ²⁸.

9 УФН, т LXXX, вын 4

Рассмотрим более подробно непараболическое поведение функции $\varepsilon(k)$ в InSb. Путем теоретических расчетов с использованием экспериментально измеренных параметров, таких, как ширина запрещенного промежутка, оказалось возможным предсказать форму кривой зависимости є от k до энергий в несколько десятых электрон-вольта над краем при k = 0. Результат этих расчетов изображен на рис. 8 сплошной линией ³¹. Из сравнения с нарисованной пунктиром параболой отчетливо видна ее непараболичность. Кружками и крестиками на рис. 8 представлены некоторые данные, полученные из диэлектрической восприимчивости 25 и эффекта Фарадея 26, 63 на образцах с разными концентрациями электронов. заполняющих зону проводимости до различных уровней энергии. Теоретическая кривая вычислена для 0° К, тогда как данные о диэлектрической · восприимчивости относятся к комнатной температуре, а данные об эффекте Фарадея — к 77° К; отсюда, однако, еще не следует, что незначительные расхождения, видимые на рис. 8, обусловлены этим различием в температурах, поскольку и в теории, и в эксперименте имеются неточности. Последние данные о зависимости края полосы оптического поглощения от концентрации электронов ³⁶ также находятся в хорошем согласии с кривой на рис. 8. Можно ожидать, что в результате детального эксие риментального исследования соединений типа III—V мы будем в скором времени располагать такими же полными количественными данными о структуре зон проводимости в этих соединениях, как и для InSb.

Д р у г и е д о л и н ы. Хотя в InSb, как и в InAs, не было обнару жено других минимумов зоны проводимости, кроме минимума при k (). имеются признаки существования этих дополнительных минимумов в некоторых других соединениях типа III—V, причем в GaP и, возможно. в AISb они расположены энергетически ниже центральной долины.

По данным о пьезосопротивлении ^{52, 81}, оптическом поглощении ^{62, 81} и из других ^{84, 87} экспериментов в GaSb были найдены долины на осях [111], лежащие при комнатной температуре примерно на 0,08 эв выше долины при k = 0. Разность этих энергий оказалась возрастающей с температурой с коэффициентом $\sim 10^{-4}$ эв.град ⁸². Анализ результатов электрических измерений свидетельствует об у бы в а н и и ширины этого энергетического промежутка при повышении температуры с коэффициентом $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ эв/град, однако этот анализ, возможно, основан на некоторых неоправданных допущениях ⁵². Средняя эффективная масса электронов в минимумах, лежащих на осях [111], имеет, по-видимому, величиту порядка нескольких десятых долей массы свободного электрона ⁸¹.

Измерения магнетосопротивления ⁵⁷ и оптического поглощения ⁷ в сравнительно сильно легированных образцах InP указывают на существование долин на осях [100], но энергетическое расстояние их от цен тральной долины неизвестно.

Анализ данных оптического поглощения и других результатов при водит к представлению о кратных минимумах в GaAs, находящихся на осях [100] и лежащих примерно на 0,36 зв выше края при k - 0для 0° К ^{68-70, 88}. Средняя эффективная масса электронов в этих долинах предполагается примерно равной m_0 . Весьма содержательное и подробное рассмотрение структуры зоны проводимости в GaAs дано в работе ⁷⁰

Детали строения зон проводимости в AlSb и GaP пока не вполне выяснены, однако некоторые сведения о них имеются. Одна из возможных интерпретаций результатов измерений оптического поглощения в AlSb состоит в том, что в каких-то точках k-пространства, отличных от k = 0. расположены долины, лежащие на 0,29 ж н п ж е энергии зоны проводимости при k = 0³⁹. Однако согласно другой возможной интерпретации имеются две различные кривые зависимости ε от k с минимумами при k = 0, разделенными промежутком 0,29 *эв* ³⁹. Чтобы сделать выбор между этими двумя моделями, нужны дальнейшие эксперименты. Сведения о GaP также недостаточно определенны, хотя, по-видимому, наинизшими энергиями зоны проводимости обладают долины на осях [100]. Если это так, то данные измерений оптического поглощения указывают на суцествование долины при k = 0, лежащей примерно на 0,35 *эв* выше ^{69, 89}.

4.3. Запрещенные полосы

В настоящее время мы располагаем довольно точными значениями ширины запрещенных промежутков в соединениях типа III—V, полученными в большинстве случаев в результате измерений оптического поглощения. В табл. III приведены наиболее надежные данные для семи рассматриваемых здесь соединений при температурах вблизи 0, 77 и 300 К, обычных при проведении опытов. Числа в табл. III в большинстве случаев

Таблица III

Величины запрещенных энергетических промежутков в соединениях типа III—V при нескольких температурах. (Числа относятся к самым узким энергетическим промежуткам, имеющим место при k=0 или других значениях k. Приведенные результаты взяты главным образом из анализа оптического поглощения и в большинстве случаев подтверждаются данными электрических измерений.)

	Запрещенные промежутки, эв			
Соединение	∽ 0° K	77° K	300° K	Литература
In Sb $(k=0)$ In As $(k=0)$ GaSb $(k=0)$ In P $(k=0)$ GaAs $(k=0)$ Al Sb $(k=?)$ GaP $(k=?)$	$\begin{array}{c} 0,235\\ 0,43\\ 0,81\\ 1,41\\ 1,53\\ 1,60\\ 2,4 \end{array}$	$0, 225 \\ 0, 41 \\ 0, 77 \\ 1, 38 \\ 1, 49 \\ 1, 58$	$0, 47 \\ 0, 35 \\ 0, 70 \\ 1, 27 \\ 1, 35 \\ 1, 52 \\ 2, 25$	21, 28, 47, 92 21, 28, 71 28, 60 28, 90 28 28, 91 28

основаны на результатах нескольких экспериментов, причем предпочтение отдается наиболее поздним результатам.

Можно видеть, что правило о связи шприны запрещенной зоны с атомным номером в общем соблюдается, если иметь в виду средний атомный помер для каждого соединения. Кроме того, запрещенная полоса в каждом соединении сужается при повышении температуры. Из сравнения табл. 11 и 111 видно, что для соединений типа 111-V довольно хорошо выполняется правило « $m^* \propto E_g$ », если в качестве m^* брать эффективную массу электрона при k = 0. Что касается средней эффективной массы дырок, то не следует ожидать, что она пепременно связана с приведенными в табл. 111 значениями ширины запрещенных промежутков таким простым способом, ввиду сложности строения валентных зон в этих магериалах.

В табл. 1V содержатся коэффициенты, характеризующие зависимость ниприны запрещенного промежутка от давления в семи соединениях при относительно низких давлениях, и перечисляются примененные экспериментальные методы ^{19, 93, 94}. В некоторых случаях при высоких давлениях обнаруживаются отступления от линейности; обсуждение этих эффектов читатель может найти в цитированных работах. Во всех соединениях, за исключением AlSb, запрещенная полоса расширяется с ростом

д. лонг

Таблица IV

Зависимость ширины запрещенных промежутков от давления в соединениях типа III—V. (Даны приближенные значения для диапазона давлений

(вплоть до нескольких тысяч атмосфер), в котором $\left(\frac{\partial E_g}{\partial P}\right)_T$, скорость изменения ширины запрещенного участка с изменением давления при неизменной температуре, остается примерно постоянной. Все значения относятся к комнатной температуре (~ 300° K).)

Соедине- ние	$\begin{pmatrix} \frac{\partial E_g}{\partial P} \\ \frac{\partial e_g}{\partial P} \end{pmatrix}_T,$	Экспериментальный метод	Соедине- ние	$\begin{pmatrix} \frac{\partial E_g}{\partial P} \\ \frac{\partial P}{\partial s} \end{pmatrix}_{T},$	Экспериментальный метод
InSb InAs GaSb InP	$ \begin{array}{c} 15 \cdot 10^{-6} \\ 5 \cdot 10^{-6} \\ 12 \cdot 10^{-6} \\ 5 \cdot 10^{-6} \end{array} $	Электрические измерения Оптическое погло- щение То же » »	GaAs GaP AlSb	10.10 6 2.10 ⁻⁶ 1,6.10 ⁻⁶	Оптическое погло- щение То же » »

давления. Эксперименты с давлением можно истолковать, принимая во внимание расположение экстремумов в зонах; в работах ^{95, 96} содержится подробный анализ этой интерпретации. Для ряда экспериментов с некоторыми из этих соединений использовалась интерпретация, основанная на увеличении эффективной массы электрона с повышением давления; оказывается, что правило « $m^* \propto E_g$ » в общем соблюдается как в опытах по давлению в каждом из этих материалов, так и для всей серии соединений элементов 111 и V групп.

5. СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IV И VI ГРУПП

Полярные полупроводники типа IV—VI: PbS, PbSe и PbTe — кристаллизуются в виде кубических структур, подобных решетке NaCl. Лишь недавно на хороших монокристаллах была детально изучена связь полупроводниковых свойств этих материалов со строением их энергетических зон ⁹⁷.

5.1. Валентные зоны и зоны проводимости

Структуры краев валентных зон и зон проводимости пока что не выявлены однозначно для PbS и PbSe, но довольно хорошо известны для PbTe. Измерения магнетосопротивления ⁹⁸⁻¹⁰², пьезосопротивления ¹⁰³, ¹⁰⁴ и другие эксперименты ¹⁰⁵ на PbTe *p*-типа довольно определенно показали, что валентная зона имеет кратные максимумы, расположенные на осях куба [111], аналогично зоне проводимости в германии; сейчас предполагается, что эти максимумы находятся на границах зоны Бриллюэна и, следовательно, число их равно четырем ¹⁰⁵. Из данных об эффекте Холла ¹⁰², ¹⁰⁶ и некоторых других ¹⁰⁴, ¹⁰⁵ можно заключить, что в валентной зоне имеется максимум при k = 0, весьма близкий по энергии к максимумам на осях [111]; все же его существование пока что окончательно не доказано. Возможно, что есть и третья система максимумов, лежащих на 0,1 *эв* ниже ¹⁰⁶.

Измерения магнетосопротивления в PbTe *n*-типа показывают, что край зоны проводимости также имеет кратные экстремумы, а именно минимумы на осях [111] ^{99, 102, 107, 108}. При этом, по-видимому, долины

также расположены на границах зоны и число их равно четырем ^{107, 108}. Из данных измерений оптического поглощения следует, что экстремумы зоны проводимости и валентной зоны располагаются при одних и тех же значениях $k^{97, 109}$, в согласии с другими результатами. Данные о магнетосопротивлении ^{102, 108} и другие данные ¹⁰⁵ пока-

Данные о магнетосопротивлении ^{102, 108} и другие данные ¹⁰⁵ показывают, что поверхностями постоянной энергии в PbTe являются вытянутые эллипсоиды вращения и что отношение продольной ($m_{||}^*$) и поперечной (m_{\perp}^*) масс близко к 5 для обеих зон. Средняя эффективная масса электрона, по-видимому, имеет величину $m^* = 0.035 m_0^{107}$.

Согласно различным данным о магнетосопротивлении в PbS и PbSe, структуры зон проводимости и валентных зон в них или такие же, как в PbTe, или более просты, с экстремумами при k = 0⁹⁷. Самые новые результаты указывают на последнее ^{102, 105}, однако для окончательного заключения необходимы более точные измерсния на более совершенных кристаллах.

5.2. Запрещенные полосы

Запрещенные промежутки в полупроводниках типа 1V - VI были определены из эффекта Холла и оптического поглощения ^{97, 109, 110}. Экспериментами по поглощению (при 300° К) обнаруживаются как прямые, так и непрямые переходы во всех трех веществах, причем в каждом из них энергетические промежутки для обоих типов переходов лишь слабо отличаются по величине. Эти результаты свидетельствуют о том, что зона проводимости и валентная зона в каждом соединении имеют похожее строение, с экстремумами, приходящимися для обеих зон примерно на одни и те же точки k-пространства (эти выводы не противоречат данным анализа магнетосопротивления).

Таблица V

Запрещенные	энергетические	промежутки	в	соединениях
	типа Г	VVI		

Соединение	«Термическая» ширина запрещенного промежутка, эв (0° К)	«Оптичесьая» ширина запрещен- ных промежутков, эс (300° K)		
		для непрямых переходов	для прямых переходов	
PbS PbSe PbFe	0,34 0,3	$0,37 \\ 0,26 \\ 0,29$	0,41 0,29 0,32	

В табл. V представлены значения ширины запрещенных промежутков, определенные из измерений эффекта Холла и опытов по поглощению. Заметим, что холловские измерения дают «термическую» ширину запрещенного промежутка, экстраполированную к 0° К. Интересно отметить, что сопоставление величин запрещенных промежутков со средними атомными номерами свидетельствует о нарушении ранее упоминавшегося правила; именно, самый узкий запрещенный промежуток обнаружен у PbSe, а согласно правилу он должен быть у PbTe. Самые последние результаты измерений магнетосопротивления показывают, что эта аномалия может быть вызвана тем, что строение краев зон в PbTe существенно отличается от такового в PbS и PbSe. Так или иначе, но эти два соединения подчиняются правилу. Другой интересной особенностью этих соединений является то, что запрещенные энергетические полосы в них, в отличие от большинства других полупроводников, расширяются с ростом температуры. Соответствующий коэффициент равен примерно 4.10⁻⁴ эв/град. С учетом этой температурной зависимости помещенные в табл. V данные о «термической» и «оптической» ширине запрещенных промежутков находятся в удовлетворительном согласии.

6. АНИЗОТРОПНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Все рассматривавшиеся до сих пор полупроводники имеют кубическую кристаллическую структуру, и поэтому многие из их свойств не зависят от ориентации кристалла. В настоящем разделе мы рассмотрим энергетические зоны в полупроводниках, для которых характерно дальнейшее усложнение анизотропии кристалла. В частности, мы остановимся на одноосных кристаллах, в которых кристаллическая структура и другие свойства для одного кристаллического направления, обычно именуемого с-осью, отличаются от структуры и свойств для двух других направлений. По существу, данный раздел состоит из описания энергетических зон в двух анизотропных полупроводниках, для которых к настоящему времени собрано значительное количество надежных данных. Исследования, проводимые над другими анизотропными полупроводниковыми материалами, нуждаются в дальнейшем расширении.

6.1. Арсенид кадмия

Соединение CdAs₂, состоящее из элементов II и V групп, имеет анизотропную тетрагональную кристаллическую структуру с единственной с-осью симметрии четвертого порядка ¹¹¹. Из результатов опытов по циклотронному резонансу следует, что изоэнергетические поверхности вблизи краев как валентной зоны, так и зоны проводимости представляют собой с п л ю щ е н н ы е эллипсоиды вращения с осями симметрии, параллельными кристаллической с-оси ^{112,113}. В каждой зоне существует либо один такой эллипсоид с центром при k = 0, либо два, с центрами, расположенными на равных расстояниях от точки k = 0 на прямой в k-пространстве, параллельной с-оси. Это вещество особенно интересно и необычно тем, что края обенх зон имеют сравнительно простую структуру, и тем, что эллипсоиды постоянной энергии сплющены, т. е. $m_{||}^* < m^*_{\perp}$. Значения эффективных масс следующие:

валентная зона: $m_{||}^* = 0,094 m_0, \quad m_{\perp}^* = 0,346 m_0;$ зона проводимости: $m_{||}^* = 0,150 m_0, \quad m_{\perp}^* = 0,580 m_0.$

Представляет интерес также тот необычный факт, что массы электронов больше, чем массы дырок. Подобная схема для зоны проводимости подтверждается результатами измерений магнетосопротивления в CdA-2 *n*-типа ¹¹¹.

Определенная оптически ширина запрещенного промежутка равна примерно 1,02 эв при 300° К, хотя и существует слабая зависимость края полосы поглощения от направления излучения относительно кристаллических осей ^{114,115}. Из данных о температурной зависимости удельного сопротивления получена экстраполированная к абсолютному нулю термическая ширина запрещенного промежутка, равная 1,13 эв ¹¹¹.

6.2. Теллурид висмута

Bi₂Te₃, соединение элементов III и VI групп, имеет анизотропную кристаллическую структуру с *с*-осью симметрии третьего порядка ¹¹⁶. Довольно надежно установлено, главным образом из данных о магнетосопротивлении ¹¹⁶⁻¹¹⁸, что и валентная зона, и зона проводимости Bi₂Te₃ имеют «многодолинную» структуру. Валентной зоне соответствуют три системы эллипсоидальных изоэнергетических поверхностей, расположенные в k-пространстве, в согласии с характером симметрии кристалла^{119, 120}.

Три эллипсоида фактически представляют собой шесть полуэллипсоидов, так как предполагается, что максимумы валентной зоны расположены на границах зоны Бриллюэна. Центры эллипсоидов постоянной энергии лежат в зоне на трех плоскостях зеркального отражения, показанных на рис. 9, a, а главные оси этих эллипсоидов наклонены h с-оси под углом θ (рис. 9, δ). На рис. 9 изображены полные эллипсоиды, но следует помнить, что на самом деле это полуэллипсоиды. Приведем значения эффективных масс и угла наклона, характеризующих эллипсоиды валентной зоны:

$$m_1 = 0.21 m_0, \quad m_2 = 0.05 m_0, m_3 = 0.39 m_0, \quad \theta = 56^\circ.$$

Здесь индексами нумеруются оси эллипсопда, как это показано на рис. 9, б;ось 2 направлена перпендикулярно плоскости чертежа.

Зоне проводимости соответствуют шесть систем полных эллипсоидов постоянной энергии, поскольку предполагается, что долины находятся где-то между центром зоны Бриллюэна и ее границами ^{119, 120}; их точное местоположение пока неизвестно. Строение зоны проводимости показано на рис. 9, *в*, причем центры эллипсоидов, как и в преды-

лущем случае, располагаются на плоскостях отражения. Зона проводимости характеризуется следующими параметрами:

$$\frac{m_1}{m_2} = 1,21, \quad m_2$$
 неизвестна,
 $\frac{m_3}{m_2} = 0,093, \quad \theta = 76^\circ.$

Интересно, что и в случае валентной зоны, и в случае зоны проводимости поверхности постоянной энергии представляют собой эллипсоиды общего вида, а не эллипсоиды вращения, как во всех ранее рассмотренных полупроводниках. Отчасти это объясняется тем, что ограничения, связанные с симметрией кристалла, смягчаются вследствие анизотропии. Следует отметить, что приведенные выше значения параметров валентной зоны и зоны проводимости получены главным образом из результатов пзмерений магнетосопротивления, так что они могут быть не вполне точными (вследствие эффектов рассеяния). Самые последние данные также заставляют относиться к ним с сомнением ¹²¹.

Измерения оптического поглощения ^{112,123} в Bi₂Te₃ показывают, что запрещенный промежуток имеет ширину около 0,13 эв при 300° К и сужается при повышении температуры с коэффициентом 0,95·10⁻⁴эв/град в окрестности 300° К. Термическая ширина запрещенного промежутка, экстраполированная к 0° К, равна примерно 0,16 эв или, возможно, несколько больше ^{122,124-128}.



Рис. 9. Симметрия зоны Бриллюэна и расположение эллипсоидов постоянной энергии для валентной зоны и зоны проводимости в Bi₂Te₃.

7. СПЛАВЫ

До сих пор мы, не оговаривая этого явно, рассматривали только такие полупроводниковые кристаллы, которые состоят целиком из атомов одного элемента или представляют собой бинарные соединения, а концентрации электрически активных примесей или дефектов любого другого вида очень малы и влияют лишь на число участвующих в проводимости носителей и т. п. В настоящее время, однако, в области практических применений часто имеют дело с полупроводниковыми кристаллами, в которых концентрация атомов примеси настолько велика, что они оказывают влияние на структуру энергетических зон, замещая значительную долю (~1% или даже больше) атомов решетки. Кроме того, часто оказывается возможным получить промежуточные значения параметров энергетических зон двух или большего числа полупроводников путем приготовления сплавов из них, если, конечно, они образуют растворы желаемого состава¹²⁹.

В этом разделе мы кратко рассмотрим эффекты в сплавах двух уномянутых типов, а именно: 1) эффекты, обусловленные сплавлением двух различных полупроводниковых материалов, имеющих, как правило, одинаковый тип кристалла и похожий химический состав, и 2) эффекты, вызванные введением в полупроводниковый кристалл сравнительно высоких концентраций электрически активных примесных атомов, валентность которых отлична от валентности замещаемых ими атомов кристалла и поэтому обусловливает увеличение или уменьшение числа электронов. участвующих в проводимости.

7.1. Смешанные кристаллы ^{85, 129-134}

Для описания этого класса кристаллов мы воспользуемся подходящим примером. Существует возможность получения сплавов кремния и германия любого состава, причем атомы двух типов беспорядочно рас-



Рис. 10. Зависимость ширины энергетического промежутка для непрямых переходов от состава сплава кремния и германия. Переход от долин на осях [111] в воне проводимости к долинам на осях [100] происходит при содержании S1 в сплаве около 15%.

пределяются по узлам алмазоподобной кубической решетки кристалла. Следовательно, можно ожидать, что по своим свойствам такие кристаллы будут переходными между чистыми Si и Ge, что и наблюдается в действительности. Теоретически понятно, что при всех изменениях состава максимум валентной зоны остается в точке k=0, в то время как зона проводимости претерневает заметные изменения, связанные с переходом от минимумов на осях [100] в чистом Si к минимумам на осях [111] в Ge. На рис. 10 показано изменение ширины запрещенного участка, соответствующего непрямым переходам, в зависимости от состава сплава. Предполагается, что по мере замещения атомами кремния атомов решетки германия минимумы зоны проводимости, лежащие в точке [000] и на осях [111] и [100], смещаются относительно максимума валентной зоны в сторону более высоких энергий со скоростями, убывающими в порядке их перечисле-

ния. Когда доля Si в сплаве достигает 15 %, минимум [111] становится выше минимума [100], остающегося самым низким минимумом при изменениях

вилоть до чистого Si. Более медленное изменение ширины запрещенного промежутка при содержании Si свыше 15% объясняется меньшей скоростью изменения энергии долин [100] по сравнению с долинами [111].

В последнее время были изучены и другие полупроводниковые сплавы. В качестве общего правила для тех случаев, когда два вещества растворяются друг в друге в любых количествах, можно утверждать, что ширина запрещенной полосы будет меняться с изменением состава плавно или даже линейно, если зонное строение этих веществ одинаково; если же их зонные структуры различны, на кривой могут наблюдаться изломы, как на рис. 10. Исследование сплавов дает материал для сравнительного изучения зонных структур различных веществ. Такие сплавы приобретают особое значение как полупроводники, фоточувствительные в инфракрасной области, с краем полосы поглощения при заданной длине волны.

7.2. Сильно легированные кристаллы ^{129, 135}

В настоящее время ведутся интенсивные теоретические и экспериментальные исследования влияния больших концентраций электрически активных примесей на структуру энергетических зон в полупроводниках; многие вопросы еще не выяснены, поэтому мы ограничимся лишь несколькими замечаниями. Можно в общем виде утверждать, что по мере возрастания числа примесных атомов в полупроводниковом кристалле начинает проявляться квантовомеханическое взаимодействие их электронов, приводящее к возникновению п р и м е с н ы х э н е р г е т и ч е с к и х з о н. Оно ответственно за появление «хвостов» разрешенных состояний на краях зоны проводимости или валентной зоны и за сдвиги самих этих краев. В то же время ф о р м а зон в таких материалах, как Ge, по крайней мере для концентраций $\sim 1\%$ или меньше, не претерпевает существенных изменений, т. е. сохраняется многодолинная структура, а эффективные массы изменяются сравнительно мало.

Другим результатом сильного легирования является заполнение электронами (или дырками), отданными примесными центрами, состояний вблизи краев зон в полупроводниках, в которых эффективная масса и, следовательно, также плотность состояний малы. Этот эффект особенно заметен в InSb²⁸. Он ведет к кажущемуся расширению запрещенного энергетического промежутка, обнаруживаемому в опытах по оптическому поглощению и объясняемому тем, что при возбуждении электроны должны переходить на уровни, лежащие выше истинного края зоны. При этом зонная структура сама по себе может и не быть заметно измененной в результате легирования.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой статье мы сделали попытку дать общий обзор энергетических зонных структур в тех полупроводниковых материалах, для которых имеется значительное количество надежных сведений. В то же время мы не рассматривали ряд веществ, например теллур, серое олово, SiC, CdS и HgSe, над которыми велись и ведутся обширные исследования. Нам представляется, что более содержательный обзор свойств этих полупроводников может быть сделан лишь позже, когда будет лучше понято их зонное строение.

Можно ожидать, что в ближайшем будущем теоретики и экспериментаторы приложат значительные усилия для выяснения деталей зонного строения в рассматривавшихся здесь веществах, как и для выявления зонных параметров новых полупроводниковых материалов. Так, например, начинают развиваться исследования запрещенных энергетических полос и форм кривых зависимости ε от k в пределах всей зоны Бриллюэна, а не только в непосредственной окрестности главных минимумов и главных максимумов энергетических зон.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- F. Herman, Rev. Mod. Phys. 30, 102 (1958).
 B. Lax, Rev. Mod. Phys. 30, 122 (1958).
 L. E saki and J. Miyahara, Solid State Electronics 1, 13 (1960).
- 4. F. T. Geyling and J. J. Fors, Bell System Tech. J. 39, 705 (1960).
 5. P. Kruse, L. McGlauchlin and R. McGuistan, Elements of Inhared Technology: Generation, Transmission and Detection, John Wiley and Sons, New York, 1961.
- 6. F. Herman, Proc. Inst. Radio Engrs. 43, 1703 (1955).
- 7. J. Gallaway, в сб. «Solid State Physics», vol. 7, ed. by F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, 1958, crp. 99.
- 8. C. K i t t e l, Introduction to Solid State Physics, John Wiley and Sons, New York, 1956.
- 9. A. J. Dekker, Solid State Physics, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1957.
- H. Brooks, BcG. «Advances in Electronics and Electron Physics», vol. 7, ed. by L. Marton, Academic Press, New York, 1955, crp. 85.
 H. Y. Fan, BcG. «Solid State Physics», vol. 1, ed. by F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, 1956, crp. 283.
 B. Lax and J. G. Mavroides, BcG. «Solids State Physics», vol. 11, ed. by F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, 1960, crp. 261.
 L. Huldt and T. Staflin, Phys. Rev. Letts. 1, 236, 313 (1958).
 F. Cokense, L. Phys. Chem. Solids 4, 83 (1953).

- L. Huldt and T. Staflin, Phys. Rev. Letts. 1, 230, 313 (1998).
 E. O. Kane, J. Phys. Chem. Solids 1, 83 (1953).
 G. Feher, Phys. Rev. 115, 1219 (1959).
 C. Herring, Bell System Tech. J. 34, 237 (1955).
 G. G. Macfarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington and V. Roberts, Phys. Rev. 111, 1245 (1958).
 W. Paul, J. Phys. Chem. Solids 8, 196 (1959).
 R. W. Keyes, BcG. «Solids State Physics», vol. 11, ed. by F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, 1960, crp. 149.
 G. G. Macfarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington and V. Roberts, Phys. Rev. 108, 1377 (1957).

- 20. G. G. Macharlane, I. P. McLean, J. E. Quarrington and V. Roberts, Phys. Rev. 108, 1377 (1957).
 21. S. Zwerdling, B. Lax and L. Roth, Phys. Rev. 108, 1402 (1957).
 22. S. Zwerdling, B. Lax, L. Roth and K. J. Button, Phys. Rev. 114, 80 (1959); L. Roth, B. Lax and S. Zwerdling, Phys. Rev. 114, 90 (1959).
 23. M. Cardona and W. Paul, J. Phys. Chem. Solids 17, 138 (1960).
 24. Semiconductors of by P. Honson New York 2059 (no property Deputy Population).
- 24. Semiconductors, ed. by N. B. Hannay, New York, 1959 (см. перевод: Полупровол-
- ники, М., ИЛ, 1962). 25. W. G. Spitzer and H. Y. Fan, Phys. Rev. 106, 882 (1957). 26. T. S. Moss, S. D. Smith and K. W. Taylor, J. Phys. Chem. Solids 8, 323 (1959).
- M. Glicksman, в сб. «Progress in Semiconductors», vol. 3, ed. by A. Gibson, R. Burgess and P. Aigrain, John Wiley and Sons, New York, 1958, стр. 3.
 L. Pincherle and J. M. Radcliffe, Advances Phys. 5, 271 (1956); H. Wel-
- ker and H. Weiss, Solid State Physics 3, 1 (1956); H. Ehrenreich, J. Appl. Phys. 32, 2155 (1961).
 29. R. H. Parmenter, Phys. Rev. 100, 573 (1955).
 30. G. Dresselhaus, Phys. Rev. 100, 580 (1955).
 31. E. O. Kane, J. Phys. Chem. Solids 1, 249 (1957); 2, 72 (1957).
 32. F. Matossi and F. Stern, Phys. Rev. 111, 472 (1958).
 33. F. Stern, J. Phys. Chem. Solids 8, 277 (1959).
 34. R. F. Potter, Phys. Rev. 103, 861 (1956).
 35. E. Blount J. Gallaway, M. Cohen, W. Dumke and

- 35. E. Blount, J. Gallaway, M. Cohen, W. Dumkeand J. Phillips,
- 35. E. Blount, J. Gallaway, M. Conen, W. Dumke and J. Philipps, Phys. Rev. 101, 563 (1956).
 36. G. W. Gobeli and H. Y. Fan, Phys. Rev. 119, 613 (1960).
 37. R. Braunstein and L. Magid, Phys. Rev. 111, 480 (1959); R. Braunstein, J. Phys. Chem. Solids 8, 280 (1959).
 38. T. S. Moss and A. K. Walton, Physica 25, 1142 (1959).

- 39. W. J. Turner and W. E. Reese, Phys. Rev. 117, 1003 (1960). 40. T. C. Harman, R. K. Willardson and A. C. Beer, Phys. Rev. 93, 912 (1954).
- 41. H. J. Hrostowski, F. J. Morin, T. H. Geballe and G. H. Wheatle y, Phys. Rev. 100, 1672 (1955). 42. C. H. Champness, Phys. Rev. Letts. 1, 439 (1958). 43. S. W. Kurnick and J. M. Powell, Phys. Rev. 116, 597 (1959).

- A. J. Tuzzolino, Phys. Rev. 105, 1411 (1957); 109, 1980 (1958); R. F. Potter, Phys. Rev. 108, 652 (1957); O. N. Tufte and E. L. Stelzer, Bull. Amer. 44 Phys. Soc. 6, 426 (1961). 45. H. P. R. Frederikse and W. R. Hosler, Phys. Rev. 108, 1146 (1957).
- 46. G. Dresselhaus, A. F. Kıp, C. Kittel and G. Wagoner, Phys. Rev. 98, 556 (1955). 47. S. Zwerdling, W. H. Kleiner and J. P. Theriault, J. Appl. Phys.
- 32, 2118 (1961).
- 48. E. D. Palik, S. Teitler and R. F. Wallis, J. Appl. Phys. 32, 2132 (1961); E. D. Palik, J. R. Stevenson and R. F. Wallis, Phys. Rev. 124, 701 (1961).
- 49. R. F. Potter, Phys. Rev. 108, 652 (1957). 50. F. P. Burns and A. A. Fleischer, Phys. Rev. 107, 1281 (1957).
- 51. A. J. Tuzzolino, Phys. Rev. 112, 30 (1958).

- 52. A. Sagar, Phys. Rev. **117**, 93 (1960). 53. A. Sagar, Phys. Rev. **117**, 101 (1960). 54. A. Sagar, Phys. Rev. **112**, 1533 (1958). 55. R. J. Sladek, Phys. Rev. **110**, 817 (1958).

- 56. A. K. Romdas and H. Y. Fan, Bull. Amer. Phys. Soc. 3, 121 (1958). 57. M. Glicksman, J. Phys. Chem. Solids 8, 511 (1959). 58. J. T. Edmond, R. F. Broom and F. A. Cunnell, Report of Mee Report of Meeting

- J. F. Edmond, R. F. Broom and F. A. Cunnell, Report of Meeting on Semiconductors, Rugby, The Physical Society, London, 1957, crp. 109.
 R. K. Willardson and J. J. Duga, Proc. Phys. Soc. 75, 280 (1960).
 S. Zwerdling, B. Lax, K. J. Button and L. Roth, J. Phys. Chem. Solids 9, 320 (1959).
 R. J. Keyes, S. Zwerdling, S. Foner, H. H. Kolm and M. Lax, Phys. Rev. 104, 1804 (1956); S. Zwerdling, R. J. Keyes, S. Foner, H. H. Kolm and M. Lax Phys. Rev. 104 (1805 (1956)). H. H. Kolm and M. Lax, Phys. Rev. 104, 1805 (1956). 62. R. F. Wallis, J. Phys. Chem. Solids 4, 101 (1957). 63. S. D. Smith, T. S. Moss and K. W. Taylor, J. Phys. Chem. Solids 11, 131
- (1959).
- 64. E. D. Palik, G. S. Picus, S. Teitler and R. F. Wallis, Phys. Rev. 122, 475 (1961).
- 65. B. Lax, J. G. Mavroides, H. J. Zeigerand R. J. Keyes, Phys. Rev. 122, 31 (1961).
- 66. S. Teitler, E. D. Palik and R. F. Wallis, Phys. Rev. 123, 1631 (1961).
- 67. J. G. Austin, J. Electronics and Control 8, 167 (1960).
- 68. W. G. Spitzer and J. M. Whelan, Phys. Rev. 114, 59 (1959).
 69. M. Cardona, Phys. Rev. 121, 752 (1961).
 70. H. Ehrenreich, Phys. Rev. 120, 1951 (1960).
 71. J. R. Dixon and J. M. Ellis, Phys. Rev. 123, 1560 (1961).

- 71. J. R. Dixon and J. M. Effis, Phys. Rev. 123, 1500 (1961).
 72. W. S. Boyle and A. D. Brailsford, Phys. Rev. 107, 903 (1957).
 73. E. Burstein, G. S. Picus and H. A. Gebbie, Phys. Rev. 103, 825 (1956).
 74. S. Teitler and E. D. Palik, Phys. Rev. Letts. 5, 546 (1960).
 75. R. J. Sladek, Phys. Rev. 105, 460 (1957).
 76. E. D. Palik and R. F. Wallis, Phys. Rev. 123, 131 (1961).
 77. H. Ehrenreich, J. Phys. Chem. Solids 12, 97 (1959).
 78. R. Newman, Phys. Rev. 111, 1518 (1958).
 79. T. S. Moss and A. K. Walton Proc. Phys. Soc. 74 131 (1959).

- 79. T. S. Moss and A. K. Walton, Proc. Phys. Soc. 74, 131 (1959).
- 80. L. C. Barcus, A. Perlmutterand J. Gallaway, Phys. Rev. 111, 167 (1958); **115**, 1178 (1959). 81. R. J. Keyes and M. Pollak, Phys. Rev. **118**, 1001 (1960).

- 81. R. J. Reyes and M. Pollak, Phys. Rev. 110, 1001 (1900).
 82. M. Cardona, J. Phys. Chem. Solids 17, 336 (1961).
 83. M. Cardona Z. Phys. 161, 99 (1961).
 84. A. J. Strauss, Phys. Rev. 121, 1087 (1961).
 85. J. C. Woolley and C. M. Gillet, J. Phys. Chem. Solids 17, 34 (1960).
 86. R. N. Hall and J. H. Racette, J. Appl. Phys. 32, 2078 (1961).
 87. W. M. Becker, A. K. Ramdas and H. Y. Fan, J. Appl. Phys. 32, 2094 (1964). (1961)
- 88. L. W. Aukerman and R. K. Willardson, J. Appl. Phys. 31, 939 (1960).
- 89. W. G. Spitzer, M. Gershenzon, C. J. Frosch and D. F. Gibbs J. Phys. Chem. Solids 11 339 (1959).

- 90. W. N. Reynolds, M. T. Lilburne and R. M. Dell, Proc. Phys. Soc. 71, 416 (1958). 91. W. P. Allred, B. Paris and M. Genser, J. Electrochem. Soc. 105, 93
- (1958).
- 92. G. B. Wright and B. Lax, J. Appl. Phys. 32, 2113 (1961).
- 93. A. L. Edwards, T. E. Slykhouse and H. G. Drickamer, J. Phys. Chem. Solids 11, 140 (1959).

- 94. A. L. E d wards and H. G. Drickamer, Phys. Rev. 122, 1149 (1961).
 95. W. Paul, J. Appl. Phys. 32, 2082 (1961).
 96. A. Sagar and R. C. Miller, J. Appl. Phys. 32, 2073 (1961).
 97. W. W. Scanlon, Bcó. «Solid State Physics», vol. 9, ed. by F. Seitz and D. Turn-97. w. w. S c a n 1 0 n, B co. «Solid State Physics», vol. 9, ed. by F. Seltz and D. Turnbull, Academic Press, New York, 1959, crp. 83.
 98. K. Shogen ji and S. Uchiyama, J. Phys. Soc. Japan 12, 1164 (1957).
 99. R. S. Allgaier, Phys. Rev. 112, 828 (1958).
 100. K. Shogen ji, J. Phys. Soc. Japan 14, 1360 (1959).
 101. R. S. Allgaier, Czech, J. Phys. (в печати).
 102. L. Hollander and T. J. Diesel, J. Appl. Phys. 31, 692 (1960).
 103. J. R. Burke, B. B. Houston and R. S. Allgaier, Bull. Amer. Phys. Soc. 6, 436 (4964).

- Soc. 6, 136 (1961).
- 104. P. J. Stiles, E. Burstein and D. N. Langenberg, J. Appl. Phys. 32, 2174 (1961); Phys. Rev. Letts. 6, 667 (1961).
 105. R. S. Allgaier, J. Appl. Phys. 32, 2185 (1961).
 106. C. D. Kuglin, M. R. Ellett and K. F. Cuff, Phys. Rev. Letts. 6, 177
- (1961).
- 107. K. F. Cuff, M. R. Ellett and C. D. Kuglin, J. Appl. Phys. 32, 2179 (1961). 108. W. W. Scanlon, J. Phys. Chem. Solids 8, 423 (1959).

- 109. W. W. Scanlon, Phys. Rev. 109, 47 (1958). 110. A. S. Fischler, Phys. Rev. 122, 425 (1961).

- 111. М. J. Stevenson, Phys. Rev. Letts. 3, 464 (1959). 112. М. J. Stevenson (в печати). 113. W. J. Turner, A. S. Fischler and W. E. Reese, Phys. Rev. 121, 759
- (1961).
 (1961).
 114. W. J. Turner, A. S. Fischler and W. E. Reese, J. Appl. Phys. 32, 2241 (1961).
 115. J. R. Drabble, J. Phys. Chem. Solids 8, 428 (1959).
 116. D. D. D. D. D. C. C. C. C. C. C. R. Wolfe, Proc. Phys. Soc. 71 (430). 114.
- 116. J. R. Drabble, R. D. Groves and R. Wolfe, Proc. Phys. Soc. 71, 430 (1958).

- (1956).
 117. J. R. Drabble, Proc. Phys. Soc. 72, 380 (1958).
 118. J. G. Austin, J. Electronics and Control 6, 271 (1959).
 119. J. G. Austin, Proc. Phys. Soc. 76, 169 (1960).
 120. H. J. Goldsmid, J. Appl. Phys. 32, 2198 (1961).
 121. J. Black, E. M. Conwell, L. Seigle and C. W. Spencer, J. Phys. Chem. Solids 2, 240 (1957).
 122. J. G. Austin, Proc. Phys. Soc. 72, 545 (1958).
 123. T. C. Harman, B. Paris, S. F. Miller and H. L. Goering, I. Phys.
- 123. T. C. Harman, B. Paris, S. E. Miller and H. L. Goering, J. Phys. Chem. Solids 2, 181 (1957).

- 124. C. B. Satterthwaite and R. W. Ure, Phys. Rev. 108, 1164 (1957). 125. H. J. Goldsmid, Proc. Phys. Soc. 71, 633 (1958). 126. R. Mansfield and W. Williams, Proc. Phys. Soc. 72, 733 (1958).
- 126. R. Manstield and W. Williams, Proc. Phys. Soc. 72, 733 (1958).
 127. S. Shigetomi and S. Mori, J. Phys. Soc. Japan 11, 915 (1956).
 128. F. Herman, M. Glicksman and R. H. Parmenter, Bcc. «Progress in Semiconductors», vol. 2, ed. by A. Gibson, R. Burgess and P. Aigrain, John Wiley and Sons, New York, 1957.
 129. M. S. Abrahams, R. Braunstein and F. D. Rossi, J. Phys. Chem.
- Solids 10, 204 (1959). 130. C. Lolm, S. A. Kulin and B. L. Averbach, Phys. Rev. 108, 965 (1957)

- 131. Woolley, Evans and Gillett, Proc. Phys. Soc. 74, 244 (1959.)
 132. Woolley, Gillett and Evans, Proc. Phys. Soc. 77, 700 (1961).
 133. J. G. Austin and A. Sheard, J. Electronics and Control 3, 236 (1957).
 134. M. Cardona and H. S. Sommers, Phys. Rev. 122, 1382 (1961).
 135. Proceedings of the Conference on Semiconducting Compounds, J. Appl. Phys., Suppl. to vol. 32, No. 10 (1961).