

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ВАЛЕНТНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ—ГЕРМАНИЙ И КРЕМНИЙ*)****Г. И. Фэн****СОДЕРЖАНИЕ**

I. Элементы теории полупроводников	734
1. Идеальный кристалл	734
2. Нарушения кристаллической решетки	734
3. Распределение электронов	735
4. Примесный полупроводник	737
5. Эффективная масса	738
II. Свойства кристалла	739
6. Кристаллическая решетка	739
7. Оптические свойства и диэлектрическая постоянная	741
8. Магнитные свойства	742
9. Эффективная масса и структура энергетической зоны	744
10. Полоса запрещенных значений энергии	748
11. Примеси	752
12. Дефекты кристаллической решетки	756
III. Электропроводность	760
13. Общая теория	760
14. Электропроводность и эффект Холла	764
15. Магнетосопротивление	773
16. Термоэлектродвижущая сила	776
17. Проводимость в случае сильных полей. 18. Проводимость при низких температурах. 19. Проводимость при высоких частотах. IV. Рекомбинация и захват носителей. 20. Рекомбинация. 21. Явления захвата.	

Кристаллы германия и кремния — полупроводники, которые в течение последних десяти лет подвергались чрезвычайно интенсивному изучению. Важность их практического использования, которое началось с разработки микроволновых детекторов и чрезвычайно расширилось после изобретения кристаллических триодов, стимулировала многочисленные исследования. Результатом этого было быстрое накопление знаний о свойствах этих элементов и явлениях в полупроводниках вообще.

Настоящая статья представляет собой обзор данных о свойствах этих кристаллов, полученных к началу 1955 г. Многие из интересных свойств связаны с неоднородными областями внутри кристаллов (так называемыми $P-N$ -переходами) и с явлениями на поверхности кристаллов. Эти свойства важны для практических применений полупроводников, и к их изучению прилагается много усилий. Однако они выходят за рамки данной статьи, ограниченной задачей описания объемных свойств однородных кристаллов.

Краткий обзор теории полупроводников дан в главе I. Сведения, содержащиеся в этой главе, можно найти в ряде книг, посвященных теории металлов и полупроводников. Они включены в статью главным образом для облегчения чтения последующих глав. В главе II рассмотрены

*) Из сборника «Solid State Physics»—Advances in Research and Applications. Редакторы сборника Ф. Зейтц и Д. Тернбал.

свойства кристаллов, не связанные с движением электронов или их неравновесным распределением. В главе III обсуждаются явления электропроводности и в главе IV — вопросы, связанные с неравновесным распределением электронов, т. е. рекомбинация электронов и дырок и захват носителей центрами прилипания.

I. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

1. Идеальный кристалл

Энергетические уровни электронов в периодическом потенциальном поле идеального кристалла сгруппированы в квазинепрерывные зоны, которые могут разделяться полосами запрещенной энергии.

Согласно Блоху волновые функции электронов могут быть записаны в виде

$$\psi_{\mathbf{k}, m}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}, m}(\mathbf{r}). \quad (1,1)$$

Плоская волна с волновым вектором \mathbf{k} модулируется функцией u , имеющей периодичность решетки. Индекс m обозначает различные энергетические зоны. Волновой вектор принимает дискретные значения, которые изменяются в пределах

$$-\pi < \mathbf{k}_i < +\pi, \quad (1,2)$$

где \mathbf{a}_i ($i=1, 2, 3$) — три основные периоды решетки. Число дискретных значений \mathbf{k} , или число уровней энергии в зоне, равно числу элементарных ячеек в кристалле. Благодаря наличию двух возможных направлений спина максимальное число электронов на энергетических уровнях отдельной зоны равно удвоенному числу элементарных ячеек. В полупроводниках с идеальной кристаллической решеткой количество электронов достаточно только для заполнения некоторого числа энергетических зон. Между верхней заполненной зоной и следующей за ней более высокой зоной находится запрещенная полоса E_G . При абсолютном нуле температуры электроны занимают низшие возможные состояния, и мы имеем ряд полностью заполненных зон и ряд пустых зон. Высшая заполненная зона называется валентной зоной, так как она занята валентными электронами. Незаполненная зона над ней называется зоной проводимости. Электроны в заполненной зоне не дают тока. Вероятность перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости при обычных внешних полях очень мала, так как зоны разделены запрещенной полосой. Следовательно, такие полупроводники при очень низких температурах ведут себя подобно изоляторам. С возрастанием температуры число электронов в зоне проводимости увеличивается; соответственно увеличивается число свободных уровней в валентной зоне.

Электроны в зоне проводимости (электроны проводимости) могут получать энергию от приложенного поля и образовывать ток; электроны в валентной зоне также участвуют в проводимости посредством вакантных уровней или дырок. Электроны проводимости и дырки обычно называют носителями проводимости.

2. Нарушения кристаллической решетки

Нарушения решетки, т. е. примеси или дефекты, могут вносить избыточные электроны в кристалл или захватывать электроны, находящиеся поблизости. При обычных температурах ширина запрещенной полосы в полупроводнике много больше kT , следовательно, концентрация носит-

лей мала. Поэтому небольшое число нарушений решетки может значительно изменить число носителей. Дефекты и примеси нарушают периодичность решетки, благодаря чему возникают локализованные электронные состояния, энергетические уровни которых лежат в запрещенной полосе. Вообще говоря, возможен захват нескольких электронов на локальные состояния центра нарушения.

Рассмотрим вначале случай, когда каждый центр может захватывать один электрон. В дальнейшем будет предполагаться, что при абсолютном нуле, независимо от наличия нарушений решетки, в зоне проводимости электроны отсутствуют,

а валентная зона полностью заполнена. Центр нарушения называется донором, если при абсолютном нуле он занят электроном, при условии, что кристалл содержит только один тип центров. С другой стороны, центр называется акцептором, если при абсолютном нуле он не содержит связанныго электрона при условии, что другие типы центров отсутствуют. Энергетические уровни, связанные с этими центрами, называются соответственно донорными и акцепторными уровнями. Когда донорный уровень занят электроном, или акцепторный уровень пуст, т. е. занят дыркой, центр нарушения электрически нейтрален. Энергия, необходимая для освобождения электрона с донорного уровня в зону проводимости, или энергия, необходимая для перехода электрона из валентной зоны на акцепторный уровень (освобождение дырки), называется энергией ионизации E_i . Это показано на схематической диаграмме энергетических уровней (рис. 1, а). Энергетические уровни доноров и акцепторов обозначены буквами D и A . Жирная линия D дает основной уровень захваченного электрона, тогда как жирная линия A может рассматриваться как основной уровень захваченной дырки. Тонкие линии соответствуют различным возбужденным состояниям. На рис. 1, б изображены энергетические уровни центра нарушения, который может захватывать два электрона. Цифрой I обозначены энергетические уровни центра с двумя связанными электронами; $(E_c - E_{I,1})$ и $(E_c - E_{I,2})$ суть энергии, необходимые для того, чтобы перевести сильно связанный и слабо связанный электрон в зону проводимости, когда центр находится в основном состоянии; уровни, показанные тонкими линиями, соответствуют различным возбужденным состояниям. Цифрой II обозначены основной уровень и различные возбужденные уровни того же центра, когда он содержит один связанный электрон. Как мы позднее увидим, в германии и кремнии существуют примеси и дефекты решетки, которые могут иметь более, чем один связанный электрон. Часто говорят, что центр имеет n уровней, если он может захватить n электронов.

3. Распределение электронов

Вероятность того, что каждое нелокализованное состояние занято электроном, согласно статистике Ферми—Дирака, равна

$$f_{\mathbf{k}} = \frac{E_{\mathbf{k}} - \epsilon}{[1 + e^{\frac{E_{\mathbf{k}} - \epsilon}{kT}}]}^{-1}, \quad (3,1)$$

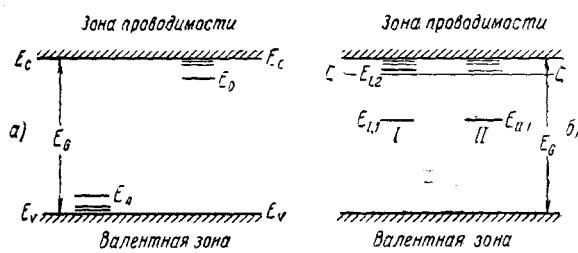


Рис. 1. а) Диаграмма энергетических уровней—доноров и акцепторов в полупроводнике. б) Диаграмма энергетических уровней, связанных с нарушениями решетки, способными захватывать два электрона.

где E_k — энергия состояния с волновым числом k и ζ — уровень Ферми. Для валентной зоны мы интересуемся вероятностью состояния быть незаполненным или занятым дыркой, которая дается выражением

$$1 - f_k = \left[1 + e^{-\frac{E_k - \zeta}{kT}} \right]^{-1}.$$

Распределение для дырок может быть записано в аналогичной выражению (3,1) форме

$$f'_k = \left[1 + e^{-\frac{E'_k - \zeta'}{kT}} \right]^{-1}, \quad (3,2)$$

где

$$f' = 1 - f; \quad E' = -E; \quad \zeta' = -\zeta.$$

Во всех случаях, когда это не вызовет недоразумений, в дальнейшем штрих будет опускаться.

Число электронов в зоне проводимости или число дырок в валентной зоне определяются суммированием f_k или f'_k по всем состояниям в зоне. Используя (1,2), можно показать, что число дискретных значений k , соответствующее объему $d\Omega_k$ в k -пространстве, равно $d\Omega_k/(2\pi)^3$ в единице объема кристалла. Суммирование по всем состояниям в зоне может быть заменено интегрированием

$$\frac{2}{8\pi^3} \int f_k d\Omega_k. \quad (3,3)$$

Если уровень Ферми для электронов лежит в запрещенной полосе, то величины $E_k - \zeta$ и $E'_k - \zeta'$ положительны. Обозначим через E_c и E_v соответственно нижний энергетический уровень зоны проводимости и верхний энергетический уровень валентной зоны. Для $(E_c - \zeta) > kT$ и $(E'_v - \zeta') > kT$ f_k для зоны проводимости и f'_k для валентной зоны переходят в классическую функцию распределения. В этом случае говорят, что полупроводник не вырожден; концентрация электронов описывается выражением

$$n = N_c e^{\frac{\zeta - E_c}{kT}}, \quad (3,4)$$

а концентрация дырок

$$p = N_v e^{\frac{\zeta' - E'_v}{kT}}. \quad (3,5)$$

Здесь N_c — эффективная плотность состояний в зоне проводимости и N_v — эффективная плотность состояний в валентной зоне:

$$N_c = \frac{2}{8\pi^3} \int_{\text{з. п.}}^{\frac{E_c - E_k}{kT}} d\Omega_k, \quad (3,6)$$

$$N_v = \frac{2}{8\pi^3} \int_{\text{в. з.}}^{\frac{E'_v - E'_k}{kT}} d\Omega_k. \quad (3,7)$$

Произведение концентраций электронов и дырок зависит от ширины запрещенной полосы E_G и температуры

$$np = N_c N_v e^{\frac{E_v - E_c}{kT}} = N_c N_v e^{-\frac{E_G}{kT}} = n_i^2. \quad (3,8)$$

где n_i — собственная концентрация электронов и дырок.

Рассмотрим донорный центр, который может захватить один электрон (D на рис. 1, *a*). Вероятность того, что j -й уровень занят электроном

$$f_j = \frac{g_j e^{\frac{\zeta - E_j}{kT}}}{1 + \sum_j g_j e^{\frac{\zeta - E_j}{kT}}}, \quad (3,9)$$

где g — вырождение уровня. Полная вероятность для центра обладать связанным электроном, равна

$$f_D = \sum_j f_j. \quad (3,10)$$

Если основной уровень E_D лежит ниже первого возбужденного уровня на расстоянии, превышающем kT , то мы имеем

$$f_D \sim \left[1 + \frac{e^{\frac{E_D - \zeta}{kT}}}{g_D} \right]^{-1}, \quad (3,11)$$

т. е. f_D имеет вид функции распределения Ферми — Дирака, за исключением множителя g_D (степени вырождения основного состояния). Аналогично, вероятность для акцепторного центра быть занятым дыркой может быть записана как

$$f_A = \left[1 + \frac{e^{\frac{E'_A - \zeta'}{kT}}}{g_A} \right]^{-1}. \quad (3,12)$$

Вследствие существования двух возможных направлений спина для связанного элемента и связанной дырки обычно полагают, что $g_D = 2$ и $g_A = 2$.

Общий случай центра нарушения, способного захватывать несколько электронов, осложняется необходимостью рассмотрения вероятности того, что центры имеют различное число связанных электронов, как показано цифрами *I* и *II* на рис. 1, *b*. Однако, если $E_{II,1}$ и $E_{I,2}$ далеко отстоят друг от друга по сравнению с kT , то эта трудность устраняется. Как и в простом случае, необходимо рассмотреть зависимость от величины уровня Ферми только двух возможностей для числа связанных электронов. Например, если ζ лежит вблизи зоны проводимости, как показано на рис. 1, *b*, среднее число связанных центром электронов равно просто

$$1 + f_{I,2}. \quad (3,13)$$

4. Примесный полупроводник

В собственном полупроводнике концентрации электронов и дырок одинаковы и равны величинам n_i , определяемым (3,8). Нарушения решетки могут изменять концентрацию носителей, переводя полупроводник или в *n*-тип с $n > p$, или в *p*-тип с $p > n$; произведение np по-прежнему будет определяться соотношением (3,8). В этом случае полупроводник называется примесным. Уровень Ферми, который дает распределение электронов, определяется из условия электрической нейтральности. В полупроводнике с различными центрами нарушения этим условием служит соотношение

$$n = p + \sum (n_{i_0} - n_i), \quad (4,1)$$

где n_i — концентрация электронов, связанных центром n -типа, и n_{i0} — та же концентрация при абсолютном нуле. Обычно для данного образца необходимо учитывать изменение числа связанных электронов с температурой только для одного типа центров. Пусть концентрация центров этого типа равна N_1 . Предполагая, что среднее число связанных электронов определяется соотношением (3,13) (постоянный множитель не обязательно равен единице), мы можем записать (4,4) в виде

$$n = p + N_2 - N_1 f_1 = p + N_2 - N_1 \left[1 + \frac{e^{-\frac{E_1 - \epsilon}{kT}}}{g_1} \right]^{-1}. \quad (4,2)$$

Рассмотрим обычный случай полупроводника n -типа, содержащего донорную примесь с концентрацией N_D , и акцепторные примеси с полной концентрацией N_A . Допустим, что каждый атом донора и каждый атом акцептора может иметь один связанный электрон и пусть акцепторные уровни расположены вблизи валентной зоны. В этом случае (4,1) переходит в

$$n = p - N_A + (N_D - n_D) = p + (N_D - N_A) - N_D f_D$$

и при $n > p$, используя (3,4) и (3,11), найдем:

$$\frac{n(n + N_A)}{N_D - N_A - n} = \frac{N_c}{g_D} e^{-\frac{(E_c - E_D)}{kT}}, \quad (4,3)$$

где $(E_c - E_D)$ — энергия ионизации доноров. При высоких температурах, когда правая часть (4,3) больше N_D , мы получаем постоянную концентрацию электронов

$$n \sim N_D - N_A. \quad (4,4)$$

В этом температурном интервале (области истощения) доноры почти полностью ионизованы и практически не содержат электронов. Когда температура достаточно высока, так что собственная концентрация n_i становится большой по сравнению с $(N_D - N_A)$, полупроводник переходит в область собственной проводимости с $n \sim p$. При очень низких температурах, когда правая часть (4,3) становится очень малой, мы получим

$$n = \frac{(N_D - N_A) N_c}{N_A g_D} e^{-\frac{(E_c - E_D)}{kT}}. \quad (4,5)$$

Наклон кривой зависимости $\ln n$ от $1/T$ в этом температурном интервале дает энергию ионизации донорной примеси. При очень малых N_A имеется температурная область, где правая часть (4,3) много меньше N_D , но много больше N_A . Тогда

$$n = \left(\frac{N_D N_c}{g_D} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{(E_c - E_D)}{2kT}}. \quad (4,5a)$$

Для аналогичного случая примесного полупроводника p -типа находим

$$\frac{p(p + N_D)}{N_A - N_D - p} = \frac{N_v}{g_A} e^{-\frac{(E'_v - E'_A)}{kT}}. \quad (4,6)$$

5. Эффективная масса

Групповая скорость волнового пакета электрона в периодическом потенциальном поле равна

$$\mathbf{V} = \frac{i}{\hbar} \operatorname{grad}_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}}. \quad (5,1)$$

Под действием силы \mathbf{F} , вызванной приложенными внешними электрическим и магнитным полями, волновой вектор меняется по закону

$$\frac{d\hbar\mathbf{k}}{dt} = \mathbf{F}. \quad (5,2)$$

Иногда $\hbar\mathbf{k}$ называют импульсом в кристалле. Эффективная масса электрона m_e определяется соотношением между ускорением и действующей силой

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{1}{m_e} \mathbf{F}. \quad (5,3)$$

Из (5,1) и (5,2) следует, что тензор $1/m_e$ равен

$$\frac{1}{m_e} = \frac{1}{\hbar^2} \text{grad}_{\mathbf{k}} \text{grad}_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}}. \quad (5,4)$$

Дырка в валентной зоне означает отсутствие электрона и ее движение соответствует движению электрона, который бы там находился. Так как дырки расположены у верхнего края валентной зоны, где кривизна $E_{\mathbf{k}}$ в \mathbf{k} -пространстве отрицательна, то величина $1/m_h$ отрицательна. Мы можем написать

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\frac{1}{m_h} (-\mathbf{F}) = \frac{(-\mathbf{F})}{\hbar^2} [\text{grad}_{\mathbf{k}} \text{grad}_{\mathbf{k}} E'_{\mathbf{k}}] = \frac{1}{m_h} (-\mathbf{F}), \quad (5,5)$$

где \mathbf{F} — сила, действующая на электрон; движение дырки соответствует движению частицы с положительным зарядом e и положительной эффективной массой m_h .

Эффективная масса характеризует структуру энергетической зоны, т. е. зависимость E от \mathbf{k} . В полупроводнике электроны имеют энергию, близкую к дну зоны проводимости, а дырки — энергию, близкую к верхнему краю валентной зоны. В простейшем случае эффективная масса приводится к скалярной величине, и поверхности постоянной энергии представляют собой сферы в \mathbf{k} -пространстве с центром при $\mathbf{k} = 0$:

$$E_{\mathbf{k}} = E_c + \frac{\hbar^2}{2m_e} k^2 \quad (5,6)$$

в зоне проводимости, и

$$E'_{\mathbf{k}} = E_v + \frac{\hbar^2}{2m_h} k^2 \quad (5,7)$$

в валентной зоне. Тогда электроны и дырки ведут себя подобно свободным частицам. В этом случае эффективные плотности состояний в зоне проводимости и в валентной зоне соответственно равны:

$$\left. \begin{aligned} N_c &= 2 \left(\frac{2\pi m_e k T}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \\ N_v &= 2 \left(\frac{2\pi m_h k T}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \end{aligned} \right\} \quad (5,8)$$

II. СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА

6. Кристаллическая решетка

Германий и кремний имеют кристаллическую структуру типа алмаза. Каждый атом имеет четыре валентных электрона и можно считать, что он образует ковалентные связи с четырьмя ближайшими соседями, расположе-

женными в вершинах тетраэдра, вокруг атома. Решетка имеет кубическую симметрию и гранецентрированную кубическую единичную ячейку; каждая элементарная ячейка состоит из двух атомов, расположенных относительно друг друга как (000) и $\left(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}\right)$. Величина постоянной решетки a , коэффициент линейного расширения решетки α и плотность d для германия и кремния высокой чистоты согласно работам Страуманиса и Ака¹ даны в табл. I. Здесь a и α определены из рентгеноструктурных измерений, тогда как d определена независимым методом. Недавно в лабораториях «Белл» путем измерения скорости упругих волн были определены упругие константы германия² и кремния³. Скорости продольных и поперечных волн измерены для двух направлений распространения [100] и [110]; из значений скоростей получены три упругие константы, приведенные в табл. I. Недавние измерения удельных теплоемкостей германия⁴ и кремния⁵ не дали аномального максимума (описанного в одной из ранних работ⁶) в удельной теплоемкости германия.

Таблица I

Физические константы кремния и германия

a —параметр решетки (при 20° С^{*)} и α —коэффициент линейного расширения решетки в интервале между 10° С и 50° С^{*)}). Нижняя величина для Се была получена для образца, содержащего 0,001% примесей; верхняя величина определена для образца, содержащего 0,01% примесей. C_{11} , C_{12} , C_{44} —упругие константы при 25° С^{**)}, ϑ —температура Дебая ниже 4° К^{***)}.

	a A	α $^{\circ}\text{C}^{-1}$	d g/cm^3	C_{11} $\text{дин}/\text{см}^2$	C_{12} $\text{дин}/\text{см}^2$	C_{44} $\text{дин}/\text{см}^2$	ϑ ° абрс.
Si	5,43086	$4,15 \cdot 10^{-4}$	$2,32831 \pm 0,00031$ (при 20° С)	$1,6740 \cdot 10^{12}$	$0,6523 \cdot 10^{12}$	$0,795 \cdot 10^{12}$	658
Ge	5,65748	$5,92 \cdot 10^{-6}$	$5,3234 \pm 0,0025$ (при 20° С)	$1,298 \cdot 10^{12}$	$0,488 \cdot 10^{12}$	$0,673 \cdot 10^{12}$	362

^{*)} M. E. Straumanis and E. Z. Aka, J. Appl. Phys. 23, 330 (1952).

<sup>**) W. L. Bond, W. P. Mason, H. J. Mc Skimin, K. H. Olse-
nand, G. K. Teal, Phys. Rev. 80, 176 (1950); H. J. Mc Skimin,
W. L. Bond, E. Buehler and G. K. Teal, Phys. Rev. 83, 1080 (1951).</sup>

<sup>***) N. Pearlman and P. H. Keesom, Phys. Rev. 88, 395 (1952);
P. H. Keesom and N. Pearlman, Phys. Rev. 91, 1347 (1953).</sup>

В обоих материалах температура Дебая ϑ имеет минимум (при $T=40^{\circ}$ К для кремния и при $T=22^{\circ}$ К для германия) подобно поведению ϑ в случае алмаза. Вычисления Смита для алмаза показывают, что минимум может быть объяснен отклонением распределения частот колебаний от дебаевского спектра. Хси⁸, используя тот же метод, провел вычисления для германия и получил хорошее согласие с экспериментальными данными в температурном интервале от 10° К до 150° К. Более существенными являются результаты, полученные Кеезомом и Перлманом^{5,9} при низких температурах вплоть до 1° К. При достаточно низких температурах, когда существенны только низкочастотные колебания, температура Дебая должна иметь постоянное значение, связанное с упругими константами материала. Кеезом и Перлман нашли, что ниже 4° К удельная теплоемкость образцов германия пропорциональна T^3 , и дают для ϑ постоянную величину (362 ± 6) К. Это хорошо согласуется с величиной 375° К

вычисленной из упругих констант. Удельная теплоемкость, измеренная для образца кремния ниже 15° К, также имеет член, пропорциональный T^3 , который соответствует $\theta = 658^{\circ}$ К, в близком согласии с величиной 653° К, полученной из упругих констант.

Кроме того, для кремния имеется член, пропорциональный T , который соответствует удельной теплоемкости, связанной с вырождением газа свободных носителей. Эта поправка имеет тот же порядок величины, который следовало ожидать, исходя из концентрации дырок в образце p -типа и эффективной массы дырок. Эта поправка исчезает, когда концентрация свободных дырок уменьшается после облучения образца нейтронами.

Полосы инфракрасного поглощения, которые оказались связанными с колебаниями кристаллической решетки¹⁰, наблюдались как в германии в области длин волн между 10 и 35 μ к, так и в кремнии (между 8 и 25 μ к). Решетка типа алмаза имеет два атома в элементарной ячейке, которые могут совершать «оптические» колебания, т. е. колебания, при которых два атома движутся в противоположных направлениях. Так как в валентных кристаллах атомы нейтральны, такие колебания в первом приближении не приведут к появлению дипольных моментов и, следовательно, не дадут поглощения. Однако в алмазе имеется две группы полос инфракрасного поглощения¹¹. Хотя одна группа в сильной степени меняется от образца к образцу и, следовательно, может быть связана с нарушениями в кристалле, другая группа полос одинакова во всех образцах. Коллинс и Фэн¹² показали, что полосы поглощения, наблюдаемые в кристаллах германия и кремния, нечувствительны к введению примесей и дефектам решетки, образованным упругими деформациями или облучением нуклонами большой энергии. Кроме того, они нашли, что полосы поглощения в кристаллах (исключением является одна полоса в кремнии при $\lambda = 9 \mu$ к), так же как и группа полос, имеющаяся во всех алмазоподобных веществах, чувствительны к изменению температуры и приблизительно пропорциональны среднему квадрату теплового смещения атомов. С другой стороны, полосы поглощения, которые наблюдаются при разных λ в различных образцах алмаза, нечувствительны к изменениям температуры.

Эти результаты указывают на то, что полосы поглощения, наблюдаемые в германии и кремнии, не связаны с примесями или дефектами решетки; другими словами, поляризация решетки, вызванная колебаниями, является внутренним свойством таких кристаллов^{12,13}. Необходимо отметить, что коэффициенты поглощения внутри полос очень малы, приблизительно на три порядка меньше, чем в ионных кристаллах.

7. Оптические свойства и диэлектрическая постоянная

Германий и кремний непрозрачны в видимой части спектра и обладают металлическим отражением. Сильное поглощение связано с оптическим возбуждением электронов из валентной зоны в зону проводимости через запрещенную полосу. Такое возбуждение невозможно, если энергия фотона мала по сравнению с энергией запрещенной полосы; таким образом, поглощение должно сильно уменьшаться при достаточно больших длинах волн. Найдено, что поглощение резко падает при длинах волн вблизи $1,8 \mu$ к у германия и около $1,2 \mu$ к у кремния¹⁴. Этот край области поглощения будет рассмотрен нами в дальнейшем в связи с вопросом о ширине запрещенной полосы. В длинноволновой области поглощение зависит от концентрации свободных носителей, или примесей. Очень чистые кристаллы с малой концентрацией носителей практически прозрачны в этой области (за исключением слабых полос поглощения решеткой). Следо-

вательно, за краем полосы поглощения с ростом длины волны показатель преломления должен приближаться к постоянной величине, в соответствии с обычным поведением дисперсной системы при частотах, малых по сравнению с частотой поглощаемого света. Квадрат этого предельного показателя преломления дает низкочастотную диэлектрическую постоянную без учета эффекта свободных носителей, которой обычно интересуются в теории выпрямителей, изготовленных из полупроводников. Ларк-Горовиц и Мейснер¹⁵ измеряли коэффициенты отражения при длинах волн до 152 мк для германия и до 10 мк для кремния. Для кристаллов с высоким удельным сопротивлением коэффициент отражения равен 0,3 для кремния и 0,35 для германия при $\lambda=2$ мк, что соответствует показателю преломления для кремния 3,5 и для германия 4. Используя призмы, изготовленные из этих кристаллов, Бриггс¹⁶ определил показатели преломления по углам минимальных отклонений. Показатели преломления уменьшаются от сравнительно большой величины вблизи краев поглощения до 3,443 для кремния и 4,068 для германия при $\lambda=2,6$ мк. Показатель преломления германия определялся также из интерференционного эффекта при прохождении инфракрасного излучения. Ранк и Кронемеер¹⁷ получили величину 3,96 в области λ от 1,8 мк до 3 мк. Коллинс¹⁸ получил $n=3,92$ в области от 8 мк до 12 мк. Мы получили из этих измерений диэлектрическую постоянную около 12 для кремния и 16 для германия. Измерение диэлектрической постоянной для германия было проведено также на микроволновых частотах¹⁹. Найденная величина лежит вблизи 16. Германий и кремний, содержащие небольшие примеси золота, имеют такие высокие сопротивления при низкой температуре, что диэлектрические постоянные могут измеряться емкостным методом в области частот порядка Мегц. Этим методом²⁰ получены величины $11,7 \pm 0,2$ для кремния и $15,8 \pm 2$ для германия. Результаты хорошо согласуются с результатами измерений в инфракрасной области.

8. Магнитные свойства

При обсуждении магнитных свойств полупроводников рассмотрим отдельно три группы зарядов²¹: 1) электроны в заполненных зонах (включая валентную зону), 2) электроны проводимости и дырки и 3) электроны и дырки, локализованные на примесях или дефектах решетки. Электроны в заполненных зонах не имеют магнитного момента, так как их спины попарно компенсируют друг друга. Следовательно, они дают вклад только в диамагнетизм, подобно электронам заполненных оболочек атома. Восприимчивость $\chi_e < 0$ не должна зависеть от температуры. Электроны проводимости и дырки, помимо основного парамагнетизма, дают орбитальный диамагнетизм.

В случае применимости классической статистики восприимчивость

$$\chi_e = \frac{n\mu}{kT} \left[\left(\frac{g}{2} \right)^2 - \frac{1}{3} \left(\frac{m_0}{m} \right)^2 \right], \quad (8,1)$$

где n — концентрация носителей, $\mu = \frac{e\hbar}{2mc}$ — магнетон Бора, $g \approx 2$ — гиromагнитное отношение и m_0 — масса свободного электрона. Члены в квадратных скобках обусловлены соответственно спиновым парамагнетизмом и орбитальным диамагнетизмом. Если эффективная масса выражена тензором, а не скалярной величиной, то m должна быть соответствующей комбинацией компонент тензора. Наконец, локализованные электроны и дырки также могут давать вклад в диамагнетизм и парамагнетизм. Первоначальные измерения удельной магнитной восприимчи-

сти германия и кремния²² дают величину порядка 10^{-7} . Концентрация носителей и содержание примесей в исследовавшихся образцах были неизвестны; их значения можно использовать только для определения порядка величины. Недавно Стивенс и Крофорд²³ измерили удельную магнитную восприимчивость для монокристаллов германия *n*- и *p*-типов с различными концентрациями носителей.

Их результаты приведены на рис. 2. Кривые 1, 2, 5 получены на кристаллах *n*-типа с концентрациями электронов при комнатной температуре соответственно $7 \cdot 10^{17}$, $1 \cdot 10^{18}$ и $1,3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Кривые 3 и 4 получены на кристаллах *p*-типа с концентрациями дырок соответственно $5,4 \cdot 10^{17}$ и $2,1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Высокая концентрация дырок и электронов была получена введением донорной и акцепторной примесей. Таким образом, концентрация носителей определяет также концентрацию примеси. Различие между кривой 5 и другими кривыми обусловлено вкладом свободных носителей и локализованных электронов и дырок. За исключением области, соответствующей низким температурам, носители должны бы были иметь более высокую концентрацию и этим, по-видимому, объясняется основное расхождение. Так как высокая концентрация носителей приводит к значительной диамагнитной восприимчивости, эффективная масса *m*, согласно (8,1), должна быть малой величиной. Это согласуется с результатами экспериментов с циклотронным резонансом, обсуждаемых в § 9. Свободные носители не должны бы были существенно влиять на ход кривой 5. Температурная зависимость, показываемая этой кривой, получена Бушем и Хельфером²⁴ на образцах с высоким удельным сопротивлением. Эта зависимость еще не объяснена. Буш и Хельфэр нашли также, что χ несколько возрастает после нагревания образца до высокой температуры; этот эффект связывают с образованием пустых узлов в решетке. Они также провели измерения при высоких температурах и нашли, что при температуре выше 800°K χ возрастает, по-видимому, благодаря появлению «собственных» свободных носителей. Спиновый парамагнетизм электронов проводимости в кремнии был исследован Портисом, Кипом и Киттелем²⁵. Резонансное спиновое поглощение наблюдалось в области $9000 \text{ M} \text{g} \text{c}$ в порошках кремния *n*-типа при температуре от 4° до 300°K . В этих измерениях образец помещался в волновод, а постоянное магнитное поле прикладывалось поперек волновода в направлении, перпендикулярном микроволновому магнитному полю. Резонансное поглощение микроволнового излучения имеет место при

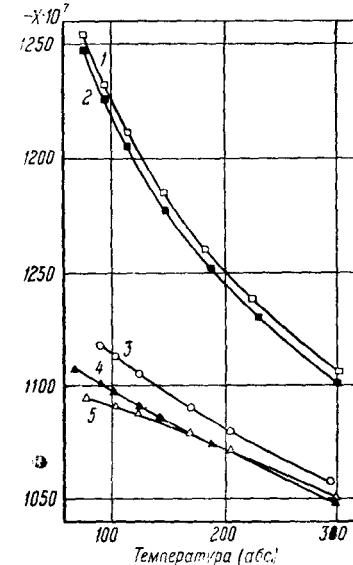


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости германия и кремния [D. K. Stevens and J. H. Crawford, Jr., Phys. Rev. 92, 1065 (1953); J. H. Crawford, Jr., and D. K. Stevens, Phys. Rev. 94, 1415 (1954)]. Кривые 1, 2 и 5 построены для образцов *n*-типа с концентрацией электронов соответственно $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $1,3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Кривые 3 и 4 построены для образцов *p*-типа с концентрацией дырок соответственно $5,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $2,1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

$$\hbar\omega = g\mu B. \quad (8,2)$$

Для коэффициента *g* было найдено значение $2,001 \pm 0,001$. Парамагнитная восприимчивость была определена из интенсивности поглощения.

В области температур от жидкого азота до комнатных получена прямолинейная зависимость $1/X$ от T . Значение концентрации электронов, определяемое по наклону кривой, близко к концентрации донорных примесей, введенных в образец. В этом температурном интервале концентрация электронов приблизительно равна концентрации доноров. Таким образом, полученные результаты подтверждают наличие спинового paramagnetизма у электронов проводимости. Мы не будем обсуждать другие интересные результаты этой работы, которые еще нуждаются в детальном изучении.

Спиновый резонанс электронов, локализованных на примесях, наблюдался Флетчером и др.²⁶ в кремнии n -типа, содержащем одну из трех примесей: фосфор, мышьяк или сурьму. Атом V-й группы имеет, по сравнению с атомом кремния, на один валентный электрон больше и при ионизации дает кристаллу электрон проводимости. В опытах образцы находились при температуре $4,2^{\circ}\text{K}$, когда примесный атом удерживает лишний валентный электрон с нескомпенсированным спином. Резонансное поглощение расщеплялось на несколько линий: 2 для P, 4 для As и 14 для Sb. Число линий в каждом случае согласуется с ожидаемым сверхтонким расщеплением, обусловленным наличием спина ядра примесного атома, которое показывает, что электроны локализованы на примесях. Из величины расщепления можно получить сведения о волновой функции локализованного электрона.

9. Эффективная масса и структура энергетической зоны

Точный теоретический расчет электронных энергетических зон в кристалле представляет собой трудную задачу. Результаты вычислений, проведенных для кремния^{29,30}, оказываются пригодными только для качественного описания. Недавно Герман^{29,30}, надеясь получить более точную картину зон, провел тщательное рассмотрение для германия. Вычисления проведены для нескольких значений волнового числа k . При этом было получено довольно законченное представление о валентной зоне и зоне проводимости. Полученные до сих пор результаты показывают, что верхний край валентной зоны соответствует волновому числу $k=0$ и трижды вырожден для орбитального движения или шестикратно вырожден, если рассматриваются оба направления спина. Волновая функция имеет характер p -состояния с некоторой примесью d -состояния. Волновая функция низшей зоны проводимости при $k=0$ образуется из S -состояний. При этом оказывается, что при $k=0$ зона имеет минимум энергии, который лежит выше верхнего края валентной зоны на величину энергии порядка наблюдаемой ширины запрещенной полосы. Как мы увидим, эксперименты показывают, что дно зоны проводимости не соответствует значению $k=0$. Однако, как показал Герман, более точные расчеты дают минимум энергии для значений k вдоль направления [111] в согласии с экспериментальными данными. Недавние измерения циклотронного резонанса дали важные сведения о структуре дна зоны проводимости и верхнего края валентной зоны в кремнии и германии. Эксперименты основаны на том же принципе, что и ускорение заряженных частиц в циклотроне. Кристалл помещается в постоянное магнитное поле; носители, имеющие тепловые скорости, движутся по траекториям, проекции которых на перпендикулярную магнитному полю плоскость представляют собой окружности; частота кругового движения определяется массой носителя и магнитным полем.

Когда к кристаллу приложено поляризованное по кругу электрическое поле, которое вращается в том же направлении и с той же частотой,

что и носители, то последние, получая энергию переменного поля, ускоряются. Эффективная масса может быть определена из величины магнитного поля и резонансной частоты. Если величина эффективной массы порядка массы свободного электрона, а величина магнитного поля порядка 10^3 эрстед, то частота лежит в микроволновой области. Этот опыт для германия был предложен Шокли³¹ и впервые успешно проведен Дрессельхаузом, Кипом и Киттелем³². В экспериментах такого рода монокристаллический образец помещается в волновод между полюсами постоянного магнита, поле которого перпендикулярно микроволновому электрическому полю. Частота микроволнового поля поддерживается постоянной; чтобы получить резонансное поглощение, меняют величину постоянного магнитного поля. Движение носителей возмущается упругими рассеивающими столкновениями с кристаллической решеткой. Для эффективного резонансного поглощения необходимо, чтобы частота столкновений была сравнима или меньше циклотронной частоты. Чтобы уменьшить рассеяние на колебаниях решетки, образец охлаждается до очень низкой температуры, близкой к 4° К. Если носители могут быть охарактеризованы скалярной эффективной массой, то резонансное магнитное поле при данной частоте не должно зависеть от ориентации кристалла в магнитном поле, и определяется из соотношения

$$\omega = \frac{eH}{mc} . \quad (9,1)$$

Несовершенство этой простой модели было доказано тем обстоятельством, что магнетосопротивление изотропно. Этот эффект был обнаружен Зулем и Пирсоном, которые использовали монокристаллы германия³³. Следовательно, циклотронная частота носителей в магнитном поле может быть определена путем решения уравнения движения (5,3) с более общим выражением зависимости энергии E от \mathbf{k} .

Таким образом, мы будем считать, что поверхности постоянной энергии в \mathbf{k} -пространстве являются эллипсоидами, т. е.

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\Delta k_1^2}{m_1} + \frac{\Delta k_2^2}{m_2} + \frac{\Delta k_3^2}{m_3} \right) , \quad (9,2)$$

где $\Delta \mathbf{k}$ — разность между \mathbf{k} и \mathbf{k}_0 , связанная с краем зоны. В этом случае эффективная циклотронная масса, которая входит в (9,1), равна

$$m_c = \left[\frac{m_1 m_2 m_3}{m_1 \alpha^2 + m_2 \beta^2 + m_3 \gamma^2} \right]^{\frac{1}{2}} , \quad (9,3)$$

где α, β, γ — направляющие косинусы магнитного поля H . Резонансное магнитное поле зависит от ориентации H относительно осей эллипсоида. В кристаллах, имеющих кубическую симметрию, величины m_1, m_2 и m_3 могут отличаться друг от друга только при $\mathbf{k} \neq 0$, т. е. только в том случае, если край зоны не совпадает с центром зоны Бриллюэна. Край зоны будет иметь место при нескольких значениях \mathbf{k}_0 , которые, согласно симметрии кристалла, эквивалентны; поверхность постоянной энергии состоит из нескольких эллипсоидов в \mathbf{k} -пространстве. На рис. 3 приведены результаты, полученные Лаксом и др.³⁴ для германия n -типа. Четыре кривые соответствуют четырем различным ориентациям постоянного магнитного поля относительно кристалла. Результаты показывают, что у дна зоны проводимости имеется 8 минимумов. Каждая поверхность постоянной энергии состоит из 8 вытянутых вдоль направлений [111] эллипсоидов. Для каждого направления H направляющие косинусы α, β, γ различны в главных координатных системах различных эллипсоидов и могут давать более одной эффективной циклотронной массы. Согласно этой модели мы имеем

для трех направлений H :

$$[100]: m_c = m_t \left[\frac{3m_t}{m_t + 2m_l} \right]^{1/2} \text{ (статистический вес 1),}$$

$$[111]: m_c = m_t \text{ (статистический вес 1/4),}$$

$$m_c = 3m_t \left[\frac{m_t}{m_t + 8m_l} \right]^{1/2} \text{ (статистический вес 3/4),}$$

$$[110]: m_c = m_t \left[\frac{3m_l}{2m_t + m_l} \right]^{1/2} \text{ (статистический вес 1/2),}$$

$$m_c = [m_t m_l]^{1/2} \text{ (статистический вес 1/2),}$$

где m_l — продольная эффективная масса вдоль главной оси эллипсоида и m_t — поперечная эффективная масса. Это согласуется с наличием одного пика, наблюдаемого, когда H направлено вдоль [100], и наличием двух пиков, когда H направлено вдоль [111] или [110].

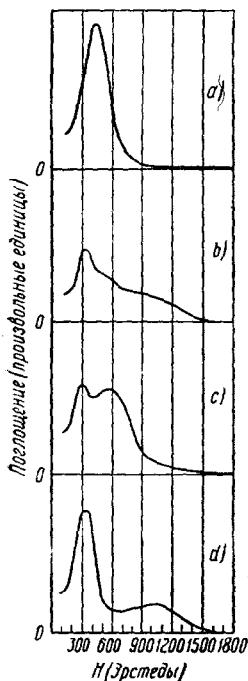
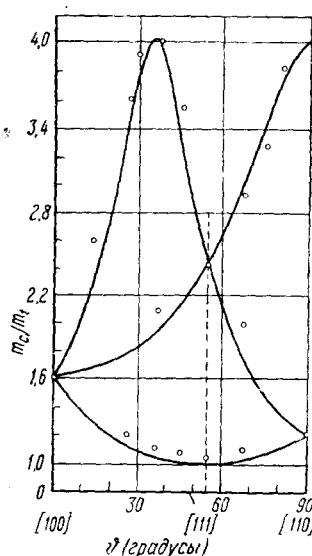


Рис. 3. Резонансное поглощение в германии n -типа в зависимости от напряженности магнитного поля H [B. Lax, H. J. Zeiger, R. N. Dexter and E. S. Rosenblum, Phys. Rev. 93, 1418 (1954)]. Кривые соответствуют различным направлениям H в плоскости (110). Угол между ϑ и направлением [100] составляет в случае (a) — 0° , (b) — 37° , (c) угол между H и направлением [111] равен 55° и (d) угол между направлением [110] равен 90° .

Рис. 4. Эффективная пиклotronная масса в германии n -типа в зависимости от направления H в плоскости (110) [B. Lax, H. J. Zeiger, R. N. Dexter and E. S. Rosenblum, Phys. Rev. 93, 1418 (1954)]. Угол между направлением H и [100] обозначен ϑ . Точки получены экспериментально; кривые построены по результатам вычисления.

связанный с малой эффективной массой, дает плюс. Аналогичные результаты получены той же группой для кремни



На рис. 4 изображена зависимость эффективной пиклotronной массы от направления H . Точки вычислены из величин H , соответствующих максимумам поглощения, и кривые построены для $m_t = 1,3 m_0$ и $m_l = 0,08 m_0$. Это говорит об очень хорошем согласии. Измерения на кремнии n -типа, проведенные Декстером и др.³⁵, показывают, что поверхности постоянной энергии, близкие к дну зоны проводимости, могут быть представлены шестью эллипсоидами, вытянутыми вдоль осей куба с $m_t = 0,98 m_0$ и $m_l = 0,19 m_0$. Для p -германия Дрессельхаузом и др. были получены две эффективные массы: $m_1 = 0,04 m_0$ и $m_2 = 0,3 m_0$. Эти результаты впоследствии подтверждены Лаксом и др. Чтобы создать больше носителей Лакс и др. использовали инфракрасное излучение. Посредством этого они увеличивали интенсивность резонансного поглощения и обнаружили анизотропию в резонансе, связанную с большей из эффективных масс³⁶. Резонанс незначительную анизотропию

p-типа³⁷; m_2 имеет минимум ($0,46 m_0$) при H , направленном вдоль [100], и максимум ($0,56 m_0$) при H , направленным вдоль [111], тогда как m_1 меняется от $0,160 m_0$ до $0,171 m_0$. Существование двух циклотронных масс связано со снятием вырождения у верхнего края валентной зоны³⁸. Вычисления Германа для германия, в которых пренебрегается спин-орбитальными взаимодействиями, показали, что у края валентной зоны при $\mathbf{k}=0$ совпадают три зоны. Эллиот³⁹ показал, что в действительности благодаря спин-орбитальному взаимодействию одна из зон отклоняется вниз от двух других зон, это расщепление было использовано Каном^{38,40} для объяснения спектра инфракрасного поглощения в германии *p*-типа⁴¹. Для объяснения этого (как и для анизотропии) необходимо найти зависимость энергии от \mathbf{k} . В кристаллах с кубической симметрией общее выражение для энергии с точностью до второго порядка можно записать в виде

$$E(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \{Ak^2 \pm [B^2k^4 + C^2(k_x^2k_y^2 + k_y^2k_z^2 + k_z^2k_x^2)]^{\frac{1}{2}}\}; \quad (9,4)$$

оно содержит три константы A , B и C . Поверхности постоянной энергии в \mathbf{k} -пространстве представляют собой два набора искривленных поверхностей, образующих две зоны, которые лежат у края валентной зоны при $\mathbf{k}=0$. Две эффективные циклотронные массы приблизительно равны

$$m_{1,2} = m_0 [a_{1,2} + b_{1,2}(1 - 3 \cos^2 \vartheta)^2], \quad (9,5)$$

где ϑ — угол между H и осями куба. Постоянные a_1 , a_2 , b_1 , b_2 связаны с A , B , C . Декстер и Лакс нашли, что изменения m_1 и m_2 в зависимости от ϑ , наблюдаемые в кремнии, могут быть описаны подобным соотношением. В таблице II приведены данные для германия и кремния. Большое

Таблица II

Эффективная масса электронов и дырок в германии и кремнии согласно последним работам Дрессельхауза, Кипа и Киттеля*).

Эффективные циклотронные массы дырок m_1 и m_2 показывают некоторую анизотропию, особенно m_2 : значения, приводимые в работах **), являются средними.

	Электроны проводимости		Дырки проводимости			$\frac{m_1}{m_0}$	$\frac{m_2}{m_0}$
	$\frac{m_l}{m_0}$	$\frac{m_t}{m_0}$	A	B	C		
Ge	$1,58 \pm 0,4$	$0,082 \pm 0,001$	$13,0 \pm 0,2$	$8,9 \pm 0,1$	$10,3 \pm 0,2$	0,042	0,34
Si	$0,97 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,01$	$4,1 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,5$	0,16	0,52

*) C. Kittel, частное сообщение.

**) R. N. Dexter, H. J. Zeiger and B. Lax, Phys. Rev. 95, 557 (1954); R. N. Dexter and B. Lax, Phys. Rev. 96, 223 (1954).

отношение m_t/m_l для электронов и существование двух эффективных масс для дырок представляют собой важное отклонение от простой модели, обычно используемой для полупроводников. Данные об эффективной массе могут быть также получены путем измерения других величин, таких, как магнитная восприимчивость, удельная теплоемкость, связан-

ная со свободными носителями, явления проводимости и диэлектрическая постоянная на высоких частотах. Следует помнить, что различные явления включают различные комбинации m_l и m_s или m_1 и m_2 . Например, различные направления H дают различные эффективные циклотронные массы.

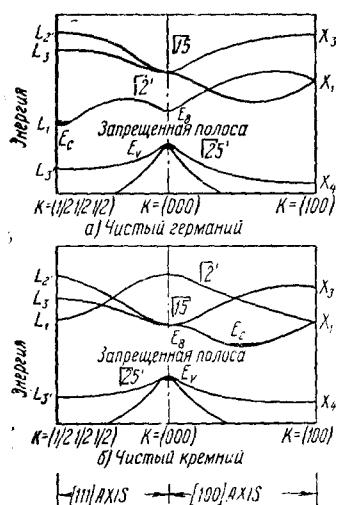


Рис. 5. Схематическая диаграмма контуров энергетических зон в кристаллах германия и кремния вдоль осей [111] и [100] в приведенной зоне [F. Негштадт, Phys. Rev. 95, 847 (1954)]. Низшие состояния в зоне проводимости и высшие состояния в валентной зоне затушеваны. Снятие вырождения спин-орбитальным взаимодействием не показано.

Эти результаты уже обсуждались ранее в связи с различными явлениями. Сопоставляя экспериментальные данные с теоретическими расчетами, Герман⁴² предположил энергетические структуры зон для германия и кремния, изображенные на рис. 5.

10. Полоса запрещенных значений энергии

Запрещенная полоса энергий E_G между нижним уровнем зоны проводимости и верхним уровнем валентной зоны представляет собой одну из основных величин, характеризующих полупроводник. Она может быть определена по изменению собственной концентрации носителей с температурой согласно уравнению (3,8) (глава I). Концентрацию носителей можно определить из проводимости и коэффициента Холла (раздел 14, б). Ранние измерения давали $E_G = 0,74$ эв для германия и $E_G = 1,12$ эв для кремния⁴⁴. Миллер и Тейлор⁴⁵ наблюдали возрастание сопротивления в германии при приложенном гидростатическом давлении, а Холл и др.⁴⁶ обнаружили возрастание сопротивления в $p-n$ -переходе германия при увеличении давления. Наблюдения показали, что запрещенная полоса расширяется при увеличении давления. Бардин и Шокли⁴⁷ развили теорию деформации для рассеяния свободных носителей на колебаниях решетки. Согласно этой теории зависимость запрещенной полосы от расширения решетки может быть получена из подвижностей электронов и дырок. Их оценки удовлетворительно описывают влияние давления на ширину запрещенной полосы. Согласно последним измерениям Пауля и Брукса⁴⁸ отношение возрастания собственной проводимости к давлению составляет $5,5 \cdot 10^{-12}$ эв $\text{см}^2/\text{дин}$.

Фэн и Беккер⁴⁴ нашли, что оптическое поглощение в кристаллах германия и кремния резко обрывается в инфракрасной области; пороговые энергии фотонов E_i близко соответствуют ширине запрещенной полосы, полученной из собственной проводимости этих кристаллов. В обоих материалах наблюдался также сдвиг края области поглощения в сторону коротких длин волн при уменьшении температуры. Сдвиг может быть обнаружен по спектральной зависимости фотопроводимости, которая понижается вблизи края поглощения. В предыдущем параграфе показано, что изменение ширины запрещенной полосы должно быть вызвано тепловым расширением решетки. Однако количественная оценка дает слишком малую величину по сравнению с наблюдаемым смещением. Авторы⁴⁹ показали, что энергия, необходимая для оптического перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости, содержит член, описывающий взаимодействие электрона с решеткой, и зависящий от температуры. Пор-

таким образом, ширина запрещенной полосы не является постоянной величиной, а зависит от температуры. Это означает, что при температуре T ширина запрещенной полосы E_G не равна $E_G(0)$, а равна $E_G(T)$. Величина $E_G(T)$ может быть выражена в виде

$$E_G(T) = E_G(0) - \frac{1}{2} \cdot 10^{-12} \cdot T^2 \cdot \text{дин} \cdot \text{см}^2$$

где $E_G(0)$ — ширина запрещенной полосы при $T = 0$, T — температура в Кельвинах . Из этого выражения видно, что ширина запрещенной полосы уменьшается с ростом температуры. Это означает, что при температуре T ширина запрещенной полосы E_G не равна $E_G(0)$, а равна $E_G(T)$. Величина $E_G(T)$ может быть выражена в виде

$$E_G(T) = E_G(0) - \frac{1}{2} \cdot 10^{-12} \cdot T^2 \cdot \text{дин} \cdot \text{см}^2$$

энергии для оптического возбуждения может быть записан в виде

$$E_t = E_0 + \left(\frac{\partial E_t}{\partial P} \right)_T P + \left(\frac{\partial E_t}{\partial T} \right)_P T = E_0 + \left(\frac{\partial E_t}{\partial P} \right)_T P + \\ + \left[\left(\frac{\partial E_t}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\beta}{\chi} \right) \left(\frac{\partial E_t}{\partial P} \right)_T \right] T, \quad (10,1)$$

где β — тепловой коэффициент объемного расширения, χ — сжимаемость, и P — приложенное давление. Теоретические оценки взаимодействия электрона с решеткой дают правильное значение порядка величины $\left(\frac{\partial E_t}{\partial T} \right)_V$ для германия и кремния. Согласно приведенной выше картине структуры энергетической зоны (рис. 5) верхний край валентной зоны E_v соответствует $\mathbf{k} = 0$, тогда как дно зоны проводимости E_c имеет другие значения \mathbf{k} . Правила отбора для оптических переходов требуют, чтобы \mathbf{k} оставалось неизменным. Следовательно, E_t надо связывать с $(E_b - E_v)$, а не с $E_G = E_c - E_v$, где E_b — низший уровень в зоне проводимости, соответствующий $\mathbf{k} = 0$. Однако Холл, Бардин и Блатт⁵⁰ предположили, что наблюдаемый край полосы поглощения определяется не прямыми переходами, и поглощение фотона сопровождается поглощением или испусканием вибрационных квантов решетки. В этом случае возможно изменение \mathbf{k} , так как правила отбора удовлетворяются благодаря наличию фонона, компенсирующего изменение \mathbf{k} . На рис. 6 показан край полосы поглощения в германии при различных температурах [H. Y. Fan, M. L. Shepard and W. Spitzer, статья должна на конференции по фотопроводимости Atlantic City Nov. 1954 «Protoconductivity Conference», New York, John Wiley and sons, 1956 г.]. В нижней части графика кривые идут очень круто; соответствующие длины волн определяют пороговую энергию E_t . Кривые, полученные для высоких температур, выходят на плато в области больших длин волн; это вызвано поглощением свободными носителями, которое мы не будем здесь рассматривать. Каждая из этих кривых может быть совмещена с другими кривыми путем горизонтального и вертикального сдвига. Вертикальный сдвиг соответствует изменению коэффициента поглощения с температурой, которое совпадает по порядку величины с изменением, рассчитанным на основе непрямых переходов. Горизонтальный сдвиг дает изменение E_t с температурой. Величины $\left(\frac{\partial E_t}{\partial T} \right)_P$ и E_0 , полученные для германия и кремния, приведены в табл. III. Сдвиг края поглощения под действием приложенного давления в германии и кремнии наблюдался также Спитцером и др.⁵¹.

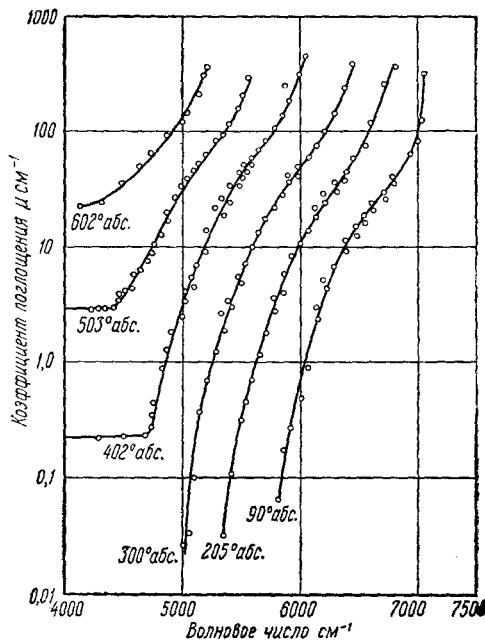


Рис. 6. Край области инфракрасного поглощения в германии при различных температурах [H. Y. Fan, M. L. Shepard and W. Spitzer, статья должна на конференции по фотопроводимости Atlantic City Nov. 1954 «Protoconductivity Conference», New York, John Wiley and sons, 1956 г.].

Таблица III

Данные о ширине запрещенной полосы в германии и кремнии

E_0 , $\left(\frac{\partial E_t}{\partial T}\right)_P$ и $\left(\frac{\partial E_t}{\partial P}\right)_P$ определены по краю области оптической абсорбции *). Нижняя величина $\left(\frac{\partial E_t}{\partial P}\right)_T$ для германия **) и величины E и A определены из собственной концентрации носителей ***).

	E_0	$\left(\frac{\partial E_t}{\partial T}\right)_P$	$\left(\frac{\partial E_t}{\partial P}\right)_T$	$\left(-\frac{\beta}{\chi}\right) \left(\frac{\partial E_t}{\partial P}\right)_T$	E	A	$k \ln \frac{N_c N_v}{AT^3}$
	эв	$\text{эв/}^\circ\text{К}$	$\text{эв} \cdot \text{см}^6/\text{дин}$	$\text{эв/}^\circ\text{К}$	эв	$\frac{\text{см}^{-6}}{(\text{эрад К})^3}$	$\text{эв/}^\circ\text{К}$
Ge	0,77	$-4,4 \cdot 10^{-4}$	$8 \pm 1 \cdot 10^{-12}$	$-1,5 \cdot 10^{-4}$	0,785	$3,1 \cdot 10^{32}$	$-4,03 \cdot 10^{-4}$
Si	1,19	$-4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-12}$	$-0,5 \cdot 10^{-4}$	1,21	$1,5 \cdot 10 \cdot 10^{33}$	$-4,19 \cdot 10^{-4}$

*) H. Y. Fan, M. L. Shepherd and W. Spitzer, Доклад на конференции по фотопроводимости, Atlantic City, Nov. 1954 (в печати); W. Spitzer, C. O. Bennette and H. Y. Fan, Bull. Am. Phys. Soc. 29, 7, 13 (1954).

**) W. Paul and H. Brooks, Phys. Rev. 91, 1128 (1954).

***) F. J. Morin and J. P. Maita, Phys. Rev. 94, 1525 (1954); 96, 28 (1954).

Полученные величины $\left(\frac{\partial E_t}{\partial P}\right)_T$ указаны в табл. III. Там же приведены вычисленные значения $-\left(\frac{\beta}{\chi}\right)\left(\frac{\partial E_t}{\partial P}\right)_T$. Для германия значение $\left(\frac{\partial E_t}{\partial P}\right)_T$ хорошо согласуется с величиной, полученной Паулем и Бруксом для влияния давления на ширину запрещенной зоны. Подобные эксперименты проводились и другими исследователями⁵³. Все результаты для германия согласуются друг с другом, тогда как для кремния наблюдалась малая отрицательная величина $\left(\frac{\partial E_t}{\partial P}\right)_T$. В любом случае эффект расширения решетки $\left(-\frac{\beta}{\chi}\left(\frac{\partial E_t}{\partial P}\right)_T\right)$ для наблюдаемой зависимости E_t от температуры $\left(\frac{\partial E_t}{\partial T}\right)_P$ слишком мал. В случае кремния оба эффекта могут иметь даже противоположные знаки. Таким образом, главная часть температурного изменения E_t определяется взаимодействием электрона с решеткой. В выражении (3,8) для собственной концентрации носителей коэффициент E_G должен был бы быть возрастанием свободной энергии F_G пары электрон—дырка, связанной с существованием запрещенной полосы. Здесь F_G может быть названа собственной энергией активации. Джеймсом⁵¹ было показано, что если учесть взаимодействие электрона с решеткой, то F_G равно минимальной энергии оптического возбуждения E_t , следовательно,

$$n_i^2 = N_c N_v e^{-\frac{F_G}{kT}} = N_v N_c e^{-\frac{1}{k} \left(\frac{\partial E_t}{\partial T}\right)_P} e^{-\left[E_0 + \left(\frac{\partial E_t}{\partial P}\right)_T P\right]/kT}. \quad (10,2)$$

Экспериментальные результаты, полученные из измерений проводимости и коэффициента Холла для образцов, не подвергнутых давлению, могут быть выражены в виде

$$n_i^2 = AT^3 e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (10,3)$$

В табл. III приведены значения величин A и E из более поздних измерений^{54,55}. Значения E хорошо согласуются с величинами E_0 , полученными из оптических измерений.

Согласно представлению о энергетических зонах, обсуждавшемуся в предыдущем параграфе, мы получаем

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \delta (m_2 m_1^2)^{\frac{1}{2}} = 2 \left(\frac{2\pi kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} m_{iN}^2, \quad (10,4)$$

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} (m_1^{\frac{3}{2}} + m_2^{\frac{3}{2}}), \quad (10,5)$$

где δ —число минимумов в зоне проводимости, а m_{iN} может быть названа эффективной массой для плотности состояний электронов. Сравнивая (10,2) и (10,3), найдем

$$A = \frac{N_c N_v}{T^3} e^{-\left(\frac{\partial E_t}{\partial T}\right)_P / k}. \quad (10,6)$$

На основе эффективных масс, приведенных в табл. II, вычислены величины $k \ln \frac{N_c N_v}{AT^3}$, приведенные в табл. III. Результаты хорошо согласуются с величинами $\left(\frac{\partial E_t}{\partial T}\right)_P$, полученными из оптических измерений.

11. Примеси

а. Физические свойства. Концентрации носителей, а следовательно, и проводимости германия и кремния, могут быть изменены в широких пределах на несколько порядков величины, изменением содержания донорных или акцепторных примесей. Кристалл приобретает собственную проводимость только при сравнительно высокой температуре, величина которой зависит от концентрации примеси. Ранее⁴⁸ было найдено, что элементы III группы являются акцепторными примесями для полупроводников, в то время как элементы V группы являются донорными примесями. Эти элементы чаще всего и используются в качестве примесей. Заметим, что в настоящее время известно большое число других элементов, являющихся эффективными донорными или акцепторными примесями⁵⁶. Число носителей, вносимых каждым атомом примеси, может быть определено при помощи радиоактивных изотопов примеси. Количество примесных атомов, внедрившихся в кристалл, может быть определено путем измерения активности образца и сравнено с числом носителей, найденным из электрических измерений. Например, этим методом было обнаружено, что каждый атом сурьмы может вносить один электрон проводимости в германий⁵⁷. Соотношение между количеством примеси и концентрацией носителей может быть определено и другими⁵⁸ методами. Превращение атомов может быть достигнуто путем помещения кристалла в поток медленных нейтронов в реакторе. Количество введенных таким образом чужеродных атомов может быть оценено из сечений активации. В случае германия, Ga и As образуются в отношении 3 : 1. При сравнении оцененных количеств Ga и As с измененной концентрацией носителей было найдено, что каждый атом Ga может захватывать один электрон, а As — отдавать один электрон.

Кристаллы полупроводников приготовляют кристаллизацией из расплава. Монокристаллы получают методом вытягивания, когда маленький монокристалл-затравка, первоначально приведенный в контакт с расплавом, медленно поднимается. Метод перемещаемой расплавленной зоны, позволяющий избежать применения тиглей, был использован Кеком и Голеем⁶⁰ для кремния. В этом методе в стержне поликристаллического кремния, который поддерживается вертикально, создается расплавленный участок посредством индукционного нагрева. Стержень перекристаллизуется в монокристалл движением расплавленной зоны вдоль стержня, начиная от того конца, который находится в контакте с монокристаллической затравкой. Для того чтобы увеличить концентрацию примеси в кристалле, в расплав добавляют некоторое количество примесного элемента. Максимальное количество примесного элемента, которое может быть введено в раствор, зависит от растворимости этого элемента. Растворимости элементов III и V групп настолько высоки, что могут быть получены практически любые, интересные для изучения, концентрации носителей. Другие элементы, которые являются эффективными примесями в кристаллах, обычно имеют значительно меньшую растворимость. Так, Si в германии имеет максимальную растворимость 7×10^{-7} атомных частей при 875° С⁶¹.

Концентрация примесей в кристалле, выращенном из расплава, зависит от коэффициента разделения примесного элемента, т. е. отношения концентраций этого элемента в твердой и жидкой фазах при равновесии. Для большинства исследованных элементов этот коэффициент разделения много меньше единицы (исключая бор, который имеет в германии коэффициент больше единицы). Таким образом части, которые выкристаллизовываются из расплава первыми, имеют меньшую концентрацию примесей

Подобно этому в случае, если расплавленная зона будет двигаться медленно вдоль длинного кристалла, то примеси будут концентрироваться у одного конца кристалла. В этом заключается существо метода зонной очистки. Техника приготовления монокристаллов сейчас настолько усовершенствована, что легко могут быть получены большие монокристаллы высокой чистоты. Современными методами может быть получен германий, который остается собственным при температурах, ниже комнатной и имеет концентрацию носителей, достигающую 10^{12} см^{-3} . Кремний может быть сделан близким к собственному при концентрациях носителей, достигающих 10^{13} см^{-3} . Считают, что элементы III и V группы входят в решетку кремния и германия путем замещения. Элементы III группы, имея меньше валентных электронов, при образовании четырех ковалентных связей с тетраэдрическими расположениями соседями, могут захватить один электрон и действуют как акцепторы. Поведение элементов V группы как доноров может быть объяснено аналогичными рассуждениями. Коэффициенты диффузии для ряда этих элементов (As, Sb, P, In, Ga) в германии изменяются от 10^{-12} до $10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$ при 900° С . Энергии активации лежат между 51 000 и 57 000 $\text{кал}/\text{моль}$ ^{56,64}. Коэффициент самодиффузии германия равен $2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{сек}$ при 900° С и лежит в том же интервале, а энергия активации немного выше, чем для элементов III и V групп, и равна 73 500 $\text{кал}/\text{моль}$ ⁶⁵. Эти результаты согласуются с предположением о том, что элементы представляют собой замещающие примеси. Из других исследованных элементов Zn имеет постоянную диффузию, сравнимую с постоянными диффузиями элементов III и V групп⁶⁶. Он должен поэтому также быть замещающей примесью. С другой стороны, постоянная диффузия Li в Ge и Si равна примерно $10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ при 900° К , а энергия активации составляет 11 800 $\text{кал}/\text{моль}$ в германии и 15 200 $\text{кал}/\text{моль}$ в кремнии⁶⁷. Постоянная диффузия Cu еще выше, равна $3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ в обоих кристаллах и мало изменяется вплоть до 700° С . Это указывает на очень маленькую энергию активации^{56,61}. Аналогичные результаты были получены для Ni в германии⁵⁶. Высокие значения постоянных диффузии и соответственно малые энергии активации показывают, что эти элементы диффундируют по междоузлиям. Интересно заметить, что Фуллер и сотрудники показали, что атомы меди мигрируют в виде положительных ионов в германии при 800° С , но действуют как акцепторы при обычных температурах и должны быть заряжены отрицательно⁶¹. Исследование диффузии в полупроводниках облегчается чрезвычайно сильной зависимостью электрических свойств от наличия и вида примесей. Изменение удельного сопротивления дает прямое указание на распределение примеси вдоль пути диффузии. Кроме того, диффузию примесей одного типа, например доноров, удобно изучать, броя кристалл противоположного типа проводимости, т. е. *p*-типа. Диффундирующая примесь переходит кристалл в *n*-тип, и *p*—*n*-переход движется в соответствии с диффузией примеси. *p*—*n*-переход может быть легко обнаружен; это обстоятельство дает удобное средство для изучения диффузии.

б. Примесные энергетические уровни. Энергетические уровни, которые возникают в запрещенной зоне благодаря появлению примесных центров, могут быть обнаружены и определены различными способами:

а) По зависимости концентрации носителей от температуры. Концентрация носителей определяется из измерений проводимости и эффекта Холла; этот вопрос рассматривается в разделе 14, б.

б) Из коэффициента оптического поглощения, как функции длины волны. При достаточно низких температурах электроны в полупроводнике *n*-типа занимают донорные уровни, а электроны, занимавшие акцепторные

уровни в полупроводниках *p*-типа, переходят в зону валентных связей. Таким образом, электроны могут быть возбуждены светом с донорных уровней в зону проводимости в образцах *n*-типа и из валентной зоны на пустые акцепторные уровни в образцах *p*-типа. Оптическое поглощение показывает пороговую длину волны, соответствующую энергии ионизации примесных атомов. Величины, найденные из оптических измерений, находятся в хорошем соответствии с величинами, найденными из измерений концентрации носителей.

в) Из фотопроводимости как функции длины волны. Оптическое поглощение сопровождается ионизацией примесей, обусловливающей фотопроводимость, которую иногда легче измерить, чем поглощение.

г) Из времени жизни носителей как функции их концентрации. Вопрос о времени жизни носителей будет обсуждаться § 20.

Таблицы известных энергий ионизации различных примесей в германии и кремнии были составлены Бартоном⁵⁶ со ссылками на оригинальные работы. Элементы III группы B, Al, Ga, In, когда они играют роль акцепторных примесей, и элементы V группы P, As, Sb, когда они действуют как донорные примеси, имеют энергию ионизации около 0,01 эв в германии и 0,05 эв в кремнии. Индий в кремнии является исключением; его энергия ионизации составляет 0,16 эв. Другие примеси, исключая Li, имеют сравнительно высокие энергии ионизации. Ряд примесей дает по два энергетических уровня. Сообщалось, что атом золота в германии дает три уровня⁶⁸ и может захватывать два электрона.

Теоретически примеси или дефекты решетки в широком смысле трактуются как нарушения правильной периодичности последней⁶⁹⁻⁷⁴. Волновая функция ненарушенной решетки в правильном периодическом потенциальном поле может быть записана как

$$\psi_h(\mathbf{r}) = \sum_i (e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i}) a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i), \quad (11,1)$$

где \mathbf{k} — волновой вектор электрона и \mathbf{R}_i — векторы положения атомного ядра. Функция $a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ есть функция Ванниера, которая концентрируется вокруг *i*-го атома. Функции, сосредоточенные вблизи разных атомов, складываются в разных фазах и имеют одинаковые амплитуды; они образуют волновую функцию периодической решетки. Для нарушенной решетки можно написать

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_n \sum_i U_n(\mathbf{R}_i) a_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i), \quad (11,2)$$

где индекс *n* означает *n*-ю энергетическую зону. Функции a_n различных энергетических зон ненарушенной решетки перекрываются и коэффициенты $U_n(\mathbf{R}_i)$ для различных значений \mathbf{R}_i отличаются уже не только по фазе, но и по амплитуде. Коэффициенты определяются при решении задачи. Дискретные энергетические уровни существуют в случае, когда волновые функции локализованы вокруг центров нарушения. Коэффициенты $U_n(\mathbf{R}_i)$, связанные с такими решениями, стремятся к нулю при увеличении разности между \mathbf{R}_i и вектором положения центра нарушения. Обычно дискретные уровни донорных примесей расположены у дна зоны проводимости, тогда как акцепторные уровни размещаются вблизи верхнего края валентной зоны. Функция Ванниера данной зоны может быть использована в первом приближении для уровней, расположенных внутри зоны, или близко к одной из зон. Таким образом, можно опустить суммирование по *n* и пренебречь им при написании, оставив

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_i U(\mathbf{R}_i) a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i). \quad (11,3)$$

Подставляя это выражение в уравнение Шредингера, мы получаем систему уравнений для неизвестных коэффициентов $U(\mathbf{R}_i)$. Решение упрощается, если потенциал нарушения (возмущение) $V(\mathbf{r})$ меняется медленно на расстоянии от одного атома до следующего. Неизвестные коэффициенты могут тогда быть заменены приближенно непрерывной функцией $U(\mathbf{r})$. Пусть $E_0(\mathbf{k})$ есть энергия как функция электронного волнового числа \mathbf{k} в ненарушенной решетке. Может быть показано, что $U(\mathbf{r})$ удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$E_0(-i\nabla)U(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})U(\mathbf{r}) = EU(\mathbf{r}). \quad (11,4)$$

Используя выражение (9,2) для $E_0(\mathbf{k})$, мы получим уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_x} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{m_y} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{1}{m_z} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) U(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})U(\mathbf{r}) = EU(\mathbf{r}), \quad (11,5)$$

которое может быть названо уравнением эффективной массы. Решение этого уравнения дает энергетические уровни E в нарушенной решетке.

Следующей задачей является определение потенциала возмущения $V(\mathbf{r})$. Для примесного атома, который замещает регулярный атом, можно предположить, что вне занятой примесью ячейки нарушение представляет собой кулоновский потенциал заряда, возникшего из-за различия числа валентных электронов в двух атомах. Атомы кристалла должны поляризоваться этим полем. Этот эффект может быть учтен введением диэлектрической постоянной K кристалла. Тогда для примеси элементов III и V групп

$$V(\mathbf{r}) = \mp \frac{e^2}{K\mathbf{r}}. \quad (11,6)$$

Знак минус соответствует случаю донорных, а плюс — акцепторных примесей. Донорные примеси с отрицательным $V(\mathbf{r})$ дают связанные состояния, имеющие дискретные энергетические уровни, когда m положительны, т. е. близки к дну энергетической зоны. С другой стороны, акцепторные примеси образуют дискретные уровни вблизи верхнего края энергетической зоны, где m отрицательна. Если эффективная масса изотропна и равна m по абсолютной величине, то равенство (11,5) дает водородоподобные энергетические уровни. Основное состояние имеет энергию ионизации, т. е. энергию, соответствующую расстоянию до края ближайшей зоны

$$E = \frac{m}{m_0 K^2} E_H, \quad (11,7)$$

и боровский радиус, равный

$$a = \frac{K m_0}{m} a_H. \quad (11,8)$$

Величины E должны быть в данном случае порядка нескольких сотых электрон-вольта, так как диэлектрические постоянные велики и эффективные массы малы. В действительности, эффективная масса в зоне проводимости в кремнии и германии не изотропна. Используя величины m_x , m_y , m_z , полученные из опытов с циклотронным резонансом, Киттель и Митчелл⁷⁵ написали 0,0298 и 0,00905 эв для энергии ионизации донорных примесей в кремнии и германии соответственно. Расчет для акцепторных примесей осложняется тем обстоятельством, что две зоны перекрываются у верхнего края валентной зоны, а третья зона лежит несколько ниже. Таким образом акцепторные уровни близки не только к одной энергетической зоне, как предполагает равенство (11,5). Учитывая эту особенность, авторы рассчитали, что энергия потенциала акцепторов должна составлять приблизительно 0,055 эв для Si и 0,022 эв для германия.

Приближенное выражение (11,8) показывает, что радиус велик и волновая функция распространяется на несколько сот атомов вследствие большого значения K и малого отношения m/m_0 . Таким образом, можно считать, что выражение (11,6), примененное для потенциала нарушения, которое имеет место вне ячейки примесного атома, представляет собой удовлетворительное приближение. Однако внутри объема, занимаемого примесным атомом, это выражение не может быть использовано. Не может быть оправдано и предположение о том, что потенциал дефекта ослабляется макроскопической диэлектрической постоянной K в этой области. Описанное выражение вблизи примесного атома еще более усложняется, если примесный атом находится в междоузлии. Для сильных возмущающих полей и малых электронных орбит, например в случаях, включающих в себя большое различие в валентностях между примесью и основными атомами, такой эффект будет иметь еще большее значение. Поэтому не удивительно, что для некоторых примесей и дефектов решетки были найдены дискретные уровни с энергиями ионизации, много большими, чем следует из равенства (11,7).

При обсуждении полей нарушения, мы не рассматривали носителей проводимости, которые должны обуславливать эффект экранирования. Можно ожидать, что энергия связи локализованных состояний должна убывать при больших концентрациях носителей; у кремния и германия, имеющих достаточно высокую концентрацию носителей, сопротивление и коэффициент Холла мало меняются вплоть до очень низких температур. В случае кремния предполагается, что такое поведение указывает на равенство нулю энергии ионизации примесных уровней в соответствии с простым вычислением⁴⁴. Однако более точное рассмотрение показывает, что это поведение не может быть рассчитано таким способом^{76,77}.

12. Дефекты кристаллической решетки

а) Влияние термической обработки. Дефекты кристаллической решетки, подобно примесям, могут сильно влиять на концентрацию носителей в полупроводниках путем образования локализованных электронных состояний, обладающих энергетическими уровнями в запрещенной полосе энергий.

В ряде работ указывалось на то, что закалка от высокой температуры понижает концентрацию электронов в германии n -типа^{43,78}, и что таким способом кристалл германия n -типа может быть даже переведен в p -типа. Напомним, что примесь меди образует в германии акцепторы. При повышенной температуре медь быстро диффундирует в кристалле⁷⁹. Для того чтобы наблюдать истинный термический эффект, необходимо тщательно избегать загрязнения кристалла медью. Логан⁸⁰ использовал химические способы очистки кристалла от меди и нашел, что энергия активации для введенных термических акцепторов равна 1,8 эв; это следует сравнивать с энергией активации 1,2 эв для введенной примеси меди.

Майбург и Ротонуи⁸¹ приготавливали образцы посредством продолжительного прогрева в вакууме для удаления меди испарением⁸² и нашли, что концентрация термических акцепторов может быть выражена формулой⁸³

$$A = 3 \times 10^{23} e^{-\frac{2.01\text{ev}}{kT}},$$

где T — температура закалки.

Количество термических акцепторов может быть уменьшено пргревом образца. Майбург нашел⁸³, что при температуре около 500°

зависимость от времени может быть описана выражением

$$-\frac{dA}{dt} \sim A^2 - \text{const},$$

где A , возрастаая вначале, проходит через максимум при сравнительно низкой температуре. Эти результаты, по-видимому, показывают, что при закалке образуются атомы в междоузлиях и пустые узлы; предполагается, что восстановление при высокой температуре протекает как бимолекулярная рекомбинация междоузельных атомов и пустых узлов, в то время как начальное увеличение A при низкой температуре объясняется собиранием междоузельных атомов на дислокациях.

Введение локализованных состояний термической обработкой сказывается не только в изменении концентрации носителей, а также в увеличении числа рекомбинационных центров и центров захвата (ловушек). Эти эффекты будут обсуждаться в главе IV.

б) Действие излучений. Облучение частицами высокой энергии представляет собой прямой путь получения дефектов решетки, так как правильно расположенные атомы в кристалле могут быть смещены в междоузельное состояние посредством упругого соударения с частицей; при этом в кристаллической решетке возникает пара, состоящая из атома в междоузлии и пустого узла. Первые опыты по облучению германия дейтонами⁸⁴, α -частицами⁸⁵, быстрыми нейтронами^{85,86}, и электронами⁸⁷, и облучение кремния нейтронами⁸⁸ и дейтонами⁸⁹ были выполнены Ларк-Горовицем и сотрудниками⁹⁰. Со времени указанных работ область исследований сильно расширилась.

Качественно эффекты облучения различными частицами подобны. Концентрация электронов в зоне проводимости и проводимость германия n -типа уменьшаются в результате облучения. При достаточных потоках образец может быть переведен в p -тип; концентрация дырок в валентной зоне продолжает увеличиваться, и проводимость растет. После продолжительного облучения концентрация дырок достигает более или менее постоянного значения, которое зависит от температуры. С другой стороны, проводимость германия p -типа уменьшается в результате облучения, ли она была достаточно высока в начале. Концентрация дырок уменьшается до тех пор, пока она не достигнет некоторой постоянной величины. На рис. 7 показаны зависимости проводимости от потока дейтонов для газцов германия, имевших вначале n - и p -проводимость и облученных при 200° К. В случае кремния как электронная концентрация в образцах n -типа, так и дырочная в образцах p -типа монотонно снижаются при облучении и образцы становятся близкими к собственным; удельное сопротивление достигает величины 10⁵ ом см при комнатной температуре.

Как добавка акцепторов не может понизить концентрацию дырок в образце, а прибавка доноров не может понизить концентрацию электронов, становится очевидным, что при облучении германия и кремния являются как донорные, так и акцепторные состояния. Влияние локализованных состояний на концентрацию электронов и дырок зависит от степени заполнения этих состояний, которое в свою очередь определяется положением уровня Ферми ζ . Донорные уровни, которые расположены намного выше, и акцепторные, расположенные много выше ζ , не влияют на концентрацию носителей.

Еще в самом начале исследований Ларк-Горовицем⁹⁰ было показано, что эффект облучения является главным образом результатом нарушения структуры решетки. Вызванные облучением изменения электрических свойств могут в значительной степени быть восстановлены при облучении кристалла при высокой температуре. В германии

в результате ядерных реакций возникает небольшой остаточный устойчивый эффект. Исключая случай облучения медленными нейтронами, это изменение незначительно по сравнению с общим действием облучения.

Простейшая картина нарушения кристаллической решетки основана на предположении о том, что нарушения представляют собой изолированные атомы в междуузлиях и пустые узлы решетки. Для устойчивого перемещения под действием упругого удара со стороны высокой энергии атом должен получить минимальное количество энергии E_d . Используя

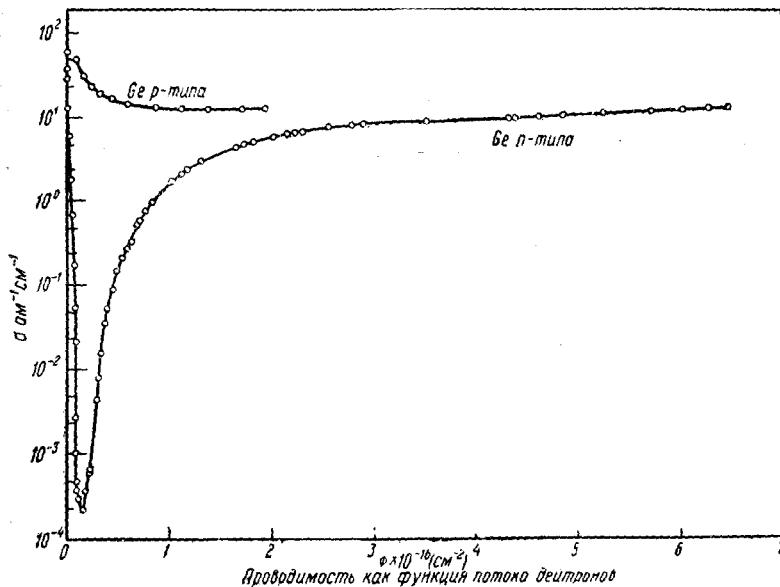


Рис. 7. Проводимость образцов германия, имевших перед облучением электронную и дырочную проводимость, в зависимости от интегральной дозы дейтонов [Фэн и Ларк-Горовиц. Работа доложена на конференции по дефектам в кристаллических телах, Бристоль, июль 1954. «Defects in Crystalline Solids, London, Phys. Soc. 1954.】. Облучение дейтонами с энергией 9,6 МэВ (измерение Фостера).

облучение электронами и определяя пороговую энергию, необходимую для обнаружения эффекта, Клондик и Ларк-Горовиц получили $E_d = 30 \pm 1$ эВ для германия⁸⁷. Смещенный атом, получивший энергию значительно превышающую E_d , может смещать другие атомы. Зейтц⁸⁸ ввел метод приближенного расчета общего числа смещений, производя бомбардирующими частицей. Таким образом можно попытаться найти соотношение между наблюдаемым изменением в числе носителей проводимости и определенным числом смещений. Так как при облучении эффект изменения концентрации носителей зависит от положения уровня Ферми, то наиболее просто использовать для этой цели образцы германия и *p*-типа с очень высокой проводимостью, для которых уровень Ферми близок соответственно к верху или низу полосы запрещенных зон. Число электронов, удаляемых из зоны проводимости в случае разрушения бомбардирующими частицами в германии *n*-типа высокой проводимости, согласуется с вычисленным числом смещений с точностью $\pm 100\%$ ⁸². В никелированной работе Фостера для кремния *p*-типа дается число удаляемых при бомбардировке дейтонами, которое находится в ходу в соответствии с вычисленным числом смещений. Такое соответствие

тврждает гипотезу о том, что облучение приводит только к образованию пустых узлов и междуузельных атомов.

Опыты по облучению германия дейтонами показывают, однако, что здесь картина более сложна и что могут иметь место добавочные эффекты⁹². Джеймс и Ларк-Горовиц⁹³ предположили, что каждый пустой узел вводит два акцепторных уровня, а атом в междуузлии — два донорных уровня. Экспериментально в облученном германии было найдено несколько уровней, лежащих около 0,1 эв и 0,2 эв от каждого края полосы запрещенных энергий^{92,94}.

Задача определения спектра уровней осложняется процессом восстановления, который имеет место даже при температурах ниже -100°C . В образцах, облучавшихся при температуре жидкого азота, большие изменения происходили после того, как они были нагреты до более высокой температуры⁹⁴⁻⁹⁶; облученные образцы в конце концов становились при этой температуре более или менее стабильными, но, чтобы восстановить свойства, имевшие место до облучения⁹⁷, их необходимо было нагреть на несколько сот градусов. Таким образом, основной эффект облучения должен быть выделен из результатов усложненных опытов.

В дополнение к изменению концентрации носителей, облучение влияет на проводимость путем понижения их подвижности^{92,95}, что является результатом добавочного рассеяния носителей на дефектах решетки. Это обстоятельство является главной причиной влияния облучения на проводимость в металлах. Для полупроводников, однако, этот эффект затушевывается изменением концентрации носителей.

В германии и кремнии были обнаружены и другие интересные эффекты облучения. Температура Дебая в образце кремния, определенная из специальных низкотемпературных исследований, снизилась от 658°K до 637°K ⁹⁸. Изменения упругих констант C_{11} и C_{12} были вычислены из диффузионного рассеяния рентгеновских лучей. Кроме того, в облученном дейтонами или нейtronами кремнии были обнаружены новые полосы инфракрасного поглощения, тогда как в германии после облучения электронами было обнаружено распространение области фотопроводимости в более длинноволновую часть спектра. Различные действия излучений являются в настоящее время областью интенсивного изучения.

в) **Дислокации.** Пластическая деформация монокристаллов германия наблюдалась Галлахером¹⁰⁰ при температурах выше 500°C под воздействием давлений порядка нескольких kg/mm^2 . При таких условиях можно согнуть под прямым углом брусков длиной 6 мм и сечением около одного квадратного миллиметра. Монокристаллы кремния также были подвергнуты пластической деформации при температуре около 900°C и несколько больших давлениях. Линии скольжения наблюдаются в плоскости (111).

Дислокации в кристалле германия могут быть обнаружены при травлении поверхности. Фогель и др.¹⁰¹ наблюдали правильно расположенные вытравленные участки, отстоящие на несколько микронов друг от друга вдоль образовавшихся границ между областями кристалла германия, различающимися в ориентации на малый угол θ порядка 10^2-10^3 сек. Согласно модели Бюргера такая граница состоит из ряда краевых дислокаций, расстояние между которыми определяется углом θ . Используя рентгеновские лучи для определения θ , Фогель обнаружил, что вычисленное расстояние дислокаций согласуется с наблюдаемыми промежутками между вытравленными участками. Подобные же вытравленные участки наблюдались в пластично-деформированном германии в плоскости (111), вдоль линий скольжения, которые проходили через эту плоскость (111)¹⁰².

В отношении электрических свойств кристалла было обнаружено, что в пластично-деформированных германии^{100,102,103} и кремнии¹⁰³ образуются акцепторные центры, которые повышают сопротивление кристаллов *n*-типа. Шокли¹⁰⁴ и Рид¹⁰⁵ связали акцепторные центры с нарушенными связями на краях дислокаций. Край дислокации в плоскости (111) образован добавлением лишнего слоя атомов со стороны, перпендикулярной плоскости (111). Этот лишний слой на краю дислокации образует ряд атомов с одной стороны плоскости (111), не имеющих соседей, с которыми они могли бы образовать связи. Непарный электрон остается на каждой разорванной связи. Возможно, что электрон, вышедший в связь с этим непарным электроном, должен иметь энергию, большую, чем валентный электрон, и меньшую, чем электрон в зоне проводимости. Таким образом, край дислокации может образовать ряд акцепторов с энергетическими уровнями, лежащими в запрещенной зоне. Пирсон с сотрудниками¹⁰⁶ изучил эффект Холла и сопротивление германиевых брусков, подвергнутых равномерному изгибу при температуре около 650° С. В этом температурном интервале влияние деформации на концентрацию носителей согласуется с представлением о появлении одного акцепторного уровня, лежащего на 0,2 эв ниже зоны проводимости. Недавно Галлахер¹⁰⁷ сообщил, что при пластичном изгибе появляются акцепторные уровни, расположенные на 0,15 эв выше валентной зоны.

Другие эффекты влияния дислокаций на электрические свойства будут обсуждаться в разделе 13 и главе IV. Опыты Галлахера с германием показывают, что существует инкубационное время для пластического течения. После того как груз приложен, деформация проявляется через некоторое время задержки, которое уменьшается с ростом температуры. Зейтц предположил, что нарушенные связи в дислокациях могут являться конденсационными центрами для атомов примесей и пустых узлов. Эти области действуют как точки, от которых дислокации могут освобождаться, если они получают необходимую энергию из тепловых флуктуаций. Если это предположение верно, инкубационное время должно зависеть от температуры через больцмановский коэффициент. Совсем недавно Курц и Кулин¹⁰⁹ обсудили взаимодействие примесей в германии с дислокациями. Майбург¹¹⁰ наблюдал обратимые изменения проводимости при температурной обработке в кремнии, которые были объяснены процессами конденсации и освобождением примесей с дислокациями.

III. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

43. Общая теория

Мы рассмотрим теперь электропроводность, связанную с поведением свободных электронов и дырок в приложенных внешних электрических и магнитных полях, и температурными градиентами, если нарушено детальное равновесие. Основная проблема заключается в определении распределения носителей заряда между различными состояниями. Приложенное поле или температурный градиент вызывают изменение функции распределения $f(\mathbf{k})$ со временем; скорость изменения равна $(\frac{\partial f}{\partial t})_d$. С другой стороны, процессам, в которых сохраняется стационарное состояние, соответствует изменение $(\frac{\partial f}{\partial t})_c$ когда f отклоняется от равновесного распределения f_0 . Основной процесс второго типа происходит вследствие взаимодействия или столкновения носителей с кристаллической решеткой.

Таким образом,

$$\frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial t} = \left[\frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial t} \right]_d + \left[\frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial t} \right]_c. \quad (13,1)$$

Используя уравнение (5,2), получаем

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial f}{\partial t} \right]_d &= \frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \text{grad}_k f + \mathbf{v} \cdot \text{grad}_r f = \\ &= \frac{q}{\hbar} \left(\mathbf{e} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H} \right) \cdot \text{grad}_k f + \frac{\partial f}{\partial T} \mathbf{v} \cdot \text{grad}_r T. \end{aligned} \quad (13,2)$$

Подставляя (13,2) в (13,1), мы получаем уравнение Болтьцмана для функции распределения. В условиях равновесия мы имеем $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$.

Решение уравнения Болтьцмана и общая теория явлений переноса в металлах и полупроводниках подробно рассмотрены в книге Вильсона¹¹¹. Мы укажем на различные решения, обращая внимание на специальные предположения, соответствующие каждому отдельному решению.

Обычно используются следующие три предположения:

а) Член, соответствующий столкновениям, может быть выражен в следующей форме:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{k}) \right]_c = - \frac{f(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})}. \quad (13,3)$$

Величина τ , которую можно назвать временем релаксации, определяется процессом столкновения. Без этого предположения проблема значительно осложняется. Указанному вопросу посвящены теоретические работы; подробности читатель может найти в книге Вильсона.

б) Электрическое поле и температурный градиент малы, так что членами, содержащими их степени выше первой или произведения, можно пренебречь.

в) Магнитное поле не слишком велико, т. е. $eH\tau \ll mc$; в этом случае можно не учитывать квантование электронных орбит, обусловленное наличием магнитного поля. Формальное решение может быть получено без дальнейших предположений. Однако это решение слишком сложно для практического использования. Для получения решений в специальных случаях делаются следующие предположения:

1) Вводится скалярная эффективная масса $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. Решение в этом случае имеет вид

$$\Delta f = -kC(E) \frac{\partial f_0}{\partial E},$$

$$C(E) = \left[\left(\frac{m}{\hbar\tau} \right)^2 + \left(\frac{qH}{\hbar C} \right)^2 \right]^{-1} \left\{ \frac{m}{\hbar\tau} \mathbf{P} - \frac{q}{\hbar c} \mathbf{H} \times \mathbf{P} + \frac{q^2 \tau}{\hbar m c^2} \mathbf{H} (\mathbf{H} \cdot \mathbf{P}) \right\}, \quad (13,4)$$

где $q = \pm e$ — заряд носителя и

$$\mathbf{P} = q\mathbf{e} + T \text{grad}_r \left[E - \frac{\xi}{T} \right].$$

2) E — квадратичная функция k_x , k_y , k_z , т. е. поверхности постоянной энергии в \mathbf{k} -пространстве представляют собой эллипсоиды. Кроме того, предполагается, что τ зависит только от E . Решение было дано Ронштейном¹¹² и применено Блохинцевым и Нордгеймом¹¹³.

$$\text{В этом случае } \Delta f = -\left(\frac{1}{\hbar}\right) (\mathbf{G} \operatorname{grad} E) \left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)$$

$$\mathbf{G} = \frac{\tau \mathbf{P} + \tau \left(\frac{\tau q}{c}\right) (\mathbf{m}^{-1} \mathbf{P}) \times \mathbf{H} + \tau \left(\frac{\tau q}{c}\right)^2 (\mathbf{m} \mathbf{H}) (\mathbf{P} \cdot \mathbf{H}) / \|\mathbf{m}\|}{1 + \left(\frac{\tau q}{c}\right)^2 (\mathbf{m} \mathbf{H} \cdot \mathbf{H}) / \|\mathbf{m}\|}, \quad 3,5$$

где \mathbf{m} — тензор массы, $\|\mathbf{m}\|$ — его детерминант.

3) E представляет собой квадратичную функцию k_x , k_y , k_z . Температурный градиент отсутствует. Решение дано Джонсом и Зинером¹¹⁴.

$$\Delta f = -\varphi \left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right),$$

$$\varphi = \left(\frac{q}{\hbar}\right) \left\{ \tau \mathbf{e} \cdot \operatorname{grad} E + \left(\frac{q}{\hbar^2 c}\right) \tau \mathbf{H} \cdot \mathbf{\Omega} (\tau \mathbf{e} \cdot \operatorname{grad} \mathbf{e}) + \left(\frac{q}{\hbar^2 c}\right)^2 \mathbf{H} \cdot \mathbf{\Omega} [\tau \mathbf{H} \cdot \mathbf{\Omega} (\tau \mathbf{e} \cdot \operatorname{grad} E)] + \dots \right\} \quad (13,6)$$

где $\mathbf{\Omega}$ — оператор

$$\mathbf{\Omega} = \operatorname{grad} E \times \operatorname{grad}_k.$$

Упомянутые решения будут использоваться ниже при рассмотрении различных процессов. Время релаксации $\tau(\mathbf{k})$ представляет собой основной параметр, входящий в выражения, описывающие явление переноса. Электроны в периодическом потенциальном поле ускоряются беспрепятственно. Рассеяние на кристаллической решетке или при столкновениях возникает вследствие отклонений потенциального поля от строгой периодичности, которые могут быть вызваны примесями, дефектами кристаллической решетки и тепловыми колебаниями атомов. Выражения для τ или среднего свободного пробега $l = v/\tau$ были выведены для случаев, соответствующих разным механизмам рассеяния при предположении $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.

а) Рассеяние на колебаниях кристаллической решетки. Влияние тепловых колебаний обычно называют рассеянием на колебаниях кристаллической решетки. Элементарная ячейка решетки типа алмаза содержит два атома. Вследствие этого имеют место «оптические» колебания, когда два атома движутся в противоположных направлениях. Мы рассмотрим вначале «акустические» волны. Данная задача хорошо разработана в теории электропроводности металлов. Для полупроводников с классическим распределением носителей время релаксации дается следующей формулой^{111,115}:

$$\frac{1}{\tau_a} = \frac{4}{9\pi} \frac{C^2 k T m^2}{\hbar^4 u^2 d} v = \frac{v}{l_a}, \quad (13,7)$$

где u — скорость звука, d — плотность кристалла и C — параметр взаимодействия, хорошо известный в теории электропроводности. Значение C не может быть достаточно просто вычислено теоретически. Бардин и Шокли¹¹⁶ развили теорию потенциала деформации, связывающую C с изменением ширины запрещенной полосы в зависимости от растяжения решетки. Данный процесс рассеяния характеризуется тем, что средний свободный пробег обратно пропорционален температуре и не зависит от энергии носителей.

Зейтц¹¹⁵ исследовал рассеяние на оптических колебаниях решетки в полупроводниках и получил для германия и кремния с классическим распределением носителей

$$\frac{1}{\tau_0} \sim v \left[n \left(1 + \frac{\hbar\omega}{E} \right)^2 + (n+1) \left(1 - \frac{\hbar\omega}{E} \right)^2 \right], \quad (13,8)$$

где ω — частота оптических колебаний и n — квантовое число, соответствующее степени возбуждения оптических колебаний

$$n = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}.$$

б) Рассеяние на ионизированных примесях. Ионизированные примеси представляют собой заряженные центры, и кулоновское взаимодействие делает их существенным фактором, влияющим на рассеяние носителей. Дефекты кристаллической решетки, образующие заряженные центры, должны действовать подобным же образом. Экспериментальные доказательства необходимости учета рассеяния ионизированными примесями были получены Ларк-Горовицем и его сотрудниками в их ранней работе по исследованию германия¹¹⁷. Теоретически этот вопрос был рассмотрен Конвелл и Вейскопфом¹¹⁸, использовавшими формулу Резерфорда. Они получили выражение

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{2\pi N_i e^4}{K^2 m^2 v^3} \log \left(1 + \frac{K^2 m^2 v^4}{\frac{2}{4e^4 N_i^3}} \right), \quad (13,9)$$

где N_i — концентрация ионизированных примесей, v — скорость носителей и K — диэлектрическая постоянная кристалла. При выводе этой формулы экранирование заряженных центров носителями заряда не было учтено. Для образцов с высокой проводимостью эффект экранирования может играть значительную роль. Брукс и Херринг¹¹⁹ рассмотрели задачу, используя методы квантовой механики, с учетом эффекта экранирования.

в) Рассеяние нейтральными примесями. При температурах выше области истощения не все примеси ионизированы. Однако и нейтральные примеси нарушают периодичность потенциала в кристалле. Рассеяние на нейтральных примесях было впервые рассмотрено Пирсоном и Бардином¹²⁰, использовавшими аналогию с рассеянием электронов атомами водорода, Эргинсой¹²¹ исследовал данный вопрос аналогичным методом и получил

$$\frac{1}{\tau_n} = 20 \frac{K N_n \hbar^3}{m^2 e^2}, \quad (13,10)$$

где N_n — концентрация нейтральных атомов примеси.

г) Рассеяние на дислокациях. Возрастание удельного сопротивления, обусловленное рассеянием на дислокациях, было проанализировано Декстером и Зейтцем¹²². Рассеивающий потенциал оценивался поискажению кристаллической решетки, подобно тому, как учитывается действие тепловых колебаний. Пирсон и др.¹²³ обнаружили в пластически деформированном германии, содержащем $3 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ дислокаций, значительное снижение подвижности электронов, в особенности при низких температурах. Эффект эквивалентен дополнительному рассеянию с постоянным средним свободным пробегом, равным $9,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}$. С другой стороны, в образцах германия *p*-типа, деформи-

рованных таким же образом, явно выраженного эффекта не наблюдалось. Как уже было упомянуто в разд. 12, авторы заключают, на основании измерения эффекта Холла и проводимости, что дислокации вносят акцепторные уровни, лежащие вблизи середины полосы запрещенных энергий в германии. Они указывают, что в случае, когда дислокации заряжены, т. е., например, акцепторы заняты электронами, то при концентрации порядка 10^7 см^{-2} они должны сильно влиять на подвижность. Они указали также, что пространственный заряд вокруг дислокации искажает поток носителей и может вызвать значительное снижение подвижности даже в случае, когда средний свободный пробег меняется незначительно. В кристаллах германия и кремния, свободных от внутренних напряжений, рассеяние на дислокациях, по всей вероятности, пренебрежимо мало.

д) Рассеяние носителей носителями. Взаимодействие носителей друг с другом не меняет полного импульса носителей. Однако подобное взаимодействие влияет на распределение составляющих импульса, соответствующих дрейфу, между носителями с различными скоростями. Этот эффект может влиять на среднее время релаксации в случае, когда рассеяние зависит от скорости носителей. Этот вопрос обсуждался Дебаем и Конвейлл¹¹⁹; однако детальный анализ до настоящего времени не проведен. В области собственной проводимости имеются как электроны, так и дырки. Взаимное рассеяние двух групп носителей может стать значительным при высоких температурах. Указанный эффект будет упоминаться при обсуждении экспериментальных данных, относящихся к собственной проводимости.

Шибуя¹²⁴ исследовал рассеяние колебаниями решетки (акустическими) в случае, когда поверхности постоянной энергии в \mathbf{k} -пространстве представляют собой эллипсоиды вращения. При достаточно высоких температурах частота столкновений дается выражением,

подобным (13,7) в котором m заменяется на $(m_t m_i^2)^{\frac{1}{3}}$ и v заменяется на $[2E/(m_t m_i^2)^{1/3}]^{1/2}$. Здесь m_t и m_i — продольная и поперечная эффективные массы. Отсюда

$$\frac{1}{\tau} = \left[\frac{2E}{(m_t m_i^2)^{\frac{1}{3}}} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{l} \sim T, \quad (13,11)$$

где l — та же величина, что l_a в (13,7), за исключением изменений в m . Дно зоны проводимости имеет несколько «долин» в \mathbf{k} -пространстве для кремния и германия. Поверхность постоянной энергии состоит из нескольких эллипсоидов, по одному для каждой «долины». Рассеяние электронов между разными «долинами» еще должно быть исследовано. Эффект рассеяния дырок между разными перекрывающимися зонами в валентной зоне также должен быть предметом исследования.

14. Электропроводность и эффект Холла

а) Теория. Теоретические формулы для проводимости σ и коэффициента Холла R могут быть получены из выражения для плотности тока. Плотность тока, переносимого электронами или дырками, равна

$$j = \frac{2}{(2\pi)^3} \int q v f(\mathbf{k}) d\Omega_k = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{q}{\hbar} \int (\text{grad}_k E) \Delta f(\mathbf{k}) d\Omega_k. \quad (14,1)$$

В последнем выражении для скорости используется соотношение (5,1); кроме того, используется то обстоятельство, что нормально

распределение не дает тока. Для того чтобы получить выражение для σ , рассмотрим отклонение Δf , являющееся следствием только электрического поля. В этом случае все решения (13,4), (13,5) и (13,6) переходят в

$$\Delta f = -\frac{q}{\hbar} \frac{\partial f_0}{\partial E} \tau e \operatorname{grad} E = -\frac{q}{\hbar} \frac{\partial f_0}{\partial E} \tau e (\operatorname{grad} E)_e. \quad (14,2)$$

Для кристаллов с кубической симметрией ток направлен по полю в случае, если присутствует только электрическое поле. Вследствие этого проводимость

$$\sigma = -\frac{2}{(2\pi)^3} \frac{e^2}{\hbar^2} \int \tau (\operatorname{grad} E)^2 \frac{\partial f_0}{\partial E} d\Omega_k. \quad (14,3)$$

Подвижность определяется выражением

$$\mu = \frac{\sigma}{en}, \quad (14,4)$$

где n — концентрация носителей. В случае, когда имеется несколько типов носителей, которые можно рассматривать как независимые, мы имеем

$$\sigma = \sum_i n_i \mu_i. \quad (14,5)$$

Рассмотрим вначале простой случай сферических поверхностей энергии. В сильно вырожденном полупроводнике $\frac{\partial f_0}{\partial E}$ велико только вблизи уровня Ферми. Легко показать, что

$$\mu = \left(\frac{e}{m} \right) \tau_i, \quad (14,6)$$

где τ_i — время релаксации носителей с энергией ξ . Для невырожденных полупроводников, для которых f_0 задается классическим распределением, мы получаем

$$\mu = \frac{e}{3kT} \langle v^2 \tau \rangle = \left(\frac{e}{m} \right) \frac{\langle v^2 \tau \rangle}{\langle v^2 \rangle}. \quad (14,7)$$

В случае, когда τ определяется рассеянием вследствие взаимодействия с акустическими колебаниями решетки (13,7), средний свободный пробег l_a не зависит от энергии носителя, и мы находим

$$\mu_i = \frac{e}{m} \frac{l_a \langle v \rangle}{\langle v^2 \rangle} = \frac{e}{m} \frac{2^{\frac{3}{2}}}{3\pi^{\frac{1}{2}}} \frac{l_a}{\left(\frac{kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}}} \sim T^{-1.5}. \quad (14,8)$$

Если τ определяется рассеянием на ионизированных примесях, используя (13,9)⁸, мы получаем

$$\mu_i = \frac{1}{N_i} B_i T^{\frac{3}{2}} \left\{ \log \left[1 + \left(\frac{3KkT}{e^2 (2\pi N_i)^{\frac{3}{2}}} \right)^2 \right] \right\}^{-1}, \quad (14,9)$$

где

$$B_i = 4 \left(\frac{2k}{\pi e^2} \right)^{\frac{3}{2}} K^2 m^{-\frac{1}{2}}.$$

В работе Брукса и Херринга¹¹⁹, где учитывается экранирование ионизированных центров, получено несколько отличное выражение, именно

$$\mu_i = \frac{1}{N_i} B_i T^2 \left[\log(1+b) - \frac{b}{1+b} \right]^{-1}, \quad (14,10)$$

где

$$b = \frac{6}{\pi} \frac{K m k^2 T^2}{n \hbar^2 e^2},$$

n — концентрация свободных носителей. При $n = N_i$ оба выражения дают примерно одинаковый результат, за исключением случая очень больших N_i . Для рассеяния нейтральными примесями выражение (13,10) для τ приводит к

$$\mu_n = \left(\frac{e}{\hbar} \right)^3 \frac{m}{20 K N_n}. \quad (14,11)$$

Если необходимо учитывать несколько типов рассеяния, τ_i , соответствующие каждому из процессов, то результирующее время релаксации связано с ними зависимостью

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i}. \quad (14,12)$$

Подвижности, соответствующие отдельным типам рассеяния, не связаны, вообще говоря, таким же образом с результирующей подвижностью. Только в случае, когда τ_i для разных видов рассеяния одинаково зависят от \mathbf{k} , справедливо выражение

$$\frac{1}{\mu} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} \quad (14,13)$$

Комбинация эффекта рассеяния колебаниями решетки и рассеяния ионизированными примесями исследовалась в работе¹²⁵.

Величина проводимости σ может также быть оценена непосредственно для случая, когда каждая поверхность постоянной энергии состоит из нескольких эллипсоидов вращения. Проводимость, соответствующая носителям в каждой группе эллипсоидов, представляет собой тензор. Однако для кристаллов с кубической симметрией результирующая проводимость для всех носителей будет скалярной величиной. Полагая, что τ может быть выражено в соответствии с (13,11), мы получаем^{124, 126}

$$\mu = \frac{e}{m_\sigma} \frac{2^{\frac{3}{2}}}{3\pi^2} \frac{l}{\left(\frac{kT}{m_d} \right)^{\frac{1}{2}}} \sim T^{-1.5}, \quad (14,14)$$

где

$$\frac{1}{m_\sigma} = \left(\frac{1}{3} \right) \left(\frac{1}{m_l} + \frac{2}{m_t} \right),$$

$$m_d = (m_t^2 m_l)^{\frac{1}{3}}$$

и l — та же величина, что и l_a в (13,7), в которой m заменено на m . Выражение аналогично (14,8) для сферических поверхностей энергии и зависит от температуры таким же образом.

Эффект Холла. Рассмотрим изотермический эффект Холла и предположим, что поверхности постоянной энергии имеют сферическую форму. Используя выражение (13,4) для Δf , мы получим при $\text{grad } T = 0$ ¹¹¹

$$\left. \begin{aligned} j_x &= A\varepsilon_x + B\varepsilon_y, \\ j_y &= A\varepsilon_y - B\varepsilon_x, \end{aligned} \right\} \quad (14,15)$$

где

$$\begin{aligned} A &= -\left(\frac{1}{4\pi^3}\right)\left(\frac{e^2}{3}\right)\int(1+\delta_H^2)^{-1}v^2\tau\left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)d\Omega_k, \\ B &= -\left(\frac{1}{4\pi^3}\right)\left(\frac{e^2}{3}\right)\left(\frac{qH}{mc}\right)\int(1+\delta_H^2)^{-1}v^2\tau^2\left(\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)d\Omega_k, \\ \delta_H &= \left(\frac{eH}{mc}\right)\tau. \end{aligned} \quad (14,16)$$

Эффект Холла соответствует наличию электрического поля ε_y , перпендикулярного плотности тока j_x , в случае, когда имеет место магнитное поле H_z .

Коэффициент Холла определяется выражением

$$R = \frac{\varepsilon_y}{H_z j_x}. \quad (14,17)$$

В случае, когда присутствует несколько типов носителей, каждому из них соответствует составляющая плотности тока, и

$$R = \frac{\varepsilon_y}{H_z \sum_i j_{xi}} = \frac{\sum_i B_i}{\left(\sum_i A_i\right)^2 + \left(\sum_i B_i\right)^2 H_z}. \quad (14,18)$$

Ганс в своей первой работе по данному вопросу¹²⁷ и затем Хардинг¹²⁸ дали подробные выражения для невырожденных полупроводников, предполагая постоянным средний свободный пробег или $\tau \sim v^{-1}$, как при рассеянии колебаниями решетки ср. (13,7). Вильсон¹¹¹ исследовал более общий случай $\tau \sim v^{-p}$ для различных значений p . Джонсон и Уайтсэлл¹²⁹ вычисляли постоянную Холла R , считая, что τ определяется эффектами рассеяния колебаниями решетки и рассеяния ионизированными примесями. В их работе рассмотрен случай невырожденных полупроводников в собственной и примесной областях. Работа в этом направлении была продолжена Маделунгом и Аппелем.

В случае слабых магнитных полей мы можем, в первом приближении, пренебречь δ_H^2 в A и B и отбросить $(\sum_i B_i)^2$ в знаменателе выражения для R . Таким образом, мы получаем для вырожденного полупроводника с одним типом носителей

$$\left. \begin{aligned} R &= \left(\frac{q}{e}\right)\left(\frac{1}{cen}\right), \\ |R\sigma c| &= \mu. \end{aligned} \right\} \quad (14,19)$$

для вырожденного полупроводника

$$\left. \begin{aligned} R &= \left(\frac{q}{e}\right)\left(\frac{1}{cen}\right)\left(\frac{\mu_H}{\mu}\right), \\ |R\sigma c| &= \mu_H, \end{aligned} \right\} \quad (14,20)$$

$$\mu_H = \left(\frac{e}{m}\right) \frac{\langle v^2 \tau^2 \rangle}{\langle v^2 \tau \rangle}. \quad (14,21)$$

Подвижность μ была дана выражением (14,7). В случае, когда τ определяется рассеянием на колебаниях решетки (13,7)

$$\frac{\mu_H}{\mu} = \frac{3\pi}{8}. \quad (14,22)$$

Значения μ_H/μ были вычислены для рассеяния на колебаниях решетки и ионизированными примесями¹²⁵. Для собственного полупроводника с равными концентрациями n_i дырок и электронов

$$R = \frac{1}{c n_i} \frac{\mu_p \mu_{H_p} - \mu_n \mu_{H_n}}{(\mu_n + \mu_p)^2}. \quad (14,23)$$

Индексы n и p относятся к электронам и дыркам соответственно.

В случае, когда каждая поверхность постоянной энергии представляет собой несколько эллипсоидов вращения, мы получаем¹²⁶ (используя выражение (13,11) для τ)

$$\frac{\mu_H}{\mu} = \frac{3\pi}{8} \frac{3(2r+1)}{(r+2)^2}, \quad (14,24)$$

где

$$r = \frac{m_t}{m_l}.$$

Для $m_t < m_l$ значение μ_H/μ отличается от $3\pi/8$ не более, чем в отношении $\frac{3}{4}$.

б) Экспериментальные данные. Кривые удельного сопротивления и коэффициент Холла. Поведение удельного сопротивления и коэффициента Холла в описываемых полупроводниках известно из ранних работ Ларк-Горовица и Зейтца⁴³.

На рис. 8а приведены экспериментальные кривые зависимости удельного сопротивления от $1/T$ для образцов монокристаллов германия n -типа

На рис. 8б показаны соответствующие кривые коэффициентов Холла. При высоких температурах, где кривые для всех образцов почти совпадают и идут очень круто (на рис. 8а это обозначено пунктиром), пребывает собственная проводимость. Концентрации электронов и дырок почти равны и спадают почти экспоненциально с $1/T$ согласно (3,8) — глава I. При снижении температуры образцы становятся примесными: один из типов носителей, определяемый примесью с наибольшей концентрацией, преобладает. Вначале имеет место область истощения, в которой практически все атомы примеси ионизированы и концентрация носителей постоянна; кривая коэффициента Холла идет почти параллельно оси абсцисс. При еще более низких температурах концентрация носителей падает с падением температуры в невырожденных образцах согласно (4,5) — глава I; удельное сопротивление и коэффициент Холла вновь возрастают в соответствии с энергией активации примесей.

В образцах с высокими концентрациями примесей концентрация носителей остается практически неизменной до очень низких температур, на что указывает ход кривых удельного сопротивления и коэффициент Холла; при неизменяющейся концентрации, при достаточно низких температурах носители переходят в состояние вырожденного газа, на что впервые указали Джонсон и Ларк-Горовиц¹¹⁷. Согласно (4,5), такое поведение соответствует исчезающей малой энергии активации примесей. Кристаллы кремния дают кривые аналогичного типа.

Подвижность. Измерение удельного сопротивления и эффекта Холла ранее были основным видом экспериментов, использовавшихся для получения надежных данных о концентрации и подвижности носителей. В настоящее время существует метод непосредственного измерения подвижности, развитый Шокли и его сотрудниками¹³⁰.

Метод заключается в том, что в некотором участке образца создается избыточная концентрация носителей и наблюдается дрейф области с из-

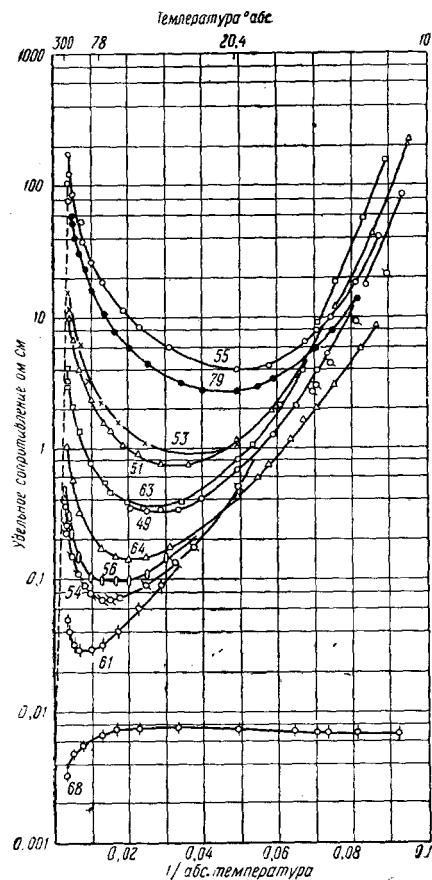


Рис. 8а. Удельное сопротивление набора образцов германия n-типа с примесью мышьяка как функция обратной температуры (Р. Р. Дебуе, Е. М. Сонвилл, Phys. Rev. 93, 693 (1954)).

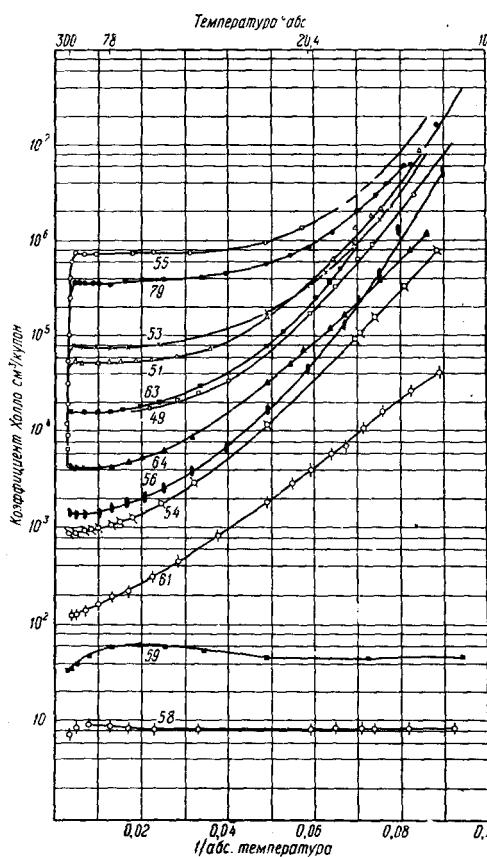


Рис. 8б. Коэффициент Холла в наборе образцов германия n-типа с примесью мышьяка как функция обратной температуры (Р. Р. Дебуе, Е. М. Сонвилл, Phys. Rev. 93, 693 (1954)).

быточной концентрацией в приложенном электрическом поле вдоль образца. Измерения дают скорость дрейфа неосновных носителей, т. е. электронов в образцах *p*-типа и дырок в образцах *n*-типа. Таким образом, недостатком метода является то обстоятельство, что о подвижности основных носителей в данном образце приходится судить по результатам измерений, проделанных на образцах с противоположным типом проводимости. Однако качество кристаллов, достижимое при современном уровне техники выращивания, достаточно высоко и воспроизводимо, и указанный недостаток не является особенно серьезным. Рассеяние на примесях

измерения не проводятся при очень низких температурах. Подвижность в этих условиях можно считать обусловленной рассеянием колебаниями кристаллической решетки.

Последние измерения Принса¹³¹ дали следующие результаты

$$\text{Ge: } \mu_n = 3,5 \cdot 10^7 T^{-1,6}; \mu_p = 9,1 \cdot 10^8 T^{-2,3},$$

$$\text{Si: } \mu_n = 5,5 \cdot 10^6 T^{-1,5}; \mu_p = 2,4 \cdot 10^8 T^{-2,3}.$$

Значения выражены в единицах $\text{см}^2/\text{вольт сек}$. Индексы n и p относятся соответственно к электронам и дыркам. Данные были получены в области температур, простиравшейся от 150° абс. до 350° абс. В образце кремния p -типа, использовавшемся для измерений μ_n , имело место значительное рассеяние; вследствие этого полученный результат не дает значения подвижности, обусловленного только рассеянием колебаниями решетки.

Морин^{132, 133} использовал результаты Принса, полученные при комнатной температуре, и вычислил подвижности при других температурах в области истощения на основании данных о проводимости. Он использовал выражение

$$\mu_T = \mu_{300} \left(\frac{\sigma_T}{\sigma_{300}} \right).$$

Его вычисления дали

$$\text{Ge: } \mu_n = 4 \cdot 9 \cdot 10^7 T^{-1,66}; \mu_p = 1,05 \cdot 10^9 T^{-2,33},$$

$$\text{Si: } \mu_n = 4,0 \cdot 10^6 T^{-2,6}; \mu_p = 2,5 \cdot 10^8 T^{-2,3}. \quad (14,25)$$

При вычислении μ_n для кремния необходимо было учесть поправку на рассеяние примесями.

В прошлом значения подвижности неоднократно пересматривались и возрастили, вероятно, вследствие постепенного улучшения свойств изучавшихся кристаллов. Вследствие этого и приводимые в настоящей статье данные могут в будущем измениться. Однако результаты показывают, что зависимость типа $T^{-1,5}$, предсказанная выражениями (14,8) или (14,14), не соблюдается. В случае дырок отклонение можно связать с вырождением вблизи верхнего края валентной зоны.

Величину $\mu_H = |eR\sigma|$ обычно называют «холловской подвижностью», а подвижность $\mu = \frac{\sigma}{en}$ — «подвижностью по проводимости».

На рис. 9а и 9б приводится отношение $\frac{\mu_H}{\mu}$ для кристаллов германия¹³² и кремния¹³³ с пренебрежимо малым рассеянием на примесях. Для электронов в германии это отношение близко к 1, что хорошо согласуется со значением 0,93, даваемым выражением (14,24) в соответствии с предлагаемой моделью зоны проводимости. Для дырок в германии отношение имеет большее значение и меняется с температурой. Было показано, что коэффициент Холла в германии p -типа меняется в зависимости от магнитного поля, используемого в опытах¹³⁴.

Недавно Бир и др.¹³⁵ показали, что это явление может быть объяснено тем, что верхний край валентной зоны вырожден, и имеется два типа дырок с разной эффективной массой. Они использовали уравнение (14,18), предполагая существование двух независимых групп дырок с различными скалярными эффективными массами и обнаружили, что как зависимость R от магнитного поля, так и изменение $\frac{\mu_H}{\mu}$ с темпера-

турой могли быть объяснены. Ход зависимости $\frac{\mu_H}{\mu}$ от температур в кремнии, показанный на рис. 9б, еще не объяснен.

Измерения дрейфовой подвижности не так просты, как измерения эффекта Холла, и не всегда осуществимы. Концентрация носителей и подвижность могут быть определены из R и σ , если отношение $\frac{\mu_H}{\mu}$ известно. В ранних работах обычно использовали $\frac{\mu_H}{\mu} = \frac{3\pi}{8}$. В настоящее время следует считать более правильным использование значений, данных на рис. 9а и 9б, в случаях, когда рассеяние на примесях не слишком значительно. Значение $\frac{\mu_H}{\mu}$ зависит от имеющихся место процессов рассеяния, так как это указывалось в связи с формулой (14,17). В соответствующем месте указаны работы, посвященные влиянию рассеяния на примесях. В данном образце влияние рассеяния на примесях становится более сильным при снижении температуры. Выражения (14,10) и (14,11) для ионизированных и нейтральных примесей, по-видимому, достаточно удавлетворительно объясняют наблюдаемые изменения μ_H с концентрацией примесей и температурой. Используя эти выражения для сравнения с экспериментальными данными, можно получить оценку величины эффективной массы.

Концентрация примесей и энергия активации. Концентрация носителей в области истощения дается выражением

$$n = N_i - N_{ci},$$

где N_i — концентрация примесей, определяющих тип проводимости образца, и N_{ci} — концентрация компенсирующих примесей противоположного типа. При низких температурах, когда R и ρ растут при понижении температуры, концентрация выражается формулой (4,5) главы I. Вследствие этого N_{ci} , $(N_i - N_{ci})$ и энергия активации E_i могут быть определены сравнением экспериментальной кривой $n(T)$ и кривой, построенной согласно указанному выражению. Концентрации примесей могут быть также оценены с помощью выражений (14,10) и (14,11) для

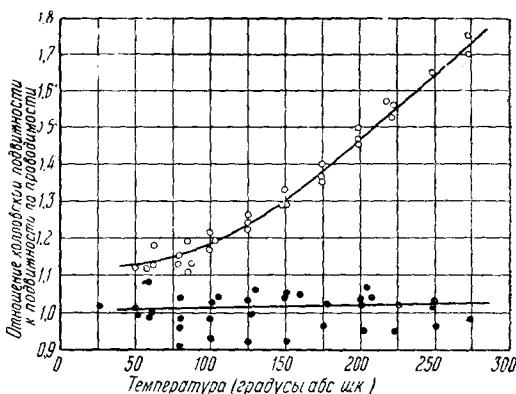


Рис. 9а. Отношение холловской подвижности к подвижности по проводимости как функция температуры для электронов и дырок в германии [F. J. Mogip, Phys. Rev. 93, 62 (1954)].

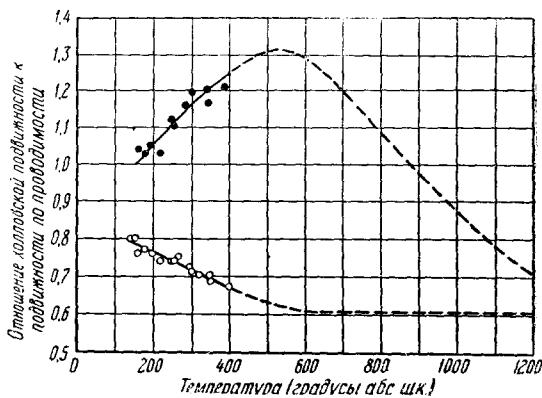


Рис. 9б. Отношение холловской подвижности к подвижности по проводимости как функция температуры для электронов и дырок в кремнии. Пунктирные продолжения кривых были получены экстраполяцией при некоторых допущениях [F. J. Mogip, J. P. Maita, Phys. Rev. 96, 28 (1954)].

учета наблюдаемых отклонений μ от подвижности, обусловленной только рассеянием колебаниями решетки.

Значения энергии активации заданной примеси, определенные таким образом, убывают при больших концентрациях примеси^{119, 120}. Вырожденные образцы, сохраняющие постоянные концентрации носителей до очень низких температур, по-видимому, имеют исчезающие малые энергии активации. Для германия n -типа вырождение имеет место при концентрациях примеси, превышающих 10^{17} см^{-3} . Дебай и Конвэлл¹¹⁹ указывали, что вследствие высокой диэлектрической постоянной и малой эффективной массы электронов среднее расстояние между атомами примеси при таких концентрациях всего в несколько раз больше орбиты связанного электрона.

Следует заметить, что, как уже упоминалось в разделе 11в, энергия активации может не быть постоянной и изменяться по мере того, как концентрация носителей меняется с температурой. В этом случае использование формулы (4,5) было бы неверным.

Область собственной проводимости. В области собственной проводимости необходимо учитывать два типа носителей; вследствие этого анализ экспериментальных данных, касающихся величин σ и R , в большей степени опирается на выводы теории. Значение подвижностей электронов и дырок приходится экстраполировать, используя данные, полученные в области примесной проводимости. При высоких температурах рассеяние на колебаниях решетки должно быть преобладающим и в соответствии с этим обычно использовалась экстраполяция «решеточной» подвижности на основании зависимости вида $T^{-1,5}$.

В настоящее время можно было бы проводить экстраполяцию, используя температурную зависимость выражения (14,25). Так как в области собственной проводимости присутствуют и электроны и дырки, и их концентрация быстро возрастает с температурой, Морин и Майта^{133, 136} учили рассеяние электронов дырками, использовав выражение (14,10). Они предположили, что каждый из типов носителей будет играть роль «примеси», влияя на движение носителей другого типа. Кроме того, согласно их оценке, при высоких температурах в германии становится значительным рассеяние оптическими колебаниями решетки. Для этого вида рассеяния они использовали выражение

$$\mu_{\text{оп}} = BT^{-0,5} (e^{\frac{\theta}{T}} - 1), \quad (14,26)$$

в которое входят две константы B и θ .

Изменение σ и R в области собственной проводимости определяется главным образом зависимостью концентраций носителей от большого фактора, как это было дано в выражении (3,8) главы I.

Мы рассмотрели изменение собственной энергии активации F с температурой в разделе 10. Херринг предположил, что электростатическое взаимодействие носителей приведет к снижению F_g при высоких концентрациях носителей.

Морин и Майта описали этот эффект формулой

$$\Delta F_g = -\frac{e^2}{K} \left(\frac{8\pi e^2}{Kk} \right)^{\frac{1}{2}} n_i^{\frac{1}{2}} T^{-\frac{1}{2}}. \quad (14,27)$$

Зависимость от большого числа факторов затрудняет получение надежных результатов на основании данных, относящихся к области собственной проводимости.

15. Магнетосопротивление

В присутствии магнитного поля направления плотности тока и электрического поля, вообще говоря, не совпадают. Проводимость, определяемая выражением

$$\sigma = \frac{J^2}{j} \cdot \varepsilon, \quad (15,1)$$

может иметь значение, отличное от σ_0 , величины проводимости в отсутствии магнитного поля. Магнетосопротивление измеряется отношением

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = \frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0}. \quad (15,2)$$

Ранние измерения эффекта магнетосопротивления в германии и кремнии¹³⁷ проводились на поликристаллических образцах. Измерение Пирсона и Зуля¹³⁸ в монокристаллах германия и недавние измерения Пирсона и Херринга в монокристаллах кремния¹³⁹ дали особенно важные результаты. Было обнаружено, что эффект зависит не только от взаимной ориентации тока и магнитного поля, но и от ориентации кристалла. Полученные результаты показаны на рис. 10а и 10б для кремния *n*- и *p*-типов. Эти результаты показывают, что методы, основанные на применении изотропной модели¹²⁷⁻¹²⁹, т. е. на предположении о сферических поверхностях энергии и зависимости τ только от величины скорости носителей, не могут быть применены к данным кристаллам.

С целью учета влияния анизотропии на магнетосопротивление в металлах Джонс и Зинер ввели решение (13,6) для Δf в виде рядов по возрастающим степеням H . Работа в этом направлении была продолжена Дэвисом¹⁴⁰. Зейтц¹⁴¹ показал, что в кристалле с кубической симметрией плотность тока в случае слабого магнитного поля может быть записана с помощью феноменологического выражения

$$\mathbf{j} = \sigma_0 \mathbf{s} + \alpha (\mathbf{s} \times \mathbf{H}) + \beta H^2 \mathbf{s} + \gamma (\mathbf{s} \cdot \mathbf{H}) \mathbf{H} + \delta (T \mathbf{s}), \quad (15,3)$$

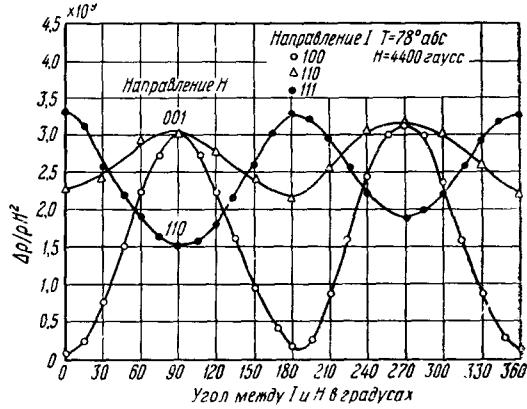


Рис. 10а. Изменение $\frac{\Delta\rho}{\rho H^2}$ при вращении направления магнитного поля относительно направления тока *I* в кремнии *n*-типа [G. Pearson, C. Herring, Physica 20, 975 (1954)].

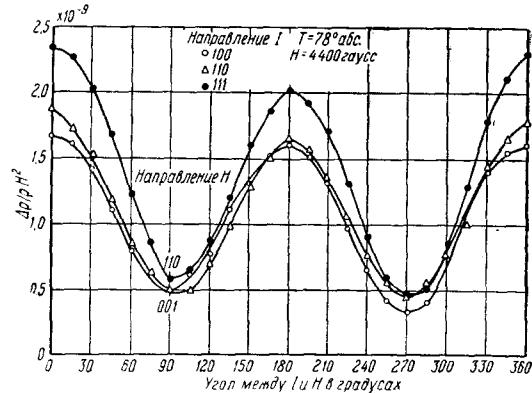


Рис. 10б. Изменение величины $\frac{\Delta\rho}{\rho H^2}$ при вращении магнитного поля относительно направления тока в кремнии *p*-типа [G. Pearson, C. Herring, Physica 20, 975 (1954)].

если пренебречь членами высших порядков относительно H . В данном выражении $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ — постоянные и T — диагональный тензор с элементами H_1^2, H_2^2, H_3^2 . Оси координат 1, 2, 3 параллельны кубическим осям кристалла. Выражения, связывающие феноменологические константы со временем релаксации $\tau(\mathbf{k})$ и структурой энергетической зоны $E(\mathbf{k})$ даны в работе Дэвиса. Используя кубическую симметрию, можно показать ¹³⁸, что

$$\epsilon = \rho_0 [\mathbf{j} + a(\mathbf{j} \times \mathbf{H}) + bH^2\mathbf{j} + c(\mathbf{j} \cdot \mathbf{H})\mathbf{H} + d(T\mathbf{j})]. \quad (15,4)$$

Легко показать, отбрасывая степени H выше второй, что

$$\begin{aligned} a &= -\alpha\rho_0, & b &= -(\beta + \rho_0\alpha^2)\rho_0, \\ d &= -\delta\rho_0, & c &= -(\gamma - \rho_0\alpha^2)\rho_0. \end{aligned} \quad (15,5)$$

Можно также показать, считая \mathbf{j} постоянным, что из (15,4) следует

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0H^2} = \frac{1}{H^2} \frac{\mathbf{j}(\epsilon - \epsilon_{H=0})}{\mathbf{j}\epsilon_{H=0}} = b + c \left(\sum i\eta \right)^2 + d \sum i^2\eta^2, \quad (15,6)$$

где i_1, i_2, i_3 и η_1, η_2, η_3 — направляющие косинусы \mathbf{j} и \mathbf{H} . В таблице IV даны значения $\frac{\Delta\rho}{\rho_0H^2}$ в случаях, когда \mathbf{j} и \mathbf{H} направлены вдоль разных

Таблица IV

Магнетосопротивления для различных ориентаций тока и магнитного поля *)

$\frac{\Delta\rho}{\rho_0H^2}$	Направлен по Направлен по	100	100	110	110	110
		100	010	001	110	110
$b+c+d$	b	b	b	$b + \frac{d}{2}$	$b+c+\frac{d}{2}$	b

*) G. Pearson, H. Suhl, Phys. Rev. 83, 768 (1951).

кристаллографических направлений. Из формулы (15,4) следует также, что коэффициент Холла для слабых магнитных полей выражается как

$$R_0 = a\rho_0 = -\alpha\rho_0^2. \quad (15,7)$$

Когда известно $\tau(\mathbf{k})$, величины α, β, γ и δ для эллипсоидальных поверхностей могут быть непосредственно вычислены, если использовать выражения, данные Дэвисом. Рассмотрение ограничивается случаем слабого магнитного поля. Если поверхности энергии эллипсоидальны и τ зависит только от энергии, выражение для плотности тока, не ограниченное случаем слабых магнитных полей, может быть получено путем использования решения (13,5). Однако получаемое выражение слишком сложно для применения. Вычисления для эллипсоидальных поверхностей постоянной энергии были проделаны Абелесом

и Мейбомом ¹²⁶ и Шибуя ¹²⁴, полагавшими $\tau \sim E^{-\frac{1}{2}}$. Первые из авторов рассмотрели также случай зависимости $\tau \sim E^{\frac{3}{2}}$. В таблице V даны выражения для постоянных β, γ и δ в зависимости от $r = \frac{m_t}{m_i}$. Вследствие того, что H имеет размерность c/μ (μ — подвижность), из уравнения (15,3) следует, что эти постоянные имеют размерность $\sigma(\mu/c)^2$.

Таблица V

Постоянные эффекта магнетосопротивления при $\tau \sim E^{-\frac{1}{2}}$ *)

	8 или 4 эллипсоида	6 или 3 эллипсоида
$\beta/\sigma_0 (\mu/c)^2$	$-(27\pi/16) (2r+1)/(r+2)^2$	$-(81\pi/16) (r^2+r+1)/(r+2)^3$
$\lambda/\sigma_0 (\mu/c)^2$	$(27\pi/16) (2r+1)/(r+2)^2$	$(243\pi/16) r/(r+2)^3$
$\delta/\sigma_0 (\mu/c)^2$	$-(27\pi/8) (r-1)^2/(r+2)^3$	$(81\pi/16) (r-1)^2/(r+2)^3$

*) M. Shibuya, Phys. Rev. 95, 1385 (1954).

Вследствие этого в таблице даются отношения этих постоянных к $\sigma_0 (\mu/c)^2$, где μ — подвижность при $H=0$.

Абелес и Мейбом написали, что экспериментальные значения для германия *n*-типа можно получить, предполагая, что каждая поверхность постоянной энергии состоит из 4 или 8 эллипсоидов, для которых $r = \frac{1}{20}$. В этом случае предполагается, что τ меняется пропорционально $E^{-\frac{1}{2}}$. Шибуя получил совпадение с данными эксперимента при $r = 0,078$ (или альтернативно, $r = 12,8$). Эти результаты находятся в хорошем согласии с величиной $r = \frac{1}{19}$, которую дают измерения циклотронного резонанса. Упомянутые авторы пытались также получить согласие с данными эксперимента, считая, что каждая поверхность постоянной энергии состоит из трех эллипсоидов в случае германия *p*-типа, но не получили удовлетворительного совпадения.

С другой стороны, Бир¹³⁵ обнаружил, что модель, основанная на предположении о том, что существует два типа дырок, соответствующих двум перекрывающимся зонам вблизи края валентной зоны, является удовлетворительной для германия *p*-типа. Эта модель упоминалась выше при обсуждении эффекта Холла. Пирсон и Херринг¹³⁹ использовали модель, предполагающую существование шести эллипсоидов, вытянутых вдоль осей $\langle 100 \rangle$ для кремния *n*-типа. Они получили $r = 1/4,6$ и $r = 1/4,9$, подгоняя вычисление к экспериментальным данным, полученным соответственно при 298° и 78° К. То обстоятельство, что два значения близки друг к другу и к величине $r = 1/5,4$, которую дает циклотронный резонанс, является аргументом в пользу данной модели.

Уравнение (15,4) показывает, что электрическое поле, перпендикулярное к направлению тока, но лежащее в плоскости тока и магнитного поля, определяется коэффициентами c и d .

Вследствие того, что в координатной системе кубических осей T представляет собой диагональный тензор, мы имеем в случае, когда ϵ направлены вдоль кубических осей,

$$\epsilon = \rho_0 c j (H \cos \theta) (H \sin \theta) = \frac{\rho_0 c}{2} j H^2 \sin 2\theta, \quad (15,8)$$

де θ — угол между направлениями тока и магнитного поля. Когда j направлено вдоль $\langle 110 \rangle$, мы получаем

$$\epsilon = \frac{\rho_0}{2} (c + d) j H^2 \sin 2\theta. \quad (15,9)$$

Гольдберг и Дэвис 142 назвали этот случай «плоскостным эффектом Холла», в отличие от обычного эффекта Холла, где рассматривается электрическое поле, перпендикулярное плоскости тока и магнитного поля. Авторы определили значение c и d для кристаллов германия на основании измерения указанного эффекта. Они также определили постоянные, измеряя магнетосопротивление, и нашли, что значения, полученные разными методами, хорошо совпадают друг с другом.

16. Термоэлектродвижущая сила

Термоэлектродвижущая сила термопары, составленной из материалов A и B , определяется коэффициентом

$$Q_{AB} = \frac{dV_{AB}}{dT}, \quad (16.1)$$

где V_{AB} — разность потенциалов в разомкнутой цепи и T — разность температур между двумя спаями. Разность потенциалов можно вычислить, исходя из электрического поля, необходимого для того, чтобы в присутствии температурного градиента ток был равен нулю 143.

Общее решение уравнения Болтьцмана в отсутствии магнитного поля

$$\Delta f = -\tau \left\{ \mathbf{v} \left[q\varepsilon + T \operatorname{grad}_r \left(\frac{E-\zeta}{T} \right) \right] \right\} \frac{\partial f_0}{\partial E}, \quad (16.2)$$

где ζ — уровень Ферми. Пусть температурный градиент направлен по оси x . В кристаллах с кубической симметрией электрическому полю соответствует ток в том же направлении, поэтому

$$\begin{aligned} j_x &= q \frac{1}{4\pi^3} \int v_x \Delta f d\Omega_h = \sigma \varepsilon_x - qT \frac{1}{4\pi^3} \int \tau v_x^2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{E-\zeta}{T} \right) \frac{\partial f_0}{\partial E} d\Omega_h = \\ &= q^2 K_1 \varepsilon_x + q \left[\frac{K_2}{T} \frac{\partial T}{\partial x} + K_1 T \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\zeta}{T} \right) \right], \end{aligned} \quad (16.3)$$

где

$$K_n = \frac{1}{4\pi^3} \int \tau v_x^2 E^{n-1} \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d\Omega_h; \quad K_1 = -\frac{\zeta}{e^2}. \quad (16.4)$$

При $j_x = 0$, имеем

$$q\varepsilon_x = \frac{\zeta}{\partial x} + \frac{K_2 - \zeta K_1}{K_1 T} \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Теперь проинтегрируем ε_x . Мы начинаем от разомкнутого конца материала A при T_0 и распространяем интеграл до контакта AB при T' . Мы продолжаем интегрировать вдоль B к контакту BA при T'' до другого разомкнутого края материала A при T_0 . Результирующая термоэлектродвижущая сила

$$V_{AB} = \frac{1}{q} \int_{T'}^{T''} \left(\frac{K_2 - \zeta K_1}{K_1 T} \right)_A - \left(\frac{K_2 - \zeta K_1}{K_1 T} \right)_B dT. \quad (16.5)$$

Таким образом,

$$Q_{AB} = \frac{1}{q} \left[\left(\frac{K_2 - \zeta K_1}{K_1 T} \right)_A - \left(\frac{K_2 - \zeta K_1}{K_1 T} \right)_B \right]. \quad (16.6)$$

Абсолютную термоэлектродвижущую силу материала иногда выражают через коэффициент

$$Q = \frac{1}{q} \frac{K_2 - \zeta K_1}{K_1 T} = \frac{K}{q} \left[\frac{K_2}{K_1} - \frac{\zeta}{kT} \right]. \quad (16.7)$$

В случае, когда присутствуют и электроны и дырки, при полном токе, равном нулю

$$Q = \frac{1}{e} \frac{[(K_{2h} - K_{1h}\zeta_h) - (K_{2e} - K_{1e}\zeta_e)]}{(K_{1h} + K_{1e}) T} = \frac{Q_h n_h \mu_h + Q_e \mu_e n_e}{\mu_h n_h + \mu_e n_e}, \quad (16,8)$$

где Q_e и Q_h — термоэлектродвижущие силы, которые имели бы место, если бы присутствовали только дырки или только электроны. Значение ζ непосредственно связано с концентрацией носителей. Для невырожденных полупроводников, используя (3,4) и (5,8), мы получим

$$Q = \frac{k}{q} \left[\log \frac{2(2\pi m_0 kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3 n} + \frac{3}{2} \log \frac{m_N}{m_0} + \frac{K_2}{kT} \right], \quad (16,9)$$

где m_N — эффективная масса плотности состояний (см. 10,4). Значение K_2/K_1 зависит от τ .

Если мы предположим, что τ меняется пропорционально E^r , то для невырожденных полупроводников

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{\langle \tau v_x^2 E \rangle}{\langle \tau v_x^2 \rangle} = kT \left(r + \frac{5}{2} \right). \quad (16,10)$$

Для сильно вырожденных полупроводников $\frac{\partial f_0}{\partial E}$ велико только вблизи $E = \zeta$. В первом приближении $K_2/K_1 \approx \zeta$. Вследствие этого, согласно (16,7), Q мало. При скалярной эффективной массе и рассеянии колебаниями решетки $\tau \sim E^{3/2}$ для случая вырождения.

Мы получаем хорошо известную формулу для металлов

$$Q = \frac{k}{q} \frac{\pi^2 kT}{\zeta}. \quad (16,11)$$

Для невырожденных полупроводников $\zeta < 0$ (нормально $\left(r + \frac{5}{2} \right) > 0$), в то время как для вырожденных полупроводников $\zeta > 0$. Мы видим из (16,7) и (16,11), что знак Q в каждом из случаев определяется значением q . Знак термоэлектродвижущей силы часто используется для определения типа проводимости.

Ларк-Горовиц и др.¹⁴⁴ изучали термоэлектродвижущую силу в поликристаллическом германии n - и p -типов при концентрациях носителей от 10^{15} до $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Измерения проводились при температурах от 78° абс. до 900° абс. Джонсон и Ларк-Горовиц интерпретировали результаты, используя формулу (16,9) в области примесной проводимости и (16,8) при высоких температурах.

Концентрации носителей определялись из измерений эффекта Холла; K_2 и K_1 были рассчитаны путем оценки τ с учетом рассеяния колебаниями решетки и примесями, m_N было взято равным m_0 . На рис. 11 видно достаточно хорошее совпадение кривых, построенных по результатам вычислений и экспериментальных точек для образцов n -типа и p -типа. Значение Q резко падает с увеличением температуры по мере перехода от примесной к собственной проводимости. В образцах p -типа Q меняет знак, переходя от положительных к отрицательным значениям. В области собственной проводимости при высоких температурах все кривые сливаются. Q в этой области отрицательно вследствие того, что подвижность электронов больше подвижности дырок. Джебол и Халл¹⁴⁶ исследовали термоэлектродвижущую силу в монокристаллах германия n - и p -типа от 20° до 370° К. Данные в области вблизи комнатной температуры можно было интерпретировать, используя формулы (16,8) и (16,9). Они

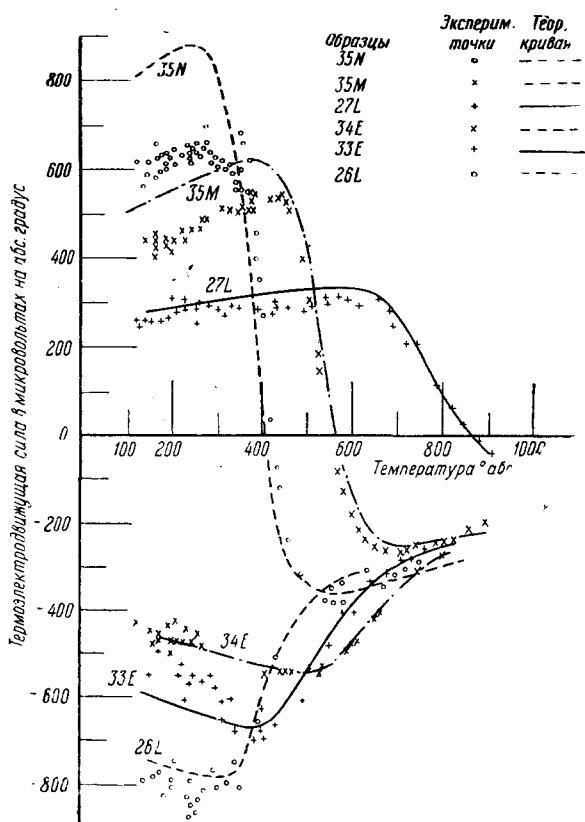


Рис. 11. Термоэлектродвижущая сила как функция температуры для образцов поликристаллического германия [V. Johnson, K. Lark-Hogovitz, Phys. Rev. 92, 226 (1953)]. Кривые построены по результатам вычисления. Число дырок в 1 см^3 в области истощения в образце 35 N равно $5,7 \cdot 10^{16}$, в 35 M — $1,7 \cdot 10^{17}$, в 27 L — $7,2 \cdot 10^{18}$; число электронов в 1 см^3 в 26 L равно $3,3 \cdot 10^{15}$, в 33 E — $1,1 \cdot 10^{17}$, в 34 E — $6,2 \cdot 10^{17}$.

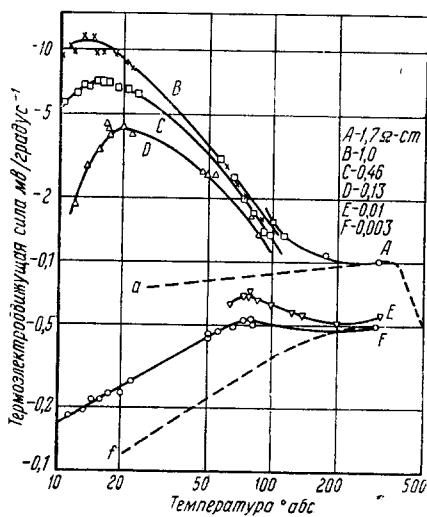


Рис. 12. Термоэлектродвижущая сила n -германия относительно меди как функция температуры [H. P. Fredegikse, Phys. Rev. 92, 248 (1953)]. Пунктирные кривые построены по результатам вычисления.

обнаружили, что значение $m_N = 0,75 m_0$ дает наилучшее совпадение с экспериментом в образцах n - и p -типов.

Интересные результаты в области низких температур были получены независимо друг от друга Фредериксе¹⁴⁷ и Джеболом и Халлом¹⁴⁶. На рис. 12 показаны экспериментальные данные для образцов n -типа и теоретические кривые, вычисленные на основании формулы (16,7). Экспериментальные кривые B , C и D доходят до очень высоких значений. Подобный ход не может быть объяснен теорией, обсуждавшейся выше.

Фредериксе и Херринг¹⁴⁸ независимо предположили, что следует обратить внимание на то обстоятельство, что в присутствии температурного градиента колебания кристаллической решетки не равновесны. Этот эффект был впервые рассмотрен Гуревичем для металлов¹⁴⁹. В присутствии температурного градиента имеет место неравновесный поток колебаний решетки или фононов. Этим обусловливается наличие теплового потока, связанного с теплопроводностью кристаллической решетки. Другими словами, равновесное возбуждение колебаний нарушается таким образом, что некоторое преимущество имеют волны, распространяющиеся в направлении температурного градиента. Этот эффект передается носителям посредством столкновений носителей с кристаллической решеткой. В результате более высокая разность потенциалов необходима для уравновешивания потока носителей. Таким образом, дополнительно увеличивается термоэлектродвижущая сила. Только колебания решетки с большой длиной волны, с волновыми векторами, сравнимыми с волновыми векторами носителей, эффективно взаимодействуют с носителями. Взаимодействие колебаний решетки друг с другом (рассеяние фононов фононами), передающее возбуждение менее эффективным колебаниям, снижает описываемый эффект. Подобные взаимодействия растут с повышением температуры. Вблизи комнатной температуры эффект взаимодействия фононов с носителями пренебрежимо мал, и простая теория применима. При очень низких температурах рассеяние колебаний решетки на поверхностях кристалла может стать фактором, ограничивающим фононный эффект.

Джебол и Халл¹⁴⁶ обнаружили, что термоэлектродвижущая сила при низких температурах понижалась при уменьшении толщины образца. Подробное обсуждение фононного эффекта читатель может найти в оригинальных работах^{147,148}, особенно в подробной работе Херринга.

(Продолжение в следующем номере)