

ТЕОРИЯ ПРОВОДИМОСТИ ПО ПРИМЕСЯМ*)

Н. Мотт и У. Туз

СОДЕРЖАНИЕ

§ 1. Введение	691
I. Проводимость по примесям при малой концентрации примеси	693
§ 2. Модель и общее рассмотрение проводимости по примесям	693
§ 3. Волновые функции электронов на примесных центрах	699
§ 4. Экспериментальные исследования примесной проводимости	700
§ 5. Методы вычисления электропроводности при низких концентрациях примеси	709
§ 6. Свойства одномерной неупорядоченной кристаллической решетки	712
6.1. Электронная проводимость в одномерной неупорядоченной решетке	712
6.2. Связанные состояния в одномерной модели	717
§ 7. Взаимодействие локализованных носителей с колебаниями решетки	719
§ 8. Вычисление примесной проводимости	725
II. Переход к металлическому типу проводимости	730
§ 9. Введение	730
§ 10. Зависимость критической концентрации от степени компенсации	731
§ 11. Критическая концентрация	732
§ 12. Электропроводность в области металлической проводимости	733
Приложение	736
Цитированная литература	739

§ 1. В в е д е н и е

Цель настоящей работы — исследовать один из механизмов прохождения электрического тока через полупроводник, содержащий примеси. Прохождение электрического тока через примесный полупроводник происходит в результате действия двух конкурирующих параллельных процессов проводимости. Первый процесс ответствен за обычно наблюдаемый ток (например, в материале n -типа), переносимый электронами в зоне проводимости, которые находятся в термическом равновесии с электронами на донорных центрах. Второй процесс состоит в следующем: электрон, находящийся на отдельном донорном центре, обладает волновой функцией, локализованной около примеси, и уровнем энергии, расположенным несколько ниже минимума зоны проводимости. Так как существует малое, но конечное перекрытие волновых функций электронов соседних донорных центров, при определенных условиях возможен процесс проводимости, при котором электрон будет перемещаться между примесными центрами посредством туннельного эффекта без активационного перехода в зону проводимости. Это явление мы будем называть *примесной*

*) N. F. Mott and W. D. Twose, The Theory of Impurity Conduction, Advances Phys. 10, № 38, 107 (1961). Перевод В. В. Сандомирского, В. А. Горькова и А. Г. Ждана.

проводимостью. При высоких температурах электроны зоны проводимости, обладающие высокой подвижностью, полностью доминируют в электропроводности. Однако хотя подвижность электрона, перемещающегося по примесным уровням, очень мала, так как зависит от взаимодействия примесей, которые разделены большими расстояниями, при низких температурах проводимость по примесям будет доминировать вследствие отсутствия электронов в зоне проводимости.

Условием, при котором возможна примесная проводимость, является наличие компенсации, т. е. присутствие некоторого количества неосновной примеси, например акцепторов в полупроводнике n -типа.

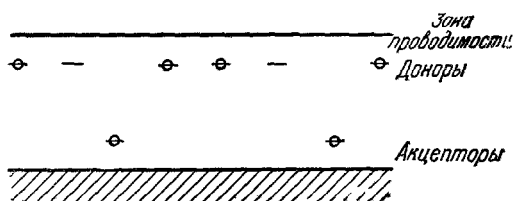


Рис. 1. Энергетическая диаграмма для полупроводника n -типа, содержащего доноры и акцепторы.

Горизонтальные линии обозначают локальные уровни, кружочки — электроны на них.

Эти примеси захватывают электроны с некоторой части доноров. В результате оказывается возможным перемещение электронов с занятого донора на другой незанятый донорный центр (рис. 1). Без компенсации примесная проводимость невозможна до тех пор, пока перекрытие электронных волновых функций между центрами не станет очень большим. Оно

становится достаточно большим при критической концентрации N_c . После этого возникает другая форма проводимости, при которой электроны ведут себя подобно вырожденному электронному газу. Это явление мы рассмотрим в гл. II настоящей статьи и будем называть его металлической примесной проводимостью.

Впервые примесную проводимость*) наблюдали Буш и Лабхарт² в карбиде кремния. С тех пор она наблюдалась в большом количестве полупроводников n - и p -типов; ссылки даны в § 4. Представление об электроде, локализованном на донорном центре, дополняется соответствующим представлением о дырке, локализованной на акцепторном центре. Следовательно, наше рассмотрение, которое из соображений удобства будет вестись для вещества n -типа, можно легко перенести на полупроводники p -типа. Большинство экспериментальных работ было сделано на гомеопольярных полупроводниках Ge и Si, поэтому настоящая работа посвящена главным образом им.

Характерный признак примесной проводимости, отличающий ее от обычной проводимости полупроводников, — исключительно сильная чувствительность к концентрации примеси. Например, изменение концентрации примеси в Ge в 30 раз меняет примесную проводимость в 10^7 раз (рис. 4). В то же время соответствующее изменение «зонной» проводимости в области температур истощения примеси (почти все электроны в зоне проводимости) составляет только множитель порядка 28. Другой характерный признак состоит в том, что когда концентрация примеси мала, на кривых $\ln \rho - (1/T)$ в области температур, где преобладает примесная проводимость, имеется конечный наклон. Это заставляет предположить, что перенос заряда между центрами примеси должен происходить при термической активации. Выше упомянутой ранее критической концентрации N_c сопротивление становится независимым от температуры. Проводимость приобретает кажущийся металлический характер, и носи-

*) Возможность примесной проводимости была предположена теоретически Шоттки¹.

тели свободно перемещаются без термической активации. Существует небольшая промежуточная область концентраций, меньших N_c (в Ge в этой области концентрация примеси меняется примерно в 4 раза), в которой проводимость имеет неметаллический характер, но наклон кривых $\ln \rho - (1/T)$ уменьшается и, наконец, исчезает при критической концентрации. В этой области наблюдалась также сложная температурная зависимость эффекта Холла (рис. 5).

С теоретической точки зрения эти явления представляют двоякий интерес. Во-первых, представляется удобный случай исследования перехода от металлической проводимости к неметаллической, который происходит при уменьшении концентрации носителей. Один из нас в ряде статей ³⁻⁷ постулировал, что при увеличении постоянной решетки в упорядоченных расположениях атомов должен происходить резкий переход от металлического состояния валентных электронов к неметаллическому. Теоретическое рассмотрение этого перехода относится к задаче многих тел и включает рассмотрение взаимодействия между электронами. Неизвестен способ (без использования очень высоких давлений) изменения межатомных расстояний в кристаллической решетке атомов в достаточно широком интервале. Поэтому для проверки этой гипотезы приходится идти в обратном направлении и исследовать неупорядоченное расположение центров, которое имеет место в легированных Ge и Si.

Во-вторых, это явление интересно в связи с исследованием подвижности электронов в неупорядоченной решетке; соответствующая задача ставится как задача одного тела. При высоких концентрациях, когда существует металлическая проводимость, мы имеем дело с проблемой, подобной задаче о жидком металле, но с большей степенью беспорядка. При низких концентрациях электрон, по-видимому, двигается скачками от одного центра к другому, взаимодействие с фононами является сильным и представление о длине свободного пробега неадекватно.

Поэтому настоящая статья естественным образом делится на две главы. В гл. I рассматриваются экспериментальные наблюдения и расчет примесной проводимости в области низких концентраций. В § 5 мы обсудим причины, по которым в этой области концентраций примеси используются представления о локализованных состояниях и термически активированном процессе скачкообразных переходов. Будут рассмотрены влияние компенсирующей примеси и беспорядка и теория взаимодействия локализованных носителей с колебаниями решетки в предельных случаях сильной связи (полярные полупроводники) и слабой связи (гомеополярные полупроводники). Хотя процесс рассматривается как задача одного тела, при применении статистики Ферми следует ввести взаимодействие между электронами, выражающееся в том, что электрон не может перейти на уже занятый примесный центр. В гл. II статьи рассматривается взаимодействие между носителями примесных центров, когда последних становится настолько много, что происходит переход к металлической проводимости. В гл. II мы будем предполагать расположение центров в виде кристаллической решетки, а затем обсудим влияние беспорядка и компенсации.

1. ПРОВОДИМОСТЬ ПО ПРИМЕСЯМ ПРИ МАЛОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСИ

§ 2. Модель и общее рассмотрение проводимости по примесям

Если пренебречь зависимостью эффективной массы от направления, то электрон, занимающий изолированный донорный центр, можно рассматривать движущимся по водородоподобной орбите в кулоновском

поле ионизованного донора с боровским радиусом

$$a_0 = \kappa \frac{m}{m^*} a_H,$$

где m^* — эффективная масса, a_H — «радиус» атома водорода (0,54 Å). Вследствие большой диэлектрической проницаемости κ и малой величины отношения m^*/m эта орбита может охватывать несколько сотен узлов основной решетки. Энергия этого состояния лежит немного ниже минимума зоны проводимости. Аналогичное представление относится к дырке, локализованной на отрицательно заряженном акцепторном центре; в этом случае энергия вакантного состояния лежит немного выше вершины валентной зоны. Более строгое описание примесных состояний с учетом зависимости m^* от направления дано в § 3.

В полупроводнике n -типа (полупроводник, в котором концентрация доноров N_D превышает концентрацию акцепторов N_A) при абсолютном нуле температуры все акцепторные центры будут заняты и, следовательно, отрицательно заряжены. Число занятых донорных центров и, следовательно, нейтральных равно $N_D - N_A$ (рис. 1). Существование перекрытия волновых функций соседних состояний позволяет перемещаться электрону с заполненного донора на пустой без процесса активации в зону проводимости. Поэтому наша задача о примесной проводимости состоит в исследовании перехода электронов в хаотической решетке между двумя положительно заряженными донорами и в поле фиксированных отрицательно заряженных акцепторов. Основной кристалл рассматривается как диэлектрическая среда, в которую погружена хаотическая решетка из примесей; тепловая энергия черпается от колебаний решетки основного кристалла.

Как уже подчеркивалось во введении, при высоких концентрациях примеси удельное сопротивление и коэффициент Холла при низких температурах становятся независимыми от температуры; электроны ведут себя как вырожденный электронный газ. Эти явления, иллюстрируемые рис. 4 и 5, обсуждаются в гл. II. В этой главе мы рассмотрим низкие концентрации примеси. Существуют два простых специальных случая, которые можно легко рассмотреть. Пусть N_D — концентрация основных примесных центров (например, доноров), а N_A — концентрация неосновных примесных центров (например, акцепторов); тогда эти случаи следующие.

С л у ч а й (а): $N_D \gg N_D - N_A$. В этом случае на донорах расположено малое количество электронов ($N_D - N_A$) и вследствие хаотического расположения неподвижных положительно и отрицательно заряженных центров потенциальная энергия будет флуктуационно изменяться при переходе от одного центра к другому. Здесь, впрочем, как и далее (§ 5), возникает вопрос: будут ли при отсутствии колебаний решетки собственные волновые функции (решения одноэлектронного уравнения Шрёдингера) локализованными или же нелокализованными? Под локализованными волновыми функциями понимаются такие, которые экспоненциально спадают до нуля на достаточно больших расстояниях от данной точки пространства. Анализ, проведенный в § 7, показывает, что для одномерной модели решетки волновые функции всегда локализованы. В трехмерной решетке локализация волновых функций имеет место, если степень неупорядоченности, или отношение энергии электрона в хаотическом поле к ширине зоны, достаточно велики (§ 5). Можно полагать, что именно этот случай реализуется для экспериментально исследованной области концентраций примесей. При этом переход электрона от центра к центру осуществляется только посредством термического воз-

б у ж д е н и я. Механизм этого процесса является основным предметом настоящей работы. Однако не исключено, что при увеличении концентрации доноров могут возникнуть несвязанные состояния, для которых энергия активации перехода равна нулю. Возможно, что происходит «кристаллизация» электронов, рассмотренная Вигнером⁸, и переход к металлической проводимости (сконденсированный электронный газ). Это может иметь место только при более высоких концентрациях электронов. В гл. II будут обсуждены подобные явления и соответствующие работы Мотта⁷.

С л у ч а й (б): $N_D \gg N_A$. В этом случае большая часть доноров заполнена и лишь небольшое их количество свободно. Незаполненные донорные состояния можно рассматривать как носители тока: при переходе электрона с заполненного донора на свободный происходит движение положительной вакансии по решетке. При этом, как и в случае (а), до тех пор, пока центры изолированы, процесс имеет характер скачкообразных переходов от центра к центру.

В случае (б) представляется возможным оценить энергию активации переноса заряда посредством простой модели, впервые предложенной одним из авторов (Мотт⁵). Носитель (положительно заряженная вакансия) в состоянии с минимальной энергией будет располагаться в непосредственной близости от отрицательно заряженного акцептора. Для того чтобы такой носитель мог принять участие в проводимости, он должен быть термически возбужден из связанного состояния. Для удаления носителя из области вблизи акцептора требуется энергия порядка

$$E = \left(\frac{e^2}{\kappa} \right) \left\langle \frac{1}{r_{AD}} \right\rangle = 1,46 \left(\frac{e^2}{\kappa} \right) N_D^{1/3}. \quad (1)$$

Здесь r_{AD} — кратчайшее расстояние между донорным и акцепторным центрами, а скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение с распределением Пуассона. Прайс⁹ полагает, что точнее E дается выражением

$$E \sim \left(\frac{e^2}{\kappa} \right) (N_D^{1/3} - 2N_A^{1/3}); \quad (1')$$

при этом считается, что носитель тока должен удалиться не на бесконечность, а на расстояние, где поле данного акцептора фактически перестает действовать. Последующее перемещение «свободных» носителей по решетке может также требовать энергии активации, но уже значительно меньшей. Статистические соотношения в этой модели рассмотрел Прайс. Мы приведем простой расчет для числа свободных носителей n . Предположим, что каждый акцептор может связывать только один носитель тока и что соответствующая энергия связи постоянна и равна E . Тогда свободная энергия рассматриваемой системы имеет вид

$$nE - kT \left[\ln \left\{ \frac{N_D!}{n! (N_D - n)!} \right\} - \ln \left\{ \frac{N_A!}{n! (N_A - n)!} \right\} \right].$$

Минимизируя это выражение по n , получаем

$$\frac{n^2}{(N_D - n)(N_A - n)} = \exp \left(- \frac{E}{kT} \right), \quad (2)$$

или при низких температурах

$$n \simeq (N_D N_A)^{1/2} \exp \left(- \frac{E}{2kT} \right). \quad (2')$$

Таким образом, можно ожидать, что при низких температурах наклон ϵ_3 кривой $\ln \varrho - (1/kT)$ будет приблизительно равен $E/2$. Зависимость концентрации носителей от температуры должна иметь насыщение при

температурах, отвечающих соотношению

$$\exp\left(-\frac{E}{2kT}\right) \sim K^{1/2} \quad \left(K = \frac{N_A}{N_D}\right). \quad (3)$$

Например, в p -Ge с концентрацией основных примесей $6,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, при степени компенсации $K = 0,05$, энергия активации, измеренная в области низких температур, составляет $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ эв}$. Следовательно, температура насыщения T_S должна быть примерно равна 14° К . Слабая тенденция к насыщению кривой $\ln \rho - (1/T)$ наблюдается вблизи 5° К . Этот участок соответствует высокотемпературному концу интервала проводимости по примесям (рис. 9, образец *a*). Однако эффект насыщения проявляется только для слабокомпенсированных образцов с малой концентрацией примеси. Кроме того, реальное значение T_S не следует строго соотношению (3). Например, для образца *в* на рис. 9 (для которого $K \sim 0,4$) согласно (3) должно быть $T_S = 11^\circ \text{ К}$, т. е. ниже, чем для образца *a*. Однако соответствующая экспериментальная кривая имеет практически постоянный наклон. Это один из примеров ограниченности принятой модели ловушек. Необходимо вновь подчеркнуть, что эта модель справедлива только при очень малых K , когда между соседними акцепторными центрами находится большое количество доноров.

Теория Миллера и Абрагамса¹⁰, кратко изложенная в § 8, не ограничена предположением о малых K , и поэтому в ней нельзя использовать представление о локальных местах захвата. Более того, в этой работе предполагается, что некоторые места свободны, а некоторые заняты; поэтому электрон или «дырка» могут двигаться только в том случае, если есть места, на которые они могут перейти. Эти авторы нашли, что удельное сопротивление ρ определяется выражением

$$\rho(T) \propto \exp \frac{\varepsilon_3}{kT},$$

где

$$\varepsilon_3 = \zeta - 1,35\varepsilon_A$$

и

$$\varepsilon_A = \frac{e^2}{\kappa} \left(\frac{4\pi N_A}{3} \right)^{1/3},$$

а ζ — энергия Ферми, которая определяется равенством

$$\sum f_i = N_D - N_A.$$

Здесь

$$f_i = \frac{1}{1 + \exp\{(\varepsilon_i - \zeta)/kT\}},$$

где ε_i — энергия пустого i -го донорного центра в поле хаотически расположенных акцепторов.

Суммирование приближенно можно заменить интегрированием, вводя плотность состояний на единичный интервал энергии $p(\varepsilon)d\varepsilon$. Это можно сделать, предположив, что ε_i плавно меняется при удалении от ближайшего отрицательно заряженного акцептора. Вероятность того, что ближайший к донору акцептор расположен на расстоянии r , есть

$$p(r)dr = \frac{3r^2}{r_A^3} \exp\left[-\left(\frac{r}{r_A}\right)^3\right]dr,$$

где среднее расстояние между акцепторами

$$r_A = \left(\frac{3}{4\pi N_A}\right)^{1/3}.$$

Так как $\varepsilon = e^2/\kappa r$, то

$$p(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{3\varepsilon_A^3}{\varepsilon^4} \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon_A}{\varepsilon} \right)^3 \right] d\varepsilon,$$

где

$$\varepsilon_A = \frac{e^2}{\kappa r_A}.$$

Интегрируя f_i по ε , имеем

$$1 - K = \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon_A}{\xi} \right)^3 \right] \left[1 + \exp - \left(\frac{\xi}{kT} \right) \right]^{-1},$$

откуда можно определить ξ . Пока K очень мало или близко к единице,

$$\xi = -\varepsilon_A [\ln(1 - K)]^{-1/3}.$$

Как мы увидим в § 4, значения эффективной энергии активации ε_3 близки к наблюдаемым величинам (см. рис. 6). Для $K \gtrsim 0,2$

$$\varepsilon_3 = \varepsilon_D - 1,35\varepsilon_A = 1,61 \frac{e^2}{\kappa} (N_D^{1/3} - 1,35N_A^{1/3}), \quad (4)$$

т. е. получается выражение, подобное формуле (1,1), предложенной Прайсом⁹.

Наконец, следует рассмотреть такой вопрос: в случае (б) можно ожидать, что поведение «дырок» будет подобно тому, что имеет место для электронов в случае (а) при большом перекрытии волновых функций. Иначе говоря, состояния «дырок» могут оказаться нелокализованными. Очевидно, что при $K \ll 1$ основное состояние является дискретным и энергия его определяется выражением (1), так как кулоновское поле всегда дает связанные состояния. Однако, когда носитель тока «вырвался» из поля ближайшего заряженного акцептора, при больших концентрациях центров механизм перескоков может описывать движения электронов уже неправильно.

В оставшейся части данного раздела будем считать, что $K < 1/2$. Тогда область температур, в которой может наблюдаться примесная проводимость, будет определяться следующими факторами. Подвижность носителей, перемещающихся по примесным уровням, будет много меньше подвижности электронов в зоне проводимости, поскольку первая определяется взаимодействием между примесями, расположенными на больших расстояниях друг от друга. С другой стороны, количество носителей в зоне проводимости определяется величиной энергии активации ε_1 ($\sim 10^{-2}$ эв для Ge); в то же время энергия активации примесной проводимости ε_3 по крайней мере на порядок меньше, изменяясь от 0 до 10^{-3} эв в зависимости от концентрации примеси. Таким образом, в области высоких температур преобладает «зонная» проводимость, а в области низких температур — примесная. Между этими двумя механизмами проводимости существует очень узкая переходная область (см. рис. 4). Для всей области изменения температур формально можно записать

$$\sigma = n_c e \mu_c + n \mu,$$

где n_c , μ_c и n , μ — концентрации и дрейфовые подвижности носителей в зоне проводимости и для примесной проводимости соответственно.

Коэффициент Холла должен зависеть от этих величин в соответствии с выражением

$$R = \frac{n_c \mu_c \mu_{Hc} + n \mu_H}{ec (n_c \mu_c + n \mu)^2},$$

где μ_{Hc} и μ_H — холловские подвижности электронов в зоне проводимости

и для примесной проводимости соответственно. Если пренебречь зависимостью подвижностей от температуры, это выражение имеет максимум при

$$n_c \mu_c = \text{пер.} \quad (5)$$

Кривые Холла для высоких концентраций примесей (образцы 14 и 15 на рис. 5) качественно можно объяснить, если предположить, что существует эффект Холла для носителей, осуществляющих примесную проводимость, причем $\mu_H \sim \mu$. В области высоких температур, для которой $n_c \mu_c \gg n \mu$, наблюдается обычный эффект Холла для электронов в зоне проводимости и

$$R_c = \frac{1}{ec} \left(\frac{\mu_{Hc}}{\mu_c} \right) \frac{1}{n_c}.$$

Для температур в области справа от максимума коэффициента Холла (см. рис. 5), где $n_c \mu_c \ll n \mu$,

$$R_{\text{прим}} = \frac{1}{ec} \left(\frac{\mu_H}{\mu} \right) \frac{1}{n}. \quad (6)$$

В этой области концентрация носителей и, следовательно, коэффициент Холла практически не зависят от температуры ($n \approx N_D - N_A$): это соответствует опыту (см. рис. 5). В области температур, где примеси истощены ($77-300^\circ \text{K}$), коэффициент Холла $R_{\text{ист}}$ определяется носителями с той же концентрацией ($N_D - N_A$), но находящимися в зоне проводимости; однако измеренные значения $R_{\text{ист}}$ примерно в восемь раз больше, чем

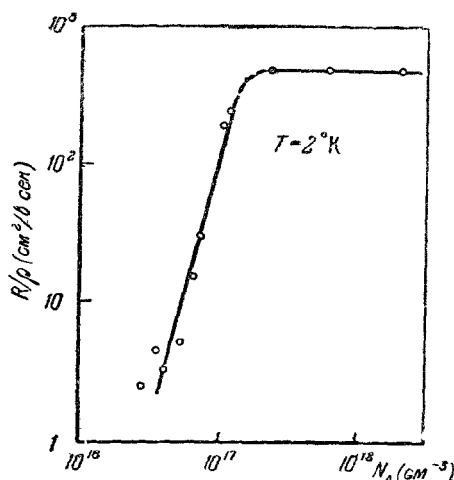


Рис. 2. Холловская подвижность $\frac{R}{q}$ как функция концентрации основных носителей для Se n -типа со степенью компенсации 40% (параметры образца приведены в табл. 1).

$R_{\text{прим}}$. Отсюда, по-видимому, следует, что отношение μ_H/μ имеет аномально малое значение. Этот факт в настоящее время еще не объяснен.

Для образцов с малой концентрацией примесей неизвестно, существует ли эффект Холла в области температур, характерных для примесной проводимости. Спад кривых Холла за максимумом количественно можно объяснить быстрым уменьшением вклада электронов проводимости в полный ток. В области справа от максимума на этих кривых не наблюдается насыщение (которое указывало бы на конечное значение μ_H) вплоть до наинизших температур, при которых можно было выполнить измерения (см. рис. 5). С теоретической точки зрения неясно, следует ли ожидать существования эффекта Холла, когда проводимость осуществляется в результате скачкообразных переходов связанных носителей между соседними центрами. Экспериментальные данные говорят в пользу существования эффекта Холла при малых концентрациях, однако ожидаемые значения R должны быть неизмеримо малы. Это следует из измерений для образцов p -типа (см. табл. 1) концентрационной зависимости R/q при 2°K (рис. 2). Мы видим, что величина R/q (которая согласно ⁶ пропорциональна μ_H) становится малой при уменьшении концентрации до значений, соответствующих переходной области. Этот вопрос еще будет рассмотрен во второй части настоящей работы.

Когда носителями тока являются положительные вакансии (в материале n -типа с примесями обоих типов и малой степенью компенсации),

можно было бы думать, что знак коэффициента Холла будет противоположен знаку коэффициента Холла для «зонной» проводимости. Однако в магнитном поле H вакансии не ведут себя как истинные частицы с положительными эффективной массой и зарядом. Действительно, положительная и отрицательная частицы, двигавшиеся первоначально в противоположных направлениях, при наложении магнитного поля будут отклоняться в одну и ту же сторону. Однако заряженная вакансия и электрон всегда движутся в противоположных направлениях, даже при наличии магнитного поля (рис. 3). Следовательно, нельзя ожидать изменения знака эффекта Холла*).

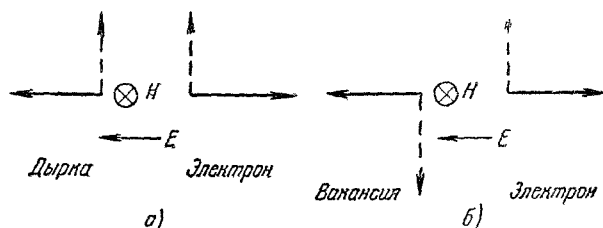


Рис. 3. Движение носителей тока в скрещенных электрическом (E) и магнитном (H) полях (в полупроводнике со слабой степенью компенсации):

а) электрона и дырки; б) электрона и заряженной вакансии.

В зонной теории кристаллов поведение электрона с отрицательной эффективной массой, занимающего состояние вблизи максимального значения энергии в зоне описывается с помощью представления о «дырке»-квазичастице с положительными эффективной массой и зарядом. Наличие отрицательной эффективной массы у электронов связано с брэгговским отражением соответствующих электронных волн. Маловероятно, чтобы при рассеянии на совершенно неупорядоченной решетке у электронов каких-либо энергий фазовые соотношения были таковы, что их поведение адекватно описывалось бы с помощью представления об отрицательной эффективной массе. Следовательно, в области металлической проводимости по примесям для материалов n -типа не следует ожидать появления дырочной проводимости или положительного эффекта Холла при любой концентрации примеси. Это — одна из причин, по которой мы стараемся избегать термина «примесная зона», когда говорим об области с металлической проводимостью.

§ 3. Волновые функции электронов на примесных центрах

В предыдущем параграфе для описания поведения изолированного примесного центра мы использовали модель водородоподобного атома. Здесь будут кратко рассмотрены отклонения от этой модели. Кон¹² и Латтинджер¹⁵ показали, что волновые функции электронов на донорных центрах в Ge и Si имеют вид

$$\psi^{(i)} = \sum_{j=1}^N \alpha_j^{(i)} F_j(\mathbf{r}) \Phi_j(\mathbf{r}), \quad (7)$$

*) Ионемичу с сотрудниками¹¹ недавно сообщили о наблюдении изменения знака коэффициента Холла в образцах p -Ge с концентрацией примеси Ga $2 \cdot 10^{16}$ см⁻³ при степени компенсации 40%. Измеренные этими авторами значения удельного сопротивления и постоянной Холла хорошо согласуются с данными Фрицше (см. рис. 4 и 5). Однако последний не наблюдал изменения знака коэффициента Холла.

где Φ_j — волновые функции Блоха для j -го минимума в зоне проводимости, а суммирование ведется по всем N эквивалентным минимумам (в Ge $N = 4$, в Si $N = 6$), α_j — коэффициенты, определяемые симметрией состояний. Функции $F_j(\mathbf{r})$ удовлетворяют уравнению Шрёдингера с потенциальной энергией в поле примеси и с эффективной массой для j -го минимума вместо массы свободного электрона

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_l} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{\hbar^2}{2m_t} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) - \frac{e^2}{\kappa r} \right\} F_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j F_j(\mathbf{r}).$$

Ось z совпадает с направлением волнового вектора $\mathbf{k}$ для j -го минимума, m_l и m_t — продольная и поперечная эффективные массы соответственно. Для основного состояния F_j имеет вид водородоподобной волновой функции:

$$F_j(\mathbf{r}) = (\pi a^2 b)^{-1/2} \exp \left\{ - \left(\frac{x^2 + y^2}{a^2} + \frac{z^2}{b^2} \right)^{1/2} \right\}. \quad (8)$$

Для германия $a = 64,5 \text{ \AA}$, $b = 22,7 \text{ \AA}$. Поправки к приближению эффективной массы приводят, в частности, к N -кратному вырождению основного состояния. Эти поправки возникают главным образом из-за того, что потенциал в непосредственной близости от иона примеси не является кулоновским, а также потому, что в этой области поляризацию среды нельзя описывать с помощью постоянной диэлектрической проницаемости. В Ge основное состояние расщепляется на невырожденный уровень и трехкратно вырожденный более высокий уровень¹³; коэффициенты $\alpha_j^{(i)}$ при волновых функциях, соответствующих этим уровням, равны:

$$\begin{aligned} \alpha^{(1)} &= \frac{1}{2} (1, 1, 1, 1) - \text{нижний уровень,} \\ \alpha^{(2)} &= \frac{1}{2} (1, -1, 1, -1), \\ \alpha^{(3)} &= \frac{1}{2} (1, 1, -1, -1), \\ \alpha^{(4)} &= \frac{1}{2} (1, -1, -1, 1), \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \alpha^{(2)} \\ \alpha^{(3)} \\ \alpha^{(4)} \end{aligned}} \right\} - \text{верхний уровень.}$$

Для примеси Sb расщепление составляет $0,57 \cdot 10^{-3} \text{ эв}$; для донорных примесей P и As эта величина примерно в десять раз больше¹⁴; следовательно, в последнем случае верхними состояниями можно пренебречь.

Волновые функции для дырок на акцепторах можно сконструировать аналогично из функций Блоха для максимумов валентной зоны. В этом случае функции F должны удовлетворять системе из шести уравнений с эффективными массами^{15, 16}; решение их представляет значительные трудности, и поэтому для них известны только приближенные выражения.

§ 4. Экспериментальные исследования примесной проводимости

Примесная проводимость наблюдалась у многих полупроводниковых соединений при низких температурах*). Мы не приводим здесь исчерпывающего обзора существующих экспериментальных данных, а ограничимся результатами, полученными для Ge, исследованного наиболее полным образом. Результаты для других материалов качественно имеют такой же характер.

*) SiC², Ge^{17, 18}, CdS¹⁹, Si^{20, 21}, p-InSb²², n-InSb²³, Te²⁴.

До 1960 г. измерения проводились на кристаллах Ge и Si, выращенных из расплавов, легированных соответствующими примесями. Для количественного сравнения теории с экспериментом желательно иметь данные для образцов, в которых: а) концентрация основных примесей варьируется при постоянной степени компенсации K ; б) K изменяется, а концентрация основных примесей постоянна.

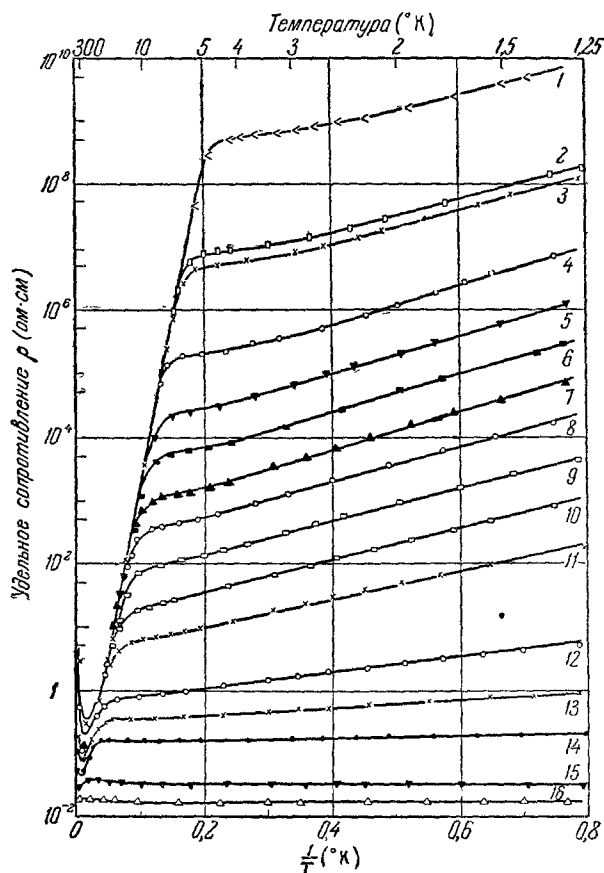


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления от температуры для Ge p -типа со степенью компенсации $K=0,4$ (параметры образца приведены в табл. I²⁵).

В первых экспериментальных работах такие условия практически были недостижимы. Поэтому вследствие очень резкой зависимости удельного сопротивления и постоянной Холла от концентрации примесей невозможно было однозначное сравнение теории с экспериментом. Однако недавно Фришче и Кевас²⁵ опубликовали результаты измерений на образцах p -Ge с концентрацией акцепторных примесей (Ga), варьировавшейся в интервале от $8 \cdot 10^{14}$ до $1,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, и постоянной степенью компенсации (As или Se) $K=0,4$. Образцы чистого Ge легировались посредством бомбардировки медленными нейтронами²⁶, которые вызывали ядерные реакции в Ge. Отношения концентраций различных примесей, образующихся при облучении, определялись с помощью известных величин сечений захвата нейтронов и схем распада различных изотопов Ge. Таким образом, степень компенсации оставалась постоянной. Концентра-

ции примеси варьировались изменением интенсивности потока нейтронов и времени облучения. На рис. 4 и 5 приведены результаты измерения удельного сопротивления ρ и постоянной Холла R , а в табл. I — сведения об исследованных образцах. Рассчитанные значения подвижностей

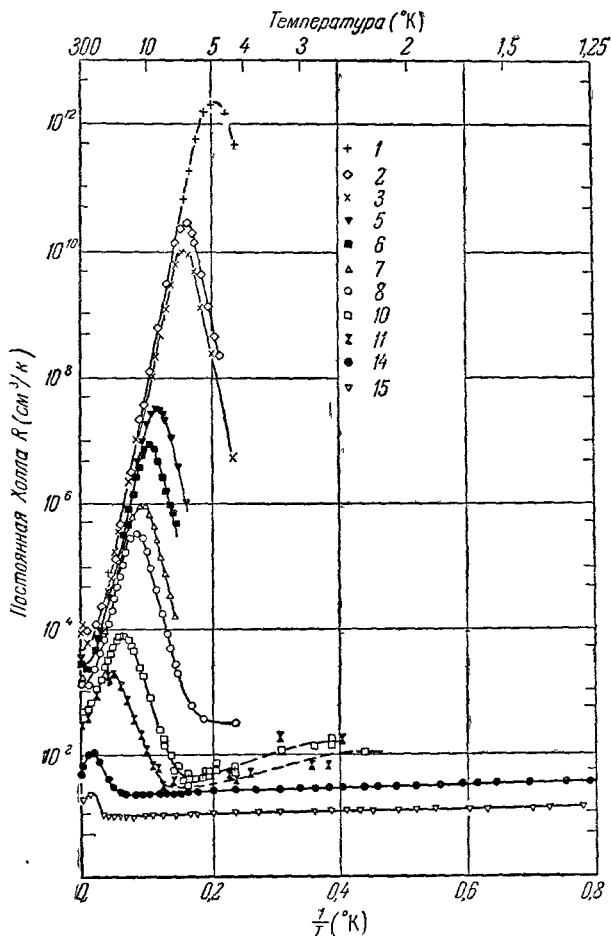


Рис. 5. Зависимость постоянной Холла Ge p-типа от температуры (параметры образца даны в табл. I).

μ приведены в 4-м столбце этой таблицы. Для образцов 1—7 с малым содержанием примесей μ вычислялось по величине удельного сопротивления ρ при температуре, соответствующей максимуму холловских кривых, согласно формуле

$$\mu = \frac{\mu_c n_c}{n} = (N_A K e \rho_c)^{-1}.$$

Мы предположили, что концентрация «примесных» носителей $n = N_D (= K N_A)$, так как $K < 1/2$. При более высоких концентрациях использовалось простое соотношение

$$\mu = \frac{R}{\rho},$$

определяющее, по существу, холловскую подвижность, которая, как было видно в § 2, может быть заметно меньше дрейфовой подвижности.

Зависимость энергии активации ε_3 в области низких температур от среднего расстояния между акцепторами изображена на рис. 6. Значения ε_3 хорошо согласуются с величинами, вычисленными на основе теории Миллера и Абрагамса¹⁰ для области низких концентраций. Соответствующая кривая изображена на рис. 6 пунктирной линией.

Таблица I

Образец	N_A , см ⁻³	ρ ($T=2,5^\circ\text{K}$), ом·см	μ , см ² /в·сек
1	$7,5 \cdot 10^{14}$	$8,9 \cdot 10^8$	$4,3 \cdot 10^{-5}$
2	$1,4 \cdot 10^{15}$	$1,8 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
3	$1,5 \cdot 10^{15}$	$1,0 \cdot 10^7$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
4	$2,66 \cdot 10^{15}$	$5,6 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^{-2}$
5	$3,6 \cdot 10^{15}$	$1,0 \cdot 10^5$	0,11
6	$4,9 \cdot 10^{15}$	$2,5 \cdot 10^4$	0,53
7	$7,2 \cdot 10^{15}$	$6,3 \cdot 10^3$	2,4
8	$9,0 \cdot 10^{15}$	$2,0 \cdot 10^3$	
9	$1,4 \cdot 10^{16}$	$4,5 \cdot 10^2$	
10	$2,4 \cdot 10^{16}$	$1,0 \cdot 10^2$	1,6
11	$3,5 \cdot 10^{16}$	28	4,0
12	$7,3 \cdot 10^{16}$	20	
13	$1,0 \cdot 10^{17}$	0,50	
14	$1,5 \cdot 10^{17}$	0,48	180
15	$5,0 \cdot 10^{17}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	250
16	$1,35 \cdot 10^{18}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	

Экспериментальную зависимость удельной проводимости $1/\rho$ от температуры для образцов n -типа можно представить в виде суммы трех экспонент (см., например, ²⁷):

$$\frac{1}{\rho} = c_1 \exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{kT}\right) + c_2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{kT}\right) + c_3 \exp\left(-\frac{\varepsilon_3}{kT}\right).$$

Здесь ε_1 — энергия активации процесса перехода электронов в зону проводимости, а ε_3 — энергия активации примесной проводимости. Роль ε_2 , которая существенна только в промежуточной области ($2 \cdot 10^{16} < N < 8 \cdot 10^{16}$), не вполне ясна. Энергия активации ε_3 наблюдается в слабо компенсированных образцах n - и p -типов и не отмечается в образцах p -типа с $K = 0,4$. Четвертая энергия активации наблюдалась при температурах ниже 1°K ²⁸ в образцах с малой концентрацией примесей. Однако, как было показано, ее появление связано с возбуждением электронов в зону проводимости случайными световыми квантами. При этих температурах удельное сопротивление образцов столь велико ($\sim 10^{10}$ ом·см), что даже очень небольшое количество возбужденных электронов может заметно его понизить.

Недавно появилось сообщение ²⁹ об исследовании электропроводности образцов Ge с постоянной концентрацией акцепторов ($2,66 \cdot 10^{15}$ см⁻³)

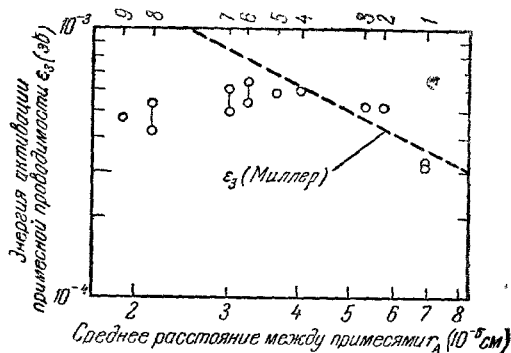


Рис. 6. Энергия активации примесной проводимости (ε_3) для образцов, параметры которых приведены в табл. I.

Пунктирная кривая рассчитана по Миллеру и Абрагамсу¹⁰.

и переменной степенью компенсации в интервале от 0,4 до 0,9. Результаты измерений показаны на рис. 7.

Образцы готовились облучением образцов *n*-германия медленными нейтронами. Поток нейтронов и время облучения оставались

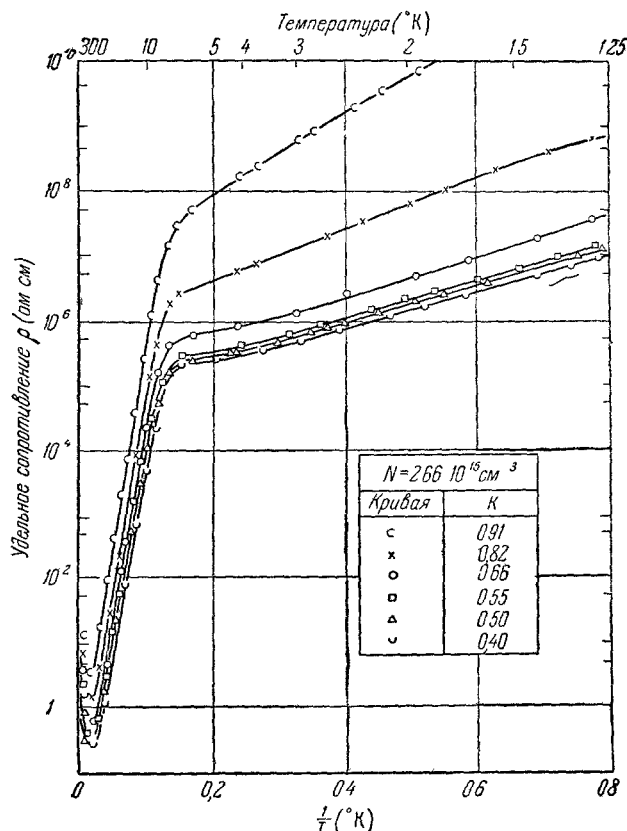


Рис. 7. Зависимость удельного сопротивления Ge *p*-типа от степени компенсации ($K=0,4-0,9$) при постоянной концентрации акцепторов N_A .

неизменными, так что во всех образцах получалась одинаковая концентрация акцепторов (Ga). При этом степень компенсации определялась исходной концентрацией доноров. На рис. 8 изображена экспериментально наблюдавшаяся зависимость энергии активации от K . Сплошной линией показана зависимость, следующая из теории Миллера и Абрагамса¹⁰. Как видно, теория очень хорошо согласуется с опытом, за исключением области очень высоких значений K .

Вид функции $\varrho(K)$ должен зависеть также от того, каков характер проводимости данного образца: металлический или неметаллический. Можно указать ряд работ (помимо отмеченных выше), в которых варьровалась величина K , а концентрация основной примеси поддерживалась постоянной: Фрицше³⁰, Фрицше и Ларк-Горовиц³¹, *n*- и *p*-Ge; Рей и Лонго³², *n*- и *p*-Si. Результаты этих работ можно резюмировать следующим образом:

1) В образцах с металлическим характером проводимости при $K \sim 0$ удельное сопротивление и коэффициент Холла возрастают при увеличении K , а энергия активации ϵ_a равна нулю, пока K не слишком велико.

Для образцов p -Ge с $N_A = 2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ Фрицше и Ларк-Горовиц ³¹ установили, что проводимость приобретает неметаллический характер при увеличении K от 0,4 до 0,7. В этом же интервале значений K на кривых зависимости постоянной Холла и удельного сопротивления от температуры наблюдается переходная область (рис. 9 и 10).

2) Величина удельного сопротивления слабо компенсированных образцов с неметаллическим характером проводимости при постоянной температуре имеет минимум вблизи значения $K = 0,4$, а затем, при дальнейшем увеличении K , вновь возрастает.

Если написать

$$\varrho = \varrho_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_3}{kT}\right),$$

то оказывается, что ϱ_0 растет при увеличении K (рис. 11). Однако в образцах с $N_D = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ϱ_0 остается приблизительно постоянным в интервале $10^{-3} < K < 10^{-2}$ (Фрицше, частное сообщение). Эти образцы обладают конечным значением коэффициента Холла, и их проводимость соответствует переходной области.

Эти результаты можно частично объяснить, если учесть влияние компенсации на концентрацию носителей. В области металлической проводимости концентрация носителей n равна $N_{\text{осн}}(1-K)$, а в области неметаллической проводимости $n = N_{\text{осн}}K$ при $K < 1/2$ (т. е. когда носители рассматриваются как вакантные примесные центры) и $n = N_{\text{осн}}(1-K)$ при $K > 1/2$. Тогда, поскольку

$$\varrho = \frac{1}{ne\mu},$$

ϱ должно всегда увеличиваться при возрастании K , если проводимость носит металлический характер (при условии, что μ слабо зависит от K). Если характер проводимости неметаллический, ϱ должно уменьшаться при возрастании K до $1/2$, а затем вновь увеличиваться с ростом K от $1/2$ до 1.

Однако зависимость ϱ от K в области неметаллической проводимости объяснить адекватным образом не удалось. Поскольку экспоненциальный член $\exp(-\varepsilon_3/kT)$ доминирует в ϱ при низких температурах, а ε_3 имеет минимум при $K \approx 0,4$ (скорее, чем при $K = 0,5$), минимум величины ϱ также наблюдается при $K = 0,4$. Хотя вычисленная Миллером и Абрагамсом ¹⁰ зависимость ε_3 от K и согласуется с наблюдавшейся экспериментально (рис. 8), однако в их теории предэкспоненциальный множитель ϱ_0 не зависит от K . Отсутствие такой зависимости наблюдается только при $K < 10^{-2}$, т. е. для образцов, отвечающих переходной области, к которым эта теория неприменима. Вычисленная на основе модели с локальными местами захвата (§ 2) зависимость $\varrho_0(K)$ также оказывается неправильной. В этой модели число свободных носителей пропорционально $K^{1/2}$ (соотношение (2)). При очень малых K можно предполагать, что подвижность свободных носителей в промежутке между местами захвата на больших расстояниях от центров компенсирующей примеси не зависит от K . Следовательно, ϱ_0 должно быть пропорционально $K^{-1/2}$, в то время как на опыте наблюдается возрастание ϱ_0 при увеличении K (рис. 11).

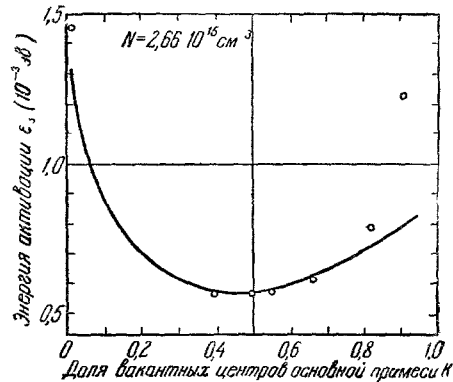


Рис. 8.

Мы видели, что величина примесной проводимости очень чувствительна к концентрации примеси и степени компенсации. Рассмотрим теперь, как зависит примесная проводимость от природы примеси. Например, если учесть поправки к приближению эффективной массы (§ 3), то

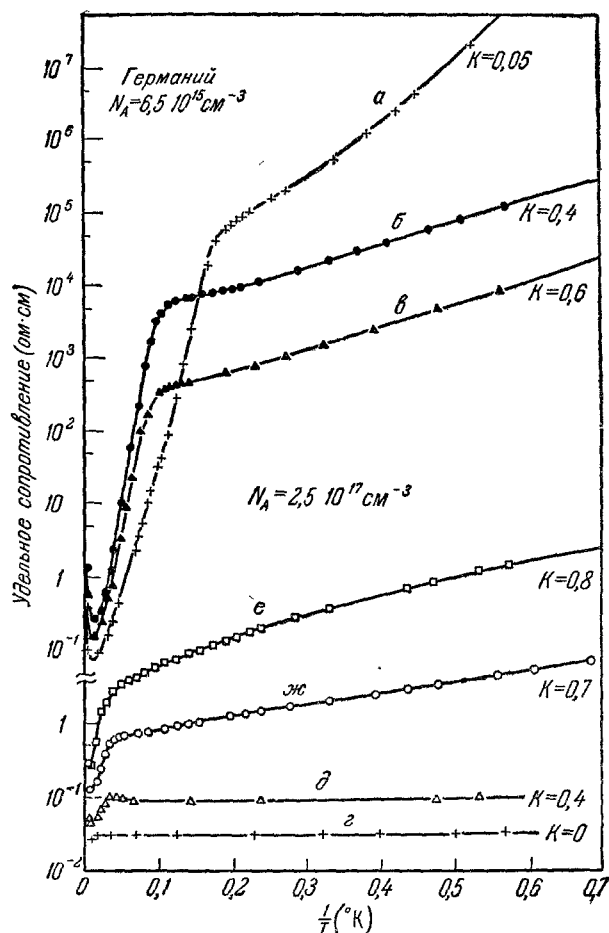


Рис. 9. Зависимость удельного сопротивления Ge p-типа от степени компенсации³¹.

оказывается, что в случае донорной примеси мышьяка электрон локализован в меньшем объеме, чем для донорной примеси сурьмы. Следовательно, если концентрация обеих примесей одинакова, удельное сопротивление образца в первом случае будет больше вследствие более слабого перекрытия волновых функций электронов на соседних атомах мышьяка.

Боровский радиус для электронов на примесных центрах в Si приблизительно в три раза меньше, чем в Ge. Поэтому примесная проводимость в Si всегда значительно меньше, чем в Ge, при сравнимых концентрациях примесей. Кроме того, энергия активации ϵ_1 , необходимая для переброса электрона в зону проводимости для Si, равна приблизительно $5 \cdot 10^{-2}$ эв, а для германия — $1 \cdot 10^{-2}$ эв. Из-за этого различия в энергиях активации переход к примесной проводимости в Si наблюдается при более высоких температурах, чем в Ge (при сравнимых концентрациях примеси).

Концентрация примесей, при которой происходит переход от неметаллического характера проводимости к металлическому, определяется перекрытием волновых функций соседних донорных состояний и степенью компенсации. Поскольку примесные состояния в Si сильнее локализованы, чем в Ge, этот переход в Si наблюдается при более высоких концентрациях примеси. Аналогично, вследствие того, что боровский радиус различен для различных примесей, концентрация, соответствующая изменению характера проводимости, зависит от природы типа примеси. Фрицше и Кевас²⁹ нашли, что энергия активации ε_3 в *p*-Ge (легированном Ga) исчезает при $N_A = 1,09 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $K \approx 0,04$ и при $N_A = 1,8 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $K = 0,4$. Если $N_A = 2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, энергия активации исчезает, когда $K = 0,4-0,7$ ³¹. Эти результаты более детально обсуждаются в § 11.

Установлено, что примесная проводимость весьма чувствительна к изменению перекрытия волновых функций соседних примесных центров, вызываемому деформацией кристалла. Мы видели в § 3, что волновые функции ψ изолированного донорного центра могут быть сконструированы из функций Блоха для минимумов зоны проводимости. Хотя функции F (уравнение (8)) анизотропны, в недеформированном кристалле функции ψ обладают тетрагональной симметрией решетки и перекрытие волновых функций соседних донорных центров приводит к изотропному сопротивлению. В кристалле германия, деформированном, например, вдоль оси [110], энергетические положения двух минимумов смещаются относительно двух других. Если деформация достаточно велика, основное состояние электрона на доноре описывается суммой функций $F_i \Phi_i$, соответствующих только смещенным минимумам:

$$\psi_S = 2^{-1/2} (F_i \Phi_i + F_j \Phi_j).$$

Перекрытие таких функций будет резко зависеть от ориентации радиуса-вектора, проведенного к соседнему донору, относительно направления деформации. Следовательно, можно ожидать, что в напряженном монокристалле примесная проводимость будет обладать анизотропией с минимумом в направлении наименьшего перекрытия волновых функций. Фрицше³³ измерял изменение величины примесной проводимости в Ge с концентрацией примеси сурьмы $5,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при температуре 1,9° K при одноосном растяжении и сжатии образца вдоль направления [110]. На рис. 12 показано отношение удельных сопротивлений образца в деформированном и недеформированном состояниях для трех главных направлений тензора удельного сопротивления (которые обозначены символами C ,

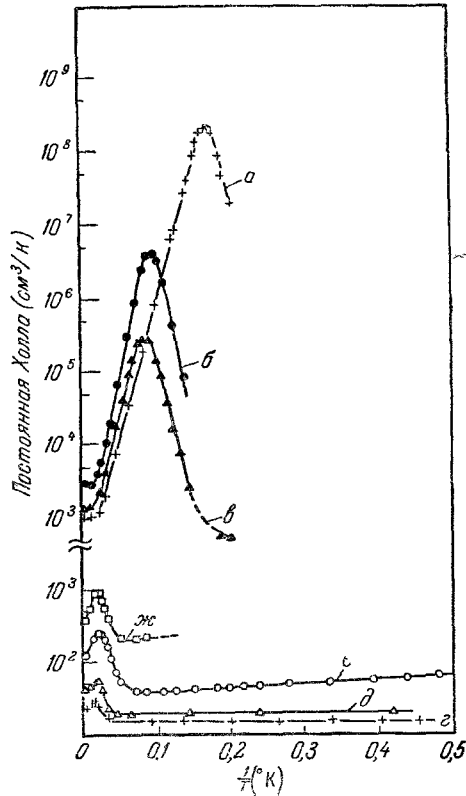


Рис. 10. Постоянная Холла для образцов, исследованных в работе³¹ (рис. 9).

D и E). Когда деформации достаточно велики, наблюдается «насыщение», причем лишь для направлений, соответствующих смещенным минимумам энергии, дающим вклад в донорные волновые функции. Отношение

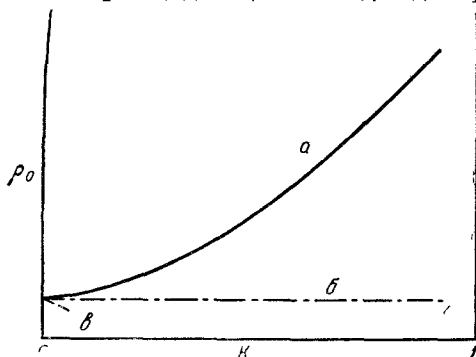


Рис. 11. Зависимость предэкспоненциального множителя ρ_0 (в уравнении $\rho = \rho_0 \times \exp\left(-\frac{\epsilon_3}{kT}\right)$) от степени компенсации K .

a — Экспериментальная кривая; $б$ — кривая, рассчитанная по Миллеру и Абрагамсу¹⁰; $в$ — кривая, рассчитанная на основе модели лонзуек.

величин ρ_C , ρ_D и ρ_E согласуется со значениями, которые вычислены с соответствующими функциями ψ_S .

Еще одно доказательство существования процесса примесной проводимости при низких температурах вытекает из работ Сладека^{34, 23, 35}, в которых наблюдалось возникновение примесной зоны в InSb n -типа под действием магнитного поля. В InSb вследствие малой эффективной массы ($m^*/m = 0,013$) и большой диэлектрической проницаемости ($\kappa = 16$), электрон на донорном центре имеет большой боровский радиус ($\sim 144 \text{ \AA}$) и малую энергию ионизации ($0,0067 \text{ эв}$) для изолированного донора. Поэтому при любой достижимой в настоящее время чистоте соединения, волновые

функции донорных центров сильно перекрываются, уровни «размазываются» и сливаются с дном зоны проводимости. Сильное магнитное поле сжимает донорные волновые функции³⁶ и приводит к двум эффектам.

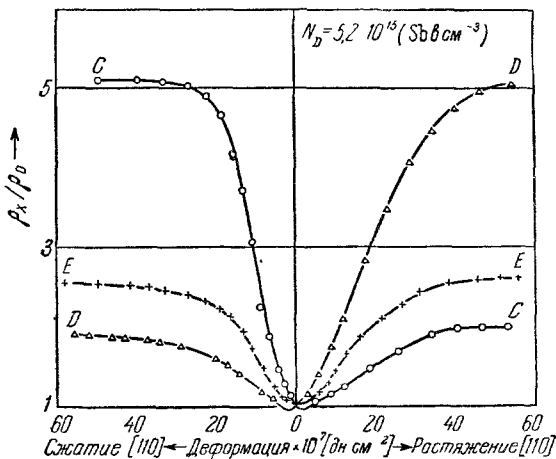


Рис. 12. Отношение удельных сопротивлений в деформированном и недеформированном Ge n -типа для главных направлений тензора удельного сопротивления в функции степени деформации, $T = 1,9^\circ \text{ К}$.

1) Увеличение энергии ионизации донорного центра, вследствие уменьшения кулоновской энергии электрона. Таким образом, при достаточно сильных магнитных полях донорные уровни будут отщепляться от дна зоны проводимости.

2) Уменьшение перекрытия волновых функций донорных центров. Этот эффект велик, так как эффективная масса мала. На рис. 13 пока-

заны результаты измерений коэффициента Холла R в зависимости от температуры и напряженности магнитного поля для образцов с концентрацией донорной примеси $5,3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ (Сладек ²³).

При малых напряженностях магнитного поля R почти не зависит от температуры, поскольку образец является вырожденным. При полях, превышающих 10 кэс, наблюдается переход к типичной примесной проводимости. Величина R достигает максимума вблизи 20° К вследствие появления ионизирующего процесса проводимости по отщепленным донорным уровням. Отщепление уровней доноров от зоны проводимости возрастает при увеличении магнитного поля B ; это следует из увеличения наклона кривой $R(T)$ с ростом B в области температур выше температуры, соответствующей максимуму $R(T)$. Холловская подвижность μ_H , измеренная для этого же образца в ин-

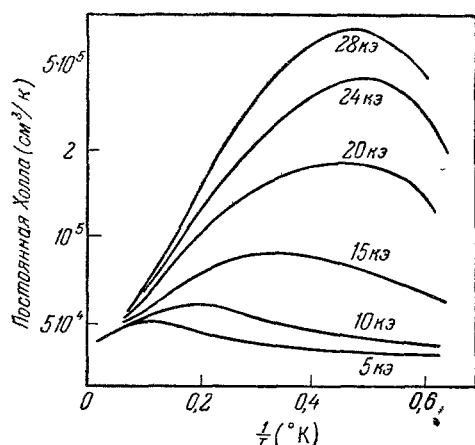


Рис. 13. Зависимость постоянной Холла от напряженности магнитного поля для образца InSb с концентрацией доноров $5,3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ²³.

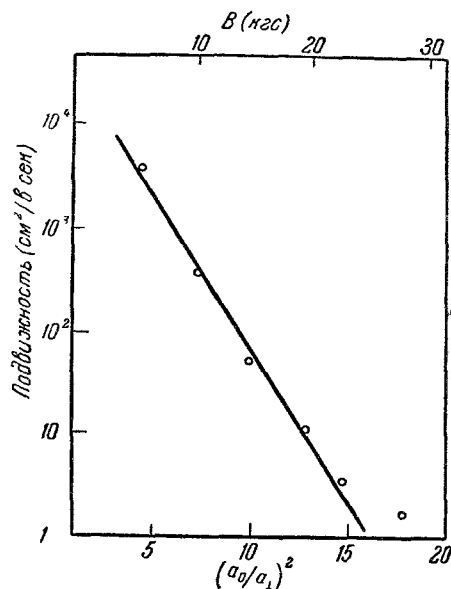


Рис. 14. Влияние поперечного магнитного поля B на подвижность электронов в InSb n -типа.

$a_{\perp}$ — Боровский радиус волновой функции электрона на донорном центре в направлении, перпендикулярном H ²³.

тервале температур ниже максимума R , изображена на рис. 14 в зависимости от $(a_0/a_{\perp})^2$. Здесь a_0 — боровский радиус при $H = 0$, $a_{\perp}$ — боровский радиус в направлении, перпендикулярном H , вычисленный на основе теории Яфета и др. ³⁶. Таким образом, поскольку магнитное поле сжимает электронные орбиты и, следовательно, уменьшает степень перекрытия волновых функций соседних донорных центров, подвижность электронов уменьшается, что и следует ожидать для рассматриваемой модели примесной проводимости.

§ 5. Методы вычисления электропроводности при низких концентрациях примеси

Низкими концентрациями примеси будем считать здесь такие, при которых электронный газ является «неметаллическим», так что электропроводность стремится к нулю при уменьшении температуры. В этом интервале концентраций задача является, по существу, одноэлектронной, т. е. взаимодействием электронов между собой можно пренебречь

(за исключением того обстоятельства, что на занятый центр переход электрона запрещен). Однако даже и в этом случае задача оказывается сложной и еще далека от полного решения.

Если в качестве первой задачи рассматривать движение электрона в неупорядоченной решетке из неподвижных ионов, то прежде всего возникает вопрос, будут ли волновые функции электронов пространственно локализованными или нелокализованными. Под неупорядоченностью мы будем понимать как хаотическое расположение центров, так и действие полей хаотически расположенных центров (например, поля заряженных центров неосновной примеси) либо оба эти фактора вместе. «Локализованным» состоянием будем называть такое, для которого собственная функция уравнения Шрёдингера, описывающая поведение электрона в данном поле, экспоненциально спадает до нуля на достаточно большом расстоянии от данной точки пространства. Задача выяснения условий, при которых состояния будут локализованными или нелокализованными, еще не решена. В § 7 будет показано, что в одномерной решетке все состояния могут быть локализованными. По-видимому, это связано с существованием теоремы о том, что в одномерном случае любая потенциальная яма (даже мелкая) дает связанное состояние. Для трехмерного случая, как было впервые показано Андерсоном³⁷, все состояния могут быть локализованными, если расстояние между примесными центрами достаточно велико. Однако при несколько более высоких концентрациях эти состояния могут становиться несвязанными*). Андерсон рассмотрел диффузию спинов. Туз³⁸ обобщил метод Андерсона на примесную проводимость и нашел условие существования связанных состояний:

$$N_t < \frac{10^{-4}}{a_0^3}, \quad (9)$$

где a_0 — боровский радиус примесного центра в кристалле $\left(\frac{\hbar^2 \kappa}{m^* e^2}\right)$. Для того чтобы получить решение данной задачи, пришлось использовать ряд аппроксимаций, которые обесценивают результаты этой работы**).

Предположим, что условие (9) не выполняется, т. е. что электрон описывается нелокализованной волновой функцией. Рассмотрим теперь подвижность электрона в случае, когда взаимодействием между электронами можно пренебречь (т. е. $1 - K \ll 1$).

Вычислим время релаксации τ и длину свободного пробега l . Возникает вопрос, можно ли при этом использовать обычную теорию явлений переноса. В обычной теории явлений переноса предполагается, что процессы рассеяния слабы по сравнению с взаимодействием между атомами решетки; последнее приводит к расщеплению электронных уровней изолированного атома и образованию энергетических зон. Если τ_s — среднее время релаксации процесса рассеяния носителей в зоне по энергиям и импульсам, то критерий пригодности зонного приближения имеет вид³⁹⁻⁴¹

$$\tau_s \gg \frac{\hbar}{W}.$$

В противном случае неопределенность в величине энергии рассеянного носителя превысила бы ширину зоны. Это приводит к появлению

*) Эта концентрация не имеет ничего общего с концентрацией, соответствующей переходу к металлической проводимости, которая рассмотрена в гл. II настоящей статьи.

**) Подробное обсуждение см. в приложении.

нижнего предела для подвижности носителей

$$\mu = \frac{e\tau_S}{m^*} \gtrsim \frac{e\hbar}{m^*W} \sim \frac{ea^2}{6\hbar}, \quad (10)$$

где m^* — эффективная масса носителя и a — постоянная решетки. Эта величина ограничивает область использования зонной теории при вычислении проводимости. Для оценки m^*W использовалось приближение сильной связи Блоха. Эта аппроксимация пригодна для веществ, к которым применение зонной теории является сомнительным (например, узкая $3d$ -зона в окислах переходных металлов). При $a \sim 4\text{\AA}$ подвижность должна несколько превышать

$$\mu_L = 0,5 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}. \quad (11)$$

Отсюда же следует, что средняя длина свободного пробега носителя $l \sim \tau_S \bar{v}$ (где $\bar{v}$ — средняя скорость) должна быть несколько больше постоянной решетки:

$$\left. \begin{aligned} \bar{v} &\sim \pi\hbar/m^*a, \\ l &\sim \frac{\pi\hbar\tau_S}{m^*a} > \frac{\pi\hbar^2}{am^*W} \sim \frac{\pi a}{6}. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Фигурирующие здесь числовые множители являются, конечно, приближенными. Из этих же соображений вытекает, что волновой вектор k блоховского электрона можно определить только с точностью до $1/l$.

В металлах этим условиям обычно легко удовлетворить. Так, в Cu при комнатной температуре $l \sim 140 a$, а подвижность равна $30 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. В то же время во многих полупроводниках подвижность может быть порядка μ_L или меньше. В окислах переходных металлов, например в $\text{Li}_{0,1}\text{Ni}_{0,9}\text{O}$, подвижность носителей в $3d$ -зоне (Ni) изменяется от 10^{-3} до $7 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$ в интервале температур от комнатной до 1000°K ⁴². Подвижность носителей в d -зоне окиси титана (TiO) при комнатной температуре, согласно оценке Морина, составляет $0,4 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. Для примесной проводимости в Ge или Si условие (10) для подвижности принимает вид

$$\mu_L \gtrsim \frac{e}{6\hbar} \left(\frac{3}{4\pi N} \right)^{2/3} = 10^{14} N^{-2/3} \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}. \quad (13)$$

При этом предполагается, что среднее расстояние между центрами основной примеси в решетке составляет $(3/4\pi N)^{1/3}$, где N — концентрация примеси. В табл. II приводится сравнение наблюдаемой подвижности для Ge n -типа ($\mu_{\text{эксп}}$) с величиной μ_L . Таким образом, расчет примесной проводимости в предположении, что поведение электронов примесных центров можно описывать модифицированными функциями блоховского типа, оказывается некорректным, когда N приближается к значению, соответствующему переходной области.

Таблица II

$N, \text{ см}^{-3}$	10^{15}	10^{16}	10^{17}	10^{18}
$\mu_L, \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$	10^4	$2 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^2$	10^2
$\mu_{\text{эксп}}, \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$	$5 \cdot 10^{-6}$	1	$4 \cdot 10^2$	10^3

Для расчета электропроводности твердого тела в этих условиях был развит метод, основанный на формализме матрицы плотности. По нашему мнению, этот метод правилен, и поэтому в следующем разделе излагается упрощенный расчет одномерной задачи для демонстрации сущности метода.

Вернемся вновь к случаю локализованных состояний. При этом, вообще говоря, для перемещения электрона из одного локального состояния в другое необходима определенная энергия. Ее можно получить только от фононов. Таким образом, необходимо рассмотреть взаимодействие носителей тока с фононами.

Существуют два вида взаимодействия с фононами, которые на языке теории поля называются сильным и слабым взаимодействиями. Давно известно, что в полярной решетке может иметь место «самолокализация» носителя тока^{43, 44}. Электрон или положительный носитель тока поляризуют окружающую область решетки и могут двигаться только вместе с этой поляризованной областью. Таким образом, скачкообразный переход из одного состояния в другое является многофононным переходом. Можно предполагать, что такой процесс имеет место в окиси никеля, причем носителем тока в этом случае является состояние Ni^{+3} .

Однофононные переходы играют, по-видимому, доминирующую роль в гомеополярных полупроводниках; этот вопрос обсуждается в § 7. Начнем с представления о локализованных состояниях: электрон, локализованный на данном центре, получив энергию от фонона, переходит посредством туннельного эффекта к другому центру, где величина его энергии будет иной. Такая схема принята как в работе Туза, так и в работе Миллера и Абрагамса; последняя работа представляет интерес при рассмотрении случая, когда значения K не малы и не все центры доступны для перемещения электрона или вакансии.

§ 6. Свойства одномерной неупорядоченной кристаллической решетки

В этом разделе будут изучены некоторые свойства одномерной кристаллической решетки, но не с целью их применения к реальным задачам, а для иллюстрации некоторых основных принципов теории.

Сначала (п. 6.1) мы рассмотрим подвижность электронов в одномерной решетке, полагая, что волновые функции электронов не локализованы. Цель этого исследования состоит в изложении метода расчета, который пригоден в случае, когда средняя длина свободного пробега сравнима с длиной волны электрона, т. е. когда обычная теория переноса, основанная на уравнении Больцмана, неприменима. Расчет для трехмерного случая был выполнен Эдвардсом⁴⁵, однако в одномерном случае задача настолько упрощается, что расчет имеет смысл воспроизвести вновь.

В п. 6.2 мы изучим поведение волновых функций в одномерной неупорядоченной решетке. Существует много работ, посвященных исследованию плотности состояний в данном случае (ссылки см. в⁴⁶), но, насколько нам известно, ни одна из них не касается природы этих состояний. Мы покажем, что в большинстве случаев (возможно, даже во всех) состояния являются связанными.

6.1. Электронная проводимость в одномерной неупорядоченной решетке. В настоящем разделе рассматривается электропроводность одномерной «проволоки» длиной L , в которой потенциальная энергия $V(x)$ не является периодической функцией. Применительно к данному случаю и будет развита теория явлений

переноса. Прежде чем перейти к этому вопросу, рассмотрим для одномерной модели обычную теорию переноса, основанную на уравнении Больцмана.

Тогда, если состояние носителя описывается волновым числом k и можно ввести время релаксации τ , выражение для тока j имеет вид

$$j = e \int_{-\infty}^{\infty} N(k) f(k) u dk, \quad (14)$$

где $N(k) dk$ — число состояний в интервале от k до $k + dk$, $f(k)$ — вероятность того, что состояние с волновым вектором k является занятым, и $u = \frac{dE}{\hbar dk}$ — скорость. Если наложено поле F , то в стационарном состоянии

$$f = f_0 + \frac{1}{\hbar} \left(\frac{df}{dk} \right) eF\tau,$$

где f_0 — значение f в отсутствие электрического поля. Тогда из (14) получаем

$$j = \frac{e^2 F}{\hbar} \int N(k) \frac{df}{dk} u \tau dk. \quad (15)$$

Учитывая, что $u\tau = l$, где l — средняя длина свободного пробега, а

$$N(k) = L,$$

имеем

$$j = \frac{e^2 FL}{\hbar} \int l \frac{df}{dE} dE. \quad (16)$$

Это есть выражение для полного тока в проволоке. Величину тока C в любой точке можно получить, если разделить (16) на L :

$$C = \frac{e^2 F}{\hbar} \int l \frac{df}{dE} dE. \quad (17)$$

Чтобы получить из этих формул выражение для подвижности, можно предположить бальцмановское распределение электронов

$$f = \text{const} \cdot \exp \left[-\frac{E}{kT} \right].$$

Тогда из (16) получаем

$$j = \frac{e^2 F}{\hbar} \int N(k) \frac{df}{dE} l \frac{dE}{dk} dk = e^2 F \int \frac{N(k) f l u}{kT} dk.$$

Отсюда следует, что выражение для подвижности имеет вид

$$\mu = \frac{e l u}{kT} \sim \frac{e l}{m^* u} \sim \frac{e \tau}{m^*},$$

где m^* — эффективная масса.

Получим теперь упрощенным методом формулу Гринвуда⁴⁷ для тока C , которая пригодна даже в том случае, когда нельзя ввести среднюю длину свободного пробега. Рассмотрим, как и выше, движение электрона в кольцеобразной проволоке длиной L , в которой его потенциальная энергия $V(x)$ обусловлена некоторым «хаотическим» (непериодическим) полем. Уравнение Шрёдингера для такого электрона имеет вид

$$-\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0.$$

Для того чтобы решения в проволочном кольце были однозначными, их надо подчинить граничным условиям

$$\psi(x) = \psi(x+L), \quad \psi'(x) = \psi'(x+L).$$

Стационарные волновые функции и соответствующие им энергетические уровни обозначим через ψ_n , E_n . Как и в работе Гринвуда, будем считать, что в кольце возникает э.д.с. индукции, вызванная магнитным потоком, проходящим сквозь кольцо и возрастающим во времени с постоянной скоростью. Член возмущения в гамильтониане со временем имеет вид

$$\left(\frac{\hbar e F}{m i}\right) t \frac{\partial}{\partial x},$$

где F — напряженность индуцированного электрического поля, а t — время. Если в начальный момент времени электрон находится в состоянии n , то по истечении времени t после выключения возмущения волновая функция дается выражением

$$\Psi = \psi_n \exp\left(-\frac{i E_n t}{\hbar}\right) + \sum_{n'} a_{nn'}(t) \psi_{n'}(x) \exp\left(-\frac{i E_{n'} t}{\hbar}\right),$$

где

$$\left(\frac{\hbar}{i}\right) a_{nn'}(t) = \left(\frac{\hbar e F}{m i}\right) D_{nn'} \int_0^t t \exp(i \omega_{nn'} t) dt,$$

$$D_{nn'} = \int_0^L \psi_{n'} \frac{\partial}{\partial x} \psi_n dx$$

и

$$\omega_{nn'} = \frac{E_{n'} - E_n}{\hbar}.$$

Интегрируя по частям и пренебрегая осциллирующими членами (согласно Гринвуду), получаем

$$a_{nn'} = \frac{\left(\frac{e F}{m}\right) D_{nn'} \{1 - \exp(i \omega_{nn'} t)\}}{\omega_{nn'}^2}.$$

При этом ток, обусловленный электронами, находившимися в начальный момент времени в состоянии n , можно записать как

$$\frac{e \hbar}{2 m i} \int \left\{ \Psi^* \frac{\partial}{\partial x} \Psi - \Psi \frac{\partial}{\partial x} \Psi^* \right\} dx = \left(\frac{e^2 \hbar F}{m^2}\right) \sum \frac{|D_{nn'}|^2 (\sin \omega_{nn'} t)}{\omega_{nn'}^2}.$$

Если f_n — числа заполнения состояний, результирующий ток можно записать так:

$$\frac{e^2 \hbar^3 F}{m^2} \sum_n \sum_{n'} |D_{nn'}|^2 \frac{f_n - f_{n'}}{E_n - E_{n'}} \frac{\sin \left\{ (E_n - E_{n'}) \frac{t}{\hbar} \right\}}{E_n - E_{n'}}. \quad (18)$$

Если $N(E)$ — плотность состояний, тогда для больших времен t это выражение переходит в

$$\frac{\pi e^2 \hbar^3 F}{m^2} \int |D_{nn'}|^2 \frac{\partial f}{\partial E_n} \{N(E_n)\}^2 dE_n \dots, \quad (19)$$

где горизонтальная черта означает усреднение по всем значениям n' в окрестности n . Эта формула (19) справедлива в общем случае. Следует заметить, что m — масса электрона, а не эффективная масса. Чтобы получить значение тока в любой точке, следует разделить (19) на L .

Формула (19) является основным выражением для расчета электропроводности в одномерном случае. Для любой формулы такого типа прежде всего необходимо показать, что при малой энергии возмущения V она переходит в выражение, следующее из уравнения Больцмана. В общем виде для трехмерного случая это было доказано Эдвардсом⁴⁵ на основе новейших методов.

Покажем теперь с помощью простых рассуждений, каким образом из полученных соотношений можно получить выражение (17).

При любом виде функции $V(x)$ волновое число k можно определить так, что $1/k$ равно среднему расстоянию между нулями функции ψ_n . Тогда, как и раньше,

$$N(E) = \frac{L}{dE/dk}.$$

Если поле хаотически расположенных центров является малым возмущением к периодическому полю, в котором электрон имеет эффективную массу m^* , то

$$N(E) = \frac{Lm^*}{\hbar^2 k}. \quad (20)$$

Оценим величину $|D_{nn'}|^2$ для этого случая. Во-первых, отметим, что если диагональный элемент D_{nn} исчезает, недиагональный элемент $D_{nn'}$ не мал, даже если n и n' отличаются лишь на единицу, поскольку фазы ψ_n и $\psi_{n'}$ могут значительно отличаться друг от друга. Таким образом, интеграл

$$- \int \psi_n \left(\frac{\partial \psi_{n'}}{\partial x} \right) dx,$$

взятый по области, равной длине свободного пробега l (в этой области волновые функции когерентны), будет порядка

$$\frac{lmk}{m^* L}. \quad (21)$$

Величина L в знаменателе появляется в результате нормировки функций ψ_n . На всей длине проволоки укладывается L/l средних длин свободного пробега, и знаки вкладов в величину D будут случайными. Поэтому, для того чтобы получить $|D|^2$, выражение (21) следует умножить на $(L/l)^{1/2}$. Тогда

$$|D_{nn'}| \sim \left(\frac{l}{L} \right)^{1/2} \frac{mk}{m^*}. \quad (22)$$

Подставим полученные для $|D_{nn'}|^2$ и $\{N(E)\}^2$ выражения в уравнение (19) и разделим его на L . Тогда ток в любой точке будет равен

$$C = \frac{e^2 F}{\hbar} \int l \frac{df}{dE} dE.$$

Это выражение с точностью до численных множителей совпадает с (17).

Интересно показать прямым расчетом, что длина свободного пробега, определенная обычным образом, равна (с точностью до числовых коэффициентов) расстоянию, на котором нарушаются любые фазовые

соотношения между двумя функциями ψ_n и $\psi_{n'}$, принадлежащими близким энергиям.

Рассмотрим одномерный случай в виде ряда рассеивающих центров, расположенных в точках $x_1, x_2, \dots, x_n$, каждый из которых отражает «небольшую» долю любой падающей на него волны. Удобно для каждого из этих центров использовать дельта-функцию, как это сделали Лэкс и Филлипс⁴⁸.

Тогда около каждого из этих центров ψ есть непрерывная функция, а ψ' — функция, измененная на $\Delta\psi$,

$$\frac{\Delta\psi}{\psi} = \eta,$$

где η — малая величина.

Пусть такой центр расположен в точке $x=0$. Найдем амплитуду волновой функции, отраженной от этого центра. Для падающей и отраженной волн при $x < 0$ примем

$$\psi = \exp(ikx) + A \exp(-ikx),$$

а для прошедшей волны ($x > 0$)

$$\psi = B \exp(ikx).$$

Граничные условия имеют вид

$$1 + A = B \quad 1 - A = B + q,$$

где $q = \frac{\eta}{k}$. Следовательно,

$$A = \frac{1}{2} q.$$

Таким образом, амплитуда волны, отраженной первыми N центрами, есть

$$\frac{1}{2} q \sum_1^N \exp(2ikx_N).$$

Количество центров, приходящихся на одну длину свободного пробега, можно определить, если приравнять последнее выражение единице.

Вычислим теперь фазу действительной части функции и посмотрим, как она изменяется в результате рассеяния на центре. Тогда при $x < 0$

$$\psi = A_1 \cos(kx + \zeta_1),$$

при $x > 0$

$$\psi = A_2 \cos(kx + \zeta_2).$$

Используя граничные условия, имеем

$$A_1 \cos \zeta_1 = A_2 \cos \zeta_2, \quad \operatorname{tg} \zeta_1 - \operatorname{tg} \zeta_2 = \frac{\eta}{k} = q.$$

Поскольку q мало,

$$\Delta\zeta = \zeta_1 - \zeta_2 = q \cos \zeta_1 \cdot \cos \zeta_2.$$

Так как ζ_1 и ζ_2 имеют близкие значения, $\Delta\zeta$ можно записать как

$$\Delta\zeta = \frac{1}{2} q (\cos 2\zeta - 1).$$

Очевидно, что второй член, стоящий в скобках (т. е. -1), не вносит вклада в скорость относительной расфазировки падающей и рассеянной волн. Полное относительное смещение фазы обеих волн, имев-

ших первоначально сдвиг фаз $\frac{1}{2}\pi$, будет равно разности $\frac{1}{2}q \cos 2kx_n - \frac{1}{2}q \sin 2kx_n$. Последняя, как показано выше, будет ≈ 1 на расстоянии одной длины свободного пробега. Любой метод дает для средней длины свободного пробега величину порядка

$$l \sim \frac{b^2 q^2}{(\Delta b)^2},$$

где b — среднее расстояние между центрами, Δb — среднеквадратичная флуктуация b и $q = \eta/k$, как и раньше.

Особенно интересно применение этих методов к случаю «сильной связи», который, конечно, относится к проводимости по примесной зоне. Интеграл перекрытия между двумя водородоподобными центрами равен

$$j = 2W_0 \left(1 + \frac{b}{a}\right) \exp\left(-\frac{b}{a}\right),$$

где a — боровский радиус центров, а b — расстояние между ними. Элементарные соображения, основанные на методе потенциала деформации, показывают, что при среднем смещении положений центров Δb длина свободного пробега будет порядка

$$\frac{b}{(\Delta j/j)^2}, \quad \Delta j = \frac{\partial j}{\partial b} \Delta b.$$

Средняя длина свободного пробега l будет приблизительно равна b , когда $\Delta j \sim j$. Тогда, если $b \gg a$, это будет иметь место при $\Delta b \sim a$, т. е. при $\Delta b/b \ll 1$. Возможно (экспериментальные данные, описанные в § 12, наводят на эту мысль), что l окажется меньше b прежде, чем состояния станут связанными; это происходит в трехмерном случае. Если это так, то желательно знать, какой вид приобретает тогда формула (22). Детальные расчеты для такой ситуации не проводились, однако следует ожидать, что амплитуда волновой функции на каждом центре будет хаотически флуктуировать как $\exp(-\Delta b/a)$. Поскольку основной вклад в нормировку волновой функции дают большие амплитуды, основные члены в интеграле для $D_{nn'}$ будут уменьшаться на указанный фактор. Поэтому следует ожидать, что длина свободного пробега по порядку величины будет равна $l \sim b \exp(-2\Delta b/a)$.

6.2. Связанные состояния в одномерной модели. В проведенном выше анализе предполагалось, что волновые функции являются нелокализованными (несвязанные состояния). В действительности, для одномерной задачи это может не иметь места. Соответствующий анализ представляет определенный интерес с точки зрения возможного обобщения на трехмерный случай.

Это может быть показано на простейшей модели, в которой V аппроксимируется потенциалом типа Кронига — Пени (рис. 15), т. е. рядом потенциальных ям, расположенных на среднем расстоянии b друг от друга с дисперсией Δb . Предположим теперь, что Δb больше (или сравнимо) в интервале AB с длиной волны состояния ψ . Далее предположим, что существует два решения, одно из которых в интервале BC экспоненциально возрастает, а другое спадает, соответственно в p или $1/p$ раз, причем p велико.

Рассмотрим осциллирующее решение для интервала AB вида $\psi = \cos(kx + \zeta)$. Тогда для всех фаз ζ (где $-\pi \leq \zeta \leq \pi$), исключая область $\zeta \sim 1/p$, функция ψ будет возрастать в интервале BC . Если ψ возрастает в интервале BC , то при любой фазе в AB она в общем вновь возрастет в p раз в области DE .

Таким образом, решение, имеющее произвольную фазу в области AB , экспоненциально возрастает при увеличении x и, по тем же соображениям, это решение будет экспоненциально возрастать при уменьшении x . Такое решение изображено на рис. 15 и, очевидно, не имеет физического смысла.

Мы видим, что для всех фаз ξ в интервале AB , исключая область $\Delta \xi \sim 1/p$, функция ψ возрастает в интервале BC . Для этих решений ξ изменяется в CD только в $1/p$ раз, в EF — в $1/p^2$ раз и т. д. Таким образом,

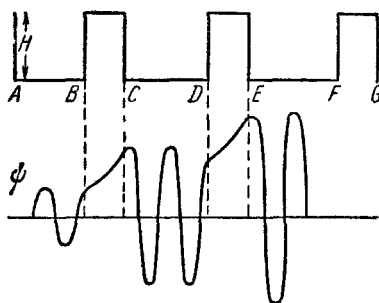


Рис. 15. Ход волновой функции в одномерной неупорядоченной решетке.

типичное решение, полученное при произвольно выбранных значениях энергии и фазы в интервале AB , будет экспоненциально возрастать в общих направлениях, причем по мере удаления от AB фазы будут становиться более близкими. Конечно, можно выбрать такие фазы в интервале AB , чтобы соответствующее решение было экспоненциально возрастающим либо убывающим в любом рассматриваемом интервале изменения x .

Решение для стационарного случая можно найти следующим образом. Рассмотрим интервал CD . Тогда для любой энергии W соответствующие волновые функции будут затухать в зонах «запрещенных» энергий (участки BC и DE рис. 16). Решения не будут совпадать в середине интервала CD , однако это препятствие можно устранить соответствующим подбором значений W , т. е. возникает проблема квантования энергии.

Наши соображения о возможности решения в стационарном случае для связанных состояний имеют силу, пока не наступает случайное вырождение. Хотя в случае одномерной решетки длиной L уровни энергии расположены очень близко, так что

$$\Delta W \sim \frac{Wb}{L};$$

для того чтобы был резонансный переход, два локализованных состояния, находящихся на расстоянии πa , должны иметь одинаковые энергии с точностью $W(1/p)^n$, что невероятно.

Мы предполагали, что $k\Delta b \sim 1$. Если $k\Delta b$ мало, а выбранная энергия находится в пределах разрешенной зоны, ясно, что изменение волновой функции электрона, проходящего сквозь барьер, определяется не выражением

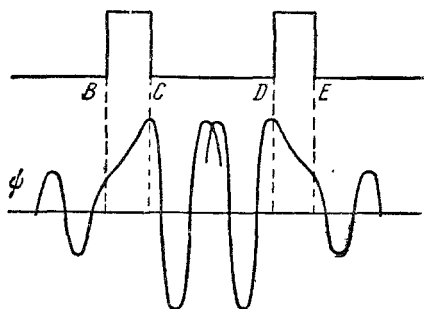


Рис. 16. Ход волновой функции в зоне «запрещенных» энергий.

$$p = \exp \left[b \left\{ \frac{2m(H-E)}{\hbar^2} \right\}^{1/2} \right],$$

где H — высота барьера, а

$$\exp \left[\Delta b \left\{ \frac{2m(H-E)}{\hbar^2} \right\} \right].$$

В периодическом поле ($\Delta b = 0$) состояния, конечно, не локализованы. Мы не можем обобщить это доказательство для более общего случая.

§ 7. Взаимодействие локализованных носителей с колебаниями решетки

В этом параграфе будет рассматриваться трехмерная решетка. Наша цель — рассмотреть переход электрона от центра к центру, когда все состояния локализованы, т. е. когда колебания решетки существенно влияют на вероятность таких переходов. Мы должны различать случай сильной связи, соответствующий ионной решетке, и случай слабой связи, характерный для Si и Ge. В первом случае будет показано, как возникает представление о «поляроне».

Рассмотрим соединение $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, для которого характерен случай сильной связи. Здесь небольшое число ионов Ni^{+2} замещено ионами Li^+ ; при этом образуются ионы Ni^{+3} , так что в целом кристалл остается электрически нейтральным. Каждый из ионов Ni^{+3} можно рассматривать как систему, состоящую из дырки, связанной с состоянием Ni^{+2} . Мы рассмотрим движение этой дырки в решетке из Ni^{+2} -ионов. Из-за хаотического расположения ионов Li^+ потенциал, действующий на такую дырку, не является идеально периодическим. Эта задача рассматривалась в работах 49, 41 и 50. Поскольку взаимодействие носителей с решеткой является сильным, его нельзя считать возмущением, как это обычно делается в теории проводимости блоховских электронов. При более строгом рассмотрении взаимодействия с решеткой оказывается, что на дырку, локализованную на данном ионе Ni^{+2} , действует не только поле иона, но и поле поляризации, вызванной смещением окружающих ионов из своих положений равновесия. Таким образом, ионы решетки колеблются относительно смещенных положений равновесия. Следовательно, локализованную дырку можно описать волновой функцией

$$\Phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \prod_{\sigma} X_{n_{\sigma}} \{Q_{\sigma}(\mathbf{R}_i)\}, \quad (23)$$

которая явно учитывает взаимодействие дырки с решеткой. Здесь $\mathbf{R}_i$ — координата i -го иона Ni^{+2} , $\mathbf{r}$ — координата дырки, Q_{σ} — фоновая координата, а n_{σ} — число фононов ветви σ . Полный гамильтониан может быть записан в виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_h + \mathcal{H}_{\text{int}} + \mathcal{H}_L;$$

здесь

$$\mathcal{H}_L = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} (P_{\sigma}^2 + \omega_{\sigma}^2 Q_{\sigma}^2)$$

описывает колебания решетки, а Q_{σ} — смещение при колебании типа σ . Член

$$\mathcal{H}_h = \frac{p^2}{2m} + \sum_j U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) + \Delta U(\mathbf{r})$$

описывает движение дырки с импульсом p и потенциальной энергией $U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ в поле иона Ni^{+2} , расположенного в точке $\mathbf{R}_j$. Суммирование ведется по всем узлам решетки j , ΔU — поправка к периодическому потенциалу, учитывающая влияние других положительных дырок и ионов Li^+ . Взаимодействие дырки с решеткой описывает

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = \sum_{\sigma} C_{\sigma} \exp(i\boldsymbol{\tau}_{\sigma}\mathbf{r}) Q_{\sigma}, \quad (24)$$

где $\boldsymbol{\tau}_{\sigma}$ — волновой вектор фонона ветви σ , а C_{σ} включает константу связи. Для нахождения собственных функций вида $\Phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) X_n(Q^{(i)})$

для гамильтониана

$$\mathcal{H}^{(i)} = \mathcal{H}_h^{(i)} + \mathcal{H}_{\text{int}} + \mathcal{H}_L,$$

где

$$\mathcal{H}_h^{(i)} = \frac{p^2}{2m} + U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + \Delta U(\mathbf{r}),$$

использовался вариационный метод (см., например, ⁵¹). Оказывается, что функция Φ_i должна удовлетворять уравнению

$$\left\{ \frac{p^2}{2m} + U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + \Delta U(\mathbf{r}) + \langle X^* | \mathcal{H}_{\text{int}} | X \rangle \right\} \Phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i). \quad (25)$$

Член $\langle X^* | \mathcal{H}_{\text{int}} | X \rangle$ описывает поляризационное поле окружающих ионов. Видно, что Φ_i фактически описывает поведение дырки, локализованной в поле $U(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$. Аналогичным образом функция $X_n(Q^{(i)})$ должна удовлетворять уравнению

$$\left\{ \frac{1}{2} \sum (P_\sigma^2 + \omega_\sigma^2 Q_\sigma^2) + \langle \Phi_i^*(\mathbf{r}) | \mathcal{H}_{\text{int}} | \Phi_i(\mathbf{r}) \rangle \right\} X_n = \varepsilon_n X_n. \quad (26)$$

Согласно (24)

$$\langle \Phi_i^* | \mathcal{H}_{\text{int}} | \Phi_i \rangle = \sum C_\sigma \langle \Phi_i^* | \exp(i\tau_\sigma \mathbf{r}) | \Phi_i \rangle Q_\sigma = \sum A_\sigma^{(i)} Q_\sigma. \quad (27)$$

Вводя новые переменные

$$Q_\sigma = Q_\sigma^{(i)} - C_\sigma^{(i)}, \quad C_\sigma^{(i)} = \frac{A_\sigma^{(i)}}{\omega_\sigma^2}, \quad (28)$$

преобразуем (26) к виду

$$\frac{1}{2} \sum (P_\sigma^2 + \omega_\sigma^2 Q_\sigma^{(i)2}) X_n^{(i)} = \varepsilon'_n X_n^{(i)}.$$

Таким образом, X_n есть произведение одночастичных осцилляторных волновых функций со смещенной координатой $Q_\sigma^{(i)}$:

$$X_n^{(i)} = \prod X_{n_\sigma} [Q_\sigma^{(i)}].$$

Тогда энергия ε_{in} , соответствующая состоянию $\Phi_i X_n$, равна

$$\varepsilon_{in} = \varepsilon_i + \varepsilon'_n = \varepsilon_i + \sum \left(n_\sigma + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_\sigma - \sum \frac{1}{2\omega_\sigma} |A_\sigma^{(i)}|^2. \quad (29)$$

Теперь мы можем рассматривать действие остальных узлов решетки ($\mathcal{H}_h - \mathcal{H}_h^{(i)}$) как возмущение, приводящее к перемещению дырки. Такой подход аналогичен обычному методу Блоха в приближении сильной связи. В методе Блоха, однако, исходят из произведения атомной орбитальной функции $\psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ и фононной функции $X_n(Q)$, причем X_n не зависит от координаты узла решетки $\mathbf{R}_i$. Дырка (или электрон) с волновым вектором $\mathbf{k}$ описывается волновой функцией

$$\psi_k = \left\{ \sum_i \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_i) \psi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \right\} X_n(q),$$

а ее энергия (например, для простой кубической решетки с постоянной a) равна

$$\varepsilon_k = \varepsilon_0 + 2M_B(\cos \mathbf{k}\mathbf{a}),$$

Здесь

$$M_B = \{ \Phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) [\mathcal{H} - \mathcal{H}_h^{(i)}] \Phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\tau \} \langle X_n | X_n \rangle, \quad (29a)$$

где узлы i и j суть ближайшие соседи. Заметим, что как ширина зоны $2M_B$, так и эффективная масса дырки

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\partial^2 \epsilon_k / \partial k^2}$$

не зависят от температуры, поскольку $\langle X_n | X_n \rangle$ берется в блоховской модели. Рассуждая аналогичным образом, можно использовать функции $\Phi_i X_n^{(i)}$ для описания поведения полярона с волновым вектором k ,

$$\psi_k = \sum \Phi_i (\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) X_n^{(i)} \exp(ik\mathbf{R}_i)$$

и энергией

$$\epsilon_k = \epsilon_0 + 2M \cos(\mathbf{k}\mathbf{a}),$$

где теперь

$$M = M_B \langle X_n^{(i)} | X_n^{(j)} \rangle.$$

Ширина поляронной зоны и эффективная масса полярона зависят от температуры, поскольку интеграл перекрытия фононных функций $\langle X_n^{(i)} | X_n^{(j)} \rangle$ не равен единице, а является функцией числа фононов n . Мы можем оценить величину этого интеграла для температуры T , используя средние значения *):

$$\begin{aligned} \langle X_n^{(i)} | X_n^{(j)} \rangle &= \{ \prod \langle X_{n_\sigma}(Q_\sigma^{(i)}) | X_{n_\sigma}(Q_\sigma^{(j)}) \rangle \}_{\text{cp}} = \\ &= \prod_{\sigma} \{ 2 \operatorname{sh}(\hbar \omega_{\sigma} / 2kT) \} \sum_{n_{\sigma}} \exp \left\{ - \left(n_{\sigma} + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{\sigma} / kT \right\} \times \\ &\quad \times \langle X_{n_{\sigma}}(Q^{(i)}) | X_{n_{\sigma}}(Q^{(j)}) \rangle = e^{-S}, \end{aligned} \quad (30)$$

где

$$S = \frac{1}{4\hbar} \sum (C_{\sigma}^{(i)} - C_{\sigma}^{(j)})^2 \omega_{\sigma} (2\bar{n}_{\sigma} + 1),$$

а $\bar{n}_{\sigma}$ — среднее число фононов ветви σ при температуре T . Таким образом, эффективная масса полярона m^* оказывается в e^S раз больше, чем значение, вычисленное по методу сильной связи Блоха, и возрастает с температурой. Это вызвано тем, что при движении дырки происходит поляризация окружающих узлов решетки. В работе⁴⁹ вычислены значения S при $T=0$ (для образцов типа $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ $S=15$ при малых x и уменьшается до 4–5 при увеличении x). Таким образом, квантово-механический расчет приводит к очень малым подвижностям дырок.

Величина S удобна в качестве надежного критерия для определения понятий «сильной» или «слабой» связи. Связь носителя с решеткой сильная, если $S \gg 1$, и, наоборот, слабая, если $S \ll 1$. Согласно (28) и (30) это разумное определение:

$$S \sim \frac{1}{2} \left\langle \left(\frac{\Delta l_{\sigma}}{l_{\sigma}} \right)^2 \right\rangle,$$

где $\Delta l_{\sigma} \sim C_{\sigma}^{(i)} / M^{1/2}$ — сдвиг центра осциллятора для ветви σ , $l_{\sigma} = (\hbar / M \omega_{\sigma})^{1/2}$ — средняя амплитуда колебаний в этой ветви при $T=0$, а усреднение ведется по всем ветвям σ . Так, например, при $S \rightarrow 0$, энергетический спектр полярона приближается к спектру блоховского электрона в приближении сильной связи, как это и следует ожидать для малых констант связи.

*) Такое усреднение может быть выполнено методом, развитым в работе⁵²

В следующих параграфах мы покажем, как вычисляется подвижность дырок, когда состояния локализованы и механизм проводимости состоит в перескоках дырки с одновременным поглощением или испусканием фононов. Вероятность перехода дырки в единицу времени с i -го узла на j -й при изменении числа фононов от n до n' есть

$$W_{in, jn'} = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) |M_{in, jn'}|^2 \delta(\varepsilon_{in} - \varepsilon_{jn'}), \quad (31)$$

где энергии ε_{in} определяются согласно (29), а

$$M_{in, jn'} = \langle \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) X_n^{(i)} | \mathcal{H}_h - \mathcal{H}_h^{(i)} | \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) X_{n'}^{(j)} \rangle.$$

Чтобы получить полную скорость перехода W_{ij} , следует просуммировать $W_{in, jn'}$ по всем конечным состояниям фононов n' и усреднить по n . Тогда

$$W_{ij} = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) |M_B|^2 \sum_{nn'} p_n |\langle X_n^{(i)} | X_{n'}^{(j)} \rangle|^2 \delta[\Delta\varepsilon + \sum (n_0 - n'_0) \hbar\omega_0]. \quad (32)$$

Здесь M_B имеет такой же смысл, как и в (29а), p_n — вероятность того, что при температуре T состояние n занято; для вычисления разности энергий $\varepsilon_{in} - \varepsilon_{jn'}$ надо использовать выражение (29), тогда

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_i - \varepsilon_j = \langle \Phi_i | \Delta U(\mathbf{r}) | \Phi_i \rangle - \langle \Phi_j | \Delta U(\mathbf{r}) | \Phi_j \rangle.$$

Суммирование W_{ij} было проведено в ряде работ (соответствующие ссылки даны в ^{49, 41}). Имеем

$$W_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} |M_B|^2 \exp[-S(T)] \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[i\Delta\varepsilon \frac{t}{\hbar} + G(T, t) \right] dt, \quad (33)$$

где

$$G(T, t) = \frac{1}{2\hbar} \sum \{ (2\bar{n}_\sigma + 1) \cos \omega_\sigma t + i \sin \omega_\sigma t \} \omega_\sigma (C_\sigma^{(i)} - C_\sigma^{(j)}) (C_\sigma^{(i)} C_\sigma^{(j)})^2, \quad (34)$$

а $S(T)$ описывается выражением (30). Заметим, что разложение

$$\exp[G(T, t)] = 1 + G + \frac{1}{2} G^2 + \dots \quad (35)$$

и почленное интегрирование по t дают вклады в W_{ij} , соответствующие бесфононному, одно-, двух- и т. д. фононным переходам (поскольку G пропорционально, так как в него входит $C_\sigma^{(i)}$, квадрату дырочно-фононной константы связи). Видно, что $G(T, t)$ для t , близких к нулю, сравнимо по величине с S . Для остальных t $G(T, t)$ быстро стремится к нулю. Как мы видели, для $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ значение S может достигать 15. Следовательно, если S достаточно велико, будут доминировать переходы с участием фононов и электрон (см. § 5) будет «самолокализоваться» на узле i . Соответственно в уравнении (35) члены с высокими степенями G (многофононные переходы) будут преобладать над линейным членом (однофононные переходы).

Расчет W_{ij} на основе выражения (33), проведенный в цитированных работах ⁴¹, сложен и здесь обсуждаться не будет, так как главным образом нас интересует примесная проводимость в валентных полупроводниках. Заметим только, что на основании соотношения Эйнштейна можно вычислить подвижность дырок:

$$\mu = \left(\frac{ea^2}{kT} \right) W_{ij},$$

где a — расстояние между ионами Ni^{+2} (среднее расстояние «перескока» для дырок).

Рассмотрим теперь случай слабой связи, соответствующий примесной проводимости в валентных полупроводниках.

Рассмотрим движение дырки, связанной с донорным атомом (например, в Ge n -типа при малой степени компенсации), который окружен хаотически расположенными донорными и акцепторными центрами. На основе методов, изложенных в предыдущих параграфах, находим, что интенсивность взаимодействия дырки с решеткой определяется величиной S , которую можно вычислить с помощью константы потенциала деформации E_1 ⁵³. В силу (25)–(28) смещение $C_\sigma^{(i)}$, фигурирующее в S , преобразуется к виду

$$\begin{aligned} C_\sigma^{(i)} &= \frac{M^{1/2}\omega_\sigma^2}{iE_1\tau_\sigma} \langle \Phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i) | \exp\{i\tau_\sigma(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)\} | \Phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i) \rangle = \\ &= i \left(\frac{E_1\tau_\sigma}{M^{1/2}\omega_\sigma^2} \right) \left\{ 1 + \left(\frac{1}{2} a_0 \tau_\sigma \right)^2 \right\}^{-2}. \end{aligned} \quad (36)$$

Здесь предполагается, что $\Phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)$ описывает электрон на донорном центре с эффективным боровским радиусом a_0 . Если фононные волны имеют одинаковые фазы в состоянии i , то их фазы в состоянии j будут распределены хаотически; следовательно, величиной $C_\sigma^{(i)}$ можно пренебречь. Суммирование по σ можно заменить интегрированием, используя дебаевский спектр (ср. ⁵⁴)

$$S = \frac{3}{\omega_m^3} \int_0^{\omega_m} \frac{\omega}{\hbar} |C_\sigma^{(i)}|^2 \omega^2 d\omega = \frac{E_1^2 \hbar^2}{M a_0^2 (k\theta_D)^3}, \quad (37)$$

где

$$\omega_m = \frac{k\theta_D}{\hbar},$$

θ_D — температура Дебая. Используя значения констант, соответствующие Ge n -типа: $E_1 = 15$ эв, $a_0 = 44$ Å, $\theta_D = 362^\circ$ К и $M = 2,46 \times 10^{-22}$ г (удвоенная масса атома решетки, так как на одну ячейку приходится два атома), находим $S = 0,10$. При конечной температуре

$$S(T) = \frac{3}{\omega_m^3} \int \frac{\omega}{\hbar} |C_\sigma^{(i)}|^2 \text{cth} \frac{\hbar\omega_0}{2kT} \omega^2 d\omega \simeq S(0) \left\{ 1 + 3 \left(\frac{T}{\Delta} \right)^2 \right\}, \quad (38)$$

где отношение T/Δ мало. Здесь $k\Delta = \hbar v/a_0$ (v — скорость звука в кристалле) — энергия фонона, когда его длина волны сравнима с a_0 ; эти фононы взаимодействуют с локализованными электронами наиболее эффективно. Для Ge, полагая $v = 5,3 \cdot 10^5$ см/сек, находим $\Delta \simeq 9^\circ$ К. Следовательно, $S(T)$ для Ge мало во всей области температур, где существенна примесная проводимость ($T \lesssim 5^\circ$ К).

Аналогичным образом можно вычислить вероятность перехода W_i , и в случае сильной связи. Рассмотрим движение одного электрона в неупорядоченной решетке из $N+1$ положительных и N отрицательных центров. Эта модель эквивалентна примесной проводимости n -типа с одним свободным электроном. Электронный гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H}_e = \frac{p^2}{2m^*} + \sum_v v(\mathbf{r}-\mathbf{R}_v) - \sum_i v(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i),$$

где

$$v(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = \frac{e^2}{\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{R}|}.$$

Здесь $\mathbf{R}_v$ и $\mathbf{R}_i$ — координаты отрицательно и положительно заряженных центров соответственно. Перекрывание волновых функций электронов, расположенных на соседних положительно заряженных центрах, следует рассматривать осторожно, так как проводимость исчезает в отсутствие перекрывания. Пусть

$$u_i = u(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$$

— волновая функция электрона изолированного донора и

$$\langle u_i | u_j \rangle = \Delta_{ij} (\neq 0)$$

— интеграл перекрывания. Тогда ⁵⁵ функции

$$\Phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \Delta_{ij}^{-1/2} u_j(\mathbf{r}) \quad (39)$$

образуют ортогональную систему. Суммирование производится по всем положительно заряженным центрам. Матричный элемент оператора $\mathcal{H}_e$ в представлении Φ_i равен

$$\langle \Phi_i | \mathcal{H}_e | \Phi_j \rangle = \varepsilon^0 \delta_{ij} V_{ij},$$

где ε^0 — энергия электрона изолированного донора и

$$V_{ij} = \sum_{k,l} \Delta_{ki}^{-1/2} V_{kl} \Delta_{lj}^{-1/2}, \quad (40)$$

V_{kl}^0 — матричный элемент электростатического потенциала, создаваемого всеми центрами, за исключением l -го. Следовательно,

$$V_{kl}^0 = \langle u_k(\mathbf{r}) | \sum_v v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_v) - \sum_{i \neq l} v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | u_l(\mathbf{r}) \rangle. \quad (41)$$

Таким образом, Φ_i описывают поведение электронов с энергией ε_i ,

$$\varepsilon_i = \varepsilon^0 + V_{ii}.$$

Энергия V_{ii} обусловлена потенциалом окружающих хаотически расположенных заряженных центров. Поскольку перекрывание Δ_{ij} мало,

$$\Phi_i(\mathbf{r}) \simeq u_i(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \Delta_{ij} u_j(\mathbf{r}).$$

Таким образом, волновые функции Φ_i локализованы в основном вблизи i -го положительного центра, а переход электрона с i -го на j -й центр обусловлен недиагональными элементами V_{ij} .

Взаимодействие электрона с решеткой можно теперь учесть точно так же, как и в случае сильной связи. Находим, что состоянию $\Phi_i(\mathbf{r})$ отвечает система колебаний решетки, описываемая осцилляторными функциями $X_{n_\sigma}(Q_\sigma^{(i)})$, n_σ — число фононов ветви σ . Согласно (28)

$$Q_\sigma^{(i)} = Q_\sigma + C_\sigma^{(i)},$$

где $C_\sigma^{(i)}$ в первом исчезающем приближении по степеням перекрывания дается выражением (36); поэтому выражение для вероятности перехода W_{ij} имеет такой же вид, как и равенство (33), с заменой M на V_{ij} :

$$W_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} |V_{ij}|^2 \exp\{-S(T)\} \int \exp\left\{G(T, t) + \frac{i}{\hbar} (\varepsilon_i - \varepsilon_j) t\right\} dt, \quad (42)$$

$G(T, t)$ дается выражением (34), а

$$\varepsilon_i - \varepsilon_j = V_{ii} - V_{jj} \simeq \langle u_i | v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) | u_i \rangle - \Delta_{ij} \langle u_j | v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) | u_j \rangle$$

в первом исчезающем приближении по степеням перекрытия с одним ближайшим центром j . Поскольку $S(T)$ и, следовательно, $G(T, t)$ малы, величина W_{ij} определяется в основном однофононными переходами, и поэтому в (42) член $\exp G$ можно заменить на $(1+G)$.

Полагая, колебательный спектр дебаевским и выполняя суммирование по σ так же, как при вычислении $S(T)$, находим

$$\begin{aligned} W_{ij} &\simeq \frac{1}{\hbar^2} |V_{ij}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left\{ \frac{i(\varepsilon_i - \varepsilon_j)t}{\hbar} \right\} \frac{3}{2\omega_m^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \exp(i\omega t) \times \\ &\quad \times \frac{\omega^3}{2\hbar} |C_{\sigma}^{(i)} - C_{\sigma}^{(j)}|^2 \left(1 + \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega_{\sigma}}{2kT} \right) = \\ &= 3\pi |V_{ij}|^2 \frac{E_1^2}{M\hbar v^2 (k\theta_D)^3} \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_j}{[1 + \{(\varepsilon_i - \varepsilon_j)/a_0/2v\hbar\}]^4} \left\{ 1 + \operatorname{cth} \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_j}{2kT} \right\}. \end{aligned} \quad (43)$$

Здесь для величины $C_{\sigma}^{(i)}$ использовано выражение (36).

Вклад от двухфононных процессов, которые фигурируют в $\{G(T, t)\}^2$, в 100 раз меньше, чем от однофононных процессов (см. равенство (35)).

§ 8. Вычисление примесной проводимости

Теория примесной проводимости развивалась рядом авторов^{56-61, 5}. В настоящем параграфе мы кратко изложим последние работы Миллера и Абрагамса¹⁰ и Туза³⁸ по теории проводимости Ge и Si в области низких концентраций. В первой из этих работ использовался следующий метод:

а) Вычисляется вероятность перескока электрона в единицу времени W_j на соседний вакантный центр в зависимости от расстояния между центрами. В процессе перехода участвуют фононы, как это было описано в предыдущем параграфе.

б) Составляются уравнения для изменения во времени вероятности нахождения электрона на данном центре и для тока при наличии поля. Оказывается, что эти уравнения эквивалентны системе уравнений Кирхгофа для тока в трехмерном контуре со «случайными» соединениями. Каждое звено такой цепи соответствует двум примесным центрам; импеданс звена обратно пропорционален W_{ij} — скорости перехода между центрами.

в) Вычисляется сопротивление контура в предположении, что он состоит из пересекающихся параллельно соединенных звеньев, причем каждое звено в цепи выбирается соответствующим образом.

В предыдущем параграфе при оценке W_{ij} мы предполагали, что волновая функция электрона, находящегося на донорном центре, имеет водородоподобный вид:

$$u_i(r) = (\pi a_0^3)^{-1/2} \exp \left(-\frac{r}{a_0} \right).$$

Более строгие волновые функции в приближении эффективной массы были приведены в § 3. Используя эти волновые функции и усреднения по всем возможным направлениям в кристалле, отвечающим ближайшим вакантным центрам, цитируемые авторы нашли, что

$$\langle W_{ij} \rangle_{\text{cp}} = \frac{E_1^2}{2\pi Q_0 v^5 \hbar^4} U^2 \Delta \left\{ \operatorname{cth} \left(\frac{\Delta}{2kT} \right) + 1 \right\},$$

где

$$U^2 = \frac{(2e^2/3\kappa a^2)^2 (\pi a/4\alpha R)^{1/2} R^2}{n \exp(-2R/a)}.$$

Здесь ρ_0 — плотность вещества, v — скорость звука в кристалле, а E_1 — константа потенциала деформации. Выражение $\text{cth} \left(\frac{\Delta}{2kT} \right)$ описывает количество фононов с энергией $|\Delta|$, где Δ — разность энергий, соответствующих двум соседним центрам. R — расстояние между этими центрами, $\alpha = a^2/b^2 - 1$, где a и b — боровские радиусы, а n — число минимумов в зоне проводимости (§ 3).

Если f_i есть вероятность того, что i -й центр занят электроном, то

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} = \sum_j \{W_{ij}f_i(1-f_j) - W_{ji}f_j(1-f_i)\}. \quad (44)$$

Отсюда определяется равновесное распределение. Как и в § 2,

$$f_i = \frac{1}{1 + \exp \{(\epsilon_i - \zeta)/kT\}},$$

где ζ — энергия Ферми. На основании принципа детального равновесия имеем

$$W_{ij} \exp \left(\frac{\epsilon_j}{kT} \right) = W_{ji} \exp \left(\frac{\epsilon_i}{kT} \right).$$

При наложении в направлении x слабого электрического поля F_N возникают новые равновесные распределения электронов f'_i , которые определяются из условия стационарности выражения (44), в котором f_i заменено на f'_i и изменяются вероятности перехода из-за наличия поля,

$$W_{ij} \exp \left\{ \frac{\epsilon_j - ex_j F}{kT} \right\} = W_{ji} \exp \left\{ \frac{\epsilon_i - ex_i F}{kT} \right\}. \quad (45)$$

Здесь x_i — x -координата i -го центра. Формально (предполагая локальное термодинамическое равновесие) можно выразить f'_i через параметр E_i :

$$f'_i = \frac{1}{1 + \exp \{(E_i - \zeta)/kT\}}.$$

Подставляя это выражение для f'_i в условие стационарности, используя соотношение взаимности (45) и ограничиваясь членами, линейными по F , находим

$$\left(\frac{1}{kT} \right) \sum_j \{(\epsilon_i - ex_i F) - (\epsilon_j - ex_j F)\} W_{ij} f_i (1 - f_j) = 0.$$

Это уравнение имеет форму первого закона Кирхгофа для электрической цепи, где член в фигурных скобках соответствует падению потенциала на $i - j$ -м «участке», импеданс которого есть

$$Z_{ij} \propto \{W_{ij} f_i (1 - f_j)\}^{-1}.$$

Таким образом, задача сводится к определению импеданса эквивалентной электрической цепи.

Решение этой задачи для контура из параллельно соединенных цепочек проводящих элементов было детально рассмотрено в работе¹⁰. Окончательное выражение для удельного сопротивления можно записать в виде

$$\varrho(T) = C(T) \left(\frac{r_D}{a} \right) \left\{ 1 + 18,2 \left(\frac{a}{r_D} \right)^{3/2} \right\} \exp \left\{ 1,09 \left(\frac{r_D}{a} \right)^{3/2} + \frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{kT} \right\}, \quad (46)$$

$$\begin{aligned} C(T) &= 4,55 \cdot 10^2 l_e(T) \left(\frac{\alpha}{8} \right)^{1/2} \kappa^2 n Q_0 v^5 h^4 \frac{a^3}{e^6} E_1^2, \quad r_D = \left(\frac{3}{4\pi N_D} \right)^{1/3}, \quad \alpha = \\ &= -1 + \frac{a^2}{b^2}. \end{aligned}$$

Здесь a и b — «радиусы» волновых функций в приближении эффективной массы, n — число минимумов в зоне проводимости, ϱ_0 — плотность вещества и v — скорость звука в кристалле. В проведенном рассуждении предполагалось, что донорный электрон находится в основном состоянии. Параметры l_e и ϵ_e учитывают влияние возбужденных состояний, которые оказываются несущественными ($l_e = 1$, $\epsilon_e = 1$), за исключением случая Ge, легированного Sb (см. § 3). Таким образом, выражение для ϱ можно записать в виде

$$\varrho(T) = \varrho_0 (N_{\text{осн}}) \exp\left(\frac{\epsilon_3}{kT}\right).$$

В приведенном расчете зависимость от степени компенсации учитывается энергией активации ϵ_3 , которая дается выражением

$$\epsilon_3 = \zeta - 1,35\epsilon_A, \text{ где } \epsilon_A = \frac{e^2}{\kappa} \left(\frac{4\pi N_A}{3}\right)^{1/3}.$$

Определение энергии Ферми ζ (в предположении, что разность энергий $\epsilon_i - \epsilon_j$ для двух центров связана только с ближайшими заряженными неосновными примесями) было описано в § 2. Если степень компенсации мала ($K \lesssim 0,2$), то

$$\epsilon_3 = \epsilon_D - 1,35\epsilon_A = \frac{e^2}{\kappa} \left(\frac{4\pi N_D}{3}\right)^{1/3} (1 - 1,35K^{1/3}).$$

Для больших значений K зависимость $\epsilon_3 = f(K)$ приведена на рис. 8. В § 4 было показано, что вычисленные значения ϵ_3 , хорошо согласуются с опытом, тем не менее полученные температурные зависимости $\varrho(T)$ некорректны, поскольку получается, что при одинаковой концентрации основной примеси все кривые $\varrho - 1/T$ экстраполируются в одну точку при $T \rightarrow \infty$.

В табл. III приведены для сравнения значения ϱ , вычисленные по формуле (46) и измеренные на образцах Ge, легированного Sb. Согласие следует считать удовлетворительным, если учитывать, что неопределенность в значениях эффективного боровского радиуса и константы потенциала деформации E_1 дают ошибку по крайней мере 30%.

Таблица III
Сопротивление ϱ Ge, легированного
Sb (ом·см·10⁶)

$N_D \cdot 10^{-15}, \text{ см}^{-3}$	1,6	2,3	3,0	5,2
$\varrho (2,5^\circ \text{ K})$	$5,8 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^2$	50	5,6
ϱ (вычисленное)	$1,1 \cdot 10^4$	$5,2 \cdot 10^2$	89	7,8

Удельное сопротивление для примесной проводимости в области малых концентраций было также вычислено несколько иным методом Тузом³⁸. Был использован метод матрицы плотности, аналогичный примененному Латтинджером и Коном⁶². В качестве базисных функций выбирались произведения электронных и осцилляторных функций $\Phi_i(r)X_n(Q^{(i)})$ (см. § 7). В результате расчета получается средняя дрейфовая скорость $\langle v \rangle$, равная сумме вкладов от переходов между двумя центрами v_{ij} . Каждая из величин v_{ij} зависит от вероятности присутствия

электрона на i -м и j -м центрах; таким образом, $\langle v \rangle$ следует искать из решения самосогласованной задачи о диффузии плотности вероятности нахождения электрона на данном центре. Вместо решения указанной задачи предполагалось, что электрон занимает центры с вероятностью, соответствующей распределению Больцмана. Отсюда получается выражение для «двухцентральной» проводимости в системе N_e электронов

$$\sigma_{ij} = N_e F(R_{ij}) f(T, \varepsilon_{ij}).$$

Это выражение должно быть усреднено соответствующим образом по всем хаотически распределенным расстояниям между примесными центрами R_{ij} . Здесь

$$F(R_{ij}) = \frac{3\pi e^2 E_1^2 \hbar^2}{M a_0^2 (k\theta_D)^3} |\langle \Phi_i | v | \Phi_j \rangle|^2,$$

где M — масса атома, θ_D — дебаевская температура, $\langle \dots \rangle$ — означает матричный элемент оператора скорости. Φ_i и Φ_j — локализованные волновые функции i -го и j -го центров. Зависимость σ от температуры и энергетического спектра учитывается членом

$$N_e f(T, \varepsilon_{ij}) = \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_j)/2k\Delta}{\{1 + [(\varepsilon_i - \varepsilon_j)/2k\Delta]^2\}^4} \frac{1}{kT} \left\{ 1 + \operatorname{cth} \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_j}{2kT} \right\} N_e \times \\ \times \exp(-\varepsilon_i/kT) / \sum \exp(-\varepsilon_j/kT); \quad (47)$$

здесь ε_i — энергия электрона, находящегося на i -м центре, $k\Delta = \hbar v/a_0$ — энергия фонона с длиной волны, сравнимой с боровским радиусом a_0 локализованного электрона, v — скорость звука. Поскольку $\varepsilon_i - \varepsilon_j$ не зависит от R_{ij} (за исключением очень малых R_{ij}), зависимость σ_{ij} от расстояния между примесными центрами почти полностью определяется выражением $|\langle \Phi_i | v | \Phi_j \rangle|^2$.

В случае малой степени компенсации для вычисления $f(T, E)$ можно использовать модель центров захвата (см. § 2).

Электрон будет переходить между «свободными» местами, для которых $\varepsilon_i \simeq \varepsilon_j$, и больцмановский член в выражении (47)

$$N_e \exp \frac{(-\varepsilon_i/kT)}{\sum \exp(-\varepsilon_j/kT)}$$

дает число свободных носителей

$$n_f = (N_{\text{неосн}} N_{\text{осн}})^{1/2} \exp(-\varepsilon_i/2kT),$$

где ε_i — разность энергий для свободного центра и ловушки. Тогда

$$f(T, \varepsilon) = \frac{n_f}{k\Delta}.$$

Выражение для проводимости принимает вид

$$\sigma = n_f e \mu_f,$$

где

$$\mu_f = \frac{3\pi e E_1^2 \hbar}{M a_0 v (k\theta_D)^3} |\langle \Phi_i | v | \Phi_j \rangle|^2.$$

Таким образом, подвижность не зависит от температуры.

Предполагая при оценке матричных элементов оператора скорости, что локализованные электроны описываются водородоподобными волновыми функциями, было получено, что

$$\sigma_f = \frac{\pi e^6 E_1^2}{3 \hbar \kappa^2 M v^2 (k\theta_D)^2} v^2 (vM)^2 \exp(-2v) (N_{\text{осн}} N_{\text{неосн}})^{1/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{2kT}\right), \quad (48)$$

где $v = R/a_0$. При усреднении σ_i по хаотически распределенным центрам не следует учитывать вклады от пар очень близко расположенных центров, так как электрон скорее будет стремиться быть захваченным такой парой, нежели свободно двигаться по решетке. Грубая оценка средней величины проводимости $\bar{\sigma}$ получается, если предположить, что $R_{ij} = \text{const.}$

Из рис. 17 видно, что экспериментально наблюдаемые кривые $\rho = j(1/N^{1/3}a_0)$ лучше всего описываются теоретической зависимостью $1/\bar{\sigma}$, если положить $v \sim 0,7/N^{1/3}a_0$; это означает, что примесная проводимость определяется в основном движением носителей вдоль цепочки примесей, расстояние между которыми меньше среднего расстояния между примесями. При построении теоретической кривой было принято, что $\frac{1}{2}\varepsilon_i = \varepsilon_3$, где ε_3 — экспериментальное значение энергии активации.

Пишард предложил несколько иную процедуру усреднения, которая заключается в следующем. Предположим, что пару центров, разделенных расстоянием R и которым отвечает «двухцентровая» проводимость $\sigma(R)$, можно заменить сферой радиуса R с однородной проводимостью $\sigma(R)$. Пусть эта сфера погружена в среду с проводимостью, равной средней проводимости неупорядоченной решетки $\bar{\sigma}$. При наложении электрического поля результирующее поле внутри сферы будет равно выражению

$$F(R) = \frac{3\bar{\sigma}F}{2\bar{\sigma} + \sigma(R)}.$$

Плотность тока внутри сферы равна $F(R)\tau(R)$. Если вероятность того, что радиус сферы лежит в пределах от R до $R + dR$, есть $P(R)dR$, то средняя плотность тока $\bar{j}$ определяется интегральным уравнением

$$\bar{j} = \bar{\sigma}F = \int_0^\infty P(R) \frac{3\bar{\sigma}\sigma(R)}{2\bar{\sigma} + \sigma(R)} F dR.$$

Для хаотического распределения примесей функция $P(R)$ имеет вид

$$P(R) = 4\pi N_{\text{осн}} R^2 \exp\left(-\frac{4\pi}{3} N_{\text{осн}} R^3\right).$$

Это уравнение было решено численно.

В табл. IV приведены для сравнения рассчитанные и измеренные значения удельного сопротивления ρ и $\rho_{\text{эксп}}$ соответственно для Ge, легированного Sb при $T = 2,5^\circ \text{K}$ ²⁷. Для оценки ε_i использовалось измеренное значение энергии активации ε_3 и соотношение $\varepsilon_3 = \frac{1}{2}\varepsilon_i$, полученное на основе модели центров захвата (§ 2).

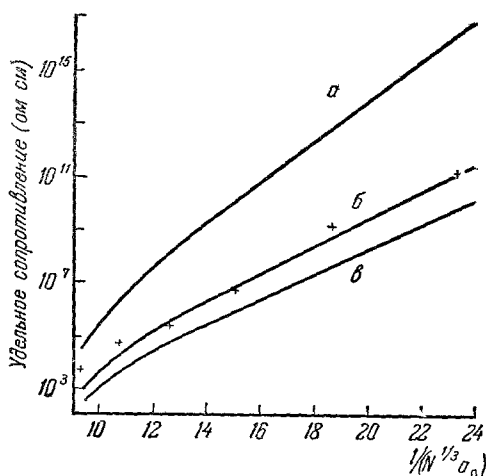


Рис. 17. Удельное сопротивление Ge n -типа, рассчитанное по формуле (48) в предположении постоянной величины среднего расстояния между примесями.

$a - N^{1/3}$; $b - 0,7 N^{-1/3}$; $c - 0,62 N^{-1/3}$. Крестики — экспериментальные точки ²⁷.

Оба приведенных расчета базируются по существу на выборе средней вероятности перехода электрона между двумя центрами W_{ij} . Процедура усреднения является весьма важной, поскольку W_{ij} экспоненциально-возрастает при уменьшении расстояния между центрами. Как уже отмечалось выше, большая вероятность перехода между центрами, расположенными на расстоянии меньше среднего, еще не означает соответственно

Таблица IV

$N_D, \text{ см}^{-3}$	K	$Q, \text{ ом} \cdot \text{см}$	$Q_{\text{эксп}}, \text{ ом} \cdot \text{см}$
$9,3 \cdot 10^{14}$	0,012	$6,5 \cdot 10^{11}$	$7,1 \cdot 10^{11}$
$1,6 \cdot 10^{15}$	0,014	$5,2 \cdot 10^9$	$6,3 \cdot 10^9$
$2,3 \cdot 10^{15}$	0,010	$7,4 \cdot 10^8$	$3,2 \cdot 10^8$
$3,0 \cdot 10^{15}$	0,010	$1,8 \cdot 10^8$	$7,1 \cdot 10^7$
$5,2 \cdot 10^{15}$	0,010	$2,3 \cdot 10^7$	$5,6 \cdot 10^6$
$8,5 \cdot 10^{15}$	0,014	$1,4 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^6$
$1,3 \cdot 10^{16}$	0,08	$6,6 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^5$

большого вклада в среднюю проводимость, так как переход электрона с j -го центра на более дальние может быть затруднен. Центр j будет заряжаться до величины, которая определяется распределением зарядов на окружающих центрах и величиной приложенного электрического поля. Этот процесс будет происходить до тех пор, пока скорости прямого ($i \rightarrow j$) и обратного ($j \rightarrow i$) переходов не станут равными.

Далее, если вероятность нахождения электрона на центре есть f_i , вероятность того, что ближайший центр свободен, будет больше, чем $(1 - f_i)$, вследствие кулоновского отталкивания электронов. Миллер (частное сообщение) указал, что возможная причина некорректности полученной им теоретической зависимости проводимости от степени компенсации состоит в неучете этой корреляции. Следовательно, для строгого расчета электропроводности надо использовать уравнение переноса с самосогласованным распределением заряда при наличии электрического поля и учесть корреляцию положений носителей тока. Часть этой программы была выполнена Тузом: выведено корректное уравнение переноса в пренебрежении эффектами корреляции. Как и следовало ожидать, уравнение имеет вид обобщенного соотношения Эйнштейна. В настоящее время проводится рассмотрение эффектов самосогласованного распределения заряда и корреляции.

II. ПЕРЕХОД К МЕТАЛЛИЧЕСКОМУ ТИПУ ПРОВОДИМОСТИ

§ 9. В в е д е н и е

В Ge, Si и многих других примесных полупроводниках при увеличении концентрации примесей N энергия активации примесной проводимости ε_3 в соответствующем интервале температур уменьшается и, когда N становится близким к критическому значению N_c , исчезает. При $N > N_c$ удельное сопротивление и постоянная Холла почти не зависят от температуры вплоть до самых низких температур, достижимых экспериментально.

В ряде статей одного из авторов (Мотт³⁻⁷) было обосновано предположение о том, что при увеличении расстояния между атомами в кристаллической решетке должен наблюдаться резкий переход от металлического состояния к неметаллическому. В работе⁵ было предположено, что описанный в ней переход для хаотически расположенных центров

принадлежит именно к указанному типу, причем менее резкий характер перехода связан с неупорядоченностью. Мы считаем такое объяснение корректным. Возможно, однако, и другое объяснение, именно что этот переход существенно связан с неупорядоченностью решетки и происходит при таких концентрациях, когда состояния носителей становятся локализованными. Покажем, что такое объяснение явно некорректно при малых K для любого характера перехода (плавного или резкого).

Мы не будем повторять всей аргументации, приведенной в ⁷, относительно такого перехода для упорядоченной решетки, а только заметим (поскольку точное вычисление критической концентрации пока невозможно), что переход должен происходить при концентрациях, соответствующих значению постоянной λ около трех:

$$\lambda = \frac{(3/4\pi N_{\text{осн}})^{1/3}}{a_0} = \frac{r_s}{a_0},$$

где a_0 — боровский радиус центра.

Посмотрим теперь, что, с нашей точки зрения, должно происходить в неупорядоченной решетке в двух предельных случаях: $K \ll 1$ и $(1-K) \ll 1$ (K — степень компенсации):

а) Слабая компенсация, $K \ll 1$. В области низкой концентрации ($N/N_c \ll 1$) носителями тока являются вакансии, которые могут захватываться кулоновским полем $e^2/\kappa r^2$ неосновных примесных центров. Следовательно, при увеличении N дырки не могут стать свободными, поскольку кулоновское поле всегда приводит к связанным состояниям. Критическая концентрация должна слабо возрастать при увеличении степени компенсации K , так как некоторая часть основных примесных центров не заполнена и так как степень перекрытия волновых функций локальных центров уменьшается (см. ниже).

б) Сильная компенсация, $(1-K) \ll 1$. В настоящее время об этой области значений K экспериментальных сведений мало. Теория же приводит к следующим выводам. При увеличении концентрации N основных носителей тока может быть достигнуто такое ее значение, при котором электроны не будут больше оставаться в связанных состояниях (§ 2). Следовательно, n электронов в единице объема ($n = (1-K)N$) будут двигаться в хаотическом поле фиксированных положительно и отрицательно заряженных центров. Тогда интенсивность хаотического поля оказывается недостаточной для образования связанных состояний. Существует, таким образом, возможность «кристаллизации» электронов, предсказанная Вигнером ⁸. Этот вопрос рассматривался Моттом ⁷. Отсюда можно сделать вывод, что независимо от того, ведут ли себя электроны как классическая жидкость или сконденсированный электронный газ, обусловленная ими электропроводность будет велика. В этом случае любое наблюдаемое изменение типа проводимости будет связано с переходом из связанного состояния в свободное для отдельного электрона.

В оставшейся части настоящей статьи будем рассматривать случай малых или средних значений K , к которым относится большинство экспериментальных работ. ■

§ 10. З а в и с и м о с т ь к р и т и ч е с к о й к о н ц е н т р а ц и и о т [с т е п е н и к о м п е н с а ц и и]

■ Если бы переход определялся свойствами неупорядоченностей решетки, следовало бы ожидать очень сильной зависимости от K , так как K определяет хаотическое поле. С другой стороны, если переход связан просто с перекрытием волновых функций заполненных центров, то

следует ожидать изменения λ по закону

$$\lambda = \text{const} \cdot (1 - K)^{1/3}.$$

Некоторое экспериментальное подтверждение такой зависимости λ от степени компенсации дают измерения критического расстояния r_s между

акцепторами в Ge *n*-типа, легированном Ga, при котором энергия активации ϵ_3 исчезает²⁹. Результаты этих измерений приведены в табл. V и на рис. 18.

Таблица V

$r_s, \text{\AA}$	127	110	98
K	0,04	0,4	$0,4 < K < 0,7$

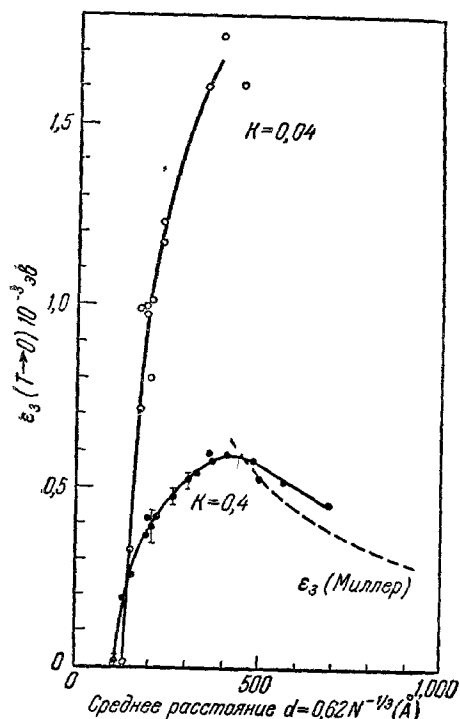


Рис. 18. Энергия активации примесной проводимости ϵ_3 облученного Ge *n*-типа в зависимости от среднего расстояния между примесями для $K=0,4$ и $K=0,04$ ²⁹.

$= 89 \pm 2 \text{\AA}$ ¹⁰. Тогда для $K=0,04$ получаем

$$\lambda_1 = \frac{r_s}{a_1} = 3,6, \quad \lambda_2 = \frac{r_s}{a_2} = 1,4.$$

Поскольку отношение амплитуд двух этих экспонент неизвестно, можно лишь заключить, что $1,4 < \lambda < 3,6$. Однако вероятней всего, что значение λ ближе к 3,6, чем к 1,4. Один из аргументов в пользу такого вывода состоит в том, что в щелочных металлах (электропроводность которых имеет, конечно, металлический характер) расстояния между электронами (в единицах боровского радиуса) заключены в интервале от 3,22 (Li) до 5,57 (Cs).

§ 11. К р и т и ч е с к а я к о н ц е н т р а ц и я

На рис. 19 для температуры 2,5° K приведены зависимости удельного сопротивления от λ в слабо компенсированных образцах Ge и Si *n*- и *p*-типов. Иными словами, здесь изображена зависимость удельного сопротивления от величины $(3/4\pi N)^{1/3}/a_0$ или r_s/a_0 , где r_s — среднее расстояние между примесями. Использование здесь значения боровских

радиусов a_0 получены в предположении справедливости водородоподобной модели примесного атома и затем подогнаны так, чтобы получалось экспериментально наблюдаемое значение энергии ионизации примесного центра. Энергия активации ϵ в области перехода быстро уменьшается (область перехода на рис. 19 отмечена двумя вертикальными пунктирными линиями) и переход происходит для всех веществ приблизительно при $\lambda \simeq 3$ или $N^{1/3}a_0 \simeq 0,2$.

Приблизительно такое же значение получил Девад ⁶³ из измерений Томаса ⁶⁴ для окиси цинка.

Мак-Ирвин ⁶⁵, исследуя ряд полупроводников, пришел к эмпирическому соотношению, связывающему N_c с величиной статической диэлектрической проницаемости. Однако в случае неэлементарных полупроводников остается неясным, какую диэлектрическую проницаемость следует использовать: высокочастотную, статическую или некоторое среднее обеих величин. Поэтому для правильного понимания формулы Мак-Ирвина необходимо дальнейшее исследование.

Вопрос о том, что же происходит в области перехода, остается пока неясным. Мы видели (рис. 2), что при понижении температуры отношение постоянной Холла к величине $1/N_{\text{осн}}$ в этой области уменьшается. Отсюда можно предположить, что образец неоднороден относительно концентрации примесных центров и что в нем существуют небольшие локальные области с металлическим типом проводимости наряду с областями с неметаллической проводимостью, относительные объемы которых зависят от температуры. Тогда, если эффект Холла в области с неметаллической проводимостью мал или несуществен, можно ожидать, что при понижении температуры и увеличении размеров области с неметаллическим характером проводимости постоянная Холла будет уменьшаться. В этом состоит возможное объяснение указанного эффекта.

Следует отметить, что Рид и Кац ⁶⁶ наблюдали эффект Холла для ионной проводимости в KCl. Однако процесс скачкообразного перехода точечного дефекта из одного положения в другое не имеет ничего общего с процессами, рассматриваемыми в настоящей работе.

§ 12. Электропроводность в области металлической проводимости

Проводимость металла дается выражением

$$\sigma = \frac{Ne^2 l}{m^* v}, \quad (49)$$

где l и v — длина свободного пробега и скорость на поверхности Ферми.

^{1/4} 10 УФН, т. LXXIX, вып. 4

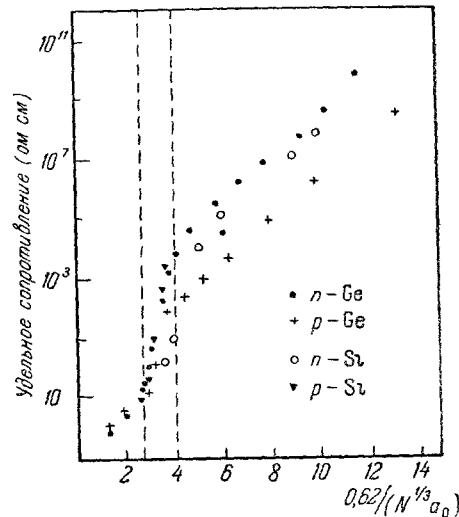


Рис. 19. Зависимость удельного сопротивления для слабо компенсированных образцов Ge и Si от среднего расстояния между примесями.

Переходная область заключена между пунктирными линиями. Энергия активации примесной проводимости ϵ_a исчезает в переходной области со стороны малых расстояний между примесями.

Для вырожденного электронного газа, кроме того, имеем

$$\frac{m^*v}{\hbar} = 2\pi \left(\frac{3N}{8\pi} \right)^{1/3}. \quad (50)$$

Используем соотношение

$$l = \frac{p}{N^{1/3}},$$

где p — число постоянных решетки, приходящихся на длину свободного пробега. Тогда (49) принимает вид

$$\sigma = \frac{N^{1/3} e^2 p}{\hbar (3f\pi)^{1/3}},$$

или, если N есть число частиц в одном кубическом ангстреме,

$$\sigma = 7 \cdot 10^3 p N^{1/3} [\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}].$$

Для образцов с максимальной проводимостью, характеристики которых приведены на рис. 4, $N = 10^{-6}$, а измеренные значения $\sigma = 1,5 \cdot 10^2$, так что $p \simeq 2$. В табл. VI приводятся параметры для Ge n -типа (Фрише,

Таблица VI

$\rho_{\text{эксп}}, \text{ом} \cdot \text{см}$	$N_D, \text{см}^{-3}$	$v, \text{см/сек} \cdot 10^{-6}$	$l, \text{см} \cdot 10^8$	$0,62 N^{-1/3}, \text{см} \cdot 10^8$
0,02	$2 \cdot 10^{17}$	6	62	106
0,0095	$6 \cdot 10^{17}$	8,6	63	73
0,0067	10^{18}	10	64	62
0,0033	$3 \cdot 10^{18}$	15	63	43
0,00157	10^{19}	22	59	29
0,001	$2 \cdot 10^{19}$	28	58	23
0,00066	$4 \cdot 10^{19}$	35	55	18

1960, частное сообщение), причем значения v вычислены по (50), а l — по измеренным значениям удельного сопротивления ρ . При этом предполагается, что каждый центр дает один свободный электрон, так что $N = N_D$. В последней колонке табл. VI приведены значения среднего расстояния между центрами. Из таблицы следует, что l остается примерно постоянной при уменьшении N , а величина p становится меньше единицы.

Следует ожидать, что l дается выражением типа

$$\frac{1}{l} = N \int I(\theta) (1 - \cos \theta) 2\pi \sin \theta d\theta, \quad (51)$$

где $I(\theta)$ — дифференциальное сечение рассеяния носителя на одном центре. Возможно, что в полностью неупорядоченной решетке в области металлической проводимости фигурирующий здесь интеграл порядка $N^{-2/3}$. Однако постоянство l означает, что интеграл пропорционален N , и это является неожиданным. Если для грубой оценки воспользоваться борновским приближением, полагая, что рассеивающий потенциал каждого центра равен $e^2/\kappa R$ ($4\pi R^3/3 = N$) и действует в объеме $\sim R^3$, то

$$I(\theta) = \left| \frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \int \exp\{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}\} \frac{e^2 d\tau}{\kappa R} \right|^2,$$

где интегрирование ведется в пределах сферы радиуса R , а $|\mathbf{k} - \mathbf{k}'| = 2k \sin \frac{1}{2} \theta$. Поскольку κ не зависит от N , то $I(\theta)$ будет равно R^4/a_0^3 , умноженному на некоторый численный множитель; радиус водородной орбиты $a_0 = \hbar^2 \kappa / m^* e^2$. Таким образом, l должно быть пропорционально R^{-1} , т. е. пропорционально $N^{1/3}$.

По-видимому, наблюдаемая независимость l от N обусловлена некулоновским характером поля в непосредственной окрестности атома примеси, причем относительная важность этой области возрастает с увеличением N .

Можно получить представление о природе проводимости вблизи точки перехода. На рис. 20 (см. также рис. 4) изображена схематически зависимость постоянной Холла от $1/T$. Этот график наводит на мысль, что существует «примесная зона», образующаяся в результате перекрытия волновых функций примесных центров, которая не перекрывается с зоной проводимости.

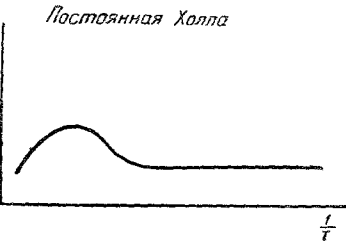
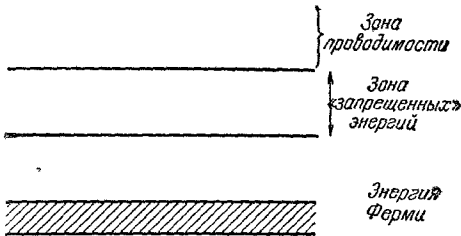


Рис. 20. Постоянная Холла R^4 в области металлической проводимости при концентрациях, близких к критической.

Если считать волновые функции примесей водородоподобными, то легко оценить ширину «примесной зоны». Используя приближение сильной связи (⁶⁷, гл. III; ⁶), имеем

$$B = 6W_0(1 + \lambda') \exp(-\lambda'),$$

где W_0 — энергия ионизации примесного центра. Здесь предполагалось,

Рис. 21. Примесная зона при концентрациях, близких к критической.

что центры образуют простую кубическую решетку с постоянной b , $\lambda' = b/a_0$. Значения отношения B/W_0 для различных величин λ' равны:

λ'	B/W_0
2	3,0
3	1,2
4	0,54
	0,24

В рассматриваемом приближении имеют смысл только значения B/W_0 , меньшие единицы. Экспериментальное значение λ для точки перехода равно 3, и если положить, что

$$\lambda' = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \lambda = \frac{1}{Na_0},$$

то получаем $\lambda' \simeq 5$. В области концентраций, близких к критической, эта грубая оценка согласуется с экспериментальными данными, что указывает на отсутствие перекрытия примесной зоны с зоной проводимости (рис. 21).

ПРИЛОЖЕНИЕ

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО СУЩЕСТВОВАНИЯ СВЯЗАННЫХ СОСТОЯНИЙ
В ТРЕХМЕРНОМ СЛУЧАЕ

Здесь будет кратко изложено полученное Тузом обобщение работы³⁷, в котором показано, что одночастичное электронное состояние в решетке из примесных центров оказывается связанным, когда среднее расстояние между примесями больше критической величины; степень компенсации предполагается близкой к единице.

Исследуем волновую функцию электрона в решетке из хаотически расположенных фиксированных положительных и отрицательных точечных зарядов, погруженных в диэлектрическую среду. Пусть N — концентрация положительных зарядов и полное число положительных зарядов — на единицу превышает число отрицательных зарядов. Обозначим через $\Phi_i(r)$ волновую функцию электрона, локализованного на i -м положительном центре. Для простоты предположим здесь, что Φ_i — водородоподобная s -функция,

$$\Phi_i(r) = (\pi a_0^3)^{-1/2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right), \quad (\text{П.1})$$

и что Φ_i и Φ_j ортогональны. Таким образом, мы пренебрегаем малым перекрытием Φ_i и Φ_j (более строгий расчет можно провести, используя ортогонализированные функции Φ_i , рассмотренные в § 7 (уравнение (39))). Волновую функцию электрона в момент времени t можно записать в виде

$$\psi(t) = \sum a_i(t) \Phi_i(r).$$

Предположим, что электрон первоначально локализован на i -м атоме, так что $a_i(0) = 1$, $a_j(0) = 0$, и рассмотрим изменение $a_i(t)$ со временем, описываемое уравнением Шрёдингера

$$i\hbar \frac{\partial a_i}{\partial t} = E_i a_i + \sum V_{ij} a_j; \quad (\text{П.2})$$

здесь E_i — энергия электрона на i -м центре в кулоновском поле окружающих положительных и отрицательных зарядов. V_{ij} — матричный элемент оператора потенциала всех заряженных центров, за исключением j -го положительного центра:

$$V_{ij} = \left\langle \Phi_i \left| \sum_v \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_v|} - \sum_{k=j} \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} \right| \Phi_j \right\rangle,$$

где $\mathbf{R}_k$ и $\mathbf{R}_v$ — координаты положительных и отрицательных центров соответственно.

Для исследования (П.2) удобно применить изображение по Лапласу, определив его так:

$$f_i(s) = s \int_0^\infty \exp(-st) a_i(t) dt.$$

Таким образом, s есть обратное время и, следовательно,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} a_i(t) = \lim_{s \rightarrow 0} f_i(s).$$

Тогда, как это следует из работы Андерсона³⁷, для больших t поведение $a_i(t)$ зависит от сходимости ряда теории возмущений

$$V_c(s) = \sum_k V_{ik} \left(\frac{1}{d_k} \right) \left\{ V_{ki} + \sum_m V_{km} \left(\frac{1}{d_m} \right) V_{mi} \right\}, \quad (\text{П.3})$$

где

$$d_k = i\hbar s - E_k. \quad (\text{П.4})$$

Андерсон показал, что при больших t

$$a_i(t) \sim \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \exp\left\{-\frac{i(E_i - \Delta_i)t}{\hbar}\right\},$$

где

$$\lim_{s \rightarrow 0^+} V_c(s) = -\Delta_i + i\tau_i \hbar.$$

Мнимая часть V_c соответствует времени затухания, а вещественная часть — сдвигу энергии. Следовательно, если при $\text{Re}(s) \rightarrow 0^+$ $\text{Im}(V_c(s))$ исчезает, амплитуда волновой функции электрона на i -м центре при $t \rightarrow \infty$ остается конечной, т. е. электрон находится в связанном состоянии и его энергия равна $E_i - \Delta_i$. Если мнимая часть не исчезает, то по прошествии достаточно большого времени электрон диффундирует от центра, на котором он находился первоначально; это означает, что вообще на любом i -м центре невозможно связанное состояние. Величину $V_c(s)$ следует вычислить при

$$\text{Im}(s) = \frac{E_i - \Delta_i}{\hbar}.$$

Тогда в (II.4)

$$d_j = i\hbar s + (E_i - \Delta_i - E_j),$$

где s вещественно. В дальнейшем мы будем пренебрегать малой поправкой к энергии $-\Delta_i$ и писать

$$E_{ij} = E_i - E_j.$$

Величины V_{ij} и E_{ij} , фигурирующие в V_c , можно написать в виде

$$V_{ij} = \left\langle \Phi_i \left| v_{ij}(r) - \frac{e^2}{\kappa |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \right| \Phi_j \right\rangle, \quad (\text{II.5})$$

$$E_{ij} = v_{ij}(R_i) - v_{ij}(R_j),$$

где

$$v_{ij}(r) = \sum_v \frac{e^2}{\kappa |\mathbf{r} - \mathbf{R}_v|} - \sum_{h \neq ij} \frac{e^2}{\kappa |\mathbf{r} - \mathbf{R}_h|}$$

— кулоновский потенциал в точке $\mathbf{r}$ от всех хаотически расположенных положительно и отрицательно заряженных центров, за исключением i -го и j -го «положительных» центров.

Основной вклад в V_c дают члены с малыми значениями E_{ij} и большими значениями V_{ij} . Согласно (II.4)

$$V_{ij} \sim \exp\left(-\frac{R_{ij}}{a_0}\right),$$

где R_{ij} — расстояние между i -м и j -м центрами. Таким образом, V_{ij} имеет наибольшее значение, когда центры i и j находятся на самом близком расстоянии. Из общих соображений следует, что величина E_{ij} будет мала, если около центров i и j нет других близких центров. Тогда с весьма хорошим приближением можно пренебречь членом $v_{ij}(r)$ в (II.5), что дает

$$V_{ij} = \left\langle \Phi_i \left| -\frac{e^2}{\kappa |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} \right| \Phi_j \right\rangle = -\frac{e^2}{\kappa a_0} \left(\frac{R_{ij}}{a_0} + 1 \right) \exp\left(-\frac{R_{ij}}{a_0}\right).$$

Мы видим, следовательно, что в этом приближении V_{ij} и E_{ij} можно рассматривать независимо, поскольку V_{ij} зависит только от центров i и j , а E_{ij} зависит от потенциала, создаваемого всеми остальными центрами. Пусть

$$V_c = -\Delta(s) + i\hbar s X(s), \quad (\text{II.6})$$

где Δ , X и s — вещественные величины. Тогда в пределе при $s \rightarrow 0^+$

$$X = \sum_k \left(\frac{V_{ik}}{E_{ik}} \right) \left\{ \frac{V_{ki}}{E_{ki}} + \sum_m \frac{V_{km}}{E_{km}} \frac{V_{mi}}{E_{mi}} + \dots \right\}. \quad (\text{II.7})$$

Далее мы рассматриваем V_{ij} и E_{ij} как независимые случайные величины, получаем распределение вероятности для X и показываем, что вероятность стремления X к бесконечности есть нуль, если концентрация заряженных центров $N < N_c$. Тогда (см. II.6)

$$\lim_{s \rightarrow 0} \text{Im } V_c(s) = 0$$

и, следовательно, электрон остается локализованным на i -м центре.

Дальнейшие шаги доказательства состоят в следующем:

1) Андерсон показал, что первый член в (II.7)

$$X^{(1)} = \sum_k \frac{|V_{ik}|^2}{E_{ik}^2}$$

сходится в указанном выше смысле, если $V_{ij}(R_{ij})$ убывает быстрее, чем $1/R_{ij}^{3+\varepsilon}$ ($\varepsilon < 0$). Очевидно, что это условие в нашем случае выполняется.

2) Мы должны теперь показать, что полный ряд для V сходится при $N < N_c$. Пусть

$$X = \sum_L (S_L), \quad S_L = \sum (\pm T_L),$$

где S_L — сумма всех членов «длины» L («длина» L — число появления величины V/E в этом члене). Знаки величин S_L и T_L являются случайными вследствие случайности знаков энергетических знаменателей E_{ij} . Число членов «длины» L , для которых T_L лежит в интервале от T_L до $T_L + dT_L$, оказывается равным

$$n(T_L) dT_L = [f(N)]^L L(T_L) dT_L / T_L^2,$$

где функция $f(N)$ возрастает при увеличении N . Если $L(T)$ изменяется медленнее, чем $T^{-1/2}$, то для всех значений сумм S_L , больших или порядка наиболее вероятной величины, функция распределения для S_L имеет вид

$$P(S_L) dS_L \sim [f(N)]^L L(S_L) \frac{dS_L}{S_L}.$$

Поскольку мы интересуемся только сходимостью X , будем рассматривать случай больших L . Тогда N_c определяется условием

$$[f(N)]^L L(1) = 1. \quad (\text{П.8})$$

Далее, если $N < N_c$, то $f(N) < f(N_c)$ и вероятности получения $S_L = 1$ меньше на фактор порядка e^{-L} . Число членов S_L в X возрастает, как L , и вероятность того, что каждый член меньше единицы, есть $1 - e^{-L}$. Следовательно, X почти всегда сходится для всех $N < N_c$.

Мы не будем здесь приводить подробный вывод выражения для $n(T)$. Это можно сделать методами, развитыми Андерсоном при следующих предположениях:

а) Распределение вероятности величин E_{ij} имеет вид

$$P(E_{ij}) = \begin{cases} W^{-1} & \text{при } -\frac{1}{2}W \leq E_{ij} \leq \frac{1}{2}W, \\ 0 & \text{при } |E_{ij}| > \frac{1}{2}W, \end{cases} \quad (\text{П.9})$$

$$\text{б)} \quad V_{ij} = V_0 \exp\left(-\frac{R_{ij}}{a_0}\right), \quad V_0 = \frac{e^2}{\kappa a_0}. \quad (\text{П.10})$$

Число членов V_{ij} , значения которых лежат в интервале от V до $V + dV$, получается, если предполагать, что число положительных центров j , находящихся на расстоянии R_{ij} от i -го центра, равно

$$n(R_{ij}) dR_{ij} = 4\pi N R_{ij}^2 dR_{ij}.$$

Тогда получаем

$$N(T) dT = \left[\frac{16^3 \pi N a_0^3 V_0}{3^3 W} \right]^L \left\{ 1 + \ln\left(\frac{T}{4L}\right) - \frac{1}{4} \ln\left(\frac{2V_0}{W}\right) \right\}^L \frac{dT}{T^2}. \quad (\text{П.11})$$

W можно определить следующим образом. Пусть

$$E_{ij} = \sum Z_k,$$

где

$$Z_k = \pm \frac{e^2}{\kappa} \left(\frac{1}{R_{ik}} - \frac{1}{R_{jk}} \right),$$

а индекс k относится к любому из положительно или отрицательно заряженных центров. Рассматривая Z_k как шаг в задаче о случайных блужданиях, получаем распределение вероятности величин E_{ij} ⁶⁸

$$P(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(iE\tau) \exp\left[-4N \int \sin^2 \left\{ \frac{e^2 \tau}{2\kappa} \left(\frac{1}{R_{ik}} - \frac{1}{R_{jk}} \right) \right\} d^3 R_{ik} \right] d\tau. \quad (\text{П.12})$$

Как уже указывалось, нас интересуют только малые величины E , т. е. когда R_{ik} или $R_{jh} > R_{ij}$. Следовательно, можно упростить (П.12), полагая

$$\frac{1}{R_{ij}} - \frac{1}{R_{ji}} = R_{ij} \cos \frac{\theta}{R^2},$$

где R — среднее расстояние i -го и j -го центров от k -го, а θ — угол между R_{ij} и R . Тогда

$$P(E) = \frac{1}{2\pi} \int \exp(iE\tau) \exp \left\{ -4N \left(\frac{\pi e^2 R_{ij}}{2\kappa} \right)^{3/2} \tau^{3/2} \right\} d\tau$$

и

$$P(0) = 2\Gamma \frac{5/3 \kappa}{\pi^2 (4N)^{2/3} e^2 R_{ij}}. \quad (\text{П.13})$$

Значение W , соответствующее распределению (П.13), равно

$$W = \frac{1}{P(0)} = 8,5 \frac{e^2}{\kappa a_0 n}; \quad (\text{П.14})$$

здесь $4\pi N a_0^3/3 = 1/n^3$, а n — среднее расстояние в единицах боровского радиуса. Мы заменили R_{ij} в (П.13) его средней величиной

$$R_{ij} = \left(\frac{3}{4\pi N} \right)^{1/3}.$$

Следовательно, критическая величина для n определяется из (П.12) и (П.14) соотношением

$$\frac{5,46 - \ln n}{n^2} \leq 0,32,$$

откуда

$$n_c = 3,6.$$

Рассмотренная нами модель соответствует Ge или Si n -типа при температуре абсолютного нуля и степени компенсации $K \approx 1$. Зависимость n_c (расстояние между донорными примесями) от K дается равенством

$$\left\{ 5,46 - \ln \left(\frac{n}{K^{1/3}} \right) \right\} n_c^2 K^{1/3} = 0,32,$$

поскольку размытие энергии определяется числом акцепторных центров а «длина прыжка» электрона — расстоянием между донорными центрами. Таким образом, n_c возрастает при уменьшении K от единицы.

Недостаток проведенного расчета состоит в том, что V_{ij} и E_{ij} рассматривались как полностью независимые величины, в то время как согласно (П.5) обе они являются функциями R_{ij} . Таким образом, при строгом рассмотрении следует использовать одну случайную переменную V/E . В настоящее время проводится соответствующее исследование. Мы предполагаем, что значение $n_c = 3,6$ является верхним пределом для критического расстояния. Далее, мы допустили, что вероятность иметь $E_{ij} = 0$ конечна для всех R_{ij} . Однако для двух очень близких центров i и j разность энергий E_{ij} должна содержать член $2V_{ij}$, вследствие чего $E_{ij} \neq 0$. Поэтому ряд X (П.7) должен сходиться для расстояний меньших, среднего расстояния между центрами.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. B. G u d d e n, W. S c h o t t k y, Z. tech. Phys. 16, 323 (1935).
2. G. B u s c h, H. L a b h a r t, Helv. phys. acta 14, 463 (1946).
3. N. F. M o t t, Proc. Phys. Soc. (Lond.) 62, 416 (1949).
4. N. F. M o t t, Progr. Metal Phys. 3, 76 (1952).
5. N. F. M o t t, Canad. J. Phys. 34, 1356 (1956).
6. N. F. M o t t, Nuovo Cimento, Supple 7, 318 (1957).
7. N. F. M o t t, Phil. Mag. 6, 287 (1961).
8. E. W i g n e r, Trans. Farad. Soc. 34, 678 (1938).
9. P. J. P r i c e, J. Phys. Chem. Solids 2, 268 (1957).
10. A. M i l l e r, E. A b r a h a m s, Phys. Rev. 120, 745 (1960).
11. H. Y o n e m i t s u, H. M a e d a, H. M i y a r a w a, J. Phys. Soc., Japan 15, 1717 (1960).

12. W. Kohn, Solid State Phys. Vol. 5, New York, Academic Press (1957).
13. P. J. Price, Phys. Rev. 104, 1223 (1956).
14. H. Fritzsche, Phys. Rev. 120, 1120 (1960).
15. W. Kohn, J. M. Luttinger, Phys. Rev. 97, 883 (1955) (см. перевод: Проблемы физики полупроводников, М., ИЛ, 1957, стр. 540).
16. W. Kohn, D. Schecter, Phys. Rev. 99, 1903 (1955).
17. C. S. Hung, J. R. Glisman, Phys. Rev. 79, 726 (1950).
18. C. S. Hung, J. R. Glisman, Phys. Rev. 96, 1226 (1954).
19. F. A. Kroger, H. J. Vink, J. Volger, Physica 20, 1095 (1954).
20. F. J. Morin, J. P. Maita, Phys. Rev. 96, 28 (1954).
21. R. O. Carlson, Phys. Rev. 100, 1075 (1955).
22. H. Fritzsche, K. Lark-Horowitz, Phys. Rev. 99, 400 (1955).
23. R. J. Sladek, J. Phys. Chem. Solids 5, 157 (1958).
24. T. Fukuroi, S. Tanuma, J. Muto, Sci. Rep. Res. Inst. Tokuhu Univ. A6, 18 (1954).
25. H. Fritzsche, M. Guevas, Phys. Rev. 119, 1238 (1960).
26. J. W. Cleland, K. Lark-Horowitz, J. C. Pigg, Phys. Rev. 78, 814 (1950).
27. H. Fritzsche, J. Phys. Chem. Solids. 6, 69 (1958).
28. Э. Н. Заваричка, ЖЭТФ 30, 1158 (1956).
29. H. Fritzsche, M. Guevas, Proceedings of the International Conference on Semi-conductor Physics, Prague, 1960.
30. H. Fritzsche, Phys. Rev. 99, 406 (1955).
31. H. Fritzsche, K. Lark-Horowitz, Phys. Rev. 113, 999 (1959).
32. R. K. Ray, T. A. Longo, J. Phys. Chem. Solids. 8, 259 (1959).
33. H. Fritzsche, Phys. Rev. 119, 1899 (1960).
34. R. J. Sladek, J. Phys. Chem. Solids. 1, 143 (1956).
35. R. J. Sladek, J. Phys. Chem. Solids. 8, 515 (1959).
36. Y. Jafet, R. W. Keyes, E. N. Adams, J. Phys. Chem. Solids 1, 137 (1956).
37. P. W. Anderson, Phys. Rev. 109, 1492 (1958).
38. W. D. Trowse, Thesis. Cambridge, 1959.
39. A. Ф. Иоффе, Canad. J. Phys. 34, 1393 (1956).
40. C. Herring, J. Phys. Chem. Solids 8, 543 (1959).
41. J. Yamashita, T. Kurosawa, J. Phys. Soc. Japan. 15, 802 (1960).
42. F. J. Morin, Bell. Syst. Tech., J. 37, 1047 (1958).
43. Л. Д. Ландау, Phys. Zs. Sowietunion 3, 664 (1933).
44. N. F. Mott, R. W. Gurney, Electronic Properties of Ionic Crystals, 1940 (см. перевод: Электронные процессы в ионных кристаллах, М., ИЛ, 1950).
45. S. M. Edwards, Phil. Mag. 3, 1020 (1958) (см. перевод: Вопросы квантовой теории необратимых процессов, М., ИЛ, 1961, стр. 240).
46. H. L. Frish, S. P. Lloyd, Phys. Rev. 120, 1175 (1960).
47. D. A. Greenwood, Proc. Phys. Soc. (Lond.) 71, 585 (1958) (см. перевод: Вопросы квантовой теории необратимых процессов, М., ИЛ, 1961, стр. 208).
48. M. Lax, J. C. Phillips, Phys. Rev. 100, 592 (1958).
49. J. Yamashita, T. Kurosawa, J. Phys. Chem. Solids 5, 34 (1958).
50. G. L. Sewell, Phil. Mag. 3, 1361 (1958).
51. H. Frohlich, Advances Phys. 3, 325 (1954).
52. R. C. O'Rourke, Phys. Rev. 91, 265 (1953).
53. J. Bardeen, W. Shockley, Phys. Rev. 80, 72 (1950).
54. M. Lax, E. Burstein, Phys. Rev. 100, 592 (1955).
55. P. A. Löwdin, Advances Phys. 5, 5 (1956).
56. P. Aigrain, Physica, 20, 978 (1954).
57. W. Baltensperger, Phil. Mag. 44, 1355 (1953).
58. E. M. Conwell, Phys. Rev. 103, 51 (1956).
59. C. Erginsoy, Phys. Rev. 80, 1104 (1950).
60. C. Erginsoy, Phys. Rev. 88, 893 (1952).
61. T. Kasuya, S. Koide, J. Phys. Soc. Japan. 13, 1287 (1958).
62. J. M. Luttinger, W. Kohn, Phys. Rev. 109 (6), 1892 (1958) (см. перевод: Вопросы квантовой теории необратимых процессов, М., ИЛ, 1961, стр. 170).
63. J. F. Duval, J. Phys. Chem. Solids. 14, 1955 (1960).
64. D. G. Thomas, J. Phys. Chem. Solids 9, 31 (1959).
65. E. C. McIlvin, J. Phys. Chem. Solids 15, 356 (1960).
66. P. L. Read, E. Katz, Phys. Rev. Letts 5, 466 (1960).
67. N. F. Mott, H. Jones, Theory of the Properties of Ionic Crystals, 1940.
68. S. Chandrasekhar, Rev. Mod. Phys. 15, 7 (1943).