

Н. МОТТ, Э. ДЭВИС

ЭЛЕКТРОННЫЕ
ПРОЦЕССЫ
В НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВАХ

1

Three parallel red diagonal lines are located in the lower right quadrant of the cover, slanting upwards from left to right.



**ELECTRON PROCESSES
IN NON-CRYSTALLINE MATERIALS**

by

N. F. MOTT

Emeritus Cavendish Professor of Physics
in the University of Cambridge

and

E. A. DAVIS

Lecturer in Physics in the University of Cambridge

Second Edition

Clarendon Press, Oxford
1979

Н. МОТТ, Э. ДЭВИС

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ

В 2-Х ТОМАХ

ТОМ **1**

Перевод с английского
под редакцией
д-ра физ.-мат. наук Б. Т. КОЛОМИЙЦА

ВТОРОЕ ПЕРЕРАБОТАННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ ИЗДАНИЕ

Москва
«Мир»
1982

Мотт Н., Дэвис Э.

М85 Электронные процессы в некристаллических веществах. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Мир, 1982, — 368 с, ил.

Монография лауреата Нобелевской премии Н. Мотта и Э. Дэвиса (Великобритания), существенно переработанная по сравнению с первым изданием (пер. с англ. — М.: Мир, 1974). Посвящена электрическим, оптическим и магнитным свойствам некристаллических материалов. Дан детальный обзор свойств аморфных полупроводников. В русском переводе выходит в 2-х томах

Т. I посвящен теории электронов в некристаллической среде, фононам и поляронам, ферми-стеклам и андерсоновскому переходу, жидким металлам и полуметаллам, а также некристаллическим полупроводникам

Для специалистов в области физики твердого тела, физики и техники полупроводников, работников электронной промышленности, аспирантов и студентов соответствующих специальностей.

Редакция литературы по физике

1704060000

М 20403-056 56-82, ч. 1
041(01)-82

© Oxford University Press 1971, 1979

© Перевод на русский язык, «Мир», 1982

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Со времени первого английского издания (1971 г.) книги лауреата Нобелевской премии Н. Ф. Мотта и Э. А. Дэвиса прошло 10 лет. За эти годы достигнут заметный прогресс в понимании целого ряда специфических явлений, происходящих в неупорядоченных системах, и было накоплено большое количество новых экспериментальных данных. Свидетельством этого является возросший объем книги. Как пишут авторы в предисловии ко второму английскому изданию, они не пытались в отличие от первого издания дать полный обзор литературы по свойствам неупорядоченных систем. Тем не менее следует отметить, что в книге содержится наиболее полная информация о неупорядоченных системах, полученная к настоящему времени.

Круг вопросов, которые авторы стремились охватить, исключительно широк. В первых трех главах дан обзор теоретических концепций, необходимых для объяснения поведения электронов в неупорядоченных системах. Излагаемые в книге теоретические соображения опираются в значительной степени на идеи Иоффе — Регеля и Андерсона, которые служат основой для моделей, согласующихся с целой совокупностью экспериментальных данных. Такие понятия, как край подвижности и минимальная металлическая проводимость, оказались путеводными звездами, которые помогли выделить главные черты поведения неупорядоченных систем в электрическом поле. В гл. 4 описаны явления, происходящие в вырожденном электронном газе неупорядоченной системы. Приводятся многочисленные примеры перехода Андерсона и обсуждается переход металл — диэлектрик (переход Мотта). Гл. 5 стоит несколько особняком; в ней рассмотрены свойства жидких металлов. Остальные главы книги описывают электрические и оптические свойства аморфных полупроводников. Следует отметить, что Мотт и Стрит в 1975 г. предложили модель заряженных примесных центров в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП), которая позволила связать воедино целую совокупность свойств полупроводниковых материалов этого класса.

В книге широко освещены и интерпретированы такие фундаментальные физические свойства стеклообразных полупроводников, как проводимость и ее температурная и частотная зависимости, подвижность носителей заряда, оптические свойства. Следует отметить, что интерес Н. Мотта к неупорядоченным

системам возник после того, как ему стало известно о необычных свойствах ХСП. Он пишет об этом в предисловии к русскому изданию и об этом же упоминает в своей лекции при получении Нобелевской премии: «...поэтому удивительно, что никто не задался вопросом: „Почему стекла прозрачны?“ задолго до того, как это сделали мы с сотрудниками в Кембридже (всего лишь меньше десяти лет назад). Наш интерес к этим проблемам фактически был стимулирован экспериментальными исследованиями, проводившимися примерно с 1950 г. в Ленинграде под руководством Коломийца и направленными в основном на изучение электрических, а не оптических свойств стеклообразных полупроводников. Эти вещества представляют собой черные стекла, содержащие мышьяк, теллур и другие элементы, и у них энергетическая щель лежит в инфракрасной области. Эта щель оказывается достаточно малой, так что уже при комнатной температуре через нее легко может быть возбужден электрон. Эксперименты ленинградской группы, как мне кажется, показали, что концепция зоны проводимости и валентной зоны может быть применена к стеклообразным материалам и что энергетическая щель и, следовательно, проводимость не очень существенно зависят от состава материала» [1415].

За время, прошедшее между первым и вторым русскими изданиями, появился целый ряд обзоров по свойствам неупорядоченных систем, написанных советскими авторами [712, 1416—1420]. Кроме того, была издана прекрасная книга Б. И. Шкловского и А. Л. Эфроса [1421] по электрическим и оптическим свойствам сильно легированных полупроводников. Круг проблем, затронутых в этой книге, уже, чем в книге Мотта и Дэвиса, однако освещены они полно и глубоко. Книга Шкловского и Эфроса хорошо дополняет настоящую книгу.

Я хотел бы также отметить, что наряду с международными конференциями, перечисленными авторами начиная с 1972 г., стали традиционными конференции по неупорядоченным системам, проводимые каждые два года в рамках СЭВ [1422—1426].

Мы искренне признательны авторам, любезно написавшим предисловие к русскому изданию книги.

Перевод выполнили д-р физ.-мат. наук Б. Л. Гельмонт (гл. 1—4), канд. физ.-мат. наук Э. А. Сморгонская (гл. 5—7) и канд. физ.-мат. наук Т. Ф. Мазец (гл. 8—10).

Б. Т. Коломиец

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Нам чрезвычайно приятно, что будет издан русский перевод второго издания нашей книги, и мы весьма признательны проф. Б. Т. Коломийцу за редактирование перевода. Все мы, кто работает над этой проблемой, чувствуем, что он — ее истинный отец. Б. Т. Коломиец и его школа в Ленинграде установили, что халькогенидные стекла нельзя лишь легировать, а в других отношениях они являются полупроводниками. Именно эти факты привели одного из авторов (Н. Ф. М.) к изучению некристаллических полупроводников; представления, развитые в этой книге, в значительной мере опираются на работы Коломийца, а также Иоффе и Регеля.

Мы надеемся, что проблема некристаллических полупроводников, в которой сейчас противоречий больше, чем когда-либо ранее, будет и дальше развиваться в научном мире, говорящем по-русски, и что наша книга будет этому способствовать.

*Н. Ф. Мотт
Э. А. Дэвис*

Сентябрь 1980 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

За семь лет, прошедших со времени выхода первого издания, в уровне наших знаний о некристаллических веществах достигнут существенный прогресс, который основан на эксперименте и его теоретической интерпретации, и мы поэтому сочли необходимым переписать большую часть книги. В настоящее время существуют многочисленные обзорные статьи, и потому, а также чтобы ограничить объем книги в разумных пределах, мы не пытались дать столь же полный обзор литературы, как в первом издании. Однако наша цель осталась все той же: дать теоретические представления и связать их с экспериментальным материалом.

К наиболее выдающимся успехам, достигнутым со времени первого издания книги, как нам кажется, относятся: весьма детальное понимание электрических свойств кремния, осажденного в тлеющем разряде (которого добились главным образом в Данди и Марбурге), и в частности понимание того, что это вещество может быть легировано; эксперименты по проводимости в инверсном слое на границе раздела кремния и окиси кремния, которые совместно с численными расчетами минимальной металлической проводимости двумерных систем обеспечивают веские аргументы в пользу существования этой величины; расчеты энергетических спектров электронных и фононных состояний для моделей с реальной пространственной структурой; возросшее понимание важности для халькогенидных и силикатных стекол концепции полярона, а также роли деформации, создаваемой захваченными носителями, что приводит к концепции Андерсона об «отрицательной энергии Хаббарда» и к детально разработанным моделям фотолюминесценции, состояний в запрещенной зоне и пониманию других свойств этих материалов. Эти достижения нам хотелось бы выделить особо, хотя многие другие могут быть сравнимы с ними по важности.

В заключение авторам приятно поблагодарить многих коллег, оказавших помощь при написании этой книги, а также д-ра С. Р. Эллиотта за чтение корректуры и г-жу Ш. Филдхауз за ее неоценимую работу по составлению библиографии.

*Н. Мотт
Э. Дэвис*

Кембридж
август 1977 г.

Глава 1

ВВЕДЕНИЕ

Посвящается Рут и Кристин

Предметом настоящей книги являются те свойства некристаллических веществ, которые обусловлены движением электронов, в частности электропроводность и оптическое поглощение.

К некристаллическим веществам относятся жидкие металлы и полупроводники, стекла и аморфные пленки, напыленные или осажденные иным способом. С некристаллическими веществами также тесно связано описанное в настоящей книге явление проводимости по примесям в полупроводниках, когда электрон движется прямо (туннелируя) от одного атома примеси или точечного дефекта к другому. Независимо от того, является ли среда, окружающая примесные атомы, кристаллической, атомы примеси распределены хаотически, так что проводимость по примесям представляет собой простой пример движения электронов в непериодическом силовом поле.

Книга начинается с описания теоретических концепций, необходимых для объяснения этих явлений. В гл. 2 приведена теория взаимодействующих электронов в жесткой некристаллической системе атомов. Под жесткой системой мы понимаем модель, в которой пренебрегают влиянием фононов и искажений решетки типа поляронов, образуемых электронами. Для многих явлений, описанных в настоящей книге, это допустимо; например, сопротивление жидкого металла определяется главным образом рассеянием электронов вследствие неупорядоченного расположения атомов, а сопротивление неупорядоченного сплава обычно рассчитывается без учета энергии, которая может быть передана атому при рассеянии электрона (см. гл. 5).

Ограничиваясь жесткой системой атомов, мы должны прежде всего выяснить, какие из понятий, связанных с кристаллом, можно использовать в случае некристаллических веществ. Первое понятие, одинаково пригодное для кристаллических и некристаллических веществ, — это плотность состояний, которую мы обозначим $N(E)$. Величина $N(E)dE$ означает число состояний в единице объема, допустимых для электрона с заданным спином и энергией в интервале между E и $E + dE$. Как и в твердых

кристаллах, состояния могут быть заняты или свободны, и $N(E)f(E)dE$ есть число занятых состояний в единице объема, где f — функция распределения Ферми. Плотность состояний в принципе может быть определена экспериментально, например, по фотоэмиссии. Согласно имеющимся опытным данным, ход плотности состояний в жидком или некристаллическом теле, вообще говоря, не сильно отличается от соответствующего хода в кристалле, за исключением того, что тонкая структура может быть смазана и в запрещенной энергетической зоне в полупроводниках могут появиться локальные состояния. С другой стороны, описание индивидуальных электронных состояний, используемое для электронов в кристаллах, не всегда пригодно для некристаллической системы. В кристаллах, если подразумевать идеальный кристалл и пренебречь влиянием фононов, каждый электрон описывается волновой функцией Блоха

$$\psi = u(x, y, z) \exp(ik \cdot r), \quad (1.1)$$

где $u(x, y, z)$ имеет периодичность решетки. Волновой вектор k есть квантовое число для электрона. Фононы или примеси обуславливают рассеяние, и поэтому следует ввести среднюю длину свободного пробега L ; например, если в единице объема имеются N атомов примеси, каждый с дифференциальным сечением рассеяния $I(\theta)$, то средняя длина свободного пробега определяется выражением

$$\frac{1}{L} = 2\pi N \int_0^\pi I(\theta) (1 - \cos \theta) \sin \theta d\theta. \quad (1.2)$$

В этой формуле принято, что поверхность Ферми является сферической, так что $I(\theta)$ не зависит от начального направления движения электрона. Однако для зоны проводимости и для валентной зоны многих кристаллов характерно, что энергия $E(k)$, соответствующая волновой функции (1.1), зависит от направления k .

В случае некристаллических тел возможны два варианта. В первом варианте средняя длина свободного пробега велика, так что $kL \gg 1$. Это имеет место в большинстве жидких металлов и в зоне проводимости жидких инертных газов и некоторых стекол, таких, как SiO_2 . Тогда волновой вектор k все еще является хорошим квантовым числом, и поверхность Ферми в металлах еще можно определить; так как жидкость или аморфное твердое тело не имеют выделенных осей симметрии, поверхность Ферми должна быть сферической. Действительно, при большой длине свободного пробега отклонение плотности состояний от величины, определяемой из модели свободных электронов, мало. Это будет показано в гл. 5, посвященной проблеме жидких металлов и другим родственным проблемам. Если же в жидком

или аморфном теле атомный потенциал (или псевдопотенциал) достаточно велик, чтобы образовалась запрещенная зона или возникло большое отклонение от модели свободного электронного газа, то он должен вызывать сильное рассеяние, что приводит к малой длине свободного пробега ($kL \sim 1$). С нашей точки зрения, в этом заключается наиболее существенное различие между теориями кристаллических и некристаллических тел. В последнем случае часто возникают явления, в которых участвуют электроны с $kL \sim 1$. Как мы увидим в следующих главах, это имеет место для носителей тока в большинстве аморфных и жидких полупроводников. При таких условиях правило отбора для k^1) нарушается при оптических переходах (гл. 6). Имеется много данных, свидетельствующих о том, что в этом случае коэффициент Холла R_H имеет значение меньше предсказанного обычной формулой ($R_H = 1/nes$) и может даже иметь не тот знак.

Иоффе и Регель [611] подчеркнули, что значения L , при которых $kL < 1$, не имеют смысла. Это заставляет ожидать, что при достаточно сильном взаимодействии носителя тока с атомами должно происходить нечто новое. В работах [93, 508] было впервые выдвинуто предположение, что вблизи краев зоны проводимости и валентной зоны в большинстве некристаллических веществ электронные состояния *локализованы*; понятие локализации будет играть большую роль в настоящей книге. Локализованные состояния не представляют собой ничего необычного, это просто «ловушки», и наиболее прямое доказательство их существования в аморфных телах получено измерениями времени переноса инжектированных носителей тока (гл. 6); если температурная зависимость дрейфовой подвижности описывается активационным законом, то можно сделать вывод о существенной роли ловушек. Новым в случае аморфных тел является то, что может иметь место непрерывная плотность состояний $N(E)$, причем в некотором интервале энергий все состояния являются ловушками, иными словами, локализованы, и подвижность при нуле температуры обращается в нуль, *даже если волновые функции соседних состояний перекрываются*. Более того, такие локализованные состояния должны существовать на дне зоны проводимости или вершине валентной зоны в неупорядоченном веществе.

Первым явлением, при объяснении которого эти представления получили общее признание, была проводимость по примесям в легированных и компенсированных полупроводниках, которую полностью поняли в начале 1960-х годов. Атомы примеси в этих веществах находятся в случайных положениях, и, кроме того,

¹) Согласно этому правилу, $k - k' \pm q = 0$, если k и k' — волновые векторы до и после перехода, а q — волновой вектор света.

вблизи каждого центра потенциал является случайным. Это обсуждается в гл. 4. Наше понимание локализации базируется на работе Андерсона [46] об отсутствии диффузии в некоторых случайных решетках, которая является центральной для нашей темы и обсуждается в гл. 2. В случае проводимости по примесям всякий раз, когда электрон движется от одного центра к другому, он испускает или поглощает фонон; процессы с поглощением фонона и определяют скорость движения электрона. В результате проводимость характеризуется энергией активации и имеет вид

$$\sigma = \sigma_3 \exp\left(-\frac{e_3}{kT}\right); \quad (1.3)$$

она стремится к нулю при низких температурах, где, как мы увидим, проводимость ведет себя как $A \exp(-B/T^{1/4})$ вместо (1.3). Назовем этот вид переноса заряда *термически активированными прыжками* или просто прыжками. Прыжки также ответственны за проводимость на переменном токе $\sigma(\omega)$ при частоте ω , пропорциональную ω^s , где $s = 0,8$. При этом процессе электрон совершает прыжок между парами локализованных состояний, каждый раз поглощая или испуская фонон.

В теории твердого тела всегда подчеркивается различие между теми кристаллическими веществами, в которых плотность состояний $N(E)$ конечна при низкотемпературной энергии Ферми E_F , и теми, в которых E_F лежит в запрещенной зоне, так что $N(E_F)$ обращается в нуль. Первые являются металлами или металлическими соединениями, в которых проводимость σ при низких температурах стремится к конечной величине; вторые — полупроводниками или диэлектриками, и в них проводимость при низких температурах ведет себя по закону $\exp\{-\omega/(kT)\}$. В металлах проводимость зависит только от поведения электронов с энергией, близкой к E_F , и от их взаимодействия с фононами и примесями. Такое же разграничение может быть сделано в некристаллических веществах. Если $N(E_F)$ равна нулю, вещество — полупроводник, но если $N(E_F) \neq 0$, отсюда *не обязательно* следует, что σ стремится к конечной величине, когда T стремится к нулю. Если состояния с энергией E_F локализованы, проводимость будет прыжковой и σ будет стремиться к нулю с понижением температуры T , обычно как $\exp(-\text{const}/T^{1/4})$. Вещества, которые ведут себя таким образом, названы Андерсоном [49] «ферми-стеклами», и их обсуждение занимает большую часть этой книги. Легированные и компенсированные полупроводники ведут себя как ферми-стекло при низких температурах. Они, подобно многим другим веществам, имеют низкотемпературную проводимость как у ферми-стекла, но проводимость при более высоких температурах осуществляется термически возбужденными электронами в нелокализованных (протяженных) состояниях.

Если в каком-либо некристаллическом веществе состояния у края зоны локализованы, то, если только они не локализованы по всей зоне, должна существовать энергия E_c , отделяющая локализованные состояния от нелокализованных, как это впервые отмечено Моттом [907]. Как мы убедимся в следующей главе, они не могут сосуществовать при одной и той же энергии. В некоторых некристаллических веществах, в которых $N(E_F) \neq 0$, можно, изменяя состав или какой-нибудь другой параметр, например давление, добиться того, чтобы энергия E_F прошла через значение E_c . В этом случае происходит переход от металлической к прыжковой проводимости со скачкообразным изменением проводимости при нулевой температуре от конечной величины, которую мы обозначим $\sigma_{\min}$, до нуля. Мы называем этот переход переходом Андерсона, поскольку он является следствием теоремы локализации Андерсона [46]. В этой книге будут описаны многие примеры (разд. 2.8 и гл. 4). Электрическое поведение ферми-стеклол при переходе Андерсона дает убедительное доказательство существования энергии E_c и минимума металлической проводимости $\sigma_{\min}$.

В зоне проводимости аморфного полупроводника энергия E_c также отделяет локализованные состояния у края зоны от нелокализованных. Этот факт впервые был установлен Коэном, Фриче и Овшинским [240], которые назвали эту энергию «краем подвижности». При энергиях ниже края подвижности электрон движется посредством прыжков; коэффициент диффузии равен

$$D = \frac{1}{6} v_{ph} a^2 \exp\left(-\frac{w}{kT}\right), \quad (1.4)$$

где a — расстояние между локализованными состояниями, v_{ph} зависит от частот фононов и в некоторых случаях порядка 10^{12} с⁻¹, а w , по-видимому, стремится к нулю при уменьшении T . Подвижность μ связана с коэффициентом диффузии соотношением Эйнштейна

$$\mu = \frac{eD}{kT}.$$

Когда энергия приближается к E_c , w стремится к нулю (разд. 2.7), а выше E_c , как будет видно, коэффициент диффузии равен

$$\frac{1}{6} v_{el} a^2,$$

где v_{el} — частота электрона порядка $\hbar/ma^2$. Величина μ определяется из соотношения Эйнштейна, и поэтому можно ожидать скачка μ как функции энергии порядка 10^2 — 10^3 на краю подвижности. В полупроводниках, как мы увидим, основная

составляющая тока иногда переносится электронами с энергиями выше, а иногда ниже края подвижности.

В гл. 2, в которой развита общая теория края подвижности, мы начнем с рассмотрения простейшей модели неупорядоченного вещества, а именно модели кристаллической решетки из потенциальных ям со случайной глубиной, которая была предложена Андерсоном [46]. Это единственный случай, который, оказывается, вообще может быть исследован математически, и мы используем такую возможность для обсуждения проблемы локализации, минимума металлической проводимости $\sigma_{\min}$, коэффициента Холла и т. д. Модель почти непосредственно применима к задаче о проводимости по примесям, но использование результатов, полученных в этой модели для некристаллических веществ, вообще говоря, требует привлечения некоторых дополнительных предположений, которые мы попытаемся оправдать ссылками на эксперимент.

В гл. 3 описываются фононные эффекты. Они могут быть трех типов.

а. Фононы могут рассеивать электрон, описываемый нелокализованной волновой функцией, давая вклад в сопротивление точно так же, как в кристаллическом металле или полупроводнике.

б. Как мы видели, электрон, обмениваясь энергией с фононами, может совершить прыжок из одного локализованного состояния в другое, как, например, в случае проводимости по примесям. Фононы ответственны также за многофононные переходы, которые происходят при безызлучательной рекомбинации электрона и дырки.

в. Фононы могут захватываться электронами и образовывать *полярон малого радиуса*. Такие процессы, как образование полярона, при котором захватывается несколько фононов, так что взаимодействие между электроном и фононом нельзя считать малым возмущением, играют роль в проводимости по примесям во всех полярных полупроводниках и в других явлениях. Поэтому в гл. 3 описано поведение поляронов в кристаллических полупроводниках с узкими зонами как введение к исследованию сходных проблем в некристаллических веществах.

В гл. 4 обсуждаются многие явления, происходящие в вырожденном электронном газе некристаллического твердого вещества, в частности, такие, в которых состояния на уровне Ферми локализованы или в которых происходит переход металл — диэлектрик (переход Андерсона), если можно создать условия, когда уровень Ферми пересекает край подвижности. В этой главе также описывается, насколько это возможно, влияние электрон-электронного взаимодействия на поведение вырожденного электронного газа в некристаллическом веществе.

Гл. 5 включает обсуждение жидкостей, начиная с краткого обзора теории жидких металлов Займана, которая детально описана в других книгах (например, [402]).

Гл. 6 и последующие главы посвящены электрическим и оптическим свойствам аморфных полупроводников. Здесь мы встречаемся с задачей о природе аморфной пленки или стекла. Будем предполагать, хотя это и нельзя доказать, что возможна полностью скоординированная некристаллическая структура, но реальные вещества, подобно кристаллам, содержат дефекты типа вакансий или свободных связей. Во многих веществах эти дефекты, как предполагают, создают глубокие донорные и акцепторные состояния, которые определяют положение энергии Ферми. Более того, напыленные пленки часто содержат микропоры с диаметром, превышающим атомное расстояние; поверхностные состояния на этих пустотах также влияют на положение уровня Ферми.

Необходимо также учитывать возможность крупномасштабных флуктуаций потенциала, обусловленных зарядами на этих микропорах или другими причинами. Если такие флуктуации существуют, решение задачи связано скорее с классической теорией протекания, чем с концепциями, развитыми в гл. 2 (см. разд. 2.9). В гл. 6 и последующих главах исследуются обе возможности.

Глава 2

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

2.1. Введение

В настоящей главе вводятся некоторые теоретические концепции, связанные с рассмотрением электронных процессов в некристаллических телах, в частности электропроводности и оптического поглощения. Там, где это не оговорено особо, обсуждение ведется в рамках того же приближения, которое обычно используется в элементарной зонной теории кристаллов, причем энергия взаимодействия e^2/r_{12} между электронами учитывается лишь постольку, поскольку кулоновское взаимодействие может быть включено в усредненное поле Хартри — Фока. Вопрос о том, насколько существенно это взаимодействие, обсуждается в гл. 4.

В кристаллах волновая функция электрона может быть представлена в виде функции Блоха (1.1). В некристаллических веществах волновая функция $\psi_E(x, y, z)$ уже не обязательно блоховская. Тем не менее решения уравнения Шредингера должны существовать, и потому в теории некристаллических веществ, как и в теории кристаллов, можно прежде всего ввести понятие плотности состояний $N(E)$, определенное таким образом, чтобы величина $N(E)dE$ равнялась числу состояний электронов с заданным направлением спина в единице объема и в интервале энергий между E и $E + dE$. Тогда при температуре T число электронов в интервале энергий dE для каждого направления спина равно

$$N(E)f(E)dE,$$

где $f(E)$ — функция распределения Ферми:

$$f(E) = \left\{ \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1 \right\}^{-1}. \quad (2.1)$$

Энергия Ферми E_F является функцией температуры T и стремится к предельной величине, когда $T \rightarrow 0$; при этом E_F отделяет заполненные состояния от незаполненных.

При расчете $N(E)$ и соответствующих волновых функций следует различать два предельных случая. В первом случае

приближение свободных носителей является хорошим, и электроны рассеиваются слабо. При этом можно записать связь между энергией E и волновым вектором k :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (2.2)$$

где m — эффективная масса. В этом случае поверхность Ферми является сферической, а плотность состояний для каждого направления спина определяется формулой для свободных электронов

$$N(E) = \frac{4\pi k^2}{8\pi^3} \left(\frac{dE}{dk} \right)^{-1} = \frac{km}{2\pi^2 \hbar^2} = (\pi^2 \hbar^3)^{-1} (Em^3/2)^{1/2}. \quad (2.3)$$

В кристаллах взаимодействие с полем решетки может приводить к большим отклонениям от уравнения (2.2), поскольку энергия зависит от направления k , а также потому, что существуют запрещенные зоны. Вследствие малых отклонений от идеальной решетки, которые возникают благодаря фононам, примесям или дефектам, средняя длина свободного пробега L имеет конечную величину [ср. формулу (1.2)], но пока L не мала ($kL \sim 1$), изменения в плотности состояний невелики. В то же время в некристаллических веществах разупорядочение приводит, с одной стороны, к конечной величине длины свободного пробега и, с другой — к отклонению плотности состояний от уравнения (2.3), причем более сильное рассеяние обуславливает большие отклонения. В результате могут возникать следующие ситуации.

1. Рассеяние на каждом атоме слабое. Тогда волновой вектор k является хорошим квантовым числом, и неопределенность волнового вектора Δk такова, что $\Delta k/k \ll 1$, поверхности постоянной энергии являются сферическими и уравнения (2.2) и (2.3) справедливы. Такая ситуация характерна для большинства жидких металлов в области значений энергии E вблизи энергии Ферми (гл. 5).

2. Рассеяние на каждом атоме сильное, такое, что $\Delta k/k \sim 1$. В этом случае k не является хорошим квантовым числом для описания собственных состояний, и понятие ферми-поверхности (для металлов) больше неприменимо. Иоффе и Регель [611] указали, что в этих условиях средняя длина свободного пробега порядка $1/k$ и что она не может быть меньше этой величины. Когда $\Delta k/k \sim 1$, плотность состояний может значительно отличаться от (2.3).

3. Если взаимодействие становится еще сильнее, возникает новое явление, которое отсутствует в кристаллах, а именно, при заданной энергии E все¹⁾ волновые функции ψ_E локализованы.

¹⁾ Если иметь в виду среднее по ансамблю, почти все, см. ниже.

Это означает, что каждая волновая функция ψ_E сосредоточена в малой области пространства, спадая экспоненциально с расстоянием как $\exp(-\alpha R)$, причем уровни энергии квантованы. Впервые это явление рассмотрел Андерсон [46] в своей работе «Отсутствие диффузии в некоторых случайных решетках», и эта форма локализации известна как локализация Андерсона. Конечно, ничего нового не содержится в утверждении, что волновая функция электрона, захваченного в ловушку с энергией, лежащей ниже дна зоны проводимости, локализована. Новым является представление о том, что может существовать конечная и непрерывная плотность состояний $N(E)$, в которой все состояния локализованы, хотя волновые функции соседних состояний могут сильно перекрываться. Более того, как будет видно ниже, если состояния заполнены вплоть до энергии Ферми E_F , лежащей в области, где состояния локализованы, проводимость, которую мы обозначим σ_E , исчезает, когда температура стремится к нулю¹⁾. В кристаллах условием диэлектрического поведения является равенство нулю $N(E)$ при E_F ; в некристаллических веществах диэлектрическое поведение не исключает конечной величины $N(E_F)$. Материалы, в которых наблюдается такое поведение, т. е. состояния при E_F локализованы, называются ферми-стеклами [49].

Мы убеждены, что если при данной энергии некоторые состояния локализованы, то *все* состояния с этой энергией должны быть локализованы²⁾. Если нелокализованные состояния существуют, то любое состояние с той же самой энергией, которое в противном случае было бы локализованным, становится «виртуальным связанным состоянием» по Фриделю [129]. Локализованные и нелокализованные состояния не могут сосуществовать при одной энергии для заданной конфигурации [235]. Напротив, в любой некристаллической системе, например жидкости, возможно огромное число конфигураций атомов; назовем совокупность таких конфигураций *ансамблем*. Любая расчетная величина, которую нужно сравнить с экспериментом, должна быть усреднена по всем конфигурациям ансамбля. Среди них

¹⁾ Только через много лет после работы Андерсона его концепция была повсеместно признана. Интуитивно можно представить, что электрон смог бы найти состояние с той же энергией, если бы он протуннелировал достаточно далеко. Оказывается, это неверно, как будет видно ниже. В работах [169, 804, 1408] было выдвинуто предположение, как мы считаем, некорректное, что если G — функция Грина системы, то конечное значение $\langle G \rangle$ приводит к нелокальным состояниям. В работах [49, 921, 1294, 1295] приведены аргументы, опровергающие эти соображения.

²⁾ Экспериментальное доказательство того, что локализованные и нелокализованные состояния не сосуществуют при заданной энергии в такой типичной системе, как примесная зона в кристаллическом кремнии, легированном фосфором, дано в работе [468] и описано в гл. 4.

обязательно должны быть и такие, для которых состояния не локализованы, например конфигурации в виде кристаллов. Наше утверждение, что σ_E может быть равно нулю, означает теперь, что $\langle \sigma_E \rangle = 0$, где угловые скобки подразумевают конфигурационное среднее. Вклад в $\langle \sigma_E \rangle$ от нелокализованных состояний должен стремиться к нулю, когда объем образца стремится к бесконечности.

По этой причине мы полагаем, что наиболее удовлетворительным определением локализации волновых функций с энергией E является

$$\langle \sigma_E \rangle = 0. \quad (2.4)$$

Нам необходим метод расчета этой величины, применимый как в случае локализации и малой длины свободного пробега $\Delta k/k \sim \sim 1$, так и для нормальной ситуации, когда $\Delta k/k \ll 1$ и применим формализм Больцмана. Мы разработаем такой метод, рассматривая взаимодействие электромагнитной волны малой частоты ω со средой, в которой все состояния заполнены до некоторого предельного значения энергии E . После того как мы получим выражение для проводимости $\sigma_E(\omega)$ при нулевой температуре, проводимость на постоянном токе для такой системы может быть определена из соотношения

$$\sigma_E = \sigma_E(0) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \sigma_E(\omega). \quad (2.5)$$

Если $\sigma_E = 0$ даже в том случае, когда $N(E)$ конечна, то система является ферми-стеклом.

Для полупроводника, т. е. для системы, в которой носителями тока преимущественно являются возбужденные электроны, а не электроны с энергией E_F , величину σ_E можно использовать, чтобы описать проводимость при конечной температуре, если пренебречь взаимодействием с фононами. Проводимость равна

$$\sigma = - \int \sigma_E \frac{\partial f}{\partial E} dE,$$

где f — функция распределения Ферми (2.1). Как будет видно ниже, всегда существует энергия E_C , которая отделяет локализованные состояния от нелокализованных в зоне проводимости или в валентной зоне. Вклад в проводимость от состояний в зоне проводимости с энергией большей E_C (протяженные состояния) равен

$$\sigma_{\min} \exp \left\{ - \frac{(E_C - E_F)}{kT} \right\}, \quad (2.6)$$

где $\sigma_{\min}$ — значение¹⁾ σ_E при $E = E_C$. Если (2.6) переписать в виде

$$N(E_C) kT \mu \exp \left\{ - \frac{(E_C - E_F)}{kT} \right\},$$

где μ — подвижность электронов с энергией E_C , то

$$\mu = \frac{\sigma_{\min}}{N(E_C) e k T}. \quad (2.7)$$

Подвижность электронов с энергией, меньшей E_C , которые должны прыгать из одного состояния в другое, связана с взаимодействием с фононами и не может быть определена из σ_E . Эта тема обсуждается в последующих разделах.

Выражение для σ_E , полученное из (2.5), известно как формула Кубо — Гринвуда [747, 493]. Она послужит основой при рассмотрении многих проблем в этой книге и будет выведена в следующем разделе.

2.2. Формула Кубо — Гринвуда

Выведем теперь формулы для величин $\sigma_E(\omega)$ и $\sigma_E(0)$, определенных в предыдущем разделе. Расчет будет проделан для вырожденного электронного газа при нулевой температуре. Состояния с энергией, меньшей энергии Ферми E_F , заполнены. Предположим, что собственными функциями электрона с энергией E в непериодическом поле с соответствующими граничными условиями являются $\psi_E(x, y, z)$ и что они нормированы на один электрон в объеме Ω . Предположим, что на электрон действует переменное поле $F \cos \omega t$, так что потенциальная энергия равна $e x F \cos \omega t$. Тогда вероятность того, что электрон в единицу времени перейдет из состояния E в какое-нибудь из состояний с энергией $E + \hbar \omega$, равна

$$\frac{1}{4} e^2 F^2 \frac{2\pi}{\hbar} |x_{E+\hbar\omega, E}|_{\text{cp}}^2 \Omega N(E + \hbar\omega). \quad (2.8)$$

Матричный элемент $x_{E', E}$ имеет вид

$$x_{E', E} = \int \psi_{E'}^* x \psi_E d^3x,$$

а индекс «ср» означает усреднение по всем состояниям с энергией вблизи $E' = E + \hbar\omega$. Удобно воспользоваться соотношением

$$x_{E+\hbar\omega, E} = - \frac{\hbar}{m\omega} D_{E+\hbar\omega, E}, \quad (2.9)$$

где

$$D_{E', E} = \int \psi_{E'}^* \frac{\partial}{\partial x} \psi_E d^3x.$$

¹⁾ Причина такого определения будет объяснена в разд. 2.5.

Таким образом, (2.8) принимает вид

$$\frac{\pi e^2 \hbar \Omega}{2m^2 \omega^2} F^2 |D|_{\text{ср}}^2 N(E + \hbar \omega). \quad (2.10)$$

Введем теперь, как в предыдущем разделе, проводимость на частоте ω , которую обозначим $\sigma_E(\omega)$ и определим ее так, чтобы величина $1/2 F^2 \sigma_E(\omega)$ была равна средней скорости потерь в единице объема. Чтобы найти $\sigma_E(\omega)$, умножим (2.10) на $N(E) f(E) dE$ — число занятых состояний в единице объема в интервале энергий dE , на $1 - f(E + \hbar \omega)$ — вероятность того, что состояние с энергией $E + \hbar \omega$ не занято электроном, на $\hbar \omega$ — энергию, которая поглощается при каждом квантовом переходе, и, наконец, на 2 — число проекций спина. Интегрируя по всем энергиям, найдем

$$\sigma_E(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^2 \Omega}{m^2 \omega} \int dE \{f(E)[1 - f(E + \hbar \omega)] - f(E + \hbar \omega)[1 - f(E)]\} |D|_{\text{ср}}^2 N(E) N(E + \hbar \omega). \quad (2.11)$$

Второй член в фигурных скобках содержит энергию, испускаемую при вынужденных переходах вниз. Величина $|D|^2$ в (2.11) усреднена по всем начальным и конечным состояниям. Выражение в фигурных скобках сводится к

$$f(E) - f(E + \hbar \omega),$$

так что формула (2.11) принимает вид

$$\sigma_E(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^3 \Omega}{m^2 \hbar \omega} \int [f(E) - f(E + \hbar \omega)] |D|_{\text{ср}}^2 N(E) N(E + \hbar \omega) dE. \quad (2.12)$$

При $T = 0$ (2.12) упрощается

$$\sigma_E(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^3 \Omega}{m^2 \hbar \omega} \int |D|_{\text{ср}}^2 N(E) N(E + \hbar \omega) dE. \quad (2.13)$$

Нижний предел интегрирования равен $E_F - \hbar \omega$ — наиминишей энергии электрона, при которой он может поглотить квант; верхний предел равен E_F ; E_F — энергия Ферми при $T = 0$.

Устремляя $\omega \rightarrow 0$ в выражении для $\sigma(\omega)$, мы получим проводимость на постоянном токе. При $T = 0$ она зависит только от значений параметров при $E = E_F$. В результате имеем

$$\sigma_E(0) = \frac{2\pi e^2 \hbar^3 \Omega}{m^2} |D_E|_{\text{ср}}^2 \{N(E)\}^2, \quad (2.14)$$

где

$$D_E = \int \psi_{E'}^* \frac{\partial \psi_E}{\partial x} d^3x \quad (E = E').$$

Индекс «ср» означает усреднение по всем состояниям с энергией E и по всем состояниям с энергией E' , причем $E = E'$, так что

при $T = 0$ проводимость $\sigma(0)$ равна

$$\sigma(0) = \{\sigma_E(0)\}_{E=E_F},$$

где E_F — энергия Ферми. Уравнение (2.14) и является формулой Кубо — Гринвуда.

Если состояния с энергией E локализованы, функция D_E равна нулю, так как

$$\int \psi_E \frac{\partial \psi_E}{\partial x} d^3x = 0,$$

и перекрытие двух локализованных волновых функций ψ_1, ψ_2 с одинаковой энергией невозможно. Это следует из того, что если перекрытие конечно, то вырождение снимается, так как образуются две функции в виде $A_1\psi_1 + A_2\psi_2$ и $B_1\psi_1 + B_2\psi_2$, причем разность энергий этих двух состояний зависит от перекрытия.

В случае слабого рассеяния и большой средней длины свободного пробега L ($kL \gg 1$) формула Кубо — Гринвуда приводит к тому же результату, что и уравнение Больцмана. Так, для сферической поверхности Ферми

$$\sigma_E = \frac{S_E e^2 L}{12\pi^3 \hbar}, \quad (2.15)$$

где $S_E = 4\pi k^2$ — площадь сферы в k -пространстве, соответствующей энергии E . Если $E = E_F$, то S_E — площадь поверхности Ферми, которую мы обозначим S_F . Легко показать, что уравнение (2.15) эквивалентно выражению

$$\frac{ne^2\tau}{m} \left(\tau = \frac{L}{u} \right), \quad (2.16)$$

где n — число электронов в единице объема, а $u = \frac{\hbar k}{m}$ — скорость электрона на поверхности Ферми.

Покажем, что формула Кубо — Гринвуда приводит к (2.15) с помощью качественных соображений, которые применимы, когда значение kL невелико [911]. Определим среднюю длину свободного пробега как расстояние L , на котором теряется память о фазе волновой функции ψ . Если ввести объем v , равный сфере радиуса L :

$$v = \frac{4\pi}{3} L^3,$$

то фазы волновых функций в любых двух объемах не коррелированы. Таким образом, если определить

$$\delta = \int_v \psi_k^* \frac{\partial}{\partial x} \psi_k d^3x,$$

то величина D будет равна сумме Ω/v слагаемых, каждое из которых равно δ , но со случайными знаками. Поэтому можно записать

$$D = \delta \left(\frac{\Omega}{v} \right)^{1/2}.$$

Для оценки δ запишем

$$\delta = ik \int \frac{d^3x}{\Omega} \exp [i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \mathbf{r}].$$

Полагая, что

$$|\mathbf{k} - \mathbf{k}'| = 2k \sin \frac{\theta}{2} \approx k\theta,$$

где θ — угол рассеяния, найдем приближенное выражение для δ

$$\delta = kv/\Omega, \text{ если } kL\theta < 1,$$

$$\delta = 0 \text{ в противном случае.}$$

Усредняя по углам θ от 0 до $1/(kL)$, получаем

$$|D|_{\text{cp}}^2 = \frac{\Omega}{v} \frac{k^2 v^2}{\Omega^2} \int \frac{1/(kL)}{2\pi \sin \theta} d\theta = \frac{\pi L}{3\Omega}. \quad (2.17)$$

Подставляя из (2.3) выражение для $N(E)$, получим из (2.14)

$$\sigma = \frac{e^2 k^2 L}{6\pi^2 \hbar}.$$

Это выражение совпадает с формулой (2.16) с точностью до множителя 2.

Такой приближенный способ не может дать правильный численный множитель, тогда как метод, предложенный в [1296], является точным. Предположим, что собственные функции с энергией $k_i^2/2m$ представляют собой суперпозицию плоских волн со случайными фазами и что средний квадрат амплитуды плоской волны такой же, как если бы состояние соответствовало комплексному волновому вектору $k_i - (i/2L)$, где L — средняя длина свободного пробега. В таком случае волновая функция состояния с энергией $k_i^2/2m$ может быть представлена в виде

$$|i\rangle = \sum_k a_k^i |k\rangle, \quad (2.18)$$

где амплитуды a_k^i представляют собой независимые гауссовы случайные величины, корреляторы которых равны

$$\begin{aligned} \langle a_k^{i*} a_{k'}^i \rangle &= \delta_{ij} \delta_{kk'} \frac{\pi}{L\Omega k k_i} \left\{ \left[(k - k_i)^2 + \frac{1}{4L^2} \right]^{-1} - \right. \\ &\quad \left. - \left[(k + k_i)^2 + \frac{1}{4L^2} \right]^{-1} \right\} \approx \delta_{ij} \delta_{kk'} \frac{\pi}{L\Omega k_i^2} \left[(k - k_i)^2 + \frac{1}{4L^2} \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Последнее выражение справедливо для вырожденного ферми-газа при $k_F L \gg 1$.

Используя (2.18) и (2.19), можно представить величину $|D|^2$ как сумму

$$\hbar^2 \sum \sum a_k^{i*} a_k^i a_{k'}^{j*} a_{k'}^j k_x k'_x,$$

и поскольку $i \neq j$, то только члены с $k = k'$ дают вклад в среднюю величину. Для импульса $p = (\hbar/i)D$ получим

$$\begin{aligned} \langle |p_{ij}|^2 \rangle &= \frac{\hbar^2 k_F^2 \pi^2}{3L^2 \Omega^2 k_F^4} \sum \left[(k - k_i)^2 + \frac{1}{4L^2} \right]^{-1} \left[(k + k_j)^2 + \frac{1}{4L^2} \right]^{-1} = \\ &= \frac{2\hbar^2 \pi^3 L}{3\Omega [1 + (k_i - k_j)^2 L^2]}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Подставляя (2.20) в (2.13), имеем

$$\sigma(\omega) = \frac{e^2 k_F^2 L}{3\pi^2 \hbar} \left\{ 1 + \left(\frac{m\omega L}{\hbar k_F} \right)^2 \right\}^{-1}. \quad (2.21)$$

При $\omega = 0$ (2.21) совпадает с (2.16), а при $\omega \neq 0$ дает дополнительно множитель Друде $1 + \omega^2 \tau^2$ для проводимости на переменном токе, так как $\tau = \frac{L}{u} = \frac{Lm}{\hbar k}$.

Средняя длина свободного пробега L зависит от механизма рассеяния. Эдвардс [357], используя формализм Кубо — Гринвуда, также получил формулу Больцмана для случая слабо рассеивающих потенциалов. Он доказал непосредственно, что уравнение (2.15) следует из (2.14) с величиной $I(\theta)$, определяемой в борновском приближении.

Если плотность состояний отличается от плотности состояний свободного электронного газа, то можно ввести множитель g [907]

$$g = \frac{N(E_F)}{N(E_F)_{\text{св}}}. \quad (2.22)$$

В этом случае вместо (2.14) выражение для σ можно записать в виде

$$\sigma = \frac{S_F e^2 L g^2}{12\pi^3 \hbar}, \quad (2.23)$$

где величина L определяется как расстояние, на котором электрон теряет память о фазе. Если, однако, мы обозначим через L_0 значение L , рассчитанное в первом порядке теории возмущений, то, как показал Эдвардс [958],

$$L = \frac{L_0}{g^2}, \quad (2.24)$$

и таким образом формула (2.15) остается справедливой, если вместо L оставить L_0 . Соотношение (2.24) справедливо, поскольку если τ — время релаксации, то величина $1/\tau$ должна быть пропорциональна плотности состояний, в которые электрон рассеивается; кроме того,

$$L = u\tau,$$

и высокая плотность состояний подразумевает малость величины dE/dk [уравнение (2.3)] и как следствие величины скорости u . Как будет видно ниже, множитель g^2 в (2.23) становится важным, если L равна своему минимальному значению a , которое представляет собой расстояние между атомами в модели, рассматриваемой в следующем разделе.

2.3. Локализация Андерсона

В последнем разделе мы установили, что при достаточно сильном разупорядочении уравнение Шредингера может иметь решения, локализованные в пространстве. Впервые это доказал Андерсон в статье [46], где приведен также количественный критерий локализации. Результат Андерсона воспроизводится ниже.

При решении уравнения Шредингера

$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0 \quad (2.25)$$

Андерсон использовал *приближение сильной связи*, согласно которому в системе из потенциальных ям, расположенных в узлах кристаллической решетки, образуется узкая энергетическая зона, как показано на рис. 2.1, а. Такая модель может быть применена к d -зоне переходного металла или к донорам, образующим металлизированную примесную зону в полупроводнике (гл. 4). Предположим, что ямы расположены настолько далеко друг от друга, что перекрытие между атомными волновыми функциями $\phi(\mathbf{r})$ на соседних узлах мало. Если индекс n соответствует n -й яме, а $\mathbf{R}_n$ — ее координата, то блоховская волновая функция электрона в кристалле имеет вид

$$\psi_k(x, y, z) = \sum_n \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n). \quad (2.26)$$

Функции ϕ будем считать сферически симметричными (s -функции). Если теперь W_0 — энергия уровня в изолированной яме, то энергии электрона в простой кубической решетке, соответствующие волновым функциям (2.26), равны

$$E = W_0 + W_k,$$

где

$$W_k = -2I(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a).$$

Здесь I — интеграл перекрытия

$$I = \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) H \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{n+1}) d^3x, \quad (2.27)$$

где H — гамильтониан. Интеграл перекрытия будет часто встречаться в этой книге. Он зависит от вида потенциала в яме, но для нашей цели достаточно представить его в виде

$$I = I_0 \exp(-\alpha R). \quad (2.28)$$

Здесь α определяется таким образом, что $\exp(-\alpha r)$ дает скорость спада волновой функции изолированной ямы с расстоя-

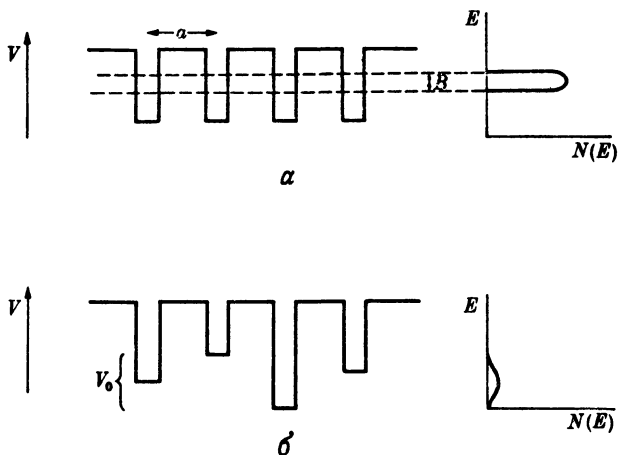


Рис. 2.1. Потенциальные ямы в кристаллической решетке (а) и в решетке Андерсона (б).

Показана также плотность состояний $N(E)$.

нием $\alpha = \hbar^{-1}(2mW_0)^{1/2}$. Для водородоподобных функций можно оценить I_0 [1192]:

$$I_0 = e^2 \alpha \left[\frac{3}{2} (1 + \alpha R) + \frac{1}{6} (\alpha R)^2 \right]. \quad (2.29)$$

Эффективная масса m^* на дне зоны равна

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2Ia^2}, \quad (2.30)$$

а ширина зоны B

$$B = 2zI, \quad (2.31)$$

где z — координационное число.

Наша задача состоит в том, чтобы рассмотреть, что произойдет с этой энергетической зоной в случае неперiodического характера потенциальной энергии V . Непериодический потенциал можно получить двумя способами:

а) смещая каждый центр на случайное расстояние, как, например, при колебаниях решетки, или нарушая дальний порядок (позиционный, или «горизонтальный» беспорядок), как в жидкости;

б) добавляя случайный потенциал $1/2V$ к каждой яме («вертикальный» беспорядок); Андерсон предположил, что V принимает всевозможные случайные значения в интервале $\pm V_0$, так что V_0 представляет собой область размытия энергий. Конечно, допустимы и другие функции распределения, такие, как гауссова.

Рассмотрим сначала случай «б». Если величина V_0 мала, то длина свободного пробега будет велика. В борновском приближении ([943], стр. 86)

$$\frac{1}{L} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} V_0 \right)^2 a^3 \frac{N(E)}{u}; \quad (2.32)$$

значения E и u (скорость) следует подставлять при энергии Ферми. Используя для $N(E)$ (2.3), получим из (2.32)

$$\frac{a}{L} = \frac{1}{32\pi} \left(\frac{V_0}{I} \right)^2. \quad (2.33)$$

В гл. 1 было сформулировано правило Иоффе и Регеля, согласно которому невозможна такая средняя длина свободного пробега, что $kL < 1$. Для потенциала, изображенного на рис. 2.1, в отсутствие беспорядка $ka = \pi$ в середине зоны. Правило Иоффе—Регеля означает, что наименьшая возможная средняя длина свободного пробега имеет место в том случае, когда волновая функция теряет память о своей фазе на расстоянии между соседними атомами, так что вместо (2.26) она имеет вид

$$\sum_n A_n \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n), \quad (2.34)$$

где A_n имеют случайные фазы и амплитуды, как на рис. 2.2, а. В таком случае величину средней длины свободного пробега можно оценить как

$$L \sim a.$$

Уравнение (2.33) позволяет нам предположить, что это имеет место, когда

$$\frac{V_0}{I} \approx \sqrt{32\pi} \sim 10$$

или когда координационное число z равно 6,

$$\frac{V_0}{B} \approx 0,83. \quad (2.35)$$

Чтобы увидеть, что произойдет, когда V_0 превысит это значение, рассмотрим две потенциальные ямы на расстоянии R одна от другой с энергиями, отличающимися от средней на величины

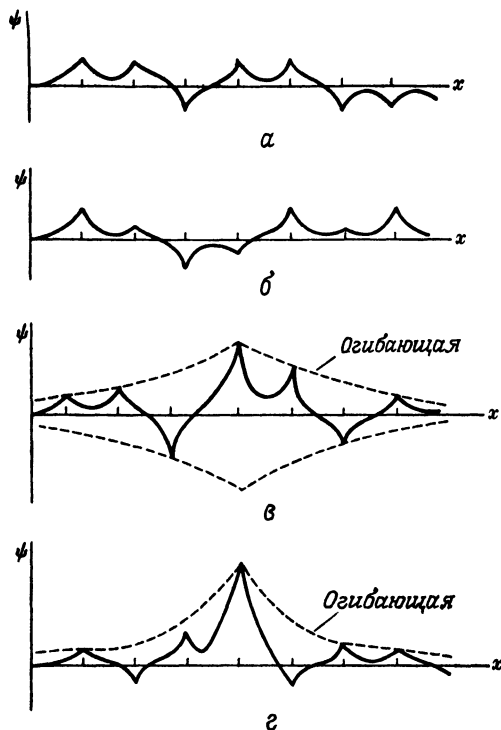


Рис. 2.2. Вид волновой функции в модели Андерсона.

а—при $L \sim a$; б—нелокализованные состояния вблизи перехода Андерсона ($E \geq E_C$); в—локализованные состояния вблизи перехода Андерсона ($E \leq E_C$); г—сильная локализация.

V_a, V_b . Волновые функции двух электронов в этих ямах имеют вид

$$\begin{aligned}\psi_1 &= A\phi_a + B\phi_b, \\ \psi_2 &= B\phi'_a - A\phi_b,\end{aligned}\tag{2.36}$$

где ϕ_a и ϕ_b — атомные волновые функции. Коэффициенты A, B и энергии E_1, E_2 могут быть найдены путем минимизации интеграла энергии; результаты получаются довольно громоздкими (см., например, [877]), и нам необходимо рассмотреть только следующие предельные случаи:

а) если $|V_a - V_b| \ll I$, то $A \sim B$ и $E_1 - E_2 \approx 2I$; разница энергий не может быть меньше, чем $2I$;

б) если $|V_a - V_b| \gg I$, то

$$\frac{A}{B} \approx \frac{|V_a - V_b|}{I}.$$

Волновые функции для этих двух случаев, а также график зависимости $E_1 - E_2$ от $|V_a - V_b|$ показаны на рис. 2.3.

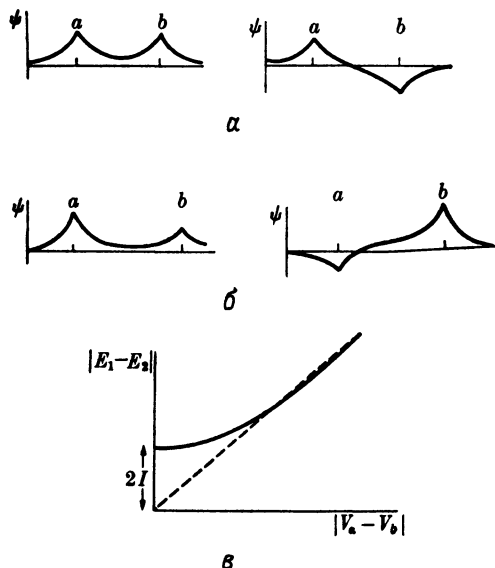


Рис. 2.3. Волновые функции с положительной и отрицательной четностью для двух ям.

$a - V_a = V_b$; $b - V_a < V_b$ и $V_b - V_a \gg 2I$; ψ — зависимость разности энергий двух состояний от $|V_a - V_b|$.

Если вновь вернуться к бесконечной системе ям, то из вида ψ для двух ям можно предположить, что в бесконечной системе должны возникать случайные флуктуации амплитуды (так же как и фазы) ψ при переходе от ямы к яме и что эти флуктуации усиливаются по мере роста V_0/B (рис. 2.2, б). Несомненно, это имеет место. Однако, если отношение V_0/B очень велико, интуитивно можно ожидать, что волновые функции каждой изолированной ямы будут слабо возмущены всеми остальными ямами и, следовательно, будут экспоненциально спадать с расстоянием (рис. 2.2, в и г). Возникают важные вопросы: действительно ли так происходит, и если да, то при каком значении V_0/B ? Для ответа на эти вопросы Андерсон рассмотрел потенциал, изображенный на рис. 2.1, б, и задал следующий вопрос. Если в момент времени $t = 0$ электрон помещен в одну из ям, что с ним произойдет при $t \rightarrow \infty$? Имеется ли конечная вероятность при

абсолютном нуле температуры, что электрон продиффундирует на большое расстояние, или же вероятность того, что электрон будет найден на большом расстоянии r , меняется как $\exp(-2\alpha r)$ и в таком случае диффузии нет? Андерсон нашел, что диффузии нет, если V_0/B больше, чем некоторая постоянная, которая зависит от координационного числа z . Это означает, что если V_0/B больше, чем эта константа, все волновые функции электрона в системе будут типа показанных на рис. 2.2, в, затухая с расстоянием r от ямы n . Волновые функции локализованных состояний имеют вид [вместо (2.34)]

$$\sum A_n \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \exp(-\alpha r), \quad (2.37)$$

причем коэффициенты A_n , как и прежде, имеют случайные фазы.

Другое и, возможно, более предпочтительное истолкование условия Андерсона состоит в следующем. Рассмотрим электрон, локализованный в начальном состоянии в большом объеме радиусом Δx с энергией, заданной настолько точно, насколько это позволяет принцип неопределенности. Тогда если энергия E задана в центре зоны, то при выполнении критерия Андерсона диффузия отсутствует, а в случае невыполнения амплитуда волновой функции электрона в интервале Δx стремится к нулю по мере возрастания времени t . При этом возникает вопрос: локализованы ли состояния при заданной энергии E ?

В настоящее время имеется обширная литература по определению критической величины V_0/B для локализации Андерсона. Андерсон [46] получил величину 5,5 для координационного числа 6; Эдвардс и Таулесс [356] в результате численных расчетов получили значительно меньшую величину: около $4/3$ в двумерной системе и около 2 в трехмерной системе. Герберт и Джонс [569] также пришли к выводу, что более вероятным является меньшее значение. Шенхаммер [1147], предположив, что плотность вероятности для случайных энергий V_i имеет вид

$$P(V_i) = \frac{2}{\pi B^2} (B^2 - V_i^2)^{1/2}, \quad (2.38)$$

получил величину 2,2. Численные результаты Шенхаммера и Бренига [1148] подтвердили этот результат. Критическая величина в грубом приближении пропорциональна координационному числу z [346—349], хотя при $z = 2$ она равна нулю, поскольку все состояния в одномерной случайной цепочке локализованы (разд. 2.16). Экономоу и Козн [349], используя распределение Лоренца $\text{const}/(V_i^2 + \Gamma^2)$, получили $\Gamma/B = 1/2$, т. е. гораздо меньшую величину. Кикучи [672] получил $V_0/B \approx 4$. В работе [9] была получена с помощью аналитических методов величина, близкая к значению, определенному Андерсоном [46], однако авторы пришли к заключению, что численные методы

более надежны. Обзор всех этих работ был дан Таулессом [1295].

Существуют многочисленные применения к случайной системе примесей, например к проводимости по примесям, но для таких систем нам неизвестна соответствующая величина z . Экспериментальные оценки величины V_0/B делаются на основе измерений минимума металлической проводимости (разд. 2.6 и гл. 4) и из них следует, что $V_0/B \sim 2$ для s -функций и около 1 для d -функций, для которых эффективное координационное число меньше.

Для «горизонтального» (недиагонального) беспорядка, т. е. для случайного распределения центров в пространстве, критерий локализации Андерсона приблизительно оценил Мотт [918, 932] следующим образом. Следуя Лифшицу [800], рассмотрим пару из двух ближайших атомов, расстояние между которыми r_1 связано с концентрацией центров N в единице объема соотношением

$$\frac{4\pi}{3} r_1^3 = \frac{1}{N}.$$

Энергия электрона, локализованного на любом из этих двух центров пары, равна $I_0 \exp(-\alpha r)$, и поскольку r_1 меняется при переходе от одной пары к другой, то мы примем эту величину в качестве V_0 в формуле Андерсона (*очень* грубое приближение). Среднее расстояние между парами равно

$$r_2 = (2/N)^{1/3},$$

поэтому мы предположим, что ширина зоны B есть

$$2zI_0 \exp(-\alpha r_2).$$

Приняв критерий Андерсона в виде $V_0 = 2B$, получим

$$\exp(-\alpha r_1) = 4z \exp(-\alpha r_2).$$

Таким образом,

$$\alpha(r_2 - r_1) = \ln(4z) \approx 3,2, \text{ если } z = 6,$$

откуда

$$\alpha N^{-1/3} \left[2^{1/3} - \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \right] \approx 3,2.$$

Член в скобках равен 0,63, и если $\alpha^{-1} = a_H$, то

$$N^{1/3} a_H = 0,2. \quad (2.39)$$

Мотт [936] предположил, что вследствие анизотропии волновой функций пары значение z должно быть ближе к 2, и более подходящим критерием Андерсона является $V_0 = B$, что ведет к числу 0,4 вместо 0,2 в (2.39). Дебни [287] с помощью расчета на ЭВМ получил, что $(N^{1/3} a_H)^{-1}$ должно быть равно 4 в трех-

мерном случае и 3 в двумерном, но пришел к заключению, что эти числа являются верхними границами, а действительные величины на 25% меньше. Если это так, то правая часть в (2.39) должна лежать в интервале 0,3—0,35. Экономоу и Антониоу [345], однако, нашли, что в случае только недиагонального беспорядка чисто андерсоновская локализация невозможна в центре зоны. Если это верно, то для наполовину заполненной зоны, как это будет обсуждено в гл. 4, дополнительное влияние электрон-электронного взаимодействия должно привести к локализации. Может быть, по той же самой причине Хосино и Ватабе [591] нашли, что соотношение $\sigma \propto \{N(E)\}^2$ не является справедливым при недиагональном беспорядке; этого нельзя ожидать, поскольку $L \sim a$ (см. также стр. 144).

Обратимся теперь к диагональному беспорядку. Когда V_0/B приближается к критическому значению, величина α в формуле (2.37) стремится к нулю в середине зоны. Согласно [11, 50, 815], поведение α подчиняется закону

$$\text{const} \left[\frac{V_0}{B} - \left(\frac{V_0}{B} \right)_{\text{крит}} \right]^{0,6}. \quad (2.40)$$

Фрид [424] получил в экспоненте несколько отличную величину $2/3$. Такое поведение α обсуждается более детально в связи с поведением волновых функций на краю подвижности, и пока еще нет уверенности, правильно ли определены показатели степени.

Для случая двух измерений критерий Андерсона обсуждался в работах [1296, 1398], в которых были получены близкие результаты, $V_0/B \sim 1$. В одномерном случае все состояния локализованы (разд. 2.16); в двух- и трехмерном пространстве, как мы видели, существует критерий локализации, в четырехмерном, согласно [1302, 1303], локализации не происходит.

2.4. Ситуация, когда состояния локализованы в одной области энергий и нелокализованы в другой

Такая ситуация может иметь место в случае электрона в поле с потенциалом, изображенным на рис. 2.1, б, если критерий Андерсона не выполнен. Тогда величина σ_E будет конечна в середине зоны, но равна нулю вблизи ее краев. Действительно, при любом виде случайного потенциала, как бы он ни был мал, существует область локализованных состояний на хвосте зоны. В этом случае критическая энергия E_C , которая отделяет локализованные состояния от нелокализованных, определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle \sigma_E \rangle &= 0, & E < E_C, \\ \langle \sigma_E \rangle &\neq 0, & E > E_C. \end{aligned} \quad (2.41)$$

На рис. 2.4 изображена плотность состояний, получающаяся для потенциала Андерсона; E'_C разделяет локализованные и нелокализованные состояния у вершины зоны. Как показано в [1294], ни функция плотностей состояний $N(E)$, ни ее производные при E_C не имеют разрывов.

На существование энергии E_C впервые указал Мотт [906, 907], и это утверждение является строгим, если мы определим в качестве условия локализации при заданной энергии E равенство $\sigma_E = 0$, поскольку σ_E не может быть одновременно нулем и отличной от нуля величиной. Эта концепция была предложена в работе [240] для зоны проводимости аморфного полупроводника. О величине E_C говорят, как о «крае подвижности». Определение положения края подвижности в модели Андерсона привлекло значительное внимание; вычисления были проделаны в работах [8, 346, 347, 349, 1147]. В статье Абу-Чакра и Таулесса [8] было рассчитано положение края подвижности с той же самой квадратичной функцией распределения для V_0 , которая была использована Андерсоном [46],

$$P(V) = 1/V_0, \quad V < \frac{1}{2} V_0;$$

$$P(V) = 0 \quad \text{в остальной области.}$$

На рис. 2.5, взятом из этой статьи, изображена зависимость E_C от V_0/B при $z \sim 4$. Абу-Чакра и Таулесс нашли, что при слабом беспорядке расстояние между E_C и дном зоны равно

$$E_C - E_A \approx \frac{V_0^2}{4KI}, \quad (2.42)$$

где $K = z - 1$, при этом B (ширина зоны в отсутствие беспорядка) равна $2zI$. Член $\frac{1}{2}V_0^2$ можно заменить средним квадратом отклонения энергии на узле независимо от конкретного вида потенциала. По мере роста V_0 ширина зоны увеличивается и E_C смещается к хвосту зоны таким образом, что численная величина возрастает (E_C отсчитывается от середины зоны). Очевидно, что при $V_0/B \sim 2$ величина E_C смещается к середине зоны. Подобное поведение было установлено в [1147].

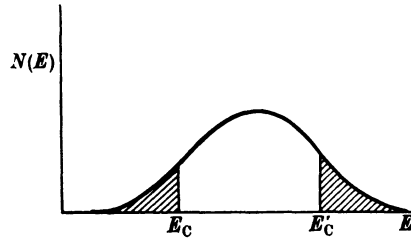


Рис. 2.4. Плотность состояний в модели Андерсона, когда состояния не локализованы в центре зоны.

Локализованные состояния заштрихованы E_C , E'_C разделяют области локализованных и нелокализованных состояний.

Расчет формы зоны в рамках этой модели был сделан в [885] и обсуждается в разд. 2.12. Дно зоны расположено при $E_A - 1/2 V_0$; это имеет место, если благодаря статистическим флуктуациям большое число ям с максимальной глубиной расположено близко друг к другу. Такая ситуация, конечно, маловероятна, поэтому существует экспоненциальный хвост. Величина E_C лежит в хвосте зоны, пока V_0/B не приближается, скажем, к половине пороговой величины Андерсона.

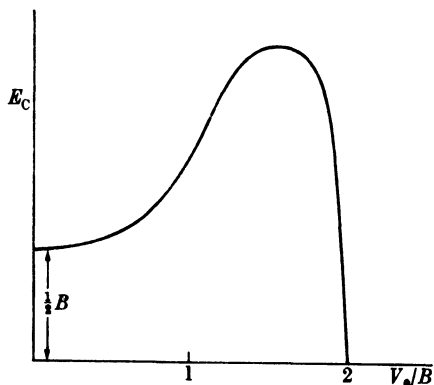


Рис. 2.5. Зависимость E_C от V_0/B , отсчитанная от середины зоны (из [8]).

В случае горизонтального беспорядка задача решалась Кикучи [673], который использовал метод пар Лифшица, подобно тому, как это было сделано в последнем разделе, и формулу Абу-Чакра и Таулесса [уравнение (2.42)]. Интересным результатом является то, что локализация сильнее у вершины зоны, чем в ее хвосте, поскольку интеграл перекрытия I мал для пар в антисвязывающих состояниях.

Большое значение имеет поведение волновых функций при энергиях, близких к E_C . В литературе существует значительное расхождение по этому вопросу. Вид волновой функции при энергии E , близкой к E_C со стороны локализованных состояний, показан на рис. 2.2, в. При больших r она может быть представлена в виде (2.37), где $\exp(-\alpha r)$ представляет собой огибающую, показанную пунктирной кривой. Величина α должна стремиться к нулю при $E \rightarrow E_C$, как это ожидается в середине зоны при $V_0 \rightarrow (V_0)_{\text{крит.}}$. Поэтому пространственная протяженность волновых функций возрастает и их перекрытие велико. Первая оценка, основанная на соображениях размерности [909], дала

$$\alpha \sim \frac{1}{\hbar} [2m(E_C - E)]^{1/2},$$

где m — эффективная масса. Дальнейшие исследования [11, 50, 424, 815] показали, что вблизи края подвижности α ведет себя как $(E_C - E)^s$, где $s = 0,6$ (или $2/3$ согласно [424]), так что формула с правильной размерностью имеет вид

$$\alpha \sim \alpha_0 \left(\frac{E_C - E}{E_C} \right)^s. \quad (2.43)$$

где α_0 — значение α вдали от края подвижности. Отсюда следует, что вблизи края подвижности каждая волновая функция сильно перекрывается с другими волновыми функциями, число которых порядка $(4\pi/3)(\alpha a)^3$. Поэтому во всей области, в которой заметно затухание $\exp(-\alpha r)$, возможны прыжки без туннелирования. В двумерной системе, согласно [10], показатель степени в (2.43) должен равняться 0,75. Величины показателей степени могут, однако, вызывать сомнения¹⁾, и в разд. 2.9, следуя [929], мы будем предполагать $s = 2/3$ (величина, полученная в [424]) в трехмерном случае и $s = 1$ в двумерном. Имеются некоторые экспериментальные указания на то, что последняя величина корректна для двумерной системы (разд. 4.6), тогда как для трехмерной системы экспериментальная работа [1132], которая обсуждается в разд. 4.7.3, дает величину, близкую к 0,6; это значение нельзя, однако, отличить от $2/3$.

Когда $E = E_C$, величина α становится равной нулю, и волновая функция (2.34) имеет вид, изображенный на рис. 2.2, б. Эти волновые функции размазаны по всему пространству и называются «протяженными». Проводимость σ_E может быть вычислена по формуле Кубо — Гринвуда (2.14), если предположить, что фазы A_n в (2.34) меняются случайно при переходе от атома к атому, но флуктуации амплитуды A_n не имеют существенного значения. Такое вычисление будет проделано в следующем разделе; полученный результат мы назовем «минимальной металлической проводимостью» и обозначим ее $\sigma_{\min}$. Если, как мы считаем, такая величина существует, то проводимость σ_E должна иметь разрыв²⁾ при E_C , как показано на рис. 2.6, а. В системах типа ферми-стекла, в которых E_F (энер-

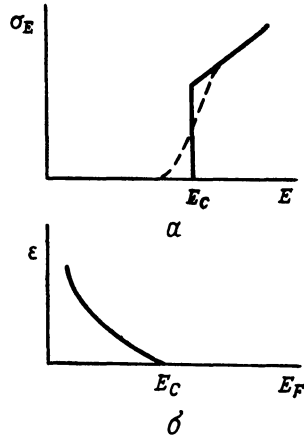


Рис. 2.6. а — проводимость σ_E при нулевой температуре в зависимости от E ; сплошная кривая — проводимость на постоянном токе, пунктирная — $\sigma_E(\omega)$; б — энергия активации ϵ при возбуждении на край подвижности в зависимости от E_F .

¹⁾ В [765] (см. также [1295], стр. 133) сделано предположение, что α при энергиях вблизи края подвижности E_C может не подчиняться степенному закону. Другая важная точка зрения состоит в том, что, даже если $\alpha \rightarrow 0$, конечная часть интеграла $\int \psi^2 d^3x$ может приходиться на центральную область локализованной волновой функции; именно это и происходит в одномерном случае (см. разд. 2.16).

²⁾ Критика этой концепции Коэном и др. обсуждается в разд. 2.9.

гия Ферми при нулевой температуре) может возрастать от энергий, меньших E_C , до энергий, превышающих E_C , вследствие изменения состава или какого-либо другого параметра будет происходить резкое изменение проводимости на постоянном токе при $T=0$ от нуля до конечной величины. Такое изменение называют «переходом Андерсона».

Если энергия E_F лежит в области локализованных состояний ниже E_C , то возможны два механизма проводимости на постоянном токе: термически активированные прыжки из одного локализованного состояния в другое, описанные в разд. 2.7, или

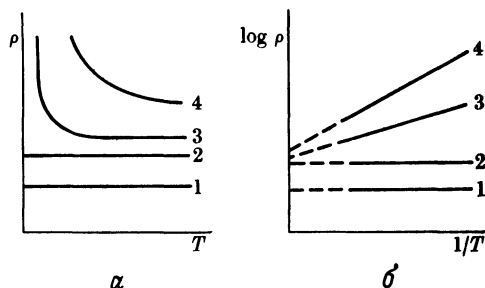


Рис. 2.7. Зависимость удельного сопротивления ρ от T и $\log \rho$ от $1/T$ для значений V_0/B , увеличивающихся при переходе от кривой 1 к кривой 4, причем проводимость ферми-стекла осуществляется возбуждением на уровень E_C . Кривая 2 соответствует значению ρ при $E_F = E_C$, так что $1/\rho$ для этой кривой представляет собой минимум металлической проводимости.

возбуждение электронов на край подвижности E_C ; в этом случае проводимость имеет энергию активации ϵ , которая меняется, как показано на рис. 2.6, б.

На рис. 2.7, а представлено ожидаемое поведение удельного сопротивления как функции температуры T , если E_F и E_C изменяются таким образом, что $E_F - E_C$ меняет знак. На рис. 2.7, б изображена зависимость удельного сопротивления от $1/T$ при переносе заряда путем термической активации на край подвижности. Проводимость при этом меняется по закону

$$\sigma = \sigma_{\min} \exp \left[-\frac{E_C - E_F}{kT} \right]. \quad (2.44)$$

Здесь $\sigma_{\min}$ — минимальная металлическая проводимость, т. е. σ_E при $E = E_C$, как следует из уравнения (2.6). Поведение в области прыжковой проводимости описано в разд. 2.7.

Как видно из рис. 2.6, а, мы не ожидаем скачка в $\sigma(\omega)$ при $E = E_C$, за исключением случая $\omega = 0$. Поведение этой величины будет описано в следующем разделе.

Приведенное здесь описание локализации Андерсона и края подвижности справедливо для частицы. Оно также применимо

к любому возбуждению, например к экситону. В работе [723] исследован вид экситонной полосы в рубине, которая представляет собой линию благодаря поглощению одного из ионов Cr^{3+} , расположенных случайным образом в узлах решетки Al_2O_3 . Используя излучение рубинового лазера с шириной линии, намного меньшей экситонной полосы, авторы работы [723] обнаружили, что только в области энергий в середине полосы экситон сможет продиффундировать до ловушек, на которых происходит излучательная рекомбинация при низких частотах. При малой концентрации Cr также нет диффузии при любой частоте пучка лазера. Нечто подобное, по-видимому, происходит в смеси C_{10}H_8 — C_{10}D_8 , в которой скорость переноса экситонов меняется скачком при изменении концентрации [724]. Согласно [683], флуктуации при нулевой энергии достаточно сильны, чтобы вызвать переход Андерсона.

2.5. Активированная фотонами прыжковая проводимость; закон ω^2

В этом разделе мы вычислим $\sigma(\omega)$, проводимость на частоте ω , для ферми-стекла, иначе говоря, для вырожденного электронного газа, в котором состояния при E_F локализованы по Андерсону. Исходным является соотношение (2.12). Предположим, что $\hbar\omega$ мало, так что $N(E)$ можно считать постоянной. Для вычисления D мы просуммируем по парам занятых и пустых состояний, различающихся по энергиям на $\hbar\omega$. Из (2.9) имеем

$$D = -\frac{m\omega}{\hbar} \int \psi_{E+\hbar\omega} x \psi_E d^3x. \quad (2.45)$$

Функции ψ спадают с расстоянием как $\exp(-\alpha R)$ и в пределах радиуса $1/\alpha$ изменяют свой знак при переходе от атома к атому случайным образом. Если два состояния расположены на большом расстоянии R друг от друга, то можно аппроксимировать D следующим образом:

$$D = \frac{m\omega R}{\hbar} \exp(-\alpha R) (\alpha a)^{3/2}. \quad (2.46)$$

Последний член возникает вследствие случайного изменения знака при переходе от одного атома к другому.

Если два центра расположены близко друг к другу, волновые функции электрона резонируют между ними и имеют вид (2.36), а состояния разделены энергией

$$2I_0 \exp(-\alpha R) \quad \text{или} \quad W_D \quad (2.47)$$

в зависимости от того, какая величина больше. Здесь W_D — разность энергий состояний с функциями нулевого порядка ϕ . Выражение для I_0 дается формулой (2.29), но его следует умно-

жить на $(\alpha a)^{3/2}$, если эта величина меньше единицы. Для больших расстояний R при этом условии получим

$$I_0 \approx \frac{1}{6} (\alpha R)^2 (\alpha a)^{3/2} e^2 \alpha.$$

Если R велико, переходы будут происходить между состояниями, для которых $W_D = \hbar\omega$, но если R не велико, так что

$$2I_0 \exp(-\alpha R) > \hbar\omega,$$

разница между энергиями состояний больше, чем $\hbar\omega$, и переход невозможен. Таким образом, для данного локализованного состояния основной вклад дают переходы из других состояний, расположенных на расстоянии в интервале между R_ω и $R_\omega + \alpha^{-1}$, где

$$R_\omega = \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{2I_0}{\hbar\omega} \right).$$

Более того, поскольку ψ резонирует между двумя ямами, как на рис. 2.3, a , то для этого расстояния можно написать

$$D = \frac{m\omega R}{2\hbar} (\alpha a)^{3/2}.$$

Тогда из (2.12) следует, что

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi e^2}{2\hbar} \{N(E_F)\}^2 (\hbar\omega)^2 a R_\omega^4. \quad (2.48)$$

Эта формула впервые была получена Моттом [911]. Из нее следует, что при $\omega \rightarrow 0$ величина $\sigma(\omega)$ стремится к нулю как ω^2 с точностью до логарифмического члена.

Танака и Фэн [1266] впервые получили закон ω^2 для модели такого типа; они рассмотрели случай, когда $kT > V_0$. При выполнении этого условия нашу формулу следует умножить на V_0/kT .

2.6. Минимальная металлическая проводимость

Целью этого раздела является вычисление σ_E в том случае, когда E принимает значение E_c , при котором происходит локализация. Аналогичная задача состоит в том, чтобы получить величину σ_E в центре зоны, когда потенциал V_0 равен критической величине для локализации. В обоих случаях мы говорим о «минимальной металлической проводимости», которую обозначим $\sigma_{\min}$, поскольку для системы при нулевой температуре, когда электронные состояния заняты вплоть до энергии Ферми E_F , она является наименьшей *ненулевой* величиной, которую может иметь проводимость при $T = 0$. Исходной формулой для нашего расчета [915], который был проделан для потенциала Андер-

сона на рис. 2.1, является формула Кубо — Гринвуда (2.14) При вычислении используется метод, предложенный в работах [578, 431]. Каждая пара атомов рассматривается как связь, и матричный элемент D_E представляется как сумма матричных элементов δ_E для каждой пары атомов, причем при суммировании предполагается, что все δ_E имеют случайные знаки. Таким образом,

$$|D_E|_{\text{ср}}^2 = \frac{1}{2} Nz |\delta_E|^2,$$

где N — число атомов, z — координационное число, так что $1/2 Nz$ — число пар (связей). Можно преобразовать δ_E в интеграл перекрытия I [уравнение (2.27)], используя формулу, полученную в [587], а именно:

$$\delta_E = \frac{maI}{\hbar^2 N},$$

где a — межатомное расстояние; тогда из уравнения (2.14) найдем

$$\sigma = \frac{\pi e^2}{\hbar a} z a^6 I^2 \{N(E_F)\}^2. \quad (2.49)$$

Эта формула справедлива в диапазоне энергий, для которых $L \sim a$. Если бы плотность состояний не зависела от вида кристаллической решетки, то мы могли бы написать для середины зоны простой кубической решетки [942]

$$N(E_F) \approx \frac{1,75}{2za^3} \quad (z=6),$$

так что

$$\sigma = \text{const} \cdot \frac{e^2}{\hbar a}, \quad (2.50)$$

где постоянная равна $3\pi/4z$ или при $z=6$ равна $\pi/8$. Заметим, что, исходя из уравнения (2.15) и полагая $L \sim a$, мы получим ту же самую формулу с постоянной, равной $1/3$, которая, возможно, случайно, является хорошим приближением.

Если случайный потенциал V_0 намного больше ширины зоны кристалла B , то плотность состояний в середине зоны можно аппроксимировать выражением

$$N(E) \approx \frac{1}{a^3 V_0}. \quad (2.51)$$

Подставляя в (2.49) и используя соотношение $B = 2zI$, получаем

$$\sigma = \frac{\pi}{4z} \frac{e^2}{\hbar a} \left(\frac{B}{V_0} \right)^2. \quad (2.52)$$

Таким образом, мы имеем следующие области для проводимости, по мере увеличения параметра беспорядка V_0 :

а. Область, где $L > a$ и L определяется в борновском приближении уравнением (2.33), которое можно записать в виде

$$\frac{a}{L} = \frac{z^2}{8\pi} \left(\frac{V_0}{B} \right)^2.$$

Из (2.52) имеем

$$\sigma = \frac{e^2}{8\hbar a} \left(\frac{B}{V_0} \right)^2; \quad (2.53)$$

L и a становятся сравнимыми при $V_0 \approx 0,8$ В. Величина проводимости при этом, равная $0,2 e^2/(\hbar a)$ [или $e^2/(3\hbar a)$, если мы воспользуемся (2.15) при $L = a$], которая соответствует $L \sim a$, но еще мало влияет на $N(E)$, играет важную роль в теории. Например, мы полагаем, что она определяет сопротивление жидких переходных металлов (разд. 5.11). Эта величина порядка ¹⁾ $3000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

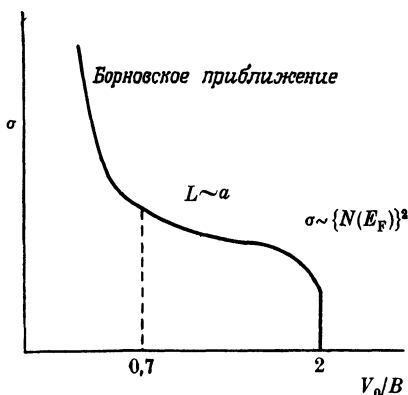


Рис. 2.8. Зависимость проводимости наполовину заполненной зоны Андерсона от V_0/B при нулевой температуре (из [918]).

б. Область, где $L \sim a$ и $\sigma \propto \{N(E_F)\}^2$. При увеличении V_0 можно записать $N(E) \sim a^{-3}(B^2 + V_0^2)^{-1/2}$, так что σ не убывает быстро с ростом V_0/B ; для больших V_0 выражение (2.52) становится

хорошим приближением. Таким образом, проводимость ведет себя, как показано на рис. 2.8.

в. Когда V_0/B достигает андерсоновского критерия локализации, проводимость падает до величины, определяемой выражением (2.52) при критической величине B/V_0 ,

$$\sigma_{\min} = \frac{\pi e^2}{4z\hbar a} \left(\frac{B}{V_0} \right)_{\text{крит}}^2, \quad (2.54)$$

¹⁾ В п. 5.16.2 мы прокомментируем вывод Андреева [55] о том, что для жидких сплавов Se и Te величина проводимости $1000\text{--}3000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ характерна для этой области и что для этих материалов со значительным числом электронов, находящихся вне замкнутой оболочки, $L \sim 0,4a$ удовлетворяет экспериментальным данным. Заметим, что $L \sim a$ справедливо только для модели сильной связи (рис. 2.1) и что критическое значение $k_F L$ порядка единицы может быть лучшим приближением для этих жидкостей.

причем $(B/V_0)_{\text{крит}}$, как мы видели, может зависеть от координационного числа¹⁾. Если принять

$$\left(\frac{V_0}{B}\right)_{\text{крит}} = 2,$$

то минимальная проводимость равна

$$\sigma_{\text{мин}} = 0,026 \frac{e^2}{\hbar a} = \frac{610}{a} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}, \quad (2.55)$$

где a дается в ангстремах. Когда V_0/B превысит эту величину, σ_E резко падает до нуля, как показано на рис. 2.8.

Если $a = 3 \text{ \AA}$, из (2.55) следует, что $\sigma_{\text{мин}} \sim 200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. В случае примесной зоны, в которой, скажем, $a \sim 50 \text{ \AA}$, $\sigma_{\text{мин}} \sim 12 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (см. гл. 4).

Если E_C лежит далеко от центра зоны, в (2.55) в качестве a нужно взять расстояние a_E , на котором волновая функция теряет память о своей фазе. Мы предполагаем, что a_E приблизительно определяется соотношением

$$a_E^3 \approx \frac{1}{BN(E_C)}. \quad (2.56)$$

Согласно исследованию Люка [816], которое подтверждает эту оценку, $N(E)$ имеет вид

$$N(E) = \frac{B}{\pi a^3 (B^2 + E^2)}$$

и

$$\frac{a_E}{a_0} = \left(\frac{B^2 + E^2}{B^2} \right)^{1/3},$$

где a_0 — длина прыжка в середине зоны, а E измеряется от середины зоны.

В этой книге, в частности в гл. 4 и 5, будут описаны экспериментальные работы, которые определяют величину $\sigma_{\text{мин}}$. А пока подведем некоторые итоги.

1. Постоянная 0,026 в (2.55) представляет собой не очень плохую оценку для примесной зоны, хотя из некоторых экспериментальных данных следует, что величина 0,05 была бы лучшей оценкой. В связи с этим заметим, что, как утверждается в [1295], средняя длина прыжка должна быть значительно больше, чем расстояние между ближайшими соседями, и это может объяснить расхождения, так же как и многочисленные приближения при вычислениях.

2. Если атомные орбитали являются d -орбиталями, то величина $\sigma_{\text{мин}}$ обычно составляет около $10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что заставляет предположить константу $\sim 0,1$. Это может быть связано

¹⁾ Таулесс [1295] нашел, что эта зависимость слабая.

с меньшим эффективным координационным числом для волновых функций, которое велико только в определенных направлениях.

3. Для случайного распределения центров в пространстве (горизонтальный беспорядок) $\sigma_{\text{мин}}$ примерно в три раза больше, чем следует из (2.55), возможно, вследствие меньшего координационного числа между парами.

4. Если существуют крупномасштабные флуктуации потенциала, концепция минимальной металлической проводимости еще остается справедливой до тех пор, пока возможно туннелирование между максимумами потенциала; однако в этом случае $\sigma_{\text{мин}}$ может быть намного меньше (разд. 2.8).

5. В двумерном случае минимальная металлическая проводимость определяется соотношением $\text{const} \cdot e^2/\hbar$; она не зависит от расстояния между ямами a или от a_E . Согласно [797], константа является универсальной величиной $\sim 0,1$ независимо от рода беспорядка; таким образом, в этом случае проводимость равна

$$0,1 \frac{e^2}{\hbar} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1},$$

хотя на основании экспериментальных данных [1022] можно предположить, что крупномасштабные флуктуации приводят к большей величине; в [60] также предсказаны меньшие величины в случае орбиталей Ландау в магнитном поле; эти величины обсуждаются в разд. 4.6.

6. В одномерном случае все состояния локализованы, и «металлическая» проводимость отсутствует (разд. 2.16).

Концепция минимальной металлической проводимости в двух- и трехмерном случаях оказывается противоречивой, как будет показано в разд. 2.9. Однако здесь нужно лишь сказать, что в некристаллических веществах величина проводимости стремится к конечному значению при $T \rightarrow 0$, которое, по-видимому, несколько больше, чем $\sim 300 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а для примесной зоны — к соответствующей величине $0,05 e^2/\hbar a$. Поэтому доказательство существования минимальной металлической проводимости достаточно убедительно. Обсуждение «края подвижности» в аморфных полупроводниках (п. 6.4.2) также связано с этой концепцией.

2.7. Прыжковая проводимость и прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка

В этом разделе мы продолжим обсуждение «ферми-стекла», т. е. вырожденного электронного газа в сильно неупорядоченной среде, и рассмотрим, что происходит с проводимостью на по-

стоянном токе, когда энергия Ферми лежит в интервале энергий, в котором состояния локализованы. В этом случае возможны два механизма проводимости.

1. Возбуждение электронов до энергии E_C ; вклад в проводимость равен

$$\sigma = \sigma_{\min} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right), \quad (2.57)$$

где $\sigma_{\min}$, как и прежде, величина σ_E при $E = E_C$, а

$$\varepsilon = E_C - E_F.$$

Обычно этот вид проводимости доминирует при высоких температурах или малой ε . В сплавах или других системах, в которых состав x меняется таким образом, что E_F пересекает E_C , ε линейно меняется до нуля, как это уже было показано на рис. 2.6, б.

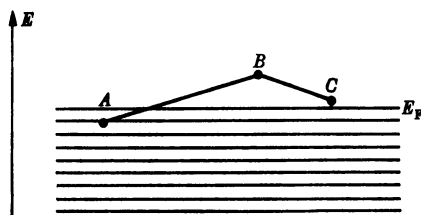


Рис. 2.9. Механизм прыжковой проводимости. Показаны два прыжка, из A (занятый узел) в B и из B в C .

2. Термически активированная прыжковая проводимость электронов, находящихся в состояниях вблизи уровня Ферми. Как показано на рис. 2.9, скорость процесса определяется прыжком электрона из состояния A ниже уровня Ферми в состояние B выше уровня Ферми. Вероятность p того, что это событие произойдет за единицу времени, является произведением следующих множителей:

а) больцмановского фактора $\exp(-W/kT)$, где W — разность энергий двух состояний;

б) множителя ν_{ph} , зависящего от спектра фононов, который обсуждается в гл. 3;

в) фактора, зависящего от перекрытия волновых функций.

В случае сильной локализации (рис. 2.2, г) электрон, как правило, совершает прыжки между ближайшими возможными состояниями, так как величина $\exp(-2\alpha R)$ быстро спадает с расстоянием. Такую ситуацию мы будем называть «прыжковой проводимостью между ближайшими соседями», или проводимостью Миллера — Абрахамса соответственно работе этих авто-

ров [877] (ср. разд. 4.3 по примесной проводимости). Выражение, соответствующее этой проводимости, можно получить следующим образом. Число электронов, совершающих прыжки на расстояние R в направлении поля, определяется двумя факторами:

1) числом электронов в единице объема в интервале kT вблизи энергии Ферми, а именно $2N(E_F)kT$,

2) разностью вероятностей прыжков в двух направлениях, которые равны

$$v_{ph} \exp \left\{ -2\alpha R - \frac{W \pm eRF}{kT} \right\},$$

где F — напряженность электрического поля. Ток j получим, умножив произведение двух указанных величин на e и R . Таким образом,

$$j = 2eRkTN(E_F)v_{ph} \exp \left(-2\alpha R - \frac{W}{kT} \right) \operatorname{sh} \left(\frac{eRF}{kT} \right). \quad (2.58)$$

В случае слабых полей ($eRF \ll kT$) проводимость равна

$$\sigma = \frac{j}{F} = 2e^2 R^2 v_{ph} N(E_F) \exp \left(-2\alpha R - \frac{W}{kT} \right). \quad (2.59)$$

Функция гиперболический синус в (2.58) существенна в случае сильных полей, который мы обсудим в разд. 3.12.

Если $\alpha R_0 \gg 1$, где R_0 — среднее расстояние между ближайшими соседями, то следует ожидать, что прыжки происходят только между ближайшими соседями. Энергия W , необходимая для прыжка, в этом случае порядка ширины зоны. Можно написать

$$W \sim \frac{1}{R_0^3 N(E_F)}.$$

Таким образом, прыжковая проводимость с экспоненциальным множителем $\exp(-W/kT)$ может быть экспериментально обнаружена только в том случае, если состояния локализованы по Андерсону во всей зоне, так что край подвижности лежит в более высокой зоне.

Если величина αR_0 сравнима или меньше единицы, а также в случае достаточно низких температур *всегда* следует ожидать явление прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, причем длина прыжка R увеличивается с уменьшением температуры. На этот факт впервые указал Мотт [908, 909], который нашел, что в пределе низких температур T проводимость зависит от T как $\exp(-B/T^{1/4})$, а в двумерной системе — как $\exp(-B/T^{1/3})$. Приведем здесь вывод формулы для проводимости. Будем считать, что при температуре T электрон обычно

совершает прыжки на расстояние, меньшее, чем некоторая величина R , которая зависит от температуры. Подразумевается, что имеется $(4\pi/3)(R/a)^3$ состояний, в которые электрон может перепрыгнуть. Электрон, как правило, перепрыгивает в такое состояние, что энергия активации W является наименьшей возможной величиной, и для такого состояния (узла)

$$W = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)} \quad (2.60)$$

Среднее расстояние для прыжка равно ¹⁾

$$\bar{R} = \frac{\int_R r^3 dr}{\int r^2 dr} = \frac{3R}{4},$$

так что вероятность прыжка в единицу времени есть

$$v_{ph} \exp\left(-2\alpha\bar{R} - \frac{W}{kT}\right).$$

Предполагая (ср. гл. 3), что v_{ph} мало меняется как функция R и T , мы получаем максимальное значение величины, стоящей в экспоненте, при условии

$$\frac{3}{2}\alpha = \frac{9}{4\pi R^3 N(E_F) kT}, \quad (2.61)$$

что соответствует оптимальной величине R :

$$R = \frac{3^{1/4}}{\{2\pi\alpha N(E_F) kT\}^{1/4}}, \quad (2.62)$$

и средней длине прыжка $3/4$ от этой величины. Таким образом, вероятность прыжка равна

$$v_{ph} \exp(-B/T^{1/4}), \quad (2.63)$$

где

$$B = B_0 \left(\frac{\alpha^3}{kN(E_F)} \right)^{1/4}; \quad B_0 = 2 \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{1/4} = 1,66.$$

Умножая (2.63) на $e^2 N(E_F) \bar{R}^2$, получаем выражение для проводимости.

Вычисление v_{ph} , которое зависит от предположений о характере электрон-фононного взаимодействия, проведено в гл. 3. Величина постоянной B_0 , как будет видно ниже, значительно варьируется в различных расчетах. Она лежит в интервале 2,5—1,7.

¹⁾ В цитируемых статьях оно обозначается R .

Расчет в [62], где усреднение произведено иным способом, приводит к тому же закону (2.63). В работах [62—64, 527, 992, 1064] обсуждалось влияние зависимости плотностей состояний от энергии на прыжковую проводимость с переменной длиной прыжка. В пределе $T \rightarrow 0$ можно всегда ожидать закон (2.63), если $N(E_F)$ конечна, но при более высоких температурах могут возникать отклонения. Оверхоф и Томас [992] проанализировали случай, когда E_F лежит в области с глубоким минимумом $N(E)$, как это имеет место в аморфном кремнии, и нашли, что в широкой области температур выполняется закон $1/T^{1/4}$, а не $1/T^{1/2}$.

Применение теории протекания к этим проблемам дает более строгое решение. Сущность этого приближения состоит в том, что сферы радиуса R , окружающие каждый узел, должны соприкасаться вдоль наиболее благоприятного пути, чтобы образовать канал протекания, пронизывающий всю среду. Величина R выбирается таким образом, чтобы этот канал образовался, и величина R , которая получается из такого анализа, ведет себя как $T^{-1/4}$. Шкловский и Эфрос [1177], а также Амбегаокар, Гальперин и Ланжер [40] впервые применили теорию протекания к этой проблеме. Они нашли величину B_0 , слегка отличающуюся от той, которую дает формула (2.63). Теория была развита в работах [39, 158, 159, 628, 752, 855, 1053, 1064, 1065, 1153] и [186—189]. В [1153] приведена таблица значений B_0 , полученных различными методами. Они находятся в диапазоне от 1,78 до 2,48. Предэкспоненциальный множитель также изучался во многих работах¹⁾. Приведем результат Киркпатрика [681]; если вероятность прыжка между парой узлов на расстоянии R равна

$$C(\alpha R)^2 \frac{\Delta E}{kT} \exp\left(-2\alpha R - \frac{\Delta E}{kT}\right),$$

то

$$\sigma = 0,022Ca \left(\frac{T_0}{T}\right)^{0,35} \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right].$$

В двумерной системе ожидаемая величина B в выражении $\sigma = A \exp(-B/T^{1/2})$ равна [69, 949]

$$B = \left\{ \frac{3\alpha^2}{kN(E_F)} \right\}^{1/2}. \quad (2.64)$$

Влияние сильных полей было рассмотрено в работах [63, 1071, 1175, 1176]. В случае умеренных полей F выражение для проводимости, согласно [1071], нужно умножить на $\exp(eF\gamma R/kT)$, где R — длина прыжка в слабом поле, $\gamma = 0,17$ в трехмерной системе и 0,18 в двумерной. Поллак и Рисс [1071]

¹⁾ См. также разд. 7.4.

сравнили свои результаты с данными по проводимости в аморфном германии Эллиотта, Иоффе и Дэвиса [367] (ср. гл. 7). В сильных полях, согласно всем авторам, проводимость, при которой электрон совершает прыжки вдоль поля без термической активации, описывается соотношением

$$\sigma \propto A \exp(-B/F^{1/4}), \quad (2.65)$$

хотя авторы дают разные величины констант. Некоторые из результатов более детально представлены в разд. 7.4.

Сравнение с экспериментом приводится в различных главах настоящей книги. Поведение согласно закону $1/T^{1/4}$ впервые наблюдал Уолли [1344, 1345] в аморфном германии. Обзор многочисленных экспериментов в германии и кремнии приведен в гл. 7, включая переход к закону $1/T^{1/2}$, который наблюдался в [695, 696, 1072] на пленках аморфного кремния и германия с толщиной меньше, чем длина прыжка R . Проводимость осуществляется по «состояниям в запрещенной зоне», которые, возможно, обусловлены дивакансиями, свободными связями или другими дефектами, природа которых недостаточно ясна; образование дефектов за счет бомбардировки тяжелыми ионами увеличивает такую проводимость [982, 1255]. Другая неопределенность в интерпретации связана с возможной температурной зависимостью ν_{ph} (гл. 3). Кроме того, закон $1/T^{1/4}$ не обязательно должен подразумевать прыжки с переменной длиной; были предложены другие объяснения (ср. [17]), основанные на теории протекания.

Мы думаем, что наиболее очевидное подтверждение закона $1/T^{1/4}$ следует из низкотемпературных измерений проводимости по примесной зоне, где природа беспорядка и электрон-фононного взаимодействия хорошо изучена, а для закона $1/T^{1/2}$ в двумерной системе — из измерений проводимости на границе раздела Si/SiO₂. Другими примерами служат аморфные пирокарбонаты [177] VO_x, у которых причиной беспорядка является случайное расположение вакансий, а также La_{1-x}Sr_xVO₃. Обзор всех этих систем дан в гл. 4.

Клинггер [684] рассмотрел прыжки с переменной длиной для поляронов малого радиуса. Эта проблема обсуждается в гл. 3.

В [1336] было показано, что зависящая от температуры часть ширины линии сигнала ЭПР кремния, осажденного в тлеющем разряде, после бомбардировки ионами гелия меняется как $\exp(-B/T^{1/4})$. Интерпретация состоит в том, что электрон в возбужденном состоянии в точке $\mathbf{r}_1$ может взаимодействовать с другим электроном в точке $\mathbf{r}_2$ с энергией взаимодействия

$$\frac{(\boldsymbol{\sigma}_1 \mathbf{r}_1) (\boldsymbol{\sigma}_2 \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^3}.$$

что приводит к перевороту спина; здесь $\boldsymbol{\sigma}_1$ и $\boldsymbol{\sigma}_2$ — спиноры.

Влияние корреляции на прыжковую проводимость было рассмотрено несколькими авторами. В работах [1063, 1219] впервые указано, что кулоновское отталкивание между электронами на занятых узлах может привести к упорядочению (аналогичному вигнеровской кристаллизации) и как следствие к уменьшению плотности состояний вблизи E_F или, возможно, к появлению щели¹⁾. Подобным же образом Нотек и Поллак [699] показали, что поле, в котором локализованные состояния существуют, отчасти само определяется электронами и что данный электрон может поднять энергии близлежащих состояний выше уровня Ферми. Вследствие этого он образует нечто вроде полярона; электрон может только прыгнуть на удаленное состояние с почти той же самой энергией, взяв с собой «полярон». Это означает, что одновременно с его прыжком другие электроны с энергиями вблизи конечного состояния должны прыгнуть в новые узлы. Это уменьшает вероятность прыжка на множитель

$$\prod_i \int \psi_1(x_i) \psi_2(x_i) d^3x_i, \quad (2.66)$$

где для каждого электрона ψ_1 и ψ_2 — два соответствующих состояния до и после прыжка. Влияние на закон $1/T^{1/4}$ при низких температурах не обсуждалось, однако, согласно Мотту [928], при этом могут поменяться предэкспоненциальный множитель и коэффициент B в (2.63), но не предельный закон $1/T^{1/4}$ при низких температурах. Следуя [700], мы считаем, что в определенных случаях может существовать диапазон температур, в котором переход от одночастичной прыжковой проводимости к многочастичной дает величину σ , пропорциональную $\exp(-B/T^s)$, где $s > 1/4$.

По нашему мнению, однако, не правы те авторы [362, 363], которые считают, что корреляция приводит к энергетической щели или закону $1/\sqrt{T}$ (см. [926]) или что следует ожидать отклонений при низких температурах, как было предположено в [753]²⁾.

2.8. Переход Андерсона

Мы определили ферми-стекло как вещество, в котором существует вырожденный электронный газ с конечной плотностью состояний на уровне Ферми, но в котором беспорядок настолько

¹⁾ Эфрос и Шкловский [363] показали, что благодаря дальнедействующему кулоновскому взаимодействию плотность состояний обращается в нуль на уровне Ферми. — *Прим. перев.*

²⁾ Этот вопрос является до сих пор дискуссионным [1419, 1421, 1427, 1491].

велик, что состояния локализованы. Переход Андерсона имеет место, если положение уровня Ферми или края подвижности E_C (или обоих) меняется таким образом, что величина $E_C - E_F$ изменяет знак; происходит переход от полупроводникового поведения, при котором удельное сопротивление ρ стремится к бесконечности при $T \rightarrow 0$, к металлическому поведению, когда ρ стремится к конечной величине. Этот переход может быть обусловлен изменением состава, в некоторых случаях изменением давления или магнитного поля или для двумерной проводимости на границе раздела Si/SiO_2 — изменением напряжения на

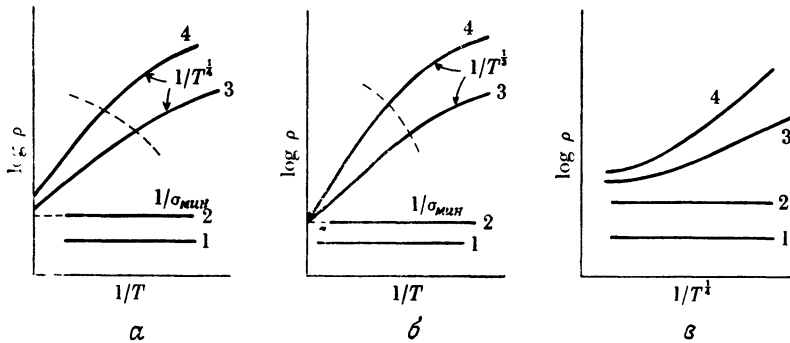


Рис. 2.10. Зависимость $\log$ (удельного сопротивления) для значений V_0/B , возрастающих от кривой 1 к кривой 4.

α — от $1/T$ (три измерения); β — от $1/T$ (два измерения); ε — от $1/T^{1/4}$ (три измерения).

затворе. В гл. 4 рассмотрены многочисленные примеры. Из обсуждения в последнем разделе следует, что удельное сопротивление трехмерной системы ведет себя так, как показано на рис. 2.10, α ; при активационном механизме проводимости в области высоких температур следует ожидать выполнение соотношения $\sigma = \sigma_{\min} \exp[-(E_C - E_F)/kT]$, а при низких температурах — прыжковую проводимость с переменной длиной прыжка. Поведение двумерной системы показано на рис. 2.10, β . Разница между двух- и трехмерной системами состоит в том, что при экстраполяции кривых с активационным механизмом проводимости к пределу $1/T \rightarrow 0$ в двумерной системе все кривые сходятся к одной точке, так как величина $\sigma_{\min} \approx 0,1 e^2/\hbar$ в двумерной системе не содержит a и, следовательно, предэкспоненциальный множитель один и тот же для всех кривых. При достаточно низких температурах появляется зависимость от $1/T^{1/4}$ (или $1/T^{1/2}$), как показано на рис. 2.10, ε .

В некоторых случаях область температур, в которой происходит возбуждение на край подвижности, по-видимому, отсутствует. Переход Андерсона такого вида может происходить в

наполовину заполненной зоне, в которой по мере увеличения беспорядка локализация происходит во всей зоне раньше, чем на уровне Ферми E_F . В этом случае вблизи перехода можно наблюдать только закон $1/T^{1/4}$, поскольку, если состояния вблизи E_F локализованы, в зоне нет края подвижности (как в сплавах Ge—Fe, которые мы обсудим в разд. 4.5).

Измерения термо-э. д. с. и коэффициента Холла обнаруживают поразительное различие между ситуациями, когда перенос заряда происходит благодаря возбуждению электронов на край подвижности и когда перенос происходит с помощью электронов, имеющих энергию вблизи энергии Ферми E_F . Эта разница будет подчеркиваться в последующих разделах и в гл. 4, в которой содержится обзор экспериментальных данных. Эти данные дают убедительное доказательство существования края подвижности и минимальной металлической проводимости в ферми-стеклах, и именно на основе этого доказательства мы можем с уверенностью применять указанные концепции к валентной зоне и к зоне проводимости в аморфных полупроводниках (гл. 6).

Детальное описание этих эффектов дано в работе [949]. Поскольку проводимость вырожденного электронного газа в низкотемпературном пределе зависит только от поведения волновых функций при E_F , переход Андерсона позволяет определить край подвижности с большей точностью, чем это возможно для веществ или для областей температур, в которых электронный газ невырожден.

При переходе Андерсона не следует ожидать скачка в электронной теплоемкости, поскольку $N(E)$ не испытывает разрыва (ср. разд. 2.4). Ссылки на экспериментальные данные, свидетельствующие в пользу этого, имеются в п. 4.3.3.

2.9. Край подвижности и порог протекания

Многие авторы применяли классическую теорию протекания к электронам в некристаллических веществах. Была рассмотрена изменяющаяся в пространстве потенциальная энергия, представленная на рис. 2.11, и предполагалось, что проводимость можно вычислить, если определить долю P_1 пространства, доступную для электрона с энергией E , и долю P_2 , связанную каналами. Схематически оба объема как функции E представлены на рис. 2.12; $P_1(E)$ представляет полный объем, доступный электрону с энергией E . Кривая P_2 , представляющая объем, доступный для проводимости, как было показано¹⁾, ведет себя вблизи порога протекания как $(E - E_p)^{1/6}$. Если проводимость в доступных областях постоянна, то мы ожидаем, что (при

¹⁾ В работах [678, 679, 765, 1229, 1230]; см. обзоры [396, 680].

$T = 0$) проводимость σ_E на постоянном токе ведет себя как

$$\sigma_E \propto (E - E_p)^{1,6}. \quad (2.67)$$

Едва ли следует подчеркивать, что классическая теория справедлива, если «горы» на рис. 2.11 достаточно высоки и широки, чтобы воспрепятствовать туннелированию, и если долины достаточно широки, чтобы на их ширине укладывалось

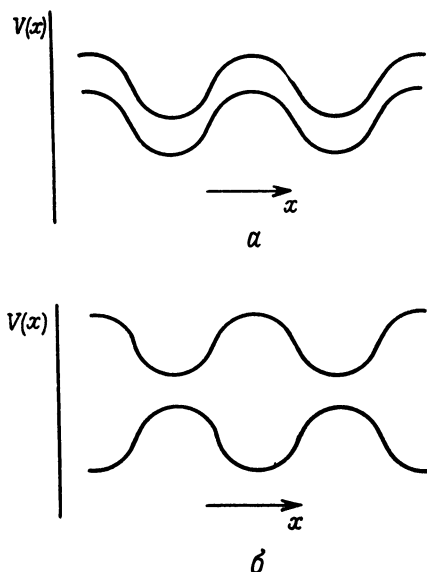


Рис. 2.11. Потенциальная энергия в зоне проводимости и в валентной зоне в случае дальнодействующих флуктуаций, связанных с электростатическими зарядами (а) и флуктуациями плотности (б).

большое число длин волн электрона. Даже если горы достаточно высоки, как это имеет место при рассмотрении задачи о подвижности электронов в плотном паре гелия, нельзя рассчитать классически вероятность для электрона пройти через одну из вершин, изображенных на рис. 2.11.

Коэн¹⁾ и его соавторы в нескольких статьях пытались доказать, что вблизи края подвижности вследствие крупномасштабных флуктуаций потенциала всегда существует область энергий, в которой может быть использована классическая теория протекания, так что проводимость при $T = 0$ $\langle \sigma_E(0) \rangle$ непрерывно уменьшается до нуля по мере того, как E приближается к E_c . В работах [897, 914, 920, 921, 929, 1295] приведены аргументы, показывающие, что дело обстоит иначе. Поскольку,

¹⁾ В статьях [232—234, 236—239, 352, 1363].

однако, существование скачка является основой многих положений настоящей книги, мы укажем здесь на убедительность экспериментальных данных, которые отвергают предположения Коэна. Если бы они были справедливы, кривая зависимости удельного сопротивления от температуры для «перехода Андерсона» выглядела так, как показано на рис. 2.13 в противоположность наблюдаемому поведению, которое представлено на рис. 2.10. Один из немногих случаев, когда температурная зависимость выглядит так, как показано на рис. 2.13, наблюдался

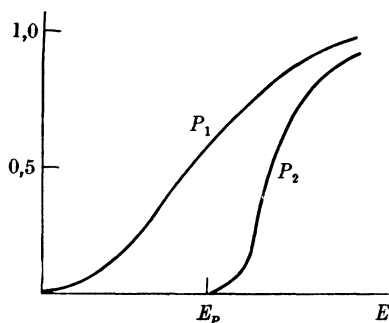


Рис. 2.12. P_1 — объем, доступный электрону с энергией E для потенциала на рис. 2.11; P_2 — область связанных каналов.

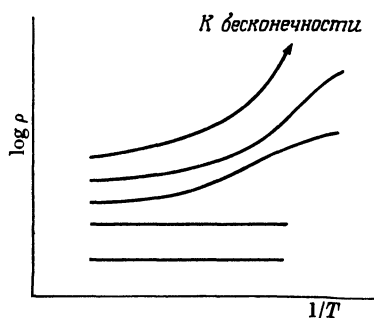


Рис. 2.13. Кривые температурной зависимости удельного сопротивления, которые следует ожидать, если теория протекания применима к потенциалам рис. 2.11.

в системе $\text{NiS}_{1-x}\text{Se}_x$, которая исследована в [153, 614] и детально обсуждалась в [920, 922]. В этой системе происходит переход металл — диэлектрик и следует ожидать фазового расщепления (разд. 4.2), т. е. могут формироваться макроскопические области металлического и неметаллического типов.

Проводимость металлических включений в диэлектрической матрице описана в разд. 4.9. В этом случае металлическое поведение начинается за порогом протекания, и проводимость меняется как $(x - x_0)^{1,9}$, но с неметаллической стороны порога может происходить туннелирование между частицами, и концепция минимальной металлической проводимости может быть уместной. Как мы увидим в разд. 4.9, $\sigma \sim 50 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, когда температурный коэффициент сопротивления меняет знак, что может соответствовать $\sigma_{\text{мин}}$, если диаметр зерен $a \sim 50 \text{ \AA}$.

Могут существовать вещества, в которых флуктуации потенциала велики и крупномасштабны, но все же недостаточно велики, чтобы совсем воспрепятствовать туннелированию. В этом случае мы убеждены, что должен существовать резкий край подвижности E_C , при котором σ_E меняется скачком, как показано на рис. 2.14. Доказательство состоит в том, что локализо-

ванные и распространенные состояния не могут сосуществовать при одной энергии, и если распространенные состояния существуют, то σ_E должна быть конечной. Однако в этом случае $\sigma_{\min}$, возможно, намного меньше полученной выше оценки, и порог подвижности E_C должен находиться близко к порогу протекания E_P . Ситуации, которые могут быть описаны подобным образом, обсуждаются в гл. 4 и 5.

Теория протекания применялась ко многим жидкостям, когда предполагалось, что флуктуации плотности или состава достаточно велики, чтобы воспрепятствовать туннелированию. Однако неясно, при каких условиях это имеет место. В качестве примеров можно привести статьи Козна и Джортнера по жидкой ртути при растяжении, жидкому Те и металлическим растворам аммония, также работу Ходкинсона [580] по некоторым жидким полупроводникам. Для расчета проводимости использовалась теория эффективной среды [757], которая должна дать тот же результат, что и теория протекания, за исключением области вблизи порога протекания [678].

По нашему мнению, важно знать, не приводят ли *статистические* флуктуации к величине σ , которая стремится к нулю на краю подвижности. Эта проблема была рассмотрена Моттом [930], который предположил, что если локализованная волновая функция для потенциала Андерсона, изображенного на рис. 2.1, ведет себя как

$$\psi = \exp(-ar) \sum_n A_n \phi_n,$$

то [ср. формулу (2.43)]

$$\sigma \propto \left(\frac{E_C - E}{B} \right)^s. \quad (2.68)$$

Он нашел, что необходимы величины s , которые больше или равны $2/3$ в трехмерной системе и 1 в двумерной системе, чтобы крупномасштабные флуктуации амплитуды *протяженных* волновых функций не определяли поведение σ при $E - E_C \rightarrow 0$. Такие флуктуации должны приводить к непрерывному изменению σ и к отсутствию минимума металлической проводимости. Но по-

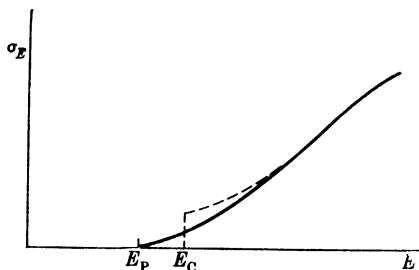


Рис. 2.14. σ_E (проводимость при нулевой температуре) для различных энергий E при наличии действующих флуктуаций.

Сплошная кривая — классическая теория протекания, пунктирная кривая — при разрешенном туннелировании.

скольку, как показано в гл. 4, существует доказательство минимума металлической проводимости в широком классе веществ как в трехмерном, так и в двумерном случаях, то, по-видимому, $s = 2/3$ и $s = 1$ — правильные величины.

Некоторые авторы (см., например, [1365]) предполагают, что поскольку величина $\sigma_{\min} \sim 0,1 e^2/\hbar$ может существовать в двумерной системе, так что происходит скачкообразный переход, то в трехмерном случае величина a в выражении $\text{const}(e^2/\hbar a)$ может стремиться к бесконечности при $E - E_c \rightarrow 0$. Если это так, то не должно наблюдаться $\sigma_{\min}$. Однако отсутствие металлической проводимости меньше $\sim 200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ является сильным аргументом против этого предположения.

2.10. Проводники, диэлектрики и полупроводники

В кристаллических веществах различие между металлическими проводниками и неметаллами было понято с момента появления работы Вильсона в 1930 г. В его модели каждый электрон описывается волновой функцией Блоха [формула (1.1)] с волновым вектором $\mathbf{k}$. Разрешенные энергетические состояния $E_{\mathbf{k}}$ попадают в зоны, которые могут быть разделены запрещенными зонами. Если при нулевой температуре все зоны или заполнены, или пусты, то вещество неметалл. Если энергетическая щель ΔE отделяет заполненные зоны от пустых, вещество — собственный полупроводник с числом носителей, пропорциональным $\exp(-\Delta E/2kT)$. Оно прозрачно для частот, меньших $(\Delta E - E_{\text{экс}})/\hbar$, где $E_{\text{экс}}$ — энергия связи электрона и дырки в экситон. Несобственные полупроводники содержат примеси, которые поставляют мелкие доноры и акцепторы. Если при нулевой температуре одна или несколько зон частично заполнены, то вещество — металл, и проводимость стремится к конечной величине при $T \rightarrow 0$.

Как мы уже видели, в некристаллических веществах собственные волновые функции не являются блоховскими, и $\mathbf{k}$ не есть хорошее квантовое число. Тем не менее первый и наиболее удивительный факт заключается в том, что многие некристаллические вещества прозрачны либо в инфракрасном диапазоне, либо для видимого света; в качестве примеров можно привести SiO_2 , боросиликатные стекла и халькогенидные стекла. Поэтому запрещенная зона определенно должна существовать. Начиная примерно с 1930 г. теория зон в твердых телах так твердо покоилась на концепциях блоховских функций и периодической решетки, что на заре теории некристаллических веществ выражалось некоторое удивление по поводу того, что в них также могут существовать запрещенные зоны [1409]. Однако из модели сильной связи Андерсона (рис. 2.1) стало ясно, что за-

прещенные зоны могут существовать, если изменение случайного потенциала V происходит в ограниченных пределах, так как зона Андерсона не может иметь ширину больше, чем $V_0 + B$, и если два атомных уровня в каждой яме разделены энергией, большей $V_0 + B$, то между ними должна быть щель. Если, однако, случайный потенциал имеет, например, гауссово распределение без верхнего предела, то всегда должны существовать *некоторые* состояния при всех энергиях в запрещенной зоне, хотя бы в небольшом количестве. Это должно выполняться для всех жидкостей, так как тепловые флуктуации плотности не ограничены по амплитуде, хотя в прозрачных жидкостях, таких, как вода, их количество пренебрежимо мало.

Упомянутые выше стекла являются либо полупроводниками, либо диэлектриками в том смысле, что проводимость стремится к нулю с уменьшением температуры. Это не означает с *необходимостью*, что существует запрещенная зона с E_F в ее середине, так что $N(E_F) = 0$. Если $N(E_F)$ — конечная величина, но состояния при E_F локализованы, то можно ожидать, что проводимость ведет себя как $\exp(-B/T^{1/4})$, стремится к нулю с уменьшением температуры и может в некоторых случаях стать совсем малой, даже если $N(E_F)$ достаточно велика. Фактически большинство из описанных в этой книге некристаллических полупроводников имеет конечную величину $N(E_F)$, по-видимому, из-за присутствия точечных дефектов или разного рода микропор. Поэтому при обсуждении стекол и аморфных кремния и германия мы должны начать с концепции непрерывной случайной сетки¹⁾ и принять, что в ней присутствуют некоторые точечные дефекты. В кремнии и германии такими дефектами могут быть вакансии, дивакансии или более сложные кластеры. В SiO_2 известны немостиновые атомы кислорода, присоединенные к одиночным атомам Si. В халькогенидах таким же образом атомы Se или Te могут присоединяться к одиночному атому. В стеклах, которые могут быть получены закалкой из расплава, равновесная концентрация таких дефектов должна быть выше концентрации, соответствующей температуре перехода в стекло. В пленках, полученных напылением или испарением, концентрация дефектов может зависеть от скорости осаждения. Дефекты могут играть различную роль (см. гл. 6—10); они способны фиксировать уровень Ферми, давать сигнал ЭПР, приводить к тому, что основным механизмом проводимости становится прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, могут действовать как центры рекомбинации и т. д.

¹⁾ Идея восходит к работам [330, 1059, 1399], в которых показано, что такая структура может быть образована без добавления энергии на дополнительную деформацию при увеличении числа атомов (ср. гл. 6).

Проводимость кристаллических неметаллов очень чувствительна к присутствию примесей, которые могут образовывать мелкие доноры или акцепторы. Иначе обстоит дело в полупроводниковых стеклах, которые нечувствительны к составу и уровню Ферми в которых зафиксирован вблизи середины запрещенной зоны упомянутыми выше дефектами. Нечувствительность проводимости к составу для этих материалов была впервые установлена ленинградской школой под руководством Коломийца [709]. Более того, у полученных испарением Si и Ge проводимость также менее чувствительна к примесям, чем у кристаллов. Объяснение, которое было дано различными авторами [520, 521, 907], состоит в том, что атомы в стеклообразных или аморфных веществах расположены таким образом, что все валентные электроны участвуют в связях. Так, если фосфор введен в кристаллический германий, как это показано на рис. 2.15, б, пятый электрон слабо связан, а в аморфном германии, как предполагают, атом фосфора окружен *пятью* или *тремя* атомами германия (рис. 2.15, а). Существуют как пентавалентные, так и трехвалентные соединения фосфора ([1016], стр. 62). Того же результата можно ожидать для мышьяка в аморфном Ge. Три p -электрона будут использованы на связь, а два s -элек-

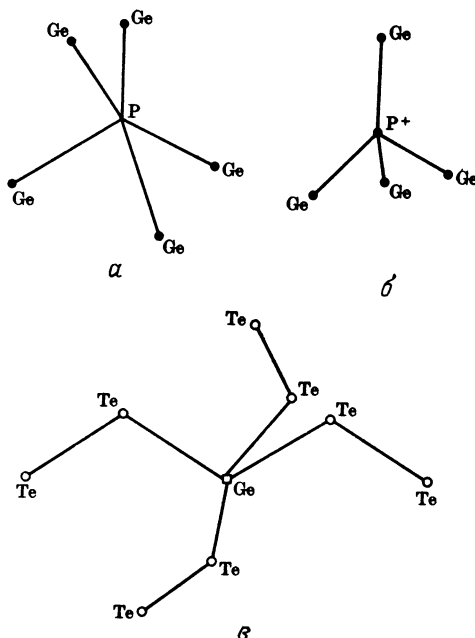


Рис. 2.15. Предполагаемое положение атома фосфора в аморфном германии (а) и кристаллическом германии (б), а также конфигурация Ge—Te согласно [19] (в).

трона выталкиваются в валентную зону. Как мы увидим в гл. 5 и 6, структуры такого типа могут разрушаться при высоких температурах в жидком состоянии; в этом случае координационное число увеличится, и вещество становится металлом.

Альтернативное объяснение, которое принадлежит главным образом Губанову [508], состоит в том, что в запрещенной зоне аморфного вещества всегда присутствуют глубокие локализованные состояния, которые действуют как акцепторы для электронов на мелких донорах или как доноры для мелких акцепторов.

Для халькогенидных стекол и, по-видимому, для всех стекол имеются экспериментальные данные, свидетельствующие в пользу первой модели, хотя они менее очевидны для осажденных слоев кремния (см. ниже). Например, для первой модели в [122] была определена радиальная функция распределения в нескольких сплавах Ge—Te, по виду которой авторы заключили, что цепи Te—Te сцепляются атомами Ge, который, таким образом, имеет четыре соседних атома Te. Их модель показана на рис. 2.15, в. Адлер и др. [19] объяснили результаты по ЯМР [1158] и пришли к аналогичному заключению. Результаты исследований тонкой структуры в широком интервале спектра рентгеновского излучения (EXAFS)¹⁾ обсуждаются в разд. 6.3. Обзор недавних работ по $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$ [1119], GeS, GeSe и GeTe [129] дан в [130]. Представляет интерес возможность конфигурации в GeTe с координационным числом три, при которой каждый атом ведет себя так, как если бы он имел пять электронов, из которых три *p*-электрона образуют связи. Совершенно иной системой, обнаруживающей тот же эффект, является аморфный бор. Углерод увеличивает проводимость в кристаллах, но уменьшает ее в аморфном состоянии [888]. Таким образом, мы в общем случае не ожидаем, что в стеклообразных веществах могут появляться мелкие акцепторы или доноры, связанные с примесями или с отсутствием стехиометрии.

Это справедливо только для веществ с ковалентными связями; аморфные пленки, например $\text{Mg}_{3-x}\text{Bi}_{2+x}$, ведут себя совершенно иначе (разд. 4.4), и в этом случае при изменении *x* уровень Ферми движется из глубины запрещенной зоны в зону проводимости или в валентную зону, а вместе с тем изменяется и концентрация электронов. Более того, в [775] было впервые показано, что при совместном разложении PH_3 и SiH_4 в тлеющем разряде можно в аморфном Si создать мелкие доноры (фосфор с четырьмя валентными связями). Эти доноры отдают свои электроны состояниям дефектов в запрещенной зоне, и до сих пор невозможно получить неионизованные доноры в аморф-

¹⁾ От английского Extended X-ray Absorption Fine Structure.

ном кремнии. Таким образом, для этих веществ гипотеза Губанова справедлива. Более подробное обсуждение дается в гл. 6 и 7.

Итак, некристаллические вещества имеют зону проводимости и валентную зону, а также состояния в запрещенной зоне, которые фиксируют уровень Ферми. Зависимость плотности состояний от энергии, характерная для аморфных кремния и германия, показана на рис. 2.16, б. Состояния в запрещенной зоне, связанные с глубокими донорами, лежат ниже акцепторных состояний; если эти две области энергий перекрываются, то $N(E_F)$ конечна и имеются свободные спины и сигнал ЭПР.

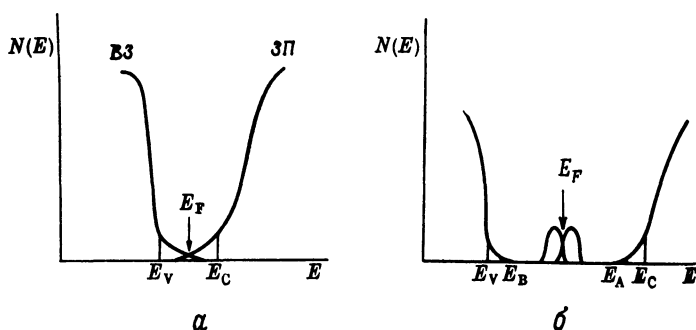


Рис. 2.16. Плотность состояний в аморфном некристаллическом полупроводнике.

а — модель Козна и др. [240] (КФО-модель); б — с состояниями в запрещенной зоне, возникающими благодаря тому, что свободные связи действуют как глубокие доноры, расположенные по энергии ниже акцепторов.

В халькогенидных стеклах неспаренные электроны (которые дают сигнал ЭПР) редко присутствуют в отожженном веществе (за исключением тех, которые связаны с магнитными примесями, такими, как железо), хотя имеются данные, обзор которых будет приведен в гл. 9, что уровень Ферми фиксирован¹⁾. Там мы изложим модель «заряженных свободных связей» и фиксации уровня Ферми электронными парами.

Обратимся теперь к природе зоны проводимости и валентной зоны. Обычно считают, что любая форма разупорядочения приводит к образованию области «собственных» локализованных состояний у краев зон, как показано на рис. 2.16 между E_C и E_V . Предположения об их существовании появились давно [93, 448], и они в действительности мало отличаются от элек-

¹⁾ Говоря «фиксирован», мы подразумеваем, что если ввести малое количество мелких доноров δn , то при $\delta n \rightarrow 0$ уровень Ферми при нулевой температуре не сдвигается, как это было бы в собственном полупроводнике.

тронных или дырочных ловушек, обнаруженных во многих кристаллических полупроводниках. Новым для аморфных полупроводников является представление о непрерывной области или зоне *собственных* локализованных состояний и об активационном механизме переноса заряда с помощью прыжков между ними.

К моменту написания этой книги достигнут незначительный прогресс в расчете области этих локализованных состояний для ковалентных полупроводников; считается, что локализация является следствием либо вариации углов связей, либо флуктуаций плотности $\Delta\Omega/\Omega$, которые через деформационный потенциал E_0 приводят к случайному потенциалу. Случайный потенциал при этом должен быть равен $E_0\Delta\Omega/\Omega$. Стерн [1225] в своих расчетах принял, что случайные флуктуации и их радиальное распределение являются произвольными параметрами; для Si он получил положение края подвижности, подвижность на краю ($6 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) и плотность состояний $N(E_C)$.

Маловероятно, что отсутствие дальнего порядка вносит значительный вклад в локализацию s -состояний, как показывают рассуждения, приведенные в разд. 2.3; примером может служить зона проводимости жидкого аргона (разд. 5.13). Однако в стеклах, в которых имеется большая доля p -состояний, интегралы перекрытия зависят от ориентации двух орбиталей. Хотя ближний порядок сохраняется, сильно зависящий от направления интеграл перекрытия для пар атомов во второй координационной сфере должен значительно изменяться. Известно, что вторая координационная сфера вносит в энергию зон такой же вклад, как и ближайшие соседи, так что, по-видимому, можно использовать уравнение (2.42), приняв $V_0 \approx 1/2 I \sqrt{z}$. Если это так, то

$$E_C - E_A \sim \frac{1}{16} z(z-1)^{-1} I \sim \frac{B}{32(z-1)}. \quad (2.69)$$

Мы видим, что при $z=4$ примерно 1% состояний в зоне может быть локализован. Область локализованных состояний шириной 0,1 эВ соответствует ширине зоны 10 эВ. Естественно, что такой оценке нельзя придавать большого значения, она указывает только на то, что возможна область локализованных состояний, занимающая несколько процентов от ширины зоны.

Можно ожидать, что проводимость полупроводника, в котором имеется область локализованных состояний вблизи края зоны, является суммой двух составляющих.

а. Проводимость электронов на уровне E_A , которую можно представить в виде

$$(eN_C\mu) \exp\left(-\frac{E_A - E_F}{kT}\right), \quad (2.70)$$

где N_C — число состояний в зоне проводимости, в которых может находиться электрон,

$$N_C \approx \int_0^{kT} N(E) dE, \quad (2.71)$$

а μ — прыжковая подвижность

$$\mu = v_{ph} \frac{ea^2}{kT} \exp\left(-\frac{w}{kT}\right), \quad (2.72)$$

w — энергия активации прыжка, которая может уменьшаться при низких температурах, поскольку становятся возможными прыжки с переменной длиной. Обсуждение такой возможности в соответствии с [480] дано в гл. 6. Кроме того, вокруг захваченного электрона будет происходить деформация вещества, вследствие чего энергия w частично связана с образованием полярона.

б. Составляющая проводимости электронов вблизи края подвижности, которая эквивалентна проводимости, определяемой формулой (2.57), а именно:

$$\sigma_{\min} \exp\left[-\frac{E_C - E_F}{kT}\right]. \quad (2.73)$$

Для сравнения с (2.70) удобно переписать (2.73) в виде

$$e^2 N(E_C) v_{el} a^2, \quad (2.74)$$

где

$$v_{el} = \frac{\sigma_{\min}}{e^2 N(E_C) a^2} = \frac{1}{\hbar a^3 N(E_C)} \sim \frac{\Delta E}{\hbar},$$

а $\Delta E = E_C - E_A$. Предполагается, что величина электронной частоты v_{el} значительно больше v_{ph} , так что можно ожидать излома на кривой температурной зависимости проводимости. Такой излом, наблюдавшийся [774] в высокоомном аморфном кремнии, описан в п. 6.4.2. Излом наблюдался также при измерениях дрейфовой подвижности и является, возможно, наиболее сильным подтверждением резкого изменения μ на краю подвижности в аморфном полупроводнике.

Часто представляет интерес вопрос о том, переносится ли основная часть тока в заданном диапазоне температур электронами вблизи E_A или E_C (или дырками вблизи эквивалентных значений энергии). Существуют следующие методы для разделения этих составляющих.

1. В случае прыжковой проводимости энергии активации, которые определяют проводимость [уравнение (2.72), см. также разд. 2.13] и термо-э. д. с.

$$S = \frac{k}{e} \left(\frac{E_C - E_F}{kT} + \text{const} \right),$$

должны различаться на величину ω . Если проводимость определяется областью энергий вблизи E_c , то они должны иметь одинаковые энергии активации. Этот метод был использован в кристаллах для установления прыжковой поляронной проводимости (гл. 3). В гл. 6 обсуждается использование этого метода в аморфных полупроводниках.

2. Если проводимость осуществляется электронами вблизи E_c , то холловская подвижность (см. разд. 2.14) μ_H должна не зависеть от T и иметь величину около $0,1 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Если проводимость осуществляется электронами вблизи E_A , холловская подвижность, вероятно, мала.

3. Величина σ_0 в формуле для проводимости [$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT)$] должна быть меньше в случае прыжковой проводимости; обсуждение имеется в гл. 3 и 6, но надежных критериев пока не получено.

Для развития этих представлений в случае аморфных полупроводников важную роль играет модель КФО, предложенная Козном, Фриче и Овшинским [240] и изображенная на рис. 2.16, а. В работе [240] для исследования полупроводников использовалось представление о краях подвижности, идентичных введенной Моттом [907] величине E_c . Кроме того, там рассмотрены хвосты локализованных состояний, которые отщепляются от зоны проводимости и валентной зоны вследствие разупорядочения, а также возможное перекрытие между хвостами. Когда хвосты перекрываются, образуется равное число *заряженных* состояний обоих знаков. В настоящее время считается, что такого перекрытия хвостов не происходит в большинстве аморфных полупроводников, хотя, без сомнения, они перекрываются в других случаях, например в расширившейся жидкой ртути (см. следующий раздел и п. 5.14.1). Перекрытие зон, приводящее к конечной величине $N(E_F)$, является следствием действия дефектов акцепторного или донорного типа (рис. 2.16, б).

в. Если $N(E_F)$ конечна, то следует ожидать третьего вида проводимости, а именно прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, осуществляемой носителями с энергиями вблизи уровня Ферми. Такая проводимость пропорциональна $\exp(-B/T^{1/4})$ и дает основной вклад в величину тока при достаточно низких температурах. Все три составляющие проводимости обсуждаются в гл. 6.

Состояния в запрещенной зоне могут быть различного рода. Были постулированы вакансии и дивакансии, в частности дивакансии для аморфного кремния (гл. 7). В нейтральном состоянии они являются бесспиновыми глубокими донорами, но могут действовать и как акцепторы. В заряженном состоянии они имеют спин. Если зоны их энергетических уровней в двух

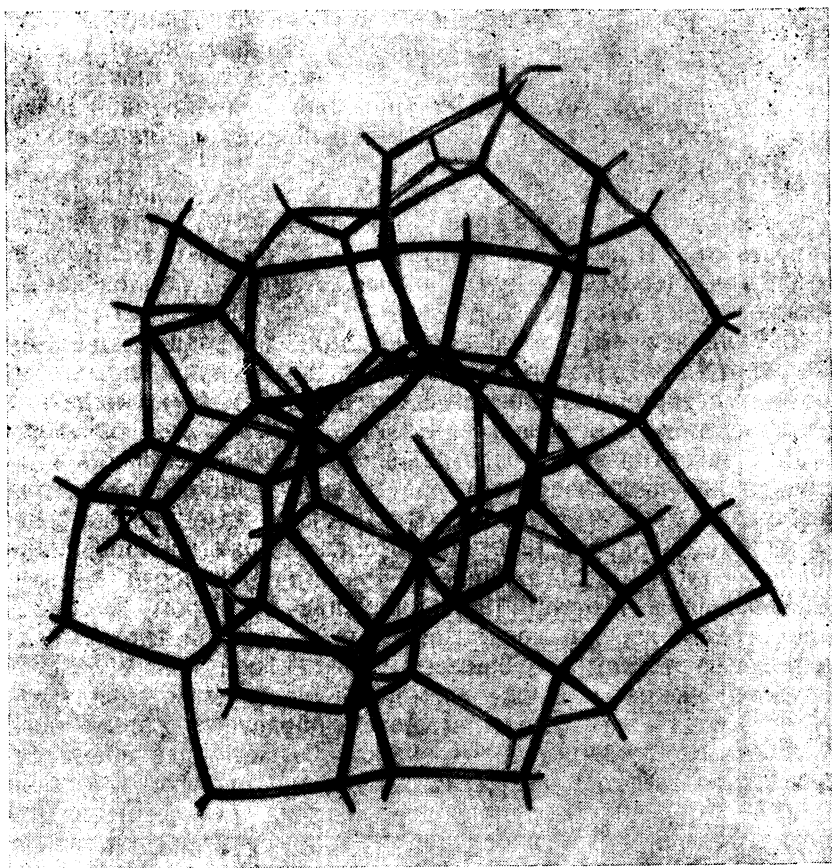


Рис. 2.17. Свободная связь.

возможных состояниях перекрываются, как показано на рис. 2.16, б, то следует ожидать появления *заряженных* состояний со спином. Другой вид дефектов, который не характерен для кристаллов, за исключением дислокаций и поверхностей, — это свободная связь (рис. 2.17). Ярким примером является конец цепочки в аморфном селене, но он, вероятно, существует во всех аморфных веществах, а в кристаллах только в том случае, когда атом имеет нечетное координационное число (как As в As_2Se_3). Свободная связь в нейтральном состоянии должна иметь свободный спин, но если она заряжена, то спин равен нулю. Третьим видом дефекта являются микропоры. В большинстве кристаллов число свободных связей на поверхности микропоры — четное; считается, что спины образуют пары пу-

тем перераспределения по атомам (гл. 7), и результирующий спин отсутствует. Однако в стеклах или в кристаллах с нечетным координационным числом это не так, и возможно нечетное число свободных связей.

Чтобы получить конечную величину $N(E_F)$ в случае точечных дефектов, необходима смесь заряженных состояний. При этом возможно оптическое возбуждение с E_F в зону проводимости так же, как и прыжки с переменной длиной, и проводимость на переменном токе, меняющаяся по закону $\omega^{0.8}$ (разд. 2.15).

Для состояний, лежащих глубоко в запрещенной зоне, положение атомов вокруг дефекта зависит от того, занято состояние или нет. Для мелких состояний эффект мал, но это не обязательно так для глубоких состояний. В действительности для свободных связей в халькогенидах эффект очень велик, в частности для положительно заряженных свободных связей, которые могут образовывать сильную химическую связь с соседом. Следствие этого может оказаться, что все такие связи заряжены либо положительно, либо отрицательно, а уровень Ферми «фиксирован» среди состояний с конечной плотностью, даже если $N(E_F)$ — *одноэлектронная* плотность состояний — исчезает. Такая ситуация обсуждается ниже в гл. 3, 6, 8 и 9.

Остается вопрос о том, достаточно ли велики крупномасштабные флуктуации потенциала, которые существуют в аморфных полупроводниках, чтобы направить носители по выделенным каналам протекания, как это изображено на рис. 2.11. Имеются некоторые данные¹⁾, что такие флуктуации могут существовать в пленках, полученных распылением или испарением, в которых имеются микропоры, возможно, заряженные. Эти данные рассматриваются в гл. 6. Однако для веществ, не содержащих микропор, таких, как кремний, осажденный в тлеющем газовом разряде, и халькогенидные стекла, насколько нам известно, нет данных, подтверждающих существование крупномасштабных флуктуаций потенциала.

2.11. Полуметаллы и псевдощели

В некоторых аморфных и жидких веществах хвосты состояний валентной зоны и зоны проводимости могут перекрываться, как в модели КФО (см. также рис. 2.16, а), причем степень перекрытия, а иногда и энергия Ферми могут меняться с изменением состава или температуры. Плотность состояний в таком случае имеет минимум, который часто называют «псевдощелью». При-

¹⁾ Барна и сотр. (см., например, [97]) на основании результатов исследования электронным микроскопом в проходящем пучке утверждают, что в аморфных Si и Ge, полученных испарением, имеются флуктуации плотности масштаба ~ 100 Å.

мерами могут служить сплавы Mg—Bi (разд. 4.4), расширившаяся жидкая ртуть и некоторые жидкие сплавы теллура (разд. 5.17). Перекрывающиеся зоны Хаббарда также рассмотрены в п. 4.2.4. Естественно обобщить идею локализованных состояний в хвостах зон и ввести локализованные состояния в псевдощели. Переход Андерсона может произойти в том случае, когда из-за уменьшения перекрытия состояния вблизи E_F становятся локализованными¹⁾. Можно дать следующую оценку плотности состояний, при которой происходит переход. Если записать, как в уравнении (2.23), $g = N(E_F)/N(E_F)_{св}$, то проводимость равна

$$\sigma = \frac{S_F e^2 a g^2}{12\pi^3 \hbar}. \quad (2.75)$$

Записав $S_F = 4\pi k^2$ и (для двухвалентного металла) $k \approx \pi/a$, из (2.75) получим

$$\sigma = \frac{g^2 e^2}{3\hbar a}.$$

Локализация должна произойти, когда эта величина становится равной минимальной металлической проводимости, которую можно представить из (2.54) как

$$\sigma_{\min} = \frac{\pi e^2}{4z\hbar a} \left(\frac{B}{V_0} \right)_{\text{крит}}^2.$$

Таким образом, для локализации

$$g = \left(\frac{3\pi}{4z} \right)^{1/2} \left(\frac{B}{V_0} \right)_{\text{крит}} = 0,31, \quad (2.76)$$

если $(B/V_0)_{\text{крит}} = 1/2$. Эта оценка, довольно хорошая с точки зрения эксперимента, получена в предположении, что концепция минимальной металлической проводимости может быть использована для различных типов разупорядочения.

Таким образом, если g больше или порядка $1/3$, то имеет место металлическая проводимость, которая равна или больше $\sigma_{\min}$. Если g меньше $\sim 1/3$, то при высоких температурах ток переносится электронами, возбужденными на край подвижности E_c , или дырками на E_v , а при более низких температурах — с помощью прыжковой проводимости электронов вблизи уровня Ферми E_F . В работах по жидкостям имеются многочисленные данные, свидетельствующие о таком поведении; они обсуждаются в гл. 5. Однако неясно, происходят ли при этом прыжки или дрейф локализованных носителей в жидкости, хотя, несомненно, наблюдается возбуждение до энергии E_c . Для твердых тел случай аморфных сплавов Mg—Bi обсуждается в гл. 4.

¹⁾ В модели КФО для полупроводников (разд. 2.10) предполагается, что состояния должны иметь положительный или отрицательный заряд.

2.12. Некоторые расчеты плотности состояний

Для некристаллических систем имеется мало точных расчетов плотности состояний. Для случая ковалентных полупроводников была проделана большая работа, обзор которой приводится в последующих главах. Получен вид зависимости плотности состояний от энергии, который согласуется с оптическими и фотоэмиссионными данными. Однако к настоящему времени не было достигнуто успеха в объяснении с их помощью поведения вблизи края зоны (E_A или E_V на рис. 2.16), что особенно важно для интерпретации электрических свойств.

Обсудим ряд работ, относящихся к исследованию хвостов плотности состояний. В [435] было показано, что для одномерной случайной цепочки водородоподобных потенциалов плотность состояний в хвосте спадает по закону

$$N(E) = \text{const} |E| \exp \left(-\frac{4}{3} \left| \frac{E}{E_0} \right|^{3/2} \right), \quad (2.77)$$

где E_0 — энергия ионизации в одной яме. Трехмерный аспект проблемы, связанной с хвостами плотности состояний, впервые обсуждался Кейном [638] для сильно легированных полупроводников. В работах [524, 800, 1411] вычисления для одномерной системы были обобщены на случай трехмерной системы¹⁾. Применение к свойствам люминесценции в GaAs : Si рассмотрено в [1089].

Для модели Андерсона Ллойд [804] получил точное выражение для $N(E)$, применив лоренцев закон для функции распределения $P(V_i)$, определение которой дано в разд. 2.3. В [885] проделаны вычисления для квадратичной зависимости $P(V_i)$ и простой кубической решетки. В этом случае плотность состояний имеет заметный хвост. Ширина зоны равна $B + V_0$, но состояния в хвосте имеются лишь в тех местах, где статистическая флуктуация приводит к большому объему, в котором все ямы имеют наименьшее (или наибольшее) значение V_i . Поэтому в такой модели радиус наименьших локализованных состояний бесконечен. Разумеется, это было бы не так для гауссова распределения.

В работах [269, 800, 859] (ссылки на несколько более ранние работы содержатся в работе [269]) были проделаны вычисления для случайного распределения водородоподобных центров — задача, соответствующая примесной зоне в некомпенсированном полупроводнике в пренебрежении корреляциями. Вид зависимо-

¹⁾ Согласно работе [1411], закон, по которому меняется плотность состояний в d -мерном пространстве, имеет вид $\exp(-\text{const}|E|^{2-(1/2d)})$. Данные, свидетельствующие об изменении по закону $\exp(-\text{const}|E|)$ в случае двумерной системы, имеются в работе [1073].

сти $N(E)$ изображен на рис. 2.18. Низкоэнергетический хвост, подобный полученному в [524], обусловлен тем, что близко расположенные пары центров при объединении дают низкоэнергетические состояния с энергией $-4e^4m/2\kappa^2\hbar^2$. Отсутствие хвоста в области больших энергий является следствием того, что соответствующее состояние становится p -состоянием с энергией $-me^4/2\kappa^2\hbar^2$. Лифшиц обнаружил, что при малой плотности $N(E)$ должна иметь минимум. Этот минимум был получен после

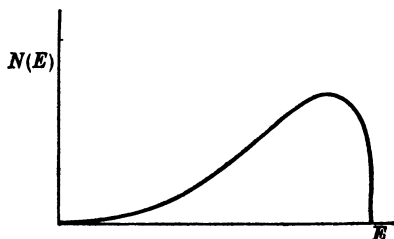


Рис. 2.18. Плотность состояний для случайной системы центров.

того, как все центры были разбиты на близлежащие пары, у которых молекулярные орбитали могут иметь положительную или отрицательную четность. Состояния с разной четностью разделены энергией $2I$, так что образуются две зоны, которые, возможно, перекрываются. Этот результат был подтвержден в работе [818]. Однако минимум может существовать только при таких плотностях, при которых наполовину заполненная зона не являлась бы металлической с учетом корреляции. Минимум в примесной зоне, существование которого подтверждается некоторыми данными (гл. 4), вероятно, является следствием корреляции.

2.13. Термо-э. д. с.

В этом разделе дана сводка формул, необходимых для интерпретации данных по термо-э. д. с. Термо-э. д. с. может быть выражена через σ_E ; в разд. 2.2 мы определили эту величину для неупорядоченной решетки при нулевой температуре и показали, что при конечной температуре

$$\sigma = - \int \sigma_E \frac{\partial f}{\partial E} dE,$$

где f — функция Ферми (2.1). Термо-э. д. с. S в этом случае выражается формулой [268]

$$S\sigma = \frac{k}{e} \int \sigma_E \frac{E - E_F}{kT} \frac{\partial f}{\partial E} dE. \quad (2.78)$$

Доказательство заключается в следующем. Если F — электрическое поле, то ток dj электронов с энергией между E и $E + dE$ равен

$$dj = -\sigma_E \frac{\partial f}{\partial E} F dE.$$

Свободная энергия, переносимая этим током, равна $(-1/e) \times \times (E - E_F) dj$, или

$$\frac{1}{e} \frac{\partial f}{\partial E} \sigma_E (E - E_F) F dE.$$

Интегрируя это выражение, получаем формулу для суммарного переноса тепла электронами, который равен $j\Pi$, где Π — коэффициент Пельтье. Таким образом,

$$\Pi j = \frac{F}{e} \int \sigma_E \frac{\partial f}{\partial E} (E - E_F) dE.$$

Так как $S = \Pi/T$, то отсюда следует равенство (2.78).

Можно получить следствия из этого выражения. Для металлов ток определяется электронами с энергиями вблизи E_F , так что мы получим обычное выражение

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3} \left(\frac{d(\ln \sigma_E)}{dE} \right)_{E=E_F}. \quad (2.79)$$

Если газ невырожден, то в случае параболической зоны получим

$$S = \frac{3k}{2e} \ln T + \text{const.} \quad (2.80)$$

Если kT больше ширины зоны, то

$$S = \frac{k}{e} \ln \frac{c}{1-c}, \quad (2.81)$$

где c — отношение числа электронов к числу узлов. Формула (2.81) была получена в [550]. Она согласуется с экспериментом для стекол, содержащих ионы ванадия V^{4+} и V^{5+} (гл. 3), при не слишком низких температурах.

Для полупроводников, в которых можно определить среднюю длину свободного пробега L , мы получаем обычную формулу

$$S = \frac{k}{e} \left(\frac{E_C - E_F}{kT} + \frac{5}{2} + r \right),$$

где $r = d(\ln \tau)/d(\ln E)$, а τ — время релаксации L/v . В случае аморфных полупроводников, для которых предполагается скачок $\sigma(E)$ при E_C , краткое вычисление приводит к [268, 441]

$$\frac{k}{e} \left(\frac{E_C - E_F}{kT} + 1 \right). \quad (2.82)$$

Добавочные члены порядка T зависят от $d \ln \sigma / dE$. Следует заметить, что если $E_C - E_F$ меняется с температурой как

$$E_C - E_F = \varepsilon_0 - \gamma T,$$

то ¹⁾

$$S = \frac{k}{e} \left(\frac{\varepsilon_0}{kT} - \gamma + 1 \right). \quad (2.83)$$

Соотношение между σ и S имеет вид

$$\ln \frac{\sigma_{\min}}{\sigma} = \frac{eS}{k} - 1 \quad (2.84)$$

и используется в дальнейшем в гл. 5.

В окрестности перехода Андерсона (где $\varepsilon = E_C - E_F$ близко к нулю) имеем [925]

$$\sigma = \sigma_{\min} f(\varepsilon).$$

Это выражение стремится к $1/2\sigma_{\min}$ при $\varepsilon = 0$, а

$$S = \frac{k}{e} \left\{ \frac{\varepsilon}{kT} + \left(1 + \exp \frac{\varepsilon}{kT} \right) \ln \left[1 + \exp \left(- \frac{\varepsilon}{kT} \right) \right] \right\} \quad (2.85)$$

стремится к $(k/e) 2 \ln 2$ при $\varepsilon = 0$.

Обычно предполагается для проводимости при E_A (или E_B) в аморфных полупроводниках, что выражение (2.82) справедливо, если вместо E_C подставить E_A , но внутри скобок нужно подставить $n+1$ вместо 1, если $N(E) \propto E^n$ у дна зоны проводимости. Поэтому в области прыжковой проводимости энергии активации для σ и S различаются на энергию ω , необходимую для прыжка. Это подтверждается многими данными по проводимости поляронного типа (гл. 3) и по прыжковой проводимости между андерсоновскими локализованными состояниями (гл. 6). Важным обстоятельством, которое будет рассмотрено в п. 6.4.8, является то, что в полупроводнике при увеличении температуры когда происходит переход от прыжковой проводимости вблизи E_A к проводимости по делокализованным состояниям вблизи E_C , термо-э. д. с. может *возрасти* в коротком интервале температур или, если переход нерезкий, может существовать область температур, в которой *кажущаяся* энергия активации ε_S в (2.83) меньше энергии активации проводимости ε_σ .

Другая возможная причина разности между ε_S и ε_σ , которая часто наблюдается в аморфных полупроводниках, заключается в неоднородности, когда случайные поля приводят к изменению

¹⁾ В [379] было выражено сомнение, присутствует ли в этом уравнении γ . Мы уверены, что формула (2.83) верна, хотя γ и исчезает из коэффициентов Томпсона [190].

энергии Ферми в областях, слишком протяженных, чтобы происходило туннелирование. Согласно [991], можно ожидать, что

$$\varepsilon_\sigma - \varepsilon_S \approx \frac{1}{6} \Delta E,$$

где ΔE — разность энергий между минимумом и максимумом любой из флуктуаций потенциала, изображенной на рис. 2.11.

Если проводимость определяется движением электронов на уровне Ферми, то в случае делокализованных состояний можно использовать формулу (2.79), и, если $L \sim a$, так что $\sigma \propto \{N(E_F)\}^2$, можно записать

$$S = \frac{2\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \left(\frac{d}{dE} \ln N(E) \right)_{E=E_F}. \quad (2.86)$$

В [907] и в первом издании этой книги предполагалось, что, если состояния локализованы и проводимость прыжковая, формулу (2.79) можно еще использовать, но это предположение не-правильно. Расчет термо-э. д. с. в этом случае был дан в работах [189, 725, 991, 1414]. При низких температурах ниже температуры Нееля для аморфного материала свободные моменты отсутствуют, и их вклад в магнитную энтропию пренебрежимо мал. В этом случае, взяв в качестве исходной формулу (2.78), мы проинтегрируем по всей области энергий W , которые дают вклад в термо-э. д. с., предполагая, что это — энергия прыжковой проводимости, которая в случае прыжков с переменной длиной равна

$$W \sim k(T_0 T^3)^{1/4}.$$

Здесь T_0 определяется из соотношения $\sigma \propto \exp \{-(T_0/T)^{1/4}\}$. Проводимость запишем в виде

$$\sigma = e^2 N(E) D,$$

где D — коэффициент диффузии независимо от характера прыжков. Тогда (2.78) дает

$$S = \frac{kW^2}{2ekT} \left(\frac{d \ln N}{dE} \right)_{E=E_F}. \quad (2.87)$$

Для прыжков с переменной длиной

$$\frac{W^2}{kT} = k \sqrt{T_0 T},$$

так что S меняется как $\sqrt{T}$. Для прыжков между ближайшими соседями $S \rightarrow \infty$ при $1/T \rightarrow 0$.

Согласно [991, 1414], постоянная в выражении для S равна $1/3\xi^3$, причем были получены различные значения ξ , а именно 0,453 [991] и 0,35 [1414].

Эти формулы были получены для бесспиновых частиц и справедливы ниже температуры Нееля¹⁾ для аморфного антиферромагнетика, которым должно быть любое ферми-стекло. Выше температуры Нееля в термо-э. д. с. должна входить доба-

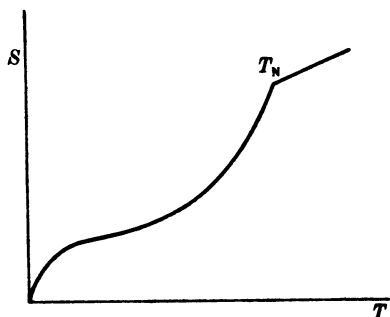


Рис. 2.19. Термо-э.д.с. S при прыжковой проводимости; показан ожидаемый характер зависимости вблизи температуры Нееля T_N .

вочная составляющая $(k/e) \ln 2$, которая часто наблюдается в аморфных полупроводниках в области прыжковой проводимости [189]. Таким образом, кривая зависимости термо-э. д. с. от температуры должна иметь вид, изображенный на рис. 2.19.

2.14. Эффект Холла

Классическая формула для коэффициента Холла

$$R_H = \frac{1}{nec},$$

где n — концентрация электронов в единице объема, по-видимому, справедлива для вырожденного газа даже при $L \sim a$, как, например, для жидких металлов с большим сопротивлением, если только g [ср. с формулой (2.22)] не становится меньше единицы. Во всех других случаях, которые будут обсуждаться в этой книге, это уравнение *несправедливо*. Перечислим эти случаи.

а. Проводимость с помощью электронов, возбужденных на край подвижности.

б. Проводимость в вырожденном электронном газе, когда $g < 1$, но состояния не локализованы.

в. Прыжковая проводимость либо невырожденных электронов, либо электронов с энергией вблизи E_F . Такая проводимость *существенно* зависит от механизма взаимодействия с фононами, и поэтому основная часть обсуждения прыжковой проводимости перенесена в следующую главу (разд. 3.9). Случаи «а» и «б»

¹⁾ Существование температуры Нееля для аморфного антиферромагнетика еще не доказано ни для какого вида взаимодействия (см. п. 4.2.5), но здесь будет сделано такое предположение.

были рассмотрены Фридманом [431, 432]. Используя модель Андерсона в предположении, что фазы атомных волновых функций случайны и что трехузельная модель (разд. 3.9) применима, Фридман получил следующее выражение для холловской подвижности¹⁾:

$$\mu_H = \frac{2\pi\eta\bar{z}ea^2}{z^2\hbar} a^3BN(E_C). \quad (2.88)$$

Здесь, как и прежде, B — ширина зоны без учета беспорядка, z — координационное число, $\bar{z}$ — среднее число замкнутых трехузельных путей вблизи произвольно выбранного узла. Фридман принял, что η , проекция площади трехузельного пути на направление, перпендикулярное магнитному полю, равна $1/3$ в трехмерной и $3/4$ в двумерной системе. Для величины $a^3BN(E_C)$ возможно грубое приближение в виде

$$\left\{1 + \left(\frac{V_0}{B}\right)^2\right\}^{-1/2}$$

и, таким образом, при отношении V_0/B , равном приблизительно 2 для трех измерений и приблизительно 1 для двух, она равна $1/\sqrt{5}$ и $1/\sqrt{2}$ соответственно. Фридман предполагал $\bar{z} = z$, а мы примем $z = 6$ для трехмерного случая и $z = 4$ для двумерного. Это дает в трехмерном случае

$$\mu_H = \frac{ea^2}{7\hbar} = 0,23 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}, \quad (2.89)$$

если $a = 3 \text{ \AA}$. Соответствующая величина для двумерного случая равна

$$\mu_H = \frac{2ea^2}{3\hbar} = 1 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}. \quad (2.90)$$

Согласно Фридману, коэффициент Холла всегда должен быть отрицателен независимо от того, являются носителями электроны или дырки. Этот результат связан с трехузельным приближением и должен соответствовать модели Андерсона, в которой случайный потенциал введен, например, в структуру с плотной упаковкой. В простой кубической решетке следует использовать все четыре узла по краям квадрата ($ABCD$), и в этом случае ожидается *положительный* эффект для дырок. Для реальной ситуации, а именно для узлов со случайным располо-

¹⁾ Аналогичный результат был получен в [160] для электрона на дне зоны проводимости в магнитном полупроводнике, когда он сильно рассеивается случайными моментами (см. разд. 4.8 и обсуждение в [432]). Авторы [639, 640], следуя [858], получили аналогичный результат. В [641] приведен критический обзор теории.

жением в пространстве, трехузельная модель, по-видимому, соответствует действительности. В аморфных полупроводниках, в которых, как установлено, знак термо-э. д. с. соответствует поведению p -типа, коэффициент Холла обычно имеет отрицательный знак. Однако существуют случаи положительного значения R_H с термо-э. д. с. n -типа, и такая инверсия знака не предсказана Фридманом. Эти случаи описаны в гл. 6—9. Эмин [378, 379] предположил, что прыжки избыточного электрона между *анти-связывающими* орбиталями по трехузельному кольцу могут привести к поведению p -типа. Если это объяснение правильно, то оно должно означать, что волновая функция теряет память о фазе при переходе от одной пары орбиталей к другой; величина a_E в разд. 2.6 должна быть приравнена к a .

Поведение R_H с увеличением средней длины свободного пробега, когда знак R_H (для дырок) должен измениться на положительный (поведение p -типа), не исследовано теоретически и не наблюдалось экспериментально, за исключением, возможно, изменения знака R_H (с положительного на отрицательный) в NiO, легированном Li (p -тип) вблизи температуры Нееля, когда сильное спиновое рассеяние может привести к ситуации, при которой $L \sim a$ ([79], стр. 60).

Необходимо также отметить, что если мы записываем дрейфовую подвижность в виде $\mu_c = 0,05 e / [\hbar a k T N(E_c)]$, то

$$\frac{\mu_H}{\mu_c} \approx 3a^3 N(E_c) kT,$$

и это отношение должно быть значительно меньше единицы (скажем, $\sim 1/10$) до тех пор, пока область энергий до края подвижности достаточно велика.

Формула Фридмана (2.88) применяется в этой книге для следующих случаев:

а) ток электронов или дырок на краю подвижности в аморфных полупроводниках (п. 6.4.7);

б) электроны на краю подвижности в расширившейся жидкой ртути (п. 5.14.1);

в) электроны на краю подвижности в Si:P (п. 4.3.5);

г) электроны на краю подвижности в случае двумерной проводимости на границе раздела Si/SiO₂ (разд. 4.6).

Следует отметить, что предсказание температурно-независимой холловской подвижности примерно такой величины, которую дает формула (2.89), находится в согласии с экспериментом, хотя численный множитель, так же как и знак, вызывает сомнения.

Обращаясь теперь к случаю вырожденного газа, рассмотрим коэффициент Холла, а не подвижность. В случае ферми-стекла,

в котором ток проводят электроны вблизи края подвижности, мы ожидаем, что

$$R_H = \frac{\mu_H}{c\sigma_{\min}} \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right),$$

где $\varepsilon = E_C - E_F$. Для оценки величины $\mu_H/\sigma_{\min}$ удобно использовать формулы (2.49) для $\sigma_{\min}$ и (2.88) для μ_H ; в результате получим

$$R_H = \frac{4}{3zlecN(E)} \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad (E = E_C). \quad (2.91)$$

При $\varepsilon \rightarrow 0$, т. е. при переходе Андерсона, нет скачка в R_H , и формула (2.91) остается справедливой при $E = E_F$. Если выразить I через плотность состояний свободных электронов, используя формулы (2.3) и (2.28), то (2.91) в случае двухвалентного металла сводится к

$$R_H = \frac{C}{necg}, \quad (2.92)$$

где $C \approx 0,7$, g — отношение $N(E_F)/N(E_F)_{\text{св}}$, а $N(E_F)_{\text{св}}$ представляет величину, которую имела бы $N(E_F)$ в отсутствие разупорядочения. Обычно разупорядочение уменьшает $N(E_F)$ для одной зоны, как это показано на рис. 2.1, б, либо g может относиться к спаду $N(E)$ в псевдощели ниже величины, соответствующей свободным электронам (рис. 2.16, а).

Уравнение (2.92) было довольно успешно применено в следующих случаях.

1. Две перекрывающиеся зоны в расширившейся жидкой ртути.

2. Две перекрывающиеся зоны в металлоаммониевых растворах, в частности в растворах цезия и лития, когда переход далек от критической точки [1290].

3. Вольфрамовые бронзы (п. 4.7.6).

4. Si:P в предположении, что в электронном газе нет сильных корреляций (п. 4.2.4).

Это уравнение, однако, не соответствует экспериментальным данным в жидком Те и в сплавах Те—Se (разд. 5.16), в которых $\mu_H = \text{const}$ и $R_H \sim 1/g^2$, а также проводимости по примесной зоне в Si:P, когда $R_H = (nec)^{-1}$, и, по-видимому, не зависит от g (разд. 4.33). Мы полагаем, что эти проблемы еще не решены.

В случае прыжковой проводимости независимо от того, осуществляется ли она электронами вблизи E_F или на краю зоны, поведение системы зависит от природы электрон-фононного взаимодействия. Для поляронов в кристаллической решетке $\mu_H \sim \exp(-W_H/3kT)$, где W_H — энергия, необходимая для прыжка полярона (гл. 3). В случае, когда энергия активации

прыжка определяется преимущественно разупорядочением, мы приведем в разд. 3.9 аргументы, дающие основание предполагать, что R_H мал.

2.15. Прыжковая проводимость на переменном токе

В очень широком классе веществ, кристаллических и некристаллических, наблюдалась проводимость $\sigma(\omega)$ на переменном токе, которая ведет себя как $C\omega^s$, где s порядка 0,8 (см. обзор [629]). Обычно C слабо зависит от температуры. Такое поведение можно предсказать, если вещество содержит диполи, которые могут быть сориентированы в двух или более различных направлениях с энергиями W_1 и W_2 ($\Delta W = W_1 - W_2$) и временем перехода τ из нижнего состояния в верхнее, причем ΔW и τ меняются в широком интервале, включая нулевые значения. Анализ был выполнен Дебаем (см. [450]). В гл. 6 приводится обзор различных механизмов, примененных к аморфным полупроводникам. Здесь будет исследовано поведение ферми-стекла. В разд. 2.5 мы уже оценили составляющую в $\sigma(\omega)$, связанную с непосредственным взаимодействием с фотонами с энергией $\hbar\omega$, и показали, что эта составляющая $\sigma(\omega) \sim \omega^2$. Частотная зависимость проводимости, связанной с взаимодействием с фононами, в виде $\sigma(\omega) \sim \omega^s$ при низких частотах была впервые получена для ферми-стекла в [1069] при рассмотрении задачи о примесной проводимости (п. 4.3.2). Теория, которая будет изложена здесь, развита в [79].

При дебаевском анализе можно предположить, что в единице объема вещества содержится n узлов, каждый из которых представляет собой диполь D . Диполь может быть ориентирован в двух противоположных направлениях с различными энергиями, так что $\Delta W = W_1 - W_2$. Если диполь имеет угол наклона θ по отношению к полю F , то диэлектрическая поляризация в поле с частотой ω равна

$$\frac{nDF \cos^2 \theta}{kT(1 + \omega^2\tau^2)} \left\{ 1 + \exp\left(\frac{\Delta W}{kT}\right) \right\}^{-1},$$

где τ — среднее время перехода из нижнего состояния в верхнее. Если усреднить $\cos^2 \theta$ по всем направлениям, то получим $1/3$. Для проводимости на частоте ω это приводит к формуле

$$\sigma(\omega) = \frac{nD^2\omega^2\tau}{3kT} (1 + \omega^2\tau^2)^{-1} \left\{ 1 + \exp\left(\frac{\Delta W}{kT}\right) \right\}^{-1}. \quad (2.93)$$

В аморфных веществах независимо от природы диполей можно усреднить по ΔW и τ . Если вблизи $\Delta W = 0$ имеется $Nd(\Delta W)$ диполей с ΔW в интервале $d(\Delta W)$, то интегрирование по ΔW

дает

$$\int N \left\{ 1 + \exp \left(\frac{\Delta W}{kT} \right) \right\}^{-1} d(\Delta W).$$

Если предположить, что N приблизительно постоянна в области вблизи $\Delta W = 0$, то интеграл равен $NkT \ln 2$, и поэтому

$$\sigma(\omega) = \frac{(\ln 2) ND^2 \omega^2 \tau}{3(1 + \omega^2 \tau^2)}.$$

Если процесс релаксации включает преодоление электроном барьера высотой U , так что

$$\frac{1}{\tau} = v_{ph} \exp \left(-\frac{U}{kT} \right),$$

а $B(U)dU$ — вероятность того, что барьер имеет высоту в интервале от U до $U + dU$, то, выразив $d\tau/\tau = dU/kT$, получим среднее значение от величины $\omega^2 \tau / (1 + \omega^2 \tau^2)$ в виде

$$kT\omega^2 \int_0^\infty B(U) (1 + \omega^2 \tau^2)^{-1} d\tau = \frac{\pi}{2} kTB\omega,$$

если B — константа. Отсюда следует, что

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{6} (\ln 2) NBkT\omega D^2. \quad (2.94)$$

Таким образом, следует ожидать, что σ пропорциональна ω и kT для механизмов, включающих термически активированное вращение диполя.

Применяя эти представления к прыжкам электрона между двумя локализованными состояниями, находящимися на расстоянии R друг от друга, запишем

$$\frac{1}{\tau} = v_{ph} \exp \left(-2\alpha R - \frac{\Delta W}{kT} \right). \quad (2.95)$$

Число электронов, принимающих участие в прыжках, равно $N(E_F)kT$ в единице объема. Если предположить, как и ранее, что только прыжки с энергией $\sim kT$ дают существенный вклад, то последний член в (2.95) будет порядка единицы. Число вакантных состояний, в которые может перескочить электрон, тогда равно $N(E_F)kT$. Основной вклад дают прыжки, для которых $\omega\tau \sim 1$, т. е. такие, для которых длина прыжка равна R , где

$$2\alpha R = \ln \left(\frac{v_{ph}}{\omega} \right), \quad (2.96)$$

а область ΔR , имеющая существенное значение, определяется из соотношения

$$2\alpha\Delta R = 1.$$

Умножая на 2, чтобы учесть два направления спина, получаем

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{3} (\ln 2) e^2 \omega \{N(E_F)\}^2 (kT)^2 \frac{R_\omega^2}{kT} 4\pi R_\omega^2 \Delta R.$$

Это дает

$$\sigma(\omega) = A \frac{e^2}{\alpha^5} \{N(E_F)\}^2 kT \omega \left\{ \ln \left(\frac{v_{ph}}{\omega} \right) \right\}^4, \quad (2.97)$$

где $A = (\pi^2/24) \ln 2 \approx 0.3$. Более точное усреднение по всем электронам дает $\pi^4/96$ [1067].

В приведенном здесь анализе предполагается, что электрон проходит сквозь барьер между двумя состояниями, а не над барьером. В [368, 1052] рассмотрен противоположный случай, который также дает $\sigma(\omega) \sim \omega^s$ ($s \leq 1$). С нашей точки зрения, этот случай может реализоваться, если только вокруг каждого занятого узла имеется сильная деформация, как это показано в гл. 3 и 6.

Необходимо отметить, что выражение (2.97) получено при двух предположениях.

а. $kT \ll E_F$. В [1069] задача о примесной проводимости рассмотрена для случая очень малой компенсации, так что формула (2.97) неприменима. Следует умножить ее на E_F/kT . Тогда получим, что $\sigma(\omega)$ не зависит от T , если не учитывать какую-либо зависимость v_{ph} от T (гл. 3).

б. Резонансная энергия I центров, разделенных расстоянием R_ω , меньше kT . В [1061] имеется обсуждение сверхнизкотемпературного случая, когда это не так; $\sigma(\omega)$ всегда будет стремиться к нулю с температурой.

В случае примесной проводимости в германии v_{ph} порядка 10^{12} с⁻¹; при этом множитель $[\ln(v_{ph}/\omega)]^4$ меняется примерно как $\omega^{-0.2}$ для частот в окрестности 10^4 Гц, так что $\sigma \propto \omega^{0.8}$ — зависимость, которая часто наблюдается. Однако возможны много меньшие или большие значения v_{ph} и соответственно меньшие или большие степени ω .

Интересно сравнить уравнения (2.97) и (2.48) для проводимости (пропорциональной ω^2), связанной с оптическими переходами; следует ожидать, что вторая формула ($\sigma \propto \omega^2$) будет основной при высоких частотах. Обе дают равный вклад, когда

$$\frac{kT}{\hbar\omega} = \left\{ \frac{\ln(I_0/(\hbar\omega))}{\ln(v_{ph}/\omega)} \right\}.$$

Температура перехода очень чувствительна к v_{ph} .

Формула (2.97) справедлива вне зависимости от того, больше или меньше R_ω , чем среднее расстояние между центрами. В последнем случае можно ожидать прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка на переменном, но не на постоянном токе.

2.16. Проблемы, связанные с одномерностью

Задача о движении электронов в одномерном случайном поле, которая обсуждается в этом разделе, представляет значительный теоретический интерес. Пока не ясно, применима ли она к какому-либо реальному случаю, такому, как полимеры. Здесь будет дано только краткое пояснение.

В ранних работах [335, 435, 613, 759, 769] рассматривалась задача о плотности состояний — величине, поддающейся машинному счету. Если ψ_μ — какое-либо решение уравнения Шредингера, определенное в интервале $0 < x < l$ с циклическими граничными условиями, то мы можем ввести квантовое число μ , которое обозначает число нулей. Если записать $k = 2\pi\mu/l$, то плотность состояний равна

$$N(E) = \left(2\pi \frac{dE}{dk}\right)^{-1}.$$

В этих работах вычислялась $N(E)$. Обзор более поздних работ имеется в [589, 798].

Вместо запрещенной зоны мы получим минимум (псевдо-щель) для множества рассеивающих центров, расположенных на расстоянии $a \pm \delta$, если величины имеют, например, гауссово распределение. Вопрос о том, может ли вообще существовать щель в случайной решетке, обсуждался в [523, 759, 836]. В результате оказалось, что щель может существовать, если величина δ ограничена, но если ограничений нет, как, например, при гауссовом распределении, то $N(E)/l$ нигде не обращается в нуль при бесконечном l . Подобная же теорема может быть справедлива и для трехмерной системы.

Перейдем, наконец, к вопросу о локализации. Мотт и Туз [946], используя хаотическую модель Кронига — Пенни, впервые привели аргументы в пользу того, что в одномерной решетке *все* состояния локализованы. В [150] была рассмотрена система случайно расположенных рассеивающих центров и было доказано, что если рассмотреть все конфигурации ансамбля, то ожидаемая доля числа нелокализованных состояний стремится к нулю при $l \rightarrow \infty$. В [523, 860] была детально проверена математическая строгость доказательства. Под локализованной волновой функцией понимают такую функцию, которая экспоненциально затухает в пространстве. Этот удивительный результат справедлив для всех значений энергии электрона и при любой мощности рассеивающего потенциала, как бы слаб он ни был.

Из тех же самых аргументов, что и для трехмерного случая, должно следовать, что $\langle \sigma_E(\omega) \rangle$ обращается в нуль для всех значений E в пределе $\omega \rightarrow 0$. Гальперин ([523], стр. 173) счи-

тает это не доказанным строго, так как в доказательстве Борланда [150] не установлено, что скорость затухания экспоненциальной волновой функции не зависит от l и не стремится к нулю при $l \rightarrow \infty$. Интуитивно кажется вероятным, что локализованные волновые функции не зависят от того, что происходит на бесконечно большом расстоянии, поэтому весьма вероятно, что $\langle \sigma_E(0) \rangle$ всегда обращается в нуль.

Ландауэр [758] рассмотрел проводимость одномерной конечной системы при $T=0$ и нашел, что проводимость имеет конечную величину, но стремится к нулю экспоненциально с увеличением l . К подобному же заключению пришли авторы [233,

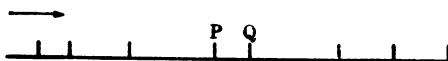


Рис. 2.20. Одномерная система случайных рассеивающих центров.

348]. Мы считаем, что такое поведение должно наблюдаться и в трехмерной системе, если состояния локализованы (разд. 2.4).

В оставшейся части этого раздела мы покажем элементарным и нестрогим способом, как возникает локализация. Рассмотрим волну e^{ikx} , падающую на случайную систему рассеивающих центров, изображенную на рис. 2.20; известными методами можно вычислить среднюю длину свободного пробега L . На расстоянии, в несколько раз превышающем L , волновая функция должна иметь вид

$$Ae^{ikx} + Be^{-ikx},$$

где $|A| \sim |B|$. Из закона сохранения тока следует

$$|A|^2 - |B|^2 = 1.$$

Если $|A|$ и $|B|$ приблизительно равны, то это возможно, только если $|A|$ и $|B|$ велики. Отсюда следует, что решение уравнения, изменяющееся как e^{ikx} при движении влево по цепочке, *возрастает* экспоненциально по мере увеличения x как $\exp(x/L)$.

Рассмотрим теперь действительные решения в виде $\sin(kx + \eta)$ влево по системе. В общем случае такое решение возрастает с x , но анализ Борланда показал, что существует одно значение η , при котором ψ убывает экспоненциально. Такое решение соответствует пучку электронов, падающих на систему и полностью отражающихся, как если бы они падали на потенциальную стенку.

Локализованные состояния получаются следующим образом. На заданном отрезке PQ бесконечной одномерной решетки любое решение будет иметь вид $\sin(kx + \eta)$. Мы можем выбрать единое значение η однозначно таким образом, чтобы ψ убывала

экспоненциально для значений x вправо от PQ ; пусть эта величина будет равна η_1 . Мы можем также выбрать η таким образом, чтобы ψ убывала экспоненциально с уменьшением x влево от PQ ; пусть эта величина будет равна η_2 . В общем случае $\eta_1 \neq \eta_2$. Но существуют такие квантованные значения энергии E , при которых $\eta_1 = \eta_2$. Оба решения сливаются, и мы имеем связанное состояние с повсюду непрерывной волновой функцией ψ . Это и есть локализованное связанное состояние, которое мы искали, причем локализация происходит в окрестности PQ .

В [350, 351, 1011, 1012] были исследованы некоторые особенности свойств локализации. На больших расстояниях волновая функция локализованного состояния убывает как $\exp(-x/L)$, и L эквивалентна «средней длине свободного пробега», если ее вычислять с помощью формулы, аналогичной (1.2). Наиболее интересный результат заключается в том, что большая часть $|\psi|^2$ локализована на длине, много меньшей, чем L .

В [143] было выдвинуто предположение, что проводимость одномерного вырожденного газа ведет себя как $A \exp(-B/\sqrt{T})$. Однако, как было показано в [751], сопротивление одномерной системы определяется наиболее непрозрачными препятствиями; была получена зависимость для проводимости $A \exp(-B/T)$, причем для бесконечной цепочки B должно быть бесконечным. Детальное обсуждение взаимодействия электронов с фононами в одномерной неупорядоченной цепочке имеется в [474].

Глава 3

ФОНОНЫ И ПОЛЯРОНЫ

3.1. Введение

В данной главе обсуждается взаимодействие носителей тока (электронов или дырок) с фононами и деформация вещества вокруг захваченного или свободного носителя. В главе будут рассмотрены следующие эффекты.

а. Носитель, захваченный дефектом в кристалле или в состоянии, локализованном по Андерсону, в некристаллическом веществе всегда в той или иной степени деформирует свое окружение. Эта деформация понижает его энергию и может привести к стоксову сдвигу частоты фотолюминесценции, если она имеет место.

б. В случае носителя в зоне проводимости кристалла, если энергия взаимодействия между носителем и фононами велика по сравнению с шириной зоны, может образоваться полярон малого радиуса. Как мы увидим, полярон малого радиуса ведет себя при низких температурах подобно свободной частице с возросшей массой m_p , а при высоких температурах ($kT > \hbar\omega/2$, где ω — частота фонона) движется термически активированными прыжками. В тех случаях, когда имеется разупорядочение, по-видимому, правильнее применять критерий локализации Андерсона (разд. 2.3), используя в качестве V ширину поляронной зоны $2z\hbar^2/(m_p a^2)$.

в. В некристаллических веществах, как и в кристаллах, рассеяние электронов фононами будет увеличивать сопротивление. Существенна также скорость потерь энергии инжектированными электронами при испускании фононов, например при обсуждении задачи о квантовом выходе (п. 6.5.3) и других проблем.

г. Взаимодействие с фононами обычно определяет частоту прыжков между двумя локализованными состояниями (разд. 2.7).

д. Безызлучательная (многофононная) рекомбинация между электронами и дырками, возникшими в аморфных или кристаллических неметаллах при поглощении света или каким-либо другим путем, происходит благодаря взаимодействию с фононами.

Эти темы поочередно рассмотрены в данной главе.

3.2. Деформация вокруг захваченного электрона

Волновая функция электрона на донорном центре в кристаллическом кремнии или германии имеет радиус, большой по сравнению с параметром решетки, поэтому искажение решетки электроном мало, и им обычно пренебрегают. Для электронов на глубоких ловушках такое пренебрежение нельзя оправдать, как, возможно, и для локализованных состояний у краев зон в аморфных полупроводниках, хотя нам неизвестны явления, в которых это важно. Чтобы понять, что происходит в области применимости приближения Борна — Оппенгеймера, рассмотрим сначала систему, в которой связанный электрон имеет энергию, зависящую от некоторой конфигурационной координаты q . Холстейн [584] в классической статье по поляронам малого радиуса рассмотрел одномерную молекулярную решетку, при этом q представляет собой изменение расстояния между ядрами в каждой молекуле (см. рис. 3.4).

В данной главе мы будем использовать следующие конфигурационные координаты.

а. Смещение атома или аниона, на котором находится дырка, при образовании связи с соседним атомом, как в твердых инертных газах или в случае V_K -центров в галогенидах щелочных металлов или свободных связей в халькогенидах (разд. 3.3).

б. В случае состояний на краю зоны в аморфном кремнии или аналогичных веществах q может представлять собой растяжение, вызванное деформационным потенциалом внутри объема a^3 ловушки.

в. В полярных веществах q является мерой поляризации среды вне ловушки.

Во всех этих случаях энергия решетки имеет вид Aq^2 , а энергия электрона меняется линейно¹⁾ с q для малых q , и мы можем записать ее как $-Bq$. Полная энергия при этом равна

$$Aq^2 - Bq$$

и имеет минимум при $q = q_0$, где

$$q_0 = \frac{B}{2A}.$$

Энергия электрона ($-Bq$) понижается на величину Bq_0 ; деформация решетки требует затраты энергии, равной Aq_0^2 , и

$$Aq_0^2 = \frac{1}{2} Bq_0. \quad (3.1)$$

¹⁾ В разд. 3.3 мы покажем, что для *слабо* связанных состояний это соотношение может быть видоизменено.

Таким образом, энергия всей системы понижается на величину

$$W_p = \frac{1}{2} B q_0 = \frac{B^2}{4A}. \quad (3.2)$$

Вид зависимости этих величин от q изображен на рис. 3.1.

В случае «а» примером может служить конец цепи аморфного селена; при этом центр, если он нейтрален, содержит один электрон на орбитали неподеленной пары, который может об-

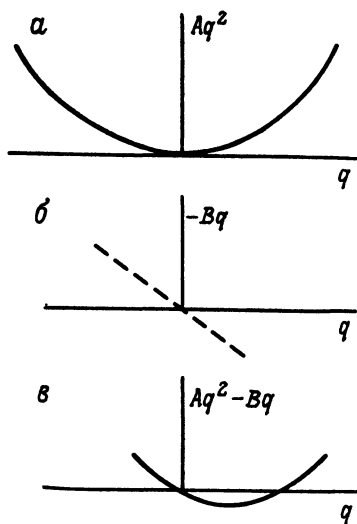


Рис. 3.1. Зависимость слагаемых энергии электрона от конфигурационного параметра q .

разовать связь с соседним селеном, но если центр отрицательно заряжен, то связь не может образоваться. Этот тип дефектов обсуждается в гл. 6 и 9. Для случая «б» рассмотрим локализованные состояния на краю зоны в аморфном кремнии или германии. Если q — растяжение объема a^3 , занятого электроном, то B — потенциал деформации E_1 [96] и $A = 1/2 K a^3$, где K — модуль всестороннего сжатия. Энергия поляризации в этом случае¹⁾ равна

$$W_p = \frac{E_1^2}{2K a^3}. \quad (3.3)$$

Если $E_1 = 1$ эВ, $K = 10^{11}$ ед. СГС и $a = 10^{-7}$ см, то это дает $W_p = 0,01$ эВ. Меньшие значения a или большие значения E_1 дают большую величину.

В случае полярной решетки предположим, что электрон захвачен на центре радиуса r_0 , причем центр является нейтральным, когда он не занят. Когда электрон попадает в ловушку, то до смещения окружающих ионов потенциальная энергия (другого) электрона на расстоянии r равна

$$\frac{e^2}{\kappa_\infty r} \quad (r > r_0),$$

где κ_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость. После того как ионы сместятся, потенциальная энергия становится равной $e^2/\kappa r$. Поэтому электрон образует для себя потенциа-

¹⁾ Для больших величин a кинетическая энергия электрона на дефекте $\sim \hbar^2/(ma^2)$, так что энергия W_p должна быть мала по сравнению с пределом $a \rightarrow \infty$.

ную яму с энергией, равной

$$\begin{aligned} V_p(r) &= -e^2/(\kappa_p r) \quad (r > r_0), \\ V_p(r) &= -e^2/(\kappa_p r_0) \quad (r < r_0), \end{aligned} \quad (3.4)$$

где

$$\frac{1}{\kappa_p} = \frac{1}{\kappa_\infty} - \frac{1}{\kappa}. \quad (3.5)$$

Вид ямы изображен на рис. 3.2. Энергия электрона¹⁾ понижается на величину $e^2/(\kappa_p r_0)$. В то же время энергия поляри-

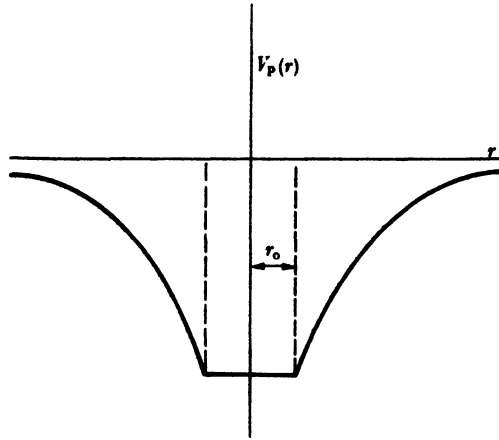


Рис. 3.2. Потенциальная яма, возникающая вследствие поляризации ионной решетки вокруг захваченного электрона.

зации окружающей среды выражается через электрическое поле E и диэлектрическую поляризацию P в виде

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_{r_0}^{\infty} EP 4\pi r^2 dr &= (8\pi)^{-1} \int \frac{e^2}{\kappa_p r^4} 4\pi r^2 dr = \\ &= \frac{e^2}{2\kappa_p r_0}. \end{aligned}$$

Поэтому энергия системы понижается на величину W_p , которая равна

$$W_p = \frac{e^2}{2\kappa_p r_0}. \quad (3.6)$$

Практически W_p может достигать половины электрон-вольта, если r_0 имеет атомные размеры.

¹⁾ Энергией электрона выше дна ямы $\sim \hbar^2/mr_0^2$ мы здесь пренебрегаем.

Удобно ввести координату q , определив ее через поляризационную потенциальную энергию вблизи центра как $qe^2/\kappa_p r$, когда $r > r_0$; тогда можно применить рассуждения, которые были проиллюстрированы на рис. 3.1.

3.3. Диэлектрические и акустические поляроны

Все виды деформации, которые обсуждались в предыдущем разделе, могут при определенных условиях возникать вокруг свободных носителей, электронов или дырок, хотя практический интерес представляют только типы «а» и «в». Мы начнем с «в», частично по историческим причинам. Идея, согласно которой свободный электрон в полярной решетке может быть захвачен, вырыв свою собственную потенциальную яму, принадлежит Ландау [756] (см. [941], стр. 116). Дальнейшее развитие концепции было дано в статьях [30, 449, 584] и многих других. Элементарное изложение в пределе применимости приближения Борна — Оппенгеймера сводится к следующему. Как и для электрона в локализованном состоянии, введем расстояние r_p от электрона, на котором среда вокруг электрона полностью поляризована. До смещения ионов потенциальная энергия другого электрона в поле рассматриваемого электрона была бы равна

$$V(r) = \frac{e^2}{\kappa_\infty r},$$

а после смещения ионов

$$V(r) = \frac{e^2}{\kappa r},$$

так что уравнение (3.4) для потенциальной ямы, которую электрон «вырывает для себя», принимает вид

$$\begin{aligned} V_p(r) &= -\frac{e^2}{\kappa_p r} & (r > r_p), \\ V_p(r) &= -\frac{e^2}{\kappa_p r_p} & (r < r_p). \end{aligned} \tag{3.7}$$

Однако в отличие от случая локализованного состояния, связанного с дефектом или с разупорядочением, вместо того чтобы положить r_p равным радиусу дефекта, мы должны определить r_p , минимизируя полную энергию, включая кинетическую энергию электрона, которую он имеет вследствие локализации внутри сферы радиуса r_p . В первом приближении она равна

$$\frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* r_p^2},$$

где m^* — эффективная масса в недеформированной решетке. Энергия электрона равна $-e^2/(\kappa_p r_p)$, энергия поляризации $e^2/(2\kappa_p r_p)$, поэтому полная энергия равна

$$\frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* r_p^2} - \frac{e^2}{2\kappa_p r_p}. \quad (3.8)$$

Минимизируя (3.8), находим

$$r_p = \frac{2\pi^2 \hbar^2 \kappa_p}{m^* e^2} \quad (3.9)$$

и

$$W_p = \frac{e^2}{4\kappa_p r_p}. \quad (3.10)$$

В [30, 449] был выполнен самосогласованный расчет, который приводит к уточненной величине r_p , а именно:

$$r_p = \frac{5\hbar^2 \kappa_p}{m^* e^2}, \quad (3.11)$$

что меньше величины, полученной выше, и, конечно, эта величина r_p более предпочтительна. Если $m^* = m$ и $\kappa_p = 10$, то $r_p = 25 \text{ \AA}$.

Это вычисление некорректно, если величина r_p , определяемая из уравнений (3.9) или (3.11), сравнима или меньше расстояния между ионами в твердом теле. Это возможно только в том случае, если эффективная масса $m_{\text{эфф}}$ в неискаженной решетке несколько больше m . Следовательно, мы можем использовать приближение сильной связи и узкой зоны. Ситуация иллюстрируется на рис. 3.3. Нельзя рассматривать поляризационную яму на расстояниях, более близких к электрону, чем радиус иона или атома, на котором он находится. Радиус иона в этом случае является грубым приближением для r_p ; теория [145], в которой поляризационная яма анализировалась с помощью нормальных мод колебаний решетки, дает для r_p

$$r_p = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6N} \right)^{1/3}, \quad (3.12)$$

где N — число ям на единицу объема. В этом случае применима формула, которую мы использовали для локализованных состояний; энергия полярона равна $-W_p$, где

$$W_p = \frac{e^2}{2\kappa_p r_p}. \quad (3.13)$$

Ниже будет показано, что при ослаблении силы связи и увеличении радиуса полярона нет резкого предела, при котором исчезает потенциальная яма. Однако использование приближения

Борна — Оппенгеймера становится невозможным в случае большого радиуса; при этом необходима динамическая трактовка, ведущая к концепции полярона «большого радиуса», или «полярона Фрелиха». На эту тему имеется обширная литература (ссылки можно найти в [294]). В этой книге мы должны рассмотреть только такие ситуации, в которых радиус полярона

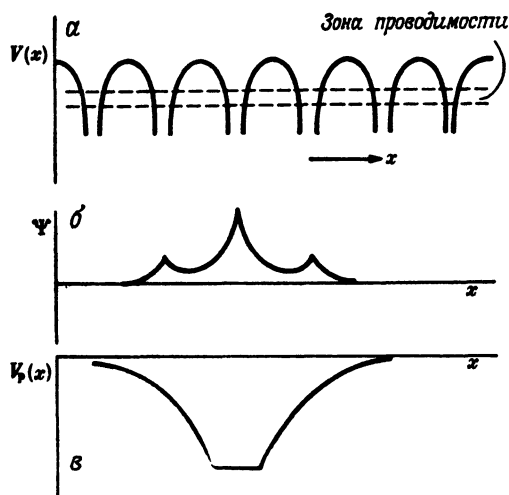


Рис. 3.3. Потенциальная энергия электрона в неискаженной решетке (а), волновая функция полярона большого или промежуточного радиуса (б); поляризационная яма (в).

в любом случае близок к минимальному радиусу (3.12), и может быть использовано приближение Борна — Оппенгеймера.

Самозахват вследствие поляризации ионной решетки — не единственный механизм, который может иметь место, и теперь мы рассмотрим аналогично случай «а» из предыдущего раздела. Холстейн [584] в своей пионерской работе по движению полярона малого радиуса рассмотрел линейную цепочку из двухатомных молекул, изображенную на рис. 3.4; было сделано предположение, что электрон деформирует одну из молекул и движется, увлекая эту деформацию за собой, как это будет пояснено в разд. 3.6. Существует много примеров такого рода движения в трехмерных системах. Так, дырки в галогенидах щелочных металлов самозахвачены; ион Cl^- и атом Cl притягиваются друг к другу, образуя «молекулярный ион» Cl_2^- , известный как V_K -центр [205, 644, 1234]. То же справедливо для твердого и жидкого аргона [592] (другие примеры рассмотрены в разд. 3.6 и в [1206]). Проблемы, возникающие в трехмерной системе, существенно отличаются от проблем одномерной си-

стемы, как было показано в [51, 374, 944, 1259, 1307]. В этих работах было показано, что аналогично тому, как потенциальная яма глубиной H и радиусом a , потенциал которой спадает с расстоянием быстрее, чем $1/r$, способна захватывать электрон, только если $2ma^2H/\hbar^2 > \pi^2/4$, молекулярная деформация, такая, как в случае V_K -центра, может захватывать электрон, только если q больше некоторого критического радиуса q_c . С этого момента энергия электрона будет увеличиваться сначала квадратично, а затем линейно, и мы можем записать энергию системы, отсчитывая от дна зоны проводимости, в виде

$$\frac{1}{2} Aq^2 - E_1(q - q_c) \quad (q > q_c). \quad (3.14)$$

Минимальное значение энергии соответствует $q = E_1/A$, что дает

$$E_1 q_c - \frac{E_1^2}{2A}.$$

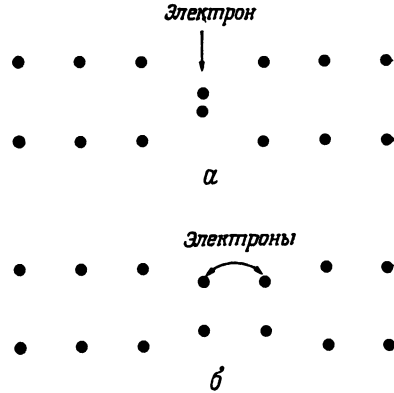


Рис. 3.4. Молекулярный полярон (а) и возбужденное состояние (б), которое должно образоваться, прежде чем электрон сможет прыгнуть.

Самозахват будет происходить только в том случае, если эта величина отрицательна. Зависимость энергии системы от q изображена на рис. 3.5. Для сильно локализованного дефекта (рис. 3.5, в) критический радиус q_c равен нулю и при деформации всегда будет выигрыш энергии. Мотт и Стоунхэм [944], однако, указали, что это не так для слабой локализации ($\alpha a_0 \ll 1$) и что обе ситуации, изображенные на рис. 3.5, а и б, возможны. Эти представления использованы в разд. 9.14 в нашем обсуждении подвижности дырок в SiO_2 .

Мотт и Стоунхэм показали, что в случае 3.5, а время жизни τ носителя, прежде чем он образует полярон, должно быть при низких температурах T таким, что

$$\frac{1}{\tau} \sim \omega \exp\left(-\frac{4w}{\hbar\omega}\right),$$

а при высоких температурах T

$$\sim \omega \exp\left(-\frac{w}{kT}\right)$$

[ср. формулу (3.35)], где w — высота потенциального барьера в точке X. Таким образом, при процессе самозахвата свободного

или слабо связанного носителя будет иметь место запаздывание в отличие от случая диэлектрического полярона.

Эмин [374] указал, что в сплавах, в которых эти параметры меняются с составом, переход металл — диэлектрик будет происходить при таких значениях параметров, когда происходит захват. Энергия полярона и энергия активации для прыжка будут затем непрерывно увеличиваться от нулевого значения, но

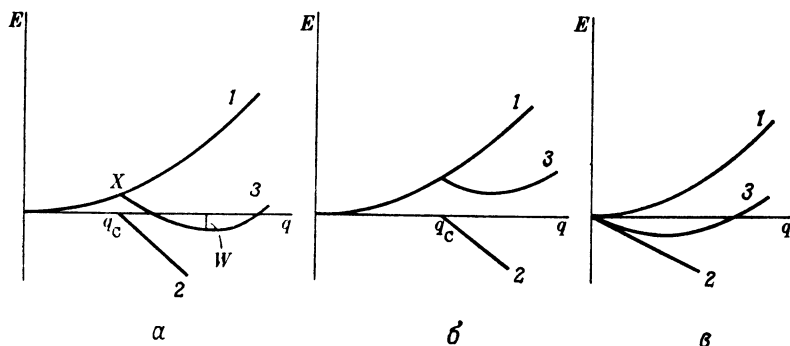


Рис. 3.5. а, б — энергия носителя в трехмерной решетке, в которой возможен захват типа V_K .

1 — упругая энергия; 2 — электронная энергия носителя; 3 — общая энергия. W — энергия полярона, стабильный полярон образуется, только если она положительна (случай «а»).

в — те же величины для носителя, захваченного на дефект (из [944]).

В случае короткодействующего потенциала кривая 2 меняется как $(q - q_c)^2$ при малых значениях этой величины.

электронная энергия и как следствие стоксов сдвиг¹⁾ имеют разрыв. Данные о такого рода переходе в галогенидах серебра приведены в [1259]. В этих веществах электрон не самозахвачен, тогда как дырка свободна в AgBr и захвачена в AgCl [582, 642]. Суми и Тойозава [1259] привели это как пример критического условия для самозахвата; еще более драматичное наблюдение внезапного возникновения стоксова сдвига в эмиссионном спектре $\text{AgBr}_{1-x}\text{Cl}_x$, связанном с аннигиляцией экситона, которое происходит при $x \sim 0,43$ [643], находится в согласии с предсказанием скачка в стоксовом сдвиге. Аналогичное рассмотрение применимо и к самозахвату экситона. Другой пример представляет обнаруженная в [1366] большая дрейфовая подвижность дырок в стеклообразном Si_3N_4 , тогда как в SiO_2 подвижность $\sim 10^{-6} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при комнатной температуре, что указывает на самозахват (разд. 9.14).

¹⁾ Определение стоксова сдвига дано в п. 3.5.3.

3.4. Скорость потерь энергии свободными носителями

В кристаллах средняя длина свободного пробега носителя определяется рассеянием на фононах и примесях. В металлах и полупроводниках при каждом акте рассеяния носителя фононом с частотой ω происходит обмен энергией $\hbar\omega$. Столкновения с примесями обычно считаются упругими, хотя электрон может претерпеть и неупругое рассеяние. В металлах наблюдался эффект, обусловленный такими столкновениями [636, 1009], в виде заметного максимума при 55 К на температурной зависимости сопротивления в сплавах Mg—Pb; ниже этой температуры имеется слишком мало электронов с энергией выше уровня Ферми, достаточной для того, чтобы неупругие столкновения внесли заметный вклад.

В чистых кристаллических неполярных полупроводниках рассеяние на акустических фононах дает хорошо известную температурную зависимость подвижности носителей $T^{-3/2}$. Этот закон можно получить следующим образом. Каждый электрон имеет среднюю энергию $3/2 kT$ и, следовательно, волновой вектор $(3mkT)^{1/2}/\hbar$. В отсутствие многодолинной структуры фононы с таким волновым вектором участвуют в рассеянии, причем энергия фононов мала по сравнению с kT . Вероятность рассеяния электрона в единицу времени равна

$$\frac{2\pi}{\hbar} \langle H \rangle^2 N(E), \quad (3.15)$$

где $\langle H \rangle$ — матричный элемент электрон-фононного взаимодействия, а $N(E)$ — плотность электронных состояний. Чтобы получить H , рассмотрим фононы в образце с объемом Ω и плотностью ρ_0 . Уравнение Шредингера для нормальной моды с волновым числом q имеет вид

$$\frac{d^2\phi}{dX^2} + \frac{2\rho_0\Omega}{\hbar^2 q^2} \left(E - \frac{1}{2} \Omega \rho_0 s^2 X^2 \right) \phi = 0, \quad (3.16)$$

где X — безразмерная деформация, $\phi(X)$ — осцилляторная волновая функция, s — скорость звука. Взаимодействие между электроном и фононом можно записать в виде

$$XE_1 \exp(iq \cdot r), \quad (3.17)$$

где E_1 , как и раньше, деформационный потенциал. Матричные элементы X для процессов с поглощением или испусканием фонона соответственно равны

$$|X_{n, n+1}|^2 = \frac{\hbar q}{2\rho_0\Omega s} \left\{ \begin{matrix} n_q \\ n_{q+1} \end{matrix} \right\}, \quad (3.18)$$

где n_q — число фононов в начальном состоянии, которое определяется формулой

$$n_q = \left\{ \exp \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right) - 1 \right\}^{-1}. \quad (3.19)$$

Член $\exp(iq \cdot r)$ обеспечивает равенство q изменению волнового числа электронов, которое мало. Для величины $\hbar\omega$ положим $\omega = qs$, после чего (3.19) дает

$$n_q = \frac{kT}{\hbar\omega} = \frac{kT}{\hbar sq}.$$

В результате видно, что q сокращается в (3.18) и величина $|X|^2$ пропорциональна T . Плотность электронных состояний пропорциональна $\sqrt{E}$ и, таким образом, для занятых состояний пропорциональна $\sqrt{T}$; поэтому, если τ — время между столкновениями, величина $1/\tau$ пропорциональна $T^{1/2}$.

Для проблем, рассматриваемых в этой книге, большое значение имеет скорость потерь энергии в результате столкновений с фононами. В кристалле она равна $\hbar\omega/\tau$, где $1/\tau$ — разность вероятностей в единицу времени для процессов с испусканием и поглощением фононов. Согласно (3.18), эта разность равна

$$\frac{2\pi}{\hbar} \hbar\omega E_1^2 \frac{\hbar q}{\rho_0 s} N(E),$$

где мы положили $\Omega = 1$. Как и раньше, можно представить q в виде ω/s , так что это выражение сводится к

$$E_1^2 N(E) \frac{2\pi\hbar\omega^2}{\rho_0 s^2}. \quad (3.20)$$

Здесь ω — максимальная частота фонона, который может взаимодействовать с электроном с энергией E , так что $\omega/s = \sqrt{2mE}/\hbar$; таким образом, (3.20) принимает вид

$$4\pi E_1^2 N(E) mE/\hbar\rho_0. \quad (3.21)$$

Это выражение не зависит от температуры образца и меняется как $E^{1/2}$, т. е. как $T^{1/2}$, где T — температура электронов.

Для аморфных полупроводников и неупорядоченных систем общая теория была дана Хиндли [578]. Для этой задачи некорректно рассматривать отдельно каждый акт рассеяния, вызываемый разупорядочением, и задавать вопрос, является ли рассеяние упругим или нет, как для примесей в металлах, поскольку акты рассеяния происходят слишком часто, чтобы их можно было рассматривать независимо. Вместо этого Хиндли использовал модель случайных фаз (разд. 2.6 и 2.16). В этой модели не действуют правила отбора; электрон может отдать энергию любому фонону, и формула (3.21) справедлива, причем ω равна

средней частоте фонона (ω_0). Таким образом, если M — масса атома, скорость потерь энергии равна ¹⁾

$$\hbar\omega_0^2 \left\{ \frac{2\pi E_1^2 N_0(E)}{Ms^2} \right\}, \quad (3.22)$$

где N_0 — плотность электронных состояний на атом. Член в скобках содержит только электронные энергии и, вероятно, близок к единице, исключая область энергий вблизи дна зоны, где величина $N_0(E)$ мала. Если этот член много больше единицы, то теория возмущений неприменима. Решение для случая сильной связи было дано в [1291]; оно справедливо для скорости потерь энергии в Al_2O_3 , в котором она много больше $\hbar\omega_0^2$.

Уравнение (3.22) для скорости потерь энергии должно быть справедливо, когда уровень энергии пересекает край подвижности E_c и электроны из «протяженных» состояний переходят в локализованные. В этом случае теория снова несколько отличается от той, которая применима к захвату отдельными мелкими ловушками в кристаллах [72, 510] (см. также обзоры [879, 1234]).

3.5. Переходы между локализованными состояниями

3.5.1. Введение

В этом разделе мы обсудим переходы электрона или дырки между двумя локализованными состояниями, причем разницу энергий W_D между этими состояниями электрон получает от фононов или отдает им. Этот анализ применяется в двух основных случаях.

а. Термически активированные прыжки, обсуждавшиеся в разд. 2.7, когда процессом, определяющим перенос заряда, является прыжок из одного локализованного состояния в другое с большей энергией.

б. Обратный процесс, при котором электрон совершает прыжок с потерей энергии из локализованного состояния на краю зоны или из глубокого состояния в одно из состояний на краю валентной зоны. В п. 6.5.2 мы покажем, что такие переходы могут быть ответственны за рекомбинацию в аморфных полупроводниках. Если скорость переходов с увеличением энергии равна $p_0 \exp(-W_D/kT)$, то по принципу детального равновесия скорость переходов с потерей энергии равна p_0 .

Можно выделить три случая.

1. W_D меньше максимальной энергии фонона $\hbar\omega_0$, и энергия поляризации (3.3) мала по сравнению с $\hbar\omega_0$. Последнее условие

¹⁾ Хиндли получил численный множитель $\pi^{3/4}$ вместо нашего π .

предполагает, что для потенциала деформации E_1 и для диаметра локализованного состояния a справедливо неравенство

$$\frac{E_1^2}{2Ka^3\hbar\omega_0} < 1 \quad (3.23a)$$

или для полярной решетки

$$\frac{e^2}{r_0\hbar\omega_0} \left(\frac{1}{\kappa_\infty} - \frac{1}{\kappa} \right) < 1. \quad (3.23б)$$

В любом случае это практически означает, что $a \sim 10^{-7}$ см или больше. Этот процесс можно рассматривать как однофононный, который обсуждается в п. 3.5.2.

2. W_D все еще меньше $\hbar\omega_0$, но неравенства (3.23a) и (3.23б) уже несправедливы. В этом случае имеют место прыжки преимущественно полярного типа, и основная часть энергии активации определяется выражением (3.6), когда $T > \Theta_D/2$.

3. W_D больше $\hbar\omega_0$, так что процесс происходит с одновременным испусканием или поглощением многих фононов. Этот случай в основном применим к рекомбинации.

3.5.2. Прыжки с участием одного фонона

Такой процесс (процесс номер 1, согласно вышеприведенной нумерации) был впервые рассмотрен Миллером и Абрахамсом в статье [877] по примесной проводимости (п. 4.4.2). Мы предполагаем, следуя анализу разд. 2.5, что два локализованных состояния a , b расположены на расстоянии R друг от друга, их волновые функции ψ_a , ψ_b убывают с расстоянием как $\exp(-\alpha r)$ и разница их энергий равна W_D . Искажением решетки пренебрежем. Тогда собственные волновые функции электрона, резонирующего между двумя состояниями, имеют вид

$$\Psi_i = \psi_a + \frac{I}{W_D} \psi_b,$$

$$\Psi_f = \psi_b - \frac{I}{W_D} \psi_a,$$

где

$$I = I_0 \exp(-\alpha R), \quad I_0 = \frac{e^2 \alpha}{\kappa} \left[\frac{3}{2} (1 + \alpha R) + \frac{1}{6} (\alpha R)^2 \right].$$

Предполагается, что $I/W_D \ll 1$, так что разница энергий в первом приближении все еще равна W_D . Необходимо вычислить вероятность перехода p между этими состояниями. Для переходов с увеличением энергии p имеет вид

$$p_0 \exp\left(-\frac{W_D}{kT}\right),$$

а для переходов с потерей энергии (по принципу детального равновесия) p равна p_0 . Если применим первый порядок теории возмущения, то вероятность перехода определяется обычной формулой

$$\frac{2\pi}{\hbar} \langle H_{ij} \rangle^2 N(E), \quad (3.24)$$

где в противоположность уравнению (3.15) $N(E)$ есть плотность состояний фононов в конечном состоянии, т. е.

$$N(E) = \frac{\Omega q^2}{2\pi^2 \hbar s}, \quad (3.25)$$

где s , как и прежде, скорость звука. Используя формулу (3.18), для вероятности перехода получаем

$$\frac{q^3 E_i^2 |\mathcal{M}|^2 n_q}{2\pi \hbar \rho_0 s^2}, \quad (3.26)$$

где

$$\mathcal{M} = \int \Psi_i^* \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \Psi_j d^3x.$$

Теперь необходимо оценить $\mathcal{M}$. Рассмотрим четыре случая.

1. Предел малых значений W_D , так что $qR \ll 1$. В этом случае

$$\mathcal{M} = \frac{2qRI_0}{W_D} \exp(-\alpha R).$$

2. Также малые значения W_D , но больше R , так что $qR \gg 1$. Тогда

$$\mathcal{M} = \frac{I_0}{W_D} \exp(-\alpha R).$$

Эти два случая были рассмотрены в [877] и относятся к примесной проводимости.

3. Случай, когда W_D сравнима с $\hbar\omega_0$. Он применим к прыжкам между локализованными состояниями на краю зоны и к прыжкам с переменной длиной на уровне Ферми в полупроводниках. В любом случае

$$\mathcal{M} = \frac{I_0}{W_D} \exp(-\alpha R) \int |\Psi|^2 e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3x, \quad (3.27)$$

причем интеграл берется по одной ячейке. В случае прыжков на краю зоны локализованные состояния имеют радиус a , большой по сравнению с параметром решетки, и интеграл мал. Наиболее простой способ оценить его — это принять для волновой функции ψ

$$\psi = \text{const} \exp \left\{ - \left(\frac{r}{a} \right)^2 \right\},$$

так что интеграл содержит экспоненциальный множитель $f = \exp(-q^2 a^2/4)$. Поэтому если мы полагаем $q = \pi/a_0$, то (3.27) содержит множитель

$$f = \exp(-\pi^2 a^2/4a_0^2), \quad (3.28)$$

который равен 10^{-7} при $a \sim 3a_0$. Вследствие малой величины f однофононные прыжки электронов в состояния с большим радиусом имеют очень малую вероятность, если значения W_D сравнимы с $\hbar\omega$. Эмин [376] показал, что многофононный процесс, рассматриваемый в следующем разделе, может давать основной вклад. Так как многофононный процесс дает предэкспоненциальный множитель, зависящий от T , то необходимо объяснить, почему прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка для $\sigma \sim A \exp(-B/T^{1/4})$ наблюдается в таком широком температурном диапазоне в аморфных кремнии и германии (гл. 7), где оптические колебания (для которых множитель f отсутствует) слабы. Оверхоф¹⁾ предположил, что для состояний, локализованных на дефекте, следует ожидать локализованную фононную моду, сцепленную с акустическим спектром; в этом случае интеграл в (3.27) также остается большим даже, если величина α мала.

4. Для слабо локализованных состояний на уровне Ферми ($\alpha a_0 \ll 1$) фазы могут быть случайными в сфере с радиусом волновой функции, и в этом случае $f \sim (a_0/a)^{3/2}$.

Приближения, сделанные в этом разделе, справедливы, если только удовлетворяется неравенство (3.23а); наиболее сильное взаимодействие, которое может быть рассмотрено без обращения к приближениям следующего раздела, это $E_1^2 \sim Ka^3 \hbar\omega_0$. Предполагая также, что $Ka_0^3 = Ms^2$ (обе величины порядка нескольких электрон-вольт), получаем для вероятности прыжка

$$\sim \omega \left[\left(\frac{I_0}{W_D} \right)^2 \left(\frac{a}{a_0} \right)^3 \right] f^2 \exp \left(-2aR - \frac{W_D}{kT} \right). \quad (3.29)$$

Член в квадратных скобках меньше или сравним с единицей, так как I_0 и W_D во многих случаях величины одного порядка. При обсуждении прыжковой проводимости часто предполагается, что предэкспоненциальный множитель порядка ω , и мы считаем, что такая величина, возможно, близка к верхнему пределу для ситуации, когда могут происходить прыжки с участием одного фонона. Однако, по-видимому, из-за множителя f предэкспоненциальный множитель может быть намного меньше.

Оказалось, что прыжки с участием одного фонона не дают наблюдаемого коэффициента Холла (см. п. 6.4.7). Холстейн

¹⁾ Overhof, частное сообщение.

[585] рассмотрел двухфононный процесс более высокого порядка по константе связи, чем однофононный; при этом электрон, прыгающий из узла A в узел B , может интерферировать с путем ACB через третий узел C . Он нашел, что для используемой константы связи величина R_H не пренебрежимо мала при $\mu_H > \mu_C$. Коэффициент Холла такого рода не наблюдался; причина обсуждается в разд. 3.9.

3.5.3. Многофононные процессы

Переход, при котором одновременно испускаются или поглощаются несколько фононов, может иметь большую вероятность, чем прыжок с участием одного фонона; для акустических фононов, как подчеркивалось в [376], множитель f в формуле (3.29) мал для фононов с большой энергией, если радиус локализованного состояния велик, и тогда скорость процесса могут определять многофононные переходы с участием многих фононов, имеющих малую энергию. Кроме того, многофононные переходы нужно учитывать в двух следующих случаях:

а. Если для полярной решетки неравенство (3.23) не удовлетворяется или для другого типа деформаций справедливо аналогичное условие. Это означает, что энергия деформации вокруг каждого центра больше, чем $\hbar\omega$. Тогда нужно использовать многофононную теорию, даже если $W_D < \hbar\omega$.

б. Если $W_D \gg \hbar\omega$, например, в задаче о рекомбинации между электронами и дырками в состояниях на краю обеих зон.

В любом случае мы будем использовать обозначения разд. 3.2 и обозначим через q_1 и q_2 конфигурационные координаты ионов или атомов, окружающих каждый центр; обычно это локальные растяжения, изменения длины связи или поляризация вокруг узла. Затем мы утверждаем, что если электрон должен прыгнуть с одного центра на другой, то единственный возможный механизм связан с таким изменением величин q_1 , q_2 , чтобы получились два равных значения энергии электрона, т. е.

$$B(q_1 - q_2) = W_D.$$

Если электрон первоначально находился на узле 2, энергия, необходимая для создания такого состояния, равна

$$A\left(q_2 + \frac{W_D}{B}\right)^2 + A(q_0 - q_2)^2. \quad (3.30)$$

Она имеет минимум, когда

$$q_2 = \frac{1}{2} q_0 - \frac{W_D}{2B}; \quad q_1 = \frac{1}{2} q_0 + \frac{W_D}{2B}.$$

Подставив в уравнение (3.30), найдем минимальную энергию, необходимую для того, чтобы создать требуемую конфигурацию

$$W = W_H + \frac{1}{2} W_D + \frac{W_D^2}{16W_H}, \quad (3.31)$$

где

$$W_H = \frac{1}{2} W_p.$$

Как будет видно далее, только при температурах выше $\sim \hbar\omega/2k$ W является активационной энергией; в этом случае вероятность перехода в единицу времени вверх имеет вид $P_0 \exp(-W/kT)$, а вероятность переходов вниз равна $P_0 \exp[-(W - W_D)/kT]$. В случае когда $W_H \gg W_D$, что соответствует примесной проводимости в полярных веществах, последним членом в (3.31) можно пренебречь.

Из анализа следует, что слагаемое W_H в активационной энергии прыжка равно приблизительно половине энергии поляризации W_p . Это справедливо только в модели, в которой электрон, находящийся в одной молекуле, не влияет на величину q другой молекулы. Это не справедливо, например, в полярных веществах, в которых две поляризационные ямы перекрываются и могут влиять одна на другую. Для этого случая представим процесс следующим образом. Первоначально электрон захватывается потенциальной ямой, как показано на рис. 3.6. Чтобы электрон совершил переход, тепловые флуктуации должны привести к одинаковой глубине ям. Если W_D равна нулю или пренебрежимо мала, то очевидно, что наименьшая энергия активации, которая может создать такую конфигурацию, это энергия, при которой обе ямы имеют половину первоначальной глубины. Энергия, необходимая для возникновения такой конфигурации, состоит из следующих слагаемых.

Энергия, необходимая, чтобы поднять электрон в яме a : W_p .
Поляризационная энергия, освобождающаяся в яме a : $W_p - \frac{1}{4} W_p = \frac{3}{4} W_p$.

Энергия, необходимая для образования ямы b : $\frac{1}{4} W_p$.

Эти слагаемые дают полную энергию активации $1/2 W_p$. Если $W_D \neq 0$, то можно использовать формулу (3.31).

Для полярных решеток, если расстояние R , на которое должен быть перенесен электрон, не велико по сравнению с r_0 , формула

$$W_H = \frac{1}{2} W_p = -\frac{e^2}{4\kappa_p r_0}$$

больше неверна, и ее нужно заменить формулой [79, 674]

$$W_H = \frac{e^2}{4\kappa_p} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{R} \right). \quad (3.32)$$

Причина этого уже обсуждалась: ямы перекрываются, и энергия, необходимая, чтобы создать промежуточную ситуацию, изображенную на рис. 3.6, 2, уменьшается. В адиабатическом случае экспоненциальный множитель $\exp(-2\alpha R)$ не появляется.

Обратимся теперь к предэкспоненциальному множителю в выражении для вероятности в единицу времени прыжка из узла a в узел b . Случай $W_D = 0$ был детально исследован в статьях [380, 584] по поведению поляронов; в работе [1145] дано обобщение на случай $W_D \neq 0$. Мы различаем два случая:

а. «Адиабатический случай», когда электрон за время порядка 10^{-12} с, в течение которого существует возбужденное состояние, изображенное на рис. 3.6, успеет сделать несколько переходов вперед и назад между двумя ямами. В этом случае анализ показывает, что выражение для вероятности прыжка имеет вид

$$p \exp \left(- \frac{W_H}{kT} \right), \quad (3.33)$$

где p равно частоте ω_0 оптического фонона (в простой модели, которую мы используем, нет дисперсии).

б. Неадиабатический случай, когда вероятность прыжка при каждой флуктуации мала. Тогда

$$p = \frac{I^2}{\hbar} \left(\frac{\pi}{W_H kT} \right)^{1/2}. \quad (3.34)$$

Поскольку $I = I_0 \exp(-\alpha R)$, то теперь экспоненциальный множитель входит в выражение для вероятности прыжка. В этом случае множитель $I_0^2 \hbar^{-1} (W_H kT)^{-1/2}$, стоящий перед экспонентой $\exp[-2\alpha R - (W/kT)]$, может быть больше ω_0 . По-видимому,

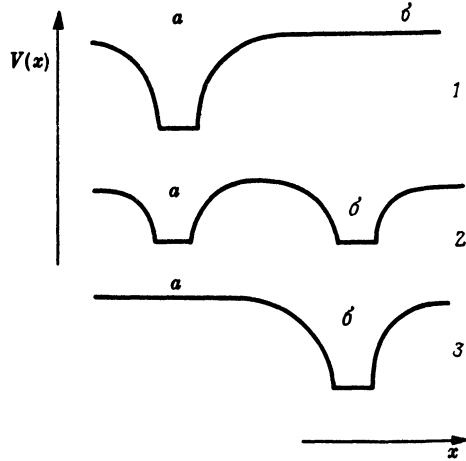


Рис. 3.6. Потенциальные ямы пары ионов a и b во время прыжка:

1—перед прыжком; 2—термически активированное состояние, в котором электрон может двигаться; 3—после прыжка.

наиболее простым объяснением может служить следующее: частота, с которой система достигает состояния, где возможно туннелирование, равна $\omega \exp(-W_H/kT)$; время, в течение которого система остается в интервале энергий, когда туннелирование возможно, равно $\omega^{-1} I^{-1} (W_H kT)^{-1/2}$, и вероятность туннелирования в единицу времени равна $I/\hbar$.

Чтобы рассмотреть, что происходит при низких температурах, представим конфигурационную диаграмму для двух состояний электронов в виде зависимости энергии от координаты q , которая уже была определена (рис. 3.7, *a*). Вероятность перехода вверх равна

$$C \exp\left(-\frac{4W_H}{\hbar\omega} - \frac{W_D}{kT}\right). \quad (3.35)$$

Обсуждение константы C , которая в адиабатическом случае является величиной порядка ω , имеется в [377, 1145]. Множитель $\exp(-4W/\hbar\omega)$ для вероятности перехода через потенциальный барьер высотой ω широко используется и уже приводился в предыдущем разделе. Он просто имеет значение $|\chi|^2$ в точке X на рис. 3.7, *a*, где χ — осцилляторная волновая функция системы. Отсюда следует, что тот же член (с численным множителем, слегка отличающимся от $1/4$ в зависимости от формы барьера) характеризует туннелирование тяжелой частицы из одной потенциальной ямы в другую, причем ω — частота колебаний ямы.

При промежуточных температурах величину W_H в (3.33) следует заменить на

$$\frac{4W_H kT}{\hbar\omega} \operatorname{th}\left(\frac{\hbar\omega}{4kT}\right) \sim W_H \left(1 - \frac{\hbar\omega}{3kT}\right)^2.$$

При $T \sim 1/2\Theta$ энергия, необходимая для прыжка, уменьшается на 8%, а при $1/4\Theta$ — на 30%.

Эта картина найдет важное применение в п. 6.4.5 для задачи о переходе захваченного электрона (или пары электронов) между двумя положительно заряженными узлами, довольно близко расположенными друг к другу [368, 1052]. В этом случае барьер понижается на $4e^2/(\kappa R)$ [или на $8e^2/(\kappa R)$ для электронной пары], где R — расстояние между узлами. Однако если имеет место захват типа V_K (молекулярного типа), то на энергию захвата расстояние не влияет. Таким образом, если $T > \sim 1/2\Theta_D$, то возбуждение через барьер должно быть более вероятным, чем туннелирование сквозь него. Это обстоятельство имеет важные следствия для проводимости на переменном токе в халькогенидах.

Рассмотрим теперь случай, когда $W_D \gg \hbar\omega$. Он реализуется в основном при безызлучательной рекомбинации электрона и

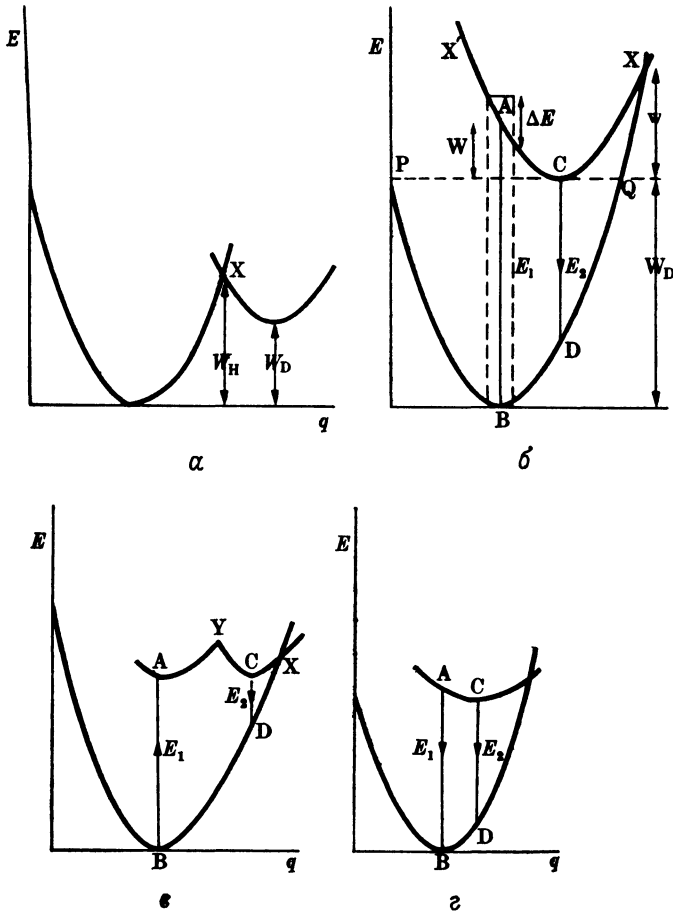


Рис. 3.7. Энергия E системы как функция конфигурационной координаты q . a — для прыжка между двумя состояниями, разделенными энергией W_D , когда образуются поляроны; $б$ — для рекомбинации возбужденного дефекта или для двух электронов в локализованных состояниях (отметим, что теперь вместо W_H написано W); $в$ — для свободного экситона; $г$ — в случае, когда частота ω различна для возбужденного и основного состояний. Перегиб в Y не может быть резким.

дырки. Последние могут находиться в локализованных состояниях на краю зон, так что их волновые функции перекрываются; в этом случае величина q будет определена, как и раньше. Однако анализ будет применен и к захваченным экситонам, т. е. возбужденным состояниям на дефектах, когда энергии обоих состояний являются функциями одной и той же координаты q . Мы обсудим также свободные экситоны.

Для захваченного экситона, т. е. для возбужденного состояния на дефекте, представим энергии двух состояний, как пока-

зано на рис. 3.7, б. В этом случае излучение возможно при переходе из верхнего состояния в нижнее; по принципу Франка — Кондона частота излучения равна $E_2/\hbar$, тогда как $E_1/\hbar$ — соответствующая частота поглощения. Величина

$$(E_1 - E_2)/\hbar$$

называется «стоксовым сдвигом». При низких температурах размытие этой величины вследствие нулевых колебаний равно

$$\Delta E = 2(W\hbar\omega)^{1/2}, \quad (3.36)$$

где W — интервал от A до C . При температурах выше дебаевской следует $\hbar\omega$ заменить¹⁾ на kT . Энергия ΔE для поглощения показана на рисунке, причем две вертикальные пунктирные линии выделяют ширину колебаний.

Величина W_D представляет собой частоту поглощения нулевого фонона. Если стоксов сдвиг мал, то в кристалле наблюдаются линии поглощения, связанные с возбуждением одного, двух и более фононов. По-видимому, в аморфных веществах фоновые линии достаточно уширены вследствие взаимодействия с другими фононами, так что эффектами квантования энергий фононов можно пренебречь [1109].

Вероятность многофононных переходов вниз, когда система находится в равновесии при нулевой температуре в точке C , можно вычислить следующим образом. Используем приближение Борна — Оппенгеймера, согласно которому волновая функция любого состояния может быть представлена в виде произведения

$$\psi(x; q)\chi(q),$$

где $\psi(x; q)$ — волновая функция электронов (с координатой x), в то время как конфигурационная координата имеет значение q , а $\chi(q)$ — осцилляторная волновая функция. Можно вычислить вероятность перехода между наинизшим состоянием на верхней кривой с волновой функцией $\chi(q)$ и состоянием на нижней кривой с волновой функцией $\chi_2(q)$, осциллирующей между точками P и Q . Этот переход происходит без потери энергии; очевидно, что после перехода большое количество колебательной энергии рассеивается за счет взаимодействия с другими фононами²⁾. Вероятность перехода в единицу времени определяется по формуле

$$\frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 N(E), \quad (3.37)$$

¹⁾ См. [1235], формула (12) для промежуточных температур.

²⁾ Или, возможно, путем выброса аннона [1076].

где $N(E)$ — плотность фононных состояний ($\sim 1/\hbar\omega$), M — матричный элемент членов, опущенных в уравнении Шредингера в приближении Борна — Оппенгеймера. Вообще говоря, если $1/2 A q^2$ — потенциальная энергия, то такой член равен $1/2 A (\partial^2/\partial q^2)$, и он не оказывает влияния на χ . Таким образом, матричный элемент содержит члены, включающие электронные функции, которые трудно оценить, и члены

$$\int \chi_1 \chi_2 dq \text{ и } \int \chi_1 \left(\frac{\partial}{\partial q} \right) \chi_2 dq. \quad (3.38)$$

Они могут быть вычислены точно при условии, что верхнее и нижнее состояния имеют одинаковую частоту ω (см. [394, 1108]). В работе [948] было приведено вычисление по Рису. Например, если волновая функция основного состояния равна $\exp(-\beta^2 q^2)$, то

$$\left| \int \chi_1 \left(\frac{\partial}{\partial q} \right) \chi_2 dq \right|^2 = \frac{\beta^2}{2n!} \exp\left(-\frac{W_D - E_2}{\hbar\omega}\right) \left(\frac{W_D - E_2}{\hbar\omega}\right)^{n-1} \left(\frac{E_2}{\hbar\omega}\right)^2,$$

где $n = W_D/(\hbar\omega)$ — число испускаемых фононов. Используя формулу Стирлинга для $n!$, получаем выражение $\text{const} \cdot \exp(-\gamma W_D/\hbar\omega)$ с

$$\gamma = \ln\left(\frac{W_D}{W_D - E_2}\right) - \frac{E_2}{W_D}. \quad (3.39)$$

Величина γ обычно имеет значение 2 для веществ с малым стоксовым сдвигом и порядка 1 для веществ с большим стоксовым сдвигом. При выводе предполагалось, что частота ω одинакова в обоих состояниях. Матричный элемент без члена $\partial/\partial q$ имеет аналогичный экспоненциальный член, так что вероятность перехода вниз при нулевой температуре P_0 имеет вид ¹⁾

$$C \exp\left(-\frac{\gamma W_D}{\hbar\omega}\right), \quad C \sim \omega. \quad (3.40)$$

При конечных температурах интегралы типа (3.38) также могут быть оценены, при этом χ_1 относится к возбужденному состоянию. Робертсон и Фридман [1108] нашли ²⁾, что (3.37) нужно умножить на

$$\left\{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right\}^{-n}, \quad n = \frac{W_D}{\hbar\omega}.$$

¹⁾ Короткое вычисление показывает, что если высота барьера мала, то (3.40) принимает вид $P_0 = C \exp[-4\omega/(\hbar\omega)]$, откуда следует, что в этом пределе можно рассматривать переход как туннелирование через барьер.

²⁾ Этот множитель впервые был приведен в работе [671].

Эта величина почти постоянна, пока kT не приближается к $\hbar\omega$, а затем растет как $[kT/(\hbar\omega)]^n$. Такая аппроксимация справедлива только в пределе слабой связи (малый стоксов сдвиг).

При более высоких температурах скорость перехода вниз будет иметь вид $\omega \exp(-\omega/kT)$, как впервые показал Мотт [903]. Таким образом, вероятность перехода вниз не зависит от T , только пока $T < \hbar\omega/nk$, а затем возрастает сначала как T^n , а затем как $\exp(-\omega/kT)$.

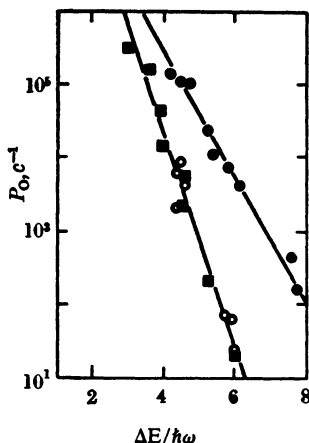


Рис. 3.8. Скорость спонтанного многофононного перехода P_0 для трехвалентных ионов редкоземельных элементов в LaCl_3 , LaBr_3 (нижняя кривая) и в LaF_3 (верхняя кривая) как функция $\Delta E/\omega_{\text{макс}}$ (из [889]),

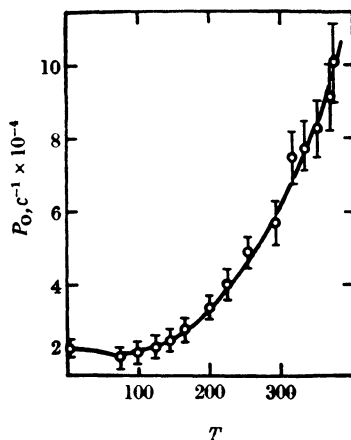


Рис. 3.9. Температурная зависимость скорости многофононного перехода P_0 в $\text{LaF}_3 \text{HO}^{3+}$ (из [889]).

Имеется обширная литература по многофононным переходам такого рода. Наиболее ранними являются статьи [594, 746, 748]. Теория, изложенная выше, исходит из работ [394, 1108, 1109]. Обзор имеется в [1252]. Уравнения типа (3.39) получены также в [519]. Установлено, что экспоненциальный закон (3.40) находится в очень хорошем согласии с экспериментом для редкоземельных ионов в различных матрицах, когда можно сравнить вероятности люминесценции и безызлучательных переходов. На рис. 3.8 и 3.9 показаны некоторые результаты для P_0 и ее температурной зависимости, полученные в [889]. Более поздняя работа [770] по редкоземельным элементам в стеклах детально подтверждает (3.40) и температурную зависимость вероятности перехода. На рис. 3.10 показаны некоторые значения безызлучательного времени жизни для полимеров C_xH_y и C_xD_y . Поскольку дейтерий имеет меньшую энергию фонона $\hbar\omega$, чем

водород, то можно ожидать большего времени жизни; это хорошо видно из рисунка.

Если рис. 3.7, б относится к оптически разрешенному переходу, для которого $BA(E_1)$ — поглощенная энергия, а $CD(E_2)$ — энергия излучения, то имеется еще другой процесс для возвращения системы в основное состояние без излучения. В [298] было впервые сделано предположение, что если A лежит выше X , то система не придет во временное равновесие в C благодаря взаимодействию с другими фононами, а обычно проходит через точку X и затем осциллирует по кривой $PBQX$, пока ее энергия не рассеется. Считается, что возбужденная система теряет энергию вследствие ангармонического взаимодействия с другими фононами (теплопроводность), пока происходит колебание от X к X' на рис. 3.7, б; затем взаимодействие между двумя электронными волновыми функциями, вследствие которого возникает расщепление двух кривых, приведет к большой вероятности перехода на нижнюю кривую. Если по причинам симметрии этот член исчезает, то малое возмущение другой конфигурационной координаты (называемой в литературе «промотирующей модой») вызовет этот переход.

В [98] был выполнен детальный расчет для F -центров, который показал, что безызлучательная рекомбинация происходит с большой вероятностью, если условие Декстера и др. [298] выполняется. В [1013] эта идея была применена к оптическим свойствам таллия, свинца и висмута в окисдных стеклах. Если после освещения, вызывающего межзонные переходы, фотолюминесценция отсутствует из-за дефектов и если энергии (как в SiO_2) составляют несколько электрон-вольт, так что вероятность переходов по (3.40) мала по сравнению с вероятностью излучения, то этот механизм наиболее вероятен.

Для свободного экситона, который образовался из дырки, захваченной за счет V_K -механизма, и электрона, конфигурационная диаграмма, изображенная на рис. 3.7, в, была предложена

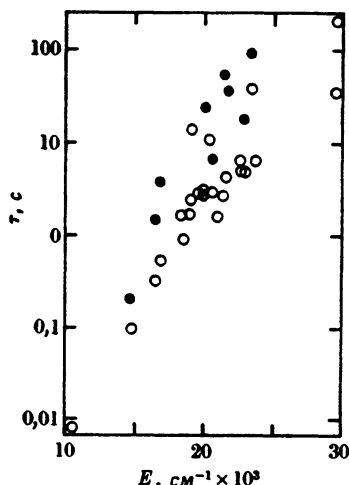


Рис. 3.10. Зависимость безызлучательного времени жизни τ от оптической ширины запрещенной зоны E для углеводорода C_xH_y (светлые кружки) или C_xD_y (темные кружки). Экспоненциальная зависимость от E и особенно влияние меньших величин $\hbar\omega$ для действия ясно видны (из [889]).

в [944]. Необходимо преодолеть некоторый барьер, чтобы экситон был самозахвачен и попал в точку q_c , координата которой зависит от эффективной массы экситона. В этом случае самозахват также возможен, только если минимум C лежит ниже A , и происходит с запаздыванием τ , таким, что

$$\frac{1}{\tau} \sim \omega \exp\left(-\frac{4w}{\hbar\omega}\right), \quad kT < \frac{1}{2} \hbar\omega,$$

$$\frac{1}{\tau} \sim \omega \exp\left(-\frac{w}{kT}\right), \quad kT > \frac{1}{2} \hbar\omega.$$

Вследствие этого свободные экситоны должны давать узкую лоренцеву линию поглощения, а связанные экситоны должны иметь широкую гауссову форму¹⁾. Имеются многочисленные данные, свидетельствующие о том, что именно так обстоит дело в твердых и жидких инертных газах (ср. [631]). Формула (3.40) приводит к важному следствию для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка или для проводимости на переменном токе, осуществляемой электронами на уровне Ферми. Величина α показателя степени в члене $\exp(-2\alpha R)$, определяющем туннелирование, будет только немного увеличена из-за того, что электрон должен туннелировать между двумя состояниями, показанными на рис. 3.6, 2, так что

$$\alpha^2 = \alpha_0^2 + \frac{mW_p}{\hbar^2},$$

где α_0 — величина показателя без учета образования полярона. Однако в v_{ph} появится $\exp[-4W_H/(\hbar\omega)]$, что может сильно уменьшить величину предэкспоненциального множителя в выражении для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Так как в выражение для проводимости на переменном токе величина v_{ph} входит в виде $\{\ln(v_{ph}/\omega)\}^4$ [ср. формулу (2.96)], то в этом случае эффект будет значительно меньше. Возможно, что это одна из причин, по которой проводимость на переменном токе, определяемая равенством (2.97), наблюдается в халькогенидах, а прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка на постоянном токе очень мала, если вообще присутствует. Однако в недавней работе [368] было высказано предположение, что проводимость на переменном токе осуществляется движением пар электронов между очень близко расположенными центрами (п. 6.4.5).

Эти концепции применены к дефектам в некристаллических веществах в гл. 6—10. Можно следующим образом резюмировать их поведение.

а. Предполагается, что в веществах с координационным числом четыре (кремний, германий) свободные связи (невозмож-

¹⁾ См., например, [1235], стр. 402.

ные в кристаллах, за исключением дислокаций и границ зерен), дивакансии, микропоры и примеси, такие, как связи Si—H, создают состояния в запрещенной зоне. Известно (гл. 7), что на поверхности кристаллического кремния происходит перестройка атомов, при которой атомы образуют пары. Однако наблюдения фотолюминесценции (п. 6.7.6), вызванной переходами между состояниями в запрещенной зоне, показывают, что стоков сдвиг, по крайней мере в некоторых случаях, невелик, возможно, вследствие жесткости решетки. Глубокие состояния на примесях в кристаллическом кремнии также обычно обнаруживают довольно небольшой стоков сдвиг, как показано в серии статей [155, 395, 505] (см. обзор [504]). Энергии краев оптических переходов из валентной зоны на такие уровни и с уровней в зону проводимости дают вместе ширину запрещенной зоны, что указывает на проявление бесфононной линии. Для таких уровней (например, золото или цинк в Si, а также глубокие уровни в GaP) сечение захвата зависит от температуры, стремясь к постоянной величине при низких температурах [562]. Тогда конфигурационная диаграмма может выглядеть, как показано на рис. 3.7, г, когда частота возбужденного состояния ω_1 меньше частоты основного состояния ω_0 . Интегралы, характеризующие вероятность перехода, были вычислены для этого случая в [607, 1182]. В уравнении (3.40) в этом случае $\omega = \omega_0$, а $\gamma = \ln[(\omega_0 + \omega_1)/(\omega_0 - \omega_1)]$ в пределе нулевого стокова сдвига.

б. К другому экстремальному случаю относятся SiO_2 и халькогенидные стекла, в которых халькоген связан только с двумя атомами металла. В этих стеклах в удельной теплоемкости имеется составляющая, меняющаяся по закону γT , которая, как полагают, связана с колебаниями халькогена, когда угол связи приближается к 180° (п. 6.8.1). Такая составляющая отсутствует в аморфном мышьяке с тремя атомами в первой координационной сфере [1048]. При фотолюминесценции в халькогенидах наблюдается очень большой стоков сдвиг (разд. 9.6), так же как и в силикатных стеклах, содержащих таллий [1013]. В этом случае к безызлучательной рекомбинации, по-видимому, применимы уравнения (3.39), (3.40) с $\gamma \sim 1$. Правдоподобная модель для дефекта аналогична модели «немостикового кислорода» в SiO_2 , т. е. в ней рассматривается халькоген, связанный с одним атомом металла. Общим для этих веществ является то, что верхняя валентная зона образована из несвязывающих орбиталей, так что свободная связь на немостиковом кислороде может образовать сильную связь с электроном на несвязывающей орбитали другого халькогена. Эта связь будет наиболее сильной, когда центр положительно заряжен, так как тогда имеются только два электрона на связи и нет антисвязывающих электронов. В гл. 6 и 9 рассматривается гипотеза, согласно ко-

торой в таком случае связь настолько сильна, что все центры заряжены либо положительно, либо отрицательно (D^+ и D^-). Координатой q в этом случае является расстояние от одновалентного халькогена до другого атома халькогена, с которым первый связан. При этом следует ожидать большой стоков сдвиг [1238].

3.6. Движение полярона в кристалле

В кристалле в адиабатическом приближении для движения полярона от узла к узлу необходима термическая энергия активации, и движение происходит с частотой

$$\omega \exp\left(-\frac{W_H}{kT}\right).$$

Здесь для диэлектрических поляронов W_H определяется по формуле (3.32). Единственное отличие от описания движения, рассмотренного в п. 3.5.2, — это отсутствие W_D . Для поляронов любого типа, диэлектрических или каких-либо других, W_H — это энергия промежуточного состояния, изображенного на рис. 3.4 и 3.6.

Однако при низких температурах ($T \ll \Theta_D$) полярон в кристалле движется с вполне определенным волновым вектором k и эффективной массой m_p

$$\frac{m_p}{m} = \frac{\hbar}{2m\omega R^2} \exp\left(\frac{2W_H}{\hbar\omega}\right), \quad (3.41)$$

где R — длина прыжка. Причина появления экспоненциального множителя состоит в том, что волновая функция движущегося полярона должна иметь вид

$$\sum \exp(ika_n) \psi(x; q_n) \chi_n(q_n),$$

где $\chi_n(q)$ — осцилляторная функция n -го атома в основном состоянии. Тогда энергия будет иметь вид $\hbar^2 k^2 / (2m_p)$ и содержать интеграл

$$\int \chi_n \frac{\partial}{\partial q} \chi_{n+1} dq,$$

который, как мы видели, включает член $\exp[-2W_H/(\hbar\omega)]$. Для оксидов переходных металлов, у которых $R \sim 4 \text{ \AA}$, предэкспоненциальный член в (3.41) равен примерно 3—5. Важно заметить, что для совсем малых значений W_H порядка $\hbar\omega$, которые не давали бы наблюдаемой температурной активации, возможно увеличение массы в 10 и более раз. Мы назовем такие псевдо-частицы «тяжелыми поляронами» — они идентичны «поляронам

почти малого радиуса», теория которых дана в [338—340]¹⁾.

Оптические свойства поляронов рассмотрены во многих статьях. Для молекулярных поляронов, в которых деформированные молекулы расположены достаточно далеко, переходы с наименьшей частотой обычно происходят при прыжке электрона на соседний узел (прыжки с участием фотона); для них расчет температурной зависимости был дан Рейком [1092]. Однако для поляронов в полярной среде потенциальная яма, образовавшаяся около узла, на котором находится носитель, всегда имеет возбужденные состояния благодаря кулоновской форме потенциала. Ожидается [75], что процессы поглощения аналогичны поглощению на F -центрах²⁾.

Математическую теорию связанных пьезоэлектрических поляронов дал Хаттори [536].

3.7. Захваченные и локализованные поляроны

Мы видели, что заряженный носитель (электрон или дырка), захваченный в локализованное состояние, будет всегда в какой-то степени деформировать свое окружение и что при определенных условиях эта деформация может определять энергию активации прыжка. В частности, в веществах с большой диэлектрической проницаемостью в качестве полезной аппроксимации можно представить, что полярон в кристалле движется в поле центра захвата или в случайном поле. Тогда ширина поляронной зоны $B_p = 2z\hbar^2/(m_p a^2)$ может быть использована в критерии локализации Андерсона (разд. 2.3), если вещество аморфное.

Если полярон связан на заряженном доноре или акцепторе, его потенциальная энергия на расстоянии R от донора или акцептора равна $-e^2/(\kappa R)$, где κ — статическая диэлектрическая проницаемость при значениях R , больших, чем радиус полярона r_p . Поэтому мы можем различить два случая для поляронов малого радиуса.

а. Если радиус $\hbar^2\kappa/(m_p e^2)$ велик по сравнению с R (расстоянием от центра до ближайшего иона металла), то полярон описывается водородоподобной функцией, и энергия, необходимая для отрыва его от центра, равна $m_p e^4/(2\hbar^2\kappa^2)$. Вероятно, это происходит только при $\kappa \gg 100$, как, например, в SrTiO_3 (см. разд. 3.11).

¹⁾ В широкой области промежуточных температур может реализоваться особый механизм переноса — туннельный, принципиально отличающийся как от прыжкового, так и от обычного переноса по зоне [1429—1431]. — *Прим. перев.*

²⁾ Высокочастотная проводимость с участием поляронов малого радиуса рассматривалась в работах [1432—1435]. — *Прим. перев.*

б. Если это не так, то можно считать, что носитель расположен на узле металлической решетки, ближайшем к донору, так что энергия, необходимая для отрыва, равна $e^2/(\kappa R)$, где R — расстояние между двумя узлами. По-видимому, это хорошее приближение¹⁾ для NiO и TiO₂²⁾.

Удельное сопротивление полупроводника, в котором носителями являются поляроны малого радиуса с величиной W_H достаточно большой, чтобы проводимость была прыжковой, будет зависеть от температуры, как показано на рис. 3.11. При низких

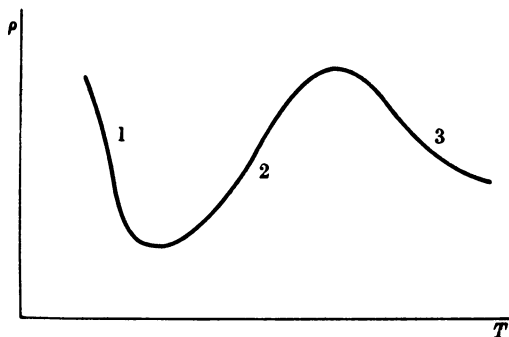


Рис. 3.11. Типичная зависимость удельного сопротивления от температуры для кристаллического полупроводника, когда носителями являются поляроны.

В области 1 электроны связаны на донорах: в области 2 они свободны, но $kT \ll \frac{1}{2}\hbar\omega$, так что они ведут себя как тяжелые частицы, причем рассеяние на фононах растет с увеличением температуры; в области 3 электроны движутся прыжками

температурах электроны связаны на донорах; когда они все освобождаются, то если это происходит при температуре ниже $\frac{1}{2}\Theta_D$, они могут переносить заряд как тяжелые частицы, рассеивающиеся на фононах, так что сопротивление растет при увеличении температуры. При температуре $\frac{1}{2}\Theta_D$ средняя длина свободного пробега удовлетворяет соотношению $L \sim a$, а σ порядка

$$ne^2 a / (mv).$$

Здесь $mv^2 \sim kT$, так что знаменатель равен $\sqrt{mkT}$. При температурах выше $\frac{1}{2}\Theta_D$ проводимость является прыжковой и сопротивление уменьшается.

¹⁾ Прямое измерение дрейфовой подвижности в нелегированном NiO [1212] заставляет предположить, что носителями являются поляроны *большого* радиуса с эффективной массой, увеличенной только в 1,5 раза, $m_{эф} \sim 1,5m_e$. Это удивительно низкое значение эффективной массы привело авторов статьи к предположению, что они, возможно, измерили подвижность дырок в $2p$ -зоне.

²⁾ Экспериментальные данные по TiO₂, свидетельствующие в пользу поляронного механизма проводимости в рутиле, приведены в [145]. — *Прим. перев.*

3.8. Термо-э.д.с., обусловленная поляронами

Определение термо-э. д. с. в полупроводнике позволяет наиболее прямым образом выяснить, является ли подвижность активационной вследствие образования полярона или благодаря разупорядочению. В несобственных компенсированных полупроводниках проводимость меняется как $\exp(-E/kT)$, а термо-э. д. с. S как $(k/e) [(E/kT) + \text{const}]$. Оба значения E , энергии ионизации донора, тождественны. Если, однако, проводимость осуществляется поляронами малого радиуса и область температур такова, что происходят термически активированные прыжки, то проводимость меняется как

$$\exp\left(-\frac{E + W_H}{kT}\right).$$

Величина W_H не входит в выражение для термо-э. д. с. Различные авторы использовали этот критерий, чтобы определить, происходит ли в данном веществе термически активированная прыжковая проводимость. Например, в [151] было установлено, что в поликристаллическом окисле никеля, легированном литием, энергии активации проводимости и термо-э. д. с. тождественны, как показано на рис. 4.37 при температурах выше той, при которой начинается проводимость по примесям. Однако, согласно [660], в монокристаллах NiO высокой чистоты они отличаются на $\sim 0,1$ эВ, что указывает на поляронную энергию прыжка. В этом случае акцепторами являются вакансии Ni. Авторы работы [660] считают, что в поликристаллических образцах, легированных Li, вблизи границ зерен существует область, обогащенная литием, по которой течет ток, и что уменьшение параметра решетки в этой области так уширяет d -зону, что поляроны не образуются. В [255] были сделаны аналогичные измерения для MnO; для этого вещества энергия активации по данным проводимости больше, чем следует из термо-э. д. с. По-видимому, происходят поляронные прыжки вплоть до температур $1/2\Theta_D$. Другие примеры приведены в разд. 3.10¹⁾.

3.9. Эффект Холла, обусловленный поляронами, и другие виды прыжков

В случае поляронов, движущихся в зоне, коэффициент Холла определяется обычной формулой $R_H = (nec)^{-1}$ и его знак зависит от знака носителя, если величина kT мала по сравнению

¹⁾ Термо-э.д.с. в случае поляронов малого радиуса рассматривалась в статьях [1436, 1437]. — *Прим. перев.*

с шириной поляронной зоны. В области прыжковой проводимости это не так, и расчет эффекта основан на совершенно иных принципах. Коэффициент Холла зависит от интерференции между волновой функцией при прямом прыжке и при прыжке через промежуточный узел или несколько промежуточных узлов [430, 434, 586, 587]. Для трехузельных конфигураций коэффициент R_H всегда отрицателен независимо от того, движутся электроны или дырки. Интерференция может происходить, только если электроны на трех узлах имеют одинаковую энергию, и элементарное вычисление [79] показывает, что для этого требуется энергия активации $\frac{4}{3}W_H$. Поэтому холловская подвижность имеет вид

$$\mu_H \sim T^s \exp\left(-\frac{W_H}{3kT}\right). \quad (3.42)$$

Предполагается, что $s = -\frac{3}{2}$.

Присутствие множителя $\frac{1}{3}$ в энергии активации холловской подвижности в кристаллических веществах было проверено ко времени написания этой книги только для одного вещества (LiNbO_3), что будет описано в следующем разделе¹⁾. В неупорядоченных веществах, когда $W_D > kT$ и W_H — самый большой член в энергии активации, можно ожидать, что соотношение (3.42) должно быть еще справедливо; примером может, по-видимому, служить сульфид церия (п. 4.7.5). Однако имеется много данных, заставляющих предположить, что в неупорядоченных веществах, когда $W_D \geq kT$, эффект Холла мал независимо от того, велика ли W_H (многофононный процесс) или мала (однофононные прыжки Миллера — Абрахамса). Обзор данных по примесной проводимости и по проводимости на краях зон дан в гл. 4 и 6. Причина такого поведения заключается, вероятно, в том, что только выделенные пути протекания дают холловское напряжение в относительно редких точках, где они подходят близко друг к другу (см. обсуждение в [948]). Ко времени написания этой книги не существовало полной количественной теории эффекта Холла при этих условиях, и наша убежденность в его отсутствии должна основываться главным образом на эксперименте, хотя анализ [152] подтверждает это предположение.

¹⁾ Коэффициент $\frac{1}{3}$ в показателе экспоненты не является универсальным и, строго говоря, относится только к гексагональным решеткам. Кубические решетки были рассмотрены в [1438]. Общая теория эффекта Холла для поляронов малого радиуса была развита в [1439], где показано, что помимо прыжкового вклада в холловскую подвижность следует учитывать туннельный, лоренцев и квазилоренцев вклады. Их учет может привести к качественно различной температурной зависимости холловской и дрейфовой подвижностей. — *Прим. перев.*

3.10. Примеры прыгающих поляронов

Как уже было сказано выше, во всех ионных веществах с узкой зоной и во многих неионных должно происходить некоторое увеличение массы носителей благодаря образованию полярона. Однако данные о термически активированной прыжковой проводимости ограничены. Они могут быть получены тремя способами.

а. Из различия энергий активации проводимости и термо-э. д. с., как в MnO (разд. 3.8). Этот метод широко использовался для установления существования прыжковой проводимости (не поляронного типа) в аморфных полупроводниках (гл. 6) и в ванадиевых стеклах.

б. Могут быть использованы прямые измерения дрейфовой подвижности инжектированных носителей. В [469] была установлена прыжковая проводимость электронов в кристаллической сере с энергией активации 0,24 эВ, которая была приписана прыжкам с одного кольца S_8 на другое. Подвижность увеличивается с давлением [306]. В [779] также была измерена активационная подвижность дырок в твердых инертных газах; здесь возникает полярон молекулярного типа, причем атом и ион образуют молекулу Ar_2^+ . Такое поведение было предсказано в [328, 1202]. Самозахваченная дырка, известная как V_K -центр, обнаруженная в галогенидах щелочных металлов, ведет себя подобным же образом [205, 1234]. Перенос полярона (молекулярного или акустического типа) часто наблюдается в молекулярных жидкостях, как, например, в работе [469] (см. также [1206]) по жидкой сере. Активационная подвижность электронов в жидких углеводородах, наблюдавшаяся многими авторами [304, 1110], вероятно, может быть интерпретирована таким же образом.

В [1136] была измерена дрейфовая подвижность электронов в нафталине. Выше 100 К она почти не зависит от температуры и равна $\sim 0,5 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; с нашей точки зрения, это указывает на прыжковое движение полярона «почти малого радиуса» по закону $T^{-1} \exp[-W_H/(kT)]$ с малой энергией W_H . Ниже 100 К наблюдается резкий рост μ_H , который указывает, как утверждают авторы статьи [1136], на переход к движению по поляронной зоне.

Сольватированный электрон в аммонии и воде формирует для себя нечто типа полярона [209, 630, 1290] и дает хорошо известный спектр поглощения в красной области. Вероятно также, что в таких жидкостях, как NaCl с несколькими процентами Na [957], или CsAu с Cs [427], электрон самозахватывается, образуя в жидкости центры, аналогичные F -центрам.

в. Может быть использовано сравнение энергий активации холловской и дрейфовой подвижностей. Детальные данные для

кристаллов содержатся в работе [960] по проводимости в (слегка восстановленных) монокристаллах LiNbO_3 . Здесь между 325 и 750 К энергия активации проводимости равна 0,65 эВ, а для термо-э. д. с. (n -типа) — 0,25 эВ. Полагают, что последняя является энергией связи электрона на вакансии кислорода, а разность (0,40 эВ) — энергия, необходимая для прыжка полярона.

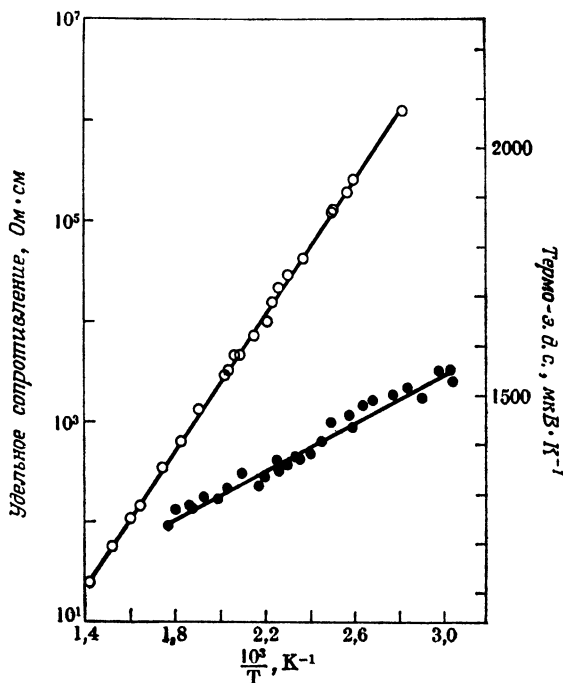


Рис. 3.12. Температурная зависимость электрического удельного сопротивления (кружки) и термо-э. д. с. (точки) слабо восстановленного LiNbO_3 [960].

Из эффекта Холла n -типа следует, что холловская подвижность мала и имеет энергию активации 0,13 эВ; это составляет $1/3$ от 0,4 эВ, как и было предсказано. Результаты этих авторов по проводимости и термо-э. д. с. показаны на рис. 3.12.

3.11. Вырожденный газ поляронов

В этой книге мы приводим многочисленные примеры «ферми-стекла» (гл. 2 и 4), т. е. вырожденного газа электронов, в котором состояния на уровне Ферми локализованы по Андерсону. В предыдущих разделах этой главы было показано, что если радиус локализации $1/\alpha$ состояния таков, что $\alpha a_0 \sim 1$, где a_0 — параметр решетки, то вероятнее всего происходит сильная де-

формация решетки, и облако поляризации следует за движением носителей. Это явление можно не принимать во внимание при рассмотрении примесной проводимости в кремнии и германии, потому что $\alpha a_0 \ll 1$; для глубоких состояний в этих веществах независимо от того, аморфны они или нет, эффект может быть как большим, так и малым (разд. 3.5), но он безусловно важен в халькогенидах, как это показано в гл. 9.

Возможны случаи, когда в качестве полезной аппроксимации носители рассматриваются как вырожденный газ поляронов ниже порога локализации Андерсона. При этом ширина зоны сокращается, и локализация происходит более легко. В следующей главе предполагается, что кристаллические $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ и VO_x могут рассматриваться таким образом, причем разупорядочение является следствием случайного положения La и Sr в решетке или вакансий в VO_x .

Интересно задать вопрос, описывает ли модель вырожденного газа поляронов какое-либо вещество со свойствами металла. Известно, что в металлах взаимодействие с фононами может существенно увеличить эффективную массу электронов на поверхности Ферми. При расчетах этого эффекта взаимодействие электронного газа и фононов считается возмущением. Если энергия полярона малого радиуса больше, чем энергия Ферми, лучшей аппроксимацией могло бы быть рассмотрение металла как вырожденного газа поляронов малого радиуса; это, конечно, возможно, только если концентрация носителей мала по сравнению с концентрацией атомов, во всяком случае, для диэлектрических поляронов. Чтобы газ поляронов был металлическим, водородный радиус $a_H = \hbar^2 \kappa / (m_p e^2)$ должен быть больше, чем межатомное расстояние, так что энергия связи определяется условием «а» в разд. 3.7; это справедливо только для больших значений κ . В таком случае можно использовать уравнение (4.1), а именно $n^{1/3} a_H > 0,2$, как условие для металлического поведения.

Поэтому вырожденный газ поляронов малого радиуса, вероятно, имеет место только в веществах с большой статической диэлектрической проницаемостью κ , при значениях $\kappa \approx 100$ и более. Слегка восстановленные кристаллические вещества SrTiO_3 и KTaO_3 в [907, 922] были интерпретированы таким образом. В первом из них вырожденный электронный газ имеет проводимость, стремящуюся к конечной величине при $T \rightarrow 0$, если концентрация носителей больше $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Это было бы совершенно невозможно, если бы большая статическая диэлектрическая проницаемость не определяла боровский радиус. Иглс [339] при детальном обсуждении свойств SrTiO_3 описывает носители как поляроны «почти малого радиуса» с массой в диапазоне $7 - 10 m_e$; для нашего описания необходимо, чтобы они

были достаточно малого радиуса, и величина κ_{∞} не играла никакой роли в энергии связи. Это означает, что радиус полярона меньше a .

3.1.2. Перенос заряда в сильных полях

Тема может быть разделена на две части: а) подвижность одиночного носителя, являющегося частью невырожденного газа электронов, и б) проводимость вырожденного газа, когда состояния на уровне Ферми локализованы и происходят прыжки с переменной длиной или между ближайшими соседями. Последняя часть уже обсуждалась в разд. 2.7.

Для одиночного носителя могут быть рассмотрены следующие возможности.

1. Носитель совершает прыжки между локализованными состояниями на краю зоны. Если R — длина прыжка, а F — поле, то следует ожидать, что энергия активации уменьшится на величину eRF . Если величина eRF становится сравнимой с характерным масштабом энергии локализованных состояний, то энергия активации, вероятно, исчезнет; этот случай не был рассчитан количественно.

2. Носитель образует полярон малого радиуса. Можно ожидать, что его дрейфовая скорость равна

$$\frac{\omega e R^2 F}{kT} \exp(-2\alpha R) \operatorname{sh}\left(\frac{eRF}{2kT}\right), \quad (3.43)$$

как было показано многими авторами [76, 79, 80, 1092]. Здесь R — длина прыжка. При этом предполагается, что частица прыгает на ближайший узел. Если $2\alpha < eF/2kT$, то это не выполняется, и электрон будет прыгать на такой узел, чтобы энергия активации равнялась нулю. Этот случай еще не рассматривался в литературе.

В [76, 80] обсуждался перенос заряда в ванадиево-фосфатных стеклах; было установлено, что проводимость изменяется с полем, согласно (3.43), но R значительно больше, чем длина прыжка. Авторы считают, что, вероятно, это является следствием увеличения поля благодаря структурным неоднородностям на длине прыжков, определяющих скорость процесса.

3. Подвижность, ограниченная ловушками. Такая подвижность впервые рассматривалась Багли [83]. Если ловушки нейтральны, когда они пустые, то время освобождения ловушки увеличивается на множитель $\exp(\pm eaF/kT)$ для прыжков вдоль поля и против него. В одномерной модели можно было бы предположить, что время освобождения из ловушек пропорционально $\operatorname{ch}(eaF/kT)$, но в [608] было установлено, что в трехмерном

случае оно пропорционально интегралу типа

$$\int \exp\left(\pm \frac{eaF}{kT} \cos \theta\right) 2\pi \sin \theta d\theta$$

и таким образом пропорционально

$$\frac{kT}{eaF} \operatorname{sh}\left(\frac{eaF}{kT}\right).$$

Если устанавливается квазиравновесие, причем поле не влияет на время захвата, то ясно, что концентрация электронов увеличивается на этот множитель, который, следовательно, определяет дрейфовую скорость (ср. п. 6.5.1).

В случае достаточной сильных полей электрон уйдет из ловушки без термической активации [912, 845].

Если ловушки заряжены, когда они пустые (например, компенсированные доноры или заряженные свободные связи, предложенные для халькогенидов в гл. 6 и 9), мы ожидаем выполнения закона Пула — Френкеля, который был получен Френкелем [426] вслед за более ранними работами Пула [1074, 1075]. Поле F понижает энергию ионизации центра на величину $\beta\sqrt{F}$, где β дается выражением

$$\beta = \frac{2e^{3/2}}{\sqrt{\kappa}}. \quad (3.44)$$

Здесь κ — вероятно, высокочастотная диэлектрическая проницаемость, хотя существует некоторая неопределенность относительно этой величины. Таким образом, вероятность освобождения из ловушки увеличивается на множитель [608]

$$\frac{kT}{\beta\sqrt{F}} \operatorname{sh} \frac{\beta\sqrt{F}}{kT}. \quad (3.45)$$

Поэтому концентрация электронов, а также дрейфовая подвижность будут увеличены на этот множитель. Эти уравнения несколько изменяются, если вместо подхода Пула — Френкеля использовать теорию Онсагера [945, 1002]. Эта тема обсуждается в гл. 6 и 9.

Уравнение (3.45) предполагает отсутствие туннелирования через вершину барьера. Как нетрудно увидеть, множитель, определяющий туннелирование на глубине ΔE от вершины, пропорционален $\exp(-\alpha\Delta E)$, где ΔE зависит от поля. Чтобы туннелирование происходило, величина α должна быть меньше $(kT)^{-1}$. Таким образом, можно ожидать, что туннелирование резко включается, когда увеличивается F или уменьшается T . Влияние туннелирования в случае сильных полей было детально про-

анализировано Хиллом [575] и применено к экспериментальным данным по SiO.

Как было указано в [844, 1188], в том случае, когда подвижность ограничена ловушками и все ловушки в нормальном состоянии заполнены, в сильных полях ($\beta\sqrt{F} \gg kT$) дрейфовая скорость пропорциональна

$$\exp\left(\frac{\beta\sqrt{F}}{2kT}\right).$$

Множитель $^{1/2}$ возникает потому, что если скорость ухода из центра определяется формулой (3.45), то число актов рекомбинации пропорционально n^2 , где n — концентрация свободных носителей¹⁾.

¹⁾ Поведение полярона малого радиуса в сильных электрических полях рассматривалось в работах [1437, 1440—1443]. В последней работе было показано, что в области туннельного просачивания ток может немонотонно зависеть от электрического поля; при выполнении резонансного условия $MeRF = N\hbar\omega_0$, где M и N — целые положительные числа, должны наблюдаться всплески тока. Этот эффект получил название электрофононного резонанса и был экспериментально обнаружен в веществах с достаточно узкими разрешенными зонами [1444, 1445]. — *Прим. перев.*

Глава 4

ФЕРМИ-СТЕКЛО И ПЕРЕХОД АНДЕРСОНА

4.1. Введение

«Ферми-стекло» — вещество, твердое или жидкое, в котором при нулевой температуре плотность состояний $N(E_F)$ для электронов с энергиями вблизи уровня Ферми не равна нулю, но в котором разупорядочение достаточно велико, так что электроны в этих состояниях локализованы в андерсоновском смысле (разд. 2.3). Разупорядочение может быть вызвано случайным распределением двух компонент в кристаллическом сплаве или некристаллической структурой жидкости или аморфного твердого тела. Как уже было сказано, переход типа Андерсона от неметалла к металлу происходит, когда некоторый параметр x , например, состав, давление, магнитное или электрическое поле, меняется таким образом, что состояния вблизи E_F становятся нелокализованными (протяженными). Теория изменения проводимости σ при этих условиях уже была описана в разд. 2.8. В обычном случае (переход типа I), когда для ферми-стекла существует край подвижности E_C выше E_F , переход происходит, когда x меняется таким образом, что $E_C - E_F$ меняет знак. Обозначим эту величину ΔE . Если ΔE положительна, то имеет место проводимость активационного типа либо благодаря возбуждению электронов до E_C , либо при низких температурах благодаря прыжкам с переменной длиной; когда ΔE отрицательна, проводимость — металлическая, причем σ стремится к конечной величине, когда T стремится к нулю. При другом типе перехода Андерсона (тип II) состояния в наполовину заполненной зоне (не сильно коррелированные) могут быть все локализованы и при изменении x нелокализованные состояния могут появиться сначала вблизи E_F . В таком случае происходит переход от прыжковой проводимости к металлическому поведению, причем не существует области температур, в которой проводимость осуществляется возбуждением на край подвижности.

Многие аморфные полупроводники имеют конечную плотность состояний на уровне Ферми и являются в этом смысле ферми-стеклами, в которых прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка служит главным механизмом переноса

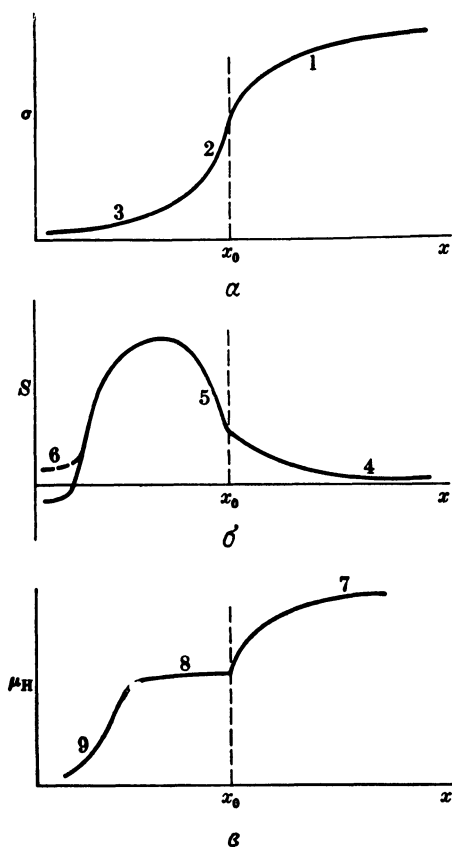


Рис. 4.1. Поведение проводимости σ , термо-э. д. с. S и холловской подвижности μ_H при переходе Андерсона в зависимости от параметра x , причем $E_F - E_C$ меняет знак при x_0 .

Кривые приведены при постоянной температуре. Числа относятся к следующим видам поведения: 1 — $\sigma = \text{const} \cdot g^2$; 2 — $\sigma = \sigma_{\text{мин}} \exp(-\epsilon/kT)$; 3 — прыжковая проводимость; 4 — металлическая проводимость, $S = \text{const} \cdot d \ln g^2/dE$; 5 — $S = k/e (\epsilon/kT + \text{const})$; 6 — прыжковая, знак зависит от знака $d \ln g/dE$; 7 — $\mu_H \sim g$; 8 — $\mu_H = \text{const}$; 9 — прыжковая область, в которой μ_H определяется возбуждением электронов на край подвижности.

при низких температурах (гл. 6). Однако в данной главе описаны только системы, в которых происходит переход Андерсона и которые являются твердыми телами; жидкости рассмотрены в следующей главе. Такие системы в основном интересны тем, что они дают наиболее очевидное доказательство существования локализации Андерсона, края подвижности и минимума металлической проводимости; благодаря их экспериментальному исследованию эти концепции могут быть с уверенностью применены к проблемам невырожденного газа в зонах проводимости аморфных полупроводников.

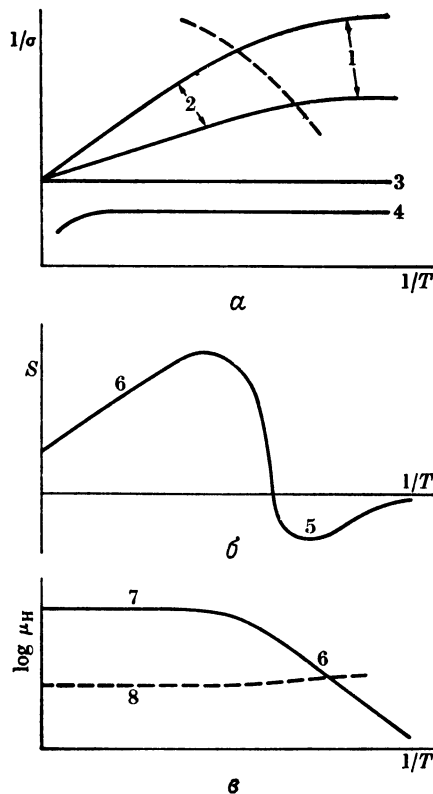


Рис. 4.2. Удельное сопротивление, термо-э. д. с. и холловская подвижность при переходе Андерсона в зависимости от $1/T$.

a — E_F лежит ниже E_C : 1 — (справа от пунктирной кривой) $\sigma = \text{const} \cdot \exp(-B/T^{1/4})$ или $T^{1/2}$ в двумерной системе; 2 — $\sigma = \text{const} \cdot \exp(-e/kT)$; 3 — $E_F = E_C$ и $\sigma = \sigma_{\min}$; 4 — E_F лежит выше E_C ;

b — термо-э. д. с. в случае, когда E_F лежит ниже E_C ; 5 — область прыжковой проводимости; 6 — область T , при которых $S = k/e [\varepsilon/kT + \text{const}]$.

c — сплошная кривая дает зависимость μ_H , когда E_F лежит ниже E_C ; в области 6 μ_H стремится к нулю при $T \rightarrow 0$ (область прыжковой проводимости); в области 7 $\mu_H = \text{const} \cdot e a^2/\hbar$; пунктирная кривая 8 относится к металлическому поведению, когда E_F лежит выше E_C .

В предыдущей главе было показано, что электрон в локализованном состоянии всегда вызывает деформацию окружения; это явление должно быть включено в любое описание ферми-стекла. В общем случае оно не существенно в системах, в которых водородный радиус $\hbar^2\kappa/(me^2)$ велик по сравнению с параметром решетки или в которых по некоторым другим причинам радиус локализованного состояния $1/\alpha$ велик. Типичными являются донорные состояния в (кристаллических) кремнии и германии, ответственные за примесную проводимость, и в дру-

гих полупроводниках с большим κ , а также двумерная проводимость на границе Si/SiO₂ (разд. 4.6). Поскольку примесная проводимость широко исследована, мы начнем эту главу с ее обсуждения. Однако корреляция, а именно кулоновское взаимодействие между электронами и дырками, играет главную роль в примесной проводимости, как и в большинстве явлений, в которых металлическое поведение связано с узкой зоной; корреляция может, конечно, привести к переходу металл — диэлектрик (переход Мотта). Поэтому в следующем разделе мы опишем эффекты корреляции и покажем, в каких случаях она важна и в каких нет. Затем мы опишем примесную проводимость, некоторые сплавы, такие, как аморфные Mg—Bi, и проводимость на границе раздела Si/SiO₂. Последующие разделы посвящены веществам, в которых важна деформация (образование полярона), таким, как сульфид церия и La_{1-x}Sr_xVO₃; более сложный случай представляет VO_x при значении x , близком к единице, когда и корреляция, и образование полярона, по-видимому, имеют значение.

Рис. 4.1 и 4.2 иллюстрируют некоторые эффекты, связанные с переходом Андерсона, которые были предсказаны при рассмотрении переходов в гл. 2. На рис. 4.1 показано поведение проводимости, термо-э. д. с. и подвижности Холла в зависимости от параметра x , например состава, который определяет отношение B/V_0 в разд. 2.3. На этих рисунках x обозначает это отношение. Локализация происходит, когда $x = x_0$, где (для трех измерений) $x_0 \sim 1/2$. На рис. 4.2 показаны зависимости от $1/T$ для ферми-стекла с переходом типа I.

4.2. Переход металл — диэлектрик в кристаллах¹⁾

4.2.1. Переходы при пересечении зон

В кристаллах простейшая форма перехода металл — диэлектрик осуществляется при переходе из полуметалла, в котором зона проводимости и валентная зона перекрываются, в неметалл, когда они не перекрываются. Эти две ситуации изображены на рис. 4.3. В двухвалентных металлах иттербии, барии, стронции и кальции, которые все являются кубическими, давление уменьшает перекрытие между наинизшей зоной с двумя электронами на атом и зоной проводимости. Когда две зоны перестают перекрываться, следует ожидать перехода металл — диэлектрик, что и наблюдалось в иттербии [634, 823]; обсуждение приведено в [922, 947]. Другим примером служит висмут, в котором две перекрещивающиеся зоны расходятся при образо-

¹⁾ В этом разделе дан обзор теории [922].

вании сплава, содержащего примерно 7% Sb (ссылки см. в теоретическом исследовании [851]). Если бы не было взаимодействия между электронами, эти переходы были бы непрерывными; щель ΔW монотонно стремилась бы к нулю, при этом появилось бы бесконечно малое количество электронов и дырок, которое затем возрастало.

Как впервые показал Мотт [904, 905], взаимодействие между электронами и дырками делает это заключение неправомерным, и при переходе такого рода должно происходить скачкообразное изменение числа носителей тока; были приведены аргументы в пользу того, что малое количество электронов и дырок будет образовывать пары (экситоны), и система будет непроводящей. Для металлической проводимости должно иметься достаточное число свободных носителей, чтобы экранировать кулоновское поле между носителями противоположного знака, так чтобы экситоны не образовывались; было показано, что это ведет к формуле

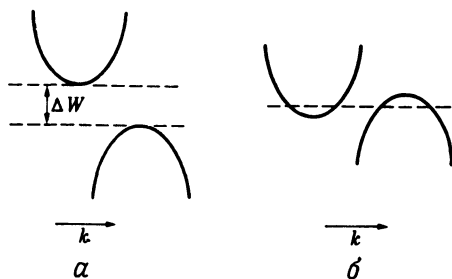


Рис. 4.3. Переход, связанный с пересечением зон; энергия как функция k .

a — неметалл; b — металл.

$$n^{1/3} a_H \approx 0,25, \quad (4.1)$$

где $a_H = \hbar^2 \kappa / (m^* e^2)$, κ — диэлектрическая проницаемость фона а $m^* = m_e m_h (m_e + m_h)^{-1}$. В работе [703] было указано, что прежде чем зоны начнут перекрываться, образуются экситоны до того, как исчезнет запрещенная зона ΔW , если энергия экситона ($-m^* e^4 / 2 \hbar^2 \kappa^2$) численно больше, чем ΔW . Имеется обширная литература [525, 662, 708] (дальнейшие ссылки в [922]) о том, что произойдет с экситонами, и об условиях, в которых они «кристаллизуются». Хотя так называемая экситонная фаза не исключена, сейчас кажется более вероятным, что изменение энергетического зазора между зонами приведет с *необходимостью* к скачкообразному изменению плотности электронов и дырок от нуля до величины, при которой «электронно-дырочный газ» имеет минимальную энергию. Свойства электронно-дырочного газа известны главным образом из экспериментов по электронно-дырочным каплям в кристаллическом германии при большой интенсивности освещения. В этих веществах [115, 116, 567, 1114] ¹⁾ электроны и дырки конденсируются в капли, давая

¹⁾ Обзор дан в [568].

линию фотолюминесценции с частотой, не зависящей от интенсивности, несмотря на то что уровень возбуждения так высок, что капли заполняют весь образец [962]. Теоретически вопрос состоит в том, имеет ли электронно-дырочный газ более низкую энергию, чем конденсат экситонов. Для изотропных энергетических поверхностей справедлива следующая оценка в пренебрежении корреляцией. Энергия экситона равна $-m^*e^4/(2\hbar^2\kappa^2)$, где

$$m^* = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}.$$

Кинетическая энергия электронного газа в сумме с кинетической энергией дырочного газа равна

$$\frac{3\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}}{10m^*},$$

где n — число частиц каждого сорта на единицу объема, а их электростатическая потенциальная энергия в предположении однородного распределения заряда равна

$$-1,1 \frac{e^2 n^{1/3}}{\kappa}.$$

Минимальная энергия соответствует условию $n^{1/3} a_H \approx 0,1$ и равна $0,1 m^* e^4 / (2\hbar^2 \kappa^2)$, т. е. конденсат значительно менее стабилен, чем свободные экситоны. Однако когда поверхности анизотропны [161] или когда включается корреляция [1332], то обычно реализуется противоположный случай. Тогда электронный газ более стабилен, и электронно-дырочные капли образуются, если носители вводятся при освещении или путем двойной инжекции [843]. Отсюда следует вывод о том, что прежде чем две зоны перекроются, капля заполнит весь образец, как только образование капли станет энергетически выгодным. Таким образом, происходит скачкообразное изменение числа носителей от нуля до величины n , которая дается формулой

$$n^{1/3} a_H = \text{const},$$

где $a_H = \hbar^2 \kappa / (m^* e^2)$, а κ — диэлектрическая проницаемость фона. Трудно вычислить в этом уравнении константу, которая зависит от формы зоны, но сравнение с экспериментальными данными по кристаллическому германию дает величину примерно 0,3. Одновременно следует ожидать скачка в величине энергетического зазора; в то время как при переходе не требуется энергия для образования капли, для образования свободных электрона и дырки необходима энергия, равная энергии конденсации пары в капле.

Величины этих скачков существенно зависят от диэлектрической проницаемости фона. При перекрытии между зоной проводимости и валентной зоной, между которыми разрешен оптический переход через щель, диэлектрическая проницаемость, вероятно, велика, так что скачок n будет мал. Действительно, в иттербии под давлением никакого скачка не наблюдалось. Большой скачок наиболее вероятен при перекрытии между двумя зонами Хаббарда, которые будут рассмотрены в следующем разделе, или между двумя d -зонами, поскольку сила осциллятора для оптических переходов между ними мала.

В качестве важного следствия существования предсказанного скачка укажем на то, что кривая зависимости свободной энергии от объема или от состава (x) сплава P_xQ_{1-x} должна иметь излом, как показано на рис. 4.4. Это означает, что при низких температурах *должно* происходить скачкообразное изменение объема под давлением от A к B на рис. 4.4, а в твердом растворе должна быть область составов, в которой сплав нестабилен, так что при отжиге будут разделяться две фазы. Таким образом, скачкообразное изменение концентрации носителей тока при низких температурах при непрерывном изменении состава может наблюдаться только в закаленных нестабильных сплавах, и ко времени написания книги у нас нет твердых данных о том, что скачок происходит, за исключением, возможно (в случае зон Хаббарда), пленок свинец — аргон (см. п. 4.3.4).

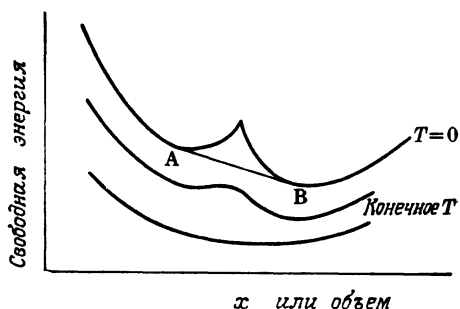


Рис. 4.4. Зависимость свободной энергии от состава или от объема для системы, в которой наблюдается переход металл — диэлектрик.

Верхняя кривая относится к $T=0$, нижние кривые — к более высоким температурам.

4.2.2. Зоны Хаббарда и переход Мотта

Для системы одноэлектронных центров с кубической структурой имеются две возможности. Первая — кристалл является металлом, вторая — кристалл является антиферромагнитным (или ферромагнитным) диэлектриком. Как впервые показал Слэтер [1191], антиферромагнитная решетка может расщепить зону проводимости, что приведет к появлению заполненной и пустой зоны и к диэлектрическому поведению; эти зоны теперь обычно называют зонами Хаббарда; диэлектрическое поведение не за-

висит от антиферромагнитного порядка и сохраняется выше температуры Нееля. Его следует ожидать также и для аморфных антиферромагнетиков при низких температурах, когда каждый момент заморожен, или выше температуры Нееля (см. п. 4.2.4).

В этом разделе мы рассмотрим свойства кристаллической системы одноэлектронных центров, каждый из которых описывается атомной волновой функцией $\phi(r)$, убывающей как $\exp(-r/a_H)$ для больших r , причем расстояние a от одного центра до другого достаточно велико, чтобы приближение сильной связи было применимо (разд. 2.3). Если число электронов на атом не равно целому, модель всегда предсказывает металлическое поведение, но при одном или любом целом числе электронов на атом это не так, и система представляет собой диэлектрик. Наиболее удобно описывать ее с помощью внутриатомной энергии Хаббарда [595], которая определяется выражением

$$U = \int \frac{e^2}{\kappa r_{12}} |\phi(r_1)|^2 |\phi(r_2)|^2 d^3x_1 d^3x_2. \quad (4.2)$$

Для водородоподобных функций она может быть рассчитана и равна [1139]

$$U = \frac{5e^2}{8\kappa a_H}. \quad (4.3)$$

Если $\mathcal{J}$ — потенциал ионизации каждого атома, а $\mathcal{E}$ — его электронное сродство, то, предполагая, что функции ϕ не меняются при добавлении избыточного электрона, имеем

$$U = \mathcal{J} - \mathcal{E}. \quad (4.4)$$

Такая система обладает следующими свойствами.

а. Когда расстояние a между центрами так велико, что энергетический интеграл I (разд. 2.3) мал, можно ожидать, что система антиферромагнитна с энергией, меньшей энергии ферромагнитного состояния [45], равной

$$-\frac{2zI^2}{U} = -\frac{B^2}{2zU}. \quad (4.5)$$

Температура Нееля T_N такова, что величина kT_N того же порядка.

б. Лишний электрон, помещенный на одном из атомов, может двигаться с вектором $\mathbf{k}$, таким же, как в нормальной зоне. Говорят, что он имеет энергию в «верхней зоне Хаббарда». Он поляризует спины окружающих атомов антипараллельно собственному спину или параллельно, если атомные орбитали вырождены, образуя «спиновый полярон». Ширина его зоны, вероятно, не очень отличается от величины B , рассчитанной без учета корреляции.

в. Дырка, образуемая при уходе электрона с одного из атомов, имеет аналогичные свойства и может двигаться с волновым вектором $\mathbf{k}$ в области энергии, также не очень отличной от B . Об электроне в однократно занятом состоянии говорят, что он находится в «нижней зоне Хаббарда», хотя предпочтительнее рассматривать дырочную зону.

г. Две зоны будут перекрываться, если величина a достаточно мала и соответственно B достаточно велика, чтобы обеспечить выполнение неравенства

$$B \geq U. \quad (4.6)$$

Тогда происходит переход металл — диэлектрик, иногда также называемый «переходом Мотта». Он подобен переходу при пе-

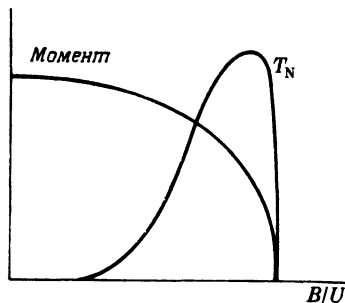


Рис. 4.5. Магнитный момент и температуры Нееля при переходе между антиферромагнитным и нормальным металлом как функция B/U .

ресечении зон и является (если оставить в стороне аргументы в пользу скачкообразного изменения числа носителей тока) переходом из антиферромагнитного диэлектрика в антиферромагнитный металл. Однако по мере увеличения перекрытия число n свободных носителей возрастает, а моменты атомов и температура Нееля будут стремиться к нулю и исчезнут, когда $n = 1/(2z)$ [922], как показано на рис. 4.5; таким образом, могут происходить два перехода, хотя область антиферромагнитного металла может отсутствовать. После того как моменты исчезнут, электронный газ остается сильно коррелированным, как впервые было отмечено в работе [160]. Это означает, что только малая доля ζ состояний занята двумя электронами в какой-либо момент времени, или не занята, как показано на рис. 4.6. Спины электронов на остальных узлах уже больше не расположены антиферромагнитно, а резонируют, согласно квантовой механике, между двумя положениями. Зона больше не расщепляется на две зоны Хаббарда; вместо этого происходит сильное увеличение эффективной массы на множитель $1/(2\zeta)$, что приводит к большим величинам восприимчивости Паули и электронной теплоемкости, наблюдавшимся, например, в некоторых металлических окислах переходных металлов [161]. Од-

нако хотя расщепление отсутствует, часто удобно изображать две перекрывающиеся зоны Хаббарда, как показано на рис. 4.7; каждой из них соответствует плотность состояний «спиновых поляронов» [917, 922]. Такое представление должно быть справедливым при вычислении проводимости, эффекта Холла и термо-э. д. с., например, в неупорядоченных системах.

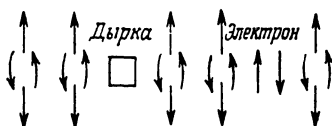


Рис. 4.6. Резонирующие моменты в сильно коррелированном электронном газе.

Так же как при пересечении зон, можно ожидать скачка n при переходе Мотта; скачок должен быть больше по следующей причине. Оптический переход через щель включает в себя перенос электрона с одного атома на соседний, поэтому соответствующие силы осцилляторов и, следовательно, ди-

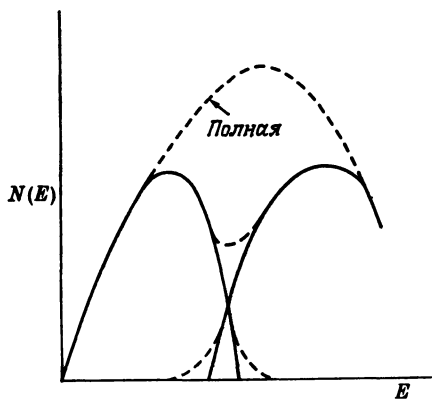


Рис. 4.7. Перекрывающиеся зоны Хаббарда.

Показана зависимость плотности состояний носителей тока от E , причем пунктирные линии относятся к некристаллической системе. «Полная» означает полную плотность состояний, когда учтены все направления спина.

электрическая проницаемость фона, вероятно, невелики. Таким образом, излом на рис. 4.4 будет заметным. Области двух фаз действительно наблюдались во многих системах. По-видимому, изменение n , например в V_2O_3 под давлением, так велико [$>1/2z$] на атом], что антиферромагнитной металлической области не существует. Однако в [464] было обнаружено, что в системе $NiS_{2-x}Se_x$ имеется область металлических и антиферромагнитных составов; фазовая диаграмма этой системы изображена на рис. 4.8.

Условие (4.6) для перехода можно оценить для водородоподобных функций, когда U [формула (4.3)] и B известны. Используя формулу (2.29) для величины αR вблизи перехода, напишем

$$B \approx 23ze^2 \alpha \kappa^{-1} \exp(-\alpha R).$$

Из-за быстрого изменения $\exp(-\alpha R)$ величина αR слабо зависит от z ; мы получим

$$\alpha R = \ln(36z) \approx 5,8,$$

если координационное число z равно 6. Таким образом,

$$n^{1/3} a_H \approx 0,2, \quad (4.7)$$

Это уравнение используется в п. 4.3.2 при обсуждении перехода металл — диэлектрик в легированных полупроводниках. Оно не учитывает скачка в количестве носителей.

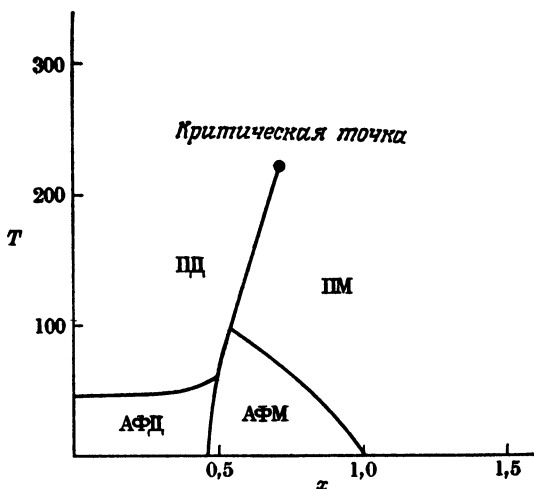


Рис. 4.8. Экспериментальная фазовая диаграмма для системы $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ [464]. АД означает антиферромагнитный диэлектрик, ПД — тот же диэлектрик, который становится парамагнитным выше температуры Нееля, АФМ — антиферромагнитный металл, ПМ — тот же металл становится парамагнитным выше температуры Нееля.

Уравнение (4.7) получено для водородоподобных волновых функций. Как было показано, в частности, в [208] при обсуждении замороженных растворов щелочных металлов в гексаметилфосфоридах и для более общего случая в [361], χ выпадает из отношения B/U , за исключением того, что оно определяет a_H . Если величина a_H может быть оценена независимо, например, из данных по ЯМР, то равенство (4.7) должно быть справедливо для функций, которые ни в коей мере не являются водородоподобными. В [361] было установлено, что равенство (4.7) с константой, равной 0,26, верно для перехода металл — диэлектрик в очень широком классе полупроводников, в которых n меняется от $\sim 10^{22}$ до 10^{14} см^{-3} (легированный InSb).

В случае применения (4.6) к переходам в окислах, поскольку $U-B$ есть энергия, необходимая для образования двух носите-

лей, в качестве U следует использовать экранированное значение $U_{\text{экр}}$ с учетом релаксации решетки вокруг каждого заряда. Величина $U_{\text{экр}}$ может быть значительно меньше (на множитель ~ 10), чем величина U в (4.5), которая определяет точку Нееля (ср. [922]).

4.2.3 Вигнеровская кристаллизация

Обсуждение перехода Мотта в предыдущем разделе относится к сильно связанной зоне с одним электроном на атом. Аналогичные аргументы могут быть использованы для любого целого числа, но при нецелом числе электронов на атом система всегда будет металлом, если не существуют компенсирующие фиксированные заряды, обеспечивающие зарядовую нейтральность. Если же такие заряды существуют, то они могут захватывать носители в одну или вторую зону Хаббарда, образуя несобственный полупроводник (такой, как NiO , легированный литием, п. 4.7.1).

Однако в частично заполненной зоне или фактически в свободном электронном газе «кристаллизация» в непроводящую фазу при значительно меньших значениях $n^{1/3}a_H$ была предсказана Вигнером [1379] много лет назад. Наблюдались различные формы электронной кристаллизации, как, например, в Fe_3O_4 , но электронный «кристалл» с периодичностью, зависящей от n , как предсказывал Вигнер, еще предстоит отождествить со всей определенностью (ср. [203]). Такая возможность мало влияет на процессы, описанные в этой книге, за исключением, может быть, разд. 4.6 (см., например, [658]).

4.2.4. Влияние разупорядочения на переходы Мотта

В предыдущем разделе были сделаны следующие предсказания.

1. Для серии закаленных сплавов должен существовать скачок величины n (количества носителей) от нуля до конечной величины, когда состав проходит через критическую точку.

2. Должна существовать область составов, в которой система нестабильна и происходит разделение на две фазы при отжиге.

В металламмониевых системах, таких, как Na_xNH_3 , имеется известная область отсутствия растворимости [924, 1290], которая, как мы считаем, является примером такого поведения. Пары цезия при высоких температурах и давлениях имеют критическую точку, которую мы приписываем той же причине. Эти системы обсуждаются в [922]. Однако если разупорядочение достаточно велико, то очевидно, что скачок подавляется, причем сначала происходит переход Андерсона, когда увеличивается параметр, благоприятствующий локализации. Это под-

тверждается тем фактом, что в легированных полупроводниках, таких, как Si:P, происходит переход андерсоновского типа без скачка. Количественная теория, из которой следует, когда нужно ожидать скачка, а когда нет, была предложена Моттом [1938].

Вторым вопросом, представляющим интерес, является следующий. Если наблюдается переход Андерсона, является ли металлический электронный газ сильно коррелированным? Если это так, то нужно ожидать возникновения псевдощели, как показано на рис. 4.7, со следующими следствиями.

а. R_H дается выражением $0,7/(necg)$ и будет больше классической величины [определение $g = N(E_F)/(N(E_F))_{св}$ согласно формуле (2.22)].

б. Термо-э. д. с. должна изменить знак (и стать положительной), если образец компенсирован.

в. Локализация Андерсона облегчается и происходит, когда $g \simeq 1/3$.

Сейчас кажется вероятным, что это не так для легированных Si и Ge; этот вопрос будет обсужден ниже в п. 4.3.3.

Следует ожидать, что с неметаллической стороны перехода кристаллические вещества будут антиферромагнетиками. В неупорядоченной системе каждое локализованное состояние также должно иметь момент. Более того, при низких температурах каждый момент должен иметь фиксированную ориентацию; такое вещество является аморфным антиферромагнетиком. Считается, что такие вещества имеют резко выраженную температуру Нееля, выше которой они становятся полностью неупорядоченными, но это не вполне определено¹⁾. Ниже этой температуры моменты должны давать сильное уширение любой линии ЯМР, выше — не должны. Кроме того, выше температуры Нееля в выражении для термо-э. д. с. должен появиться член $(k/e)\ln 2$ (разд. 2.13).

4.2.5. Влияние корреляции и деформации на переходы Андерсона

О случае сильной корреляции мы можем начать обсуждение с двух слегка перекрывающихся зон Хаббарда, как изображено

¹⁾ Экспериментальные доказательства относятся к «спиновым стеклам», таким, как Fe, растворенный в Au, где взаимодействие между моментами является дальнодействующим и флюктуирующим. Для этого сплава имеется резкий излом (при T_f) в зависимости восприимчивости от температуры [199], но теплоемкость не обнаруживает резкого изменения. Теория, в которой предполагается, что выше T_f моменты становятся свободными, была выдвинута Эдвардсом и Андерсоном [360]. Обзор дан Фишером [414]. К моменту написания книги остается не полностью ясным, имеют ли аморфные системы истинную точку Нееля, ниже которой на каждом узле имеется фиксированный момент, или в довольно узкой области T масштаб времени для флюктуаций момента становится очень большим.

на рис. 4.7, и задать вопрос, локализованы ли состояния на уровне Ферми в андерсоновском смысле; до тех пор пока нет скачка в числе носителей тока, переход происходит, когда E_c и E_F совпадают.

Если, однако, корреляция слаба или если число носителей в рассматриваемой зоне не целое, мы можем начать с локализованных одноэлектронных волновых функций и выяснить, как на

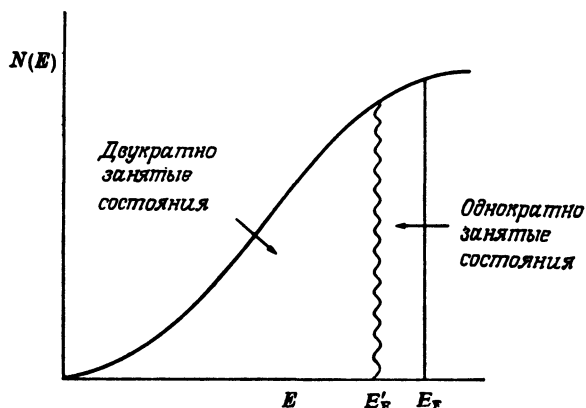


Рис. 4.9. Однократно и двукратно занятые состояния для ферми-стекла.

них влияет корреляция. Определим величину U_A как внутриатомное взаимодействие Хаббарда $\langle e^2/(\kappa r_{12}) \rangle$ для одного из этих состояний, локализованных по Андерсону; эта величина может быть оценена [922], и она определенно будет намного меньше, чем соответствующая величина для атома, и стремится к нулю вместе с α . Однако необходимо быть уверенным, что состояния при E_F однократно заняты; фактически будет существовать демаркационная энергия E'_F , отделяющая однократно занятые состояния от двукратно занятых (рис. 4.9). Разница $E_F - E'_F$ равна U_A . По мере усиления локализации E'_F будет уменьшаться до тех пор, пока все состояния не станут однократно занятыми. Как и в предыдущем разделе, здесь опять должна существовать температура Нееля, выше которой моменты однократно занятых состояний флуктуируют в случайных направлениях. В принципе ферми-стекло должно всегда иметь температуру Нееля.

Другим важным обстоятельством является то, что, как показано в гл. 3, всегда происходит некоторое смещение окружающих атомов, когда электрон приходит в связанное состояние или уходит из него. Как впервые было указано Андерсоном [52], это может привести к ситуации, когда *все* состояния двукратно заняты или пусты. В [948, 1238] была использована кон-

цепция свободных связей в халькогенидных стеклах и выдвинуто предположение, что незанятые свободные связи образуют связь с орбиталью неподеленной пары на соседнем атоме Se или Te, а энергия деформации такова, что образуются всевозможные незанятые связи, так что не остается неспаренных спинов. Эта концепция обсуждается ниже в гл. 6 и 9.

4.3. Легированные полупроводники

4.3.1. Примесная проводимость; постоянный ток

Явление, которое в настоящее время известно как примесная проводимость, впервые наблюдалось Хангом и Глейсманом [603] как новый механизм проводимости, преобладающий при низких температурах в легированных и компенсированных кристаллических германии и кремнии. На рис. 4.10 показаны некоторые типичные результаты, полученные в [436]. Видно, что при низких температурах проводимость ведет себя как

$$\sigma = \sigma_3 \exp \left(-\frac{\varepsilon_3}{kT} \right) \quad (4.8)$$

и что σ_3 сильно зависит от концентрации доноров N_D , за исключением области высоких концентраций, где ε_3 исчезает и наблюдается «металлическое» поведение. В настоящее время считается, что примесная проводимость с энергией активации ε_3 может иметь место (за исключением концентраций вблизи перехода металл — диэлектрик, когда две зоны Хаббарда перекрываются) только в случае компенсированного материала. Это впервые было отмечено Конуэллом [252] и Моттом [905] и подтверждено в экспериментальных работах [437—439]. Вплоть до 1960 г. измерения в кремнии и германии выполнялись на образцах, легированных соответствующими примесями, но Фриче и Куэвас [436] вводили примеси путем бомбардировки медленными нейтронами, осуществляя трансмутацию атомов германия; таким способом можно изменять концентрацию доноров, поддерживая компенсацию K постоянной, что значительно облегчает исследование раздельного влияния N_D и K .

Считается, что примесная проводимость происходит по примесной зоне, отделенной от зоны проводимости и расщепленной по Хаббарду на энергию U , как показано на рис. 4.11. Состояния в нижней зоне Хаббарда локализованы по Андерсону благодаря случайным полям неосновных носителей заряда. Компенсация определяется (для полупроводников n -типа) формулой

$$K = N_A/N_D.$$

Компенсация, представленная на рис. 4.11, соответствует такому положению уровня Ферми, при котором нижняя зона Хаббарда

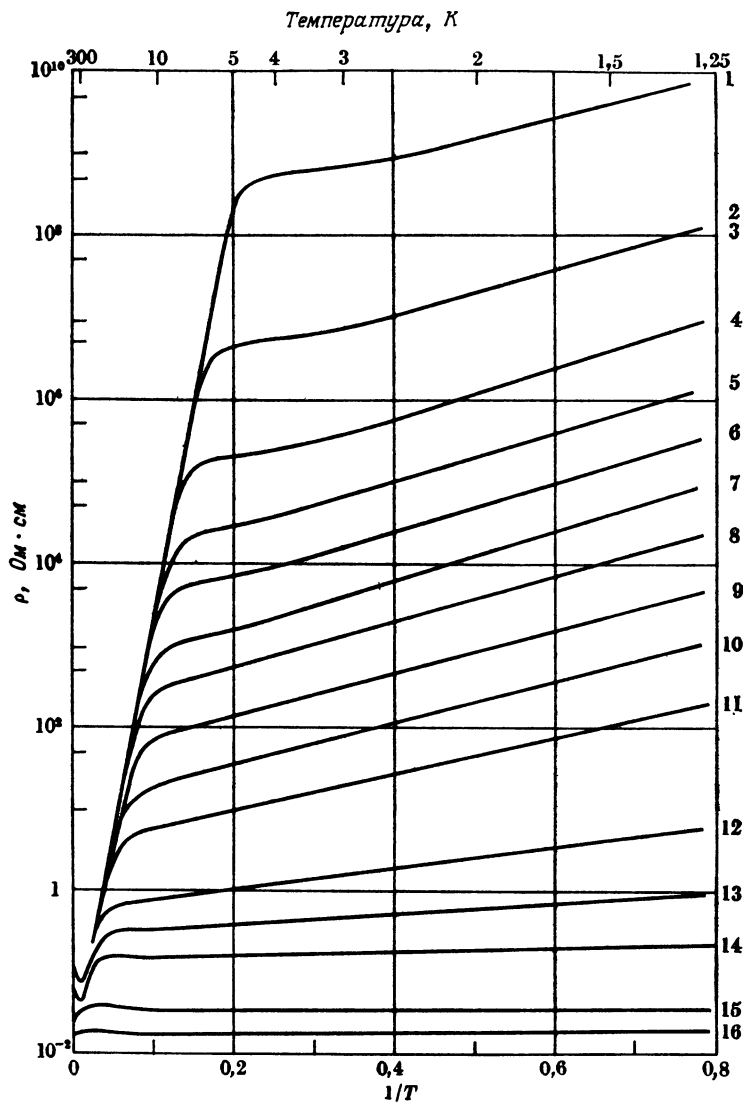


Рис. 4.10. Удельное сопротивление германия p -типа с компенсацией $K(=N_D/N_A)=0,4$ [436].

Концентрации акцепторов равны (в см^{-3}): 1— $7,5 \cdot 10^{14}$; 2— $1,4 \cdot 10^{15}$; 3— $1,5 \cdot 10^{15}$; 4— $2,7 \cdot 10^{15}$; 5— $3,6 \cdot 10^{15}$; 6— $4,9 \cdot 10^{15}$; 7— $7,2 \cdot 10^{15}$; 8— $9,0 \cdot 10^{15}$; 9— $1,4 \cdot 10^{16}$; 10— $2,4 \cdot 10^{16}$; 11— $3,5 \cdot 10^{16}$; 12— $7,3 \cdot 10^{16}$; 13— $1,0 \cdot 10^{17}$; 14— $1,5 \cdot 10^{17}$; 15— $5,3 \cdot 10^{17}$; 16— $1,35 \cdot 10^{18}$.

не полностью заполнена. Если величина K мала, ε_3 представляет собой энергию, которая необходима, чтобы удалить «дырку» (пустой донор) от ближайшего отрицательно заряженного

акцептора, и фактически в первой статье [905] ϵ_3 была введена таким путем; термо-э. д. с. S в этом случае должна вести себя как $(k/e)(\epsilon_3/kT + \text{const})$. Однако если K не мала, происходит андерсоновская локализация, и S должна расти с T . Впервые это было установлено Тузом [1322], детально развито Миллером и Абрахамсом [877], обзор был дан Моттом и Тузом [946]. При этом анализе предполагается, что электрон прыгает на ближайший имеющийся пустой узел; в некоторых случаях наблюдаются прыжки с переменной длиной прыжка (п. 4.3.3), но не в слабо легированных кремнии и германии.

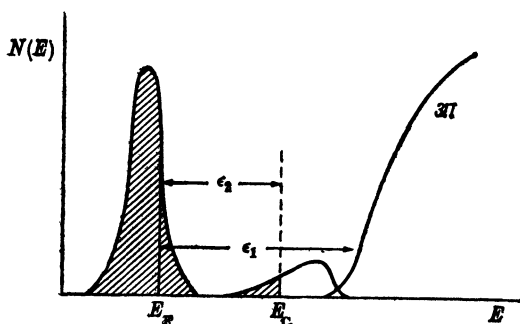


Рис. 4.11. Примесная зона, расщепленная энергией Хаббарда U , при слабой компенсации.
ЗП — зона проводимости.

Вычисление проводимости состоит из четырех этапов.

а. Вычисление вероятности p того, что электрон в единицу времени прыгнет с одного узла на другой, расположенный на расстоянии R , с энергией после прыжка на W_D больше. Эта задача рассмотрена в гл. 3, и мы можем записать

$$p = p_0 \exp\left(-2\alpha R - \frac{W_D}{kT}\right). \quad (4.9)$$

При вычислении $1/\alpha$ есть радиус центров, которые предполагаются сферически симметричными, его величина составляет около 50 Å; R обычно порядка 300 Å; p_0 меняется в широкой области значений и может быть порядка 10^{12} с^{-1} .

б. Усреднение по всем энергиям W_D и по всем возможным видам прыжков¹⁾ дает наблюдаемую величину прыжковой энергии ϵ_3 . В цитируемой работе предполагалось, что $\exp(-2\alpha R)$ так мала и чувствительна к R , что электрон всегда прыгает на

¹⁾ Если величина K мала, то величина ϵ , вычисленная Миллером и Абрахамсом и полученная из наблюдений, не является средней по отдельным прыжкам; это справедливо только для достаточно больших значений K .

ближайший соседний узел. Для этого типа прыжков Миллер и Абрахамс нашли для материала n -типа при малой величине компенсации K

$$\varepsilon_3 = \frac{e^2}{\kappa} \left(\frac{1}{R_D} - \frac{1,35}{R_A} \right). \quad (4.10)$$

Если это не так, то формула имеет более сложный вид. Здесь R_D и R_A — средние расстояния между донорами и акцепторами соответственно. Так как R_D является также средним расстоянием между донором и акцептором, то первый член представляет собой просто энергию, необходимую для удаления электрона с ближайшего заряженного акцептора. Были проделаны вычисления для произвольных значений K ; зависимость ε_3 от K представлена на рис. 4.12. При малых K величина ε_3 также пропорциональна $1/R_D$ (т. е. $N_D^{1/2}$). Согласно рис. 4.13 (из статьи [946]), это имеет место при малых концентрациях, однако ε_3 убывает при высоких концентрациях. Уменьшение может быть связано с приближением к переходу Андерсона (при котором ε_3 должна исчезать) или с увеличением диэлектрической проницаемости из-за большой концентрации центров¹⁾. Первое предположение было высказано Шкловским и Шлимаком [1178]. Нотек [797], однако, предполагает, что W_D в (4.9) уменьшается вследствие того, что с большей вероятностью могут происходить многоэлектронные прыжки, обсуждавшиеся в гл. 2 [см. уравнение (2.66)].

в. Следующий этап вычисления состоит в том, чтобы из вероятности прыжка (4.9) получить выражение для проводимости. Как и в разд. 2.7, получим

$$\sigma = e^2 N(E_F)^p R_D^2.$$

г. Наконец, поскольку множитель $\exp(-2\alpha R)$ может меняться в широких пределах от одного прыжка к другому, то проводимость зависит от оценки результата для сети импедансов, меняющихся в широких пределах. Поллак [1064] критиковал способ, которым была получена такая оценка Миллером и Абрахамсом; он нашел, что среднее значение ведет себя²⁾ как $\exp(-2,4\alpha R)$, т. е. близко к результату, полученному Тузом [1322], и отличается от результата Миллера и Абрахамса

¹⁾ В [204, 940] предполагалось, что такое увеличение может быть причиной уменьшения ε_1 , показанного, например, на рис. 4.17. Однако оно, по-видимому, не проявляется в сильно компенсированных образцах (рис. 4.10), в которых уровень Ферми фиксирован, а в слабо компенсированных образцах падение, возможно, связано со сдвигом (нефиксированного) уровня Ферми.

²⁾ Шкловский [1176] получил такой же член (2,4); Сигер и Пайк [1153] получили 2,8.

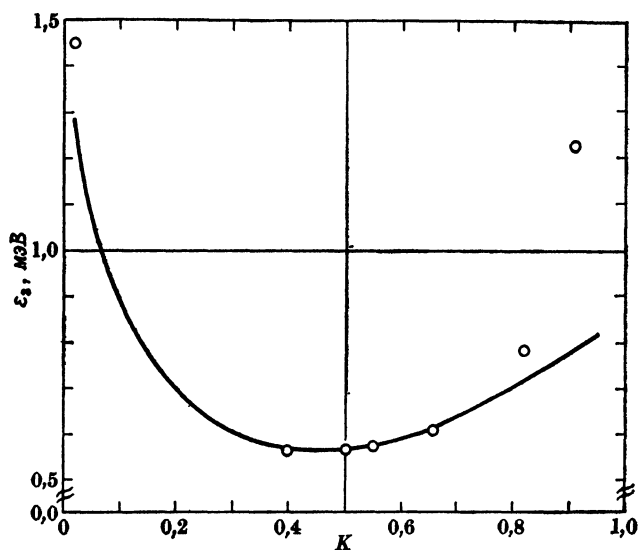


Рис. 4.12. Энергия активации ϵ_3 как функция компенсации, рассчитанная по уравнению (4.10) при $N_D = 2,66 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Кружками обозначены экспериментальные точки [946].

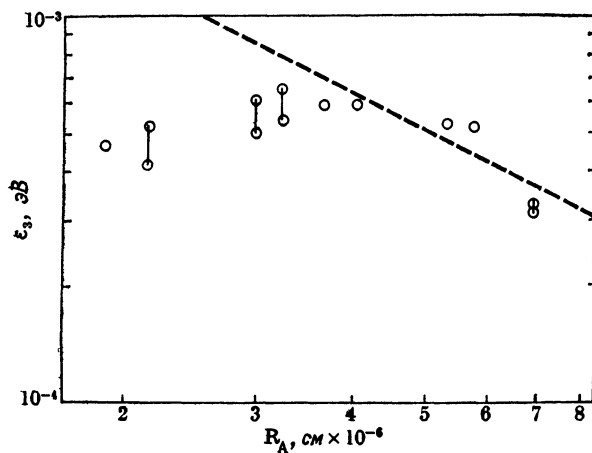


Рис. 4.13. Энергия активации ϵ_3 в примесной зоне для образцов, показанных на рис. 4.10, в зависимости от среднего расстояния между атомами примеси R_A .

Пунктирная кривая представляет результаты расчета по уравнению (4.10) [946].

$[\exp(-\text{const } R^{3/2})]$. Другой расчет был сделан Шкловским [1175], который также рассмотрел перколяционные пути, отличные от данных Миллера и Абрахамса, и получил результат, находящийся в хорошем согласии с экспериментом.

Имеются немногочисленные измерения термо-э. д. с. для примесной проводимости. При компенсации K меньше $1/2$ примесная зона n -типа должна давать термо-э. д. с. p -типа (ср. разд. 2.13). На рис. 4.14 представлены результаты [465] для

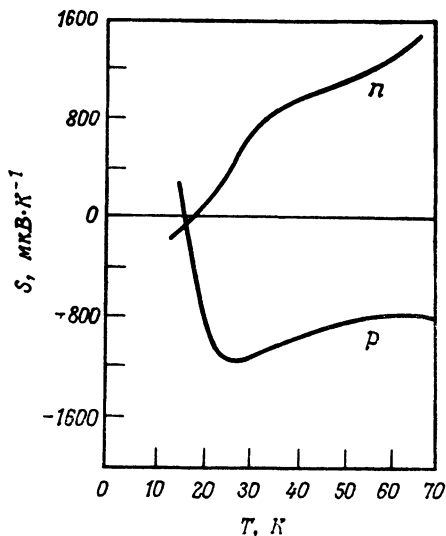


Рис. 4.14. Низкотемпературные значения термо-э. д. с. S для образцов кремния, содержащих 10^{18} см^{-3} доноров или акцепторов. Показана инверсия знака при низких температурах T [465].

кремния n - и p -типа для концентраций, соответствующих диэлектрической стороне перехода. Аналогичный эффект наблюдался в NiO (разд. 4.5).

Обсуждение эффекта Холла для прыжковых процессов дано в разд. 3.9, где было сделано предположение, что он мал. Эффект Холла не наблюдался со всей определенностью при прыжковой проводимости по примесной зоне и, возможно, все наблюдаемые эффекты (например, [436]) связаны с носителями, возбужденными на край подвижности.

Результаты наблюдения и теории магнетосо-

противления, которое является следствием сжатия орбит, приведены в [697, 874, 876].

При достаточно низких температурах следует всегда ожидать появления какого-либо из видов прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, причем член W_D в (4.9) становится меньше, если происходят переходы на удаленные узлы. Поэтому мы ожидаем, что имеется область «Миллера — Абрахамса» с постоянной энергией активации ε_3 и низкотемпературная область проводимости с переменной длиной прыжка, когда $\sigma \propto \exp(-B/T^{1/4})$. Некоторые данные, свидетельствующие о таком поведении, обсуждаются в п. 4.3.3. Как отмечалось выше, Нотек [697] дает другое объяснение для области Миллера — Абрахамса.

4.3.2. Примесная проводимость; переменный ток

В гл. 2 мы нашли, что $\sigma(\omega)$, а следовательно, и коэффициент поглощения α должны меняться как $\omega^2 \{\ln [I_0/(\hbar\omega)]\}^4$ при малых ω в пределе $T \rightarrow 0$. Насколько нам известно, не проводилось экспериментов при частотах и температурах достаточно низких, чтобы проявился этот закон. Более детальные формулы, применимые при таких частотах, при которых коэффициент поглощения проходит через максимум, и таких температурах, при которых $\sigma(\omega)$ уменьшается с температурой, были предложены в [142, 260]. В [880, 1266] выполнены эксперименты, результаты которых сравниваются с этими формулами.

Рассматриваемый здесь эффект прямых оптических переходов совершенно отличен от потерь дебаевского типа, связанных с термически активированной прыжковой проводимостью, обсуждавшейся в разд. 2.15. Последние впервые наблюдались Поллаком и Джебалле [1069]¹⁾ в кремнии n -типа. Некоторые из их результатов воспроизведены на рис. 4.15. Теория, предложенная этими авторами и Поллаком в последующих работах [1061], подобна теории, рассмотренной в разд. 2.15, за исключением того, что предположение о случайном распределении энергий определенно не верно при малой степени компенсации, и это увеличивает сложность расчетов. Тем не менее главный результат состоит в том, что наблюдаемая проводимость σ равна

$$\sigma_{a.c} = \sigma_{d.c} + A\omega^s,$$

где s близко к 0,8, а A слабо зависит от T . Как и в разд. 2.15, процесс потерь — процесс дебаевского типа, и основной вклад дают пары центров, у которых разность уровней энергии W_D порядка $\hbar T$, а расстояние R между ними таково, что

$$v_{ph} \exp(-2\alpha R) \sim \omega.$$

Зависимость от частоты, предсказываемая теорией, имеет вид

$$\sigma(\omega) \sim \omega \left(\ln \frac{v_{ph}}{\omega} \right)^4.$$

Как легко показать, проявляется зависимость вида $\omega^{0,8}$, если $v_{ph} \sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$, что, очевидно, и наблюдается в кремнии и германии. Однако, как показано в гл. 3, величина v_{ph} чрезвычайно чувствительна к определяющим ее параметрам, и если вокруг центра происходит сильная поляризация, то v_{ph} будет содержать множитель $\exp(-4W_H/\hbar\omega)$ при низких температурах.

Что касается температурной зависимости, то при расчете в разд. 2.15 предполагалось, что компенсация не мала и что $\hbar T$

¹⁾ См. болсе недавнюю теоретическую работу [819].

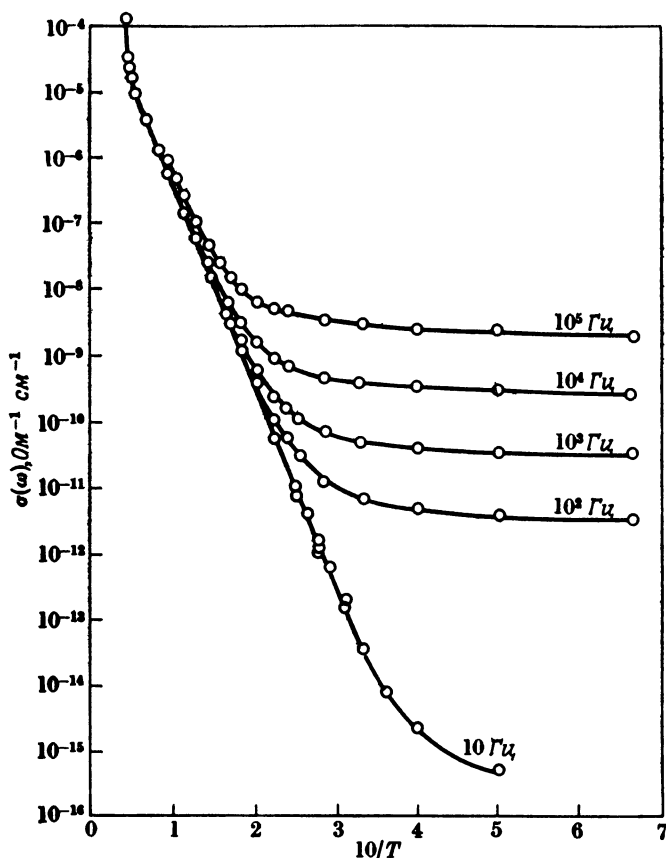


Рис. 4.15. Проводимость на переменном токе $\sigma(\omega)$ кремния n -типа с малой компенсацией [1069].

мала по сравнению с шириной зоны. Поэтому пропорциональная kT доля имеющихся электронов может принимать участие в прыжковой проводимости, и доля свободных центров, по которым могут двигаться эти электроны, также пропорциональна kT . Поскольку kT входит также в знаменатель выражения для σ вследствие соотношения Эйнштейна, то $\sigma \propto kT$. Однако в работе Поллака и Джебалле K была малой, и «дырки» были невырожденны, поэтому один из множителей kT выпадает, и σ не зависит¹⁾ от T .

Голин [475] проделал измерения на германии p -типа, и его работа отличается от работы Поллака и Джебалле тем, что

¹⁾ При очень низких температурах следует ожидать падения σ с T , так что $\sigma \propto T^2$ [1061].

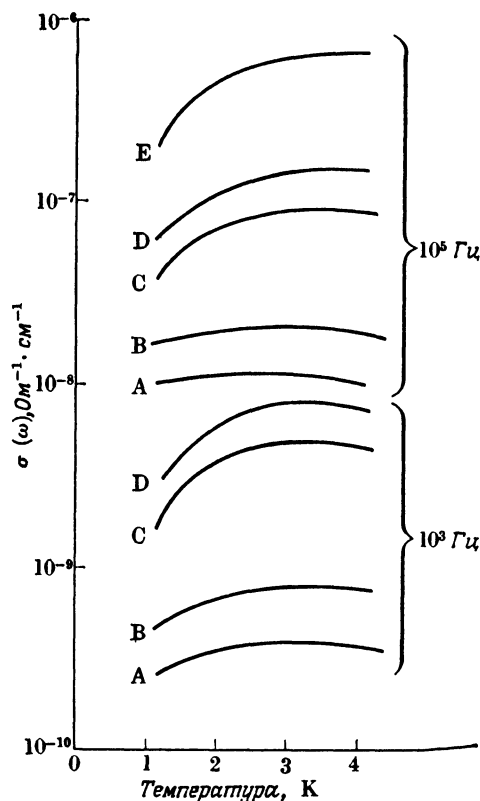


Рис. 4.16. Проводимость на переменном токе $\sigma(\omega)$ различных образцов германия p -типа с высокой степенью компенсации ($K=0,4$) в зависимости от температуры для частот 10^3 и 10^5 Гц [475].

Показана зависимость от T (в противоположность рис. 4.15).

компенсация K была большой (0,4). В этом случае $\sigma(\omega)$ должна быть пропорциональна T . Некоторые результаты, показывающие зависимость от T , приведены на рис. 4.16.

4.3.3. Переходы металл — диэлектрик в легированных полупроводниках

Другой вид проводимости был впервые отождествлен в [282, 436, 437]. В этом случае электрон возбуждается с донорного уровня на *уже занятый* донор¹⁾ и движется от одного к другому. Другими словами, он возбуждается на край подвижности

¹⁾ Идея отрицательно заряженных доноров, вероятно, впервые была высказано Ансельмом [59].

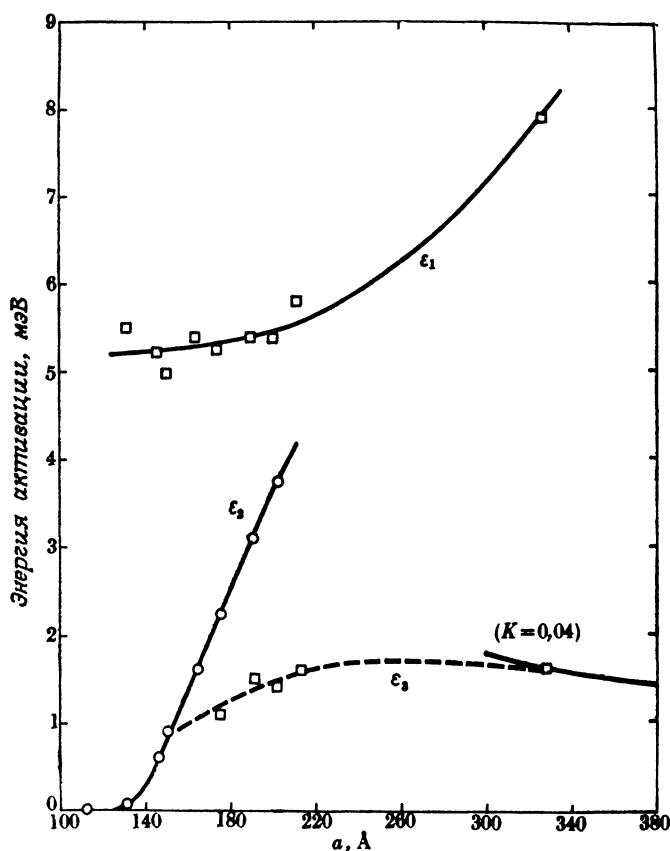


Рис. 4.17. Изменение энергий активации ϵ_1 , ϵ_2 , ϵ_3 с расстоянием a между донорами в германии n -типа [282].

Для ϵ_3 показаны результаты расчета Миллера и Абрахамса при $K=0,04$ (сплошная кривая).

в верхней зоне Хаббарда. Энергия возбуждения ϵ_2 , таким образом, равна $U-B$, при этом предполагается, что обе зоны имеют одинаковую ширину B . Авторы работ, цитированных выше, анализируя кривые зависимости проводимости от температуры, смогли отделить величину ϵ_2 от энергии ϵ_1 , требуемой для ионизации центра. Их результаты для германия n -типа показаны на рис. 4.17. В принципе проводимость с энергией активации ϵ_2 может быть обусловлена прыжками между локализованными по Андерсону состояниями в верхней зоне, либо возбуждением на край подвижности E_c также в верхней зоне Хаббарда. Эксперименты [271] по частотной зависимости проводимости на переменном токе были интерпретированы Пол-

лаком [1061], который показал, что этот вид проводимости не связан с прыжками. Если это не так, ϵ_2 можно представить в виде

$$\epsilon_2 = E_C - E_F,$$

где E_C — край подвижности в верхней зоне Хаббарда.

На рис. 4.11 представлена плотность состояний в верхней зоне Хаббарда. Поскольку эта зона обычно пустая, то ее форма должна быть рассчитана без учета корреляции для случайного ансамбля, в каждом из которых электрон описывается волновой функцией s -типа. Такие расчеты были выполнены в [269, 463]. Характерной особенностью является длинный хвост со стороны низких энергий, показанный на рис. 2.18.

Эксперименты Нортон [976, 977] определили положение верхней зоны Хаббарда и радиус состояний в ней в Si:P в неметаллической области концентраций (10^{14} — 10^{17} см^{-3}). Электроны возбуждены в зону, где при этих концентрациях они метастабильны при низких температурах (2 К), поскольку состояния в хвосте локализованы по Андерсону. Затем они возбуждаются светом в зону проводимости. Глубина состояния ниже края зоны проводимости для изолированного двукратно занятого центра составляет 1,7 мэВ, тогда как для однократно занятого центра она равна 40 мэВ. При концентрациях $3 \cdot 10^{15}$ см^{-3} энергия, необходимая для возбуждения электронов, начинает увеличиваться, соответствуя «хвосту» на рис. 2.18 и 4.11. Таким образом, радиус двукратно занятого центра должен составлять около $0,7 \cdot 10^{-5}$ см. «Хвост» понижает энергию захваченных электронов почти на 10 мэВ.

В [1393] была получена почти аналогичная информация из поглощения субмиллиметрового излучения в германии n -типа.

Из рис. 4.17 видно, что в германии n -типа нет скачка в энергии активации ϵ_2 , которая линейно убывает с увеличением концентрации (за исключением области вблизи перехода, см. ниже). Отсюда ясно, что переход является переходом типа Андерсона и происходит, когда $E_F - E_C$ меняет знак; это не зависит от того, компенсирован образец или нет (см. рис. 4.10). Является ли электронный газ все еще сильно коррелированным или две зоны Хаббарда сливаются — важный вопрос, который мы обсудим ниже в этом разделе. Сначала приведем данные, свидетельствующие о переходе Андерсона.

Если электронный газ не сильно коррелирован или если зоны Хаббарда перекрываются, то мы должны ожидать, что заряд переносится возбуждением на E_C при высоких температурах и с помощью прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка при низких температурах. Это может происходить при концентрациях от $3 \cdot 10^{18}$ до 10^{18} см^{-3} в Si:P . Об этом эф-

фекте, по-видимому, свидетельствуют результаты [1304] по холловской подвижности в Si:P на диэлектрической стороне перехода, показанные на рис. 4.18. Было сделано предположение [637, 949], что эти данные нужно интерпретировать как возбуждение электронов на край подвижности, так что формула Фридмана (2.88) справедлива при высоких температурах, но при низких T , когда почти весь ток обусловлен прыжками в

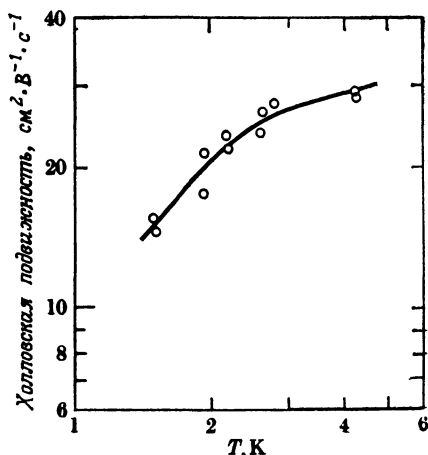


Рис. 4.18. Холловская подвижность в образце Si:P вблизи границы перехода металл — диэлектрик с диэлектрической стороны [1304].

окрестности E_F , которые не дают заметного напряжения Холла, μ_H падает. Аналогичные результаты были получены Вулом [1339] для примесной проводимости в алмазе. Вул и др. [1340] измерили, кроме того, кажущуюся концентрацию свободных электронов ($1/R_H$) при 1,65 К в сильно компенсированном GaAs как функцию магнитного поля, которое сжимает орбиты. В сильных полях, когда происходит быстрый спад проводимости на неметаллической стороне перехода Андерсона, наблюдается постоянная величина μ_H в качественном соответствии с предсказанием

Фридмана. Однако неясно, можно ли холловские измерения, такие, как выполненные в [282], объяснить описанной здесь моделью. Как для примесной зоны, так и для инверсного слоя (разд. 4.6) измеряемая величина R_H , по-видимому, часто дает общее число электронов, тогда как σ измеряет число электронов, активированных до E_C (ср. [13]). Это остается непонятным.

Что касается других свойств прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, обзор некоторых экспериментальных данных приведен у Мотта [917, 922]. В качестве примера на рис. 4.19 показаны более поздние результаты Уоллиса [1347] для двух концентраций бора в Si:B. Более ранние исследования прыжковой проводимости в легированном германии были сделаны Шлимаком и Никулиным [1179].

При переходе металл — диэлектрик в Si:P и аналогичных веществах наблюдался скачок в сдвиге Найта [1129, 609], хотя и не было обнаружено скачкообразного изменения n (или ϵ_2). Предполагается, что если состояния локализованы вблизи E_F ,

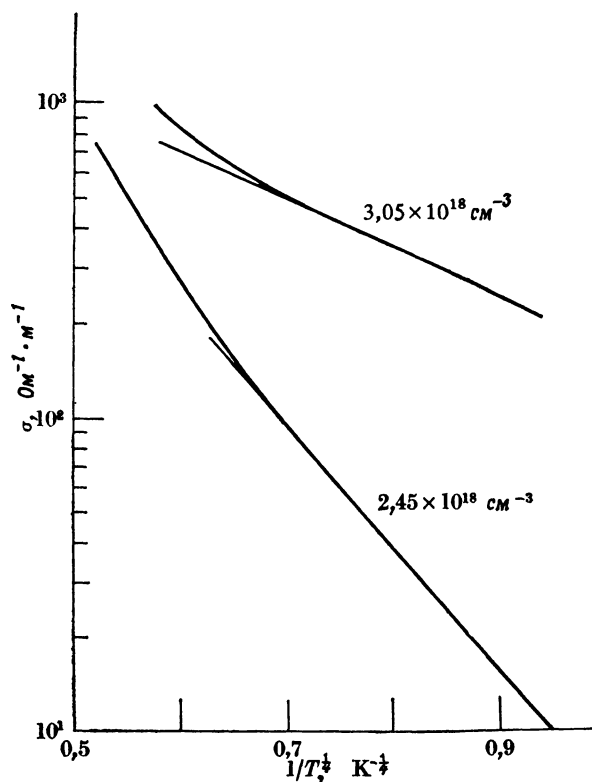


Рис. 4.19. Зависимость проводимости двух образцов Si : B от $1/T^{1/4}$ (данные Уоллиса, не опубликовано).

то магнитное поле создает большое внутреннее поле в малом объеме, пропорциональное H , в котором спины перевернуты. Поэтому дополнительное внутреннее поле не действует на большинство ядер.

В области концентраций, когда две зоны перекрываются, наблюдается явление увеличения сигнала ЭПР [891, 892], который, как мы считаем, должен быть интерпретирован как прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка за счет поглощения энергии радиочастотного излучения [637, 917, 922].

Зададим теперь вопрос: является ли электронный газ при переходе сильно коррелированным? На рис. 4.20 показаны результаты измерения коэффициента Холла R_H в Si:P [1392]. Следует ожидать падения R_H ниже значения $(nec)^{-1}$, как только состояния станут локализованными, поскольку ток, по-видимому, связан с электронами, возбужденными до E_c . Однако удивителен, в частности, тот факт, что в согласии с уравнением Фрид-

мана (2.89) имеется только слабое отклонение от классической формулы $R_H = (nec)^{-1}$ в металлической области. Это подтверждается данными Уоллиса [1347] для Ge:As. В некоторых более ранних публикациях предполагалось, что газ *должен* находиться вблизи перехода Мотта и, следовательно, быть сильно коррелированным, так что единственно возможный вывод состоит в том, что уравнение Фридмана неприменимо, когда падение $N(E)$

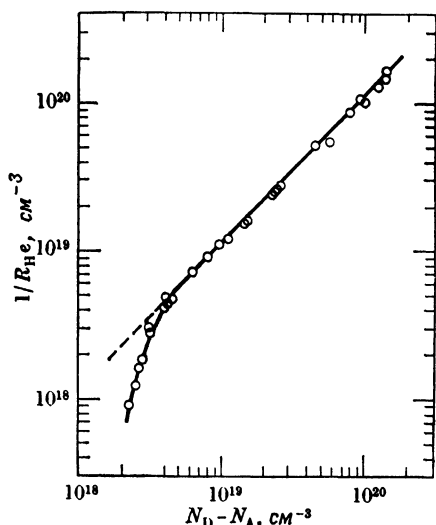


Рис. 4.20. Холловская концентрация электронов в зависимости от $N_D - N_A$ для различного легирования Si:P при 4,2 К [1392].

связано с перекрытием между зонами Хаббарда. Однако Мотт [927, 932] предположил, что уравнение Фридмана может быть использовано, что в Si:P газ не является сильно коррелированным и что переход должен определяться формулой для локализации Андерсона в случае горизонтального (недиагонального) разупорядочения [уравнение (2.39)]. Предполагаемая причина малого эффекта Фридмана состоит в том, что для случайной системы центров локализация Андерсона может произойти при малой степени беспорядка (см. разд. 2.3).

Дальнейшее усложнение, согласно [345], состоит в том, что локализация Андерсона

не может произойти в *центре* зоны, если беспорядок только недиагональный. Если это правильно, то локализация может произойти *либо* вследствие флуктуаций заряда, *либо* как следствие действия энергии Хаббарда U . Однако вычисления Дебни ([287], стр. 22), использовавшего более реалистичную модель, дают $n^{1/2}a_H \sim 0,35$. Возможно, это условие соответствует переходу, а (4.7) соответствует концентрации, при которой $N(E_F)$ становится конечной. Следующее доказательство того, что зоны Хаббарда не разделены при переходе, получено из измерений термо-э.д.с. образцов Ge:As с разной степенью компенсации [31, 882]; никаких положительных величин не наблюдалось, как можно было бы ожидать, если бы имелась псевдощель в $N(E)$ с отрицательным значением $d \ln N/dE$.

Разные авторы [875, 1082, 1128] обсуждали переход металл — диэлектрик в рамках модели, в которой металлическая

и неметаллическая области сосуществуют. Рис. 4.21, согласно Сасаки [1128], представляет собой результат моделирования на ЭВМ возможного распределения вследствие случайного расположения примесей при концентрации, при которой происходит переход металл — диэлектрик. Несмотря на большие флюктуации плотности, которые видны на рисунке, в этой книге мы придерживаемся точки зрения, что такого рода трактовка справедлива, только если неметаллические области достаточно широки, чтобы предотвратить туннелирование; маловероятно, что это так в рассматриваемом здесь случае. Наиболее веское доказательство того, что области локализации и металлические области не могут сосуществовать при одинаковой энергии, дано в работе [468] по комбинационному рассеянию с переворотом спина в CdS n -типа. В металлической области ширина линии рассеянного комбинационного излучения уширяется благодаря доплеровскому сдвигу; уширенная и не уширенная линии не сосуществуют при одной концентрации доноров.

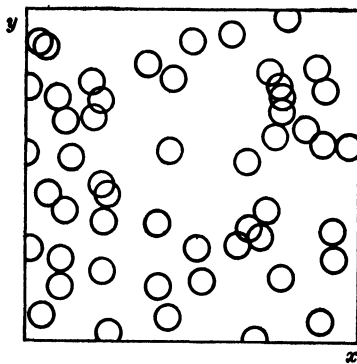


Рис. 4.21. Случайное распределение примесей (Сасаки, частное сообщение).

Изолированные атомы металла типа изображенных на рис. 4.21, могут иметь момент, меняющийся от одной ориентации к другой по механизму Кондо. Тойозава [1308] впервые высказал предположение, что такие моменты могут быть ответственны за отрицательное магнетосопротивление, которое наблюдается в «металлическом» Si:P вблизи перехода (см. также [922]). Положительное магнетосопротивление является следствием сжатия орбит. В [1324], как и в [1082], было обнаружено, что магнитная восприимчивость ЭПР увеличивается в металлическом Si:P, когда концентрация доноров убывает и приближается к переходу. Этот факт был интерпретирован как свойство сильно коррелированного электронного газа [118, 917, 922]. Однако если газ не сильно коррелирован, то дополнительная восприимчивость может быть связана с моментами почти изолированных атомов типа показанных на рис. 4.21. С другой стороны, данные по ЯМР [174] свидетельствуют в пользу того, что все носители, по-видимому, ведут себя как единая система. Удовлетворительной теории пока не существует.

Поскольку при переходе Андерсона нет скачка $N(E)$ (ср. разд. 2.4), то нельзя ожидать скачка электронной тепло-

емкости (γT). Теплоемкость была исследована вплоть до 0,5 К в Si:P [704], и не наблюдалось скачка на переходе при концентрации $3,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, хотя при $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ величина γ упала на порядок, и это заставляет предположить, что имеется только слабое перекрытие между зонами Хаббарда. Сразу же за переходом на металлической стороне имеется небольшое (30%) увеличение γ выше значения, соответствующего свободным электронам; это указывает, по-видимому, на то, что электронный газ не очень сильно коррелирован.

По мере увеличения концентрации доноров металлическая примесная зона будет сливаться с зоной проводимости [859, 946]. Согласно последней статье, в Si:P это должно произойти при концентрации $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, тогда как эксперимент [29] дает $\sim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Для концентраций, при которых произошло слияние, проводимость должна быть рассчитана методами, изложенными в разд. 5.2.

Возникает интересный вопрос, справедлива ли формула типа

$$\sigma_{\text{min}} \approx 0,026 \frac{e^2}{\hbar a}$$

для металлической примесной зоны в *аморфном* полупроводнике, если он такого рода, что может быть легирован. Здесь a — расстояние между центрами. Возможным примером является пленка Cd_2SnO_4 , анализировавшаяся в [978], где донорами, как полагают, являются кислородные вакансии и которая проявляет металлическое поведение при концентрациях носителей в интервале $4 \cdot 10^{18} - 1,2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Проводимость, не зависящая от температуры, ведет себя, как показано в таблице. В последней колонке указана также величина проводимости, когда $L \sim \sim a$, но $N(E)$ еще не изменилась вследствие беспорядка. Мы приходим к заключению, что в аморфном веществе a действительно должно быть расстоянием между центрами так же, как и в кристаллическом, и что для больших концентраций $L \sim a$.

Концентрация, см^{-3}	σ , $(\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1})$	$\sigma_{\text{мин}} = 0,05e^2/(\hbar a)$ (расчет при $a = n^{-1/3}$)	$0,3e^2/(\hbar a)$
$4,3 \cdot 10^{18}$	15,6	17	—
$6,2 \cdot 10^{19}$	100	—	—
$1,2 \cdot 10^{20}$	385	—	400

4.3.4 Переход металл — диэлектрик в системах металл — инертный газ

Пленки аргон — медь и аргон — свинец были приготовлены конденсацией при температурах жидкого гелия. Результаты, которые здесь приводятся, получены Эндо и др. [388, 389] вслед за более ранними работами [206, 399]. При гелиевых температурах в этих пленках кривая зависимости сопротивления от состава изменяется скачком по крайней мере в 10^7 раз. Если предположить, что пленки однородны, то это, возможно, первый пример скачкообразного перехода Мотта, который должен наблюдаться в ряде нестабильных сплавов. В [119] показано, что условие (4.7) хорошо выполняется. Однако проводимость при переходе ($\sim 30 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), возможно, на порядок меньше, чем минимальная металлическая проводимость. Это может означать, что предположение об атомной дисперсии атомов меди неверно и что переход фактически связан с путями протекания через макроскопические кластеры металла, как это описано в разд. 4.9. В [1081] показано, что в системе свинец — аргон наблюдается скачок проводимости при 50% аргона и что в этой системе фаза однородна с обеих сторон от переходов; это заставляет предположить, что предсказанный скачок действительно происходит.

В [1159] были исследованы пленки ксенон — железо и обнаружено, что переход Андерсона происходит при содержании железа 30%. Если железо присутствует в обеих валентных состояниях, то это может смягчить скачок.

4.3.5. Переход металл — диэлектрик в компенсированных полупроводниках

Эксперименты на легированных и компенсированных полупроводниках дают один из наиболее очевидных примеров перехода Андерсона. При заметной компенсации K , скажем около 0,5, отталкивание между электронами, выражаемое энергией Хаббарда U (разд. 4.3), не влияет существенно на процесс проводимости, и мы можем использовать модель, в которой пренебрегается взаимодействием между электронами. Если N_A не слишком велика, т. е. плотность состояний имеет вид, изображенный на рис. 4.11, примесная зона (нижняя зона Хаббарда) оказывается ниже зоны проводимости и будет частично заполнена. Ширина примесной зоны определялась бы уравнением (2.31) в отсутствие беспорядка, но из-за случайного расположения атомов в пространстве так же, как и из-за случайного распределения потенциала, вызванного неосновными заряженными центрами, появляется сильное разупорядочение. Если K увеличивается,

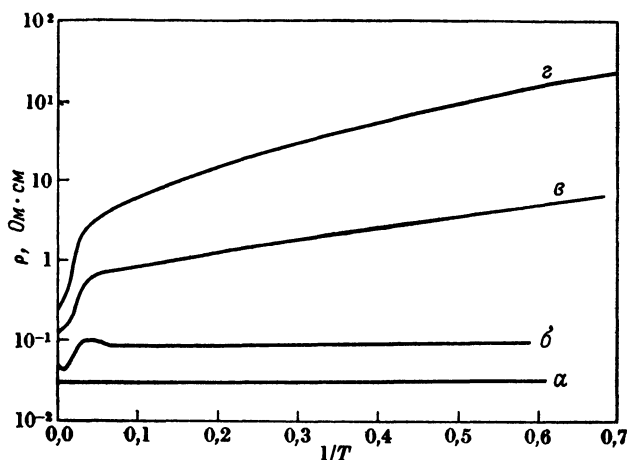


Рис. 4.22. Удельное сопротивление сильно легированного германия p -типа при $N_A = 2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и различных значениях K .
 $\alpha - 0,0$; $\delta - 0,33$; $\epsilon - 0,7$; $\zeta - 0,8$ [447].

энергия Ферми E_F сдвигается вниз, и в то же время случайный потенциал становится больше, а край подвижности E_C может сдвинуться вверх. Если $E_F - E_C$ меняет знак, то должен наблюдаться переход Андерсона.

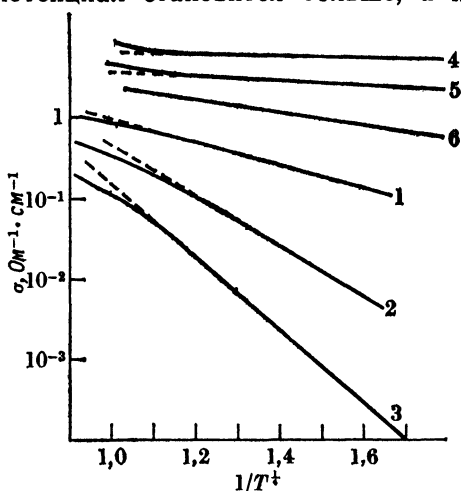


Рис. 4.23. Проводимость нескольких образцов Ge, легированного Sb, в зависимости от $1/T^{1/4}$.
 Степень компенсации: 1 и 2—11%; 3—45%; 4—6—25% [33].

Переход, которому мы здесь дали определение, впервые наблюдался Фриче и Ларк-Горовицем [447] в германии p -типа с $N_A = 2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и значениями K между нулем и 0,8; эти результаты воспроизведены на рис. 4.22. Результаты для германия n -типа с $N_D = 1,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [282] — аналогичны. Их интерпретация как перехода Андерсона была предложена Моттом и Дэвисом [940]. Наблюдаемая минимальная металлическая

проводимость равна примерно $0,5 \cdot 10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При расстоянии между центрами $2 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ уравнение (2.55) дает как раз эту величину.

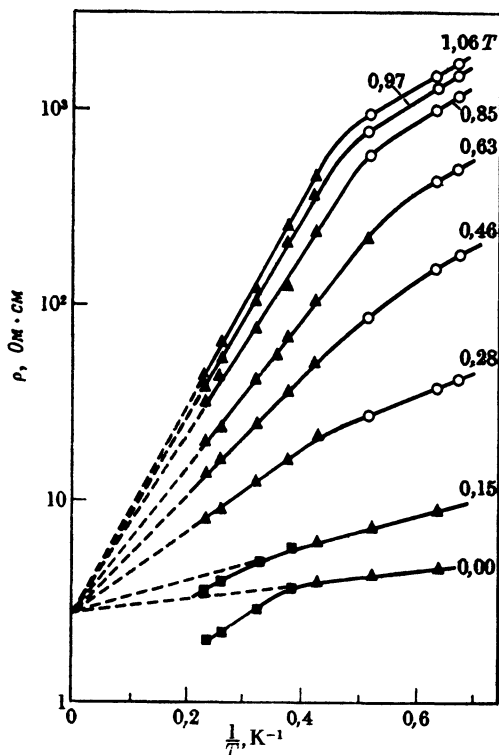


Рис. 4.24. Температурная зависимость удельного сопротивления образцов InSb *n*-типа в различных магнитных полях.

Треугольники относятся к проводимости с энергией активации ε_2 , кружки — к прыжковой проводимости (ε_3), квадраты — к проводимости с энергией ε_1 [410].

Были выполнены детальные исследования [32, 33] при температурах до 0,1 K на сильно легированном и компенсированном германии, которые преследовали две цели: а) узнать, продолжается ли зависимость проводимости в виде $T^{1/4}$ вплоть до самых низких температур; б) определить, существует ли минимальная металлическая проводимость, и найти ее величину. На рис. 4.23 представлены некоторые результаты Аллена и др. [32]. Вплоть до этих температур нет никаких признаков уплощения кривых при низких температурах, как можно было бы ожидать, если бы вблизи края подвижности была применима классическая теория протекания. Минимальная металлическая проводимость равна $\sim 15 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, что примерно вдвое превышает величину, определяемую из (2.55). Для значения компенсации K , равного 0,3, переход происходит при концентрации доноров $4,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, при которой в отсутствие компенсации система была бы металлической.

Аллен и Адкинс обсудили также предэкспоненциальный член в формуле для вероятности прыжков (4.9), а также высокотемпературную область, в которой $\ln \rho$ пропорционален $1/T$, что они интерпретировали как возбуждение на край подвижности.

Важные результаты были получены в [410] по переходу металл — диэлектрик, индуцированному магнитным полем в InSb n -типа с концентрацией доноров около 10^{14} см^{-3} . Результаты для проводимости за счет электронов, активированных на край подвижности, показаны на рис. 4.24. Поскольку концентрация центров не меняется, $\sigma_{\min}$ — постоянная величина и все кривые зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ экстраполируются в одну точку так же, как для двумерных задач (разд. 4.6). Полученное значение $\sigma_{\min}$ соответствует величине $0,05 e^2/(\hbar a)$. Пеппер [1021] при обсуждении этих результатов указал, что a в десять раз больше, чем в Ge:Sb, и что наблюдавшиеся экспериментальные значения $\sigma_{\min}$ на три порядка больше по величине. Более ранние результаты для германия n -типа [1391] и InSb n -типа [467] также показывают, что в области активационной энергии ε_2 магнитное поле меняет энергию активации, но не предэкспоненциальный множитель. Фриче [440] обнаружил, что одноосное сжатие изменяет ε_3 , но не предэкспоненциальный множитель в германии n -типа. Во всех этих работах предполагалось, что магнитное поле сжимает орбиты, понижает край подвижности E_c , но так как $e^2/(\hbar a)$ не содержит радиус орбиты, то $\sigma_{\min}$ не меняется.

Кроме того, сжатие орбит уменьшит вероятность прыжков. На это указал Микосиба [874], который обсудил также эффект изменения фазы волновой функции.

4.4. Переход Андерсона в псевдощели; пленки магний — висмут

В разд. 2.11 было показано, что в аморфных веществах, когда зона проводимости и валентная зона перекрываются, в плотности состояний появляется минимум, или «псевдощель», и если плотность состояний мала, то следует ожидать локализации Андерсона при энергии Ферми. Таким образом, переход Андерсона должен наблюдаться в следующих двух альтернативных случаях.

а. Глубина псевдощели меняется вследствие изменения состава, плотности или структуры. Примером является жидкая ртуть при высоких температурах и, возможно, сплавы жидкого теллура; обе системы описаны в следующей главе. Примеры неупорядоченных твердых тел до сих пор неизвестны, за исключением перекрывающихся зон Хаббарда или уширения уровней Ландау (разд. 4.6).

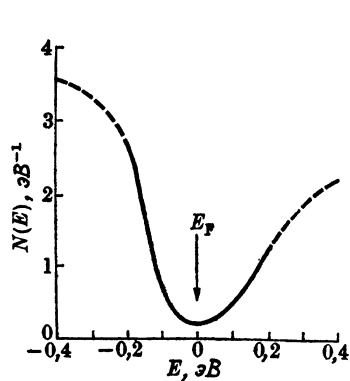


Рис. 4.25. Плотность состояний на атом в аморфном Mg — Bi, полученная из экспериментальных данных [411].

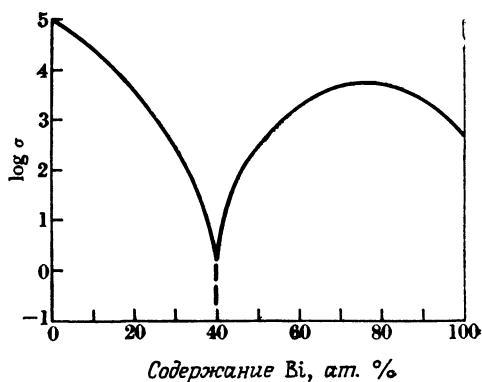


Рис. 4.26. Логарифм проводимости (в $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) как функция состава для аморфных пленок Mg — Bi, полученных испарением [411].

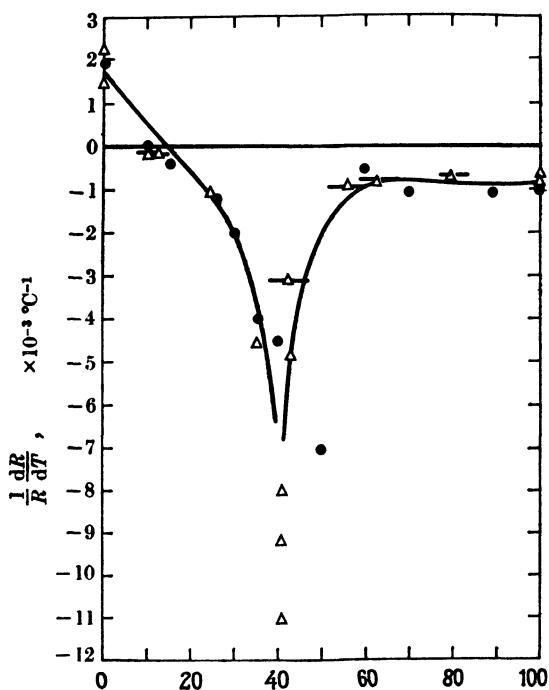


Рис. 4.27. Температурный коэффициент удельного сопротивления аморфного Mg — Bi [411].

По оси абсцисс приведено содержание Bi в ат. %.

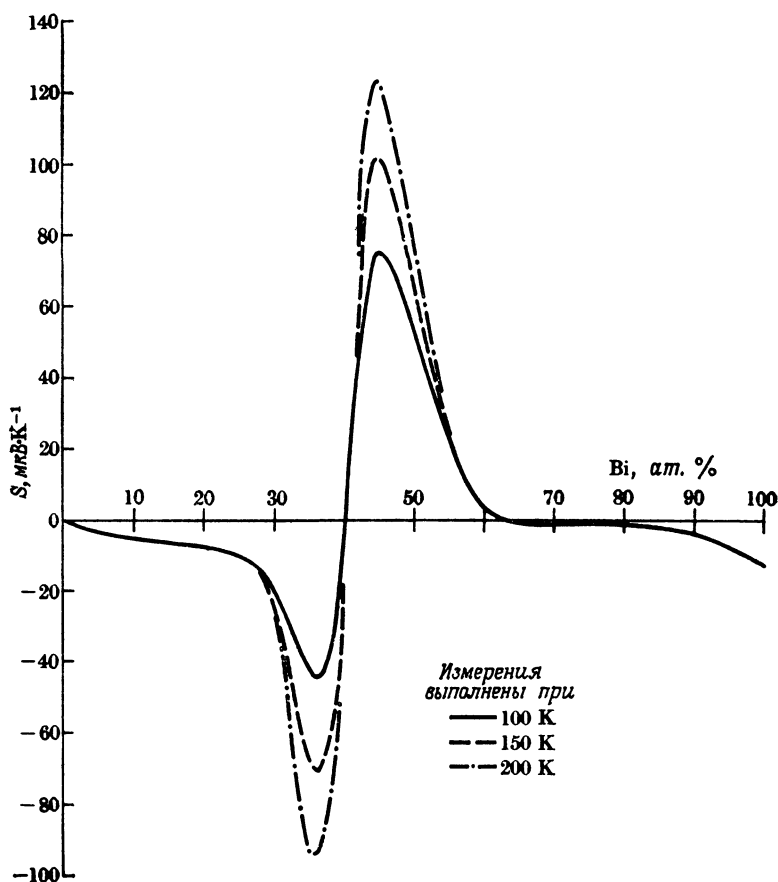


Рис. 4.28. Термо-э. д. с. аморфного Mg — Bi [411].

б. Энергия Ферми сдвигается вследствие изменения состава, что изменяет число имеющихся электронов. Пример перекрытия между зоной проводимости и валентной зоной дают эксперименты [411, 1185] по аморфным пленкам $\text{Mg}_{3-x}\text{Bi}_{2+x}$. В этих работах предполагалось, что плотность состояний имеет вид, показанный на рис. 4.25, и, кроме того, изменение x сдвигает уровень Ферми без существенного изменения плотности состояний. Таким образом, проводимость имеет минимум при $x = 0$, что и наблюдается (рис. 4.26). Такое поведение резко контрастирует с поведением аморфных халькогенидов, в которых электроны участвуют в связях и изменение состава не сдвигает уровень Ферми из минимума. Результаты работ [411, 1185] показывают также большой отрицательный температурный коэффициент при значениях $|x|$ в интервале от нуля до примерно 0,2,

когда проводимость ниже $\sim 1000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что указывает либо на прыжковую проводимость, либо на возбуждение на край подвижности (рис. 4.27). Результаты Ферье и Херрелла [411] по термо-э. д. с. S воспроизведены на рис. 4.28; S растет с температурой, что указывает на прыжковую проводимость. Сик и Ферье [1185] построили зависимость $\log \sigma$ от $1/T^{1/4}$ (рис. 4.29) и получили, как и ожидалось, закон $T^{1/4}$ при низких температурах.

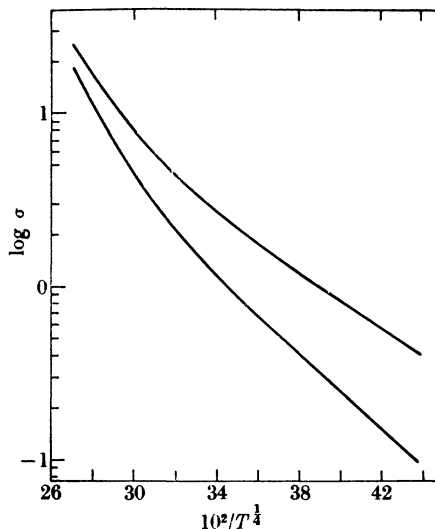


Рис. 4.29. Зависимость проводимости от $1/T^{1/4}$ для двух образцов Mg—Bi [1185].

Модель жесткой зоны Ферье и сотр. была подвергнута критике Саттоном [1261] на основе оптических измерений. Саттон обнаружил, что Mg_3Bi_2 является полупроводником с шириной запрещенной зоны 0,15 эВ и избыток Mg или Bi приводит к образованию состояний в запрещенной зоне, как в кристаллическом веществе.

4.5. Переход Андерсона типа II; аморфные пленки Fe — Ge

Аморфные пленки $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x$ были исследованы в [277, 857]. Пленки приготавливались испарением из слитка сплава на холодную подложку. Переход Андерсона при изменении содержания железа показан на рис. 4.30 с минимумом металлической проводимости $\sim 200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. В [857] была построена зависимость удельного сопротивления от $1/T^{1/4}$, было получено хорошее согласие для всех образцов, для которых наблюдалась активационная зависимость, кроме одного образца (рис. 4.31). Отсутствие данных об активации на край подвижности, на пер-

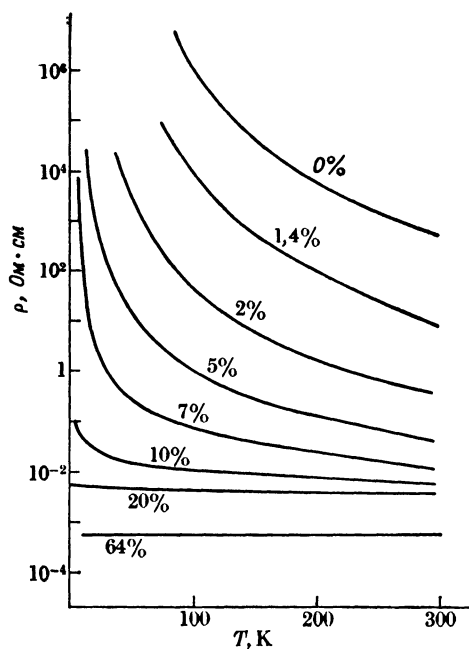


Рис. 4.30. Удельное сопротивление сплавов Fe—Ge как функция температуры для различных концентраций Fe, которые указаны на рисунке [277].

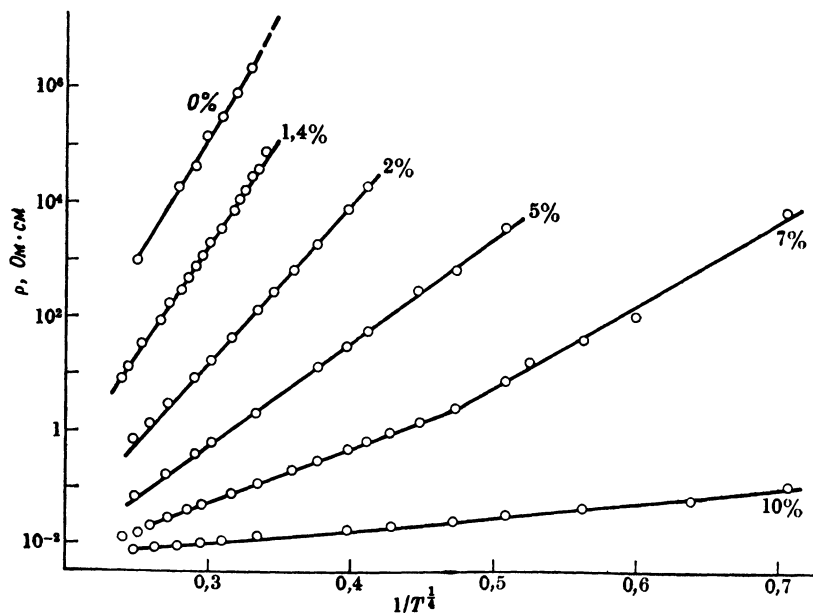


Рис. 4.31. Удельное сопротивление сплавов Fe—Ge в зависимости от $1/T^{1/2}$ [857].

вый взгляд, удивительно. Это должно означать, что E_F приходится на максимум плотности состояний. Наиболее очевидное объяснение состоит в том, что благодаря «свободным связям» условия в зоне с металлической стороны перехода Мотта ($B \gg U$) таковы, что можно не рассматривать перекрывающиеся зоны Хаббарда, и наблюдаются свойства наполовину заполненной зоны с локализацией, вызванной только беспорядком (разд. 4.1). Следующим интересным свойством этой системы является то, что спонтанное намагничивание появляется при содержании железа около 20% и увеличивается с содержанием железа. Мы приписываем это взаимодействию РККИ между моментами железа, которое спадает как $\exp(-r/L)$ (где L — средняя длина свободного пробега [289]), а потому является короткодействующим и ферромагнитным.

Аналогичные результаты были получены на аморфном FeS_2 при различной степени отжига [1161]. Поведение такого же типа обнаружено [682] в аморфной системе Si—Au с непонятным отклонением от закона $1/T^{1/4}$ при низких температурах.

4.6. Двумерная проводимость в инверсном слое

В этом разделе описаны исследования тока в инверсном слое на границе раздела Si—SiO_2 . Если приложить напряжение поперек оксидного слоя, может возникнуть ситуация, при которой основными носителями станут неосновные в объеме полупроводника; потенциал на границе раздела изображен на рис. 4.32. Как впервые указал Шриффер [1151], при таких условиях энергия электрона в направлении, перпендикулярном поверхности, квантуется; при низких температурах образуется двумерный вырожденный газ, в котором волновая функция в направлении, перпендикулярном поверхности, содержит половину длины волны. Широкие исследования [318, 422, 1226—1228] подтвердили, что двумерный газ такого рода может образовываться и что существуют высшие подзоны, в которых ψ в перпендикулярном направлении состоит из двух и более полуволн. Эти исследования включали наблюдение осцилляций Шубникова — де Гааза и фотовозбуждение в высшие подзоны.

Удельное сопротивление поверхностного слоя ранее интерпретировалось как следствие диффузного рассеяния на шероховатой поверхности [1150]. Случайный потенциал может быть следствием либо такой шероховатости, либо зарядов на окисле [407]. Мотт [919] и Стерн [1222, 1223] предположили, что случайный потенциал может привести к локализации Андерсона на уровне Ферми в вырожденном газе и что можно наблюдать переход Андерсона, меняя напряжение на слое и тем самым по-

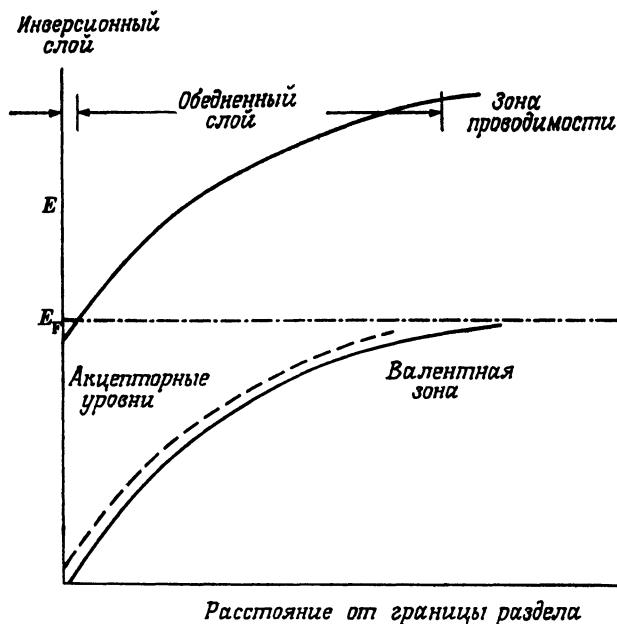


Рис. 4.32. Потенциал на границе раздела Si/SiO₂ [949].

ложение уровня Ферми по отношению к краю подвижности¹⁾. Эта техника имеет следующие преимущества.

а. Переход можно наблюдать на одном образце, меняя напряжение.

б. Низкотемпературная прыжковая проводимость должна меняться как $\sigma \propto \exp(-V/T^{1/3})$, и можно доказать, что показатель степени ближе к $1/3$, чем к $1/4$ (см. ниже).

в. Минимум металлической проводимости $\sigma_{\min}$ имеет вид $\text{const} \cdot e^2/\hbar$ и не включает величину a_E из уравнения (2.56). Согласно [797], константа равна 0,1 и не зависит от формы потенциала в пределах рассматриваемых изменений, хотя Пеппер [1022] нашел что крупномасштабные флуктуации дают большее значение $\sigma_{\min}$.

г. Можно определить $\sigma_{\min}$ либо из величины напряжения на затворе, при котором зависимость $\log \sigma$ от $1/T$ становится плоской, либо из экстраполяции этих кривых в области с активационной энергией к $1/T = 0$.

Обширные исследования были проведены при низких температурах на МОП- и N -канальных МОП-транзисторах Пеппером и сотр. [1023—1025], полное объяснение этой работы дано

¹⁾ Толщина образца может также менять положение E_c [1022, 1203].

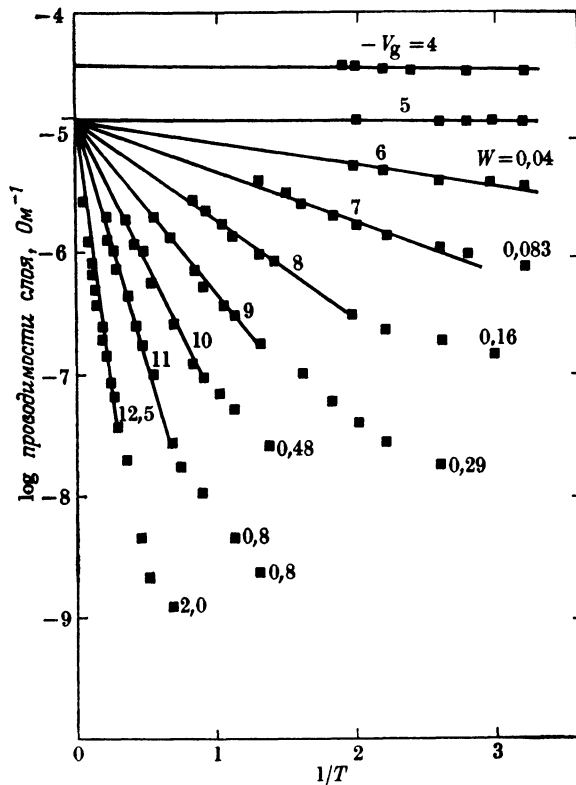


Рис. 4.33. Проводимость N -канального МОП-транзистора при различных значениях напряжения на затворе V_g .
 W (в мэВ) — энергия активации $E_C - E_F$ [949].

Моттом и сотр. [949], которые сравнили вид наблюдавшегося «перехода Андерсона» с переходом в трехмерных системах. Эти авторы получили теоретическое значение $\sigma_{\min}$ с точностью до множителя 2. Цуй и Аллен [1315, 1316] получили значения в 10 раз больше. Пеппер [1022] нашел, что можно воспроизвести результаты Цуя и Аллена, подавая напряжение на подложку, что приводит к смещению максимума ψ дальше от границы раздела. Это смещение было приписано дальнедействующей природе флуктуаций, влияющих на электрон в последнем случае; Пеппер привел аргументы, показывающие, что тогда следует ожидать роста величины проводимости.

На рис. 4.33 представлены результаты Пеппера и сотр. для N -канала МОП-транзистора в области, где проводимость обусловлена возбуждением на край подвижности, а на рис. 4.34 приведена зависимость проводимости в области низких темпе-

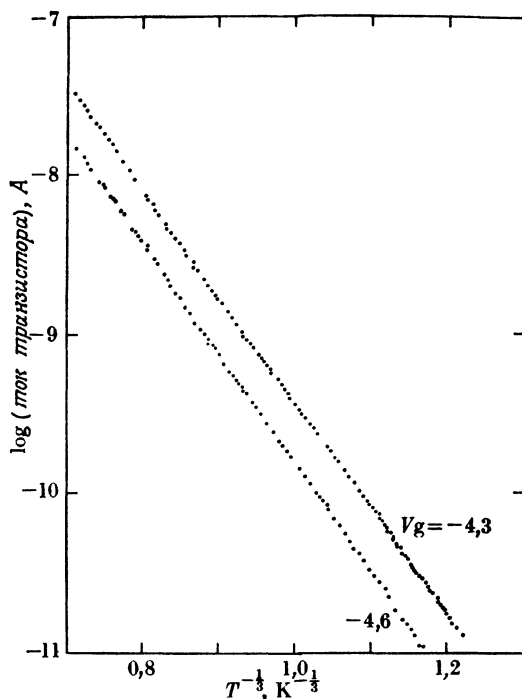


Рис. 4.34. Ток транзистора при низких температурах в зависимости от $1/T^{1/2}$ [949].

ратур от $1/T^{1/2}$. В [949] установлено, что если представить σ в виде

$$\sigma = A \exp(-B/T^m),$$

то $m = 0,32 \pm 0,02$. Так как теоретическое значение B равно

$$\left\{ \frac{3\alpha^2}{N(E_F)k} \right\}^{1/2},$$

то, приняв (медленно меняющуюся) наблюдаемую величину $N(E_F)$, можно получить изменение α в зависимости от напряжения на затворе из наклона при низких температурах, а $E_C - E_F$ — при высоких температурах. Соотношение между ними имеет вид

$$\alpha = \text{const} \cdot (E_C - E_F)^s,$$

где $s = 0,73 \pm 0,08$ в хорошем согласии с теоретическим значением Абрама [10], обсуждавшимся в разд. 2.4, пока $E_C - E_F$ не слишком мала. Однако для малых значений показатель степени s приближается к единице, как показано на рис. 4.35, взятом

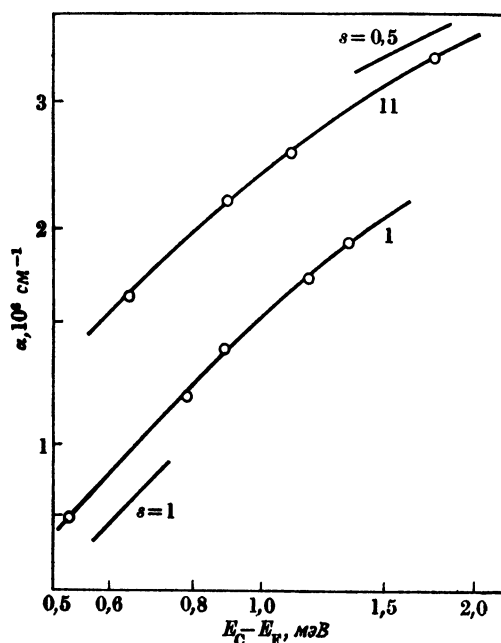


Рис. 4.35. Зависимость α от $E_C - E_F$ (в логарифмическом масштабе) для границы раздела Si/SiO₂ для двух образцов. Показаны также наклоны с $s=1$ и $s=0,5$ [1073].

из работы [1073]. Этот результат, по-видимому, согласуется в большей степени [929] с трактовкой разд. 2.7, чем с расчетом Абрама. Как там было показано, мы считаем, что значение s меньше единицы несовместимо с наблюдающимся минимумом металлической проводимости.

В исследованиях по энергетической зависимости $\alpha N(E)$ определялась из скорости изменения энергии активации $E_C - E_F$, когда проводимость осуществлялась электронами, возбужденными на край подвижности. Если n — концентрация носителей, так что

$$N(E) = \frac{dn}{dW},$$

то, как было найдено, при числе локализованных состояний меньше $3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ в глубине хвоста $N(E)$ затухает экспоненциально с энергией [1073] и на краю подвижности $N(E)$ близка к половине числа свободных носителей. Однако если число локализованных состояний больше, чем $\sim 3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, то полу-

чаемая величина $N(E)$ становится больше соответствующей величины свободных носителей [1023, 1024]. Очевидно, это не может соответствовать реальному поведению $N(E)$, и возможное объяснение состоит в том, что E_c растет по мере заполнения локализованных состояний. Этот эффект был обнаружен в инверсных слоях как n -, так и p -типа, и, возможно, связан с увеличением случайного потенциала при росте концентрации локализованных состояний.

Природа локализации в инверсном слое заставляет предположить, что случайное поле обусловлено присутствием положительных и отрицательных зарядов в виде пар внутри SiO_2 . Если к подложке приложить напряжение смещения, которое отталкивает носитель от поверхности раздела, то сначала число локализованных состояний возрастает; по мере того как носители выталкиваются все дальше от поверхности раздела, растет величина $\sigma_{\text{мин}}$. Оба эффекта согласуются с увеличением размаха флуктуаций потенциала [1022].

Другой вид локализации был обнаружен в сильном магнитном поле (≥ 50 кГс), перпендикулярном поверхности. Поле ведет к расщеплению плотности состояний на уровни Ландау; вследствие неупорядоченности на границе раздела Si-SiO_2 состояния в хвостах уровней Ландау локализованы. Переход Андерсона можно наблюдать двумя способами: либо изменяя напряжение, при этом уровень Ферми последовательно пересекает уровни Ландау и наблюдается активационная проводимость в хвостах и металлическая проводимость, когда $N(E)$ велика, либо увеличивая магнитное поле, когда E_F попадает в минимум $N(E)$. В этом последнем случае при слабых магнитных полях проводимость является металлической и становится активационной по мере увеличения магнитного поля и падения $N(E_F)$. Получено очевидное доказательство возбуждения на край подвижности из общего пересечения кривых зависимости $\log \sigma$ от $1/T$ [971]. Это другой пример перехода Андерсона при пересечении зон, подобно тому, который обсуждался в разд. 4.4. В [60] было предсказано, что когда край подвижности находится в хвосте уровней Ландау, $\sigma_{\text{мин}}$ уменьшается ниже значения $0,1 e^2/h$; это уменьшение $\sigma_{\text{мин}}$ наблюдалось экспериментально [971]¹⁾.

¹⁾ В статьях [1446–1450], появившихся в последнее время, было показано, что в двумерных системах состояния локализованы при любой величине случайного потенциала и поэтому проводимость неупорядоченной двумерной системы равна нулю при $T = 0$. Кроме того, при интерпретации эксперимента важную роль играет взаимодействие электронов друг с другом. В [1451–1453] показано, что оно приводит к таким же особенностям низкотемпературной электропроводности, как и локализация. — *Прим. перев.*

4.7. Ферми-стекла, в которых существенна деформация решетки

Теория проводимости по примесям, которая развивалась до сих пор, пренебрегает деформацией кристалла вокруг примесных центров. По-видимому, это является хорошим приближением, если только радиусы центров велики по сравнению с параметром решетки; иначе необходимо принимать во внимание деформацию решетки, и независимо от того, является ли вещество ионным или нет, становится важной энергия прыжка полярона W_H , рассмотренная в гл. 3.

4.7.1. Примесная проводимость в окиси никеля

Одним из наиболее очевидных примеров важности W_H является примесная проводимость в окиси никеля, наблюдавшаяся в [151, 1218]. Некоторые результаты показаны на рис. 4.36. Проводи-

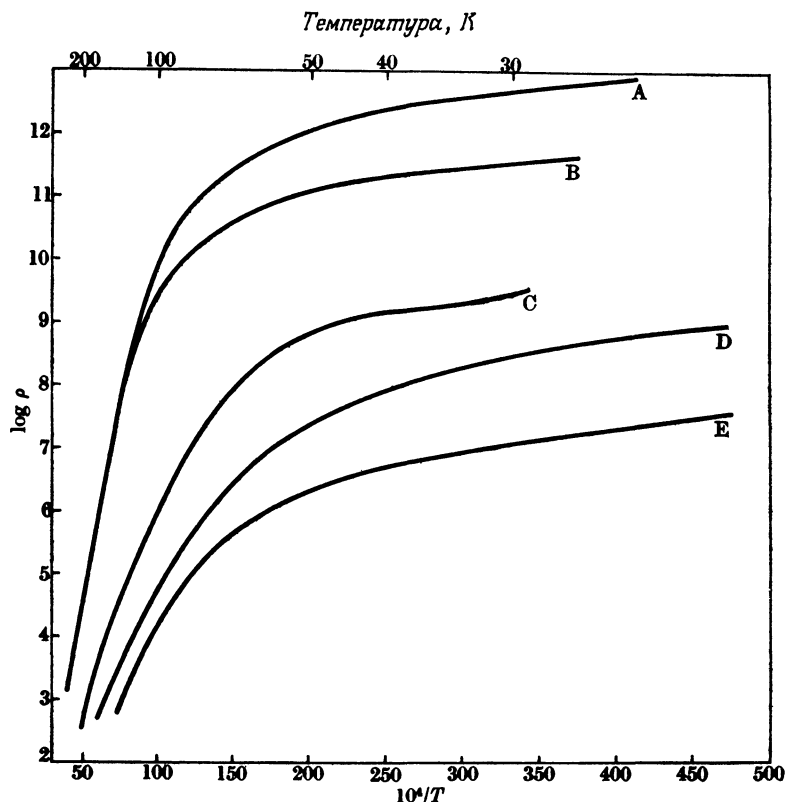


Рис. 4.36. Примесная проводимость в кристаллическом NiO . Зависимость удельного сопротивления (в $\text{Ом} \cdot \text{см}$) от $1/T$. В $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ использовались следующие значения x : A—0,002; B—0,003; C—0,018; D—0,026; E—0,032.

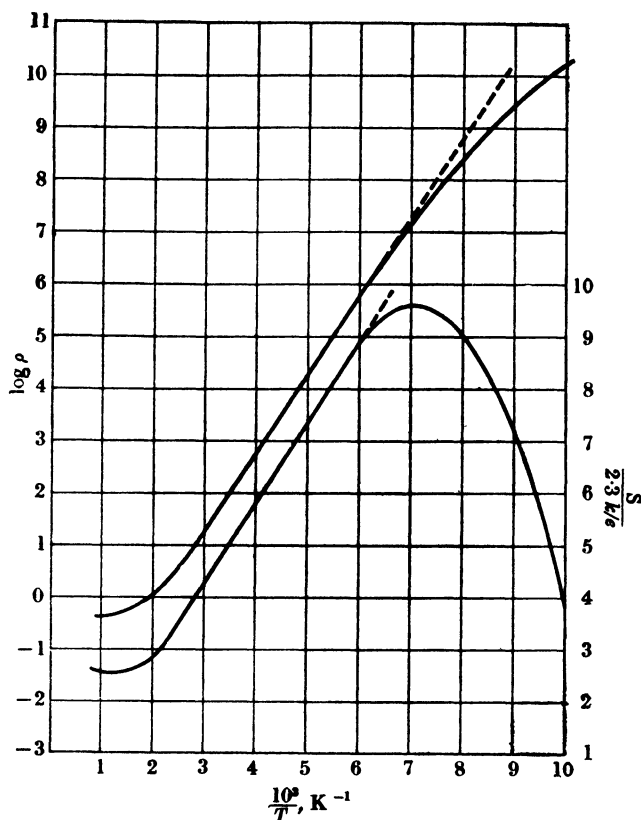


Рис. 4.37. Удельное сопротивление (в Ом·см) и термо-э. д. с. ($eS/3 \cdot 2 \cdot k$) Ni, легированного 0,088% Li_2O [151].

мость связана с легированием литием, причем акцепторными центрами являются ионы Li^+ , замещающие Ni^{2+} в решетке. Для сохранения электрической нейтральности соседний ион Ni должен иметь заряд Ni^{3+} . Присутствуют также доноры неизвестной природы, так что некоторые из этих центров получают электрон, который может прыгать от одного центра к другому. Энергия активации падает от величины 0,2—0,4 эВ при высоких температурах до $\sim 0,004$ эВ или меньше при 10 К. Большая из этих величин относится к поляронному слагаемому (W_H) из гл. 3, которое, как мы видели, должно падать до нуля при $T/\Theta \rightarrow 0$. Следует ожидать, что при низких температурах мы можем обнаружить «энергию Миллера — Абрахамса» ϵ_3 , величина которой может быть оценена около 0,03 эВ. Измеренные значения энергии активации значительно меньше. Причины такого различия обсуждались Остином и Моттом [79]; возможно, объяснение

связано с прыжками с переменной длиной прыжка, и если это так, то энергия активации всегда будет стремиться к нулю.

На рис. 4.37 показана термо-э. д. с.¹⁾, которая меняет знак, когда большая часть тока определяется примесной проводимостью. Причина изменения знака та же, что и для неполярных веществ, которые обсуждались в п. 4.3.1.

4.7.2. Проводимость в стеклах, содержащих ионы переходных металлов

Многие стекла, содержащие ионы переходных металлов, например ванадия или железа, являются полупроводниками. В большинстве случаев установлено, что проводимость в таких стеклах связана с присутствием ионов с валентностью больше единицы, например V^{4+} и V^{5+} или Fe^{2+} и Fe^{3+} ; электрон может переходить от одного иона к другому, и этот процесс подобен примесной проводимости в окиси никеля, которая рассмотрена в предыдущем разделе. Имеется, однако, одно существенное отличие: в кристалле различные узлы (Li^+ , Ni^{3+}), на которых может находиться электрон, кристаллографически тождественны и различаются только своей близостью к заряженному неосновному центру, что приводит к разбросу значений энергии Миллера — Абрахамса, определяющих величину W_D ; в стекле, однако, окружение ионов с двумя вакансиями может быть или не быть различным; в принципе возможна ситуация, подобная изображенной на рис. 2.15, когда во время охлаждения стекла устанавливается такая конфигурация атомов, что электрон на V^{4+} может образовывать связь. Доказательства, рассматриваемые ниже, показывают, что это не происходит в ванадиево-фосфатных стеклах; возможно, это имеет место в стеклах, содержащих Cu^+ и Cu^{2+} и исследованных в [325], у которых проводящее и непроводящее состояния могут быть получены независимо от скорости охлаждения.

Можно записать следующее выражение для проводимости²⁾ стекол, в которых занятые и незанятые состояния идентичны:

$$\sigma = c(1 - c) \frac{e^2 v_{el}}{RkT} \exp\left(-2\alpha R - \frac{W}{kT}\right). \quad (4.11)$$

Здесь R — расстояние между ионами, c и $1 - c$ — доли V^{4+} и V^{5+} , величина α определена ранее [уравнение (2.28)] и

$$W = W_H + \frac{1}{2} W_D.$$

¹⁾ См., однако, разд. 3.10, где приведены более недавние результаты для монокристаллов.

²⁾ Член $\exp(-2\alpha R)$ присутствует только в случае неадиабатического перехода и должен отсутствовать при малых величинах R (ср. разд. 3.5).

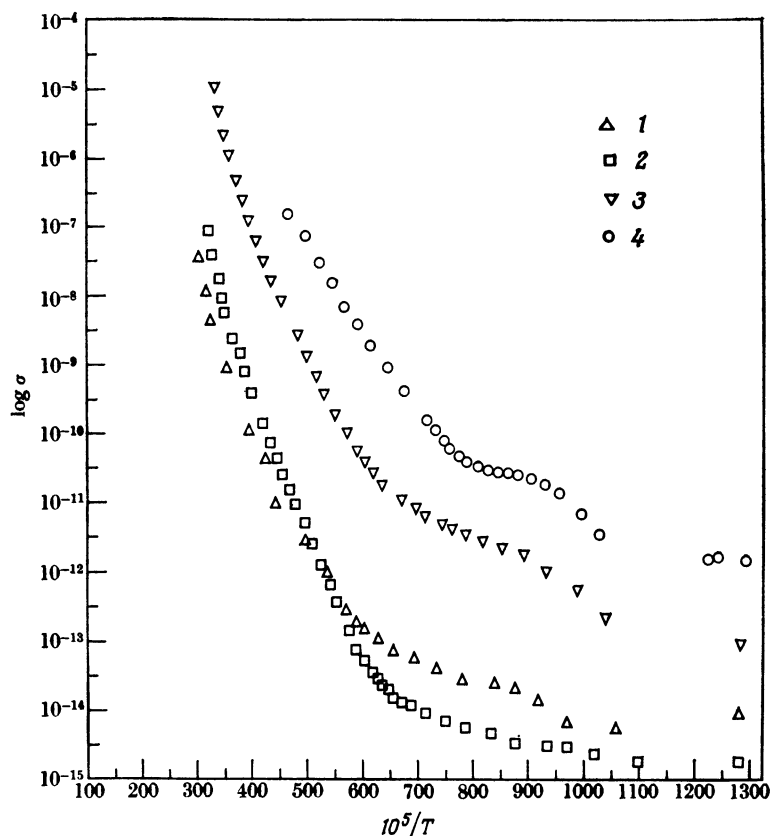


Рис. 4.38. Зависимость проводимости (в $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) от $10^5/T$ для некоторых ванадиево-фосфатных стекол.

Использованы следующие молярные отношения $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{P}_2\text{O}_5$: 1—1 : 3; 2—1 : 1; 3—6 : 1; 4—7 : 1 [1142].

На рис. 4.38 представлены некоторые результаты для ванадиевых стекол, из которых видно, что величина W_H порядка 0,4 эВ падает до нуля при низких температурах, так же как для примесной проводимости в NiO (рис. 4.36). Величина W_D также должна быть мала. Существует и другое свидетельство в пользу этого [669], а именно, ванадиевые стекла при температурах выше примерно 200 К хорошо подчиняются закону Хейкса для термо-э. д. с. (разд. 2.13)

$$S = \frac{k}{e} \ln \left(\frac{c}{1-c} \right).$$

Подразумевается, что W_D меньше, чем kT (уравнение (2.81)], и отсюда можно заключить, что узлы должны быть почти идентичны.

Однако эта малая величина энергии прыжка, обусловленная неупорядоченностью, опровергается анализом Гривса [482]¹⁾, который обнаружил, что при низких температурах выполняется закон $1/T^{1/4}$, и интерпретировал такое поведение как прыжковую проводимость с переменной длиной прыжка; он пришел к заключению, что энергия беспорядка, разделяющая соседние узлы, равна 0,4 эВ. Поэтому проблема остается нерешенной. Величина W_D такого порядка, как дает случайное расположение зарядов на V^{4+} и V^{5+} , кажется разумной, но если это так, то трудно понять данные по термо-э. д. с.

Из данных [78] по температурной зависимости термо-э. д. с. ниже 200 К следует, что S *растет* при низких температурах T : неясно, как это объяснить, хотя, возможно, это связано с узкой областью энергий W_D , что приводит к проводимости типа Миллера — Абрахамса. Если это так, то, как показано в разд. 2.13, величина S должна *расти* с уменьшением температуры T до тех пор, пока не включится прыжковая проводимость с прыжками переменной длины. В [78] обсуждается проводимость в сильном поле, которая удовлетворяет уравнению вида $\sigma \propto \text{sh}(eRF/kT)$; наблюдаемые значения R больше, чем ожидалось.

4.7.3. Ванадаты лантана и стронция ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$)

Результаты [319, 320] по проводимости этой системы воспроизведены на рис. 4.39. Очевиден случай перехода Андерсона с минимумом металлической проводимости $\sim 1000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, причем предполагается, что беспорядок связан со случайными положениями ионов La^{3+} и Sr^{2+} . Результаты показывают, что такого беспорядка достаточно, чтобы локализовать волновые функции на уровне Ферми в $3d$ -зоне ванадия при $x < 0,2$. Вещество является ферромагнетиком с $T_N \sim 100 \text{ К}$; при $x = 0$ следует ожидать, что ионы ванадия находятся в состоянии V^{3+} , а добавка стронция должна давать дырки в нижней зоне Хаббарда (разд. 4.4), так что ожидается положительная термо-э. д. с. S . Это показано на рис. 4.40 для различных значений x . При $x < 0,1$ S *растет* с понижением температуры, что указывает на возбуждение на край подвижности; при $x = 0,15$ наблюдается обратная зависимость, что заставляет предположить прыжковую проводимость.

Самые малые значения энергий активации ϵ , которые мы интерпретируем в области высоких температур как $\epsilon = E_C - E_F$, показывают, что d -зона узка, и, возможно, в изучаемом веще-

¹⁾ В этой статье содержатся ссылки на многие экспериментальные работы, здесь нецитируемые.

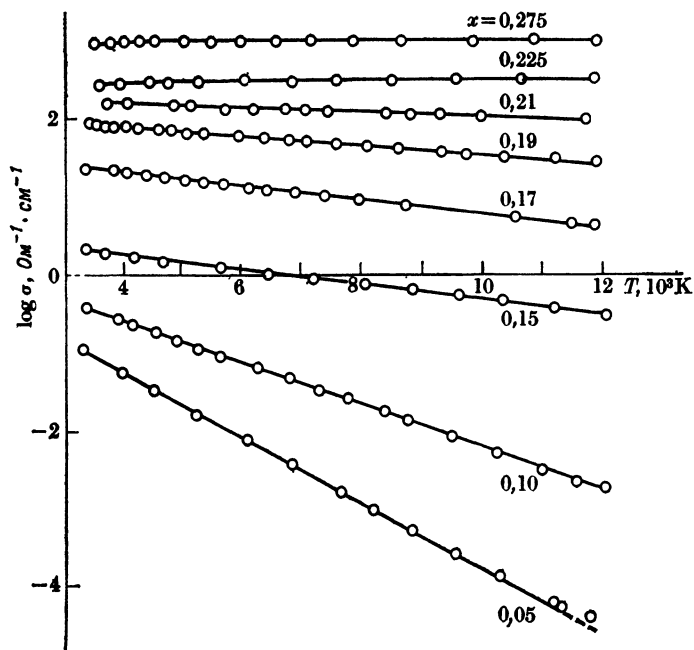


Рис. 4.39. Зависимость проводимости $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ от $1/T$ для различных значений x [319].

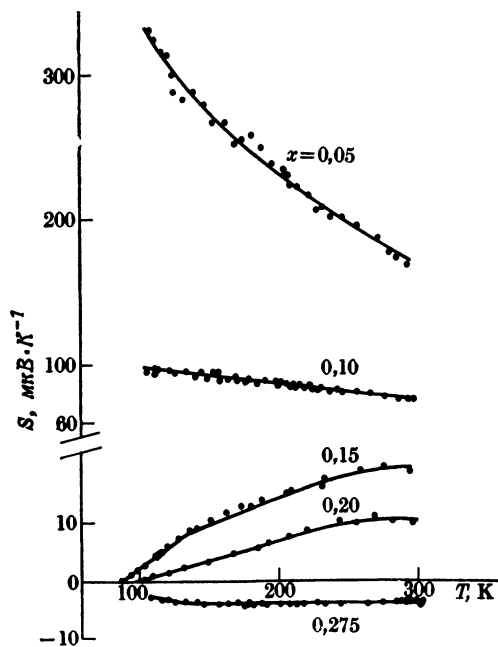


Рис. 4.40. Зависимость термо-э. д. с. S $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ от температуры [319].

стве носители соответственно описываются как вырожденный газ поляронов малого радиуса (разд. 3.11). Однако при более низких температурах Сейер и др. [1132] обнаружили зависимость $1/T^{1/4}$. Энергия активации прыжка ε_3 в области составов, где это еще не происходит, согласно обеим группам авторов, пропорциональна $(c - c_0)^{1,8}$. Это, возможно, связано с тем, что α ведет себя как $(c - c_0)^{0,6}$ (разд. 2.4), так что число состояний, доступных без туннелирования, меняется как $(c - c_0)^{-1,8}$.

Очень похожие результаты наблюдались в системе $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}$ [1330]. Они обсуждаются Метфесселем и Маттисом [873]. Эти материалы являются металлическими ($\sigma \sim \sim 10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), а также ферромагнитными при изменении x в диапазоне от 0,25 до 0,35. При $x = 0,5$ проводимость падает до величины примерно $0,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и слабо зависит от T ; мы предполагаем, что при x от 35 до 50% случайное поле приводит к локализации Андерсона и как следствие к прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка.

4.7.4. Пиролитический углерод

Бюккер [177] исследовал серии полупроводниковых образцов, полученных термическим разложением фенол-формальдегидных смол при различных температурах. Его результаты в виде функции от $1/T^{1/4}$ показаны на рис. 4.41. По-видимому, минимум металлической проводимости должен иметь место между 10^2 и $10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

4.7.5. Сульфид церия

Один из первых примеров явления, которое отождествлялось с переходом Андерсона, содержится в работе Катлера и Леви [266] по нестехиометрическому Ce_2S_3 . Соответствующая интерпретация дана Катлером и Моттом [268]. Это соединение имеет структуру Ce_3S_4 , причем избыточная сера входит как случайно расположенные вакансии церия. Таким образом, зона проводимости сильно разупорядочена из-за случайного распределения центров, отталкивающих электрон. Изменение концентрации (x) в $\text{Ce}_{2-2x}\text{S}_{3-3x}$ приводит к появлению электронов в зоне проводимости, при этом заряд компенсируется небольшим увеличением количества вакансий Ce. Таким образом можно изменять число электронов без значительного изменения потенциала. Следовательно, система является идеальной для наблюдения перехода. Некоторые результаты Катлера и Леви показаны на рис. 4.42; по-видимому, минимум металлической проводимости находится в ожидаемом пределе от 10^2 до $10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. На рис. 4.43 показана термо-э. д. с. для двух образцов, отмеченных

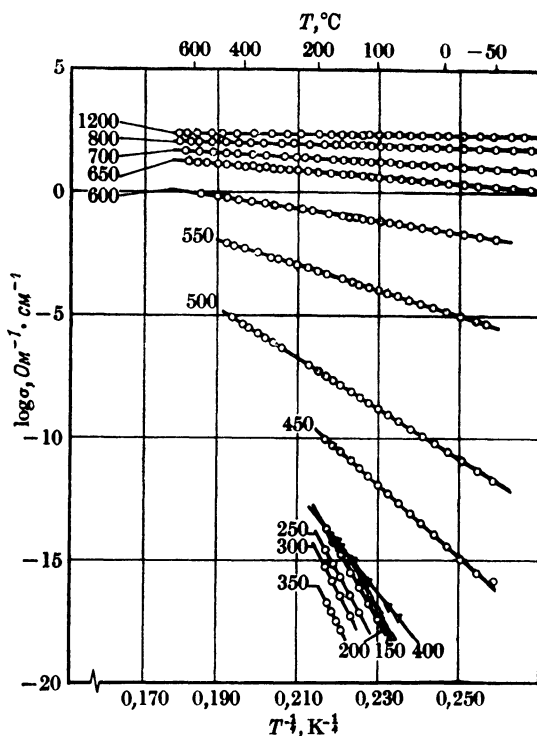


Рис. 4.41. Проводимость пиролитического углерода после отжига при температурах, указанных цифрами на кривых [177].

также на рис. 4.42; рост с T заставляет предположить, что проводимость осуществляется в большей степени прыжками электронов на уровне E_F , чем переносом у края подвижности. Катлер (не опубликовано) сообщает о зависимости в виде $T^{1/4}$ при низких температурах. Данные по коэффициенту Холла получены Катлером и Леви. Они показали, что холловская подвижность имеет энергию активации, очень приблизительно равную одной трети от энергии активации проводимости. Можно предположить, что носители образуют поляроны и основная часть энергии прыжка — поляронного типа (W_H); закон $T^{1/4}$ при низких температурах, возможно, связан с убыванием до нуля, которое ожидается для W_H . Если это правильно, нам следует предположить, что параллельно с локализацией Андерсона происходит образование полярона и энергия W_H , обусловленная последним эффектом, намного больше энергии прыжка, связанной с беспорядком. Возможно, это маловероятное предположение, и более правдоподобно, что эффект Холла дает электроны, возбуждаемые на край подвижности, как в As_2Te_3 , согласно интерпретации в [960] (ср. гл. 6).

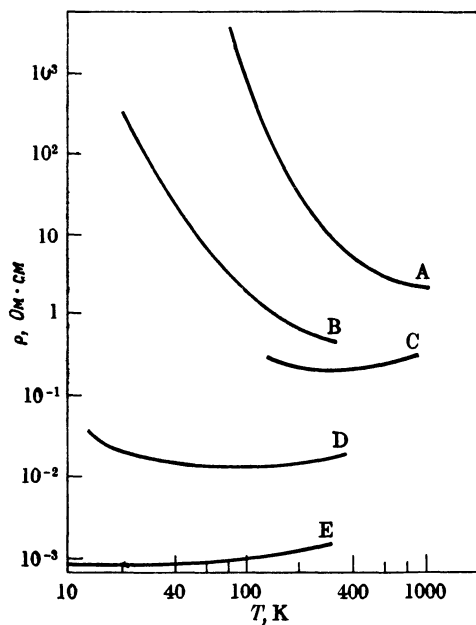


Рис. 4.42. Зависимость удельного сопротивления ρ сульфида церия различного состава от температуры.

Концентрации электронов (в 10^{18} см^{-3}) следующие: A—0,5; B—5,2; C—14; D—83; E—1420 [266].

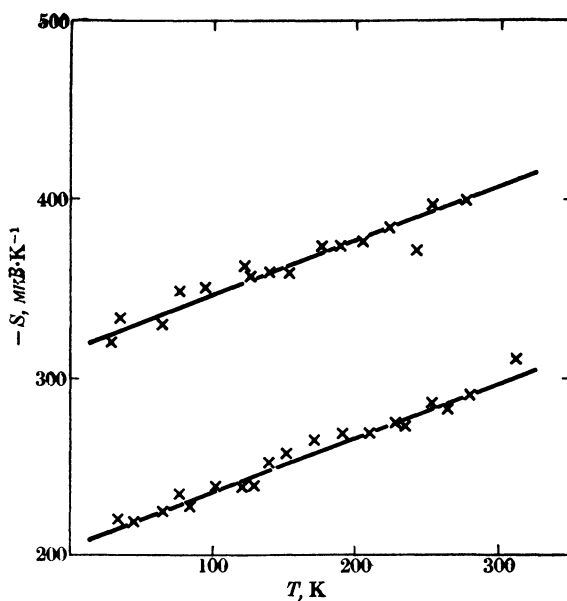


Рис. 4.43. Типичные зависимости термо-э. д. с. S двух образцов сульфида церия (A — нижняя кривая, B — верхняя) от температуры [268].

4.7.6. Переходы металл — диэлектрик в вольфрамовых бронзах

Бронзы состава M_xWO_3 , где M — щелочной металл, ведут себя как металлы при значениях x более $\sim 0,2$ с проводимостью примерно $500 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ вблизи перехода [801] и возрастающей до 10^4 — $10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при более высоких значениях x . Ниже перехода происходит одно или более фазовых изменений (подробнее см. [518]). Вещество в этом случае является полупроводником;

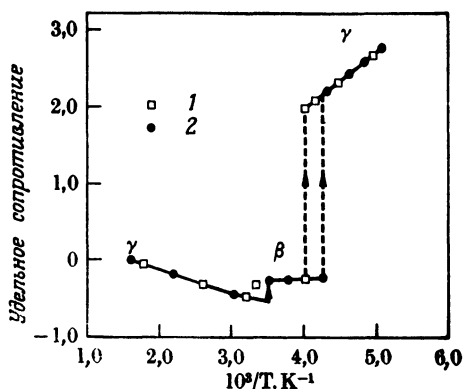


Рис. 4.44. Зависимость удельного сопротивления (в $\text{Ом} \cdot \text{см}$) от температуры для WO_3 ;

1 — нагрев; 2 — охлаждение.

при малых значениях x наблюдается полупроводниковое поведение с малой энергией связи электрона на ионе натрия (0,04 эВ). Отсутствие сдвига Найта для ядра натрия [451] заставляет предположить, что электрон в d -зоне WO_3 лишь слегка перекрывается с ядром Na.

Чтобы получить столь малую энергию активации необходимо рассмотреть свойства WO_3 , которые широко исследовались в [259]. На рис. 4.44 показана зависимость со-

противления от $1/T$. При низких температурах происходит переход к структуре низкой симметрии с энергией активации проводимости 0,4 эВ (возможно, благодаря глубоким компенсированным донорам); при 250 К происходит переход в состояние с энергией активации проводимости $\sim 0,02$ эВ, и это заставляет предположить, что носителями являются тяжелые полярны с энергией связи с ионом металла, равной $e^2/\kappa a$ (гл. 3), и что κ (статическая диэлектрическая проницаемость) становится очень большой (~ 100). При более высоких температурах доноры, вероятно, полностью ионизованы, и рассеяние на фононах вызывает рост сопротивления.

Однако при значениях x , при которых вещество является металлом, нет никаких признаков тяжелой массы, и мы должны предположить, что будет наблюдаться низкотемпературное поведение, показанное на рис. 4.44. При этих концентрациях данные по электронной теплоемкости и магнитной восприимчивости согласуются в определении величины $m_{\text{эфф}}/m \approx 1,6$, но эти параметры меняются с изменением x быстрее, чем $x^{1/3}$, как сле-

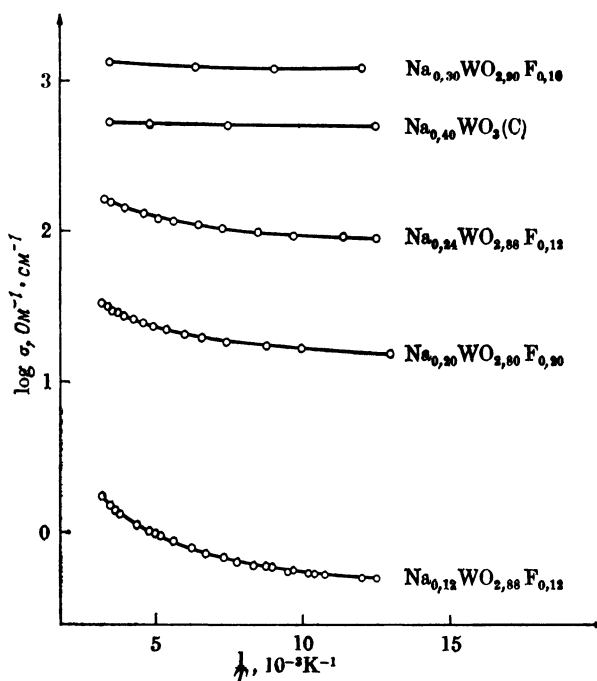


Рис. 4.45. Зависимость проводимости образцов $\text{Na}_x\text{WO}_{2-y}\text{F}_y$ от $1/T$.

дует ожидать для параболической зоны. Считается, что это является следствием неупорядоченности [1317]. Величина $m_{\text{эфф}}$ согласуется с интерпретацией перехода металл — диэлектрик как перехода Мотта [822], если использовать уравнение (4.7) и $m = m_e$. По-видимому, нет доказательств того, что в металлической фазе носители являются тяжелыми или образуют «вырожденный газ поляронов малого радиуса».

При эффективных массах порядка m_e объяснения перехода металл — диэлектрик, базирующиеся на классической теории протекания [452, 801, 1363], как мы считаем, по-видимому, некорректны. Мы полагаем, что когда x падает до 0,2, переход Андерсона приближается, но он скрыт изменением структуры. Переход, однако, можно наблюдать в поликристаллическом $\text{Na}_x\text{WO}_{3-y}\text{F}_y$, как это показывают результаты [321], представленные на рис. 4.45. Ионы фтора F^- , занимая место O^{2-} , дают дополнительный электрон. Более детальное обсуждение этой системы и перехода металл — диэлектрик в некоторых других бронзах дано Моттом [932]. Соппротивление поликристаллических систем, вероятно, в основном связано с областями на границах зерен.

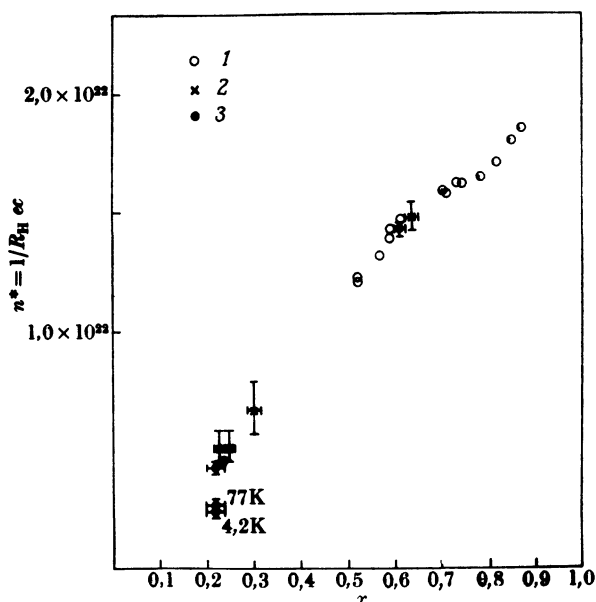


Рис. 4.46. Холловская концентрация в см^{-3} в Na_xWO_3 для значений x в металлической области.

1 — данные Мулештайна и Даниельсона; 2 — [801]; 3 — [802].

Если локализация Андерсона в d -зоне вольфрама, вызванная случайными полями ионов натрия, является правильным описанием перехода и если $m_{\text{эф}} \sim m_e$, то случайный потенциал, связанный с ионами Na^+ и F^- , должен составлять около 1 эВ, что несовместимо с большой диэлектрической проницаемостью фона. Это является дополнительным свидетельством того, что потенциал исчезает в металлической фазе.

Результаты, полученные в [802] и воспроизведенные на рис. 4.46, показывают, что коэффициент Холла имеет аномалию, предсказанную Фридманом [431] (разд. 2.14), когда x приближается к значению 0,2. Так как наблюдается падение $1/R_H$ примерно в 3 раза, то при самых низких металлических концентрациях образцы должны находиться вблизи перехода Андерсона.

4.7.7 Моноксид ванадия (VO_x)

Моноксид ванадия имеет простую кубическую структуру. При обычном изготовлении она содержит очень высокую концентрацию ($\sim 15\%$) вакансий металла и кислорода, отношение которых может меняться. Это вещество не является антиферромаг-

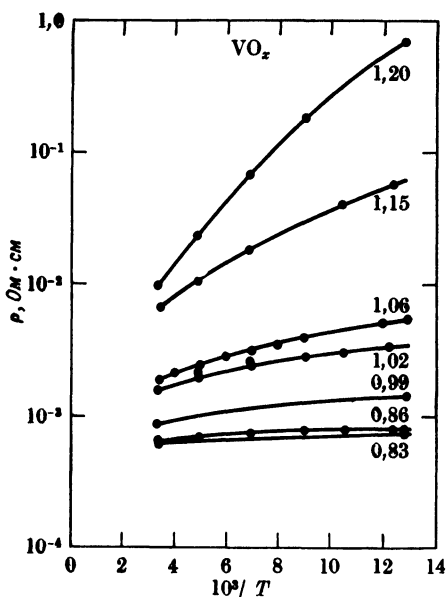


Рис. 4.47. Зависимость удельного сопротивления VO_x при различных значениях x от $10^3/T$ [92].

нетиком и должно рассматриваться как «металл» или для некоторых значений x — как ферми-стекло, причем случайное поле вакансий достаточно для того, чтобы вызвать локализацию Андерсона на уровне Ферми. Зависимость удельного сопротивления от $10^3/T$ для различных значений x , воспроизведенная на рис. 4.47, показывает типичный переход Андерсона с $\sigma_{\min} \approx \approx 2000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. На рис. 4.48 дана зависимость ρ/ρ_{300} в логарифмическом масштабе от $1/T^{1/4}$. Интерпретация этой зависимости как перехода Андерсона принадлежит Мотту [912], а экспериментальные данные получены в работах [92, 476].

Неизвестно, почему локализация происходит с меньшей вероятностью при малых значениях x . Тот факт, что 15% вакансий любого типа достаточно для полной локализации, позволяет высказать предположение, что d -зона ванадия очень узка и, возможно, носители необходимо рассматривать как вырожденный газ поляронов малого радиуса.

На рис. 4.49 представлена термо-э.д.с. S при комнатной температуре как функция x . Изменение знака при $x \approx 1$ заставляет с уверенностью предположить, что две зоны Хаббарда перекрываются и что эта концепция может быть использована для вычисления термо-э.д.с. сильно коррелированного газа даже в отсутствие антиферромагнитного порядка.

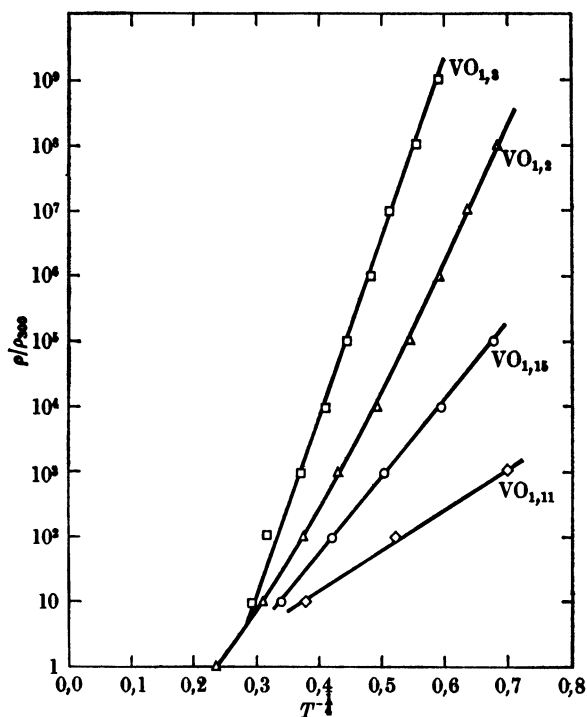


Рис. 4.48. Зависимость ρ/ρ_{300} для VO_x в логарифмическом масштабе от $1/T^{1/4}$ [912].

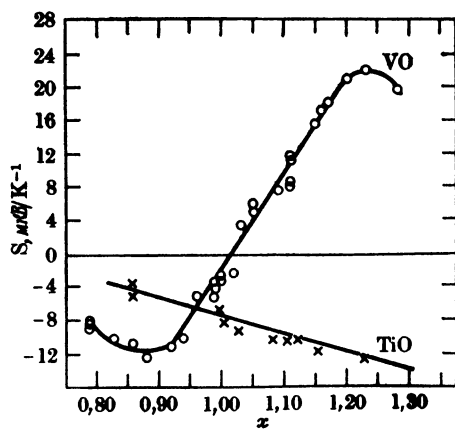


Рис. 4.49. Коэффициент Зеебека (S) при комнатной температуре для VO_x и TiO_x в зависимости от x .
 S меняет знак в VO_x при x несколько больше 1; это заставляет предположить, что $\sigma(E)$ имеет минимум при E_F , когда $x \approx 1$ [912].

4.8. Примесная проводимость магнитных полупроводников

В редкоземельных окислах, содержащих избыток металла, возможна примесная проводимость, причем донорами являются вакансии кислорода, занятые электронами, а компенсация, возможно, связана с вакансиями металла. На рис. 4.50 показаны результаты [1337] по EuO с избытком европия. Хорошо видна зависимость вида $1/T^{1/4}$ при низких температурах; интересной

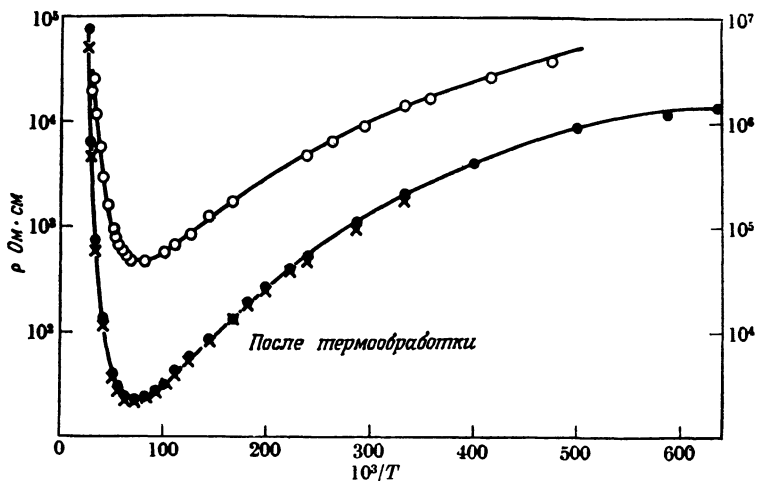


Рис. 4.50. Удельное сопротивление ρ EuO , легированного избытком Eu . При низких температурах наблюдается закон $T^{-1/4}$ [1337]. Правая шкала относится к верхней кривой. Нижняя кривая — после термообработки.

особенностью является то, что прыжки в большей степени связаны с взаимодействием со спиновыми волнами, чем с фононами. Резкое увеличение удельного сопротивления при низких температурах происходит по следующей причине. Ниже этих температур, согласно правилу Хунда, взаимодействие между захваченным электроном и окружающими моментами приводит к их ферромагнитной ориентации в окрестности электрона. Это понижает свободную энергию захваченного электрона и значительно затрудняет прыжок на свободную вакансию.

Аналогичные явления происходят в EuS , слабо легированном Gd или La , что приводит к появлению дополнительных электронов; это показано на рис. 4.51. Здесь при низких температурах имеет место металлическая проводимость; концентрация носителей соответствует металлической стороне перехода Мотта, но вблизи температуры Кюри удельное сопротивление возрастает по величине на семь порядков. Столь большое увеличение не может быть, по-видимому, объяснено спиновым рассеянием. Со-

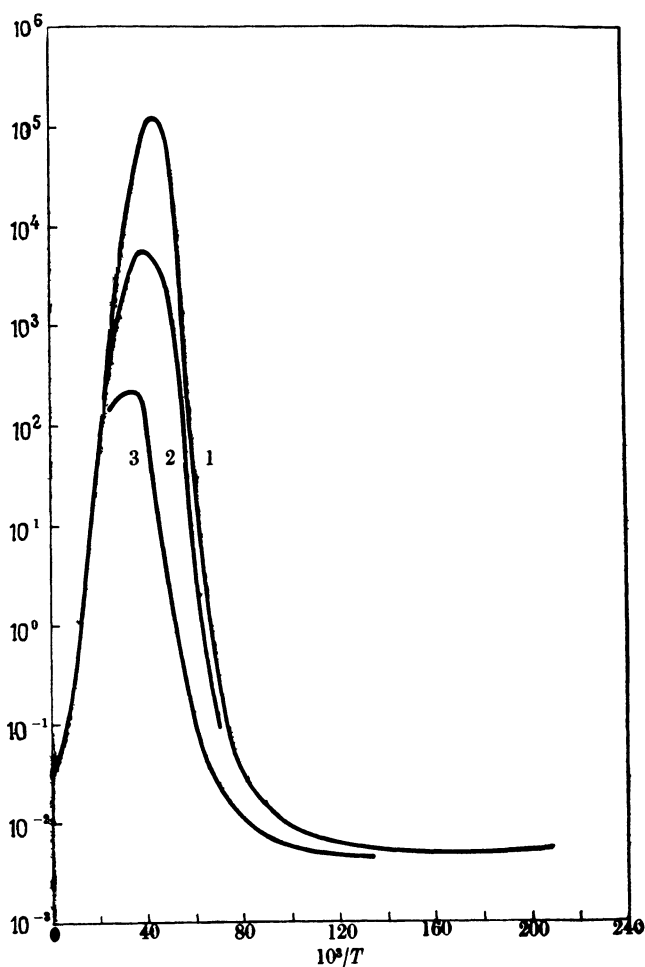


Рис. 4.51. Температурная зависимость удельного сопротивления ρ $\text{Eu}_{0.95}\text{La}_{0.05}$ при различных магнитных полях H_A [873].
 1 — $H_A=0$; 2 — $H_A=5$ кЭ; 3 — $H_A=14$ кЭ.

гласно интерпретации Касуйи и Яназе [654], при приближении к температуре Кюри, электроны вновь локализуются на примесных центрах, на которых они ориентируют $4f$ -спины ближайших соседей, но при этом они теряют большое количество свободной энергии, необходимой для движения в зоне проводимости, так как выше температуры Кюри энтропия беспорядка препятствует формированию электронами спинового полярона. Таким образом, ток обеспечивается примесной проводимостью, причем электроны прыгают с одного центра на другой. Необходи-

дима большая энергия активации, поскольку электрон должен прыгнуть с узла, где у него было время для поляризации окружения, на пустой узел, где спины ориентированы случайно. Эта активационная энергия уничтожается, если моменты выстраиваются магнитным полем, и поэтому такие вещества имеют исключительно большое отрицательное магнетосопротивление.

Другим магнитным полупроводником, который обнаруживает поведение по закону $T^{1/4}$, является Cr_2S_x при x , меньших 1,5, так что в ромбоэдрических структурах Cr_2S_x образуются вакансии серы. Из результатов Сигиуры и Масуды [1258] для монокристаллов, перпендикулярных оси c , следует, что существует аномалия при температуре Нееля. Эти авторы сообщают, что в направлении, параллельном оси c , удельное сопротивление в $\sim 10^4$ раз больше. Если, как они предполагают, мы имеем дело с примесной проводимостью между электронами в вакантных узлах S , то скорость затухания $\exp(-\alpha R)$ волновой функции должна быть сильно анизотропна.

Эти результаты приводят нас к концепции «спинового полярона»¹⁾, т. е. электрона в зоне проводимости, который ориентирует спины параллельно или антипараллельно своему спину. Этот вопрос обсуждался Моттом [922]. Для целей данной книги важным обстоятельством является то, что спиновый полярон тяжелее, чем свободный электрон. Обсудим поведение носителей при нулевой температуре в антиферромагнитном веществе, таком, как NiO . Введем взаимодействия J_1 между носителем и моментами и J_2 между самими моментами и предположим, что $J_1 > J_2$. Затем допустим, что носитель ориентирует все моменты в пределах радиуса R параллельно своему моменту; тогда он локализован в «ящике» радиуса R , и, как в обсуждении поляронов в гл. 3, его кинетическая энергия равна $\hbar^2\pi^2/(2mR^2)$. Носитель вместе с кластером ориентированных им спинов называется *спиновым поляроном*, и его полная энергия равна

$$\frac{\hbar^2\pi^2}{2mR^2} + \frac{4\pi R^3}{3a^3} J_2 - J_1. \quad (4.12)$$

Минимизируя по отношению к R , получим

$$R^5 = \hbar^2\pi a^3/(4mJ_2), \quad (4.13)$$

и, таким образом, полная энергия равна

$$\frac{5\hbar^2\pi^2}{6m} \left(\frac{4mJ_2}{\hbar^2\pi a^3} \right)^{2/5} - J_1. \quad (4.14)$$

¹⁾ Идея спинового (магнитного) полярона развивалась в ряде работ, ссылки на которые можно найти в книге Нагаева [1489] и обзоре Кривоглаза [1490]. Кривоглазом в 1969 г. была выдвинута и существенно иная идея нелинейного магнитного полярона большого радиуса (флуктуона) в ферромагнетиках вблизи точки Кюри (см. [1490]). — *Прим. перев.*

Только если эта величина отрицательна, будет образовываться спиновый полярон, в котором моменты полностью параллельны моменту носителя; в противном случае эффект будет несколько меньше.

Следуя де Жену [289], мы не будем предполагать, что все моменты в спиновом поляроне параллельны вплоть до радиуса R , но что θ , т. е. угол наклона к направлению спина в отсутствие носителя, стремится к нулю, когда r/R превышает единицу. Можно оценить эффективную массу, вычисляя интеграл переноса, когда полярон перемещается на одно атомное расстояние. Спины вносят вклад, пропорциональный

$$\prod \cos \theta_{r, r+1}, \quad (4.15)$$

где $\theta_{r, r+1}$ представляет собой изменение ориентации спина, когда носитель проходит одно атомное расстояние. Можно ожидать, что $\theta_{r, r+1} \sim a/R$, так что уравнение (4.15) принимает вид

$$\prod \left(1 - \frac{a^2}{2R^2}\right)$$

и, таким образом, для больших R меняется как

$$\text{const} \cdot \exp\left(-\frac{\gamma R}{a}\right),$$

где γ — некоторая постоянная порядка единицы, которую мы не будем пытаться вычислить. Как мы видим, приравнявая это выражение к $\hbar^2/(2m_p a^2)$, влияние моментов на эффективную массу m_p спинового полярона большого радиуса может быть значительным. Таким образом, спиновый полярон большого радиуса будет иметь намного большую эффективную массу, чем свободный носитель, но мы не думаем, что образование спинового полярона может привести к движению прыжками в идеальной решетке.

Выше температуры Кюри или Нееля спиновый полярон перемещается с помощью диффузного механизма, что можно попытаться описать следующим образом. На периферии полярона момент изменит направление за время τ (время релаксации спиновой волны). Можно считать, что каждый раз, когда такой переворот происходит, полярон диффундирует на расстояние $R(a/R)^3$, и, таким образом, коэффициент диффузии равен

$$D \approx \frac{a^6}{6R^4\tau}.$$

Используя соотношение Эйнштейна, можно написать

$$\mu \approx \frac{ea^6}{6R^4\tau kT}. \quad (4.16)$$

Таким образом, подвижность быстро уменьшается с увеличением радиуса полярона.

Другая теория, в которой предполагается, что движение подобно перемещению стенки домена, была предложена в [655].

Важное следствие тяжелой массы спинового полярона состоит в том, что локализация Андерсона осуществляется более легко. Данные, свидетельствующие об этом, приведены в работе [1301] по EuO с избытком Eu и в работе [1020] по $\text{Gd}_{3-x}\text{v}_x\text{S}_4$ (v обозначает вакансию).

Они отличаются от данных по сульфиду церия, которые обсуждались в п. 4.7.5, тем, что ион Gd^{3+} имеет момент. В последнем случае каждый электрон в вырожденном электронном газе будет образовывать спиновый полярон из этих моментов, так что благодаря увеличенной массе локализация Андерсона в поле случайных вакансий будет происходить намного легче. Если моменты выстраиваются магнитным полем, спиновый полярон не может образоваться, масса носителя падает и может произойти переход Андерсона. На рис. 4.52 показан такой переход для образца, в котором отношение числа электронов к числу ионов Gd равно $0,88 \cdot 10^{-2}$. Так как концентрация ионов Gd равна $1,8 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, то среднее расстояние a между электронами равно $0,8 \cdot 10^{-7} \text{ см}$. Если $\sigma_{\text{мин}}$ равна $0,026 e^2/(\hbar a)$, то это дает

$$\sigma_{\text{мин}} \approx 70 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1},$$

в разумном согласии с наблюдениями.

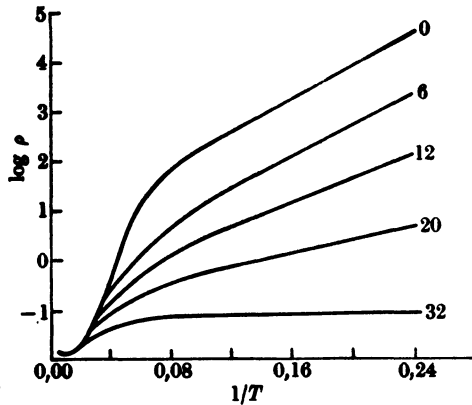


Рис. 4.52. Удельное сопротивление (в $\text{Ом} \cdot \text{см}$) образца $\text{Gd}_{3-x}\text{v}_x\text{S}_4$ в магнитных полях (указаны в кЭ) [1020].

4.9. Гранулированные металлические пленки

Пленки из металлических частиц, вкрапленных в диэлектрик, исследовались многими авторами. В [574, 969, 970] было отмечено, что если частицы металла не контактируют, то необходима энергия активации ϵ_2 для создания положительно и отрицательно заряженных частиц, чтобы заряд мог туннелировать от одной частицы к другой. Имеется очень близкая аналогия с величиной ϵ_2 , необходимой для образования двух заряженных доноров, например, в $\text{Si}:\text{P}$. Если, однако, частицы контактируют, так что

существуют пути протекания через вещество, то возникает металлическая проводимость, и σ стремится к конечной величине при $T \rightarrow 0$.

В [3] были исследованы пленки, полученные совместным напылением металлов (Ni, Pt, Au) и диэлектриков (SiO_2 , Al_2O_3), в которых объемная доля металла составляла от 1 до 0,05, а размер металлических частиц был меньше 100 Å. Было установлено, что в активационной области проводимость следует закону

$$\sigma = \text{const} \cdot \exp(-A/\sqrt{T}). \quad (4.17)$$

Авторы [3] предложили следующее объяснение. Энергия ϵ_2 , необходимая для образования электронно-дырочной пары, равна примерно $e^2/\kappa d$, где d — диаметр зерна. Если расстояние туннелирования сравнимо с размером зерна, как видно из электронной микрофотографии, то произведение вероятности туннелирования и числа носителей пропорционально величине

$$\exp\left(-2\alpha d - \frac{e^2}{\kappa d \cdot kT}\right), \quad (4.18)$$

где $\alpha = \hbar^{-1}(2mH)^{1/2}$, H — высота барьера. Таким образом, более предпочтительные каналы существуют при таком значении d , что (4.18) имеет максимум, когда

$$d = \left(\frac{e^2}{2\alpha \kappa kT}\right)^{1/2}. \quad (4.19)$$

Подставляя (4.19) в (4.18), можно получить температурную зависимость вида (4.17). В [2] при исследовании пленок $\text{W}-\text{Al}_2\text{O}_3$ было установлено, что проводимость в металлической области меняется как $\sigma \propto (x - x_c)^p$, где x — объемная доля металла, $x_c = 0,47 \pm 0,05$ и $p = 1,9 \pm 0,2$. Это хорошо согласуется с предсказаниями теории протекания (разд. 2.9).

В [2] было отмечено, что энергетические уровни электронов в этих очень малых частицах разделены энергией ~ 10 мэВ, так что во всяком случае при низких температурах движение электрона от заряженной и нейтральной частицы должно происходить прыжками, причем электрон обменивается энергией с фононом, хотя можно не учитывать малую активационную энергию для подвижности. Поэтому существует близкая аналогия (за исключением процесса усреднения) с электрической проводимостью в *некомпенсированном* $\text{Si}:\text{P}$ в области с энергией активации ϵ_2 , в которой электрон возбуждается с одного атома P на другой, образуя P^- , с энергией активации $U = 1/2(B_1 + B_2)$. Здесь B_1 и B_2 — ширины зон (или ширины запрещенных зон для подвижности) при движении электрона (P^-) и дырки (P^+).

Рассмотрим теперь, что произойдет, когда доля металла увеличится; это показано на рис. 4.53 для никеля в SiO_2 . Следует отметить, что температурный коэффициент сопротивления меняет знак, когда x (доля металла) приблизительно равен 0,6, как и следует ожидать из теории протекания. В [1] было также указано, что проводимость в этой точке соответствует $\sigma_{\text{мин}}$ для $a \sim 50 \text{ \AA}$. По-видимому, мы сталкиваемся здесь с ситуацией, аналогичной той, которая обсуждалась в разд. 2.9; концентрация, соответствующая переходу металл — диэлектрик, определяется по теории протекания, но тем не менее переход является переходом типа Андерсона, так же как и в некомпенсированном Si:P . Если это так, то для концентраций x несколько ниже концентрации перехода металл — диэлектрик зависимость вида $T^{1/2}$ должна при достаточно низких температурах переходить в зависимость $T^{1/4}$ для прыжковой проводимости.

Такое поведение, по-видимому, также подтверждается результатами [2] по диспергированному W в Al_2O_3 , из которых следует, что температурный коэффициент сопротивления меняет знак при $\sigma \sim 50 \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ независимо от степени отжига. Если записать $\sigma \propto (x - x_c)^p$, где x — объемная доля металла, то $p = 1,9 \pm 0,2$, а переход происходит при $x_c = 0,47 \pm 0,05$.

Существование $\sigma_{\text{мин}}$ для диспергированных металлических частиц, так же как и для точечных центров, подтверждается результатами [334], полученными на сверхтонких металлических пленках, сконденсированных на холодную подложку. Пленки состоят из островков, соединенных туннельными барьерами. Установлено, что минимальная неактивационная проводимость равна $0,12 e^2/h$. Поэтому мы приходим к заключению, что если kT

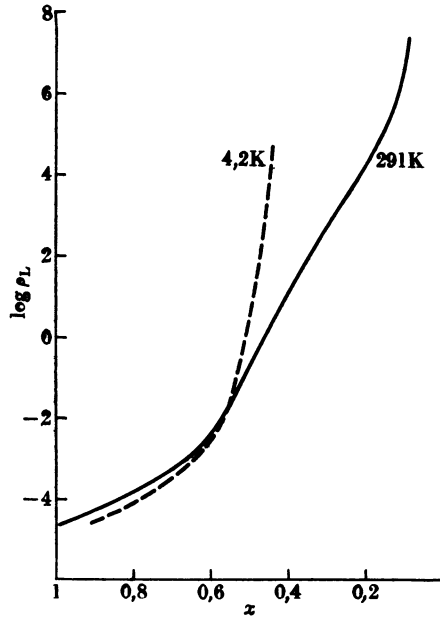


Рис. 4.53. Удельное сопротивление ρ_L (в $\text{Ом} \cdot \text{см}$) в слабом магнитном поле в зависимости от объемной доли x Ni в напыленных пленках Ni-SiO_2 .

Сопротивления измерены в плоскости пленки. Сплошная и пунктирная кривые — сглаженные экспериментальные значения при 291 и 4,2 К [1].

меньше энергии между состояниями в каждом островке, то могут быть использованы представления, относящиеся к переходу Андерсона и к минимуму металлической проводимости.

4.10. Поликристаллические агрегаты

Поликристаллические агрегаты, например металлических окислов переходных металлов, в которых каждое зерно покрыто полностью окисленным слоем, представляют собой класс веществ, в которых σ может, по-видимому, падать ниже теоретической величины $\sigma_{\text{мин}}$. Известно, что монокристаллы могут иметь величину проводимости в ~ 100 раз выше, чем прокаленные образцы. Поэтому сопротивление в основном определяется оксидным слоем, через который электроны могут туннелировать. Зависимость от температуры должна быть слабой и, согласно [1189], пропорциональной

$$1 + 6 \cdot 10^{-7} T^2$$

для типичной высоты барьера. Следует ожидать, что сопротивление должно быть очень чувствительно к толщине окисла, но возможно также, что механизм оксидирования включает туннелирование сквозь окисел [197, 408], так что непроницаемые слои не могут образоваться.

Однако необходимо отметить, что если множитель, характеризующий туннелирование, мал, то состояния вблизи уровня Ферми должны быть квантованы так же, как это было в предыдущем разделе, и проводимость будет активационной; истинная металлическая проводимость, стремясь к конечной величине при $T \rightarrow 0$, не должна падать ниже значения $0,1 e^2/(\hbar a)$, где a — диаметр кристалликов.

Глава 5

ЖИДКИЕ МЕТАЛЛЫ И ПОЛУМЕТАЛЛЫ

5.1. Введение

Интерпретация электрических свойств жидких металлов, которая была дана Займаном в 1961 г. [1407], явилась первым и наиболее важным шагом в развитии теории некристаллических материалов. Теории и ее приложению к эксперименту посвящены обстоятельные обзоры как в опубликованных трудах международных конференций (см. литературу в конце т. 2), так и монографиях [402, 841, 842]; экспериментальный материал изложен в обзоре [184]. Теория для жидких металлов — это теория слабого рассеяния, в которой считается, что рассеяние от каждого атома мало, а длина свободного пробега L соответственно велика ($kL \gg 1$). Поэтому в k -пространстве можно определить поверхность Ферми, которая по соображениям симметрии должна быть сферической. В жидкости существенную роль играет парная функция распределения, иначе говоря, эта теория в равной мере применима к аморфным металлам или же к таким задачам, как задача о сопротивлении сильно легированных полупроводников, которая для сравнения обсуждается в следующем разделе.

В данной главе вслед за кратким обзором теории Займана и относящейся к ней проблемы дрейфовой подвижности электронов в жидких инертных газах в качестве основного вопроса рассматривается поведение жидкостей, в которых рассеяние является сильным, значение kL невелико, и теория Займана может быть уже неприменима. В принципе имеются два пути, по которым можно было бы подойти к решению этой проблемы. Первый путь мог бы состоять в том, чтобы начать с теории возмущений и идти в сторону приближений более высоких порядков. Чтобы пользоваться теорией возмущений, мы вынуждены предполагать, что рассеяние отдельным атомом достаточно мало. В действительности же влияние одного атома на волновые функции электрона проводимости в металле никогда не бывает малым. В натрия, например, волновые функции имеют две сферические узловые поверхности вокруг каждого атома, как в атомной $3s$ -функции. Возможность изучения сопротивления жидких металлов с помощью теории возмущений определяется

применением псевдопотенциалов, или модельных потенциалов, когда условие ортогональности функции ψ волновым функциям внутренних оболочек, которое и приводит к сферическим узловым поверхностям, заменяется добавлением к потенциалу отталкивающей части. Последнюю можно выбрать так, чтобы дать правильное значение энергий атомных состояний или фазовых сдвигов. Если фазовые сдвиги малы, можно пользоваться теорией возмущений, если немалы, то фазовые сдвиги можно было бы в принципе использовать для определения рассеяния от каждого атома, но численные результаты тогда определялись бы применением теории многократного рассеяния. По этому вопросу существует множество теоретических исследований [88, 105, 767, 768, 1039, 1121]. Позднее в работе [670] авторы исследовали жидкую ртуть, используя формализм t -матрицы. Нам не известно, однако, о каком бы то ни было анализе влияния многократного рассеяния как поправки к теории Займана. Другой путь, которым мы пользуемся в последующих разделах этой главы, состоит в том, чтобы исходить из ситуации, когда длина свободного пробега имеет минимально возможную величину ($L \sim a$), так что фаза волновой функции меняется от атома к атому случайным образом. Соответствующая теория развита в гл. 2 и 4. Однако при таком подходе у нас нет способа рассчитать, что происходит в промежуточном случае, когда значение kL больше единицы, но еще не велико; при этом мы зависим от эксперимента.

В случае жидкостей (в противоположность аморфным твердым телам) возникают некоторые новые проблемы, в частности, в связи с тем, что структура жидкости (парная функция распределения или плотности состояний) сильно зависит от температуры, а также в связи с возможностью флуктуаций дальнего порядка в плотности и структуре, особенно вблизи критических точек. Эти проблемы будут обсуждаться в настоящей главе.

В большинстве теоретических работ по жидким металлам, а также в теории сопротивления неупорядоченных сплавов изменением энергии электрона при рассеянии пренебрегают. Как показано в работе [491] (см. разд. 5.3) по жидкому натрию, в этом нет необходимости, а для сплавов такое пренебрежение может привести к ошибкам (см. разд. 3.2). В данной главе мы сделаем это приближение, что, вероятно, для жидких металлов приводит к очень небольшим ошибкам.

5.2. Рассеяние электронов хаотически распределенными центрами: вырожденные полупроводники

Теория для случая вырожденного электронного газа при рассеянии на хаотически распределенных центрах является простейшим примером теории, излагаемой в данной главе. Соот-

ветствующую модель можно в принципе применить к вырожденному электронному газу, когда электроны рассеиваются на центрах n -типа в сильно легированном полупроводнике. Каждому центру мы можем приписать дифференциальное сечение рассеяния $I(\theta)$; $I(\theta)d\omega$ — эффективное сечение рассеяния центром на угол θ в телесном угле $d\omega$. Для проводимости можно записать

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (5.1)$$

Здесь n — число электронов в единице объема, а время релаксации τ дается выражением

$$\frac{1}{\tau} = N_c v \int_0^\pi I(\theta) (1 - \cos \theta) 2\pi \sin \theta d\theta, \quad (5.2)$$

где N_c — число центров в единице объема и v — скорость электронов с энергией Ферми. Эта формула использовалась в расчетах сопротивления неупорядоченных сплавов [974]; она была выведена в работе [357] из формулы Кубо — Гринвуда (ср. с разд. 2.4).

Если потенциальная энергия $V(r)$ электрона в поле центра мала, то $I(\theta)$ можно получить в соответствии с борновским приближением, записав

$$I(\theta) = |f(\theta)|^2,$$

где

$$f(\theta) = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int V(r) \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})] d^3x.$$

Здесь, как и ранее, $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$, а $\mathbf{k}'$ и $\mathbf{k}$ — волновые векторы до и после столкновения. Последнее выражение может быть вычислено, что дает

$$f(\theta) = \frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty V(r) \frac{\sin[2kr \sin(\frac{1}{2}\theta)] r^2 dr}{2kr \sin(\frac{1}{2}\theta)}. \quad (5.3)$$

Приложение приведенных соображений к неупорядоченным сплавам A_xB_{1-x} , где значение x не мало [974], представляет интерес, поскольку это, по-видимому, первое исследование сопротивления случайной системы. Если V_A и V_B — потенциалы двух типов атомов, то средний потенциал равен $xV_A + (1-x)V_B$, а отклонения потенциала на атомах A и B от среднего значения равны $(1-x)(V_A - V_B)$ и $x(V_A - V_B)$. Таким образом, интен-

сивность рассеяния и величина $1/L$ пропорциональны $|V_A - V_B|^2$ и величине

$$x(1-x)^2 - (1-x)x^2 = x(1-x)$$

(ср. с [942], стр. 289).

Если применять эти формулы в случае сильно легированных полупроводников, то потенциальную энергию, которую следует добавить к потенциалу решетки, надо взять в виде энергии экранированного кулоновского поля, и мы можем записать

$$V(r) = - \left(\frac{e^2}{\kappa r} \right) \exp(-\gamma r). \quad (5.4)$$

Здесь κ — диэлектрическая постоянная среды. Это истинный потенциал, а не псевдопотенциал, и поскольку он недостаточно велик, чтобы вызвать появление узлов волновой функции, то борновское приближение, вероятно, может оказаться удовлетворительным. Эта теория широко отражена в ряде обзоров [656, 739, 740, 867, 907, 946]. Для легированных кремния и германия результаты теории можно свести к следующим.

а. Для больших концентраций носителей, используя формулу

$$\sigma = \frac{Se^2 L}{12\pi^3 \hbar}, \quad (5.5)$$

где S — площадь поверхности Ферми, и определяя среднюю длину свободного пробега L из сравнения с экспериментом, можно найти, что L — величина порядка расстояния между центрами. Следовательно, рассеяние не является слабым и применимость борновского приближения (5.3) сомнительна. Оно приводит к значениям L , примерно вдвое большим наблюдаемых.

б. Для меньших величин n наблюдаемая проводимость уменьшается с n быстрее, чем это предсказывают расчеты, и вблизи перехода металл — диэлектрик (гл. 4) соответствующее расхождение может быть десятикратным, причем кажущаяся длина свободного пробега падает до значений, меньших расстояния между центрами.

Авторы [739] обнаружили, что согласие с экспериментом можно получить, если учитывать многодолинный характер зоны проводимости и видоизменить форму экранирования. Однако, если расстояние между центрами превышает рассчитанную среднюю длину свободного пробега, справедливость этого метода вызывает сомнение. Обсуждение, проведенное в гл. 4 и показывающее, что переход металл — диэлектрик является переходом андерсоновского типа, заставляет предположить, что это расхождение скорее всего следует объяснять наличием между двумя зонами Хаббарда псевдозапрещенной зоны, так что

в выражение (5.5), как в уравнение (2.52), следует ввести множитель g^2 .

Авторы [657] указывают на то, что в выражении для электрического сопротивления вырожденного n -германия имеется член, пропорциональный T^2 , который они приписывают электронно-электронному рассеянию ([82], см. книги Займана [1406] и Мотта [922], а также работу [534], посвященную измерениям этого эффекта в некоторых полуметаллах, например Bi). Член с T^2 обусловлен многодолинным характером зоны проводимости и исчезает, когда энергии долин становятся различными при механическом напряжении кристалла.

В полупроводниковых соединениях с высокими значениями статической диэлектрической постоянной следует ожидать, что потенциал (5.4) очень мал и, следовательно, велика подвижность носителей заряда. В работах [35, 36], посвященных исследованиям PbS, PbSe и PbTe, найдены значения подвижности порядка $8 \cdot 10^5 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

5.3. Сопротивление жидких металлов; теория Займана

Если рассеивающими центрами являются атомы жидкого металла (или аморфной металлической пленки), то их распределение не является полностью хаотическим, амплитуда рассеяния от двух атомов, расположенных относительно друг друга на расстоянии, описываемом радиусом-вектором $\mathbf{R}$, равна

$$[1 + \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R})] f(\theta), \quad (5.6)$$

где $\mathbf{q}$, как и ранее, $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$. Таким образом, если пренебречь многократным рассеянием, то проводимость дается выражением (5.5), где

$$\frac{1}{L} = \frac{1}{v\tau} = N \int S(\mathbf{q})(1 - \cos \theta) I(\theta) 2\pi \sin \theta d\theta. \quad (5.7)$$

Здесь N — число атомов в 1 см^3 , а $S(\mathbf{q})$ — структурный фактор, определяемый как

$$S(\mathbf{q}) = N^{-1} \int [1 + \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R})]^2 P(R) d^3X,$$

где $P(R)$ — парная функция распределения, $P(R) d^3X$ — вероятность того, что в объеме d^3X на расстоянии R от данного атома находится другой атом. Используя для $f(\theta)$ борновское приближение и следуя расчетам [403] для удельного сопротивления ρ , можно записать

$$\rho = \frac{3\pi}{\hbar^2 e^2 v_F^2 \Omega} \int_0^{2k_F} \frac{|\sigma(q)|^2 S(q) q^3 dq}{4k_F^4}, \quad (5.8)$$

где

$$v(q) = \int V(r) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})} d^3x / \Omega,$$

а интеграл берется по объему Ω .

Рис. 5.1 схематически иллюстрирует ход функции $S(q)$ и $v(q)$. Возможность применения теории возмущений определяется тем обстоятельством, что величина $v(q)$ мала в области, где $S(q)$ велика.

Таким образом, теория рассеяния электронов в жидком металле идентична теории рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов в жидкости. Первое указание на то, что сопротивление жидких металлов можно вычислить таким путем, было сделано в работах [120] и [741]. Займан [1407] заново выдвинул эту идею, воспользовавшись для $V(r)$ новым представлением об атомном псевдопотенциале, и провел детальное сопоставление с экспериментом. Одно из наиболее успешных применений теории Займана относится к исследованию температурной зависимости сопротивления, которая обсуждалась еще в [120]. Для одновалентных металлов эта зависимость является сильной,

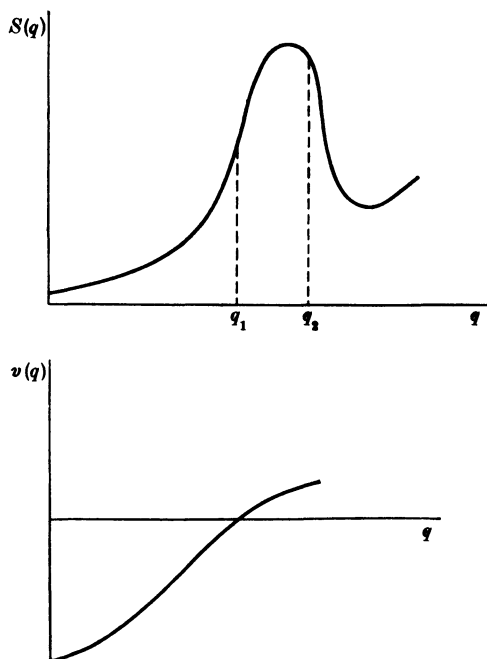


Рис. 5.1. Структурный фактор $S(q)$ и псевдопотенциал $v(q)$ для жидкого металла.

q_1 и q_2 указывают значения $2k_F$ для одновалентного и двухвалентного металлов.

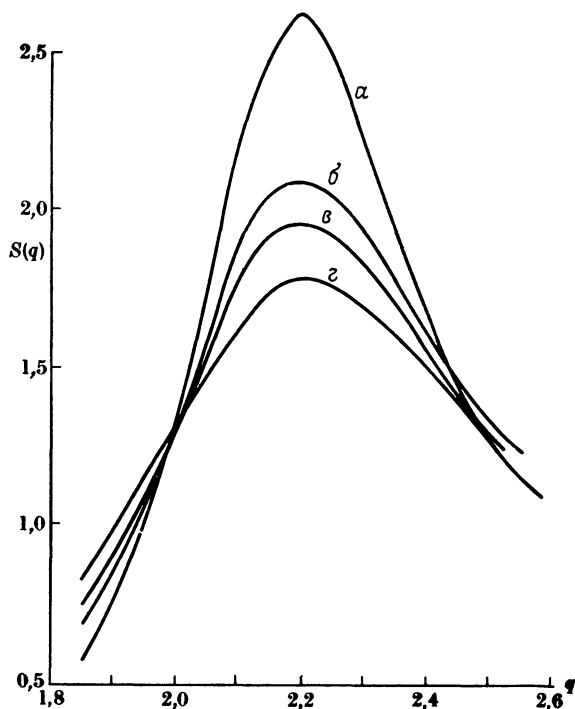


Рис. 5.2. Функция $S(q)$ для жидкого свинца, определенная по рассеянию нейтронов при различных температурах [975].
 a — $T=340^{\circ}\text{C}$; b — $T=600^{\circ}\text{C}$; $в$ — $T=780^{\circ}\text{C}$; $г$ — $T=1100^{\circ}\text{C}$.

причем сопротивление растет с температурой; для двухвалентных же материалов эта зависимость слаба и сопротивление уменьшается с температурой. Этот факт с позиций наблюдаемого различия в поведении структурного фактора $S(q)$ для одно- и двухвалентных металлов имеет следующее объяснение.

На рис. 5.2, построенном в [975] на основании изучения рассеяния нейтронов, показана функция $S(q)$ для жидкого свинца при различных температурах. Видно, что у одновалентных металлов сопротивление определяется левой стороной пика, причем поскольку $v(q)$ проходит через нуль вблизи $q = 2k_F$ (рис. 5.1), то, по-видимому, той частью кривой $S(q)$, которая расположена значительно ниже максимума. Наблюдалось¹⁾, что сопротивление одновалентных жидких металлов при постоянном объеме пропорционально абсолютной температуре; это указывает на то,

¹⁾ См., например, работу [799], где для Na и K наблюдалась линейная температурная зависимость при постоянном объеме в интервале температур порядка 200 К.

что фактор $S(q)$ также пропорционален T в интервале, где $|v(q)|^2$ имеет значение, заметно отличное от нуля. Для очень малых q структурный фактор $S(q)$ дается формулой Орнштейна — Цернике

$$S(q) = \frac{kT}{\beta\Omega_0}, \quad (5.9)$$

где β — объемный модуль сжатия и Ω_0 — атомный объем. Эта формула описывает вклад макроскопических флуктуаций

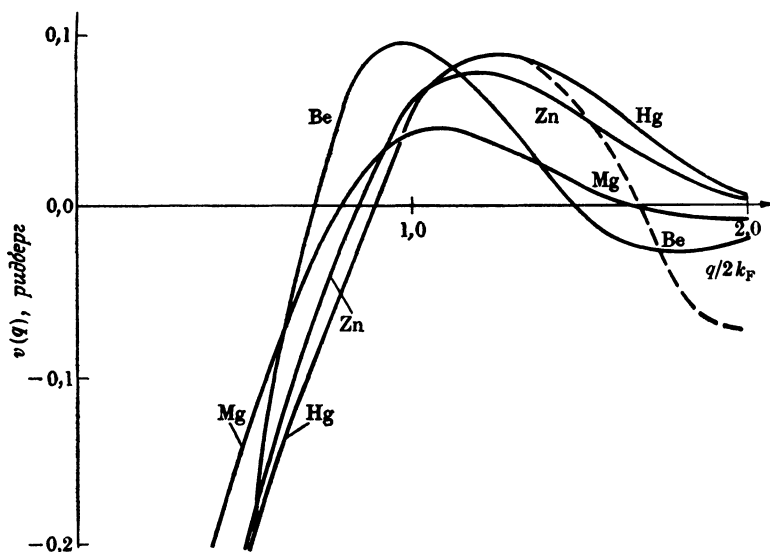


Рис. 5.3. Псевдопотенциалы $v(q)$ для некоторых металлов [58].

Пунктирная кривая для Hg получена в работе [397].

плотности и справедлива для жидкостей или твердых тел. Но она не должна выполняться вблизи $q = 2k_F$ даже для одновалентных металлов, и рис. 5.2 демонстрирует, что это действительно так. Недавно имела место большая полемика по вопросу о том, может ли линейная зависимость ρ от T объясняться с помощью экспериментальных данных для $S(q)$. В работах [492] и [1382] получено, что для жидкого натрия величина $d(\ln \rho)/dT$, рассчитанная по данным наблюдений для $S(q)$, составляет половину экспериментально наблюдаемого значения. Мы полагаем, что наблюдаемая линейная зависимость ρ от T обусловлена тем фактором, что для одновалентных металлов $|v(q)|^2$ обращается в нуль вблизи $q = 2k_F$ (рис. 5.3).

В табл. 5.1 (частично заимствованной из работы [261]) приведены некоторые значения средней длины свободного пробега

Таблица 5.1

	Li	Na	Cu	Zn	Hg	Pb	Bi	Te	PbTe	HgTe
Валентность	1	1	1	2	2	4	5	6	5	4
$L, \text{ \AA}$	45	157	34	13	7	6	4	0,9	0,5	0,3
$k_F, \text{ \AA}^{-1}$	1,1	0,89	1,33	1,56	1,34	1,54	1,63	1,60	1,69	1,65
$E_F, \text{ эВ}$	4,6	3,0	6,6	9,2	6,9	9,0	10,0	9,7	10,9	10,3

в металлах, вычисленные по формуле для свободных электронов

$$\sigma = \frac{ne^2 L}{\hbar k_F}, \quad k_F = \frac{mv_F}{\hbar} = (3\pi^3 n)^{1/3},$$

где n — число валентных электронов в единице объема и m — масса свободного электрона. Видно, что для большинства нормальных металлов $k_F L \gg 1$, но это соотношение нарушается для теллура и некоторых жидких сплавов. Поэтому для большинства жидких металлов должна быть применима теория Займана. Однако следует заметить, что использование борновского приближения далеко не свободно от критики; величина $v(q)$ при $q=0$ обязательно равна $2/3 E_F$, а последняя не мала. Значение L велико только потому, что, как мы увидим ниже, $S(q)$ мало при малых q .

Трудность в использовании теории для получения численных значений проводимости σ связана с неопределенностью как $S(q)$, так и в особенности $v(q)$, а также с сомнительной пригодностью борновского приближения. На рис. 5.3 показаны некоторые значения $v(q)$, вычисленные Анималу и Хейне [58]. Все кривые проходят через нуль в окрестности максимума $S(q)$, благодаря чему проводимость весьма чувствительна к положению $v(q)$, что детально показано расчетами [73], где использовались различные виды функции $v(q)$.

Нулевое значение $v(q)$ означает, что при определенном угле θ исчезает рассеяние, причем амплитуда рассеяния, соответствующая сдвигам фаз функций s - и p -типа, имеет вид $A + B \cos \theta$. В борновском приближении A и B вещественны, но это не так, если взять точные сдвиги фаз. Поэтому успех теории, позволяющей получить хорошее приближение для сопротивления, указывает на то, что борновское приближение оказывается достаточным, а фазовые сдвиги действительно малы. С другой стороны, фазовые сдвиги η_l для отдельного атома должны удовлетворять правилу сумм Фриделя

$$\frac{2}{\pi} \sum (2l+1) \eta_l = z,$$

где z — валентность. Это уравнение может быть использовано для вывода соотношения (если все η_i считать малыми) [531, 551]:

$$v(0) = \frac{2}{3} E_F.$$

Хейне в работе [551] указывает, что было бы неправильно взять точные фазовые сдвиги, вычислить $I(\theta)$ и подставить результат в уравнение (5.7); рассеяние на малые углы в соответствии с правилом Фриделя никогда не является малым, и теория многократного рассеяния дала бы поправки, сравнимые с основной величиной. Теория возмущений работает только потому, что для малых q мала величина $S(q)$, а для больших q мала $v(q)$.

Подобные рассуждения позволяют установить различие между одновалентными и многовалентными металлами. В одновалентных металлах величина $S(q)$ мала приблизительно вплоть до $q = 2k_F$, так что удельное сопротивление мало по сравнению с тем, которое было бы, если бы атомы распределялись хаотически. В многовалентных металлах обе эти величины сопротивления сравнимы.

Обзор работ, в которых делались попытки получить детальное согласие между теорией и экспериментом, дан в [401]. Можно упомянуть, в частности, расчеты сопротивления кристаллического и жидкого натрия, приведенные в [491] и [535]. Авторы обеих работ нашли, что как в твердом состоянии, так и в жидком вычисленное значение сопротивления составляет примерно половину наблюдаемого. Однако в работе [274] авторы получили для твердого состояния прекрасное согласие с экспериментом, приняв во внимание изменение упругих постоянных с объемом, которое оказывается значительным.

Успехом теории явился расчет проводимости жидкого рубидия при высоких температурах и низких давлениях. В работе [144] был определен структурный фактор вплоть до 1400°C и 200 бар, а авторы [1031] рассчитали плотность, проводимость и термо-э. д. с. При изменении плотности от 1,42 до $0,98 \text{ г/см}^{-3}$ проводимость падает от $3,1$ до $0,5 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и при использовании наблюдаемого структурного фактора расчетные значения действительно очень хорошо согласуются с экспериментальными.

5.4. Удельное сопротивление жидких сплавов

Фабер и Займан [403] (см. также [401, 402]) распространили теорию Займана на жидкие сплавы. Для полного описания бинарного сплава требуется знать три отдельные парные корре-

ляционные функции $S_{11}(q)$, $S_{22}(q)$, $S_{12}(q)$, представляющие собой фурье-преобразование вероятности того, что атом сорта 1 или 2 находится на заданном расстоянии от другого атома того же или противоположного сорта. Анализ Фабера и Займана основывается на предположении, что эти функции идентичны, и для многих сплавов это допущение дает хорошее объяснение результатов наблюдений. Если c — концентрация одного из компонент, то теория дает для удельного сопротивления $\rho = \rho' \pm \rho''$, где

$$\rho' = \left(\frac{3\pi N}{\hbar e^2 \Omega v_F^2} \right) \langle (1-c) S | v_1(q) |^2 + c S | v_2(q) |^2 \rangle,$$

$$\rho'' = \left(\frac{3\pi N}{\hbar e^2 \Omega v_F^2} \right) \langle c(1-c)(1-S) | v_1(q) - v_2(q) |^2 \rangle.$$

Угловые скобки означают усреднение, сильно смещенное в сторону больших величин q ($q \leq 2k_F$). Мы увидим, что второй член для многовалентных металлов мал, так как в существенной области рассеяния $S \sim 1$. Таким образом, основной вклад вносит ρ' и интенсивности рассеяния от атомов сорта 1 и 2 нужно просто сложить. Из рис. 5.4 видно, что это справедливо для сплава Pb—Sn. С другой стороны, для одновалентных металлов $S \ll 1$, и основной вклад вносит ρ'' . Интерференция между волнами, рассеянными различными атомами, играет существенную роль, как и в кристаллических сплавах, и получаются кривые, подобные представленным для Ag—Au и Na—K.

Теоретический расчет кривой для Cu—Sn требует определения трех отдельных парциальных структурных факторов, которые можно получить, комбинируя данные по дифракции рентгеновских лучей и нейтронов [387]. В работе [384] показано, что если такое комбинирование произвести, то можно получить хорошее согласие с экспериментом.

Поведение сплавов ртути (амальгам) обычно соответствует кривым, показанным на рис. 5.5; при этом сопротивление резко падает с концентрацией добавленных к Hg компонент. Эти опытные данные были обобщены Моттом [906], хотя предложенное им тогда объяснение оказалось неверным. Позднее Мотт [919] пересмотрел свою интерпретацию. Новая интерпретация основана на предположении, высказанном в [397], которое состоит в том, что благодаря близости заполненной $5d$ -зоны к поверхности Ферми имеет место необычно большой фазовый сдвиг для d -функции и его величина весьма чувствительна к энергии. В результате, как показано на рис. 5.5, значение $v(q)$ для ртути при величине $q/2k_F$, близкой к 2, отрицательно, так что амплитуды рассеяния на большие углы от атомов ртути и сплавлен-

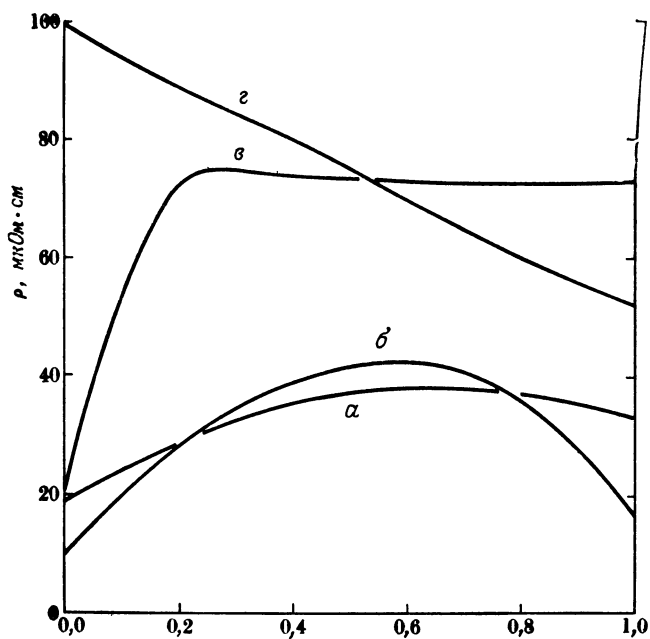


Рис. 5.4. Удельное сопротивление жидких сплавов в зависимости от концентрации компонент [403].
 α —Ag—Au при 1200°C; β —Na—K при 100°C; γ —Cu—Sn при 1200°C; δ —Pb—Sn при 400°C.

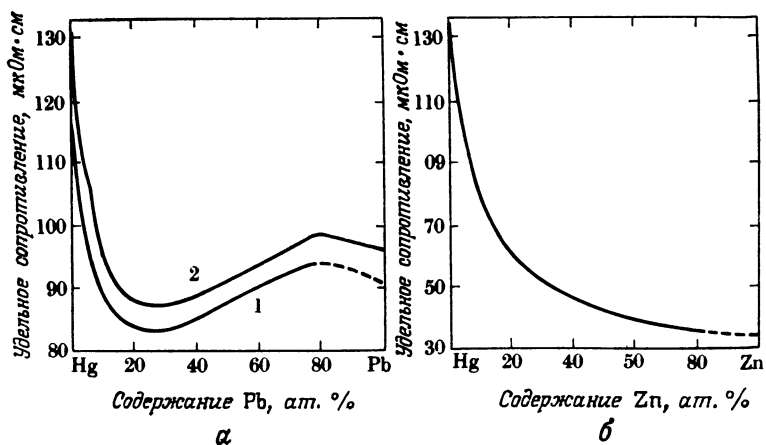


Рис. 5.5. Удельное сопротивление жидких амальгам Hg—Pb (а) и Hg—Zn (б) в зависимости от состава [12].

ных с ней атомов имеют противоположные знаки и при интерференции гасят друг друга.

По-видимому, в жидкой ртути имеет место слабо выраженная псевдозапрещенная зона ($g \approx 0,7$); этот вывод следует из вычислений [90], а также из исследований фотоэмиссии [980, 981]. Поскольку эффект Холла свидетельствует о том, что на атом приходится два электрона, мы полагаем, что $L \geq a$ и применима теорема гашения Эдвардса [формула (5.16)] (см. п. 5.14.1).

5.5. Термо-э.д.с. в жидких металлах

Как показано в разд. 2.13, для материалов, в которых проводимость определяется электронами с энергией вблизи E_F , можно пользоваться «металлической» формулой для термо-э. д. с., которую мы записываем в виде

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k}{e} \frac{kT}{E_F} \xi,$$

где

$$\xi = \left[\frac{d(\ln \sigma)}{d(\ln E)} \right]_{E=E_F}.$$

В работах [1407] и [154] авторы, воспользовавшись выражением (5.8) для σ , применили эту формулу к жидким металлам и нашли

$$\xi = 3 - 2\eta, \quad (5.10)$$

где

$$\eta = \frac{[|v(q)|^2 S(q)]_{q=2k_F}}{\langle v^2 S(q) \rangle},$$

а угловые скобки означают, как и ранее, усреднение по q , введенное в указанных работах. Для большинства металлов сопоставление с экспериментом дает значения η , близкие к 1, так что термо-э. д. с. отрицательна (n -типа). Это обусловлено тем, что фурье-преобразование рассеивающего потенциала $v(q)$ для большинства металлов вблизи $2k_F$ обращается в нуль; другими словами, вероятность рассеяния на угол 180° мала и убывает с ростом E . Выражение (5.10) не может дать значение ξ больше 3; для ртути же экспериментальное значение ξ равно 5, и авторы [154], а также последующих работ [402] приписывают этот факт нарушению допущения о том, что рассеивающий потенциал $v(q)$ не зависит от энергии. Этот эффект в работе [397] связывается с фазовым сдвигом для волновой функции d -типа.

5.6. Эффект Холла в жидких металлах

Для большинства жидких металлов измерения коэффициента Холла R_H , интерпретированные с помощью формулы

$$R_H = \frac{1}{enc}, \quad (5.11)$$

дают значение n — числа электронов в единице объема, равное их действительному числу, если считать все электроны внешней оболочки свободными. Значения, на которые ссылается Фабер [402], подтверждают это, а отклонения¹⁾ имеют место только для тех металлов, у которых $kL \sim 1$, так что проводимость опускается до значений ниже $3000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Исключения составляют некоторые сплавы жидкой ртути (например, Hg—Cd, где R_H падает при сплавлении Hg с Cd), жидкие переходные и редкоземельные металлы, где коэффициент R_H , как это ни странно, иногда *положителен* (разд. 5.10), а также расширенная жидкая ртуть.

5.7. Плотность состояний

Во втором порядке теории возмущений энергия электрона с волновым числом k равна

$$E = E_k + v(0) + \frac{\Omega}{8\pi^3} \int \frac{|v(q)|^2 S(q) d^3q}{E_k - E_{k+q}}, \quad (5.12)$$

где

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Плотность состояний для жидкого или аморфного тела можно оценить по формуле [401] [см. уравнение (2.1)]

$$N(E) = \frac{4\pi k^2}{8\pi^3 (dE/dk)}.$$

Эти формулы являются неточными, так как нельзя рассчитывать изменения E , обусловленные членом $|v(q)|^2$, не учитывая в то же время рассеяние. Эдвардс [358, 359] и Фабер [402] рассматривают оба эти фактора совместно.

Если известна зависимость E от k , то можно вычислить плотность состояний, и таким образом ряд авторов рассмотрели изменение плотности состояний, связанное с последним членом в выражении (5.12) (ссылки можно найти в работах [89] и [402]).

¹⁾ В работе [89] обсуждаются некоторые отклонения, связанные со спин-орбитальным взаимодействием.

Особый интерес представляет образование псевдощели (минимума плотности состояний). Его можно ожидать, если в выражении (5.12) значение v/q при $q = 2k_F$ велико; это же условие в кристаллах привело бы к большой запрещенной зоне вблизи уровня Ферми (как, например, в γ -латунях), а в жидкости — к высокому удельному сопротивлению. На рис. 5.6 показаны результаты исследования сопротивления жидкого сплава Sn—Ag, полученные в [522]; состав, для которого имеет место максимум сопротивления, когда $\rho \sim 10^{-4}$ Ом·см, так что $L \sim 6$ Å, соответствует отношению числа электронов к числу атомов, равному 1,6 и близкому к значению для γ -латуни. Здесь применение формул Займана — Фабера с подходящими псевдопотенциалами дает, как показывает сплошная кривая, хорошее согласие с экспериментом. Это может быть либо случайностью ([402], стр. 519), либо следствием отсутствия фактора g^2 [выражение (5.16)].

Со стороны же эксперимента для нормальных металлов есть доказательства, что при плавлении плотность состояний меняется слабо, о чем идет речь в следующих трех разделах.

5.8. Изменение сдвига Найта при плавлении

В табл. 5.2 показано изменение сдвига Найта K при плавлении ряда металлов. У некоторых металлов это изменение мало. Поскольку величина K пропорциональна плотности состояний $N(E_F)$ на поверхности Ферми, то малое изменение K указывает на то, что в этих металлах $N(E_F)$ меняется незначительно. Это не обязательно означает, что $N(E_F)$ имеет то же значение, что и для свободных электронов, просто влияние $v(0)$ оказывается одинаковым в жидком и твердом состоянии. Но это обязательно означает, что либо у этих металлов в твердом состоянии влияние зонной структуры мало, либо член $S(q)|v(q)|^2$ дает то же изменение $N(E_F)$, что и соответствующий член для кристалла. Согласно расчетам [90], показывающим, что в случае жидкостей этот член мал, представляется, что для *этих частных металлов*

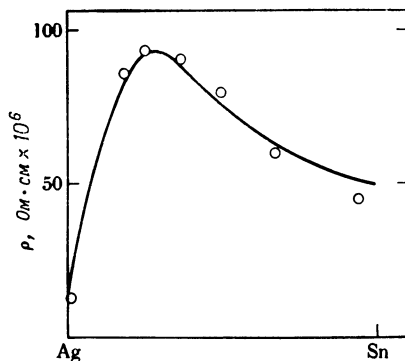


Рис. 5.6. Экспериментальные точки и теоретическая кривая для удельного сопротивления жидких сплавов серебра с оловом [522] (взяты из книги Фабера [402], стр. 519).

Таблица 5.2

Изменение сдвига Найта при плавлении

Металл	Li	Na	Rb	Cs	Cu	Cd	Hg	In	Sn	Bi	Te
K_L (в жидком состоянии)	0,026	0,116	0,662	1,46	0,25	0,8	2,45	0,75	0,73	1,40	0,38
$10^2(K_L - K_S)$	0	+2	+1	-2	+5	24	0	-1	-3	80	100
K_L											

в кристаллическом состоянии влияние зонной структуры на $N(E_F)$ мало. Этот вопрос рассмотрен в обзоре Займана [1405]. Было бы особенно интересно провести сравнение с каким-либо металлом, для которого это изменение вероятнее всего велико (например, Be, Ca).

Займан [1406] построил график зависимости наблюдаемого сдвига Найта от плотности состояний свободных электронов. Он показал, что соответствующие величины ложатся близко к прямой линии; отсюда Займан делает вывод, что плотность состояний мало отклоняется от значения для свободных электронов.

В разд. 5.16 мы рассмотрим некоторые другие случаи, когда плотность состояний оказывается ниже ее значения для свободных электронов и возрастает с T ; этот эффект отражается в сдвиге Найта.

5.9. Спектры рентгеновского излучения и фотоэмиссия

Полосы излучения мягких рентгеновских лучей часто имеют структуру. До недавнего времени полагали, что эти полосы обусловлены эффектами зонной структуры и в некоторых случаях, возможно, так оно и есть. Например, устойчивая структура полосы L_{III} в жидкой фазе Al (рис. 5.7), как это наблюдалось в работе [207], приводилась в качестве свидетельства того, что член $|v(q)|^2$ вызывает в жидком состоянии почти такой же результат, как в кристаллическом. Однако работа [1117] прояснила то обстоятельство, что пик у поверхности Ферми может быть следствием многочастичного эффекта, который в жидкости и твердом теле должен быть одинаковым. Авторы [1029] также обнаружили, что пик у поверхности Ферми в полосе излучения $L_{2,3}$ натрия фактически не меняется при плавлении. В свете этих исследований нельзя считать доказанной возможность использования рентгеновских спектров для надежного предсказания изменения при плавлении.

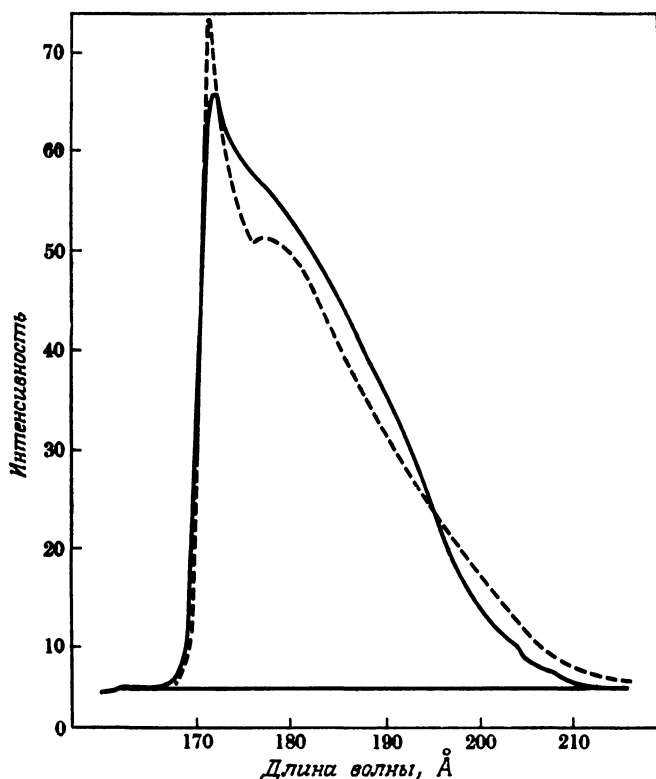


Рис. 5.7. Полосы рентгеновского излучения твердого (пунктирная кривая) и жидкого (сплошная кривая) алюминия [207].

В связи с этой особенностью рентгеновского излучения более достоверным способом проверки изменения плотности состояний при плавлении может служить фотоэмиссия. Обзор данных по фотоэмиссии сделан Спайсером [1214]. Данные для золота, полученные в [341], указывают на малое изменение интенсивностей фотоэмиссии для $h\nu = 40,8$ эВ и $h\nu = 26,9$ эВ при плавлении, хотя для меньших энергий имеет место некоторое обеднение структуры.

5.10. Жидкие переходные и редкоземельные металлы

Жидкие переходные металлы имеют следующие свойства.

1. Проводимость обычно порядка 10^{-4} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ и слабо зависит от температуры, а изменение при плавлении необычно мало.

2. Коэффициент Холла не удовлетворяет обычной формуле и часто положителен, как это имеет место для Fe, Co и Mn (по-

лучено путем экстраполяции результатов по сплавам с германием), а также для жидких Се и La.

Вокруг интерпретации электрических свойств этих металлов шла определенная полемика. Согласно авторам [398] и [326], полное описание включает в себя приписывание средней длины свободного пробега только s -электронам, которые резонируют с d -оболочками. Мотт же [916] утверждает, что, как и в твердом состоянии (ср. с [243]), следует ввести различные средние длины свободного пробега для d - и для s -электронов и что $L_d \sim \sim a$, а L_s определяется s — d -переходами.

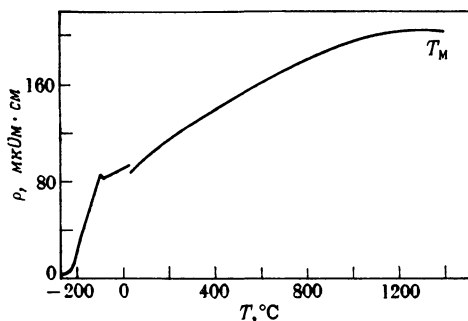


Рис. 5.8. Удельное сопротивление диспрозия в зависимости от T [511].

В работе [383] представлены измерения термо-э. д. с. в жидких Fe, Co и Ni. Авторы показывают, что результаты можно объяснить законом пропорциональности между $1/\tau$ и рассчитанными значениями $N(E)$ для d -зоны [665], так что таким образом подтверждается модель [916]. Затем в работе [332] были получены данные по жидкому сплаву Cu—Ni. Наличие положительного знака коэффициента Холла объяснено не было. Авторы [184] находят, что в соответствии с расчетами для тока в железе в твердом состоянии $N(E_F)$ уменьшается в окрестности E_F , и постулируют, что то же самое может быть справедливо в жидкости и в этом состоит первопричина положительного знака коэффициента Холла. Мы не уверены, следует ли принять или не принять эту гипотезу, и это связано со следующими соображениями. Если носители тока имеют такое значение энергии Ферми, что $N(E)$ при нем убывает, то мы всегда должны ожидать, что $L \sim a$. Это прежде всего должно дать сопротивление выше наблюдаемого и, во-вторых, в соответствии с доводами разд. 2.14, отрицательную величину R_H следует ожидать, если коэффициент Холла определяется трехузельными совпадениями.

Поведению жидких редкоземельных металлов посвящены обзоры [512, 513]. На рис. 5.8 показана температурная зависимость удельного сопротивления диспрозия. В общих чертах по-

ведение диспрозия сходно с соответствующей зависимостью для переходных металлов. Однако обычно не следует ожидать s — f -переходов. Проводимость жидкости ($5 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) по величине близка к той, которую нужно ожидать при $L \sim a$ при условии, если разупорядоченность не приводит к уменьшению $N(E)$, так что $g \sim 1$. Вот, по-видимому, почему изменение сопротивления при плавлении столь невелико; перед плавлением тепловые колебания приводят к уменьшению средней длины свободного пробега до такой степени, насколько это вообще возможно. Интересным является тот результат, что жидкий европий имеет отрицательный температурный коэффициент сопротивления (ТКС). Удельное сопротивление велико, порядка $250 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$, и мы полагаем, что отрицательный коэффициент ТКС связан с эффектом, рассмотренным в следующем разделе для аморфных сплавов.

Имеется обширная литература, посвященная расчету плотности состояний в жидких переходных металлах, в которых d -состояние гибридизуется с s — p -состояниями. Соответствующие ссылки даны в статьях [213] и [665].

5.11. Аморфные металлы и границы зерен

Структура аморфных пленок сплавов, таких, как получаемые из жидкой фазы сплавы Fe—P—C и Pd—Si , а также получаемые электролитическим осаждением сплавы Ni—P и получаемые закалкой из паровой фазы сплавы Cu—Mg и Ag—Cu , рассмотрена в обзоре Вагнера [1341]. Он сделал общее заключение, которое состоит в том, что упорядочение в пленках несколько больше, чем в жидкости, хотя ширина дифракционных линий не отличается (см. также работу [1388]).

Согласно работам [825, 826], аморфные сплавы обычно можно напылять на холодную подложку, если радиусы отдельных компонент различаются больше, чем на 10%; такие пленки стабильны вплоть до $\sim 0,3 T_{\text{пл}}$, где $T_{\text{пл}}$ — точка плавления. На рис. 5.9 представлены данные измерений для сплава $\text{Cu} + 50\% \text{ Ag}$, напыленного на подложку при 80 К. Результаты показывают, что сопротивление пленки примерно в два раза ниже, чем жидкости.

В противоположность сравнительно низкому удельному сопротивлению аморфных пленок реже упоминаются результаты работы [56], в которой измерялся вклад в удельное сопротивление Cu и Al от границ зерен и найдено, что этот вклад составляет $\sim 3 \cdot 10^{-12} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$; в работе [648] для алюминия найдена величина $1,35 \cdot 10^{-12} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Если принять, что толщина пограничной области между зернами составляет $3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, это соответствует удельному сопротивлению $\sim 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, что прибли-

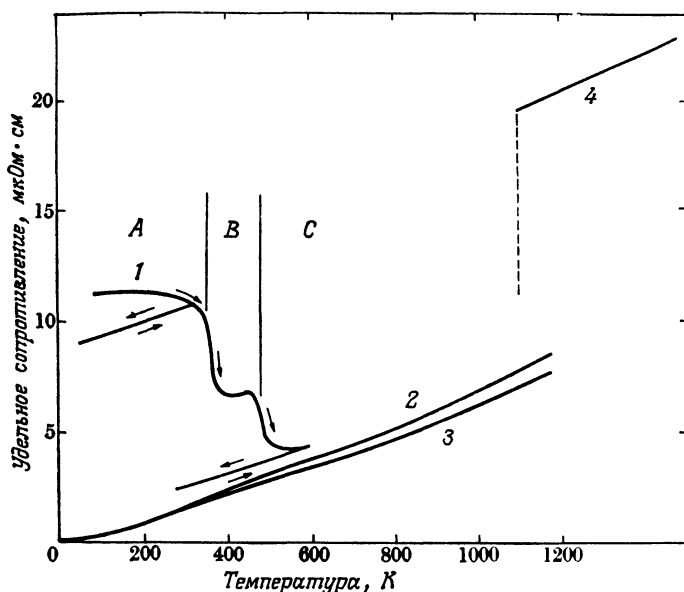


Рис. 5.9. Температурная зависимость удельного сопротивления [825]. Аморфная пленка $\text{Cu} + 50\% \text{Ag}$, напыленная при температуре 80 К; 2 — массивный твердый образец Ag ; 3 — массивный твердый образец Cu ; 4 — расплав $\text{Cu} + 50\% \text{Ag}$. Вертикальные прямые на кривой 1 отделяют области: А — аморфная пленка; В — однофазная кристаллическая пленка; С — двухфазная пленка. Удельное сопротивление аморфных пленок $\text{Cu} + 50\% \text{Ag}$ обнаруживает при отжиге обратимый и необратимый характер.

зительно в 10 раз больше удельного сопротивления жидкой меди в точке плавления. Следовательно, границы зерен ведут себя так, как будто они разупорядочены гораздо больше, чем жидкость.

В большой работе Дьюза и сотр: (в качестве обзора см. работу [333]), посвященной полученным охлаждениям при разбрызгивании сплавам, содержащим переходный металл (например, $\text{Pd}_{0,8}\text{Si}_{0,2}$), даются значения удельного сопротивления порядка $1\text{--}2 \cdot 10^{-4}$ Ом·см. Мы считаем, что в этом случае за среднюю длину свободного пробега ответственны s — d -переходы. В работах [864, 1267] для сплавов такого типа показано, что $d\rho/dT$ становится отрицательным при $\rho > 170$ мкОм·см. В этом случае должно удовлетворяться условие $L \sim a$, так что рассеяние на фоновых не может увеличить сопротивление; тогда $\rho \sim (1 - AT^2)$, где A зависит от dN_d/dE , а $N_d(E)$ — плотность состояний в d -зоне ([942], стр. 270, [1267]). Подходящее выражение для A в случае почти полностью заполненной d -зоны с температурой вырождения T_0 имеет вид $A = \pi^2/6T_0^2$. Другая теория, в которой фононы влияют на плотность состояний $N(E)$, развита в работе [170].

Большое внимание привлекают механические и магнитные свойства «металлических стекол» (см., например, [470]), но здесь мы не будем их рассматривать. Эти стекла наиболее стабильны, если их состав находится вблизи точки эвтектики. Считается (см., например, [1271]), что это имеет место при определенном отношении числа электронов к числу атомов, и стекла оказываются стабильными, потому что E_F лежит в псевдозапрещенной зоне, как это объясняется в теории Джонса [621] для сплавов, удовлетворяющих правилам Юма — Розери (ср. с изложенным в книге [942], гл. V). Теория, с помощью которой рассчитывается положение запрещенной зоны через фактор $S(q)$, должна быть такой же, как в разд. 5.7. По-видимому, запрещенная зона не настолько глубока, чтобы средняя длина свободного пробега соответствовала своему минимальному значению ($L \approx a$) или чтобы σ упала до значений ниже $\sim 1/3 e^2/\hbar a$; в противном случае наблюдались бы величины проводимости, меньшие указанных выше.

5.12. Электроны, инжектированные в жидкие инертные газы ¹⁾

К настоящему времени выполнен ряд исследований, посвященных электронному переносу в твердых и жидких инертных газах. Так, в работе [878] с помощью импульса электронов с энергией 40 кэВ создавались носители заряда и измерялась их дрейфовая подвижность. Аналогичная работа была проделана авторами [526] и [1146]. На рис. 5.10 показаны дрейфовые скорости для твердого и жидкого криптона при 113 К. Видно, что в слабых полях подвижность в жидкости велика ($2000 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Это соответствует большой длине свободного пробега, так что на ней укладывается несколько сотен атомов. Очевидно, в этом случае нет заметного захвата на локализованные состояния. В разд. 2.9 мы предположили, что локализованные состояния отсутствуют, если на дне зоны ожидаются волновые функции s -типа ²⁾.

Чтобы вычислить подвижность, в случае жидкости, как и для твердого тела, можно воспользоваться понятием *деформационного потенциала* (ср. с гл. 3). Если E_0 есть изменение потенциала на дне зоны проводимости при единичном растяжении, то для средней длины свободного пробега L получим

$$\frac{1}{L} = N \int S(q) l^2 (1 - \cos \theta) 2\pi \sin \theta d\theta, \quad (5.13)$$

¹⁾ Обзор экспериментального материала дан в работе [457].

²⁾ Такое предположение было впервые сделано в работе [633].

где $l = \Omega_0 m E / 2\pi \hbar^2$; величина l называется длиной рассеяния. Для $S(q)$ можно взять формулу Орнштейна — Цернике (5.9), так что $1/L = 4\pi l^2 kT / \beta$, где β — объемный модуль. Подвижность μ есть $e\tau/m (= eL/\sqrt{mkT})$, так что ее можно представить в виде

$$\mu = \frac{e\beta}{4\pi l^2 kT} \frac{1}{\sqrt{mkT}}. \quad (5.14)$$

Отличительной чертой результатов, показанных на рис. 5.10, является то, что подвижности в жидком и твердом состояниях

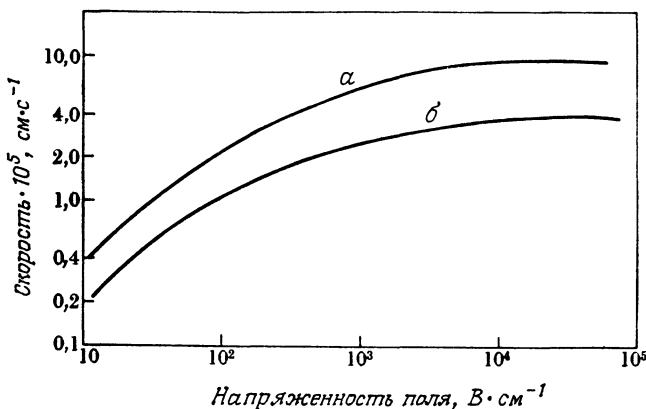


Рис. 5.10. Дрейфовые скорости электронов в кryptonе в зависимости от поля. а — твердый криптон; б — жидкий криптон. Толщина пленок 185–585 мкм.

относятся как объемные модули β для этих состояний, так что l и m оказываются одинаковыми в жидкости и твердом теле. Это служит еще одним свидетельством того, что в случае зоны, построенной в основном из s -орбиталей, зонная структура слабо меняется при плавлении.

В твердом аргоне эффективная масса равна приблизительно $0,5 m_e$, так что в этом случае мы весьма далеки от приближения почти свободных электронов. Если при вычислении $N(E)$ исходить из выражения (5.12), мы вынуждены предположить сильную зависимость $v(0)$ от E . Высокое значение подвижности определяется малой величиной фактора $S(q)$. Длина рассеяния сравнима с a . В работах [783, 784] проведено детальное рассмотрение поведения величины l ; интересным результатом является вывод о том, что при расширении газа величина l проходит через нуль, так как деформационный потенциал меняет знак. Это приводит к появлению максимума подвижности. На рис. 5.11 воспроизведены экспериментальные результаты для по-

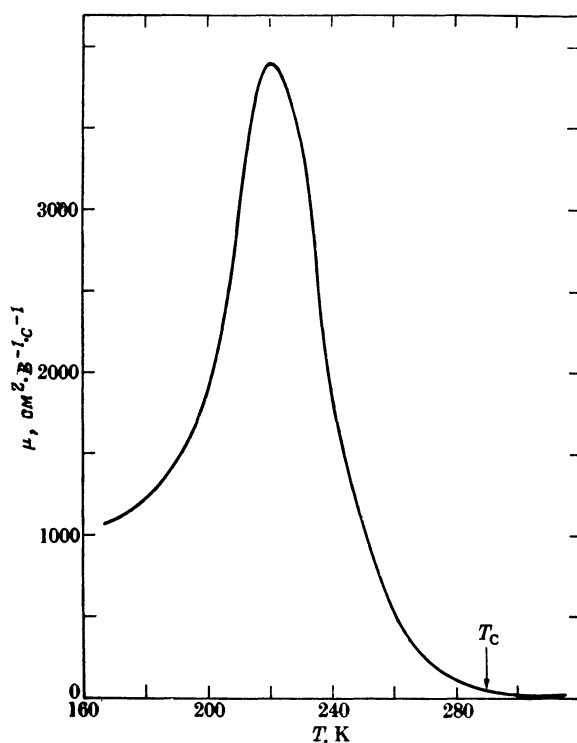


Рис. 5.11. Подвижность электронов в жидком ксеноне в зависимости от температуры.

Величина поля составляла $16 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ [673].

движности электронов в ксеноне, полученные в [675]; эти результаты, как и данные работы [878], полученные для аргона, наглядно демонстрируют указанный эффект. Вблизи критической точки величина μ падает до значения $21 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, по-видимому, вследствие малого значения объемного модуля или, согласно работе [785], потому, что флуктуации дальнего порядка приводят к образованию края подвижности и к возможности локализации.

В случае жидких инертных газов имеются убедительные свидетельства существования экситонных состояний Ванье (см. [71, 1086, 1087]). Поскольку дно зоны проводимости искажается очень незначительно, это не кажется удивительным. В ситуациях, когда вблизи краев зон имеется существенная область локализованных состояний, едва ли можно наблюдать линейчатые экситонные спектры (п. 6.7.1).

5.13. Жидкие полуметаллы и полупроводники

Обзор Иоффе и Регеля [611], а также книги Губанова [508] и Глазова, Чижевской и Глаголевой [471] явились первыми обобщающими работами, содержащими довольно детальную трактовку свойств жидких полупроводников¹⁾. С нашей точки зрения, нет существенной разницы в теориях, с помощью которых следует рассматривать электропроводность жидких и твердых некристаллических полупроводниковых материалов, однако жидкости являются более сложными системами, так как расположение атомов и, следовательно, структурный фактор $S(q)$ и плотность состояний могут и в действительности изменяются с температурой, в то время как в аморфных твердых телах при температурах ниже температуры размягчения изменение, связанное с колебанием решетки, вероятно, значительно меньше. В случае некристаллических твердых тел обычно предполагается, что сопротивление, которое уменьшается с ростом температуры, определяется либо термически активированными прыжками, либо возбуждением носителей в область края подвижности. В случае жидкостей это не обязательно так. Как мы уже видели, в большинстве жидких металлов температурная зависимость сопротивления, которая может иметь любой знак, обусловлена изменением $S(q)$ с температурой; то же самое должно иметь место в случае жидких полуметаллов и полупроводников.

Среди жидкостей и аморфных материалов полуметаллом является такой материал, в котором уровень Ферми расположен в псевдозапрещенной зоне [в минимуме $N(E)$], а полупроводником — такой, в котором уровень Ферми находится в запрещенной зоне или во всяком случае в той области энергий E , где величина $N(E)$ мала и состояния локализованы. В этом разделе мы рассмотрим двухвалентные металлы при малых плотностях (ртуть), одновалентные металлы (цезий), а также такие жидкости, как теллур и его сплавы, где псевдозапрещенная зона между валентной зоной и зоной проводимости зависит от структуры. Соответствующая теория изложена в разд. 2.11 и 4.1; здесь мы обсудим различные ситуации, которые следует ожидать, исходя из этой теории.

Случай I. Средняя длина свободного пробега L велика ($k_F L \gg 1$), $\sigma > e^2/3\hbar a$ (3000—4500 Ом⁻¹·см⁻¹ в зависимости от объема a^3 , приходящегося на один атом) и применима теория Займана. Проводимость дается формулой

$$\sigma = \frac{S_F e^2 L g^2}{12\pi^3 \hbar}, \quad (5.15)$$

¹⁾ Недавно был опубликован обзор Катлера [264].

при этом k_F — волновой вектор, соответствующий энергии Ферми E_F ,

$$g = \frac{N(E_F)}{N(E_F)_{\text{своб}}}$$

и S_F — площадь поверхности Ферми ($4\pi k_F^2$). Если $L_{\text{Займан}}$ есть величина L , рассчитанная по теории возмущений (5.7), то теорема гашения Эдвардса [359] [ср. с (2.24)] дает

$$L = \frac{L_{\text{Займан}}}{g^2}, \quad (5.16)$$

так что (5.15) приобретает вид

$$\sigma = \frac{S_F e^2 L_{\text{Займан}}}{12\pi^3 \hbar}.$$

Следует отметить, что в эти выражения не входит эффективная масса. Коэффициент Холла R_H должен определяться классическим выражением $R_H = 1/nec$ и подвижность, определенная из эффекта Холла, должна быть той же, что и подвижность, определенная по проводимости

$$\mu_H = \frac{e\tau}{m_{\text{эфф}}} = \frac{eL}{\hbar k_F}.$$

Случай II (проводимость заключена в интервале от ~ 3000 до $\sim 300 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Рассеяние так велико, что $L \sim a$, и, следовательно,

$$\sigma = \frac{S_F e^2 a g^2}{12\pi^3 \hbar}. \quad (5.17)$$

Теорема гашения больше неприменима, так как L не зависит от g . Однако k_F не является хорошим квантовым числом; если написать $k_F = \pi/a$ (для двухвалентного металла), то $\sigma = = 1/3 e^2 g^2 / \hbar a$. Фридман получил выражения для коэффициента Холла (разд. 2.14)

$$R_H = \frac{0,7}{neg} \quad (5.18)$$

и для холловской подвижности

$$\mu_H = \frac{0,1 e a^2 g}{\hbar}. \quad (5.19)$$

Таким образом, μ_H уменьшается с увеличением глубины псевдо-запрещенной зоны. Термо-э. д. с. дается формулой

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \frac{2d(\ln g)}{dE}. \quad (5.20)$$

Сдвиг Найта пропорционален $N(E_F)$ и, значит, пропорционален g . Можно ожидать, что выполняется приближенное соотношение $\sigma \approx [N(E_F)]^2$, в котором $N(E_F)$ можно определить по парамагнетизму Паули или сдвигу Найта. Если, однако, вместо a взять a_E (разд. 2.11) и записать соотношение

$$\frac{1}{a_E^3} = \frac{g}{a^3},$$

то более подходящим может быть закон пропорциональности между σ и $[N(E_F)]^{1/2}$ (см. рис. 5.23).

Случай III. Если g падает до величины $\sim 0,3$ (ср. с разд. 2.11), состояния с энергией Ферми становятся локализованными по Андерсону. Жидкость будет вести себя как полупроводник, причем проводимость будет определяться формулой

$$\sigma = \sigma_{\min} \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right),$$

где σ — энергия, необходимая для возбуждения электрона в область края подвижности, есть $\epsilon = E_C - E_F$. Термо-э. д. с. имеет вид

$$S = \left(\frac{k}{e}\right) \left(\frac{\epsilon}{kT} + A\right). \quad (5.21)$$

Теория, изложенная в разд. 2.13, предсказывает $A = 1$, но иногда по еще не ясной причине находят, что A имеет отрицательные значения. Холловская подвижность выражается формулой Фридмана (разд. 2.14)

$$\mu_H = \frac{1}{18} \frac{2\pi e a^2}{\hbar} \left(\frac{B}{V_0}\right)_{\text{крит}} \approx \frac{e a^2}{6\hbar}, \quad (5.22)$$

а подвижность, определяемая по проводимости, формулой

$$\mu_C = \frac{\sigma_{\min}}{eN(E_C)kT};$$

при этом предполагается, что перенос электронов с энергией E_F вносит пренебрежимо малый вклад в проводимость.

Случай IV. Если ϵ возрастает, то появляется возможность того, что перенос носителей заряда с энергией вблизи E_F вносит основной вклад в проводимость; в твердых телах такая ситуация всегда может быть достигнута путем понижения температуры, и механизм переноса становится прыжковым. В жидкостях имеется другая возможность, а именно: носитель заряда в локализованном состоянии движется подобно тяжелому иону, увлекая за собой захватывающую его атомную конфигурацию. Это особенно вероятно, когда носитель способен исказить свое окружение и

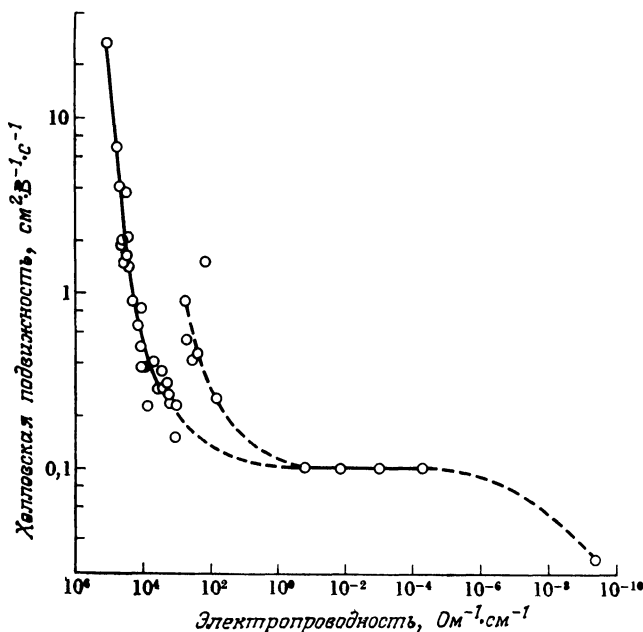


Рис. 5.12. Холловская подвижность носителей заряда в ряде жидкостей в зависимости от проводимости [34].

«выкопать свою собственную дырку», как это с определенностью имеет место для электронов, растворенных в металл-аммиачных соединениях [1290].

Случай V. Если плотность состояний на уровне Ферми обращается в нуль, то основной вклад в проводимость должны вносить электроны или дырки или и те и другие, возбужденные в область края подвижности; тогда система имеет точно такие же свойства, как в случае III.

Одним из результатов проведенного анализа является вывод о том, что только для проводимости выше $\sim 3000 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ (нормальные жидкие металлы) можно ожидать значения μ_H выше, чем $0,1 \text{ см}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. Этот факт иллюстрируется рис. 5.12 из работы [34].

Особый интерес представляют жидкие системы, в которых при изменении состава, температуры или плотности оказывается возможным перейти от реализации одного какого-то случая к другому. Если увеличить объем двухвалентного металла, то можно отделить друг от друга зону проводимости и валентную зону, что приводит к возникновению псевдозапрещенной зоны [минимума $N(E)$] и в конечном итоге просто запрещенной зоны. Это возможно при высоких температурах в ртути, для которой

в следующем разделе будет показано, как на одном материале можно идентифицировать все отмеченные выше случаи. Аналогичная идентификация может быть проведена для жидкого цезия, жидких солей, таких, как $KI_{1-x}K_x$, и металл-аммиачных растворов; в металл-аммиачных растворах две хаббардовские зоны разделяются и при низких температурах образуется двухфазная область, как это описано в последней главе. Ртуть и цезий рассматриваются ниже; с приложением этих соображений к металл-аммиачным соединениям можно ознакомиться в работах [922, 931, 1290].

5.14. Жидкие системы, в которых ширина псевдозапрещенной зоны меняется с объемом

5.14.1 Ртуть

Жидкая ртуть во многих отношениях обладает аномальными свойствами. Средняя длина свободного пробега, вычисленная по (5.15), равна $7 \text{ \AA}$ [261], а коэффициент Холла совершенно точно удовлетворяет соотношению $R_H = 1/nec$, если полагать, что n соответствует двум электронам на атом. Аномальный спад сопротивления при плавлении с другими металлами, показанный на рис. 5.5, впервые рассматривался в работе [906] с точки зрения заполнения псевдозапрещенной зоны новыми состояниями, но такое объяснение оказалось неверным. В работе [398] было показано, что этот спад можно объяснить с помощью псевдопотенциала, показанного на рис. 5.3. Вид псевдопотенциала обусловлен большим вкладом d -состояний в сечение рассеяния. Аналогичный результат получен авторами [670], пользовавшимися формализмом t -матрицы. Этот результат означает, что электронные волны, рассеянные добавляемым элементом, имеют противоположную фазу по отношению к волнам, рассеянным атомами ртути, и интерферируют, гася друг друга. Для жидкой ртути имеются определенные данные, указывающие на наличие псевдозапрещенной зоны с $g \approx 0,7$; они приведены в обзоре [914]. Предполагается, что эта псевдозапрещенная зона не оказывает влияния на электрические свойства, причем справедлива теорема гашения Эдвардса (5.16). Нормальную величину коэффициента Холла можно считать экспериментальным доказательством того, что формула Фридмана (5.22) неприменима даже для малых длин свободного пробега L до тех пор, пока $L > a$. Дополнительное свидетельство того факта, что никакая псевдозапрещенная зона не влияет на электрические свойства, содержится в результатах наблюдений авторов [227]; полученный ими в твердой ртути при $h\nu = 2 \text{ эВ}$ отчетливый максимум мнимой части высокочастотной диэлектрической проницаемости пол-

ностью исчезал в жидкости, где проводимость $\sigma(\omega)$ удовлетворяет формуле Друде.

С другой стороны, измерения электропроводности, термо-э. д. с. и коэффициента Холла [399, 400, 563, 565, 566, 1144] расширенной ртути при низких плотностях, связанных с высокими температурами, в достаточной степени свидетельствуют о формировании псевдозапрещенной зоны при расширении ртути. На рис. 5.13 представлена зависимость проводимости от объема. Если g определить, согласно (5.17), из наблюдаемой проводимости σ , когда она падает до значений ниже $3000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (этому значению соответствует $L \sim a$), то наблюдаемый коэффициент Холла определяется формулой Фридмана (5.18) вплоть до $g \approx 0,3$ ($\sigma \approx 300 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), когда начинается андерсоновская локализация. Это показано на рис. 5.14. В жидкости тогда реализуется случай III, и проводимость осуществляется электронами, возбужденными в область края зоны подвижности; это приводит к постоянной величине μ_H , грубо определяемой формулой Фридмана (5.22). Как падение, так и последующее по-

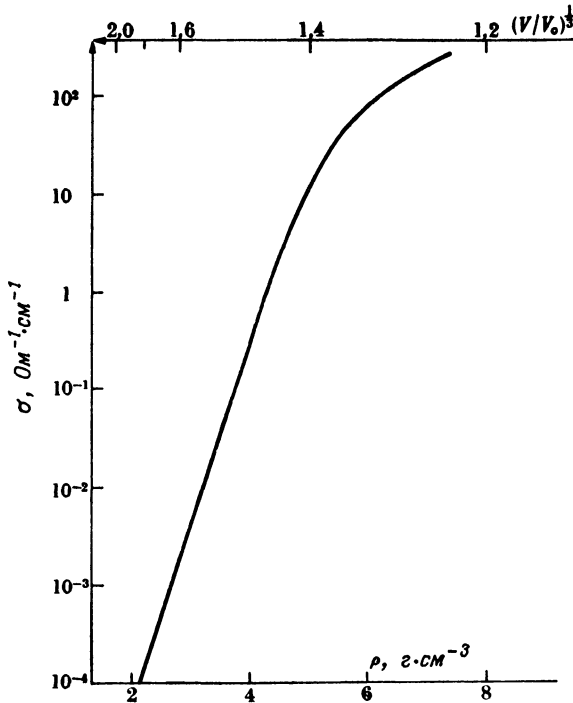


Рис. 5.13. Удельная электропроводность σ ртути при 1550°C в зависимости от плотности [566].

V —объем, V_0 —молярный объем.

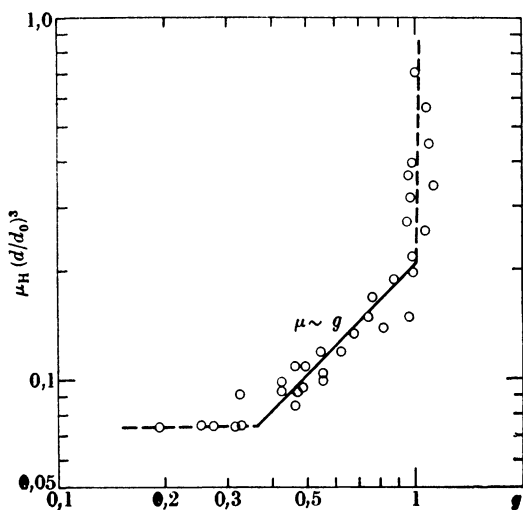


Рис. 5.14. Нормированная величина холловской подвижности (в $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) для расширенной жидкой ртути [399].

Величина g определена при $g \leq 1/3$ по наблюдаемой электропроводности и при $g > 1/3$ — путем экстраполяции.

стоянство величины μ_H наблюдались в эксперименте [399, 400] и показаны на рис. 5.14. Что касается постоянства значения μ_H , то объяснение результатов [399, 400] было предложено Моттом [925].

Тот факт, что в жидкости (вблизи критической точки) реализуется случай IV, проводимость связана с электронами с энергией E_F и имеет место вблизи минимума плотности состояний в псевдозапрещенной зоне, подтверждается измерениями термо-э. д. с. [329], которая резко падает до малых значений.

Для еще меньших плотностей проводимость вновь обусловлена электронами с энергией E_C (обычный полупроводниковый характер проводимости, случай V). В этом случае, поскольку мы ожидаем, что для переноса вблизи края подвижности $\sigma = \sigma_{\min} \exp(-E/kT)$ и $S = (k/e) [(E/kT) + A]$ с $A = 1$, получаем

$$\log \sigma = \log \sigma_{\min} - \frac{|S| (e/k) - A}{2,3}. \quad (5.23)$$

На рис. 5.15, а представлена кривая, описывающая соотношение $\log \sigma$ и S . Ее наклон оказывается именно таким, как предсказывает формула (5.23). Однако экстраполяция к $eS/k = 1$ дает довольно низкую величину для $\sigma_{\min}$ ($\sim 20 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Результаты, весьма сходные с этими, получены для жидкого Se в области температур и давлений вплоть до 1700°C и 100 кбар [564, 590]; они воспроизводятся на рис. 5.15, б. Здесь $\sigma_{\min}$ оказывает-

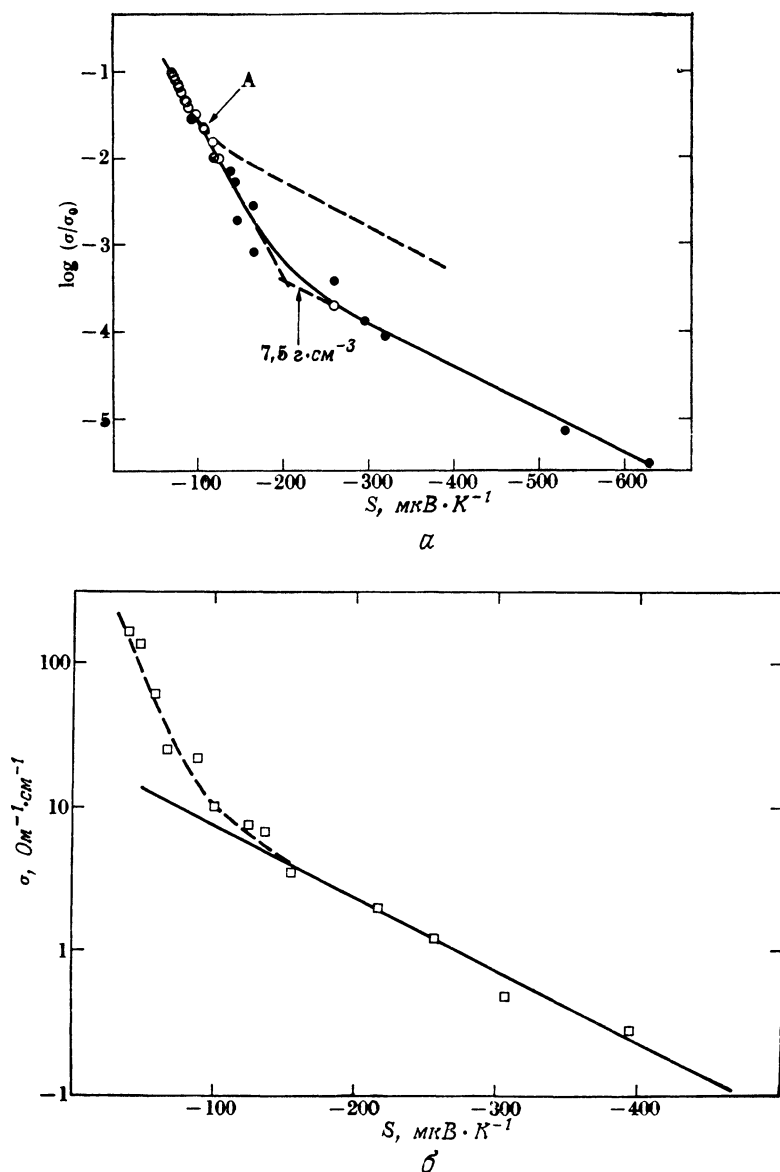


Рис. 5.15. *a* — логарифм проводимости σ/σ_0 при $\sigma_0 = 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для расширенной жидкой ртути в зависимости от термо-э. д. с. S [1144]; *б* — результаты, аналогичные приведенным, для жидкого селена. Наклон прямой соответствует величине e/k .

ся равной $\sim 10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Однако (см. разд. 2.13) следует ожидать, что при переходе Андерсона, когда $\sigma = \sigma_{\text{мин}}$, получим $S = (k/e) 2 \ln 2$ и рис. 5.15 для Hg при этом значении S дает $\sigma = 400$; если бы величина $\sigma_{\text{мин}}$ оставалась постоянной, то следовало бы ожидать ход кривой, показанной пунктиром. В случае Se изменение гораздо меньше.

Столь низкие значения $\sigma_{\text{мин}}$ могут свидетельствовать о том, что в этих расширенных жидкостях носители, связывая между собой два или более атомов, способны образовывать «поляроны» с малой энергией активации подвижности. Если это так, то постоянная μ_n , показанная на рис. 5.14, служит скорее примером иллюстрации модели Фридмана—Холстейна (разд. 3.9) с малым значением W_n . Когда проводимость становится металлической, так что носители отрываются от атомов Hg, поляроны больше образовываться не должны. Аналогичное поведение жидкого сплава Se—Te описывается в гл. 10.

В работе [291] показано, что электрическая ширина запрещенной зоны, полученная из данных [329, 1144], намного меньше оптической ширины [563], а «теоретическая» ширина, вычисленная в [292], лежит в пределах между ними. Этому факту авторы [292] дают объяснение с точки зрения флуктуаций плотности. Мы полагаем, что для таких малых плотностей хвосты зон, связанные с флуктуациями, могут играть важную роль, и запрещенная зона по подвижности окажется существенно больше оптической ширины щели, как это предполагается в [291]. Теоретические зонные расчеты для оптической ширины запрещенной зоны, проведенные в работе [993], как и в [1397], по-видимому, подтверждают эту модель.

Измерения сдвига Найта K , выполненные в работе [366] в интервале плотностей, для которых ожидается существование металлической псевдощели, не подтверждают ее присутствия; причина этого факта непонятна. Величина K резко спадает, когда σ опускается ниже $\sim 200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Авторы работ [1077, 1078] исследовали предел низких плотностей (плотность $\sim 2 \text{ г/см}^3$) в предположении, что каждый атом Hg понижает зону проводимости на величину, равную средней потенциальной энергии электрона в его ближайшем окружении, и можно применить теорию слабого рассеяния, как в разд. 5.13. Можно ли применить эту теорию, зависит от того, выполняется ли соотношение $kL \gg 1$.

В проведенном здесь рассмотрении независимо от каких-либо эффектов, обусловленных флуктуациями дальнего порядка, переход металл — диэлектрик в ртути представляет собой переход андерсоновского типа, имеющий место при $\sigma \approx 300 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. В критической точке проводимость намного меньше

($\sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Не имеется какого-либо указания на то, что вблизи перехода металл — диэлектрик существует двухфазная область, которая, согласно теории гл. 4, всегда должна присутствовать в кристалле. Причина этого факта, как полагает Мотт [922], состоит в том, что фоновая диэлектрическая проницаемость велика, так что разрыв непрерывности, описываемый формулой (4.7), мал. Поэтому, как и в Si:P , андерсоновская локализация происходит до того, как может иметь место разрыв непрерывности за счет перекрытия зон.

Авторы [236—238] дали совершенно иное объяснение переходу металл — диэлектрик в ртути. Их описание аналогично нашему для значений σ выше $\sim 300 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, когда наблюдается излом на кривой μ_H (рис. 5.14); при меньших σ они постулируют «неоднородный режим», в котором проводимость еще по существу является металлической, но перенос идет вдоль классических каналов протекания.

5.14.2. Цезий

Эксперименты для этого материала при низких плотностях были проведены в работе [428]. Самым поразительным отличием от ртути является то, что величина проводимости в критической точке ($\sim 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) на шесть порядков выше проводимости ртути в критической точке. Мы полагаем, что критическая точка для цезия совпадает с точкой перехода между металлической и неметаллической жидкостью, как это описывается в разд. 4.3, и фактор g связан с перекрытием хаббардовских зон. В отличие от ртути существует двухфазная область, так как для двух хаббардовских зон фоновая диэлектрическая проницаемость мала.

В работе [428] исследовалась термо-э. д. с. жидкого цезия в области полупроводниковой проводимости и построен график $\ln \sigma$ в зависимости от S . В этом случае экстраполяция к $eS/k = 1$ (как на рис. 5.15) и подстановка в формулу для σ величины $S = (k/e) 2 \ln 2$ дают *одну и ту же* величину $\sigma_{\text{мин}}$ ($\sim 300 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

5.15. Жидкие сплавы переменного состава с псевдощелью

Первой исследовавшейся системой такого типа явился сплав $\text{Mg}_{3-x}\text{Bi}_{2+x}$ [610]. Результаты свидетельствовали о наличии резкого максимума сопротивления при $x = 0$. Вслед за этой работой было предпринято исследование твердых аморфных сплавов того же состава (п. 4.2.5), с тем чтобы разделить эффекты, связанные с термической активацией носителей и со структур-

ными изменениями. Твердые сплавы исследовались с помощью модели жестких зон, а при изменении состава уровень Ферми перемещался по псевдощели, и термо-э. д. с. меняла знак.

Другим примером является жидкая система $\text{Te}_{1-x}\text{Tl}_{2+x}$, детальные исследования которой были проведены различными авторами [262, 264, 265, 267, 307, 308, 385, 1090]. На рис. 5.16 показан ход удельного сопротивления этих сплавов в зависимости от состава, на рис. 5.17 представлена термо-э. д. с. Резкость перехода со стороны составов, обогащенных таллием, несовместима с представлением о размытой псевдощели. В работе [262] для подтверждения гипотезы о том, что в сплаве могут образовываться и с ростом температуры частично диссоциировать молекулы TeTl_2 , приводится термодинамическое доказательство; в жидкости, образованной такими молекулами, можно растворить избыток любого из компонентов. Поэтому мы интерпретируем свойства таких материалов следующим образом. Ион

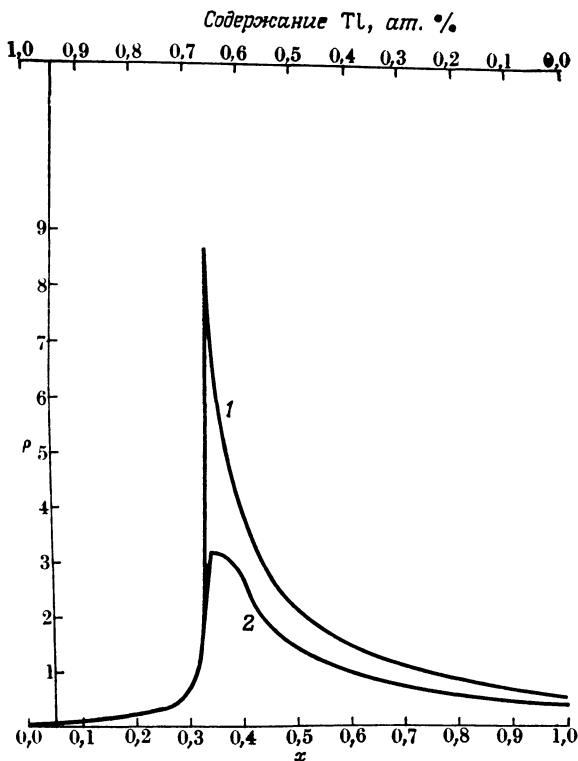


Рис. 5.16. Удельное сопротивление ρ (в 10^{-3} Ом·см) для жидких сплавов $\text{Te}_x\text{Tl}_{1-x}$ [267].
1 — $T=800$ К; 2 — $T=1000$ К.

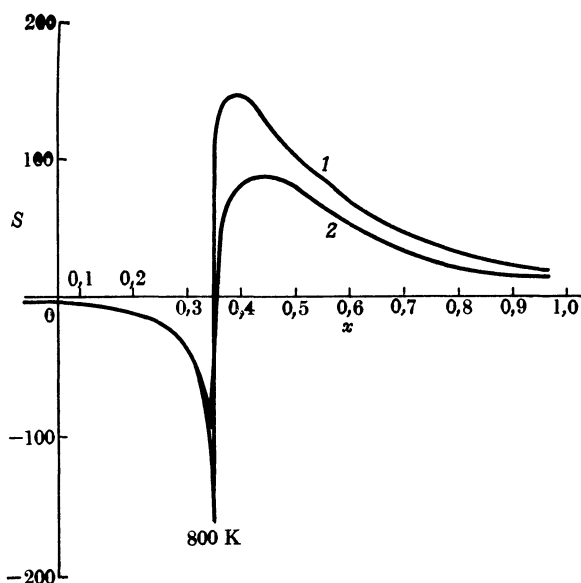


Рис. 5.17. Термо-э. д. с. (в $\text{мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$) для жидких сплавов $\text{Te}_x\text{Tl}_{1-x}$.
1 — $T=800 \text{ К}$; 2 — $T=1000 \text{ К}$.

Te^{-2} в молекуле (например, TeTl_2) образует замкнутую оболочку. Таким образом, волновые функции вблизи дна зоны проводимости атомов Te имеют симметрию s -типа. Следовательно, плотность состояний в зоне проводимости должна быть параболической и не будет существовать широкой области локализованных состояний. Ситуация здесь похожа на ту, которая имеет место для зоны проводимости в жидком аргоне (разд. 5.13). Удельное сопротивление сплавов, обогащенных таллием, не зависит от температуры и имеет в области металлической проводимости величину $\sim 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Поэтому предполагается, что избыток Tl над содержанием его в составе TeTl_2 приводит к образованию вырожденного электронного газа в зоне проводимости. В работе [265] показано, что к тому же результату приводит добавление других металлов, а атом металла также отдает все свои валентные электроны вырожденному газу. Мы полагаем, что причина этого явления может состоять в том, что молекула TeTl_2 обладает дипольным моментом и при избыточном содержании Tl ион металла оказывается сольватированным. Это должно обеспечивать энергию, требуемую для попадания электронов в зону проводимости жидкости, образованной молекулами TeTl_2 . Таким образом, поле вокруг избыточных ионов металла должно быть слабым, и вырожденный электронный газ должен обладать свойствами, аналогичными свойствам электронов в концентриро-

ванных металл-аммиачных растворах, где молекулы NH_3 также являются дипольными. Необъясненным остается тот факт, что измерения коэффициента Холла, обработанные по формуле $R_H = 1/\text{нес}$, дают не зависящую от температуры величину n , в 10 раз превышающую ту, которая обусловлена избытком атомов [309]; при этом атомы Tl предполагаются одновалентными [263]. Подвижность Холла при стехиометрическом составе имеет разрыв непрерывности.

Такое поведение резко контрастирует с поведением сплавов, обогащенных теллуром. В последнем случае коэффициент Холла отрицателен в соответствии с общим принципом для таких материалов, обнаруженным впервые в [386]; термо-э. д. с., однако, p -типа, а величины проводимости выше $100 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и, по-видимому, носят металлический характер. Эти сплавы обнаруживают парамагнетизм Паули с восприимчивостью χ_p , которую можно отделить от диамагнитного члена, и в широком интервале составов и температур $\sigma \sim \chi_p^2$ [459] (рис. 5.18). Если пред-

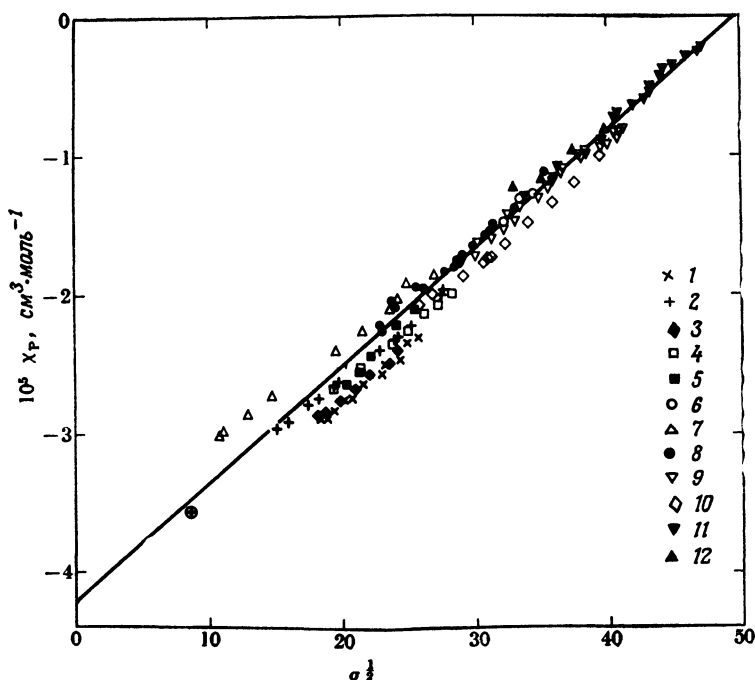


Рис. 5.18. Восприимчивость Паули для жидких сплавов $\text{Te}_{1-x}\text{Tl}_{2+x}$, построенная как функция $\sigma^{1/2}$ ($\text{Ом}^{-1/2} \cdot \text{см}^{-1/2}$) при различных температурах и составах [264].

1 — $x=0,55$; 2 — $x=0,50$; 3 — $x=0,55$; 4 — $x=0,50$; 5 — $x=0,45$; 6 — $x=0,30$; 7 — $x=0,30$; 8 — $x=0,30$; 9 — $x=0,20$; 10 — $x=0,20$; 11 — $x=0,10$; 12 — $x=0,10$.

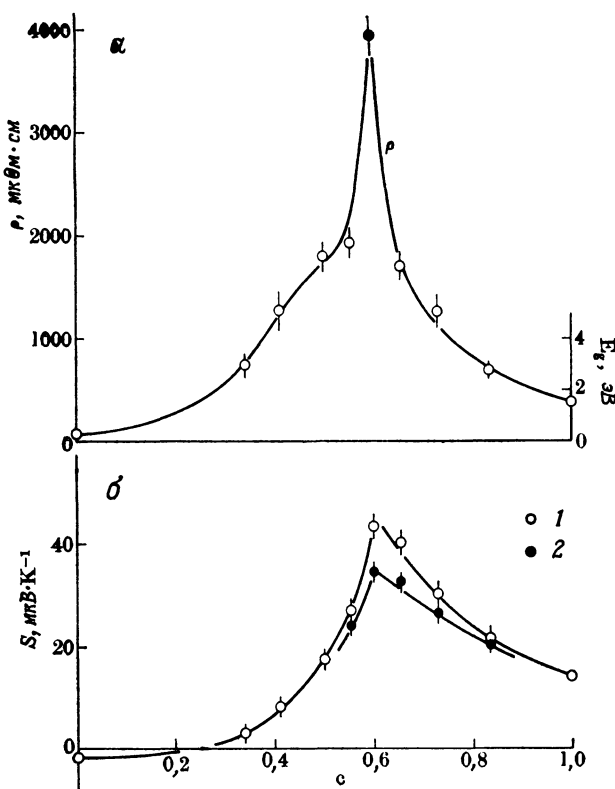


Рис. 5.19. Удельное сопротивление ρ при $T = 950^\circ\text{C}$ и термо-э. д. с. S при $T = 950^\circ\text{C}$ (кривая 1) и $T = 1000^\circ\text{C}$ (кривая 2) жидкого сплава Ga—Te в зависимости от концентрации c Te [1328].

полагать, что χ_R пропорциональна $N(E)$ и σ пропорциональна $[N(E)]^2$, то эти факты являются серьезным подтверждением модели псевдощели при постоянной средней длине свободного пробега [формула (5.17)]. Однако подвижность Холла μ_H не удовлетворяет соотношению Фридмана (5.19); в работе [308] обнаружено, что она не зависит от T . Это представляется общей закономерностью для Te и его сплавов, которая еще до конца не понята. Уменьшение термо-э. д. с. S с температурой T следует интерпретировать в предположении, что $d[\ln N(E_F)]/dE$ уменьшается с ростом T быстрее, чем $1/T$.

В то время как в жидких сплавах Te—Tl, аналогично Pb—Te, при определенном составе термо-э. д. с. меняет знак, в сплавах Ga—Te (рис. 5.19) и вообще в халькогенидных стеклах такого изменения не наблюдается. Эти два класса жидко-

стей рассматриваются в работе [1328]. В халькогенидных стеклах в жидком, как и в аморфном состоянии, все внешние электроны, очевидно, участвуют в ковалентных связях, и уровень Ферми закреплён вблизи середины запрещенной зоны, возможно, благодаря заряженным свободным связям, как это поясняется в гл. 9 и 10. При повышении температуры запрещенная зона превращается в псевдощель (это будет обсуждаться в следующем разделе), обеспечивая при определенных условиях металлический характер проводимости. В работе [1313] для сплавов Ga—Te при содержании Te 60% получен резкий максимум величины R_H и значение μ_n , равное примерно $10^{-1} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, которое оказалось близким к ожидаемому из формулы Фридмана (разд. 2.14).

В работах [171, 1352, 1353] измерены сдвиг Найта K и ядерная релаксация как функция x в материалах $\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_x$ и $\text{Ti}_x\text{Te}_{1-x}$, принадлежащих двум разным классам. Для сдвига Найта весьма ярко выражен глубокий минимум при $x = 0,66$, причем K резко возрастает при изменении x в сторону составов, обогащенных Ga.

5.16. Жидкие системы, в которых глубина псевдощели изменяется с температурой

5.16.1. Теллур

Эта жидкость является полуметаллом, соответствующим случаю II (стр. 207). Проводимость равна $1300 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 675 K и растет с температурой до $2750 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 1100 K [1352, 1353]. Указанная величина несколько ниже ($\sim 5000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), чем следовало бы ожидать при $g = 1$ (псевдощель отсутствует) и шести электронах на атом, так что, вероятно, в точке плавления жидкий металл имеет в плотности состояний псевдощель с $g^2 \sim 0,4$ на уровне Ферми и с ростом температуры $g \rightarrow 1$. Оптические свойства, согласно [581], иллюстрируются на рис. 5.20. Данные свидетельствуют о низких значениях $\sigma(\omega)$ для малых ω , но более высокие значения для межзонных переходов говорят в пользу существования псевдощели.

В работе Урбайна и Юбелакера [1327] измерена магнитная восприимчивость твердого и жидкого теллура; их результаты показаны на рис. 5.21. Авторы получили, что после вычитания составляющей ионной восприимчивости оставшаяся часть восприимчивости приближается к соответствующему значению, вычисленному по теории Паули, для свободных электронов при шести электронах на атом. Мы полагаем, что этот факт также указывает на то, что $N(E_F)$ при повышении температуры приближается к значению для свободных электронов ($g = 1$).

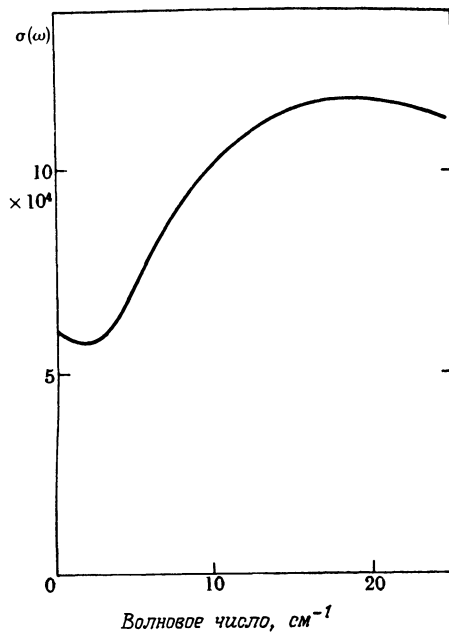


Рис. 5.20. Зависимость проводимости $\sigma(\omega)$ (в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) от волнового числа ω/c для жидкого теллура [581].

В работах [196, 1352, 1353] измерен сдвиг Найта; результаты [196] показаны на рис. 5.22, *a*. Они подтверждают сделанные выше оценки величины g . Видно также, что σ пропорциональна K^2 и, следовательно, g^2 (т. е. $N(E)^2$, как это и должно быть в случае, когда $L \sim a$). В противоположность этим результатам данные [1297] свидетельствуют о том, что величина R_H пропорциональна g^2 , так что μ_H почти не зависит от g . Это, как уже отмечалось, является свойством сплавов Te-Tl , обогащенных Te , и, как мы увидим в гл. 10, сплавов $\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$. Были сделаны разные попытки объяснить это противоречие [236]; в рамках используемых здесь моделей оно остается необъясненным.

В [195] показывается, что при повышении температуры имеет место плавный переход от двойной к тройной координации атомов; это обсуждается в гл. 10.

5.16.2. Некоторые жидкие сплавы теллура

В работе Андреева [55] сделан обзор данных температурной зависимости проводимости большого числа сплавов теллура, включая PbTe , SnTe , GeTe , In_2Te_3 , InTe и ряда аналогичных сплавов Se . Согласно [55], эти сплавы ведут себя так, как по-

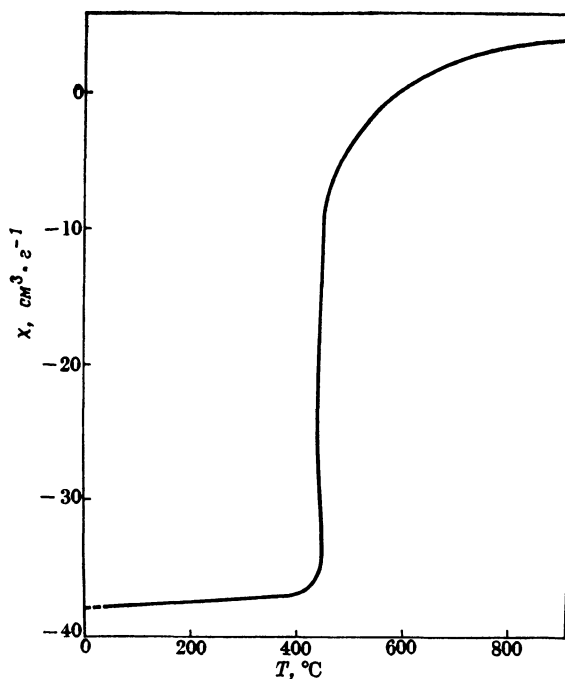


Рис. 5.21. Магнитная восприимчивость χ (в $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$) для твердого и жидкого теллура [1327].

Величина χ , соответствующая теории Паули для свободных электронов, показана как верхняя горизонтальная рамка чертежа.

казано на рис. 5.23. Здесь в области 1 ширина запрещенной зоны ($E_C - E_F$) линейно зависит от T , в области 2 она изменяется нелинейно, быстро стремясь к нулю при переходе Андерсона, в области 3 проводимость σ пропорциональна g^2 , увеличиваясь в области 4 до величины, соответствующей $g = 1$, тогда как в области 5 σ падает вследствие уменьшения плотности. В интервале плавного изменения σ (область 4) при сравнении с выражением $\sigma = e^2 S_F L / 12\pi^3 \hbar$ Андреев нашел, что, если предполагать, что *все* валентные электроны вносят вклад в S_F , наилучшее согласие с экспериментом достигается при $L \sim 0,4 a_E$.

Для In_2Te_3 и Ga_2Te_3 исследования сдвига Найта [1350, 1353] дают наиболее убедительное доказательство того, что при понижении температуры образуется псевдощель. Если определить g по сдвигу Найта, то получается, что проводимость падает как g^2 до тех пор, пока g не достигнет величины $\sim 0,2$; дальше σ падает быстрее, что свидетельствует о локализации состояний при E_F и о том, что проводимость обусловлена возбуждением

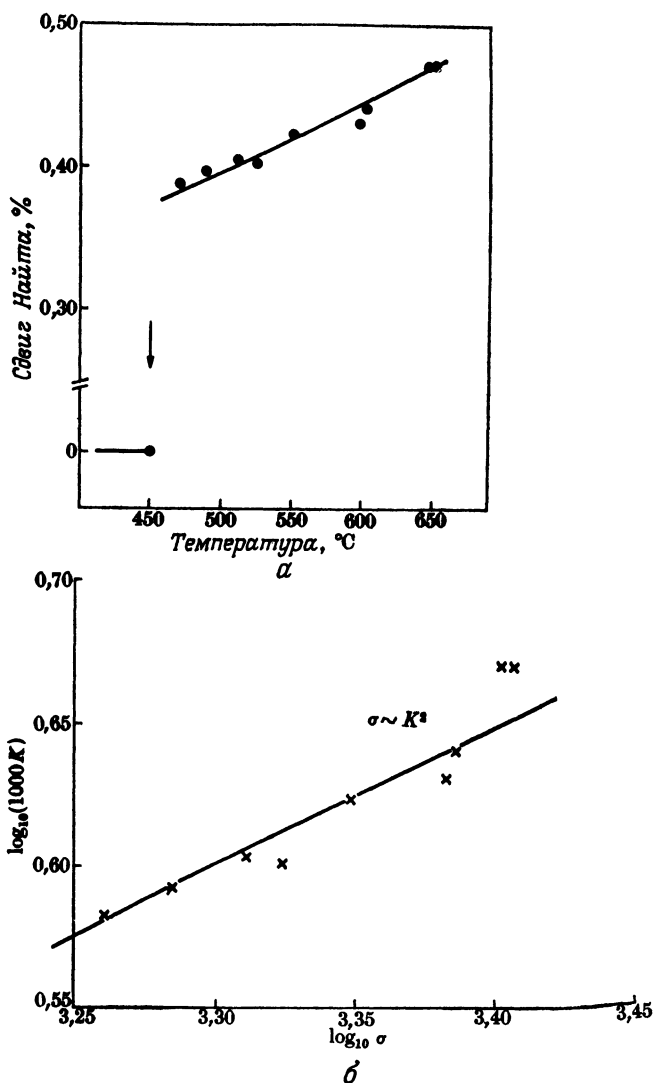


Рис. 5.22. *a* — сдвиг Найта K для жидкого теллура [196]. Горизонтальная линия показывает твердое состояние. Стрелкой отмечена точка плавления. *б* — график зависимости $\lg (1000 K)$ от $\lg \sigma$, показывающий, что σ линейно изменяется с K^2 : $\sigma \sim K^2$, где K — сдвиг Найта. Сплошная линия соответствует теоретически вычисленному наклону.

носителей на уровень E_c . В пользу локализации свидетельствует необычное увеличение скорости ядерной релаксации по сравнению с величиной, которую можно было бы ожидать из соотношения Коринги.

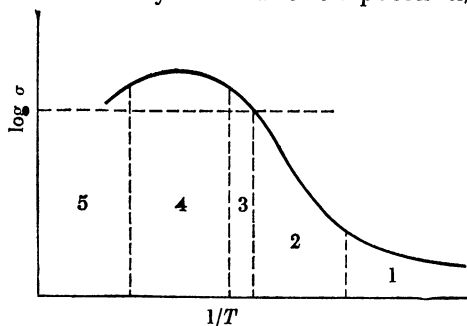


Рис. 5.23. Схематическое изображение температурной зависимости проводимости полупроводниковых сплавов, содержащих Те и Се: $\log \sigma = f(1/T)$ [55].

В максимуме кривой $\sigma = 1000-3000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Горизонтальной пунктирной линией отмечена величина $\sigma_{\min} = 100-300 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

личить, какая из двух возможностей реализуется в действительности.

В работах [1354, 1355] исследовалась система $\text{Ga}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$. Как и можно было ожидать, сдвиг Найта указы-

Определенный интерес представляет вопрос, как изменяется σ : пропорционально K^2 или $K^{2/3}$; закономерность типа $K^{2/3}$ следует ожидать, если минимум средней длины свободного пробега соответствует расстоянию a_E между локализованными состояниями и $N(E) \sim \sim 1/a_E^3$. На рис. 5.24 показаны кривые двух типов, и по ним еще нельзя раз-

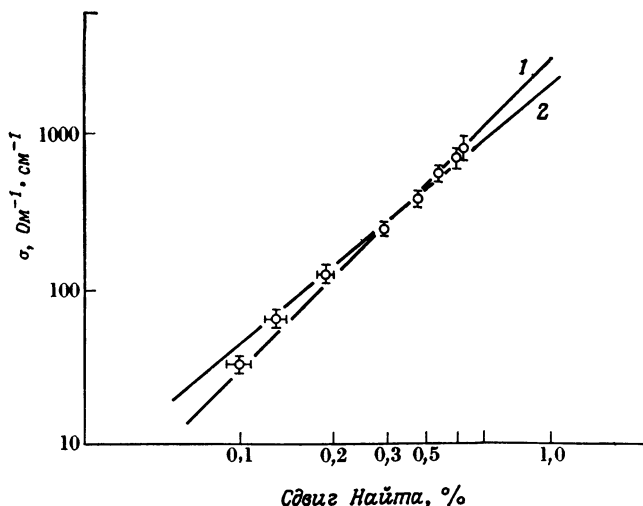


Рис. 5.24. Проводимость σ для Ga_2TeS , построенная в виде функции от раз- ных степеней сдвига Найта K .

Прямая 1 соответствует зависимости $\sigma \sim K^2$, прямая 2 — $\sigma \sim K^{2/3}$.

вает на уменьшение g с увеличением x . Авторы приводят свидетельство того, что, когда наступает локализация, проводимость имеет место на уровне E_c ; однако они считают, что E_c — не достаточно узкий уровень, а проводимость осуществляется внутри некоторой области энергий шириной в несколько kT вблизи E_c . Авторы также показывают, что данная система в кристаллическом состоянии в интервале концентраций $0,5 < x < 0,9$ обладает свойством несмешиваемости компонент, а проводимость жидкости в этом интервале имеет структуру (немонотонный ход в зависимости от x), что указывает на наличие флуктуаций дальнего порядка.

Жидкие селен и сплавы селена с теллуром [1027] рассматриваются в гл. 10. В работе [1027] исследовалась также холловская подвижность, и результаты показывают, что соотношение Фридмана ($\mu_H \sim g$) не выполняется, причем μ_H является почти постоянной величиной; в этом отношении сплавы ведут себя аналогично жидкому теллуру и другим сплавам теллура.

Глава 6

НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

6.1. Введение

Применение теоретических представлений, изложенных в предыдущих главах, для объяснения свойств некристаллических полупроводников является одной из основных целей настоящей книги. В данной главе мы рассмотрим некоторые экспериментальные методы, которые использовались для изучения свойств этих материалов, а также полученные результаты и модели, используемые для их интерпретации. Более детальное обсуждение свойств отдельных материалов проводится в последних главах. Мы обнаружили, что модельные представления, развитые в предыдущих главах, а именно представления о локализованных состояниях, краях подвижности, состояниях в запрещенной зоне, обусловленных структурными дефектами, прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, служат как бы каркасом, в который хорошо вписывается большая часть наблюдаемых экспериментальных данных.

6.2. Получение и классификация материалов

Существует два обычных пути получения аморфных твердых тел: 1) конденсация из паровой фазы, а также при термическом испарении, разбрызгивании, при разложении газа на компоненты в тлеющем разряде или других способах напыления на подложку и 2) охлаждение из расплава¹⁾. С помощью первой группы методов получают тонкие пленки, с помощью второй — массивные образцы. Если материал можно получить в аморфной фазе из расплава, то обычно его можно получить также и напылением. При условии если удастся найти какой-либо подходящий способ утончения образцов, такой, как травление или «выдувание» стекла до тонкопленочного состояния, то часто оказывается возможным сузить тот «разрыв по толщине», который суще-

¹⁾ К другим методам получения аморфных материалов относится электролитическое осаждение из расплавов, продолжительное облучение кристаллических материалов частицами высоких энергий, такими, как нейтроны и ионы. С полным обзором таких методик можно познакомиться в работе [999].

ствуется между образцами, полученными напылением и охлаждением из расплава. Однако между образцами одного и того же материала, полученными разными методами, неизбежно существуют различия в структуре, и при сравнении свойств разных образцов это обстоятельство необходимо учитывать.

Вещества, получаемые охлаждением из расплава, называются стеклами, и обычно они имеют меньшую тенденцию к кристаллизации по сравнению с материалами, которые могут быть получены только путем напыления. Такая стойкость по отношению

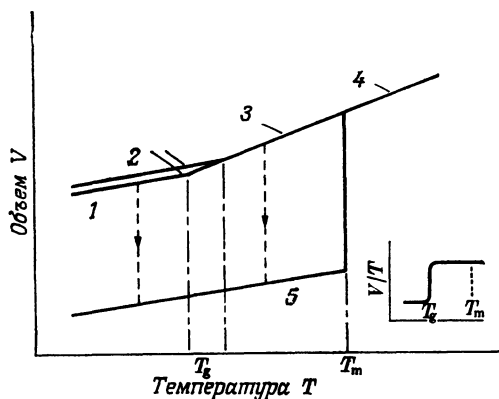


Рис. 6.1. Схематическое изображение характера изменения объема вещества с температурой для стеклообразующего материала.

Стекло образуется при охлаждении жидкой фазы ниже температуры стеклования T_g , но как величина T_g , так и объем (и структура) стекла зависят от скорости охлаждения.

Кристаллизация может происходить от переохлажденной жидкости или стекла (вертикальные линии со стрелками). Кристалл, который по сравнению со стеклом обычно имеет более высокую плотность, но сходный коэффициент расширения, плавится при температуре T_m . На схеме вертикальными штрихпунктирными линиями со стрелками выделены следующие части: 1—стекло при медленном охлаждении; 2—стекло при быстром охлаждении; 3—переохлажденная жидкость; 4—жидкость; 5—кристалл.

к кристаллизации в ряде случаев позволяет при нагревании пройти весь температурный интервал размягчения вплоть до жидкого состояния без каких-либо скачков в изменении свойств. Такие стабильные стекла имеют, однако, фазовый переход второго рода при так называемой температуре стеклования (трансформации) T_g . Этот переход, соответствующий появлению новых состояний с другими энергиями атомных конфигураций или новых внутренних степеней свободы, проявляется в возникновении размягчения и сопровождается ростом теплоемкости и коэффициента теплового расширения (рис. 6.1). В отличие от температуры плавления в кристалле $T_{пл}$ температура T_g не является достаточно хорошо определенной величиной и зависит от скорости охлаждения или нагревания. В менее стабильных стеклах, например таких, состав которых лежит вблизи границы области

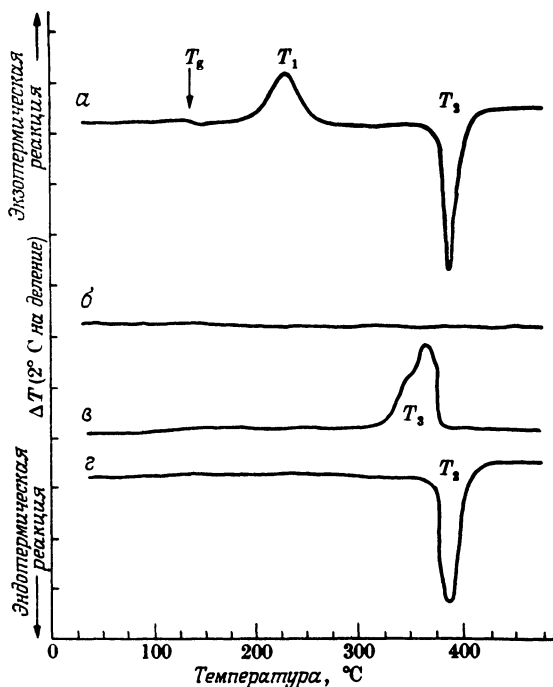


Рис. 6.2. Результаты дифференциального термического анализа (ДТА) для $\text{Ge}_{16}\text{Te}_{82}\text{Sb}_2$.

a—нагрев со скоростью 25 град/мин; *б*—быстрое охлаждение; *в*—медленное охлаждение; *г*—нагрев [446].

стеклообразования в многокомпонентной системе (см. рис. 6.3), при медленном нагревании может происходить расслоение фаз и кристаллизация. Дальнейший разогрев приводит к плавлению, и некоторые свойства жидкого состояния, такие, как температурная зависимость электропроводности, аналогичны свойствам неупорядоченного твердого тела при температурах ниже температуры кристаллизации. Чтобы получить такие стекла и избежать кристаллизации, требуется гораздо более быстрое охлаждение. Например, в случае As_2Te_3 для получения стекла применяют метод очень быстрого охлаждения при выливании на специально подготовленную поверхность. В противоположность As_2Te_3 кристаллизации стабильного стекла As_2Se_3 происходит так медленно, что позволяет получить стекло при очень низкой скорости охлаждения расплава. Пример материала, обладающего промежуточными свойствами по отношению к упомянутым выше экстремальным, показан на рис. 6.2. Здесь представлены результаты дифференциального термического анализа материала $\text{Ge}_{16}\text{Te}_{82}\text{Sb}_2$, проведенного в [446]. При нагревании стекла со

скоростью $25^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, как показано на кривой *a*, имеет место небольшая ступенька при температуре T_g , за которой следует экзотермический пик кристаллизации при T_1 и эндотермический пик плавления при T_2 . При быстром охлаждении (со скоростью выше $50^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, кривая *b*) не происходит никаких реакций и замораживается высокотемпературное разупорядоченное состояние. При медленном охлаждении (со скоростью менее $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, кривая *в*) имеет место экзотермический переход при температу-

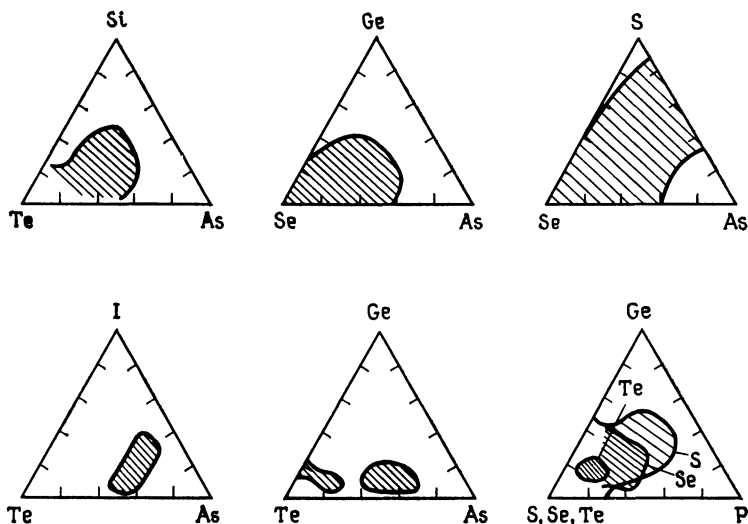


Рис. 6.3. Приблизительные границы областей стеклообразования в некоторых тройных системах [420, 521, 577, 733, 734, 1017] (см. также [576]).

ре T_3 , ниже которой материал оказывается частично закристаллизованным; последующее нагревание материала (кривая 2) характеризуется только эндотермическим процессом при температуре T_2 .

На рис. 6.3 показаны области стеклообразования для нескольких тройных систем. С другими примерами систем и более детальными сведениями, касающимися получения, стабильности и физических свойств стекол, читатель может познакомиться в книге Роусона [1085] и статьях [999, 1318].

Стабильность стекла или ее отсутствие часто можно понять, если рассмотреть структуру стекол. Так, например, гексагональный кристаллический селен состоит из винтообразных цепей, сложенных параллельно друг другу (гл. 10). Химическая связь внутри цепей имеет ковалентный характер и очень сильна; связь между цепями является слабой связью, по-видимому, типа Ван-дер-Ваальса. В жидкой фазе можно считать, что цепи ориенти-

рованы случайным образом. При быстром охлаждении расплава вязкость становится очень высокой, прежде чем цепи успевают переориентироваться, и возникает стеклообразное состояние. Считается, что добавление в расплав Te приводит к укорачиванию цепей, поскольку связь Se—Te слабее, чем Se—Se, и кристаллизация при охлаждении облегчается. С другой стороны, As является добавкой, которая имеет тенденцию к образованию кросс-связей, так что затрудняет переориентацию, необходимую для кристаллизации.

Вообще говоря, большинство аморфных твердых тел, которые можно получить охлаждением из расплава, являются диэлектриками или широкозонными полупроводниками, в которых ширина запрещенной зоны превосходит ~ 1 эВ. Примерами могут служить Se, As_2Se_3 и сходные с ними халькогенидные полупроводники и многокомпонентные системы CdGeAs_2 , а также обычные боросиликатные стекла. Исключение составляют «стеклообразные металлы» (разд. 5.12), которые могут быть получены из расплава при быстром охлаждении.

Такие вещества, как Te, Ge, Si, B и InSb, которые нельзя получить обычной закалкой расплава, могут быть получены в аморфном состоянии путем напыления. В случае Ge и Si было установлено, что в жидкости координационные числа лежат в пределах от 6 до 8, тогда как в твердом состоянии координационное число равно 4. Такое различие в координации жидкости и твердого состояния, как правило, имеет место для этого класса материалов¹⁾. Ширина запрещенных зон в них обычно меньше, чем в стабильных стеклах — менее 1 эВ. Имеются, однако, исключения, например диэлектрические оксидные пленки. В случае этих веществ следует соблюдать осторожность, чтобы избежать нежелательной кристаллизации. Свойства таких пленок обнаруживают большую чувствительность к условиям напыления и последующей тепловой обработке. Если поддерживать температуру подложки низкой, то это предотвращает кристаллизацию, и для получения аморфного состояния многие материалы следует напылять при температуре жидкого азота или еще более низкой²⁾.

В настоящее время классифицировать аморфные полупроводники наилучшим образом можно, по-видимому, разделив их на группы материалов с одинаковой структурной координацией ближнего порядка. Общее правило, впервые подчеркнутое Иоф-

¹⁾ Рассмотренный в гл. 10 Te составляет исключение; имеются и другие исключения.

²⁾ Детальную информацию о приготовлении тонких пленок читатель может найти в работах, ссылки на которые имеются в последующих главах, посвященных отдельным материалам, а также в книгах Чопры [222] и Холланда [583].

фе и Регелем [611] и применимое ко многим аморфным полупроводникам, состоит в том, что в аморфном теле сохраняется первое координационное число соответствующего кристалла ¹⁾. Для тех кристаллов, у которых отсутствует соответствующая кристаллическая фаза, это правило, разумеется, теряет смысл. Однако оно дает основание считать, что в системе As—Se, например, при малых концентрациях As селеноподобные структурные единицы могут доминировать, в то время как при высоких концентрациях As может проявляться тенденция к образованию единиц типа As₂Se₃; во всех составах скорее всего сохраняется естественная координация каждого элемента. Такая схема классификации, в основе которой лежит координационное число, для ряда материалов показана в табл. 6.1. Она была до некоторой

Таблица 6.1

**Классификация некристаллических полупроводников
в соответствии со структурой ближнего порядка в расположении атомов**

Число ближайших соседей	Тип (группа в периодической таблице)	Примеры
2	A ^{IV}	Se, Te
3	A ^V	As, Sb, P
3 и 4	A ^{IV}	C
4	A ^{IV}	Ge, Si
4	A ^{IV} — B ^{IV}	SiC
4	A ^{III} — B ^V	(Ga, In) (P, As, Sb)
4	A ^{III} — B ^{VI}	(Ga, In) (S, Se, Te)
4	A ^{III} — B ^{IV} — C ^V	(Cd, Zn) (SiGeSn) _x (As, P) ₂
6	A ^{III}	B
3 — 2	A ^V — B ^{VI}	(As, Sb, Bi) ₂ (S, Se, Te) ₃
4 — 2	A ^{IV} — B ^{VI}	SiO ₂ , (Ge, Sn, Pb) (S, Se, Te)

степени использована при распределении экспериментальных результатов по главам 7—10 соответственно. В табл. 6.1 не включены обычные силикатные, боратные и фосфатные стекла, содержащие ионы металлов, стекла на основе окислов переходных металлов (п. 4.7.2) и многие многокомпонентные стекла, в которые входят элементы, упоминающиеся в табл. 7.1, но не в стехиометрических пропорциях. Возможность нарушения сте-

¹⁾ Из этого правила имеются исключения, такие, как Ge(S, Se, Te) и As₂Te₃.

хиометрических пропорций является одной из наиболее важных особенностей полупроводниковых стекол.

Можно было бы предложить другую схему классификации, в соответствии с которой материалы разделялись бы на группы по наилучшему способу описания структуры: в одну группу входили бы материалы, которые лучше всего описываются с помощью непрерывных случайных сеток, в другую — те, которые лучше описываются совокупностью разупорядоченных слоев, молекул или полимерных структурных единиц, в третью — описываемые с помощью плотной упаковки атомов. Проблема здесь заключается в том, что для хорошей классификации большого количества материалов существующих структурных данных не достаточно; например, аморфный As моделировался как непрерывной случайной сеткой, так и разупорядоченной слоистой структурой; аморфный Se, возможно, представляет собой смесь молекул (замкнутых колец) и полимерных цепей. Еще одна схема классификации [442] предназначалась бы для выделения в отдельную группу материалов, у которых верхняя валентная зона построена из несвязывающих орбиталей (неподеленных пар), т. е. материалов, содержащих большое количество атомов халькогена: S, Se, Te или O в двойной координации (с первым координационным числом, равным 2).

6.3. Методы исследования структуры

Аморфным твердым телом является такое тело, в котором отсутствует трехмерная периодичность¹⁾. Расположение атомов в таком теле, однако, не является совершенно случайным, как это имеет место в газе. Силы связи, действующие между атомами в аморфном теле, очень похожи на силы в кристалле, и хотя *дальний* порядок отсутствует, *ближний* порядок, вообще говоря, сохраняется²⁾.

Для полного теоретического описания свойств аморфного тел требуется полное знание его структуры. Даже в рамках ограничений, накладываемых на структуру характером сил взаимодействия между отдельными атомами и стремлением к сохранению ближнего порядка, для любого аморфного тела оказы-

¹⁾ Благодаря такому определению термины «неупорядоченный», «некристаллический», «аморфный», «стеклообразный» являются синонимами. Однако последний термин обычно относится к некристаллическим твердым телам, полученным закалкой из жидкого состояния.

²⁾ Под ближним порядком здесь подразумевается обоснованно и хорошо определенные длина связи, валентный угол и координационное число. По сравнению с кристаллом ближний порядок в аморфном теле обычно нарушен (например, благодаря изменениям валентных углов), и для ряда свойств, таких, как перенос носителей заряда, это обстоятельство может играть столь же существенную роль, что и отсутствие дальнего порядка.

вается возможным большое количество разных структур. Однако с точки зрения важности ближнего порядка в формировании многих физических свойств материала большую ценность представляют глубокие, насколько это возможно, исследования характера ближнего порядка и его протяженности. Методики, используемые в структурных исследованиях, включают в себя дифракцию электронов, рентгеновских лучей, нейтронов, метод EXAFS (изучение тонкой структуры протяженного рентгеновского спектра поглощения), инфракрасную спектроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния, а также некоторые косвенные методы.

Дифракционные картины, получаемые от аморфных тел, состоят из размытых гало или колец, интенсивность которых быстро убывает до нуля с увеличением угла. На этих гало отсутствуют какие-либо проявления пятен или узких колец, которые указывали бы на некоторую степень кристалличности. По угловой зависимости интенсивности рассеяния I_s определяется дифракционная функция F_s :

$$F_s = s \left[\frac{I_s}{f_s^2(s)} - 1 \right],$$

где $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$ и f_s — атомный фактор рассеяния. Радиальная функция распределения $J(r)$ определяется через атомную плотность $\rho(r)$ на расстоянии r от данного атома:

$$J(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + rG(r),$$

где ρ_0 — средняя атомная плотность

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty F(s) \sin sr \, ds.$$

Радиальная функция распределения (РФР), таким образом, представляет собой фурье-преобразование от интенсивности рассеяния и дает одномерное описание атомного распределения. Соответствующим образом нормированная РФР представляется в виде набора пиков при определенных значениях r , которые дают среднее расстояние между ближайшими соседними атомами, следующими соседями и т. д. (рис. 6.4). Ширина пиков после поправки на тепловое уширение описывает радиальные флуктуации соответствующих межатомных расстояний, а площадь под каждым пиком равна количеству атомов, содержащихся в соответствующей координационной сфере. В случае германия, данные для которого показаны на рис. 6.4, два первых координационных числа равны соответственно 4 и 12, как в кристалле, и среднее расстояние между ближайшими соседями в пределах

ошибки эксперимента (порядка $\pm 1\%$) не изменяется по сравнению с кристаллом.

Расстояние до следующих соседей, однако, благодаря отклонениям в величине валентных углов имеет разброс вблизи значения, соответствующего кристаллу. Вся кривая проходит вблизи

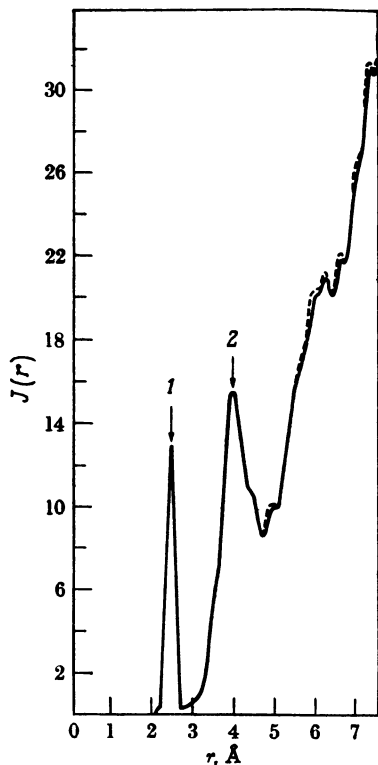


Рис. 6.4. Радиальная функция распределения для аморфного германия. Кривые получены по измерениям дифракции электронов на двух аналогичных образцах [478]. Стрелками 1 и 2 отмечены максимумы, соответствующие атомам первой и второй координационных сфер.

некоторой параболы, представляющей собой РФР для гипотетического аморфного твердого тела с такой же плотностью ρ_0 , что и реальное, но с однородным распределением вещества в пространстве. Уменьшение амплитуды осцилляций атомной плотности с ростом радиуса r является следствием отсутствия дальнего порядка.

При определении реальной РФР возникает ряд проблем, причем отнюдь не самая простая из них связана с ошибками при вычислении интеграла Фурье, которые могут внести ложные осцилляции в функцию $J(r)$. Существуют различные способы избежать этих ошибок [497, 498], однако при этом требуется известная осторожность. В аморфных телах, содержащих более одного типа атомов, ситуация более сложная, и для полного изучения структуры требуется знать парциальные интерференционные функции. Иногда их можно получить методом дифракции электронов в сочетании с дифракцией рентгенов-

ских лучей, поскольку для дифракции электронов атомный фактор рассеяния зависит от атомного номера Z как $Z^{1/3}$, а для дифракции рентгеновских лучей — как Z^2 . Однако при обработке результатов необходимо исключить неупругое рассеяние электронов, а также ввести ряд других поправок.

Мощным методом исследования структуры является дифракция нейтронов, особенно при использовании метода на серии образцов с различным составом протонов. Этот метод широко при-

менялся для жидкостей (гл. 5), но до настоящего времени не нашел достаточно широкого использования при изучении аморфных твердых тел (см., однако, [112, 113, 123, 771, 1396]). В ряде случаев это связано с тем, что невозможно получить образцы больших размеров.

Одним из методов структурных исследований является метод EXAFS, в котором измеряется зависимость коэффициента поглощения от энергии за краем рентгеновского поглощения. Электроны, фотоинжектированные из глубокого электронного состояния (например, из K -оболочки) данного атома, рассеиваются в

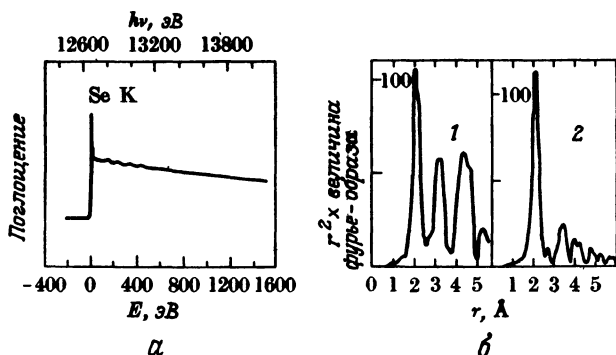


Рис. 6.5. *a* — результаты анализа EXAFS (тонкой структуры протяженного рентгеновского спектра поглощения) для кристаллического селена.

Энергия отсчитывалась от энергии связи электрона K -оболочки (12658 эВ).

б — зависимость произведения r^2 на величину фурье-образа от спектрального распределения, полученного при анализе EXAFS, от r .

Приведены данные для кристаллического (1) и аморфного (2) селена [1133].

обратную сторону соседними атомами, интерферируют с выходящей волной и модулируют коэффициент поглощения в соответствии с фазой возвращающейся волны (см. обзоры [1018, 1133, 1223]). Хотя результаты и могут быть подвергнуты преобразованию Фурье для получения РФР, но из-за трудности учета многократного рассеяния такой анализ не является прямым, как в случае дифракции рентгеновских лучей или электронов. Однако этот метод обладает особым преимуществом при изучении сплавов, поскольку каждый тип атомов имеет свой собственный край поглощения и связанную с ним тонкую структуру. Более того, использование источников излучения от синхротрона, имеющих интенсивность на четыре порядка выше интенсивности обычных рентгеновских трубок, резко снижает время, необходимое для получения спектров. В последнее время был опубликован ряд работ по теории EXAFS [74, 514, 549, 780, 781, 1222, 1224]. На рис. 6.5 показаны типичный спектр кристаллического селена и

результаты, полученные с помощью преобразования Фурье для кристаллического и аморфного селена. Из этих результатов видно, что метод способен дать точную информацию о первой координационной сфере: он позволяет судить о том, что в аморфном состоянии по сравнению с кристаллическим имеет место уменьшение расстояния между ближайшими атомами селена на 0,024 Å, а также уменьшение амплитуды колебаний атомов. Эксперименты на GeO_2 [1224], GeSe , GeSe_2 и As_2Se_3 [1134], а также As_2Te_3 [1030] дали сведения о локальной координации вокруг отдельных атомов в этих сплавах как в кристаллическом, так и в аморфном состояниях. В работах [604, 605] исследовано координационное число Си в аморфных сплавах $\text{As}_{1-x}\text{Se}_x$, в работе [548] — координационное число As в легированном аморфном Si.

Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния отражают присутствие колебательных мод, которые определяются массой атомов, силовыми постоянными и геометрическим расположением атомов. Сравнение результатов, полученных на кристаллических и аморфных материалах, дает возможность идентифицировать моды, связанные с локальными молекулярными группировками атомов, например в халькогенидах As идентифицируется молекула AsX_3 [808]. Для аморфных полупроводников с тетраэдрической координацией наиболее характерной чертой инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния является нарушение правил отбора, выполняющихся в кристалле (см. п. 6.7.7), что приводит к тому, что структура спектра в значительной степени определяется плотностью фотонных состояний. Последнюю можно рассчитывать для различных моделей структуры и сравнивать с экспериментом.

К другим методам, дающим информацию о структуре аморфных материалов, относятся ядерный магнитный резонанс (ЯМР), дифференциальный термический анализ (ДТА) и измерение вязкости. Для обнаружения областей упорядоченности, на которых наблюдается когерентная дифракция, полезным оказывается метод электронной микроскопии, имеющий высокую разрешающую способность. Так, в случае Ge этот метод может разрешить спор о том, как лучше описывать структуру материала: в виде непрерывной случайной сетки или как набор мелких упорядоченных областей (микрорекристаллов). С помощью электронной микроскопии очень легко обнаруживаются такие дефекты основной структуры аморфного материала, как кристаллизация, сегрегация или разделение фаз, а также поры больших размеров; однако о присутствии пор малых размеров (скажем, <100 Å) обычно судят по плотности и измерениям малоуглового рассеяния рентгеновских лучей или электронов (см. гл. 7).

Модели структуры аморфных твердых тел и жидкостей можно построить «на пальцах» или с помощью компьютера. Затем для какой-нибудь такой модели можно рассчитать ее рассеивающие свойства и вывести РФР, чтобы сравнить с экспериментом. Хотя для модели необходимым требованием является хорошее совпадение с экспериментальной РФР, следует отметить, что она оказывается удовлетворительной в редких случаях, так как РФР относительно нечувствительны к разным топологиям (см., например, п. 7.1.2). В случае тетраэдрических элементарных материалов с помощью рассчитанной РФР хорошо определяются лишь первая и вторая координационные сферы; для других же материалов, особенно состоящих из атомов более чем одного типа, даже это оказывается невозможным. Другие требования, предъявляемые к модели, состоят в том, что она должна давать правильное значение плотности материала, быть в состоянии объяснить как его метастабильность, теплоту кристаллизации, эффекты, связанные с отжигом, так и поведение материала под действием давления или одноосного сжатия. Координаты расположения атомов в этих моделях можно уточнять так, чтобы они воспроизводили правильное распределение длин ковалентных связей между ближайшими соседями и валентных углов; длины связей и величины валентных углов могут быть не строго фиксированными еще и на основании энергетических соображений, использующих подходящие значения силовых постоянных, которые определяют растяжения и закручивание связей. Модели структуры можно использовать для расчета колебательных свойств материала и, следовательно, инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния, или плотности электронных состояний — всех тех характеристик, которые можно сравнивать с экспериментом. К настоящему времени наиболее успешными оказались попытки построения структурных моделей для элементарных материалов с тетраэдрической и тройной координацией атомов (Ge, Si, As), а также для SiO_2 и близких к нему других простых ковалентно связанных бинарных систем. Более детальная информация о структуре отдельных материалов содержится в последующих главах. Читатель может обратиться также к обзорам [497, 498, 897, 1387].

6.4. Электрические свойства некристаллических полупроводников

В этом разделе мы обсудим плотность электронных состояний, края подвижности и разнообразные электрические измерения, относящиеся к некристаллическим полупроводникам. Вообще говоря, при изучении некристаллических полупроводников используются те же или аналогичные экспериментальные методы,

что и для кристаллических материалов; однако модели, с помощью которых в настоящей книге интерпретируются экспериментальные данные, несколько иные. Мы подведем итоги, опираясь на точки зрения, выдвинутые в предыдущих главах, и разовьем далее ряд представлений, относящихся к электрическим свойствам.

Большая часть наших рассуждений будет ограничиваться материалами, микроскопически однородными. Мы полагаем, что это обычно стекла, полученные охлаждением из расплава (за исключением SiO_2 , содержащего Na_2O в определенном интервале составов), и тонкие пленки, напыленные при определенных условиях. Однако во многих материалах локальные изменения

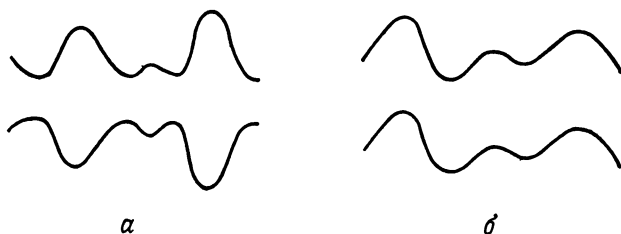


Рис. 6.6. Возможные формы пространственных флуктуаций краев зон в аморфных полупроводниках.

a—флуктуации деформационного типа; *b*—электростатические флуктуации.

плотности и состава, несомненно, имеют место, и это наряду с другими следствиями приводит к пространственным вариациям, или так называемым упругим флуктуациям запрещенной зоны (рис. 6.6, *a*). Кроме того, могут присутствовать также флуктуации «электростатической» природы (рис. 6.6, *b*), если в веществе имеются флуктуации плотности электрических зарядов. Например, известно, что во многих напыленных пленках Ge и Si содержатся поры (гл. 7), и если на некоторых из них останется заряд (после перестройки ненасыщенных орбиталей), то появятся такие флуктуации потенциала. Если масштаб этих флуктуаций в пространстве таков, что можно пренебречь туннелированием между соседними потенциальными ямами, то для описания переноса носителей заряда в зоне проводимости и в валентной зоне более подходящей является классическая теория протекания, чем описание с помощью краев подвижности. Представление о прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка для электронов с энергиями вблизи уровня Ферми E_F должно оставаться справедливым при низких температурах при условии, что величина $N(E_F)$ конечна, и, следовательно, часть этой главы может относиться даже к таким неоднородным пленкам. Мы предполагаем, что в Si и Ge, полученных напылением

в тлеющем разряде (предполагается, что в таких пленках отсутствуют поры), и в большинстве халькогенидных пленок и стекол крупномасштабные флуктуации потенциала малы по величине, и, действительно, при интерпретации большей части экспериментальных данных можно обойтись без рассмотрения этих флуктуаций.

6.4.1. Плотность состояний

Как мы показали в разд. 2.1; концепция плотности электронных состояний для некристаллических материалов остается справедливой в той же мере, что и для кристаллических. Ее форму можно определить различными экспериментальными методами. В разд. 2.10 мы предположили, что электронные состояния точно так же, как в кристаллах, расположены в зонах, разделенных запрещенными зонами, и, как и в кристаллах, состояния в запрещенной зоне являются следствием дефектов. Более того, до тех пор пока ближний порядок, присутствующий в кристаллической фазе, в некристаллической фазе существенно не изменяется (в кристаллической и некристаллической фазах сходные длины связей, валентные углы и локальная координация), в последней сохраняются основные черты плотности состояний кристалла, хотя имеются и различия. Однако в прошлом, до тех пор пока считалось, что зонная структура кристаллов определяется главным образом дальним порядком, именно сходные черты кристаллов и некристаллических твердых тел в основном представлялись самыми удивительными. Недавно же для расчета плотности состояний были развиты некоторые новые методы (а также ряд старых). Они не основываются на периодичности решетки и для них особенно существенной является структура ближнего порядка. Эти методы обсуждаются в последующих главах, где будет показано, что с их помощью удастся воспроизвести основные черты зонной структуры для ряда некристаллических материалов. Однако рассчитать вид плотности состояний вблизи краев зон, который часто определяет кинетические свойства материала, еще не представляется возможным, за исключением определенных случаев идеализированного потенциала (разд. 2.12). Тем не менее можно сказать, что для некристаллических материалов не следует ожидать пропорциональности между величинами $N(E)$ и $E^{1/2}$, полученной для кристаллов; в некоторых случаях мы будем предполагать, что $N(E) \sim E^n$, где n нужно определять из эксперимента.

Особо важным является вопрос о «состояниях в запрещенной зоне» как примесной, так и собственной природы. В одной из ранних работ, которая в значительной степени повлияла на развитие представлений о состояниях в запрещенной зоне, Козн,

Фриче и Овшинский [240] предположили, что некристалличность структуры влечет за собой перекрытие хвостов локализованных состояний от двух зон, как это показано на рис. 6.7, а. Те состояния, которые произошли из зоны проводимости, должны быть нейтральными, если они свободны, а те, которые произошли из валентной зоны, должны быть нейтральными, если заполнены. В области перекрытия хвостов эти состояния должны быть заряженными, что приводит к наличию центра с неспаренными спинами. Такие перекрывающиеся состояния должны закреплять положение уровня Ферми. Другой принципиальной

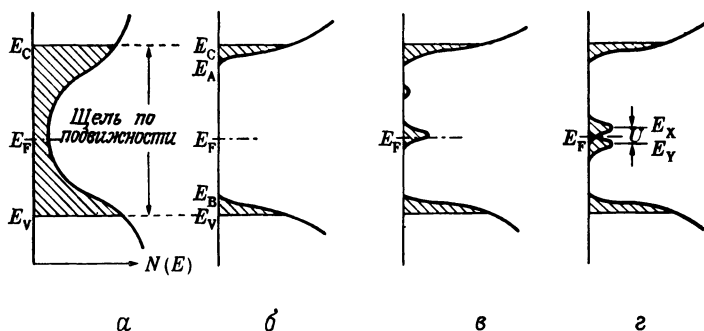


Рис. 6.7. Различные виды плотности состояний, которые, как предполагается, могут осуществляться в аморфных полупроводниках.

Области, соответствующие локализованным состояниям, заштрихованы. а — перекрывающиеся хвосты зоны проводимости и валентной зоны [240] — модель Коэна — Фриче — Овшинского; стрелками показана запрещенная зона по подвижности; б — истинная запрещенная зона, которая, как предполагается, может существовать в случае структуры типа непрерывной случайной сетки без дефектов; в — то же, что в случае «б», но при наличии частично компенсированной зоны, образованной уровнями дефектов; г — то же, что в случае «б», но при наличии перекрытия зон донорных (E_D) и акцепторных (E_A) уровней, связанных с одним и тем же дефектом. (На схеме не показана модель для халькогенидов с двухэлектронными энергетическими уровнями.)

особенностью этой модели было существование «краев подвижности» при энергиях в хвостах зон. Эти края подвижности отождествляются с введенными ранее Моттом [906] критическими энергиями, отделяющими локализованные состояния от нелокализованных, поэтому эту модель часто называют моделью Мотта — Коэна — Фриче — Овшинского. Разность между энергиями краев подвижности в зоне проводимости и валентной зоне называют «запрещенной зоной по подвижности» («щелью по подвижности»). Хотя и имеются определенные доказательства, свидетельствующие в пользу представления о краях подвижности (см. гл. 4, п. 6.4.2 и последующие разделы), в настоящее время считается, что предположение о перекрытии хвостов вряд ли применимо к аморфным полупроводникам и диэлектрикам, прозрачным в видимом или инфракрасном диапазонах. Мы полагаем, что идеальный аморфный полупроводник, в котором все ко-

валентные связи насыщены и в котором нет крупномасштабных флуктуаций, должен иметь плотность состояний вида, показанного на рис. 6.7, б, с истинной запрещенной зоной. Глубокие хвосты должны возникать только вследствие больших флуктуаций плотности вещества и валентных углов. Тем не менее, сильно перекрывающиеся хвосты, которые рассматривали Коэн и др. [240], вероятно, существуют в некоторых жидкостях, таких, как расширенная жидкая ртуть, которая при изменении объема или температуры претерпевает переход «металл — диэлектрик».

Однако считается, что в реальных некристаллических материалах, как мы это видели, имеются такие несовершенства, как примеси, свободные связи (точечные дефекты) или микропоры, на что указывалось в разд. 2.10. Эти дефекты точно так же, как в кристаллах, могут приводить к существованию уровней внутри запрещенной зоны. В полученных испарением пленках Ge и Si и некоторых их сплавах проводимость, особенно при низких температурах, осуществляется путем прыжков электронов между такими дефектными состояниями с энергией вблизи уровня Ферми. Плотность таких состояний зависит от условий напыления. Однако в халькогенидах, хотя о наличии дефектных состояний и можно судить по разным измерениям, эти состояния обычно не участвуют в проводимости на постоянном токе при тех температурах, когда ее можно измерить. В этих материалах перенос происходит в валентной зоне или зоне проводимости.

Тем не менее у халькогенидов и многих других аморфных полупроводников есть одна особенно интересная черта, о которой можно сказать, что она является их самым удивительным и поистине характерным свойством. Это свойство состоит в том, что уровень Ферми расположен вблизи середины запрещенной зоны и оказывается там закрепленным¹⁾ в широком интервале температур. Данное свойство не является универсальным; действительно, авторы работ [775, 1211] с помощью разложения смесей SiH_4 с PH_3 или BH_3 в газовом разряде приготовили образцы, которые оказались сильно легированными, причем уровень Ферми был сдвинут и располагался даже близко к зоне проводимости или валентной зоне (см. гл. 7). В стеклах, а также, может быть, в пленках кремния и германия, полученных из паровой фазы или методом распыления, примеси обычно не дают такого эффекта, очевидно, из-за большой склонности к насыщению связей (разд. 2.10). Тем не менее аморфные полупроводники обычно не являются «собственными» в том смысле, что положение уровня Ферми контролируется валентной зоной и зоной проводимости. Соответствующие доказательства собраны, например, Фриче [442, 443]; экстраполяция прямослинейной за-

¹⁾ Определение понятия закрепления дано в разд. 2.9.

висимости $\log \sigma$ от $1/T$ вплоть до низких температур совместно с измерениями термо-э. д. с. и эффекта поля — все указывает на то, что каким-то образом уровень Ферми закреплен вблизи середины запрещенной зоны. Для халькогенидов соответствующие доказательства обсуждаются в дальнейшем в гл. 9.

Альтернативные по отношению к модели КФО картины для плотности состояний в запрещенной зоне показаны на рис. 6.7, *в* и *г*. На рис. 6.7, *в* зона глубоких акцепторов частично заполнена электронами, созданными более слабой зоной доноров. Естественно, доноры и акцепторы могут поменяться ролями. Простая модель, предложенная Дэвисом и Моттом [284], основывалась на нескольких экспериментальных результатах, из которых следовало конечное значение плотности состояний на уровне Ферми. До тех пор пока полная плотность состояний в запрещенной зоне невелика, эта модель допускает оптическую прозрачность без каких бы то ни было предположений о величине матричных элементов переходов; однако не было предложено объяснения, почему состояния, контролирующие уровень Ферми, должны лежать в середине запрещенной зоны. Мотт [914] высказал предположение о том, что если эти состояния проистекают от дефекта, например, свободной связи, то они могут выступать и как доноры (E_V), и как акцепторы (E_X), причем условия однократного или двукратного заполнения этих состояний приводят к образованию двух зон, разделенных соответствующей энергией Хаббарда U . Эта модель проиллюстрирована на рис. 6.7, *г*.

В этой модели даже в отсутствие дополнительных компенсирующих центров уровень Ферми E_F должен лежать между этими двумя зонами, если они не перекрываются, или должен быть закреплен внутри этих зон, если они перекрываются. В случае сильного перекрытия, как это следует ожидать при высокой плотности состояний, эта модель перестает существенно отличаться от модели, показанной на рис. 6.7, *в*; если же зоны хорошо разделены, то эта модель приближается к модели, предложенной (хотя и по другим причинам) в работе [848] и обсуждавшейся в [110].

С тех пор как рассмотренные выше модели были предложены, появилось много экспериментальных данных, которые дают более ясную картину распределения плотности состояний в запрещенной зоне аморфных полупроводников. В частности, мы упомянем здесь результаты Спира [1207] по измерению эффекта поля в аморфном Si, полученном при разложении SiH_4 в тлеющем разряде (см. гл. 7). Оказалось, что для этого материала уровень Ферми расположен вблизи минимума плотности состояний, лежащего между двумя максимумами. Спир предположил, что ответственные за эти состояния центры возникают

благодаря *парам* свободных связей на дефектах, аналогичных по своей природе дивакансии в кристалле [1358]. Нижний (E_V) и верхний (E_X) уровни, связанные с этим дефектом, соответствуют связывающим и антисвязывающим состояниям и, таким образом, отделены друг от друга энергией, которая больше хаббардовской энергии U . Эта модель обсуждается далее в гл. 7. В Si и Ge, полученных из паровой фазы, плотность состояний слишком велика, так что проанализировать ее распределение по эффекту поля не представляется возможным. Исследования прыжковой проводимости (гл. 7) в зависимости от температуры [694, 696, 1072] интерпретированы в предположении, что *максимум* плотности состояний совпадает с E_F ; аналогичное заключение можно сделать для сплавов Ge—Fe. К совершенно другим выводам пришли авторы работы [125], измерявшие проводимость и термо-э. д. с. в зависимости от отжига (гл. 7). Ситуация в Si и Ge, полученных из паровой фазы, является сложной из-за присутствия как пор, так и точечных дефектов, таких, как дивакансии. По аналогии со свободными связями на поверхности скола кристалла [646, 786] мы можем ожидать совершенно полного спаривания таких связей на внутренних поверхностях пор, но получившиеся при этом состояния могут лежать при энергиях, отличающихся от тех, которые соответствуют изолированным дивакансиям. Однако в аморфных материалах могут существовать поры с нечетным числом свободных связей, так что один спин может остаться неспаренным. Кроме того, как указывалось ранее, если какие-то поры останутся заряженными, то можно ожидать наличия крупномасштабных флуктуаций потенциала.

Модель, основанная на представлении о таких флуктуациях потенциала, согласно которой уровень Ферми в аморфных полупроводниках располагается вблизи середины запрещенной зоны, предложена Фриче [441] и другими авторами. Они предполагают, что в аморфных полупроводниках существуют флуктуации «электростатической» природы типа показанных на рис. 6.6, б, но такой глубины, что минимумы края зоны проводимости лежат ниже максимумов валентной зоны. Математические следствия таких флуктуаций потенциала еще мало исследованы, но все же можно предсказать, во-первых, что для зонного механизма проводимости энергия активации электропроводности должна быть больше, чем энергия активации для термо-э. д. с. (разд. 2.9), и, во-вторых, что не следует ожидать межзонной люминесценции, поскольку электроны и дырки движутся по различным каналам протекания.

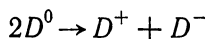
Если для состояний в запрещенной зоне аморфных Ge и Si принять модель, согласно которой две зоны локализованных состояний, связанных с дефектами, перекрываются и дают конеч-

ную плотность состояний на уровне Ферми, то можно ожидать как сигнала ЭПР и парамагнетизма Кюри, так и прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, выступающей при низких температурах как преобладающий механизм переноса носителей заряда. То же самое должно следовать из модели рис. 6.7, в. Эти явления действительно наблюдаются на аморфных Si и Ge, полученных из паровой фазы (гл. 7), а ЭПР наблюдается также в Si, напыленном в тлеющем разряде, если температура напыления не слишком велика [1256]. В чистых отоженных халькогенидных стеклах или пленках ни одно из этих явлений обычно не наблюдается¹⁾ [до тех пор пока не проведена предварительная подсветка при низких температурах (см. разд. 9.6)]. Тем не менее есть множество доказательств (их следует рассмотреть позднее) того, что в халькогенидах имеются состояния в запрещенной зоне, и уровень Ферми закреплен вблизи ее середины. В принципе это можно было бы объяснить с помощью модели, аналогичной предложенной для Ge и Si, но в которой две зоны дефектов не перекрываются в такой степени, чтобы это можно было обнаружить. Однако такая модель не в состоянии объяснить многих других явлений, а именно люминесценцию с энергией фотонов, примерно равной половине ширины запрещенной зоны, проводимость типа Поллака — Джебела на переменном токе (разд. 2.19) и температурную зависимость эффекта поля. Эти явления обсуждаются позднее; здесь же достаточно сказать, что для состояний в запрещенной зоне халькогенидов (и возможно, аморфного As, как и аналогичных материалов с малым координационным числом) требуется совершенно другая модель. Мы обсудим модель, предложенную Стритом и Моттом [1238] и Моттом, Дэвисом и Стритом [948], о которой уже кратко упоминалось в разд. 2.10 и 3.5.

Первая попытка дать объяснение, которое позволило бы совместить факты отсутствия ЭПР и парамагнетизма с существенным фактом постоянства положения уровня Ферми, была сделана Андерсоном [52, 53]. Он предполагал, что число орбиталей или связывающих состояний, которые могут занимать электроны в стекле, больше числа электронных пар и что все орбитали либо заняты двумя электронами, либо свободны. Это обусловлено тем, что двукратно занятая орбиталь представляет собой прочную связь, но при этом предполагается, что энергии, затраченной на образование этой связи, более чем достаточно для компенсации энергии отталкивания (энергии Хаббарда) между двумя электронами. Андерсон показал, что эта модель с «отрицательной хаббардовской энергией U » обеспечивает закрепление

¹⁾ См., однако, обсуждающиеся в разд. 9.4 результаты работы [543] по As_2Te_3 , полученному разбрызгиванием.

уровня Ферми без введения однократно занятых парамагнитных центров. Вариант этой концепции в приложении к халькогенидам, который, как мы полагаем, в состоянии объяснить еще большее количество экспериментальных данных¹⁾, состоит в следующем: дополнительные орбитали находятся на специфических дефектах, а именно, свободных связях, которые должны быть нейтральны, если заняты одним электроном. Предполагается, что незанятая свободная связь образует ковалентную связь с орбиталью неподеленной пары соседнего атома халькогена и, таким образом, имеет большую энергию связи (подобно V_K -центру, см. разд. 3.3). Если обозначить через D^+ , D^0 и D^- свободные связи, когда на них нет ни одного, есть один и есть два электрона соответственно, то предполагается, что реакция



является экзотермической. Таким образом, все свободные связи положительно или отрицательно заряжены; уровень Ферми определяется энергиями состояний D^+ и D^- , и в системе нет нескомпенсированных спинов. Если это так, то любое уширение, связанное с разупорядочением, должно быть мало, так что зоны локализованных состояний не перекрываются. Перенос носителей заряда по этим состояниям в запрещенной зоне состоит из прыжков одновременно двух электронов, которые увлекают за собой локальное нарушение или поляризационное облако (гл. 3). Такой перенос обычно не наблюдается, за исключением, может быть, проводимости на переменном токе (разд. 4.5).

В этой модели может отсутствовать плотность состояний в запрещенной зоне в смысле Франка — Кондона, так что материал является прозрачным; мы можем написать $N(E_F) = 0$. И напротив, истинная плотность состояний, которую мы будем называть $N_0(E_F)$, может быть очень велика.

Дальнейшее обсуждение этой модели и ее следствий проводится ниже в этой главе и в гл. 9.

6.4.2. Край подвижности

Представление о крае подвижности, отделяющем локализованные состояния от нелокализованных, было введено в гл. 2 и является характерной чертой всех моделей, показанных на рис. 6.7. Край подвижности определяется как энергия, отделяющая состояния, являющиеся локализованными, от состояний, являющихся нелокализованными. Мы полагаем, что такая энергия в зоне проводимости и валентной зоне некристаллических си-

¹⁾ Для сравнения модели Андерсона с представленной здесь моделью см. работу Мотта [935].

стем существует всегда, хотя в некоторых случаях, таких, как зона проводимости в жидком аргоне (разд. 5.12) и в SiO_2 , она расположена очень близко к краю зоны. Весьма четкое доказательство существования края подвижности было получено для систем, известных под названием ферми-стекол, где уровень Ферми вырожденного электронного газа можно передвигать, проходя через эту критическую энергию (гл. 4). Для аморфных полупроводников вследствие закрепленности уровня Ферми, обсуждавшейся в предыдущем разделе, точно такой способ исследования краев подвижности непригоден, хотя в случае *легированного* Si, полученного напылением в тлеющем разряде, исследователи должны подойти близко к этому способу. Однако в пользу существования краев подвижности свидетельствует много фактов, полученных при электрических измерениях, в частности проводимости, термо-э. д. с., эффекта Холла и дрейфовой подвижности. Эти факты и рассматриваются в настоящей главе. Что касается природы разупорядочения, то мы будем предполагать, что оно носит *собственный* характер, т. е. обусловлено скорее *наличием разупорядочения ближнего порядка*, нежели случайными полями точечных дефектов. Для таких элементов, как Si, основным источником разупорядочения скорее всего являются локальные изменения валентных углов, но для некоторых материалов свой вклад в разупорядочение вносит разброс длин ковалентных связей или, например, вариации плотности вещества или его состава *на расстояниях порядка нескольких длин связей*. Оценки андерсоновской энергии V_0 для разупорядочения, связанного с такими причинами, с неизбежностью являются грубыми, но, возможно, значение V_0 порядка 1 эВ не лишено смысла: для многих аморфных материалов оно приводит к выводу, что область локализованных состояний у краев зон имеет протяженность $\sim 0,1\text{--}0,3$ эВ (разд. 2.10) и меньше для некоторых других материалов.

В этом разделе мы рассмотрим природу процессов проводимости, происходящих как выше, так и ниже края подвижности в условиях отсутствия вырождения, т. е. когда уровень Ферми E_F расположен ниже E_A (рис. 6.7, б) на энергию, много большую kT , и концентрации носителей заряда при E_A и E_C определяются статистикой Больцмана. Носители могут быть возбуждены при переходе через запрещенную зону термическим или оптическим путем, а также инжектированы из электрода; в последних двух случаях равновесный уровень Ферми надо заменять квазиуровнем Ферми.

1. *Прыжковая проводимость между E_C и E_A (прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка в хвосте локализованных состояний)*. Предположим для примера (рис. 6.8), что плотность состояний вблизи дна зоны проводимости имеет вид

$N(E) = C(E - E_A)^n$. Расстояние a_E в пространстве между локализованными состояниями (разд. 2.6) можно определить выражением

$$a_E^3 = \frac{1}{N(E) V_0},$$

где V_0 — параметр, характеризующий разупорядочение. Величина $\langle a_E \rangle$, усредненная по всей зоне проводимости (если все состояния были бы локализованными), была бы равна среднему расстоянию между атомами; в хвосте плотности состояний

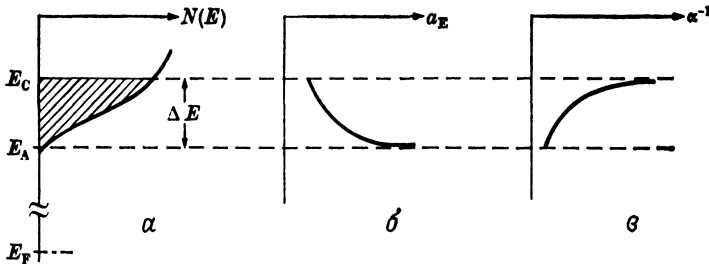


Рис. 6.8. a — плотность состояний $N(E)$ на краю зоны проводимости, содержащая в интервале ΔE локализованные состояния; b — зависимость среднего расстояния a_E между локализованными состояниями от энергии; v — зависимость характерного размера α^{-1} локализованных состояний от энергии. На краю подвижности $E_C \alpha^{-1} \rightarrow \infty$.

$a_E > a$. Протяженность локализованных состояний в пространстве также меняется с энергией. При энергии E_C получаем $\alpha^{-1} \rightarrow \infty$, и состояния становятся нелокализованными; при энергиях ниже E_C и близких к E_C величина α^{-1} убывает как $(E_C - E)^{2/3}$ (разд. 2.9). Мы полагаем, что более глубоко в хвосте величину α^{-1} можно считать постоянной, хотя это, конечно, является приближением. Считая, что зависимость a_E и α^{-1} от энергии в частных случаях имеет определенный вид, и прыжки осуществляются между ближайшими соседними состояниями, авторы [1373] нашли, при какой энергии будет протекать ток. Мы, однако, думаем, что прыжки с длиной прыжка, фиксированной положением ближайших соседних состояний, могут иметь место только при условии, когда величина kT сравнима с энергетическим интервалом, занятым локализованными состояниями. При $kT \sim \Delta E$ с определенностью должна доминировать проводимость по нелокализованным состояниям с энергией E_C . Вместо проводимости по ближайшим состояниям, следуя работе [480], мы рассмотрим проводимость прыжкового типа с переменной длиной прыжка и перейдем к определению того, при какой энергии происходят прыжки, а также рассчитаем температурную за-

висимость проводимости такого типа, энергию прыжка и подвижность. Соответствующий анализ выглядит следующим образом.

Сначала определим энергию E_m , при которой число носителей максимально. Для выбранного вида плотности состояний легко показать, что выше E_A оно равно nkT . Плотность состояний при E_m есть

$$N(E_m) = C(nkT)^n = N(E_c) \left(\frac{nkT}{\Delta E} \right)^n,$$

где $N(E_c)$ — плотность состояний на крае подвижности. Запишем теперь вероятность прыжка при энергии вблизи E_m (при самосогласованном предположении, что энергетический интервал участвующих в прыжке состояний мал) в виде

$$v = v_{ph} \exp \left(-2\alpha r - \frac{\omega}{kT} \right), \quad (6.1)$$

где r и ω — переменные (зависящие от T) средняя длина прыжка и энергия, а v_{ph} — величина, относящаяся к частоте фонона, которая будет обсуждаться ниже.

Следуя расчету разд. 2.7 для прыжков вблизи уровня Ферми при постоянной плотности состояний, запишем теперь энергию прыжка как $^{3/4}[\pi r^3 N(E_m)]^{-1}$. Если $N(E_m)$ имеет вид, приведенный выше, то можно максимизировать вероятность прыжка, что дает следующие выражения для r и ω :

$$\begin{aligned} r &= \frac{9(\Delta E)^n}{8\pi\alpha N(E_c) n^n (kT)^{n+1}}; \\ \omega &= \frac{3}{4} \left(\frac{8}{9} \right)^{3/4} \left[\frac{(kT)^{3-n} (\Delta E)^n \alpha^3}{\pi n^n N(E_c)} \right]^{1/4}. \end{aligned} \quad (6.2)$$

Вероятность прыжка тогда зависит от T следующим образом:

$$v = v_{ph} \exp \left[-BT^{-(n+1)/4} \right],$$

где

$$B = 3 \left(\frac{8}{9} \right)^{3/4} \left[\frac{(\Delta E)^n \alpha^3}{\pi N(E_c) n^n k^{n+1}} \right]^{1/4}.$$

Используя разумные величины для некоторых параметров, оценим среднюю длину прыжка и энергию. Для линейной плотности состояний в хвосте ($n = 1$), $E = 0,3$ эВ, $\alpha^{-1} = 10$ Å и $N(E_c) = 2 \cdot 10^{21}$ см⁻³·эВ⁻¹ при $T = 300$ К эти величины имеют значения: $r = 30,5$ Å, $\omega = 0,05$ эВ. Рассчитанные значения, и в особенности r из-за экспоненты, в которой стоит степень $^{1/4}$, довольно нечувствительны к выбранным параметрам. Заметим, что r значительно больше, чем a_E ($a_E \sim 18$ Å при энергии на kT выше E_A , если взять $V_0 = 1$ эВ), и $\omega \sim 2kT$.

Свяжем теперь вероятность прыжка с подвижностью и, наконец, с проводимостью. Как и в разд. 2.7, запишем

$$\mu_{\text{пр}} = \frac{eD}{kT} \quad \text{и} \quad D = \frac{1}{6} v r^2. \quad (6.3)$$

Таким образом,

$$\mu_{\text{пр}} = \frac{1}{6} \frac{e v r^2}{kT}, \quad (6.4)$$

где r определяется выражением (6.2). Тогда подвижность должна иметь температурную зависимость вида

$$\mu_{\text{пр}} = C v_{ph} T^{-(n+3)/2} \exp(-BT^{-(n+1)/4}). \quad (6.5)$$

Температурная зависимость предэкспоненциального множителя в формуле (6.5), однако, еще не записана полностью, поскольку v_{ph} может зависеть от температуры. Если бы величина v_{ph} определялась формулой типа формулы Миллера — Абрагамса, то в v_{ph} входил бы множитель $r^2 \omega$, т. е. температурная зависимость вида $T^{-(3n-1)/4}$. Однако, как обсуждалось в разд. 3.5, в такой ситуации, т. е. когда радиус локализованного состояния больше соответствующей длины волны фонона, формула Миллера — Абрагамса вряд ли подходит¹⁾.

Неопределенность в величине и характере температурной зависимости предэкспоненциального множителя (гл. 3), как и некоторые вопросы, связанные с протеканием по путям прохождения тока, вызывают трудности при оценке значения подвижности, которое можно ожидать для прыжковой проводимости в хвосте зоны. Тем не менее можно утверждать, что даже в пренебрежении какой бы то ни было температурной зависимостью предэкспоненциального множителя температурная зависимость подвижности не является просто активационной с одной энергией активации, а имеет в координатах Аррениуса наклон, уменьшающийся с уменьшением температуры, так что при данном значении T тангенс угла наклона равен величине $(n+1)$, умноженной на энергию прыжка [480]. Расчет прыжковой проводимости у края зоны, проведенный в [188, 189] и основанный на теории протекания, дает вид температурной зависимости для $\mu_{\text{пр}}$, аналогичный (6.5), но степень T оказывается равной $(n+1)/(n+4)$ вместо полученной величины $(n+1)/4$.

Проводимость, связанную с прыжками в хвосте зоны, можно записать как $n e \mu_{\text{пр}}$, где n — число электронов в хвосте, опреде-

¹⁾ Эмин [376] утверждал, что для энергий прыжка, сравнимых с максимальной энергией фонона или больших, величина v_{ph} должна быть пренебрежимо мала. Этот вопрос рассматривается в п. 3.5.1, и найдено, что для v_{ph} разумной оценкой может быть $\omega/(\alpha a)^2$, где a — межатомное расстояние.

ляемое формулой

$$n = \int_{E_A}^{\infty} N(E) \exp \left[-\frac{E - E_F}{kT} \right] dE, \quad (6.6)$$

Тогда для проводимости получается выражение, содержащее $\exp [-(E_A - E_F)/kT]$. Эта активационная зависимость обычно преобладает над температурной зависимостью подвижности.

2. *Проводимость по нелокализованным состояниям при энергиях выше E_C .* При возрастании температуры прыжковая проводимость, механизм которой описан в п. 1, будет происходить по все более и более высоким состояниям, дойдя до максимального тока. Однако если предположить, что в области энергий, близких к E_C , имеется скачок подвижности, то ток вблизи E_C никогда не будет переноситься по локализованным состояниям. Скорее всего при некоторой критической температуре или, точнее, в некотором температурном интервале будет иметь место переход к проводимости за счет носителей в нелокализованных состояниях.

В этом случае подвижность определяется соотношениями

$$\mu_{\text{нелок}} = \frac{eD}{kT}, \quad D = \frac{1}{6} v_{el} a^2, \quad (6.7)$$

где τ_{el} — электронная частота ($\sim \hbar^2/ma^2$) и a — теперь то состояние, на котором теряется фазовая когерентность электронной волны. Следовательно, при $T = 300$ К

$$\mu_{\text{нелок}} \sim \frac{1}{6} \left(\frac{e}{kT} \right) \frac{\hbar}{m} \sim 6 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (6.8)$$

С другой стороны, можно записать

$$\mu_{\text{нелок}} = \frac{\sigma_{\text{мин}}}{eN(E_C)kT}, \quad (6.9)$$

где $\sigma_{\text{мин}}$ — минимальная металлическая проводимость (разд. 2.6), определяемая в случае, когда координационное число равно шести и имеет место вертикальное разупорядочение, выражением

$$\sigma_{\text{мин}} = 0,026 \frac{e^2}{\hbar a}. \quad (6.10)$$

Для случая горизонтального разупорядочения эта величина, вероятно, в 3 раза больше (разд. 2.6). Тогда выражение (6.10) при $a = 4$ Å дает $\sigma_{\text{мин}} \sim 150 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Вообще в зависимости от величины a для большинства материалов $\sigma_{\text{мин}}$ может, вероятно, находиться в пределах от 100 до 600 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При $\sigma_{\text{мин}} = 150 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $N(E_C) = 2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$ формула (6.9) при $T = 300$ К дает $\mu_{\text{нелок}} \sim 20 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Термо-э. д. с., эффект Холла и дрейфовая подвижность для переноса заряда при энергиях выше и ниже F_C будут рассмотрены в последующих разделах, и соответствующие результаты резюмируются в разд. 6.6.

6.4.3. Температурная зависимость проводимости на постоянном токе

В рамках описанных выше моделей для плотности состояний и краев подвижности в аморфных полупроводниках действуют три механизма проводимости, которые можно обнаружить в соответствующих интервалах температур.

а. Перенос носителей заряда, возбужденного за край подвижности в нелокализованные (распространенные по всему объему тела) состояния с энергиями E_C или E_V . Проводимость (для электронов) имеет вид

$$\sigma = \sigma_{\min} \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right),$$

где величина $\sigma_{\min}$ была рассмотрена в гл. 2 и предыдущем разделе. Если $(E_C - E_F)$ является линейной функцией T во всем исследуемом интервале температур, то график зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ представляет собой прямую линию¹⁾. В таком случае запишем

$$E_C - E_F = E(0) - \gamma T. \quad (6.11)$$

Тогда наклон такой зависимости $\ln \sigma(1/T)$ будет равен $E(0)/\gamma$, а точка пересечения прямой с осью ординат должна соответствовать величине $\sigma_{\min} \exp(\gamma/k)$.

б. Перенос, связанный с носителями, возбужденными в локализованные состояния у краев зон, и имеющий прыжковый характер при энергиях вблизи E_A или E_B . Для такого процесса в предположении, что проводимость осуществляется электронами, имеем

$$\sigma = \sigma_1 \exp\left(-\frac{E_A - E_F + \omega_1}{kT}\right), \quad (6.12)$$

где ω_1 — энергия активации прыжка. Как это обсуждалось в предыдущем разделе, энергия ω_1 должна убывать с уменьшением температуры, поскольку по своей природе проводимость имеет прыжковый характер с переменной длиной прыжка. Однако, поскольку основной вклад в температурную зависимость

¹⁾ Даже в случае, если положение E_F фиксировано относительно краев зон, следует ожидать температурную зависимость энергии активации вследствие изменения ширины запрещенной зоны с температурой.

проводимости вносит множитель, определяющий активацию носителей, то снова следует ожидать приблизительно линейную зависимость $\ln \sigma$ от $1/T$.

Оценить величину σ довольно трудно, однако можно ожидать, что она на несколько порядков меньше, чем $\sigma_{\min}$, в частности из-за меньшей эффективной плотности состояний вблизи энергии E_A по сравнению с E_C , а также из-за меньшей подвижности, как это показано в п. 6.4.2. Добавим, что наклон прямой зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ и точку ее пересечения с осью ординат при $1/T = 0$ влияет любая зависимость величины E_A — E_F от температуры. Это влияние аналогично тому, которое испытывает наклон и точка пересечения графика $\ln \sigma(1/T)$, построенного для процесса «а».

в. Если плотность состояний на уровне Ферми E_F конечна, то в проводимость будут вносить вклад носители заряда с энергией вблизи E_F . Эти носители могут совершать прыжки между локализованными состояниями аналогично тому, как это происходит при примесной проводимости в сильно легированных кристаллических полупроводниках. Этот вклад в проводимость можно записать как

$$\sigma = \sigma_2 \exp\left(-\frac{\omega_2}{kT}\right), \quad (6.13)$$

где $\sigma_2 \leq \sigma_1$ и ω_2 — энергия активации прыжка, величина которой порядка половины ширины зоны локализованных состояний, если плотность состояний имеет вид, показанный на рис. 6.7, в. При таких температурах, когда kT меньше ширины этой зоны или $N(E)$ имеет вид, показанный на рис. 6.7, а или г, прыжков между ближайшими соседями не происходит. Тогда при достаточно низкой температуре можно ожидать, что имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка:

$$\dot{\sigma} = \sigma'_2 \exp(-BT^{-1/4}), \quad (6.14)$$

где $B = 2 [\alpha^3/kN(E_F)]^{1/4}$ и $N(E)$ считается постоянной в интервале $\sim kT$. Этот результат получен в разд. 2.7, где было установлено, что разные расчеты приводят к различным численным значениям постоянной B , меняющейся от 1,7 до 2,5 (см. также [1053]). Предэкспоненциальные множители σ_2 и σ'_2 , как и σ_1 , с трудом поддаются оценке (см. гл. 3) в основном из-за неопределенности величины ν_{ph} .

Полная проводимость с учетом всех перечисленных процессов представляется как интеграл по всем возможным энергетическим состояниям. Таким образом, для состояний, лежащих выше E_F ,

$$\sigma = \int \sigma(E) dE,$$

где (разд. 2.2)

$$\sigma(E) = eN(E)\mu(E)kT \frac{df(E)}{dE}$$

и $f(E)$ — функция Ферми — Дирака. На рис. 6.9 схематически показаны зависимости $N(E)$, $\mu(E)$, $f(E)$ и $df(E)/dE$ от E для со-

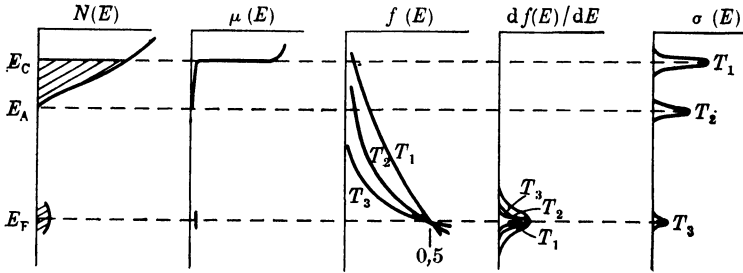


Рис. 6.9. Иллюстрация к влиянию температуры на характер проводимости: $T_1 > T_2 > T_3$.

стояний, лежащих выше E_F , а также характер изменения $\sigma(E)$ с температурой. На рис. 6.10 представлен график зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$. Если плотность состояний, связанных с дефектами на уровне Ферми E_F , высока, то механизм «б» в любом температурном диапазоне может не быть доминирующим и при изменении температуры может происходить непосредственный переход от механизма «а» к механизму «в».

Дэвис и Мотт в 1970 г. [284] при исследовании проводимости аморфных полупроводников при высоких температурах представляли ее в то время в виде $\text{Sech}(-E/kT)$ и строили график зависимости S от E . Согласно их данным, для большинства материалов величина S имела значения порядка $10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что могло хорошо согласовываться с $\sigma_{\text{мин}} \exp(\gamma/k)$. Величина предэкспоненциального множителя иногда использовалась как тест для проводимости на краю подвижности, однако мы полагаем, что в связи с неопределенностью множителя $\exp(\gamma/k)$ этот тест не

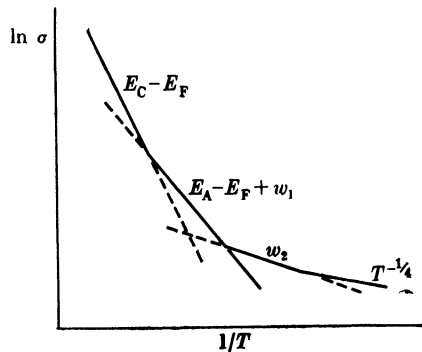


Рис. 6.10. Температурная зависимость проводимости, которую следует ожидать на основании модели, представленной на рис. 6.9.

Указаны энергии активации, связанные с различными описанными в тексте процессами.

вполне справедлив. В разд. 6.6 будет показано, что совместное рассмотрение данных, полученных при измерениях проводимости, термо-э. д. с., дрейфовой подвижности и эффекта Холла в зависимости от температуры, может привести к довольно двусмысленной интерпретации результатов.

6.4.4. Поведение аморфных полупроводников в жидком состоянии

В этом разделе мы обсудим поведение электропроводности некоторых некристаллических полупроводников в жидком состоянии. Исследованные материалы можно разделить на два класса следующим образом.

1. Материалы, которые не могут быть получены путем закалки из расплава, т. е. Ge, Si и соединения $A^{III}B^V$. Эти материалы в жидком состоянии являются металлами и при плавлении после предшествующей кристаллизации их проводимость резко возрастает. Координационное число в жидком состоянии отличается от того, которое имеет место для твердого состояния. На

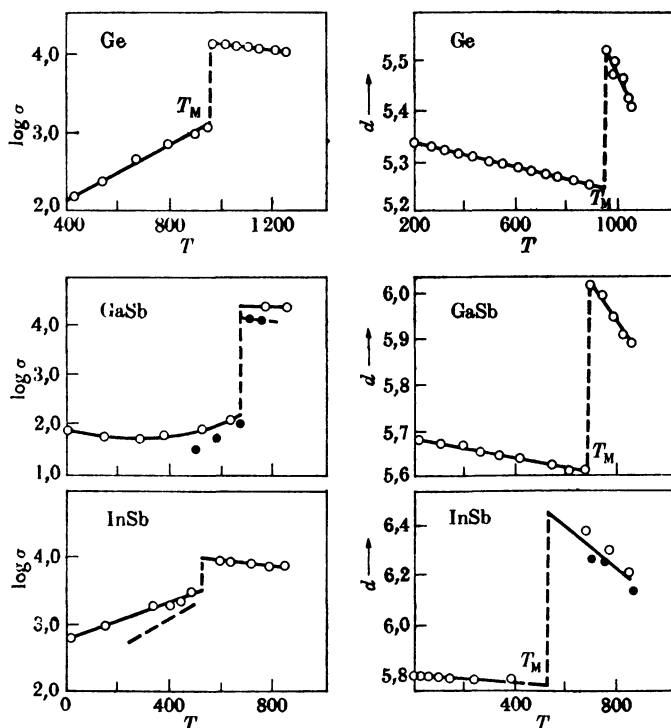


Рис. 6.11. Резкие изменения проводимости σ (в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и плотности d (в $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$) при плавлении некоторых материалов, не образующих стекол [611].

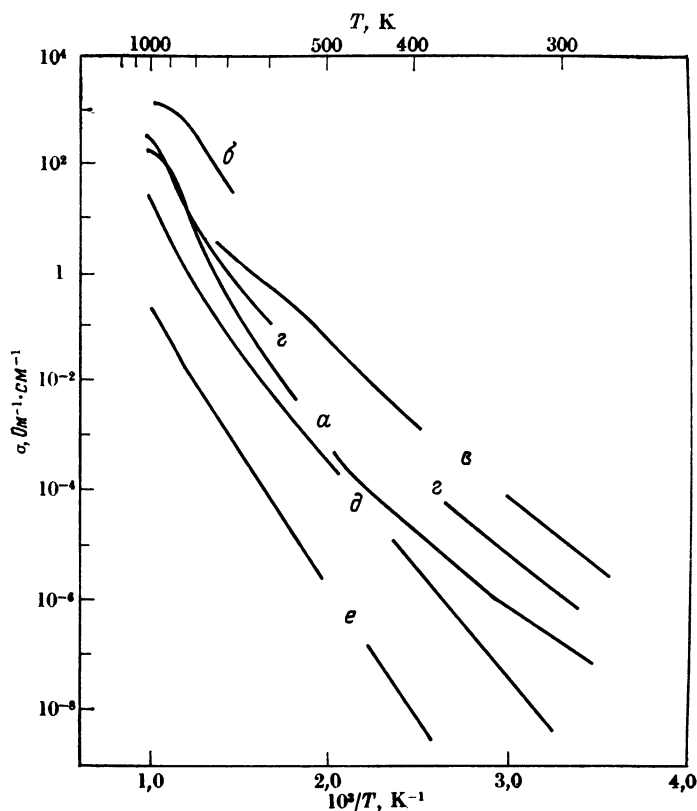


Рис. 6.12. Температурная зависимость проводимости некоторых халькогенидных стекол в твердом и жидком состояниях [838].

$a - \text{As}_{30}\text{Te}_{48}\text{Si}_{12}\text{Ge}_{10}$; $б - \text{As}_2\text{Te}_3$; $в - \text{As}_2\text{S}_3\text{Te}_2$; $г - \text{As}_2\text{SeTe}_2$; $д - \text{As}_2\text{Se}_2\text{Te}$; $е - \text{As}_2\text{Se}_3$.

рис. 6.11 показаны проводимость и плотность нескольких материалов этого типа (согласно работе Иоффе и Регеля [611]).

2. Среди аморфных полупроводников, которые можно получить путем закалки из расплава, существуют материалы двух типов: стабильные стекла, не кристаллизующиеся даже при медленном нагревании, и стекла, не кристаллизующиеся при быстром нагревании, но кристаллизующиеся при медленном. Между этими двумя типами нет резкой разницы, но большее различие во временах кристаллизации делает такое подразделение полезным на практике. Общим же свойством обоих этих типов материалов представляется то, что они сохраняют в жидком состоянии полупроводниковые свойства. На рис. 6.12 показано несколько примеров (в соответствии с работой [838]). В жидкости наклон графика зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ часто оказывается

больше, чем в твердом состоянии. Поскольку наклон дает экстраполированную к $T = 0$ энергию активации проводимости, этот факт указывает на то, что запрещенная зона в жидком состоянии убывает с T быстрее и это убывание носит нелинейный характер; действительно, *ширина запрещенной зоны в жидкости меньше* и при достаточно высокой температуре может стремиться к нулю. Некоторое указание на это имеется на кривой для As_2Te_3 , которая при $\sigma \sim 10^3 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ имеет загиб. Другие примеры такого постепенного перехода к металлическим свойствам можно увидеть, рассматривая аналогичные кривые для жидких сплавов $\text{Te}-\text{Se}$ (гл. 10). Вероятно, во всех случаях при нагревании жидкости происходит возрастание координационного числа, как это описано для разных материалов в гл. 5. Многочисленные примеры такого перехода в металлическое состояние для тройных стекол приводятся в работах Хейсти и Кребса [520, 521].

6.4.5. Проводимость на переменном токе

Как мы видели в разд. 6.4.3, существуют три механизма переноса заряда, которые могут давать вклад в проводимость на постоянном токе в аморфных полупроводниках. Все они могут давать вклад и в проводимость на переменном токе следующим образом.

а. Перенос за счет носителей, возбужденных в нелокализованные состояния вблизи E_c и E_v . Для таких носителей мы должны ожидать, что $\sigma(\omega)$ описывается формулой типа формулы Друде

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma(0)}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (6.15)$$

Время релаксации τ , однако, весьма мало ($\sim 10^{-15}$ с) и до тех пор, пока частота не достигнет величины $\sim 10^{15}$ Гц, нельзя ожидать уменьшения $\sigma(\omega)$ по закону ω^{-2} (т. е. поглощения на свободных носителях). Это соответствует энергии фотона, лежащей в интересующих нас материалах выше края фундаментального поглощения. В любом случае, как мы видели в разд. 2.10, для столь малых значений τ формула Друде почти неприменима. Тем не менее она дает прекрасное совпадение с экспериментом для большинства жидких металлов, за исключением жидкого Te (разд. 5.15). Даже если время τ велико, следует ожидать отклонений от формулы Друде, если плотность состояний существенно изменяется в интервале энергий $\hbar/\tau$. В п. 6.7.4 мы рассчитаем вклад в $\sigma(\omega)$ от свободных носителей, который можно ожидать для аморфных полупроводников. Здесь же важно подчеркнуть, что в радиочастотном диапазоне (скажем, вплоть до

10^7 Гц) не следует ждать никакой частотной зависимости проводимости, связанной с носителями в нелокализованных состояниях.

б. Перенос за счет носителей, возбужденных в локализованные состояния вблизи краев валентной зоны или зоны проводимости. В настоящее время неизвестно о проведении каких-либо законченных теоретических расчетов $\sigma(\omega)$ для прыжковой проводимости в случае электронов, подчиняющихся статистике невырожденного электронного газа. Но мы должны ожидать, что частотная зависимость σ окажется аналогичной той, которая получена для вырожденного газа (см. ниже п. «в»), т. е. $\sigma \sim \omega [\ln(v_{ph}/\omega)]^4$. Эта зависимость приблизительно соответствует $\sigma \sim \omega^s$, где $s < 1$ при $\omega < v_{ph}$. Чтобы оценить частоту, с которой начнется такое увеличение проводимости, надо сравнить величины прыжковой проводимости на переменном и постоянном токе (п. 6.4.2). Температурная зависимость рассматриваемой компоненты проводимости на переменном токе должна быть той же, что и зависимость концентрации носителей у края зоны, так что для зоны проводимости эта компонента σ/ω должна расти как $\exp[-(E_A - E_F)/kT]$.

в. Прыжковый перенос электронов с энергиями вблизи уровня Ферми (при условии, что величина $N(E_F)$ конечна). К настоящему времени для проводимости такого сорта сделано несколько теоретических расчетов (см. обзор Поллака [1067]). Величина $\sigma(\omega)$ должна расти с частотой так же, как для случая «б». Однако теперь отсутствует экспоненциальная зависимость от температуры, и $\sigma(\omega)$ должна быть пропорциональна T , если величина kT мала по сравнению с интервалом энергий, где $N(E)$ можно считать постоянной, и должна не зависеть от T , если kT больше ширины некоторой достаточно хорошо определенной зоны дефектов, в которой заключен уровень E_F . В работе [284] с использованием формулы, полученной в [79], проведен анализ наблюдаемых результатов (соответствующий обзор см. в разд. 2.15), который дает

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{3} \pi e^2 kT [N(E_F)]^2 \alpha^{-5} \left[\ln\left(\frac{v_{ph}}{\omega}\right) \right]^4. \quad (6.16)$$

В работах [186, 197, 1062, 1063, 1066] обсуждаются предположения, которые были сделаны при выводе этой формулы. Главными из них являются следующие: предполагается, что прыжки осуществляются внутри независимых *пар* центров, т. е. можно пренебречь прыжками с участием трех и более центров, а также предполагается, что между энергией активации прыжка и длиной прыжка нет никакой корреляции. В формуле Поллака вместо приведенного нами множителя $\pi/3$ фигурирует множитель $\pi^3/96$. Авторы работы [191] также получили аналогичную

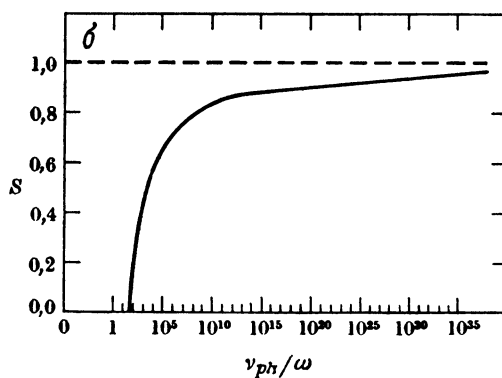
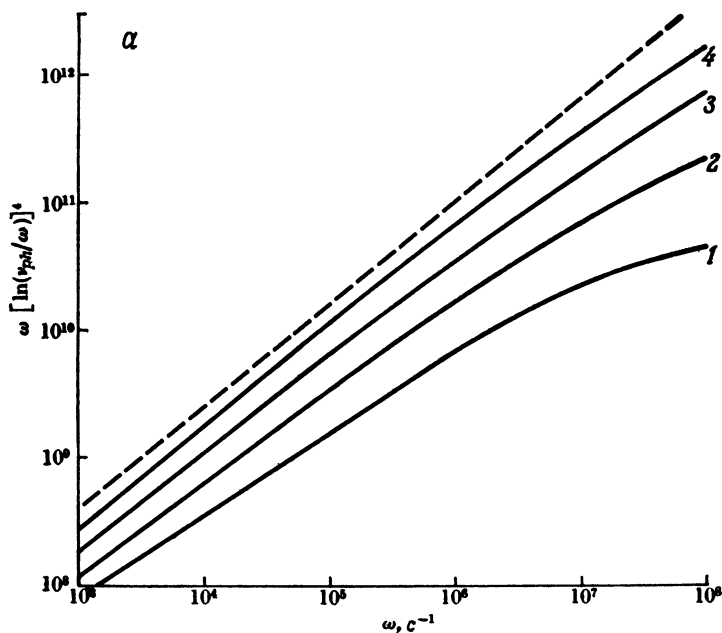


Рис. 6.13. а — зависимость $\omega \ln^4(\nu_{ph}/\omega)$ от ω для различных значений $\nu_{ph} = \tau_0^{-1} (\text{с}^{-1})$.
 1 — $\tau_0 = 10^{-10}$; 2 — $\tau_0 = 10^{-11}$; 3 — $\tau_0 = 10^{-12}$; 4 — $\tau_0 = 10^{-13}$. Пунктирная линия соответствует зависимости $\omega^{0.8}$.
 б — зависимость величины $s = 1 - [4/\ln(\nu_{ph}/\omega)]$ от ν_{ph}/ω .

формулу, но с несколько иным числовым множителем — $3,66 \pi^2/6$.

Частотную зависимость, предсказываемую выражением (6.16), можно записать как $\sigma(\omega) \sim \omega^s$, где s при $\omega \ll \nu_{ph}$ является слабой функцией частоты. Поэтому график $\ln \sigma(\omega)$ в зависимости от $\ln \omega$ является почти линейным с наклоном s , который определяется выражением

$$s = \frac{d \{ \ln [\omega \ln^4 (\nu_{ph}/\omega)] \}}{d (\ln \omega)} = 1 - \frac{4}{\ln (\nu_{ph}/\omega)}.$$

График зависимости $\omega \ln^4 (\nu_{ph}/\omega)$ от ω показан на рис. 6.13, а, а кривая зависимости s от ν_{ph}/ω (в сильно сжатом масштабе по оси абсцисс) — на рис. 6.13, б.

При определенной частоте, например при $\omega = 10^4 \text{ с}^{-1}$, s изменяется от 0,4 до 0,8 для ν_{ph} в интервале 10^7 — 10^{13} Гц, и значения s вне интервала 0,4—0,8 маловероятны.

Авторы работ [193, 194] использовали более общий подход к прыжковой проводимости дебаевского типа. Этот подход можно применить как к прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка и проводимости за счет прыжков через случайные потенциальные барьеры, так и в случаях сочетания того и другого прыжковых механизмов. Авторы вывели формулы как для вещественной (σ_1), так и для мнимой (σ_2) частей проводимости, главные члены в которых имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_1(\omega)}{\sigma_1(\infty)} &= 1,84 \omega \tau_0 [\log_{10}(\omega \tau_0)^{-1}]^4; \\ \frac{\sigma_2(\omega)}{\sigma_1(\infty)} &= -0,359 \omega \tau_0 [\log_{10}(\omega \tau_0)^{-1}]^5. \end{aligned} \quad (6.17)$$

Здесь $\tau_0 = 1/\nu_{ph}$, а сами выражения нормированы к $\sigma_1(\infty)$. На рис. 6.14 показаны эти результаты (в виде точечных кривых) в сравнении с результатами, полученными по полным формулам (пунктирные кривые), а также с численными результатами

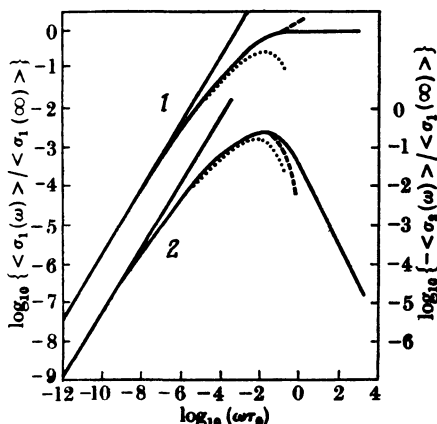


Рис. 6.14. Сравнение точных результатов (сплошные кривые) с результатами, полученными по асимптотическим (точечные кривые) и полным (пунктирные кривые) формулам для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Группа кривых 1 относится к действительной части проводимости, группа кривых 2 — к мнимой. Прямые линии имеют наклон 0,82 [193].

(сплошные кривые) [193]. Отношение $\sigma_2(\omega)/\sigma_1(\omega)$, получающееся из (6.17), имеет вид

$$-\sigma_2(\omega)/\sigma_1(\omega) = 0,293 \log_{10}(\omega\tau_0)^{-1}.$$

Соответствующее отношение для случая прыжков через случайные потенциальные барьеры в 5 раз больше, что дает возможность различать эти два случая прыжковой проводимости на эксперименте (см. также соображения, изложенные ниже).

Большой интерес должно представлять экспериментальное определение частоты фонона ν_{ph} . Следует ожидать, что при сильной поляризации на локализованном состоянии ν_{ph} имеет низкие значения и более того, величина ν_{ph} должна изменяться с температурой T , если $T > \Theta/2$ (разд. 3.6). В случае прыжковой проводимости с участием пар состояний низкие значения ν_{ph} должны проявляться в низких значениях s (см. рис. 6.13, б).

Формулы, основанные на предположении о том, что прыжки происходят между двумя локализованными состояниями в парах состояний, приводят к $\sigma(\omega) = 0$ при $\omega = 0$. Другие расчеты прыжковой проводимости на переменном токе в предельном случае включают в себя и проводимость на постоянном токе (ссылки см. в работе [1066]). Здесь существенно отметить, что проводимость на постоянном токе, связанная с прыжками носителей заряда, имеет конечное значение (при $T \neq 0$ имеет место описанный выше механизм «в»), и при достаточно низких частотах следует ожидать плавного перехода к проводимости, не зависящей от частоты. Чтобы $\sigma(\omega)$ превышала $\sigma(0)$, требуется, чтобы длина прыжка на переменном токе была меньше длины прыжка на постоянном токе. Для случая проводимости с переменной длиной прыжка последняя на постоянном токе определяется выражением (2.62), а именно:

$$r_0 = \frac{3}{4} \left[\frac{3}{2\pi a N(E_F) kT} \right]^{1/4}, \quad (6.18)$$

длина же прыжка на переменном токе — выражением (2.96):

$$r_\omega = \frac{1}{2a} \ln \left(\frac{\nu_{ph}}{\omega} \right). \quad (6.19)$$

На рис. 6.15 представлена зависимость r_0 и r_ω от $N(E_F)$, T и ν_{ph}/ω при $\alpha^{-1} = 8$ Å. Таким образом, при $T = 100$ К и $\nu_{ph} = 10^{12}$ Гц переход от проводимости на постоянном токе к проводимости на переменном токе следует ожидать при $\omega \sim 2,2 \times 10^{-3}$ с⁻¹, если $N(E_F) = 10^{18}$ см⁻³·эВ⁻¹, и при $\omega \sim 5,7 \cdot 10^3$ с⁻¹, если $N(E_F) = 10^{19}$ см⁻³·эВ⁻¹. Для значений плотности состояний выше 10^{19} см⁻³·эВ⁻¹ частотно-зависимая проводимость получается при неприемлемых значениях параметров.

На рис. 6.16 схематически показаны зависимости проводимости от частоты, которые следует ожидать для трех описанных

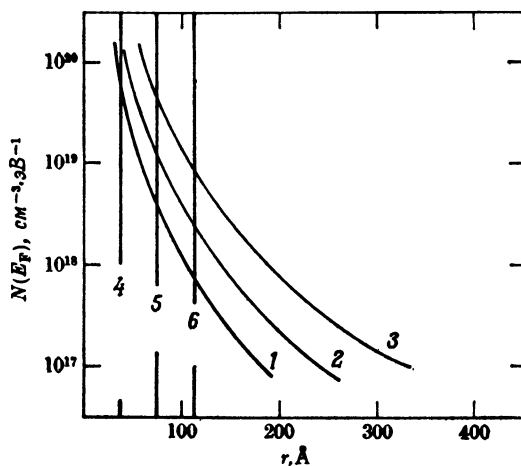


Рис. 6.15. Зависимости длины прыжка $r(0)$ для проводимости на постоянном токе и $r(\omega)$ для проводимости на переменном токе от $N(E_F)$, v_{ph}/ω и температуры.

Кривые 1–3 относятся к величине $r(0)$ при температурах 300, 100 и 30 К-соответственно. Вертикальные прямые 4–6 дают $r(\omega)$ при различных значениях отношения v_{ph}/ω ; 4– $v_{ph}/\omega=10^4$; 5– $v_{ph}/\omega=10^5$; 6– $v_{ph}/\omega=10^{12}$.

выше механизмов. В случаях двух прыжковых механизмов (б) и (в) $\sigma(\omega)$ растет как ω^5 . На практике наблюдается тот меха-

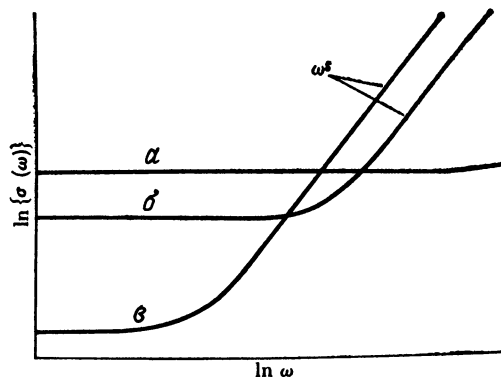


Рис. 6.16. Схематический вид частотной зависимости проводимости для трех механизмов переноса, описанных в тексте.

низм, который при данной температуре дает наибольшую проводимость; в ситуации, показанной на рис. 6.16, это должно озна-

чать, что прыжковая проводимость вблизи края зоны не должна наблюдаться ни при какой частоте. Напротив, если при более низкой частоте преобладает зависимость типа ω^s за счет механизма «б», то при этом должен исключаться механизм «в». Установить же, какой из механизмов, «б» или «в», определяет проводимость на переменном токе, можно по соответствующим температурным зависимостям.

Измерения проводимости на переменном токе в диапазоне частот $10\text{--}10^5$ Гц удобно проводить с помощью мостовой схемы с чувствительным нуль-индикатором. Экспериментальные трудности возникают при малом тангенсе угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$; тогда геометрия образца выбирается такой, чтобы потери были по возможности максимальными. Вплоть до частот $\sim 10^7$ Гц, соответствующих верхнему пределу частот, пропускаемых электрическими цепями, можно использовать Q -метр. При более высоких частотах используется микроволновая техника (до 10^{10} Гц — линии задержки и до 10^{12} Гц — волноводы). Вещественная и мнимая части проводимости обычно определяются с помощью эквивалентной схемы образца, представляющей собой параллельное соединение сопротивления и емкости. Из этих измерений можно также определить диэлектрическую проницаемость, диэлектрические потери, показатель преломления и коэффициент оптического поглощения. Частотные зависимости этих параметров часто полезно знать для установления модели и механизма проводимости.

Данные по проводимости для некоторых аморфных полупроводников будут приведены в последующих главах. Во многих материалах зависимость $\sigma(\omega)$ типа ω^s и слабая температурная зависимость наблюдаются при таких достаточно высоких частотах или достаточно низких температурах, когда проводимость на постоянном токе при любом механизме переноса существенно меньше проводимости на переменном токе. Для ряда халькогенидов [256, 612, 706, 707, 755, 1000 1111, 1112] обнаружено, что $s \approx 0,8\text{--}1$, а плотность состояний на уровне Ферми, определяемая с помощью формулы (6.16), находится в пределах от 10^{18} до 10^{21} см $^{-3}$ ·эВ $^{-1}$. Однако, как указывали Фриче [442] и другие авторы, значения $N(E_F)$, полученные таким способом, часто оказываются на два порядка выше соответствующих значений, полученных другими методами. Представляется, что лишь в небольшом числе случаев прыжковый механизм проводимости является наиболее вероятным. Лучшими примерами таких систем являются кремний и германий, полученные осаждением в газовом разряде. Для них в работе [7] из выражения (6.16) получено, что значения $N(E_F)$ находятся в согласии с оценками, использующими методику эффекта поля. Однако даже в этих результатах (см. гл. 7) величина s ($\sim 0,95$) представляется

слишком высокой (см. рис. 6.13, б), так что из нее следуют значения $\nu_{ph} \sim 10^{30} \text{ с}^{-1}$!

Вопрос о том, обязательно ли факт наблюдения частотно-зависимой проводимости, изменяющейся как ω^s , предполагает прыжковый характер проводимости, ставился также и другими авторами [442, 629, 1070]. Представляется очевидным, что нет, поскольку возможен и ряд других механизмов. Абсолютно всегда требуется, чтобы имела система с экстремально широким распределением времен релаксации τ (хотя, как указывает Поллак [1066], для получения величины s , близкой к 0,8, важна форма распределения). Поэтому механизм переноса не ограничивается процессами, которые дают еще и проводимость на постоянном токе, или электронными процессами вообще.

Примером неэлектронного механизма является модель, первоначально предложенная для объяснения линейной температурной зависимости теплоемкости, наблюдавшейся во многих стеках при низких температурах (см. п. 6.8.1). В этой модели [54, 1046] основным является предположение о том, что некоторое число атомов или групп атомов могут занимать два равновесных положения, лишь слабо различающиеся по энергии. Барьер, разделяющий два минимума энергии, должен быть достаточно высок, так что резонансное туннелирование оказывается запрещенным, но достаточно мал, чтобы тепловое равновесие могло устанавливаться за короткое время эксперимента (скажем, $10^{-10} < t < 10^3 \text{ с}$). Требуется также, чтобы пары минимумов, о которых идет речь, были вырожденными с точностью до нескольких kT . Распределение вероятности разности энергий по всем парам, разумеется, перекрывает гораздо более широкий интервал энергий; необходимо также, чтобы это распределение было *плавным* в масштабе kT . В работе [1070] обсуждается возможность того, что движение атомов между двумя своими положениями определяет характер проводимости на переменном токе. При этом, конечно, предполагается, что соответствующий переход включает в себя чистый перенос заряда.

В случае халькогенидов при интерпретации зависимости типа ω^s , где $s \sim 0,8$, с помощью модели парных прыжков возникает ряд проблем. Уже упоминался тот факт, что полученные значения $N(E_F)$ оказываются во многих случаях слишком высокими. Далее, в нашей модели для состояний в запрещенной зоне халькогенидов, рассмотренных в п. 6.4.1 и обсуждающихся затем в гл. 9, предполагается, что электроны захватываются на состояния дефектов парами, причем кулоновская энергия отталкивания между электронами компенсируется выигрышем в энергии, связанным с искажением решетки. Поэтому туннелирование таких биполяронов можно было бы рассматривать в качестве возможного механизма проводимости на переменном токе. В работе

[1045] указывается, однако, что энергия активации, связанная с туннелированием биполяронов, столь велика (она равна примерно половине запрещенной зоны), что скорость перехода должна сократиться до чрезвычайно малых значений, за исключением, может быть, очень близких пар состояний [945] (см. разд. 9.3). Даже тогда следует ожидать низкое эффективное значение ν_{ph} и соответственно низкое значение s .

Эллиот [368, 369] предложил модель механизма, ответственного за проводимость на переменном токе в халькогенидах, которая позволяет преодолеть большую часть трудностей, связанных с интерпретацией при помощи формулы Остина — Мотта. Представление Эллиота основывается на модели заряженных дефектных центров, о которых идет речь в разд. 4.1 и в гл. 9. Предполагается, что два электрона, находящиеся на центре D^- , совершают переход на центры D^+ скорее путем прыжков, чем путем туннелирования сквозь потенциальный барьер, разделяющий эти центры. Из квазинепрерывного распределения высот барьеров, возникающих благодаря перекрывающимся кулоновским потенциальным ямам близких пар, следует требуемый размытый спектр времен прыжков. В этой модели для $N/2$ пар центров проводимость на переменном токе имеет вид

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi^2 N^2 \kappa}{24} \left(\frac{8e^2}{\kappa W_M} \right)^6 \frac{\omega^s}{\nu_{ph}^{s-1}}, \quad (6.20)$$

где κ — диэлектрическая постоянная, W_M — высота потенциального барьера, разделяющего далекие пары. Параметры s и W_M связаны соотношением

$$1 - s = \frac{6kT}{W_M}.$$

Величина W_M может быть приблизительно равна ширине запрещенной зоны материала, и, следовательно, для халькогенидов, где ширина запрещенной зоны лежит в пределах 0,8—2,3 эВ, параметр s принимает значения от $\sim 0,81$ до 0,95 при комнатной температуре. Далее, s зависит от температуры таким образом, как это обычно наблюдается. Значения N , полученные по экспериментальным данным для халькогенидов мышьяка и Se, находятся в пределах от $1,8 \cdot 10^{18}$ до $2,2 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$. Аналогичная теория, развитая для случая надбарьерных прыжков простых поляронов (а не биполяронов), была исследована при интерпретации данных по аморфному мышьяку [371], о котором известно, что в нем имеется высокая концентрация центров типа D^0 (см. гл. 8).

Рассматривая параллельно более ранние результаты, Дэвис и Мотт [284] заметили для нескольких материалов корреляцию между величиной проводимости на переменном токе (на данной

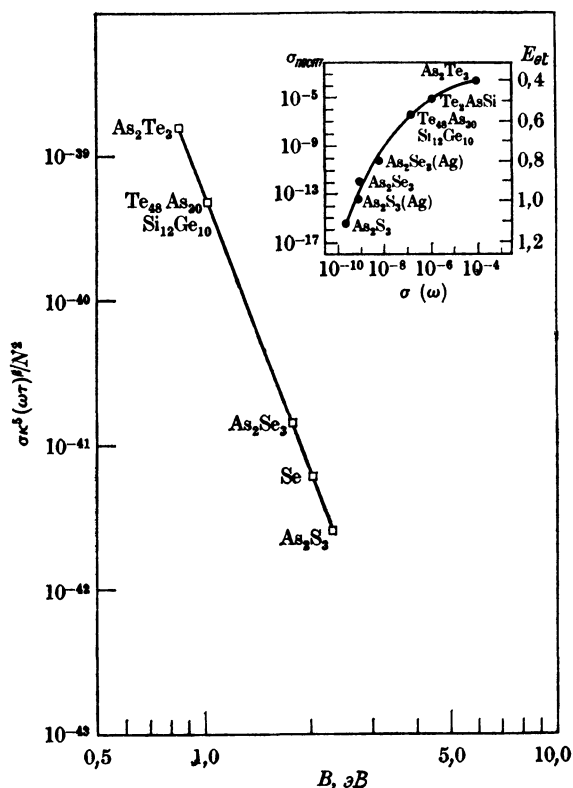


Рис. 6.17. Зависимость $\ln[\sigma(\omega)\kappa^5(\omega\tau)\beta/N^2]$ при $\omega = 10^6 \text{ с}^{-1}$ от $\ln B$ для различных халькогенидных стекол [369].

B — ширина запрещенной зоны. Согласно теории, эта прямая должна иметь наклон 6; на самом деле она имеет наклон 6,3. На вставке показана взаимосвязь между $\sigma(\omega)$ и энергией активации проводимости на постоянном токе ($E_{et} = B/2$) [284].

частоте) и проводимостью на постоянном токе или шириной запрещенной зоны (см. вставку на рис. 6.17). Эта ранее непонятная корреляция совершенно естественно объясняется теорией Эллиота. При прочих равных условиях следует ожидать, что $\sigma(\omega)$ меняется обратно шестой степени ширины запрещенной зоны. Согласно выражению (6.20), график зависимости $\log[\sigma(\omega)\kappa^5(\omega\tau)\beta/N^2]$, где $\tau = \nu_{ph}^{-1}$ и $\beta = 1 - s$, от $\log W_M$ должен иметь наклон -6 , который примерно и получается (рис. 6.17), когда значение W_M берется равным ширине запрещенной зоны B .

Плотности состояний, полученные по данным о проводимости на переменном токе для приготовленных из паровой фазы пленок германия, в предположении, что за нее ответственны пар-

ные прыжки, оказываются столь высокими, что нарушается условие применимости выражения (6.16). Это обсуждается в разд. 7.14, где предполагается, что проводимость на переменном токе может быть обусловлена присутствием пор в материале. Для материалов, подобных германию, получаемому из паровой фазы, в которых проводимость на постоянном токе обусловлена прыжками с переменной длиной прыжка, в принципе оказывается возможным наблюдать при возрастании частоты переход от проводимости на постоянном токе к проводимости на переменном для *одной и той же системы состояний*. Этот переход наряду с другими авторами изучали и авторы [68]. Их результаты укладывались в теорию электронных прыжков, развитую в [1137] и представляющую собой анализ, включающий и предельный переход в проводимости на постоянном токе.

На частотах ~ 1 МГц и выше обычно наблюдается, что $\sigma(\omega) \sim \omega^s$, где $s > 1$, причем часто $s \sim 2$. Хотя этот результат может быть и экспериментальной ошибкой, связанной с сопротивлением электродов [1241], он наблюдался (см., например, [1000]) с помощью методики, в которой требуется отсутствие электрических контактов с образцом. Другие авторы сообщали о более сильных степенных зависимостях, чем это ожидается в прыжковой модели (см. работы Поллака [1062, 1963]). Возможно, в некоторых случаях при высоких частотах становится преобладающим непосредственное поглощение фотонов (разд. 2.5). Однако Поллак делает оценки, согласно которым этот механизм не в состоянии обеспечить наблюдаемые величины $\sigma(\omega)$, давая для них значения, отличающиеся от наблюдаемых на несколько порядков.

Остин и Гарбет [77] предполагают совершенно иной механизм высокочастотной проводимости (на частотах выше 1 МГц). В их модели этот механизм связан с существованием длинного низкоэнергетического хвоста в процессах поглощения фононов. Эти процессы в кристаллических материалах обычно ограничиваются ближним и дальним ИК-диапазонами (скажем, 10^{12} — 10^{14} Гц) и связаны с поперечными оптическими методами при $k = 0$. До тех пор пока на элементарную ячейку приходится не более трех атомов, оптическое поглощение с помощью одного акустического фонона является запрещенным [1400]. В аморфном материале нарушение правил отбора может разрешить такое поглощение, которое с частотой должно следовать плотности состояний акустических фононов. В материалах с высокой степенью ионности или сильным электронно-фононным взаимодействием такой процесс наблюдается как «ультразвуковые потери». Авторы работы [41] предположили также, что если длина волны электромагнитного поля превышает среднюю длину свободного пробега, то вследствие взаимодействия с аку-

стическими фононами имеет место поглощение, не зависящее от температуры.

Предположение Остина и Гарбета подтверждается значением проводимости на переменном токе, которая связана с постоянной поглощения соотношением

$$\sigma(\omega) = \frac{n_0 \alpha}{377}.$$

Здесь σ выражается в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а α — в см^{-1} , n_0 — показатель преломления. Этот вывод, возможно, станет яснее, если обратиться к рис. 6.18, а, где на одной диаграмме представлены экспериментальные измерения оптического поглощения и проводимости на переменном токе для аморфного As_2Se_3 в широком интервале частот при $n_0 = 4$. Для удобства шкала частот показана в нескольких обычно используемых единицах. Данные по проводимости на переменном токе взяты из работы [612], по поглощению фононов — из [77], по краю фундаментального оптического поглощения — из [353]. Все результаты относятся к комнатной температуре. Данные для широкого диапазона частот в пределах 10^8 — 10^{12} Гц, отсутствующие на рис. 6.18, а, были получены для серии халькогенидов в работах [1249, 1250, 1279], где в диапазоне 10^9 — 10^{11} Гц использовались микроволновые волноводы, а на частотах выше 10^{11} Гц — метод инфракрасного поглощения. Некоторая часть их результатов показана на рис. 6.18, б. Было обнаружено, что в As_2S_3 и As_2Se_3 поглощение не зависит от температуры, в то время как в $\text{Ti}_2\text{SeAs}_2\text{Te}_3$ зависит. Для этого материала показанные экспериментальные точки относятся к температурно-независимой компоненте, преобладающей при температурах ниже 200 К. Зависимость $n_0 \alpha$ от частоты, начиная с $4 \cdot 10^9$ Гц вплоть до первого колебательного пика для As_2Se_3 и As_2S_3 , очень близка к ω^2 , а для $\text{Ti}_2\text{SeAs}_2\text{Te}_3$ — к $\omega^{1.8}$.

Зависимость типа ω^2 для далекого инфракрасного поглощения фактически не является свойством только халькогенидов. Такая зависимость имеет место как в некоторых силикатных и оксидных стеклах, так и в полиэтилентерефталате и полистироле. Представляется разумным приписывать это поглощению однофононной акустической модой, разрешенному благодаря разупорядочению [1250].

6.4.6. Термо-э.д.с.

В разд. 2.13 мы вывели формулы для термо-э. д. с. Здесь будет проведено дальнейшее обсуждение формул, относящихся к аморфным и жидким полупроводникам, и обсуждены экспериментальные данные.

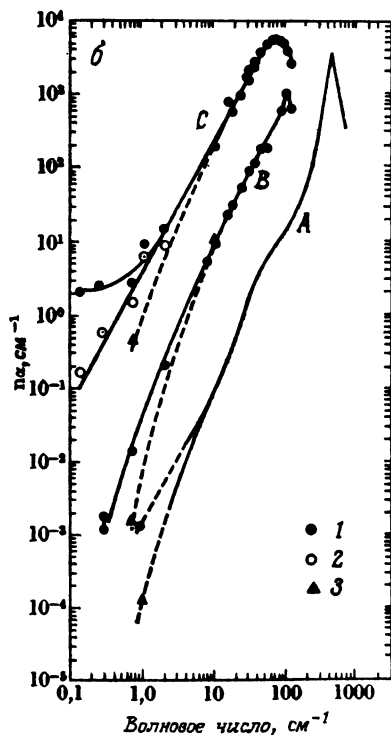
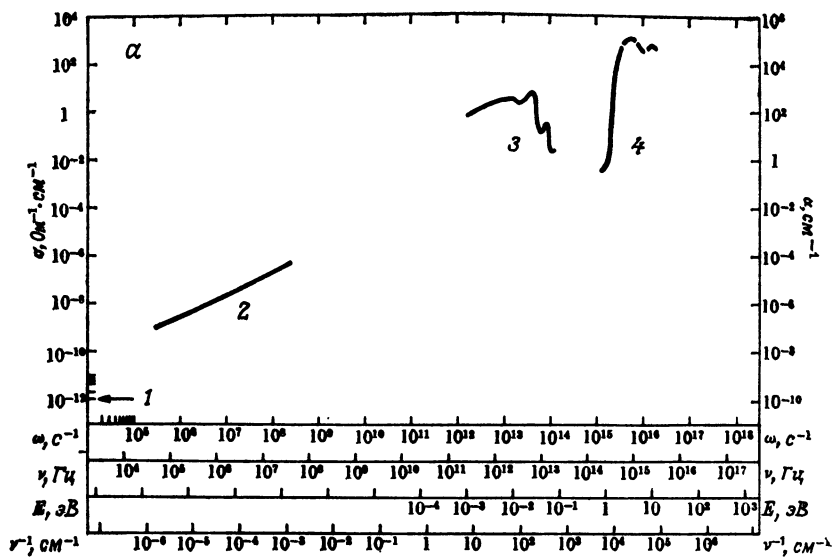


Рис. 6.18. *a* — проводимость на переменном токе и оптическое поглощение в аморфном As_2Se_3 в широком интервале частот при 300 К.

1 — область проводимости на постоянном токе; 2 — электронная прыжковая проводимость [612]; 3 — фононные моды [73]; 4 — электронные межзонные переходы [353].

b — зависимость произведения показателя преломления на коэффициент оптического поглощения в различных стеклах [1249].

A — SiO_2 ; *B* — As_2Se_3 ; *C* — $\text{Tl}_2\text{SeAs}_2\text{Te}_3$; 1 — 300 К; 2 — 100 К; 3 — 10 К.

Термо-э. д. с., или коэффициент Зеебека, измеряется как $\Delta V/\Delta T$, где ΔV — напряжение, возникающее между двумя точками в материале при условии, если между ними поддерживается небольшая разность температур ΔT . Для кристаллического полупроводника n -типа термо-э. д. с. дается выражением

$$S = -\frac{k}{e} \left(\frac{E_C - E_F}{kT} + A \right), \quad (6.21)$$

где E_C — энергия, соответствующая краю зоны проводимости, а AkT — средняя энергия движущихся электронов, отсчитанная от E_C . Величина A зависит от природы процесса рассеяния и обычно является постоянной, лежащей в пределах от 2 до 4. Если ток переносится дырками, S меняет знак на обратный и $E_C - E_F$ заменяется на $E_F - E_V$. В случае амбиполярной проводимости в термо-э. д. с. вносит вклад каждый из типов носителей в соответствии с вкладом, который они вносят в полный ток.

Мы не ожидаем, что в случае аморфных полупроводников эти формулы нуждаются в серьезной переработке и главным образом потому, что при $E_C - E_F$ или $E_F - E_V \gg kT$ член A вносит лишь малый вклад в S . Для переноса по нелокализованным состояниям следует ожидать, что величина A близка к единице (п. 2.9.3), а E_C или E_V относятся к соответствующим краям зон по подвижности. Для переноса по локализованным состояниям величина A также мала, а E_C и E_V следует заменить на E_A и E_B соответственно. Если одновременно имеет место несколько механизмов переноса, то следует просуммировать значения термо-э. д. с. для каждого из механизмов с соответствующим весом по аналогии с тем, как это делается для кристаллических полупроводников. Поэтому знак S является надежным индикатором n - или p -типа проводимости материала в противоположность эффекту Холла, который не может служить подобным индикатором (п. 6.4.7).

При температуре, соответствующей переходу от проводимости прыжкового типа на уровнях с энергией E_A к проводимости по нелокализованным состояниям с энергией E_C , будет иметь место изменение наклона кривой зависимости S от $1/T$. Поскольку пересечение графика $S(1/T)$ с осью ординат при $1/T = 0$ фактически остается неизменным, S должна проходить через некоторую переходную область между кривыми, соответствующими двум механизмам проводимости. Эта область может простирается внутри довольно широкого интервала температур, где наклон кривой S не имеет существенного значения (см. разд. 6.6).

Измерения S в зависимости от температуры дают, по-видимому, наиболее прямой способ определения температурного

коэффициента γ энергии активации проводимости — величины, имеющей, как было показано в п. 6.4.3, важное значение. Это показано на рис. 6.19. Как и ранее, мы полагаем, что в ограниченном интервале температур (для материала n -типа)

$$E = E_C - E_F = E(0) - \gamma T, \quad (6.22)$$

что дает для S (при $A = 1$)¹⁾ выражение

$$S = -\frac{k}{e} \left[\frac{E(0)}{k} - \frac{\gamma}{k} + 1 \right]. \quad (6.23)$$

Кривая зависимости S от $1/T$ имеет наклон, который дает величину $E(0)$ (как и в зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$, разд. 4.3), а пе-

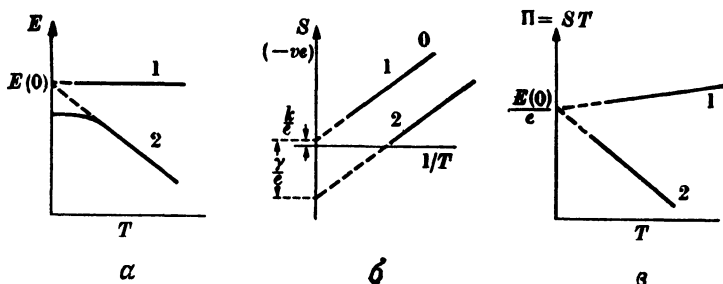


Рис. 6.19. Иллюстрация влияния температурной зависимости ширины запрещенной зоны на наклон и точку пересечения графиков $S(1/T)$ и $\Pi(T)$ с осью ординат.

$\alpha - E = E_0 - \gamma T$; $\delta - S = -(k/e) [(E(0)/kT - \gamma/k + 1)]$; $\epsilon - \Pi = [E(0)/e] - (\gamma/e - k/e) T$, $\gamma = -\partial E/\partial T$. На кривых 1 $\gamma = 0$; на кривых 2 $\gamma \neq 0$. На рис. 6.19, α наклон кривой 2 соответствует $-\gamma$; на рис. 6.19, δ наклоны прямых 1 и 2 соответствуют $E(0)/e$; на рис. 6.19, ϵ наклон прямой 1 соответствует k/e , наклон прямой 2 соответствует $-(\gamma/e - k/e)$.

ресечение кривой с осью ординат при $1/T = 0$ дает γ . С другой стороны, γ определяется наклоном температурной зависимости коэффициента Пельтье $\Pi = ST$.

Измерения термо-э. д. с. на халькогенидных аморфных полупроводниках показали, что последние в большинстве случаев являются полупроводниками p -типа. Детальные измерения температурной зависимости достаточно сложны из-за трудностей, связанных с измерением малых напряжений на высокоомном материале. Экспериментальные результаты были получены в ряде работ [198, 481, 1000, 1154, 1155]. Некоторые из них будут обсуждаться в разд. 6.6 и гл. 9.

Результаты, полученные Эдмондом [353] для некоторых жидких халькогенидов, показаны на рис. 6.20, б. В табл. 6.2 проводится сопоставление наклонов соответствующих кривых с данными, полученными по измерениям проводимости

¹⁾ См. работу [190] и разд. 2.13.

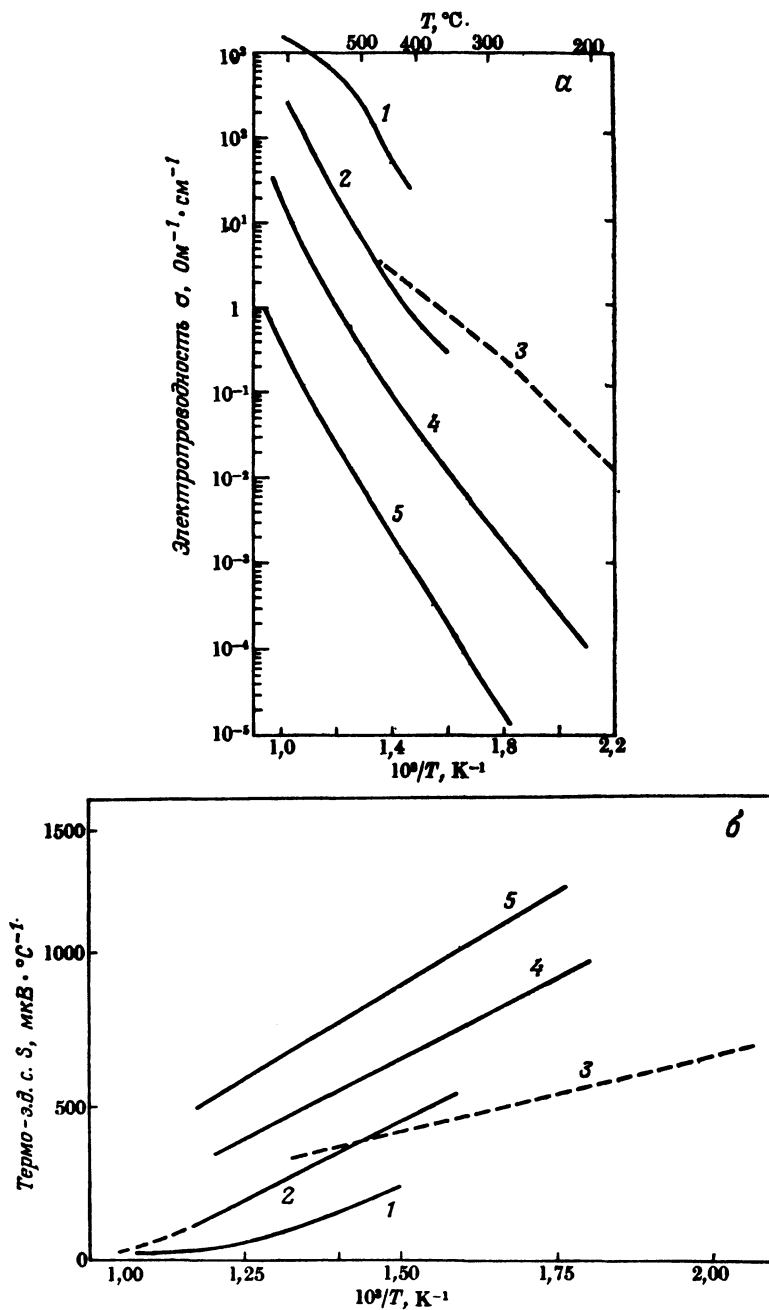


Рис. 6.20. Температурная зависимость проводимости (а) и термо-э. д. с. (б) для различных жидких полупроводников [353].
 1 — As_2Te_3 ; 2 — As_2SeTe_2 ; 3 — $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Te}_2$; 4 — $\text{As}_2\text{Se}_2\text{Te}$; 5 — As_2Se_3 .

Таблица 6.2

**Значения энергии активации проводимости
в различных жидких халькогенидах,
определенные на основе приведенных на рис. 6.20
экспериментальных данных**

	$E_S(0)$, эВ	$E_\sigma(0)$, эВ	γ , эВ·К ⁻¹
As ₂ Se ₃	1,21	1,06	$1,00 \cdot 10^{-3}$
As ₂ Se ₂ Te	1,04	0,84	$9,80 \cdot 10^{-4}$
As ₂ SeTe ₂	0,95	0,69	$1,06 \cdot 10^{-3}$
As ₂ Te ₃	(0,77)	(0,56)	$1,01 \cdot 10^{-3}$
As ₂ Se ₃ Tl ₂ Te	0,50		$4,05 \cdot 10^{-4}$

$E_S(0)$ соответствует наклону прямой на графике зависимости S от $1/T$, и $E_\sigma(0)$ — наклону прямой на графике зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$; γ — температурный коэффициент E_S , полученный из рис. 6.20, б, при пересечении прямой с осью S при $1/T=0$.

(рис. 6.20, а). Согласие оказывается не таким хорошим, как ожидалось, но расхождения могут лежать в пределах ошибки эксперимента. Следует отметить, что если в наклон прямой зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ вносит вклад энергия активации подвижности (как можно ожидать в случае прыжковой проводимости), то это обстоятельство должно усугубить расхождение между данными по термо-э. д. с. и по проводимости. Существует, конечно, и возможность одновременного действия нескольких механизмов проводимости. На этой основе интерпретировали свои результаты авторы работы [952]. В случае As₂Se₃ ([606], ср. с гл. 9) и жидкого Se (гл. 10) обнаружено, что энергии активации, полученные по проводимости и термо-э. д. с., находятся в хорошем согласии друг с другом.

В табл. 6.2 приведены также значения температурного коэффициента энергии активации $E_F - E_V$, определенные по пересечению зависимости S от $1/T$, экстраполированной к $1/T=0$, с осью ординат в предположении, что $A=1$. Значения γ для всех жидкостей, за исключением содержащих Tl, оказались близки к 10^{-3} эВ·К⁻¹. Значение γ для As₂Se₃ можно сопоставить с температурным коэффициентом оптической ширины запрещенной зоны $\beta = 1,65 \cdot 10^{-3}$ эВ·К⁻¹. Хотя величина $E_F - E_V$ составляет приблизительно половину оптической ширины запрещенной зоны, отсюда совсем не обязательно следует, что $\beta = 2\gamma$. Соответствующие высокотемпературные значения коэффициентов приводят к очень высоким значениям множителя $\exp(\gamma/k)$, которые согласуются с показанными на рис. 6.20, а

высокими значениями величины отрезка на оси ординат, отсекаемого экстраполированными к $1/T = 0$ зависимостями $\ln \sigma$ от $1/T$. Как упоминалось в п. 6.4.4, с помощью этих высоких значений объясняется также, почему энергии активации, определенные по наклону зависимостей $\ln \sigma$ от $1/T$, в жидкостях оказываются больше, чем в твердом аморфном состоянии.

Температура, при которой $S = k/e$, соответствует той, при которой $E_F - E_V$ обращается в нуль. Для As_2Te_3 эта температура, согласно рис. 6.20, б, составляет примерно 770 К (497°C), и в этой точке наблюдается проводимость, равная примерно $200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (рис. 6.20, а). При дальнейшем повышении температуры проводимость зависит от нее все слабее и слабее и выходит на горизонтальный участок вблизи значения $2 \times 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Весьма вероятно, что запрещенная зона по подвижности обращается в нуль одновременно с энергией $E_F - E_V$, однако всегда существует возможность, заключающаяся в том, что уровень E_F смещается в сторону E_V до тех пор, пока материал становится вырожденным полупроводником p -типа. Аналогичные температурные зависимости σ и S для жидких сплавов $\text{Se}-\text{Te}$ были получены Перроном [1026] и обсуждаются в гл. 10.

Анализ экспериментальных данных по термо-э.д.с. усложняется, когда величина S становится малой ($\leq k/e$, т. е. $86 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$). Если это связано не с амбиполярной проводимостью, а с тем, что $E_F - E_V \sim kT$, то ситуация приближается к тому, что имеет место в металле, где ток переносится электронами с энергией, лежащей в интервале нескольких kT вблизи уровня Ферми. Для такого случая подходит следующая формула (п. 2.9.3):

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial E} \right) \Big|_{E=E_F}. \quad (6.24)$$

Если ток переносится электронами в нелокализованных состояниях вблизи E_F и $L \sim a$, то величина σ пропорциональна $[N(E)]^2$. Поэтому знак S будет зависеть от того, возрастает или убывает плотность состояний как функция энергии вблизи уровня Ферми. Результаты Эдмонда для As_2Te_3 не содержат никаких указаний на то, что S становится отрицательной величиной.

Для случая, когда состояния на уровне Ферми локализованы, так что проводимость носит прыжковый характер с переменной длиной прыжка, Мотт [907] предложил формулу (6.24). Эта формула справедлива только в той мере, в какой она предсказывает величину S , увеличивающуюся с температурой. Обзор более поздних исследований приводится в

разд. 2.13; разные авторы находят, что величина S возрастает как $T^{1/2}$ или $T^{1/4}$ и пропорциональна $d \ln N(E)/dE$ при $E = E_F$.

В аморфных Si и Ge низкие значения термо-э. д. с. наблюдаются при низких температурах. Это обстоятельство связано с тем, что в этих материалах велика плотность состояний на уровне Ферми (не вследствие схлопывания псевдозапрещенной зоны, а в результате присутствия дефектов) и проводимость имеет прыжковый характер типа процесса «в», описанного в п. 6.4.3. В таких случаях также должен быть справедливым анализ, проведенный в разд. 2.13. Его результаты будут использованы для интерпретации данных, представленных в гл. 7. При более высоких температурах, когда проводимость происходит по одной из зон, обычно обнаруживается, что величина E_σ больше, чем E_s . Этот факт можно интерпретировать в предположении, что проводимость осуществляется вблизи края зоны, а подвижность в зависимости от температуры имеет активационный характер. Однако при определенных условиях в германии [624] и кремнии [623], полученных осаждением в тлеющем разряде, $E_\sigma = E_s$; вероятно, проводимость при этом происходит по нелокализованным состояниям за краем запрещенной зоны по подвижности (см. гл. 7).

6.4.7. Эффект Холла

Для кристаллических полупроводников измерения э. д. с. Холла являются важным дополнением к измерениям проводимости. Интерпретировать результаты непосредственно в терминах микроскопической подвижности можно только для материалов, в которых средняя длина свободного пробега достаточно велика, так что применимо уравнение Больцмана, и зонная структура вблизи краев зон достаточно проста. Однако для носителей с очень малой длиной свободного пробега, как это имеет место в аморфном полупроводнике, интерпретация наблюдаемых величин холловской подвижности с помощью обычной теории переноса приводит к значениям средней длины свободного пробега, много меньшей межатомного расстояния. Знак носителей при этом часто оказывается противоположным получаемому из термо-э. д. с.

В этих условиях наше понимание эффекта Холла основывается на теории Фридмана и Холстейна, рассмотренной в гл. 2 и 3. Перечислим выводы, вытекающие из теории этих авторов.

а. Для переноса заряда в области края подвижности справедливо соотношение

$$\mu_H = \frac{Cea_E^2}{\hbar}, \quad (6.25)$$

где C — величина порядка 0,1, определяемая критерием андерсоновской локализации. Эта величина на один или два порядка меньше подвижности, входящей в выражение для электропроводности, но в отличие от подвижности не зависит от T . Если a_E равно нескольким ангстремам, то C имеет значение порядка $0,1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Знак эффекта Холла отрицателен как для электронов, так и для дырок, если атомные орбитали являются орбиталями s -типа. Однако Эмин [378, 379] нашел, что если эти орбитали являются антисвязывающими, а волновые функции при переходе от одной орбитали к другой «забывают» свою фазу, то знак эффекта Холла может быть положительным и для электронов. Изменение знака эффекта Холла по отношению к знаку как электронов, так и дырок происходит только тогда, когда число узлов, определяющих возникновение самого эффекта, является нечетным. Обычно следует ожидать, что это число есть минимальное число, требуемое для возникновения э. д. с. Холла, а именно три. Если же число узлов четно, то эффект Холла имеет обычный знак.

б. Для прыжковой проводимости по локализованным по Андерсону состояниям оказывается, что величина μ_H пренебрежимо мала. Хорошего теоретического анализа для этого случая нет (ср. с разд. 3.9), и наш вывод основывается лишь на совокупности наблюдений.

в. Для прыжковой проводимости с участием поляронов в случае кристаллов справедлива формула

$$\mu_H = \text{const } T^{-3/2} \exp \left(-\frac{1}{3} W_H / kT \right). \quad (6.26)$$

Для некристаллических материалов мы предполагаем, что при $W_H \gg kT$ величина μ_H резко падает до значений, ниже определяемых формулой (6.26), так что возникают предпочтительные каналы протекания тока.

На рис. 6.21, а показаны недавние результаты, полученные Мейлом на халькогенидах и согласующиеся с формулой Фридмана для проводимости в области края подвижности. Эта формула в противоположность положительным значениям термоэ. д. с. дает отрицательный знак R_H . Отрицательный эффект Холла был обнаружен Кларком [228] в аморфном германии. В работе [228] оценки холловской подвижности давали значение $\sim 10^{-2} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Это значение оказывается близким к тому пределу экспериментальных значений, которые можно получать при измерениях с использованием обычных методик. Более поздние исследования были проведены в работах [956, 960, 1155, 1115]. Результаты последней из перечисленных работ [956] оказались типичными и показаны на рис. 6.21, б. Для объяснения этих результатов были выдвинуты две совершенно

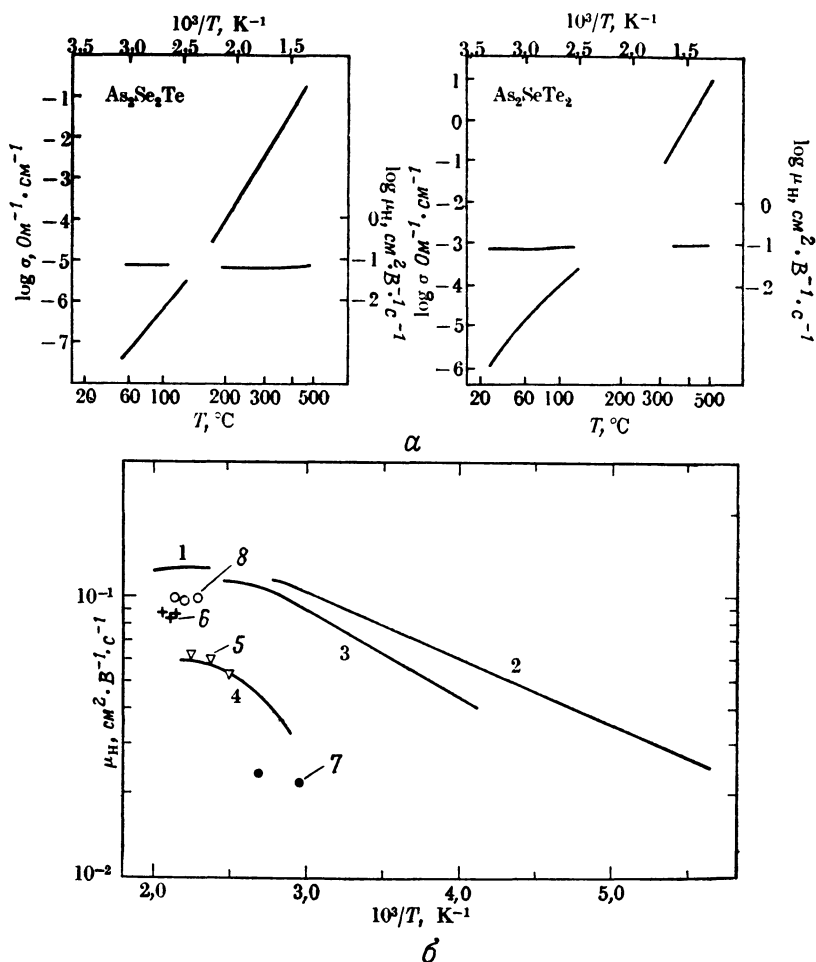


Рис. 6.21. а — температурная зависимость проводимости и холловской подвижности для двух халькогенидных стекол в твердом и жидком состояниях [837]; б — температурная зависимость холловской подвижности в различных некристаллических материалах [956].

1 — As_2Se_3 ; 2 — As_2Te_3 ; 3 — $\text{As}_2\text{Se}_{0,75}\text{Te}_{2,25}$; 4 — $\text{As}_2\text{Se}_{2,25}\text{Te}_{0,75}$; 5 — $\text{As}_2\text{Se}_{2,625}\text{Te}_{0,375}$; 6 — $\text{As}_2\text{Se}_{2,5}\text{S}_{0,5}$; 7 — As_2SeSTe ; 8 — $\text{As}_2\text{Se}_{2,94}\text{Te}_{0,06}$.

различные интерпретации. В то время как Эмин [378, 379] и другие считают, что носители (дырки) в халькогенидах образуют поляроны малого радиуса и их поведение следует интерпретировать с помощью выражения (6.26), авторы [1115], а вслед за ними и авторы [948] полагают, что горизонтальную часть кривых надо интерпретировать по формуле Фридмана

(6.25), а спад при низкой температуре происходит за счет преобладающего вклада в ток прыжковой проводимости. Относительно последней предполагается, что она не вносит вклад в R_H . В разд. 6.6 мы вернемся к сравнению этих двух гипотез.

Положительный знак коэффициента Холла наблюдался в CdGeAs_2 [198, 961], аморфном мышьяке [955] (см. гл. 8) и в кремнии n -типа, полученном осаждением в тлеющем разряде (см. гл. 7). В некоторых стеклах системы CdGe_xAs_2 было обнаружено изменение знака эффекта Холла с температурой [868]. В этих случаях, вероятно, применимы результаты Эмина [378, 379], относящиеся к знаку эффекта Холла.

6.4.8. Магнетосопротивление

Измерение магнетосопротивления, т. е. относительного изменения сопротивления в магнитном поле ($\Delta\rho/\rho$), может быть использовано так же, как и эффект Холла для определения подвижности носителей заряда. Обычно $\Delta\rho/\rho$ — величина положительная и пропорциональная квадрату индукции магнитного поля B . В легированных кристаллических полупроводниках в случае прыжковой проводимости магнетосопротивление может быть как положительным, так и отрицательным (см. гл. 4).

В работе Мелла и Штуке [871] сообщается об измерениях магнетосопротивления на некоторых аморфных полупроводниках с использованием переменного магнитного поля с частотой 1,5 Гц и напряженностью до 25 кГс. В широком интервале температур магнетосопротивление оказалось отрицательным. Для аморфного германия оно было положительным только в очень слабых магнитных полях и при низких температурах (гл. 7). Позднее на аморфных пленках InAs и InP Мелл обнаружил положительный знак эффекта. Для большинства материалов было найдено, что отношение $\Delta\rho/\rho$ пропорционально B^n , где показатель n при высоких температурах близок к единице, а вблизи комнатной температуры падает примерно до $1/2$. На рис. 6.22 показана температурная зависимость магнетосопротивления для некоторых материалов в магнитном поле 25 кГс. Следуя интерпретации Мелла и Штуке [871], мы считаем, что отрицательное магнетосопротивление обусловлено той частью тока, которая переносится за счет прыжков электронов с энергией вблизи уровня Ферми. Падение же магнетосопротивления при высоких температурах обусловлено тем, что ток в этом случае связан главным образом с электронами или дырками в нелокализованных состояниях, когда величина $\Delta\rho/\rho$, как и эффект Холла, мала.

В случае примесной проводимости в легированных кристаллических полупроводниках благодаря сжатию электронных ор-

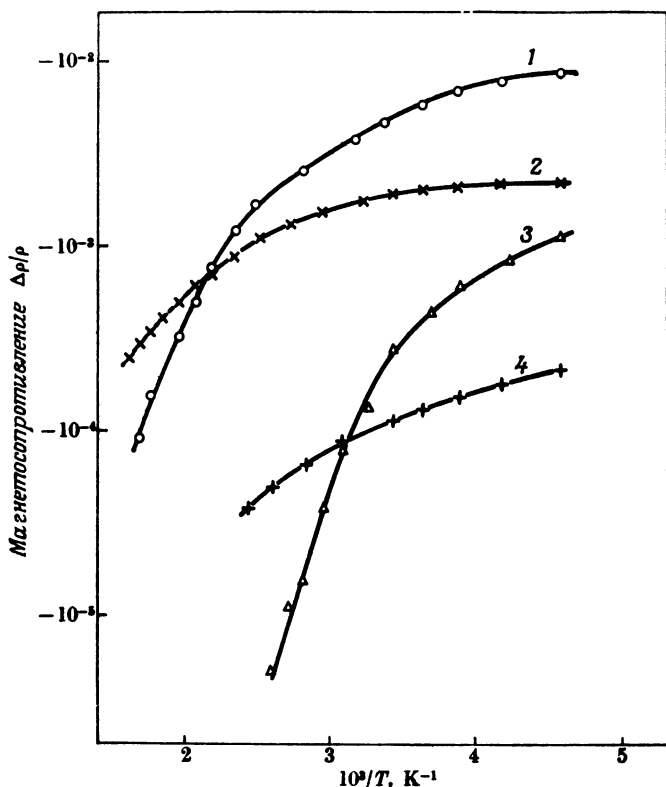


Рис. 6.22. Температурная зависимость магнетосопротивления некоторых аморфных полупроводников [871].

1—Ge; 2—Si; 3—InSb; 4—GeTe. Величина магнитного поля составляла 25 кГс.

биталей может иметь место большое положительное магнетосопротивление. Этот эффект вряд ли является существенным для значительно меньших по размерам орбиталей, соответствующих состояниям, расположенным глубоко в запрещенной зоне некристаллических материалов. В работе [953] магнетосопротивление рассматривается следующим образом. Прыжки электронов на те состояния, которые уже заняты одним электроном, возможны только в том случае, когда перескакивающий электрон имеет противоположный спин. В присутствии магнитного поля, которое влияет на вероятность того, что электрон сможет найти свободный узел с нужным спином, увеличивается; таким образом получается отрицательное магнетосопротивление.

6.4.9. Эффект поля

Измерения эффекта поля, а именно, увеличения проводимости поверхностного слоя проводника при приложении к поверхности электрического поля представляют собой весьма информативный метод определения плотности состояний в некоторых аморфных полупроводниках. В обычной конструкции, используемой для изучения эффекта поля, образец полупроводника является одной из пластин конденсатора; другой пластиной служит металлический электрод (вход), отделенный от образца тонкой пленкой диэлектрика, такого, как акриловый пластик или SiO_2 (рис. 6.23, а). Напряжение на входе создает на образце заряд, который располагается либо на поверхностных состояниях поверхности раздела между диэлектриком и полупроводником, либо под поверхностью полупроводника, где обнаруживается пространственный заряд. Путем измерения поперечного тока, созданного источником, можно найти ту часть заряда, которая способна двигаться внутри полупроводника, что дает некоторую независимую информацию о подвижности и форме распределения пространственного заряда. Если в полупроводнике имеется конечная плотность состояний на уровне Ферми, то часть заряда в нем может стать неподвижной. Если отвлечься от трудностей, связанных с тем, как отличать неподвижный заряд от неподвижного заряда поверхностных состояний, то появляется возможность определения плотности состояний в запрещенной зоне полупроводника. Последнее можно сделать следующим образом. Заряд поверхностного слоя будет приводить к искривлению зон, как это показано для случая индуцированного отрицательного заряда на рис. 6.23, б. Если ΔE — понижение дна зоны проводимости на расстоянии x от поверхности, то соответствующее изменение там проводимости выражается формулой

$$\frac{\Delta \sigma(x)}{\sigma_0} = \frac{b}{1+b} \left[\exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) - 1 \right] + \frac{1}{1+b} \left[\exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) - 1 \right], \quad (6.27)$$

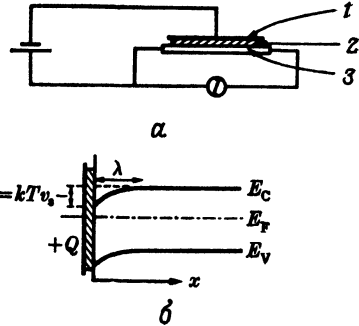


Рис. 6.23. а — схема экспериментальной установки для измерений эффекта поля. 1 — входной электрод; 2 — диэлектрик; 3 — полупроводник.

б — изменение потенциала в зависимости от расстояния x от поверхности в глубь полупроводника.

Заряд $+Q$ на входном электроде индуцирует заряд $-Q$, который в отсутствие поверхностных состояний распределен в области пространственного заряда λ , находящегося либо на состояниях в запрещенной зоне, либо в разрешенных зонах.

где b — отношение электронного и дырочных токов при $\Delta E = 0$. Изменение полной проводимости ΔG получаем путем интегрирования по толщине образца d . Если V зависит от расстояния экспоненциально с длиной экранирования λ , то $dV/V = dx/\lambda$ и получаем интеграл

$$\frac{\Delta G}{G_0} = \frac{\lambda}{d} \left[\frac{b}{1+b} F(-v_s) + \frac{1}{1+b} F(v_s) \right], \quad (6.28)$$

где

$$F(v_s) = \int_0^{v_s} \frac{e^{-v} - 1}{v} dv = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-v_s)^m}{mm!},$$

а v_s — приведенный потенциал на поверхности $\Delta E(0)/kT$. Функция $\Delta G/G_0$, показанная на рис. 6.24, известна как кривая эффекта поля. При тех предположениях, которые использовались при выводе, эту функцию можно сравнивать с результатами эксперимента, чтобы получить из нее величину неподвижного заряда на уровне Ферми, и, следовательно, плотность состояний $N(E_F)$.

Для вычисления λ и $\Delta E(0)$ в случае, когда $N(E)$ вблизи уровня Ферми постоянна, воспользуемся уравнением Пуассона

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = \frac{4\pi e^2 \Delta E N(E_F)}{\kappa}.$$

Оно дает экспоненциальное затухание V и

$$\lambda^2 = \frac{\kappa}{4\pi e^2 N(E_F)}. \quad (6.29)$$

Рис. 6.24. Предсказываемое теорией изменение проводимости $\Delta G/G_0$ в зависимости от приведенного потенциала v_s вблизи поверхности для различных значений отношения в [651]. $b = \mu_c/\mu_v$ — отношение электронного тока к дырочному при $v_s = 0$. Сплошная кривая — $b = 1$; пунктирная кривая — $b = 0,1$; штрихпунктирная кривая — $b = 0,01$.

Соотношение между зарядом Q , приходящимся на единицу площади, и $\Delta E(0)$ имеет вид

$$Q = \frac{1}{4\pi\kappa} \int \frac{d^2 V}{dx^2} dx = \frac{1}{4\pi\kappa} \left(\frac{dV}{dx} \right)_{x=0}$$

и при $V = \Delta E(0)e^{-x/\lambda}$ дает

$$4\pi\kappa Q = \Delta E(0)/\lambda. \quad (6.30)$$

При $\Delta E(0) \gg kT$ основной член в $\Delta G/G_0$ будет пропорционален $\exp[\Delta E(0)/kT]$. Для случая малых значений входного

напряжения и проводников p -типа ($b = 0$) эти выражения дают

$$\frac{\Delta G}{G_0} = \frac{(\lambda^2 d) 4\pi\kappa Q}{kT} = \frac{Q}{N(E_F) dkT}. \quad (6.31)$$

В этом случае энергия активации проводимости оказывается такой же, как для объемных проводников.

Если энергия Ферми смещается в область, где $N(E)$ уже не является постоянной величиной, требуется более сложная вычислительная процедура. Она была великолепно выполнена в работе [1209], где для кремния, полученного осаждением в тлеющем разряде, была определена плотность состояний $N(E)$ во всей запрещенной зоне.

В работах [94] и [968] проведены еще более сложные расчеты, учитывающие также влияние поверхностных состояний. Ясно, что если плотность поверхностных состояний выше, чем $10^{14} \text{ см}^{-1} \cdot \text{эВ}^{-1}$, и взаимодействие с поверхностными состояниями не меньше, чем с состояниями на уровне Ферми E_F , то определить $N(E_F)$ с помощью эффекта поля невозможно. В этом случае поверхностные состояния можно сделать неактивными путем модуляции на достаточно высокой частоте. Однако скорее это можно было бы сделать для «медленных» состояний, находящихся внутри слоя окисла на поверхности полупроводника или диэлектрика и едва ли возможно в случае истинно поверхностных состояний.

Если $N(E_F)$ не является конечной величиной, то длина экранирования (ср. с п. 9.4.1) зависит от температуры, и температурная зависимость тока в эффекте поля определяется как проводимостью области, на которую воздействует поле, так и ее шириной. Если же состояний в запрещенной зоне и на поверхности вообще нет, то весь индуцируемый заряд относится к зоне проводимости или валентной зоне; в этом случае понятие длины экранирования не имеет смысла.

Если подвижность не носит активационного характера, то то же самое можно сказать и о ΔG . Кроме того, если на расстоянии ε от уровня Ферми E_F имеется система уровней, то они берут на себя практически весь поверхностный заряд, и дополнительный заряд в зоне проводимости будет вести себя с температурой T как $\exp[-(E - \varepsilon)/kT]$, где $E = E_C - E_F$. Модель такого типа использовалась Маршаллом и Оуэном [850] и обсуждается в п. 9.4.1.

Результаты измерений эффекта поля в аморфных полупроводниках были получены на многокомпонентных стеклах системы $\text{Si} - \text{Te} - \text{As} - \text{Ge}$ [364, 651, 789, 850], на полученных испарением Si и Ge [839, 840], на Si , полученном осаждением в тлеющем разряде [824, 1207, 1209], и на углероде [14]. В ра-

боте [44] с помощью тонкопленочного транзистора, изготовленного на основе CdSe, получено энергетическое распределение состояний в запрещенной зоне различных диэлектриков. Результаты некоторых из этих экспериментов будут описаны в последующих главах. Авторы работ [1023, 1024] воспользовались эффектом поля в структуре типа «металл — окисел — нитрид — полупроводник» для исследования природы локализованных состояний у краев зон в кристаллическом Si. Эти работы были рассмотрены в гл. 4. Измерения эффекта поля в халькогенидах описываются в п. 9.4.1.

6.5. Дрейфовая подвижность и фотопроводимость

6.5.1. Дрейфовая подвижность

Явления, которые рассматривались в настоящей главе до сих пор, определяются «состояниями в запрещенной зоне», но лишь постольку, поскольку эти состояния определяют положение уровня Ферми E_F и, если $N(E_F)$ — конечная величина, прыжковая проводимость осуществляется электронами с энергией вблизи E_F . Измерения же дрейфовой подвижности и в еще большей степени фотопроводимости часто следует интерпретировать с привлечением глубоких ловушек и рекомбинационных центров, не обязательно расположенных вблизи E_F ; поэтому мы совместно рассматриваем дрейфовую подвижность и фотопроводимость.

Прямые измерения дрейфовой подвижности оказались весьма полезными при определении механизма переноса заряда электронами и дырками. Носители заряда инжектируются в какой-то одной точке образца и измеряется их время пролета t_t под действием электрического поля F до другой точки, расположенной на расстоянии d . Дрейфовая подвижность тогда определяется соотношением

$$\mu_D = \frac{d}{F t_t}. \quad (6.32)$$

В описываемых ниже экспериментах исследуемые материалы имеют высокое сопротивление, обычно выше, чем 10^7 Ом·см, и время диэлектрической релаксации для них ($10^{-12} \rho \epsilon / 4\pi$) велико по сравнению с t_t ; избыточные носители не экранируются другими носителями, как это происходит в экспериментах по дрейфовой подвижности неосновных носителей в кристаллических полупроводниках [1180]. Таким образом можно наблюдать пролет как электронов, так и дырок. На рис. 6.25, а показана типичная конструкция типа «сэндвич», в которой пленка полупроводника (толщина может быть 50 мкм) снабжена

двумя блокирующими электродами. Если применяется инжекция оптическим путем, один из электродов делается полупрозрачным. Носители могут быть инжектированы из одного из электродов при помощи электрического импульса (длительностью меньше t_i) или созданы в виде пар с помощью импульса сильно поглощаемого света или электронного пучка. Если величина инжектируемого заряда меньше, чем $C_s V$, где C_s — емкость пленки, то поле в пленке остается практически постоянным в течение времени пролета. Время пролета рассматриваемых носителей до противоположного электрода определяется

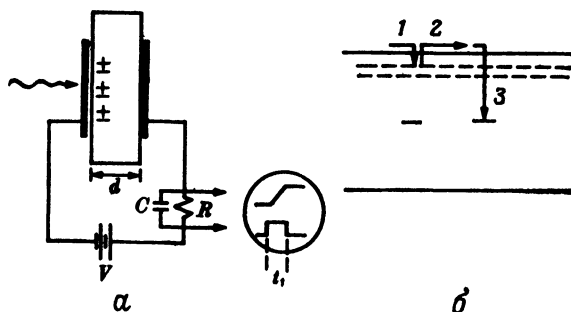


Рис. 6.25. *a* — схема экспериментальной установки для исследования дрейфовой подвижности $\mu = d/Ft_i = d^2/Vt_i$; *б* — схематическое изображение процессов захвата на мелкие и глубокие ловушки.

Стрелками 1, 2 показаны захват носителя заряда на мелкие ловушки и высвобождение из них соответственно в процессе пролета. Стрелкой 3 показан захват на глубокую ловушку.

по наблюдению переходного тока прямоугольной формы ($CR \ll t_i$) или нарастания заряда (переходного напряжения, $CR \gg t_i$).

Этот метод использовался Спиром для установления осуществляемого поляронами прыжкового механизма проводимости в сере (гл. 3) и подвижности электронов в жидких инертных газах (гл. 5). В случае аморфных материалов основной интерес к этому методу связан с влиянием локализованных состояний (ловушек). В случае кристаллических материалов можно рассуждать следующим образом. Если в материале имеется N_t ловушек с дискретным уровнем энергии ϵ_t , отсчитываемым от дна зоны проводимости, а μ_0 есть подвижность, определяемая по проводимости, то дрейфовая подвижность μ_D имеет вид

$$\mu_D = \mu_0 \frac{n_t}{n_0 + n_t},$$

где n_0 и n_t — концентрации носителей заряда в зоне и на ловушках соответственно. Предполагая, что во время пролета

имеет место термодинамически равновесное распределение свободных и захваченных на ловушки носителей, формулу для μ_D можно записать через параметры ловушек, так что

$$\mu_D = \mu_0 \left[1 + \frac{N_t}{N_c} \exp\left(\frac{e_t}{kT}\right) \right]^{-1}.$$

Это выражение можно приближенно переписать в виде

$$\mu_D = \mu_0 \frac{N_c}{N_t} \exp\left(-\frac{e_t}{kT}\right), \quad (6.33)$$

что справедливо, если исключить случай высоких температур, когда велика вероятность термического высвобождения носителей. Здесь N_c — эффективная плотность состояний на краю зоны. Эта величина часто бывает неизвестна, но $e_{\mu_0} N_c$ есть предэкспоненциальный множитель в выражении для темновой проводимости, а если проводимость идет по нелокализованным состояниям, величина $e_{\mu_0} N_c$ должна быть равна $\sigma_{\min} \exp(\gamma/k)$ (п. 6.4.3). Таким образом, наклон зависимости $\ln \mu_D$ от $1/T$ дает глубину залегания ловушек, и если μ_0 и N_c известны, то пересечение графика $\ln \mu_D(1/T)$ с осью ординат дает концентрацию ловушек. Как будет показано ниже, эту формулу можно обобщить на ситуации, когда имеется непрерывное распределение ловушек или в аморфных полупроводниках непрерывная область локализованных состояний ниже E_c .

Обычно для однозначной интерпретации результатов важно установить, что существует хорошо определенное время пролета носителей, которое определенным образом меняется с полем и толщиной образца. Благодаря диффузии неизбежным является некоторое размытие пакета заряда в процессе его пролета, однако в большинстве случаев некий спектр времен пролета возникает из-за статистического разброса времен захвата и высвобождения носителей из ловушек. Если величина e_t слишком велика, то перестает быть справедливым предположение о термодинамическом равновесии между электронами в зоне проводимости и на ловушках. Если время термического высвобождения есть величина, обратная

$$\nu_{ph} \exp\left(-\frac{e_t}{kT}\right),$$

а t_p — длительность импульса, то условие того, что за время прохождения импульса произойдет высвобождение электронов, имеет вид

$$\nu_{ph} t_p \exp\left(-\frac{e_t}{kT}\right) > 1. \quad (6.34)$$

Более глубокие ловушки обуславливают хвост в импульсе тока или отсутствие насыщения в величине прошедшего заряда (рис. 6.26). При этих условиях еще удается определить время t'_t , из которого можно найти дрейфовую подвижность, но в таком случае зондируются только те ловушки, время высвобождения с которых меньше t'_t .

Для аморфных полупроводников мы делаем различие между «собственными» ловушками (локализованными состояниями), располагающимися от края зоны E_A до E_C , и глубокими ловушками несобственного характера, возникающими бла-

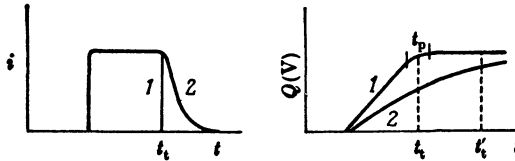


Рис. 6.26. Форма импульсов тока i и заряда Q (или напряжения V).

1—случай, когда глубина залегания ловушек не больше величины, определяемой формулой (6.34); 2—случай, когда время высвобождения из ловушек больше длительности импульса t_p .

годаря дефектам. Качественно это различие состоит в том, что между ловушками первого типа прыжки возможны, в то время как при измерениях дрейфовой подвижности прыжками между ловушками второго типа можно пренебречь¹⁾. В таком предположении мы можем определить, как и при рассмотрении проводимости, собственную дрейфовую подвижность:

$$\mu_D^0 = \mu_{\text{нелок}} \left(\frac{\Delta E}{kT} \right)^n \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT} \right) + \mu_{\text{пр}} \exp \left(-\frac{w}{kT} \right). \quad (6.35)$$

Здесь $\mu_{\text{нелок}}$ — подвижность $\sigma_{\text{мин}}/N(E_C)$ на краю подвижности, $\Delta E = E_C - E_A$, а n появляется в связи с предположением о том, что форма плотности состояний есть $N(E) = (E - E_F)^n$. Энергия прыжка есть w и следует ожидать, что она является функцией температуры, что обсуждается в п. 6.4.2. Условие того, что это и есть измеряемая дрейфовая подвижность, состоит в том, что в течение времени импульса t_p большинство электронов находится внутри интервала kT выше E_A и не находится в более глубоких состояниях [1209]. Такая ситуация может иметь место либо потому, что плотность состояний на глубине ϵ_t ниже E_A слишком мала, так что

$$\frac{N_t}{N_A} \exp \left(\frac{\epsilon_t}{kT} \right) \leq 1 \quad (6.36)$$

¹⁾ Прыжки между глубокими состояниями тем не менее возможны всегда и, как мы уже видели, они ответственны за закон $T^{1/4}$ (если состояния расположены вблизи E_F), наблюдаемый во многих материалах.

(где N_A — эффективная плотность состояний на уровне E_A), либо потому, что время высвобождения очень велико, так что захваченные электроны вносят вклад только в хвост импульса.

Количество аморфных полупроводников, исследованных до настоящего времени с помощью этой методики, относительно мало. Как отмечалось выше, материал должен иметь высокое удельное сопротивление. Для кремния, полученного осаждением в тлеющем разряде, авторы [771, 777] обнаружили излом¹⁾ на графике зависимости $\ln \mu_D$ от $1/T$, как это предсказывается формулой (6.35). При той же самой температуре (200 К) стационарная проводимость на постоянном токе также меняет свое поведение, подтверждая тем самым предположение о переходе от проводимости по нелокализованным (распространенным) состояниям к проводимости по локализованным состояниям. Эта работа дала наиболее сильное экспериментальное подтверждение концепции края подвижности, как это описано в гл. 7. Хотя глубокие состояния, несомненно, существуют, время высвобождения носителей из них должно быть слишком велико, чтобы во время прохождения импульса успело установиться равновесие. Однако измерения на халькогенидных стеклах показали, что состояния в запрещенной зоне все-таки контролируют дрейфовую подвижность (см. гл. 9). В аморфном селене наблюдались хорошо определенные времена пролета как для электронов, так и для дырок, и была изучена температурная зависимость соответствующих дрейфовых подвижностей. Эти результаты описываются и обсуждаются в гл. 10. Результаты работ [599—601] для электронов и дырок в SiO_2 описываются в гл. 9; для электронов дрейфовая подвижность не носит активационного характера, так что можно предполагать, что при температуре эксперимента энергетическое расстояние между краем зоны и краем подвижности меньше kT ; для дырок подвижность имеет активационный характер, возможно, благодаря образованию поляронов.

В работе [306] на аморфном селене исследовалась зависимость дрейфовой подвижности от давления. Не было найдено никаких изменений в величине энергии активации дрейфовой подвижности, что свидетельствует против прыжкового механизма проводимости в этом материале при комнатной температуре. Аналогичные измерения на As_2Se_3 [1032] обнаружили, однако, уменьшение времени пролета для дырочного переноса.

Результаты исследования пролета носителей заряда при изменении внешних условий (поля, температуры и толщины образца) можно использовать для определения времени жизни носителей τ или времени, за которое носитель теряется вслед-

¹⁾ См. рис. 6.29, 7.39 и 7.40, а также работу [866].

ствии захвата его на глубокую ловушку. Произведение $\mu_{\text{дт}}$ есть длина, которую проходит носитель в единичном внешнем электрическом поле; это произведение является важным параметром материала (например, на практике в процессе ксерографии). Измерение полного заряда, прошедшего через образец в условиях, когда длина $\mu_{\text{дт}}$ много больше толщины образца, дает возможность провести прямое измерение квантового выхода. Данные измерений, проведенных на селене в зависимости от энергии падающего излучения, будут обсуждаться в п. 6.5.3 и гл. 10.

При измерениях дрейфовой подвижности на ряде материалов, например, As_2Se_3 и Se (при низких температурах), форма импульса тока отличается от идеальной прямоугольной. На рис. 6.27а представлены данные, полученные для селена. При понижении температуры от 297 до 123 К становится все труднее идентифицировать время t_i , за которое пакет инжектированных носителей достигает противоположного электрода, и эта трудность усугубляется, пока наконец не начинает наблюдаться просто плавное убывание тока со временем. Однако график, построенный в виде зависимости $\log i$ от $\log t$, тем не менее имеет точку излома, как показано на рис. 6.27б.

Для пакета носителей с дисперсией, описываемой во время пролета гауссовой статистикой, следует ожидать, что хвост импульса тока увеличивается как $t^{1/2}$ (т. е. становится относительно круче), и это было обнаружено при высоких температурах. При несколько меньших температурах спад тока при временах, меньших t_i можно было объяснить захватом на глубокие ловушки, вследствие чего носители удерживаются вне основной части импульса и, вероятно, окончательно вносят вклад лишь в хвост импульса. Такая модель предложена в работе [848]. Однако наиболее плодотворным оказался анализ формы импульсов в широком интервале температур и времен пролета, выполненный Шером и Монтроллом в работе [1138]. Теория [1138] в состоянии объяснить экспериментальные данные, заключающиеся в том, что при низких температурах дисперсия пропорциональна t_i , а дрейфовая подвижность $\mu_{\text{д}}$ начинает зависеть от толщины образца. Модель предсказывает также и полевую зависимость $\mu_{\text{д}}$.

Теория Шера и Монтролла формулируется в модели прыжкового переноса по локализованным состояниям; однако ту же идею можно было бы использовать в применении к переносу на краю подвижности, когда перенос прерывается многократным захватом, при наличии флуктуаций глубины залегания ловушек, или в применении к комбинированному случаю прыжкового переноса, прерываемого захватом на более глубокие состояния. Основная идея теории состоит в том, что распределе-

ние времен прыжков (в котором предполагается, что оно возникает скорее благодаря флуктуациям длины прыжка, чем энергии прыжка) настолько широко размыто, что максимум концентрации носителей остается вблизи области генерации. Тогда переходный ток представляет собой просто временную зависимость количества носителей, прибывших к противоположному электроду с переднего фронта этого распределения. Дисперсия пакета носителей и среднее смещение заряда относительно переднего фронта изменяются во времени одинаковым образом, причем их отношение остается постоянным. Вероятность того, что носитель, попавший на некоторый узел в мо-

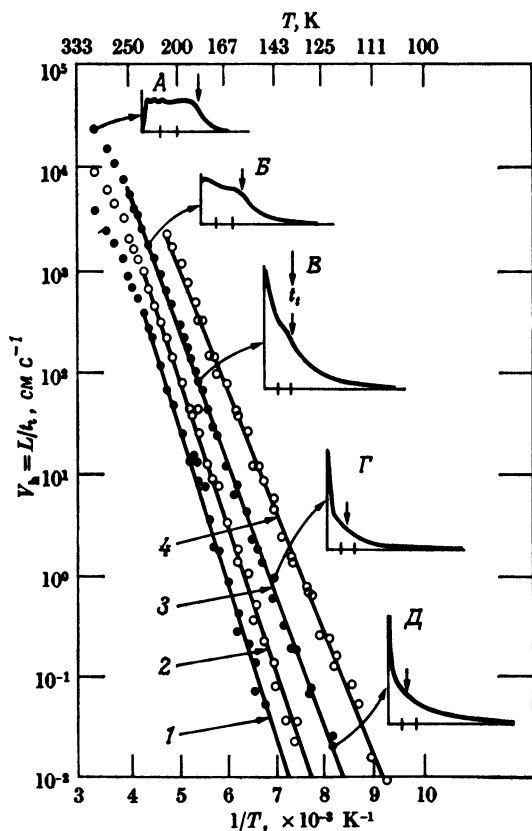


Рис. 6.27а. Температурная зависимость дрейфовой скорости дырок в аморфном селене при различных значениях электрического поля F .

1— $F=2,5 \text{ В} \cdot \text{мкм}^{-1}$; 2— $F=5 \text{ В} \cdot \text{мкм}^{-1}$; 3— $F=10 \text{ В} \cdot \text{мкм}^{-1}$; 4— $F=20 \text{ В} \cdot \text{мкм}^{-1}$. Здесь же показана форма импульсов тока при различных температурах; стрелками отмечены времена пролета. А—297 К, масштаб 0,1 мкс/деление; В—224 К, 2 мкс/деление; В—182 К, 40 мкс/деление; Г—143 К, 10 мкс/деление; Д—123 К, 0,4 с/деление. Толщина пленки составляла 75 мкм.

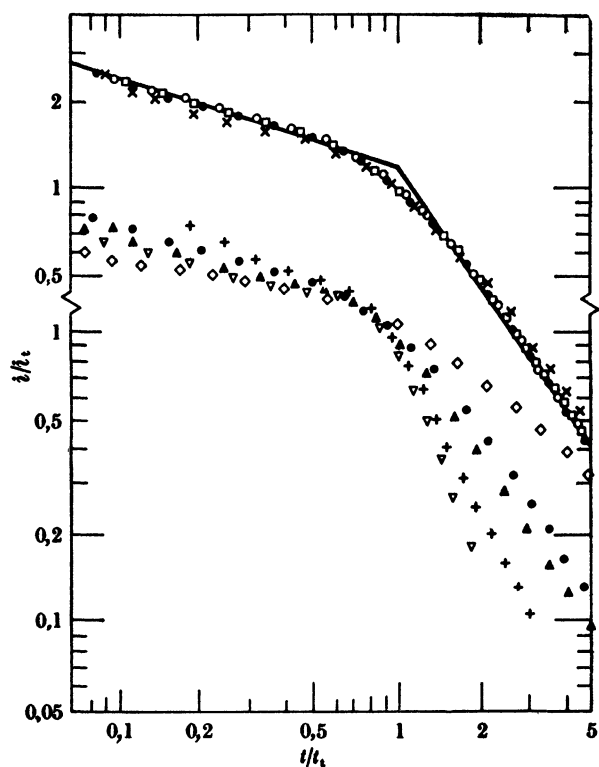


Рис. 6.276. Импульсы переходного тока, построенные в двойном логарифмическом масштабе, при различных значениях температуры и электрического поля [1033].

Произведена нормировка шкал, чтобы показать масштаб изменений относительно времени пролета.

Таблица условных обозначений

Символ	T, K	$F, B \cdot \text{мкм}^{-1}$	$t_i, \text{мс}$
∇	192	10	0,036
$+$	182	10	0,088
$\blacktriangle$	160	10	1,20
$\times$	143	6,6	40
$\bullet$	143	10	13
$\circ$	143	13,4	6
$\square$	143	20	1,7
$\diamond$	123	10	31,5

мент $t = 0$, прыгнет на следующий узел, принимается в виде $\psi(t) = t^{-(1+\alpha)}$, где $\alpha (0 < \alpha < 1)$ — параметр, зависящий от длины прыжка, энергии прыжка и пространственной протяженности локализованного состояния. Такая слабая зависимость от времени, которая резко контрастирует с вероятностью гауссова типа $\exp(-t/\tau)$, быстро спадающей со временем, приводит к следующей зависимости тока от времени:

$$\begin{aligned} i &\sim t^{-(1+\alpha)}, & t < t_i, \\ i &\sim t^{-(1+\alpha)}, & t > t_i. \end{aligned} \quad (6.37)$$

Здесь t_i — время пролета для *переднего* фронта распределения носителей, которое отчетливо видно при построении формы переходного тока в двойном логарифмическом масштабе. Сумма коэффициентов, характеризующих наклон соответствующих кривых по обе стороны от t_i , равна 2. Среднее смещение пакета носителей зависит от времени как t^α , а время пролета t_i для образца толщиной L , таким образом, пропорционально $L^{1/\alpha}$.

Если далее предполагать, что асимметрия между вероятностями прыжка в направлении поля и обратном направлении растет с полем F линейно, то $t_i \sim F^{1/\alpha}$ и время пролета меняется как

$$t_i \sim \left(\frac{L}{F}\right)^{1/\alpha}. \quad (6.38)$$

Поскольку $\alpha < 1$, то можно предсказать, что дрейфовая подвижность μ_d , определяемая как $L/t_i F$ (6.32), сверхлинейно зависит от поля и зависит от толщины образца¹⁾. При условиях, когда время пролета много больше отдельных времен захвата и освобождения, нелинейные эффекты исчезают, и подвижность снова становится хорошо определенной величиной.

Результаты [1033], показанные на рис. 6.27, находятся в хорошем согласии с теорией Шера и Монтролла; особенно следует отметить универсальность формы нормированных переходных токов в целом интервале значений поля и независимость энергии активации дрейфовой скорости от изменений формы переходного тока при фиксированном поле. В интервале температур 140—170 К сумма коэффициентов, определяющих наклоны прямых по обе стороны от t_i , близка к теоретическому значению 2. Выше 170 К дисперсия приобретает гауссов вид; ниже 140 К упомянутая выше сумма меньше 2, и в работе [1033] утверждается, что захваченный на ловушки заряд, делая передний фронт $i(t)$ более плоским, тем самым вызывает

¹⁾ Представление о зависящей от толщины дрейфовой подвижности является не слишком удовлетворительным и предпочтительнее могло бы быть использование термина «эффективная дрейфовая подвижность».

нарушения формы импульса. Результаты свидетельствуют также о предсказанной теорией сверхлинейной зависимости t_i от толщины образца, причем параметр α при понижении температуры убывает от 0,75 до 0,51. Полевая же зависимость подвижности явно содержит дополнительный вклад, помимо того, который предсказывался теорией. Модель для полевой зависимости дрейфовой подвижности, основанная на формализме Шера и Монтролла, была выдвинута в работах Пфистера [1034, 1035].

Детальное изучение зависящего от времени переноса в аморфном As_2Se_3 было проведено в работе [1036]. Авторы интерпретируют свои результаты в рамках модели, согласно которой носители совершают прыжки по локализованным состояниям, но взаимодействуют с дискретными уровнями захвата меньшей концентрации. В ряде работ [846, 1186, 1187] предложены другие модели, в которых считается, что перенос происходит по нелокализованным состояниям, но контролируется ловушками. Авторы работ [973, 1067, 1143] обсуждали формальную эквивалентность между стохастической теорией переноса Шера и Монтролла [1138] и моделью многократного захвата. Несмотря на большое количество имеющихся данных, к моменту написания этой книги характер переходных процессов проводимости как в аморфном Se, так и в As_2Se_3 еще не выяснен¹⁾.

В работе [1037] приводится обзор данных по переходным процессам переноса негауссова типа в неупорядоченных твердых телах.

6.5.2. Фотопроводимость

Рассмотрение фотопроводимости в аморфном полупроводнике включает в себя две разные задачи. При поглощении кванта излучения создаются электрон и дырка. Они притягиваются друг к другу и особенно при низких температурах могут рекомбинировать, не давая вклада в ток. Этот аспект проблемы обсуждается в следующем разделе, где описываются эксперименты и модели, касающиеся квантового выхода. Здесь же мы рассмотрим ситуации, когда G — число созданных излучением в одну секунду свободных электронов и дырок, приходящихся на один кубический сантиметр, может быть приравнено к числу поглощенных квантов.

¹⁾ Ряд результатов, отличающихся от приведенных в [1036], получен авторами [1454—1456] при исследовании As_2Se_3 , As_2S и Se с добавками As. Соответствующая интерпретация результатов проводится в работе [1457]. — *Прим. перев.*

Определим i_p как избыточный ток через единицу объема, возникший благодаря излучению. Для простоты предположим, что ток переносится в основном либо электронами, либо дырками, хотя соответствующий анализ можно легко обобщить на случай, когда и те и другие вносят свой вклад в ток. Тогда интерес представляют две ситуации. В первой электроны и дырки захватываются на ловушки, не высвобождаются из них и рекомбинируют через эти ловушки, т. е. через состояния, достаточно близкие к уровню Ферми. В этом случае фототок пропорционален G (поведение мономолекулярного типа). В определенных случаях величина i_p пропорциональна дрейфовой подвижности μ_D . Таким образом, в экспериментах по дрейфовой подвижности носители создают квазиравновесие между состояниями вблизи края подвижности, локализованными состояниями на краю зоны и, возможно, состояниями дефектов. Если рекомбинация происходит через самые глубокие из этих состояний и не носит термически активационного характера, то температурная зависимость i_p , такая же, как и μ_D .

Во втором случае скорость рекомбинации электронов пропорциональна числу дырок (захваченных на ловушки или незахваченных). В таком случае зависимость фототока от $1/T$ такая, как показано на рис. 6.31, где ток i_p пропорционален $G^{1/2}$ (поведение бимолекулярного типа) при $i_p > i_d$ (i_d — темновой ток), но пропорционален G при $i_p < i_d$.

Рассмотрим первую ситуацию. Примером ее реализации является кремний, полученный осаждением в тлеющем разряде. Спектральная зависимость фототока будет обсуждаться в разд. 7.7. Плотность состояний в запрещенной зоне сильно зависит от температуры осаждения. На рис. 6.28 схематически представлено, как зона глубоких доноров может перекрывать зону акцепторов. При перекрытии зон имеют место заряженные центры. Согласно работе [42], эти заряженные центры могут захватывать дырки и электроны; дырки захватываются в первую очередь, и фототок весьма чувствителен к числу *заряженных* E_γ -состояний, которые захватывают электроны. Таким образом, легирование n -типа (гл. 7) смещает эти состояния, и поведение мономолекулярного типа исчезает, уступая место бимолекулярному. Мономолекулярный ток в поле F выражается в виде

$$i_p = eF\mu_D G\tau,$$

где μ_D — дрейфовая подвижность электронов выше E_A и τ — время жизни. Это равенство должно выполняться независимо от того, устанавливается квазиравновесие на состояниях E_X или нет, так как если оно устанавливается, то μ_D уменьшается благодаря фактору $\exp(-\Delta E/kT)$, но остается еще $1/\tau$. В отличие

от экспоненциальной зависимости, $1/\tau$ обычно слабо зависит от T , как отмечалось в гл. 3.

На рис. 6.29 показана зависимость i_p от $1/T$ для пленок, напыленных при различных температурах T_d . Здесь же эта зависимость сравнивается с соответствующей зависимостью для μ_D , полученной прямыми измерениями. Аналогия между этими кривыми с изломом при одной и той же температуре показывает, что μ_D — это «собственное» свойство материала, слабо завися-

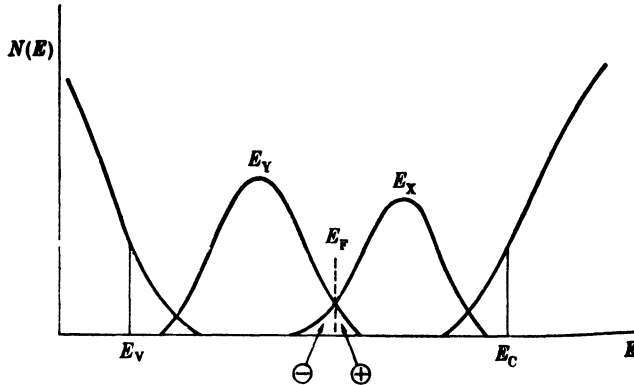


Рис. 6.28. Схематическое изображение перекрывающихся зон акцепторных (E_A) и донорных (E_D) состояний в запрещенной зоне аморфного кремния.

щее от концентрации дефектов (которые определяют τ) или концентрации атомов водорода. Однако величина τ весьма чувствительна к T_d (рис. 6.30).

Поведение бимолекулярного типа можно наблюдать при высоких интенсивностях в кремнии с малой плотностью состояний в запрещенной зоне, который получается путем напыления в тлеющем разряде, в частности (как уже отмечалось) в случае, когда заряженные E_A -центры смещаются легированием n -типа. Поведение бимолекулярного типа является обычным для халькогенидов. В обоих случаях (Si и халькогенидов) предполагается, что первыми захватываются неосновные носители (дырки в Si и электроны в халькогенидах); τ не зависит от концентрации ловушек. При этом происходит следующее. Концентрация захваченных дырок увеличивается до тех пор, пока (равная ей) концентрация свободных электронов не даст скорость рекомбинации, равную G . В этом случае относительное превышение тока за счет фотоэффекта может быть много больше единицы.

Этот случай можно рассмотреть следующим образом. Носители (например, электроны) находятся в квазиравновесном состоянии либо в зоне проводимости, либо на мелких дефектных

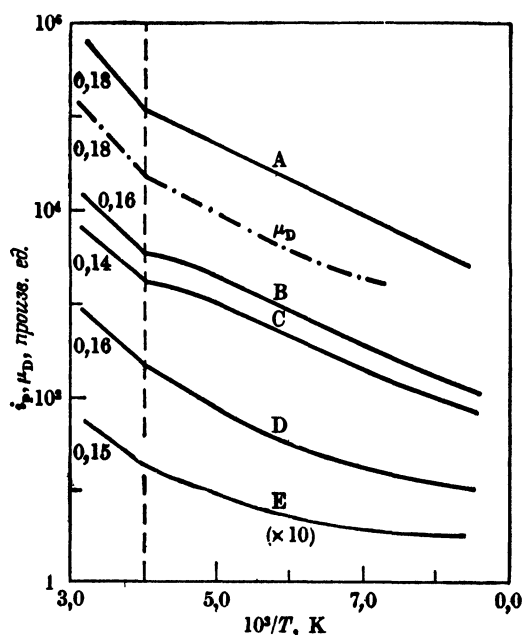


Рис. 6.29. Температурная зависимость фототока i_p и дрейфовой подвижности μ_D в кремнии, полученном осаждением в тлеющем разряде [1213].

Числа указывают энергию активации (в эВ). Кривые А—С относятся к образцам, осажденным при 500 К, кривая D—к образцам, осажденным при 350 К, кривая E—к образцам, осажденным при 320 К. Кривые А, D и E получены при более высоких интенсивностях света, чем кривые B и C. Энергия возбуждения составляла 2 эВ. Ток имеет мономолекулярный характер, т. е. пропорционален G .

ловушечных состояниях ниже зоны проводимости. Если Δn есть избыточная концентрация этих носителей, возникающая благодаря излучению, то фототок i_p выражается в виде

$$i_p = e\mu_D F \Delta n, \quad (6.39)$$

где F — поле и μ_D — дрейфовая подвижность соответствующего носителя, рассматривавшаяся в п. 6.5.1. Через τ обозначим время жизни одного из этих носителей в состояниях, где достигнуто квазиравновесие, тогда Δn имеет вид

$$\Delta n = G\tau, \quad (6.40)$$

где G — число пар носителей, созданных в единицу времени в единице объема. После прекращения действия излучения Δn убывает, согласно уравнению

$$\frac{d(\ln \Delta n)}{dt} = -\frac{\Delta n}{\tau}. \quad (6.41)$$

По затуханию фототока можно определить τ , и эксперименты, в которых это делается, описываются в разд. 9.7. Величина τ

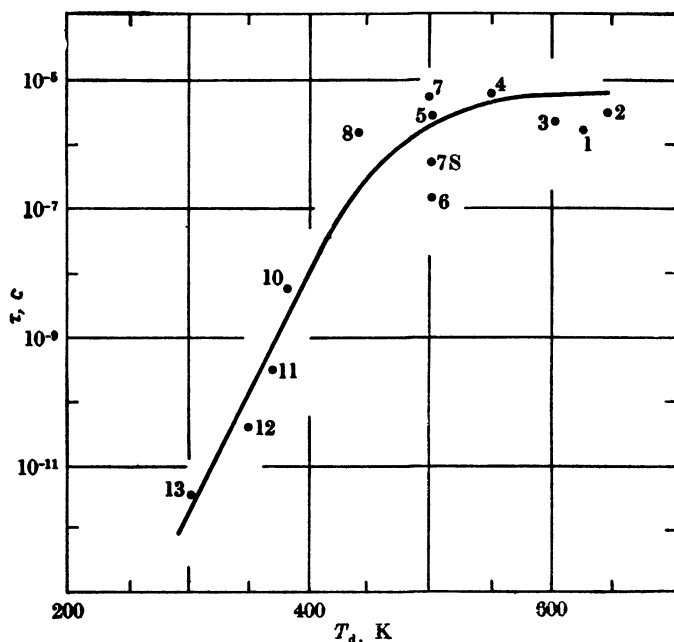


Рис. 6.30. Зависимость времени рекомбинации носителей, созданных светом, от температуры осаждения T_d для пленок аморфного кремния, полученных в тлеющем разряде [1206].

определяется рекомбинацией с другим носителем либо прямо, либо после того, как носитель был захвачен на состояние дефекта. Если значение i_p велико по сравнению с темновым током i_d , то величина i_p пропорциональна Δn . Тогда равенство (6.40) показывает, что Δn и, следовательно, i_p пропорциональны $G^{1/2}$ (бимолекулярный закон), а (6.41) дает форму закона затухания в виде $1/(t + \text{const})$.

Далее определим величину b , такую, что bN есть вероятность рекомбинации в единицу времени основного носителя, если в единице объема имеется N неосновных носителей (захваченных или незахваченных). Для кристаллического полупроводника можно было записать

$$b = vA,$$

где v — тепловая скорость носителя, A — сечение захвата. Для электронов с энергиями выше края подвижности такая запись правомочна; для электронов же, совершающих прыжки на краю зоны, и дырок, захваченных на центры, предпочтительно ввести вероятность в единицу времени рекомбинации электрона, находящегося в локализованном состоянии на краю зоны, причем

это состояние перекрывается с центром рекомбинации. Тогда

$$b = pa^3, \quad (6.42)$$

где a — пространственная протяженность состояния и

$$\frac{1}{\tau} = b(\Delta n + n_0), \quad (6.43)$$

где n_0 — концентрация захваченных или свободных неосновных носителей в темноте. Теперь видно, что в стационарных условиях избыточная концентрация носителей выражается формулой

$$\Delta n = \frac{G}{b(\Delta n + n_0)}, \quad (6.44)$$

по которой можно, согласно (6.39), найти ток. При выключении тока затухание определяется формулой (6.41), в которую подставляется Δn в виде (6.44), что приводит к уравнению

$$\frac{d[\ln(\Delta n)]}{dt} = -b\Delta n(\Delta n + n_0). \quad (6.45)$$

При $\Delta n \gg n_0$ (ниже, таким образом, определяется режим II)

$$\frac{1}{\Delta n} = bt + \text{const}, \quad (6.46)$$

что характерно для затухания бимолекулярного типа. Зависимость от температуры здесь обусловлена лишь механизмом рекомбинации (гл. 3). При $\Delta n \ll n_0$ (режим I), однако,

$$\Delta n = \text{const} \cdot \exp(-bn_0t), \quad (6.47)$$

где n_0 сильно зависит от T .

Температурная зависимость фототока для всех исследованных халькогенидов имеет аналогичный характер и имеет общий вид, показанный на рис. 6.31. Согласно [1190], мы считаем, что трем участкам кривой фототока в зависимости от T соответствуют режимы I, II и III. В режиме I фототок меньше темнового тока и растет при понижении температуры; в режиме II фототок больше темнового тока и уменьшается при понижении температуры; в режиме III фототок спадает не столь быстро, как в режиме II, и может приближаться к некоторому значению, не зависящему от температуры. В режиме I падение фототока и τ с ростом T имеет место вследствие того, что Δn меньше равновесного значения концентрации, так что i_p меньше темнового тока; происходит рекомбинация, скажем, электронов с термическим путем созданными дырками, число которых растет с T . В этом режиме фототок i_p , таким образом, пропорционален интенсивности света и, следовательно, G . В режиме II $i_p \gg i_d$ и рекомбинация идет между электронами и дырками, которые (как

те, так и другие) созданы излучением, фототок i_p пропорционален $G^{1/2}$, хотя в работе [70] сообщалось, что в халькогенидах при малых интенсивностях фототок i_p пропорционален G . В режиме III $i_p \sim G$; такое поведение халькогенидов обсуждается в гл. 9. На рис. 6.32 показан переход между режимами I и II согласно результатам [1372].

Все эти режимы в принципе можно объяснить в рамках рассмотренной выше модели. Мы полагаем, что в режиме II величина n_0 пренебрежимо мала, если рекомбинация идет с захваченными дырками (тем не менее эта ситуация не идентична ситуации, когда $i_p > i_d$). Тогда (6.40) приобретает вид

$$\Delta n = \sqrt{\frac{G}{b}}, \quad (6.48)$$

и фототок пропорционален $G^{1/2}$. Температурная зависимость определяется произведением $\mu_D b^{-1/2}$ и, следовательно, является такой же, что и для дрейфовой подвижности (см. ниже). В режиме I

$$\Delta n = \frac{G}{bn_0}, \quad (6.49)$$

и температурная зависимость определяется величиной μ_D/n_0 . В принципе, зная температурную зависимость n_0 , мы имеем теперь способ определения положения состояний в запрещенной зоне, захватывающих неосновные носители.

Если неосновные носители (дырки) захватываются до рекомбинации, то скорость рекомбинации не зависит от плотности ловушек. Однако, как мы видели, во всяком случае, для кремния, полученного в тлеющем разряде, описанная выше модель применима лишь при малой плотности состояний в запрещенной зоне. При высоких плотностях состояний мономолекулярный механизм не имеет места, причем электроны попадают в состояние E_V до рекомбинации. Это отчетливо видно на полученном осажденном в тлеющем разряде аморфном кремнии, для которого дрейфовая подвижность μ_D известна из прямого эксперимента. В работе Спира [1207] с помощью фототока в режиме II (при использовании μ_D из экспериментов по дрейфовой подвиж-

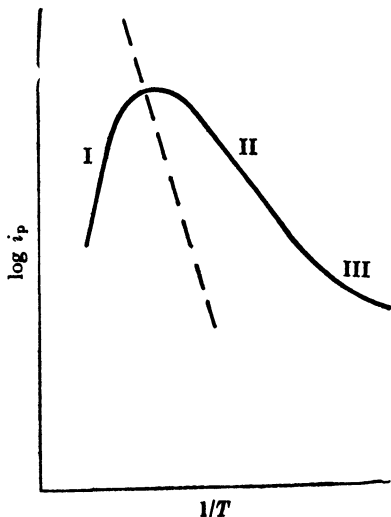


Рис. 6.31. Температурная зависимость фототока в халькогенидных полупроводниках. Пунктирной линией схематически показана зависимость для темнового тока.

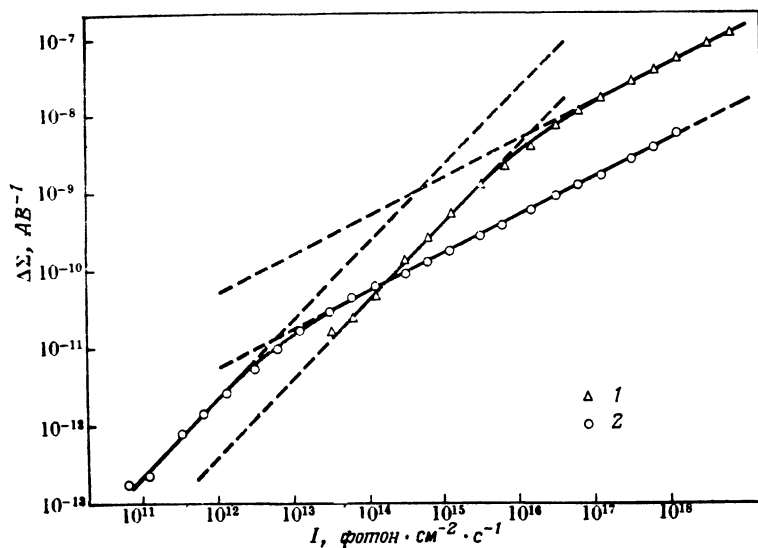


Рис. 6.32а. Фотопроводимость аморфного полупроводника $2\text{As}_2\text{Te}_3 \cdot \text{As}_2\text{Se}_3$. Зависимость фотопроводимости $\Delta\Sigma$ от интенсивности падающего пучка фотонов при возбуждении He-Ne лазером (6328 Å) для двух температур: 1—63,5°C, 2—27,1°C.

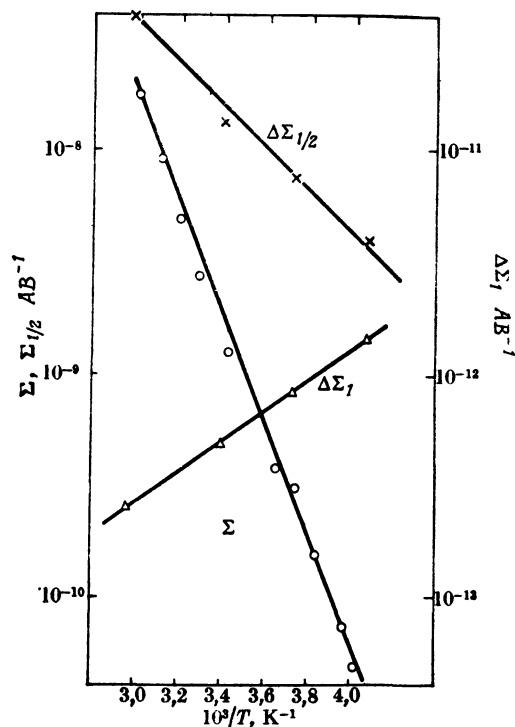


Рис. 6.32б. Зависимость фотопроводимости аморфного полупроводника $2\text{As}_2\text{Te}_3 \cdot \text{As}_2\text{Se}_3$ в линейном режиме $\Delta\Sigma_1$ и режиме типа «корень квадратный» $\Delta\Sigma_{1/2}$, а также зависимость темновой проводимости Σ от обратной температуры [1372].

ности) получены времена рекомбинации, что показано на рис. 6.30 в виде зависимости от температуры осаждения T_d . Только при высоких значениях T_d (низкая плотность состояний в запрещенной зоне), когда τ не зависит от плотности, наблюдался бимолекулярный механизм рекомбинации.

Если квазиравновесие устанавливается на состояниях E_x , но рекомбинация идет из состояний E_d , то μ_D имеет множитель $\exp(-\Delta E/kT)$, а $1/\tau$ — множитель $\exp(-1/2 \Delta E/kT)$. Такой случай, по-видимому, наблюдался в легированном a — Si [42].

В халькогенидах величина τ в режиме II, по-видимому, слабо зависит от температуры. Некоторые результаты для халькогенидов, заимствованные из [952] и [831], представлены на рис. 6.33 и 6.34.

Рассмотрим теперь величину b , в частности для случая безызлучательной рекомбинации, хотя, разумеется, возможна рекомбинация и с излучением, как при люминесценции, наблюдавшейся в напыленном в тлеющем разряде кремнии при низких температурах (п. 6.7.6).

Для нашего рассмотрения *существенным* предположением является то, что основные носители рекомбинируют обычно из наинизшего уровня края зоны или дискретных состояний, находящихся в квазиравновесии. Если это не так и если они рекомбинируют с уровня, расположенного на $\Delta \epsilon$ выше, то b будет содержать множитель $\exp(-\Delta \epsilon/kT)$; это хорошо показано в работе [1190] на основе тщательного анализа с использованием статистики Шокли — Рида [1181].

Предположим затем, что основной носитель рекомбинирует с захваченным носителем из дискретного состояния или из локализованного состояния края зоны, которое находится вблизи захваченного носителя. В работе [948] вводится представление о двух возможностях. Первая из них — это низкотемпературный режим (1), в котором рекомбинация происходит до того, как основной носитель путем прыжков удалится от центра рекомбинации. Если w есть энергия активации прыжка и p_0 — вероятность рекомбинации в единицу времени, то такая ситуация имеет место при

$$p_0 > p_{ph} \exp\left(-\frac{w}{kT}\right).$$

В этом случае

$$b = a^3 v_{ph} \exp\left(-\frac{w}{kT}\right). \quad (6.50)$$

Тогда b зависит от T . Так как в имеющихся к моменту написания книги экспериментах величина b представляется почти не зависящей от T , то предполагается, что осуществляется высокотемпературный режим (2) и носитель обычно до рекомбинации

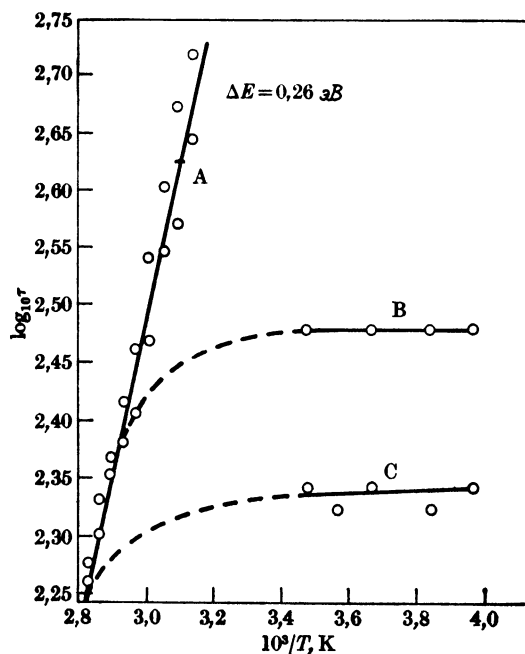


Рис. 6.33. Температурная зависимость времени жизни носителей (в нс) по отношению к рекомбинации в аморфном As_2Te_3 [952].

$A - 2 \cdot 10^{18}$ фотон $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; $B - 1,2 \cdot 10^{19}$ фотон $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; $C - 2,3 \cdot 10^{19}$ фотон $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

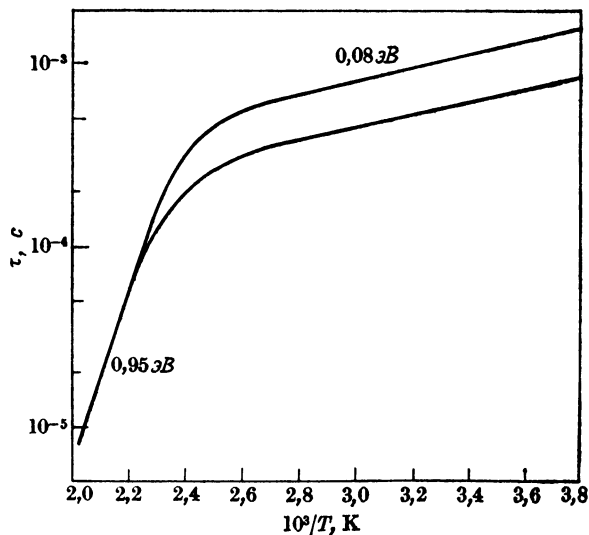


Рис. 6.34. Температурная зависимость времени жизни по отношению к рекомбинации в аморфном As_2Se_3 при возбуждении 10^{15} фотон $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $2 \cdot 10^{15}$ фотон $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ [831].

путем прыжков уходит от центра рекомбинации. В этом случае

$$b = p_0 a^3. \quad (6.51)$$

В работе [948] предполагается также, что неосновные носители как в кремнии, так и в халькогенидах захватываются заряженными ловушками, так что центр после захвата электрона или дырки является нейтральным. Если он был бы заряжен, то a^2 в (6.51) следовало бы заменить на πr_e^2 , где [984]

$$\frac{e^2}{\pi r_e} \sim kT, \quad (6.52)$$

и ввести в (6.51) множитель $\exp(U/kT)$, где

$$U = \frac{e^2}{\pi a}.$$

Тем самым учитывался бы тот факт, что заселенность состояний, в которых носители находятся близко друг к другу, благодаря кулоновскому притяжению возрастает.

При всех этих предположениях $b = p_0 a^3$, где p_0 — вероятность излучательного или безызлучательного перехода. Если излучения нет, то величина p_0 должна содержать вероятность многофононного процесса, описанного в п. 3.5.2. Такой процесс, вероятно, оказывается быстрее излучательных переходов только в случае, если n , число испущенных фононов с энергией $\hbar\omega$, меньше ~ 8 . Подобный процесс не зависит от температуры, только если множитель $[1 - \exp(-\hbar\omega/kT)]^{-n}$ является приблизительно постоянным. При $\hbar\omega \sim 0,1$ эВ это выполняется при комнатной температуре.

Для полученного осаждением в тлеющем разряде кремния в области бимолекулярной рекомбинации мы следуем работе [1207], предполагая, что дырки захватываются центрами типа E_V . Если эти центры заряжены, то они должны располагаться в вершине зоны E_V , где они перекрываются с зоной E_X . Наблюдалось, что при комнатной температуре последующая рекомбинация электрона является безызлучательной, и авторы [948] предполагают, что соответствующие центры могут содержать атом водорода. Последнее обстоятельство приводит к высокому значению $\hbar\omega$ и, следовательно, большой вероятности безызлучательного перехода (п. 3.5.2). Однако при низких температурах такой переход наблюдался в спектре фотолюминесценции и, вероятно (п. 6.7.6), это переходы на центры, не содержащие атомов водорода.

Для халькогенидов фотопроводимость интерпретируется на основе представлений о введенных ранее D^+ , D^- -центрах, которые рассматриваются в гл. 9. Предполагается, что электроны захватываются глубокими D^+ -центрами, дырки находятся в ква-

зиравновесии на D^- -центрах и рекомбинация является туннельным процессом, в котором два D -центра превращаются в D^+ - и D^- -центры.

Мы уже установили, что для кремния такое рассмотрение справедливо только при низкой плотности состояний в запрещенной зоне; при таком ограничении плотность состояний в запрещенной зоне не входит в выражение для фототока. При высоких плотностях этих состояний в полученном осаждении в тлеющем разряде кремнии найдено, что фототок i_p больше не пропорционален $G^{1/2}$, а, как говорилось ранее, приближается к G . При очень высоких плотностях электроны и дырки, туннелируя из одного состояния в другое, должны падать на уровень Ферми с испусканием фононов. В таком случае можно было бы наблюдать «демаркационный уровень», а именно уровень энергии в запрещенной зоне, выше которого электроны выходят в зону проводимости и ниже которого они обычно падают вниз (см. книгу Роуза [1116])¹⁾. На основе этих представлений в работе [74] обсуждалась фотопроводимость в халькогенидах, а в работе [1370] анализировалась фотолюминесценция. (Другое рассмотрение, основанное на более поздних результатах, приводится в гл. 9.) В фотопроводимости этого типа ток должен быть пропорционален G и $\exp[-(E_c - E_D)/kT]$, где E_D есть демаркационный уровень, который и сам по себе растет с понижением температуры.

Если электроны могут совершать прыжки с одного состояния в запрещенной зоне на другое, то они могут вносить вклад в ток и после того, как упали ниже демаркационного уровня. Проводимость такого типа была рассмотрена в работе [415] в качестве интерпретации эксперимента на полученном из паровой фазы аморфном германии. Авторы [415] считают, что если области энергий глубоких ловушек для электронов и дырок перекрываются слабо, давая тем самым конечную величину $N(E_F)$, то носители должны быстро термализоваться до энергии E_F и рекомбинировать там достаточно медленно, так что фототок переносится в основном этими носителями вблизи E_F . Наблюдалось, что фототок ведет себя в этом случае приблизительно как $\exp(-BT^{-1/4})$.

Обсудим теперь спектральную зависимость тока от возбуждающего излучения. В противоположность кристаллическим полупроводникам, которые имеют максимум фотопроводимости при энергии фотона, соответствующей началу межзонных электронных переходов, аморфные полупроводники с узкой запрещенной зоной имеют спектр фотоответа такого характера. Фото-

¹⁾ Можно рекомендовать также книгу С. М. Рывкина [1458]. — Прим. перез.

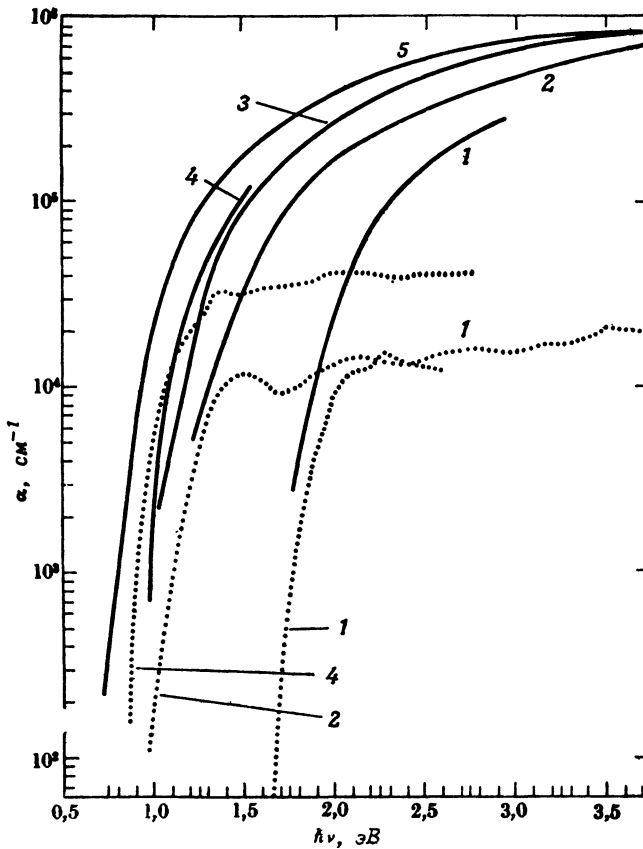


Рис. 6.35. Зависимость фотопроводимости (точечные кривые) и коэффициента оптического поглощения (сплошные кривые) халькогенидных полупроводников от энергии фотонов при комнатной температуре [1111].

1— As_2Se_3 ; 2— $\text{As}_2\text{Se}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$; 3— TeAsSiGe ; 4— Te_2AsSi ; 5— As_2Te_3 . Толщины пленок, на которых измерялась фотопроводимость, составляли 8700 Å (1), 8800 Å (2) и 3200 Å (4).

ответ начинает расти примерно при той же энергии фотона, где наблюдается край оптического поглощения, и остается относительно постоянным при более высоких энергиях (рис. 6.35). Поскольку в кристаллах спад фотоответа со стороны высоких энергий относительно края поглощения связывается с увеличением роли поверхностной рекомбинации носителей, созданных сильно поглощающим светом, то такой результат предполагает очень близкие скорости рекомбинации на поверхности и в объеме¹⁾. Как мы увидим в разд. 6.7, край оптического поглощения

¹⁾ К настоящему времени появились некоторые указания на то, что в халькогенидных стеклообразных полупроводниках скорость поверхностной рекомбинации зависит от состояния поверхности [1459].— *Прим. перев.*

почти всех аморфных полупроводников бывает далеко не резким и по существу описывается обычно коэффициентом поглощения, экспоненциально возрастающим с энергией фотона. Эти две особенности совместно с возможной зависимостью квантового выхода от длины волны делают неопределенными результаты нахождения запрещенной зоны по подвижности на основе данных по фотопроводимости.

6.5.3. Квантовый выход

Рассмотрим теперь скорость генерации носителей G . Можно записать выражение

$$G = \eta \left\{ \frac{I_0 (1 - R) [1 - \exp(-\alpha d)]}{d} \right\}, \quad (6.53)$$

где величина в фигурных скобках есть число фотонов, поглощенных за одну секунду в образце толщиной d в направлении падающего излучения, I_0 — плотность падающего потока излучения, α — коэффициент поглощения и R — коэффициент отражения. Квантовый выход фотогенерации обозначен через η . При определенном возбуждении часто предполагается, что он равен единице; однако квантовый выход можно измерить по абсолютной величине и для некоторых материалов (для аморфного Se и в меньшей степени для As_2Se_3) обнаружено, что он зависит от энергии фотонов, электрического поля и температуры, как мы это сейчас и увидим.

Если в эксперименте по фотопроводимости длина волны возбуждения такова, что поглощение идет за счет одноэлектронных межзонных переходов (т. е. энергия квантов излучения сравнима с краем фундаментального поглощения), то можно предполагать, что на один поглощенный фотон *создается* одна пара носителей (электрон и дырка). Однако если какие-то из этих пар претерпевают рекомбинацию друг с другом до того как электрон и дырка разделяются, то они, разумеется, не могут вносить вклад в фототок. Квантовый выход определяется как число *свободных* электронов (или дырок), приходящихся на один создающий их фотон.

Большинство прямых методов определения квантового выхода предполагает использование сильно поглощаемого импульсного возбуждения в образце типа сандвича, как описано в п. 6.5.1 для измерений дрейфовой подвижности. Чтобы обеспечить условия, когда дрейфующие носители (одного знака) во время прохождения сквозь пленку не испытывают ограничений длины пробега, связанных с захватом на глубокие состояния, в эксперименте используются достаточно высокие поля. Другой аналогичный метод представляет собой ксерографический метод

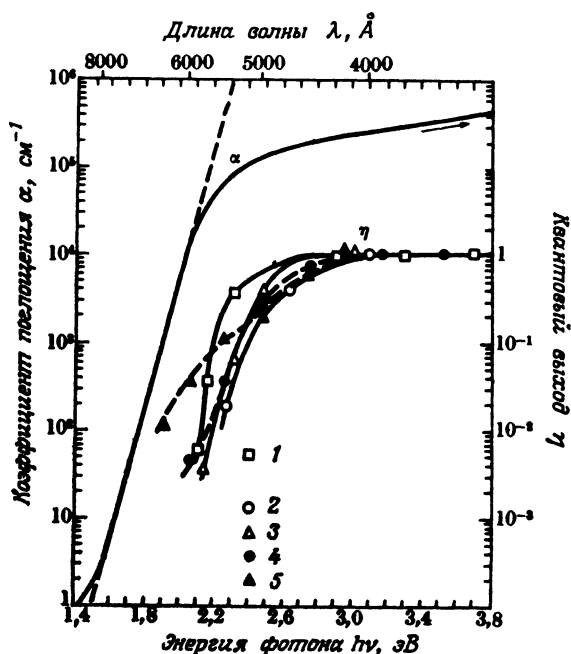


Рис. 6.36. Край оптического поглощения и квантовый выход в аморфном селене при комнатной температуре [533].

Экстраполированная линейная зависимость края описывается формулой $\alpha = 7,35 \cdot 10^{12} \times \exp(h\nu/0,058) \text{ см}^{-1}$. Значение α при $h\nu = 5 \text{ эВ}$ равно $6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$. Данные по квантовому выходу взяты из работ следующих авторов: 1—Веймер и Коуп (абсолютные измерения); 2—Гилео (относительные измерения); 3—Кек (относительные измерения); 4—Фотланд (относительные измерения); 5—Дреснер (относительные измерения).

разряда, в котором измеряется скорость изменения напряжения на свободных поверхностях пленки в коронном разряде под действием стационарного освещения. Обширные измерения такого типа выполнили на аморфном Se [1003, 1004, 1264] и на аморфном As_2Se_3 Инг и Нейхарт (не опубликовано). В обоих материалах обнаружено, что квантовый выход зависит от энергии фотона, температуры и электрического поля, достигая единицы только при высоких значениях одного и более из этих параметров. На рис. 6.36, построенном согласно [533], сравниваются квантовый выход и край оптического поглощения в аморфном Se при комнатной температуре. Квантовый выход не имеет насыщения до единицы до тех пор, пока энергия фотона не достигает $\sim 3 \text{ эВ}$. Хотя неизвестно, где точно находится край оптического поглощения (эта проблема будет обсуждаться в разд. 6.7), ясно, что значительное поглощение имеется при энергии 2,1 эВ, где квантовый выход падает до очень малых

значений. Дальнейшее рассмотрение фотогенерации в аморфном Se будет проведено в гл. 10.

В работе [832] для аморфных As_2Se_3 и As_2S_3 путем непосредственной нормализации фотопроводимости определена зависимость квантового выхода от энергии фотонов, выраженная через ток на один поглощенный фотон. Результаты [832] для

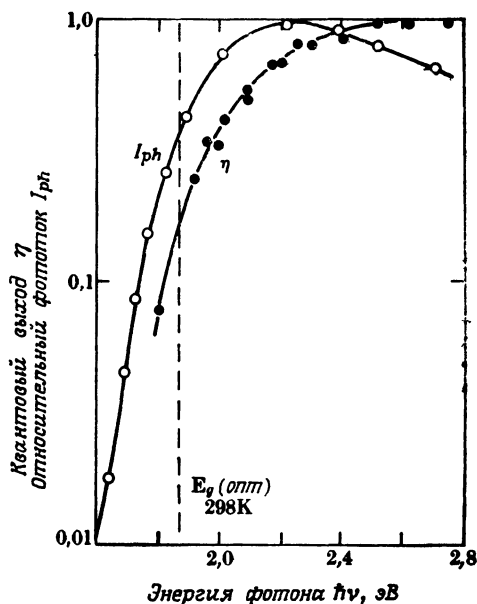


Рис. 6.37. Спектральная зависимость нормированного фототока и квантового выхода для As_2Se_3 при комнатной температуре [832].

Пунктиром указана оптическая ширина запрещенной E_g при 298 К.

носители не отдалены друг от друга или электрон не отделился от донора. Пример последней ситуации можно найти в работе [1058], посвященной F -центрам в галогенидах щелочных металлов, где показан резкий спад квантового выхода при температурах ниже -150°C , например в NaCl . Объяснение этого явления [515, 941] состоит в следующем. Если p_0 — вероятность излучательной или многофононной рекомбинации экситона в единицу времени, W — энергия связи электрона и дырки, так что вероятность выхода в зону проводимости в единицу времени есть $v_{ph} \exp(-W/kT)$, то квантовый выход η должен выражаться формулой

$$\eta = \frac{1}{1 + (p_0/v_{ph}) \exp(W/kT)}, \quad (6.54)$$

As_2Te_3 показывают (рис. 6.37), что квантовый выход спадает при уменьшении энергии фотона значительно выше края оптического поглощения (взятого при $\alpha = 5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$), хотя этот эффект не так ярко выражен, как в Se. В пленках As_2Te_3 такого эффекта нет предположительно из-за того, что параметры этого материала, в частности диэлектрическая постоянная, способствуют более легкому разделению электрона и дырки.

Простая модель, объясняющая зависимости квантового выхода от температуры и длины волны, такова. В кристаллических полупроводниках диссоциация экситона или возбужденное состояние донора не приведет к фотопроводимости, если

где величина p_0/v_{ph} , вероятно, мала ($\sim 10^{-4}$ для излучательных переходов). Поэтому при низких температурах квантовый выход η пропорционален $\exp(-W/kT)$ и испытывает насыщение вблизи единицы при $kT > W/\ln(v_{ph}/p_0)$.

Если рекомбинация является излучательной, то число излученных квантов на один поглощенный квант равно $(1 - \eta)$.

В ряде работ ([148, 833, 834], см. также п. 6.7.1) проведены различные теоретические исследования экситонов в некристаллических материалах. Вполне определенно, что благодаря потенциальной энергии взаимодействия $-e^2/\kappa r$ между электроном и дыркой может образоваться электронно-дырочная пара. Возможны две модели. Если энергия связи экситона $W[m^*e^4/2\hbar^2\kappa^2$ с $m^* = m_e m_h / (m_e + m_h)]$ больше энергетического интервала, занятого локализованными состояниями по меньшей мере в одной зоне, то, вероятно, можно использовать представление об экситоне Ванье в его самом нижнем состоянии; известно, что уширение, связанное с наличием случайных полей, дает урбаховский край в поглощении (п. 6.7.1). В противоположном случае можно считать, что носители в локализованных состояниях края зоны связаны на минимально возможном расстоянии a с энергией связи $-e^2/\kappa a$ [1007]. Отличие от случая кристалла состоит в том, что для электронов на краю зоны либо $L \sim a$, либо имеет место прыжковый перенос и можно считать, что движение имеет диффузионный характер, при котором электроны и дырки сближаются друг с другом. Соответствующая картина иллюстрируется на рис. 6.38 и была рассмотрена в работах [279, 690] следующим образом. Предположим, что электрон возбуждается до энергии, на ΔE превышающей дно зоны проводимости. Если электрон теряет один фононный квант $\hbar\omega$ за время $1/\omega$ (ср. с гл. 3), то он до термализации продиффундирует на расстояние r_0 , где

$$r_0 = \left(\frac{\Delta E + [e^2/(\kappa r_0 D)]}{\hbar\omega^2} \right)^{1/2}.$$

Здесь D — коэффициент диффузии. Если теперь r_0 больше радиуса Онзагера r_e , определяемого формулой (6.52), то частицы высвобождаются в зону. Если же $r_0 < r_e$, то они обычно объединяются и образуют «экситон». При этом существуют две возможности.

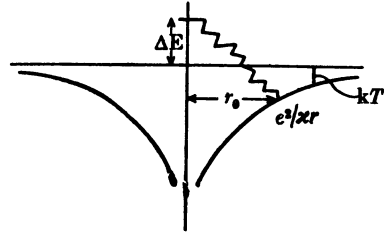


Рис. 6.38. Термализация электронно-дырочной пары в ее собственном кулоновском поле.

Имея в начальный момент избыточную кинетическую энергию ΔE , носитель в паре в конце термализации имеет энергию связи $e^2/\kappa r_0$.

а. После этого обычно следует рекомбинация. В таком случае квантовый выход (ср. с [937]) при $r_0 < r_e$ имеет вид

$$\eta = \frac{1}{1 + \exp(E_0/kT)}, \quad (6.55)$$

где

$$E_0 = \frac{e^2}{\kappa} \left(\frac{1}{r_e} - \frac{1}{r_0} \right).$$

б. Электрон и дырка обычно выходят в зоны до рекомбинации. В этом случае $\eta \sim 1$.

Последний случай представляет интерес в связи с фотолюминесценцией, когда справедлива ситуация, описываемая формулой (6.54) при квантовом выходе 1 — η .

В работе [690] на основе простой модели Пула — Френкеля, в которой эффективный барьер для выхода носителей в зону понижается полем, также рассмотрена зависимость квантового выхода от электрического поля. Хотя существо этой модели предполагается правильным и получено хорошее согласие с экспериментальными данными для Se, в работе [1003] на основе теории Онзагера проведен лучший анализ полевой зависимости. Этот вопрос обсуждался позднее Моттом [937] и рассматривается в гл. 10.

6.6. Прыжковая проводимость на краю подвижности

Большинство аморфных полупроводников, за исключением полученных из паровой фазы аморфных Ge и Si и некоторых узкозонных сплавов с температурной зависимостью электропроводности типа $\exp(T_0/T)^{1/4}$ и низкими значениями термо-э. д. с., имеют проводимость и термо-э. д. с. активационного характера с энергией активации, близкой к половине ширины запрещенной зоны. Характер проводимости — прыжковая ли это проводимость по локализованным состояниям вблизи экстремумов валентной зоны (или зоны проводимости) или это перенос заряда по нелокализованным состояниям за краем подвижности, зависит от вида плотности состояний, интервала энергий, занятого локализованными состояниями, скачка подвижности при E_c и температуры. В этом разделе мы обсуждаем температурные зависимости проводимости на постоянном токе σ , термо-э. д. с. S , дрейфовой подвижности μ_D и холловской подвижности μ_H , которые следует ожидать при переходе от одного вида проводимости к другому.

На рис. 6.39 показана модель, используемая для иллюстрации различных типов поведения аморфных полупроводников. Предполагается, что указанные слева энергии активации не зависят от температуры, т. е. не меняется относительное распо-

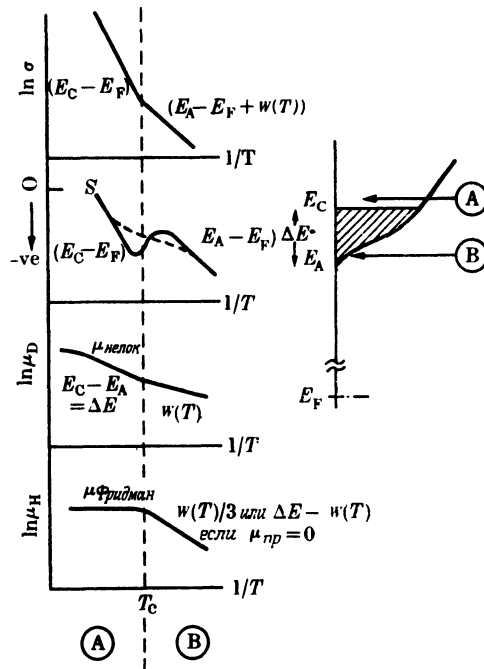


Рис. 6.39. Схематическое изображение температурных зависимостей проводимости на постоянном токе σ , термо-э. д. с. S , дрейфовой подвижности μ_D и холловской подвижности μ_H для носителей заряда в зоне, имеющей край подвижности.

Соответствующая зонная схема показана справа.

ложение уровней E_C , E_A и E_F . При температурах выше T_c проводимость осуществляется преимущественно носителями с энергией E_C , а при температуре ниже T_c — носителями с энергией E_A . Такой переход в некоторых материалах, если скачок подвижности при E_C не слишком велик, может быть более плавным, чем показанный на рис. 6.39.

В интервале температур, обозначенном A , как проводимость, так и термо-э. д. с. носят активационный характер с энергией активации $E_C - E_F$. Дрейфовая подвижность, которая в этом режиме ограничивается ловушками, является активационной с энергией $E_C - E_A = \Delta E$ до тех пор, пока она определяется дискретными состояниями ниже E_A (п. 6.5.1). При достаточно высоких температурах [см. (6.33)] она должна насыщаться до значения $\mu_{\text{нелок}}$ (которое содержит зависимость типа T^{-1}). Холловская подвижность должна не зависеть от температуры и иметь величину, соответствующую формуле Фридмана (п. 6.4.7).

В интервале температур B проводимость носит активационный характер с энергией активации $E_A - E_F$ и содержит также

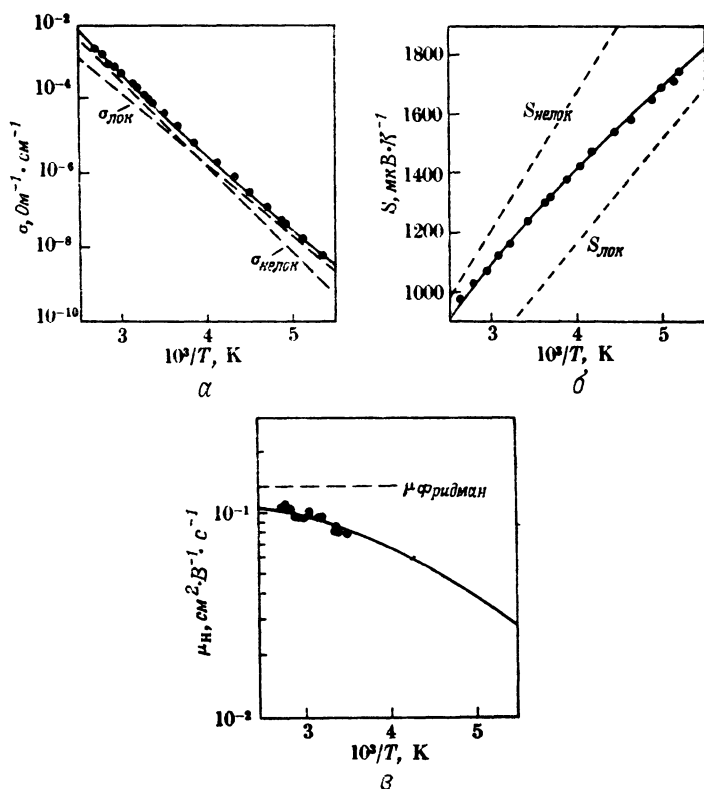


Рис. 6.40. Проводимость (а), термо-э.д.с. (б) холловская подвижность (в) As_2Te_3 , содержащего 1% Si.

Кривые построены по результатам работы [960]. Сплошными кривыми показаны теоретические результаты, полученные со следующими параметрами (дырочная проводимость): $E_F - E_B = 0,35$ эВ, $\Delta E = 0,11$ эВ, $w = 0,03$ эВ, $\sigma_0 = 3200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\sigma = 90 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (σ_0 и σ_1 — отрезки, отсекаемые на оси ординат $1/T = 0$ прямыми, описывающими проводимость по нелокализованным и локализованным состояниям соответственно) [948].

благодаря прыжковому типу переноса вклад $w(T)$. Поэтому при T_c на температурной зависимости проводимости имеется излом, соответствующий величине $\Delta E - w(T)$. Если предположить, что в термо-э.д.с. нет вклада от энергии прыжков, то зависимость S от $1/T$ имеет наклон $E_A - E_F$. Однако поскольку экстраполяция термо-э.д.с. к оси ординат $1/T = 0$ дает аналогичные результаты для процессов A и B , то функция S в области перехода может иметь различный вид в зависимости от того, насколько резок переход в σ . Полная термо-э.д.с. для параллельных механизмов проводимости является просто суммой парциальных термо-э.д.с., взятых с весом, соответствующим вкладу в проводимость каждого из механизмов; наклон S в области

перехода от одного механизма к другому большого значения не имеет. В дрейфовой подвижности в области B должна проявляться зависящая от температуры энергия прыжка $\omega(T)$, поэтому изменение наклона на графике зависимости μ_D от $1/T$ при T_c соответствует, как и для проводимости, величине $\Delta E - \omega(T)$.

Температурная зависимость холловской подвижности в области B носит неопределенный характер. Если основную часть от энергии прыжка $\omega(T)$ составляет поляронная энергия, то следует ожидать энергию активации, равную $1/3\omega(T)$ (разд. 3.9). Если же предполагать, что это не так, то вклад прыжкового переноса в эффект Холла пренебрежимо мал, и температурная зависимость холловской подвижности будет просто отражать уменьшающийся вклад в эффект Холла от носителей, движущихся выше E_c . Как и для термо-э. д. с., весовые множители для параллельных механизмов представляют собой относительные вклады в проводимость каждого из механизмов. Поэтому следует ожидать, что энергия активации, получаемая построением графика зависимости $\ln \mu_H$ от $1/T$ в области B равна $\Delta E - \omega(T)$.

В качестве примера плавного перехода от процесса A к процессу B на рис. 6.40 показаны данные, полученные для $\text{As}_2\text{Te}_3(+1\% \text{ Si})$ p -типа [960]. Сплошные линии — это теоретические кривые, построенные в соответствии с моделями для σ , S и μ_H при значениях параметров, указанных в подписи к рис. 6.40.

Результаты для полученного осаждением в тлеющем разряде кремния [774], демонстрирующие значительно более резкий переход, а также для полученного тем же способом германия [624], будут рассмотрены в гл. 7. Данные для аморфного мышьяка приводятся в гл. 8.

6.7. Оптическое поглощение

На рис. 6.18 показано оптическое поглощение аморфного As_2Se_3 в широком интервале частот. В данном разделе рассматриваются те процессы поглощения, которые соответствуют высокоэнергетической части частотного спектра, и в частности межзонным электронным переходам. В п. 6.7.1 и 6.7.2 мы рассмотрим край фундаментального поглощения, который в интересующих нас материалах лежит в интервале от 0,3 до 2,5 эВ, а также влияние на край поглощения внешнего электрического поля. В п. 6.7.3 обсуждается поглощение при более высоких энергиях (соответствующее коэффициентам поглощения $\alpha \geq 10^4 \text{ см}^{-1}$), которое может дать информацию о плотности состояний как в валентной зоне, так и в зоне проводимости. Межзонное погло-

щение за счет состояний валентной зоны и зоны проводимости, лежащих более глубоко в соответствующих зонах, является предметом обсуждения в п. 6.7.4. Использование излучения от синхротрона расширяет интервал частот, обычно перекрываемый ультрафиолетовой спектроскопией (6—15 эВ), за пределы нескольких сотен электрон-вольт и дает возможность наблюдать поглощение, обусловленное переходами с глубоких атомноподобных уровней в зону проводимости. Рентгеновские и ультрафиолетовые спектры фотоэмиссии будут обсуждаться отдельно (п. 6.8.2).

Обратившись к рис. 6.18, мы видим, что в спектре есть интервал частот 10^{14} — 10^{15} с⁻¹, в котором результаты измерений на As₂Se₃ не показаны. В этом интервале можно было бы обнаружить внутризонное поглощение или поглощение на свободных носителях, если бы не было обнаружено примесное или зависящее от структуры поглощение, которое часто преобладает в спектре материалов при энергиях ниже края фундаментального поглощения. Тем не менее имеются некоторые указания на внутризонное поглощение в As₂Se₃ при высоких температурах (в жидкой фазе), когда проводимость превышает 10^{-2} Ом⁻¹·см⁻¹, и при комнатной температуре для других халькогенидов с более узкой запрещенной зоной. Внутризонное поглощение рассматривается в п. 6.7.5. Фононное поглощение (и комбинационное рассеяние) обсуждается в п. 6.7.6.

Вероятно, самой важной особенностью процессов оптического поглощения в аморфных полупроводниках является то, что в последних нарушаются определенные правила отбора (в частности, закон сохранения квазиимпульса k), применимые к оптически индуцированным переходам в кристаллических материалах.

6.7.1. Край поглощения и правило Урбаха

Прежде чем обсуждать вопрос о краях оптического поглощения, наблюдаемых в аморфных полупроводниках, мы кратко остановимся на типах края поглощения, обнаруженных в кристаллах.

В кристаллических полупроводниках на краю фундаментального поглощения существуют в основном два типа оптических переходов — прямые и не прямые. Оба они предполагают взаимодействие электромагнитной волны с электроном валентной зоны, который совершает переход вверх через запрещенную зону в зону проводимости. Непрямые переходы, однако, включают в себя одновременное взаимодействие с колебаниями решетки. Таким образом, в оптическом переходе волновой вектор электрона может меняться, причем его изменение происходит за счет поглощения или испускания фононов. (Квазиимпульс фо-

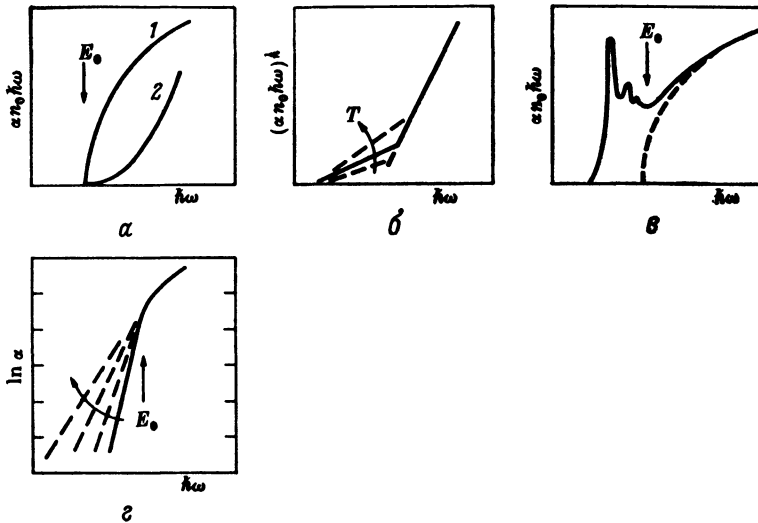


Рис. 6.41. Схематическое изображение различных типов края поглощения в кристаллических полупроводниках.

а — прямой разрешенный переход (1); прямой запрещенный переход (2); *б* — не прямой переход, $n=2$ — разрешенный, $n=3$ — запрещенный; *в* — прямой разрешенный переход с образованием экситона; *г* — экспоненциальный край Урбаха.

тона предполагается пренебрежимо малым по сравнению с квазиимпульсом электрона.)

Если пренебречь образованием экситона (взаимодействием электрона и дырки), то вид зависимости коэффициента поглощения α от энергии фотона $\hbar\omega$ определяется видом зависимости плотности состояний от энергии $N(E)$ в зонах, содержащих начальное и конечное состояния. Для простых параболических зон $[N(E) \sim E^{1/2}]$ и прямых переходов

$$\alpha n_0 \hbar\omega \sim (\hbar\omega - E_0)^n,$$

где $n = 1/2$ или $n = 3/2$ в зависимости от того, является переход разрешенным или запрещенным в квантовомеханическом смысле этих понятий, E_0 — оптическая ширина запрещенной зоны и n_0 — показатель преломления. Этот тип поглощения, схематически показанный на рис. 6.41, не зависит от температуры, если не считать некоторых изменений E_0 . Для не прямых переходов

$$\alpha n_0 \hbar\omega = \frac{(\hbar\omega - E_0 + \hbar\nu_{ph})^n}{\exp(\hbar\nu_{ph}/kT) - 1} + \frac{(\hbar\omega - E_0 - \hbar\nu_{ph})^n}{1 - \exp(-\hbar\nu_{ph}/kT)}.$$

Здесь эти два члена представляют собой вклады от переходов с поглощением и испусканием фотона соответственно и имеют различные коэффициенты пропорциональности и температурные зависимости. Для разрешенных переходов $n = 2$, а для запре-

щенных $n = 3$. В обоих случаях могут иметь место многофононные процессы, приводящие к появлению в последнем выражении дополнительных пар членов.

Вообще в кристаллическом полупроводнике могут происходить как прямые, так и не прямые переходы. Однако в материалах, где минимальная ширина щели соответствует прямым переходам, не прямые переходы, связанные с малыми коэффициентами поглощения, не наблюдаются. Исключением из этого правила является особый случай вертикальных переходов с поглощением фонона с очень маленьким волновым вектором.

Если принимается во внимание взаимодействие между электроном и дыркой, все указанные выше оптические переходы модифицируются. Взаимное притяжение делает возможным образование связанного состояния электрона и дырки, а именно экситона с энергией меньше энергии свободной пары. Для прямых разрешенных переходов поглощение в такие экситонные состояния имеет водородоподобный спектр, расположенный ниже начинающегося с E_0 непрерывного спектра (рис. 6.41, *в*). Более того, сам непрерывный спектр меняет свою форму. Для прямых запрещенных переходов линия $n = 1$ отсутствует и поглощение в непрерывном спектре, хотя и растет с энергией выше края, начинается при $\alpha = 0$.

Для разрешенных и запрещенных не прямых переходов учет электронно-дырочного взаимодействия не приводит к возникновению серии линий поглощения, а переходы в состояния связанного экситона дают непрерывное поглощение. Однако в поглощение будут входить дополнительные члены, аналогичные приведенным в последнем выражении и соответствующие переходам в связанные экситонные состояния. В этих членах степень n равна $1/2$ и $3/2$ для разрешенных и запрещенных переходов соответственно. Для переходов в непрерывный спектр соответствующие степенные законы описываются $n = 3/2$ и $n = 5/2$.

На кристаллических полупроводниках наблюдались примеры ситуаций, когда реализуется большинство из приведенных соотношений, и изучение определенных материалов давало детальную информацию об электронной структуре в экстремумах зон.

Совершенно иной тип края оптического поглощения наблюдается в ряде материалов, в частности в кристаллах галогенидов щелочных металлов, CdS и тригональном селене. В них коэффициент поглощения растет экспоненциально с энергией фотона. Таким образом, в противоположность «прямым разрешенным» краям, которые, например, соответствуют довольно быстрому — на несколько порядков — росту коэффициента поглощения в интервале нескольких десятых электрон-вольты вблизи запрещенной зоны, в случае экспоненциального роста наблюдается

постепенное увеличение поглощения, продолжающееся в интервале порядка нескольких электрон-вольт. Этот так называемый край Урбаха [297, 1326] часто удовлетворяет эмпирическому соотношению

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[-\frac{\gamma' (E_0 - \hbar\omega)}{kT} \right], \quad (6.56)$$

где γ' — постоянная и T — абсолютная температура выше некоторого критического значения T_0 , равная T_0 при более низких температурах (рис. 6.41, з). Такое поведение кристаллических

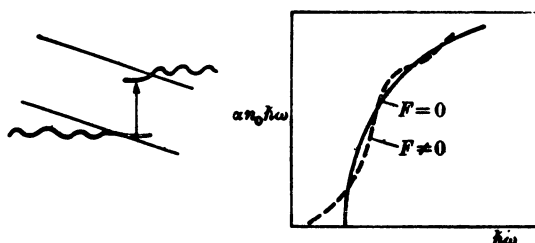


Рис. 6.42. Схематическое изображение эффекта Франца — Келдыша и влияние этого эффекта на форму края поглощения при прямом разрешенном переходе.

материалов не нашло однозначного объяснения. Это обстоятельство вызывает сожаление, поскольку, как мы увидим, урбаховский край поглощения является наиболее типичным для аморфных полупроводников. В работе [588] дается краткий обзор ситуации, сложившейся по данному вопросу в теории. Мы коротко обсудим различные предложенные модели.

а. *Взаимодействие связанного экситона с колебаниями решетки.* Тойодзава [1305, 1306, 1309] впервые предположил, что обычная гауссова форма экситонной линии становится со стороны переднего края экспоненциальной, если учесть квадратичные члены по взаимодействию с фононами. Представляется, что эта теория хорошо описывает экспоненциальные хвосты, наблюдавшиеся в галогенидах щелочных металлов. Трудность, по-видимому, состоит в том, чтобы как-то оправдать тот факт, что квадратичные члены во взаимодействии превышают линейные. С другими теоретическими расчетами, основанными на тех же идеях, читатель может познакомиться в работах [661, 828, 830].

б. *Размытие края поглощения, связанное с действием электрического поля.* В присутствии электрического поля коэффициент поглощения, связанный с прямыми разрешенными переходами между параболическими зонами, изменяется, как показано на рис. 6.42. При энергиях фотона ниже края поглощения в отсутствие поля появляется приблизительно экспоненциальный хвост, а при более высоких энергиях коэффициент поглощения

осциллирует. Это «красное смещение» при малых энергиях представляет собой эффект Франца — Келдыша и обусловлено конечной вероятностью туннелирования блоховских состояний в запрещенную зону. Ясно, что если такое объяснение привлечь для интерпретации урбаховского края, то следует рассмотреть природу электрического поля. В принципе оно может возникать благодаря заряженным примесным состояниям [1088]. Однако для любой предлагаемой модели необходимо принимать во внимание температурную зависимость наклона края. Такую зависимость вводит автор [296], постулируя возникновение электрического поля вследствие колебаний атомов в материале. В ионных твердых телах в рассмотрение включатся оптические фононы; в более ковалентных материалах к тому же следует привлечь одновременные изменения заряженных электронных облаков. Величина эффекта зависит от электронно-фононного взаимодействия, которое является сильным в пьезоэлектрических кристаллах типа CdS и тригонального Se.

в. *Уширение экситонной линии при воздействии электрическим полем.* Доу и Редфилд [323] рассматривали задачу о поглощении на прямых экситонных переходах в однородном электрическом поле. Теоретическое изучение формы края поглощения показало, что в противоположность результатам интерпретации на основе эффекта Франца — Келдыша изменение края в зависимости от энергии фотона является точно экспоненциальным. Поэтому авторы [323] предполагают, что «спектральное» правило Урбаха является следствием уширения экситонной линии электрическим полем. На рис. 6.43 показаны результаты расчетов. Параметр f есть напряженность электрического поля, выраженная в виде отношения падения электростатического потенциала на расстоянии, равном радиусу экситона, к энергии связи экситона. Боровский радиус a основного состояния экситона и постоянная Ридберга R имеют вид

$$a = \frac{\hbar^2 \kappa}{m^* e^2}, \quad R = \frac{e^2}{2\kappa a} = \frac{m^* e^4}{2\kappa^2 \hbar^2},$$

где m^* — приведенная масса электронно-дырочной пары. Следовательно,

$$f = \frac{F |e| a}{R} = 3,89 \cdot 10^{-10} \left(\frac{m}{m^*} \right) \kappa^3 F,$$

где m — масса свободного электрона, а величина F выражена в В·см⁻¹. При $m^* = m$ и $\kappa = 6$ линия с $f = 0,6$ соответствует полю $\sim 7 \cdot 10^6$ В·см⁻¹. Интересно, что классический критерий ионизации экситона в постоянном электрическом поле ($F_c = \kappa R^2 / 4e^3$) соответствует $f = 0,125$. Как можно видеть из кривых, заметный экситонный пик еще сохраняется в полях, почти

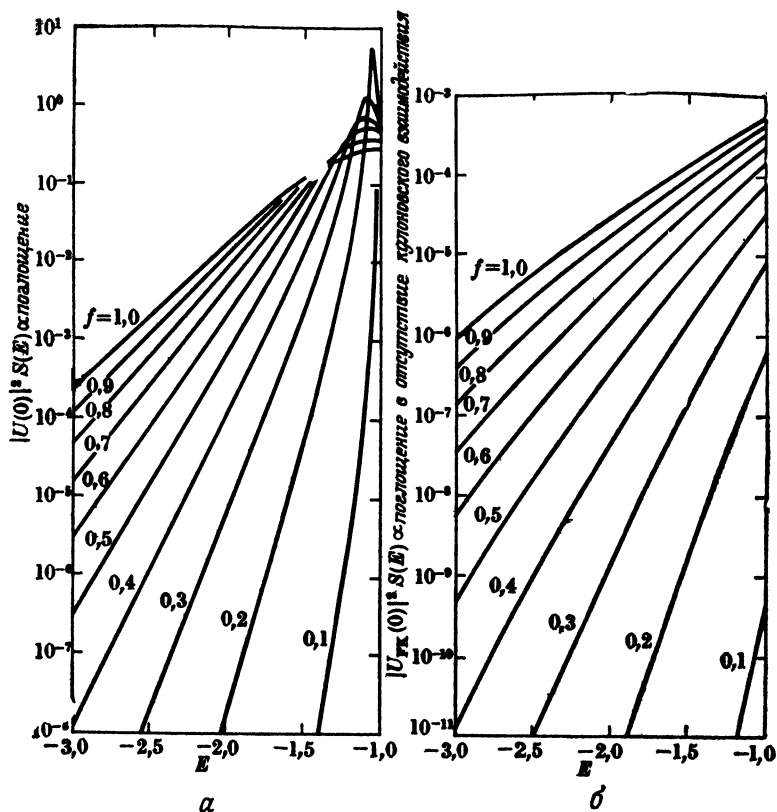


Рис. 6.43. Результаты теории Ду и Редфилда для оптического поглощения при наличии электрического поля.

a — с учетом экситонных эффектов; b — без учета экситонных эффектов (результат Франца — Келдыша). Параметр f пропорционален электрическому полю. Энергия E отсчитывается от края зоны проводимости и выражается в единицах энергии связи невозмущенного экситона.

на порядок превышающих это значение. Влияние электронно-дырочного взаимодействия на форму кривых поглощения можно установить, сравнивая кривые на рис. 6.43. Без учета кулоновского взаимодействия (рис. 6.43, б) получается обычный эффект Франца — Келдыша

$$\alpha = \alpha_0 \exp[-C(E_0 - \hbar\omega)^{3/2}].$$

Хотя модель Ду и Редфилда и дает корректное объяснение правила Урбаха, однако необходимо рассмотреть происхождение внутреннего электрического поля и температурную зависимость края. К этому вопросу мы вернемся позднее.

Как отмечалось выше, в большинстве аморфных полупроводников край фундаментального поглощения следует экспо-

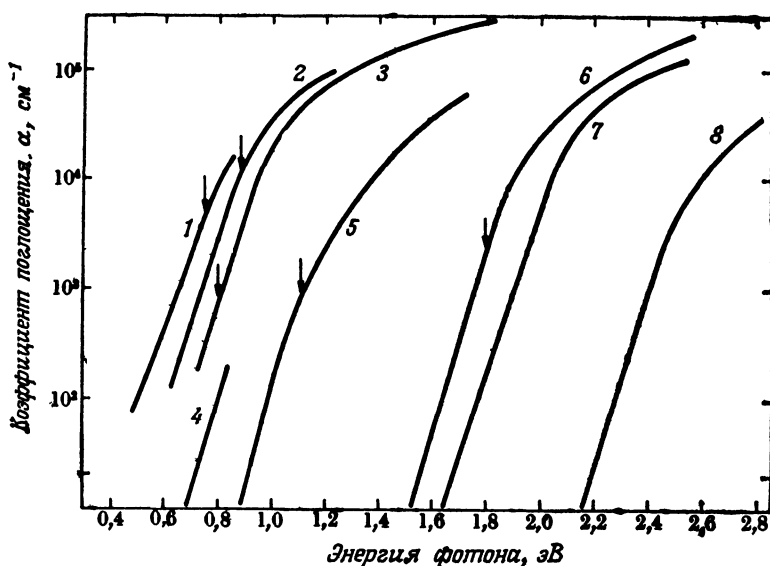


Рис. 6.44. Экспоненциальная форма края поглощения в аморфных полупроводниках при комнатной температуре (ссылка см. в табл. 6.3).

Стрелками обозначены значения энергии $2E$ для материалов, в которых, согласно наблюдениям, электропроводность удовлетворяет соотношению $\sigma = C \exp(-E/kT)$. Кривые 1–8 соответствуют следующим материалам: 1—GeTe; 2—Te; 3—As₂Te₃; 4—CdGeAs₂; 5—Ge₁₆As₃₅Te₂₈S₂₁; 6—As₂Se₃; 7—Se; 8—As₂S₃.

ненциальному закону, т. е. величина $\ln \alpha$ пропорциональна $\hbar\omega$. К моменту написания этой книги заметное исключение из этого правила составляли тонкие пленки Ge и Si и, возможно, InSb. (Края поглощения Ge и Si представлены в гл. 7.) Однако из-за экспериментальных трудностей, связанных с измерением малых значений коэффициента поглощения тонких пленок, довольно сложно проверить, выполняется ли экспоненциальный закон поглощения в тех аморфных материалах, которые могут быть приготовлены только в виде тонких пленок. Надежная проверка экспоненциального закона, таким образом, возможна лишь для тех аморфных полупроводников, которые могут быть получены в виде стекла путем закалки расплава, хотя, конечно, тонкие пленки этих материалов используются в измерениях пропускания при высоких значениях α . На рис. 6.44 показаны края поглощения для некоторых аморфных полупроводников при комнатной температуре. В некоторых материалах экспоненциальный закон наблюдается вплоть до $\alpha = 10^2 \text{ см}^{-1}$ в других — до $\alpha \approx 10^4 \text{ см}^{-1}$.

Как говорилось выше, имеется несколько объяснений экспоненциального края поглощения. В аморфных полупроводниках появляется дополнительная возможность, о которой упоминали

многие авторы, а именно электронные переходы между (локализованными) состояниями в хвостах краев зон, плотность которых, как предполагается, экспоненциально падает с энергией [763, 1268]. Мы считаем такое объяснение маловероятным (см. [284]). Главным доводом против подобного объяснения является тот факт, что, как показано на рис. 6.44 и в табл. 6.3, наклон кривой зависимости $\ln \alpha$ от энергии фотона в области наблюдаемого края поглощения в значительной степени одинаков в большом числе разнообразных материалов; представляется маловероятным, чтобы хвосты состояний во всех случаях были до такой степени идентичны. Ниже мы тем не менее покажем, что в элементарных материалах имеется интересная корреляция между наклоном урбаховского хвоста и координационным числом.

Таблица 6.3

Приближенные значения величины Γ в интервале энергий, где $\alpha = \alpha'_0 \exp(\Gamma \hbar \omega)$, и значения энергии фотонов $\hbar \omega$, соответствующей $\alpha = 10^2 \text{ см}^{-1}$ ($T=300 \text{ K}$), для аморфных полупроводников, экспериментальные данные для которых приводятся на рис. 6.44

	$\Gamma, \text{эВ}^{-1}$	$\gamma' = \Gamma kT$	$\hbar \omega (\alpha = 10^2 \text{ см}^{-1}), \text{эВ}$	Литература
GeTe	15	0,38	0,50	[85]
Te	18	0,47	0,61	[1253]
As ₂ Te ₃	19	0,49	0,70	[1111]
CdGeAs ₂	19	0,49	0,80	[212]
Ge ₁₆ As ₃₅ Te ₂₈ Si ₂₁	22	0,57	0,99	[405]
As ₂ Se ₃	20	0,52	1,64	[353] по данным [998]
Se	17	0,44	1,77	[533]
As ₂ S ₃	19	0,49	2,28	[726]

В отношении вероятного присутствия в аморфных полупроводниках сильных внутренних полей и точного выполнения экспоненциального закона поглощения в области края, предсказываемого теорией Дуу и Редфилда, их модель представляется весьма привлекательной для объяснения края такого типа, как показанные на рис. 6.44. Если взять среднее значение из наблюдаемых наклонов зависимости $\ln \alpha(\hbar \omega)$ (табл. 6.3) 18 эВ^{-1} , то соответствующая величина параметра f на рисунке равна $\sim 0,5$ при $\kappa = 6$ и $\sim 1,0$ при $\kappa = 8$ (в предположении, что $m^* = m$). Следовательно, требуемые поля составляют 10^6 — 10^7 эВ . Прежде чем продвинуться дальше, надо обратить внимание на следующие вопросы.

а. Существуют ли экситоны в аморфных полупроводниках?

б. Что является возможным источником внутренних электрических полей?

в. Если поля носят случайный характер и меняются в пространстве по величине, то будет ли их среднее значение приводить к тому же результату, что и постоянное однородное поле?

Некоторое обсуждение вопроса, содержащегося в п. «а», уже проводилось в п. 6.5.3; как для халькогенидов, так и для аморфного кремния (п. 6.7.6) известно, что связанные пары электрона и дырки существуют. Однако едва ли можно ожидать, что экситонные пики окажутся острыми и, в частности, для возбужденного состояния экситона или пары. Исключение составляет двуокись кремния, где энергия связи экситона велика (гл. 9), а в аморфных сплавах Mg—Bi [1193] экситонные линии наблюдаются при возбуждении с уровней атомного остова, но не из валентной зоны. Если энергия связи экситона мала по сравнению с протяженностью по энергии локализованных состояний, то кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой должно вызывать просто эффективное понижение энергии соответствующих состояний на величину $\sim e^2/\kappa a_E$, где a_E — расстояние между этими состояниями. Следует заметить, однако, что теория Доу и Редфилда предсказывает при данном значении электрического поля *большой* эффект в области края поглощения при *малой* энергии связи экситона.

Что касается природы внутренних электрических полей в аморфных полупроводниках, то можно рассмотреть продольные оптические фононы (как это сделал Декстер [296] для кристаллических материалов) или статические пространственные флуктуации потенциала, возникающие из-за отсутствия дальнего порядка, изменений плотности вещества или заряженных дефектных центров. Не располагая конкретными сведениями о параметрах этих флуктуаций, довольно трудно рассчитать величину создаваемых ими электрических полей [1269]. Уместно заметить, что в кристаллах на эксперименте было получено свидетельство экспоненциального размытия края поглощения, обусловленного заряженными примесями [21]. Кроме того, в работе [982] показано, что бомбардировка кристаллического PbI_2 ионами гелия влечет за собой гашение резкой экситонной линии и индуцирует появление экспоненциального края поглощения (рис. 6.45); аналогичное поведение наблюдалось и в других материалах.

В отношении вопроса «в» отметим, что соответствующие общие расчеты весьма сложны [146—148, 817, 833, 834, 1088]. Доу и Редфилд показали, что экспоненциальный хвост, возникающий в однородном поле, сохраняется и при необходимом усреднении при наличии определенных случайных распределений поля. Маерникова [835] показала, что если распределение

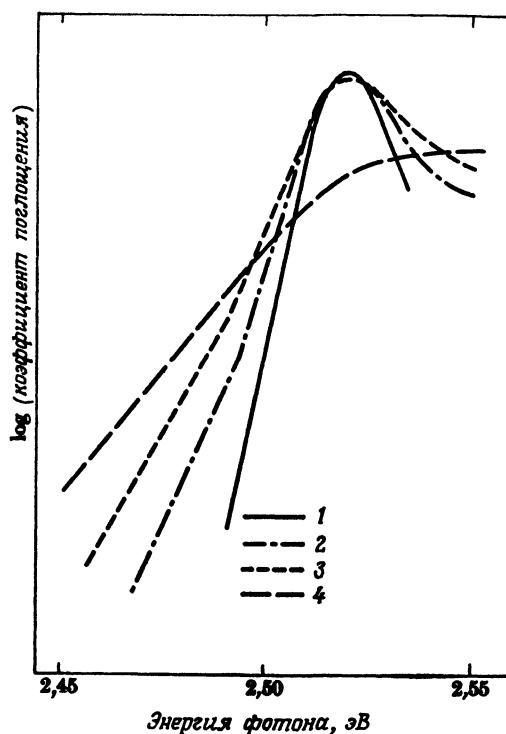


Рис. 6.45. Край оптического поглощения первоначально кристаллического PbI_2 , измеренный на различных стадиях бомбардировки ионами He [982] при 23 К. 1—до бомбардировки; 2— $2 \cdot 10^{13}$ $\text{non} \cdot \text{cm}^{-2}$; 3— $6 \cdot 10^{13}$ $\text{non} \cdot \text{cm}^{-2}$; 4— $3 \cdot 10^{14}$ $\text{non} \cdot \text{cm}^{-2}$. Экситонный максимум уширяется, превращаясь в экспоненциальный хвост.

случайных полей носит гауссов характер, то экспоненциальный край поглощения получается и без учета экситонных эффектов.

Для случая электростатических флуктуаций потенциала, таких, что валентная зона и зона проводимости остаются параллельными (рис. 6.6, б), Доу и Редфилд также рассчитали край оптического поглощения. В этом случае в связи с отсутствием пространственной корреляции между электронами и дырками величина α снижается, но форма края не слишком отличается от плотности состояний, усредненной по множеству флуктуаций потенциала.

Всякая модель, привлекаемая для объяснения экспоненциального края поглощения в аморфных полупроводниках, должна объяснять и его температурную зависимость. Экспериментально наблюдалось, что при температуре ниже комнатной происходит лишь слабое изменение наклона логарифмической зависимости поглощения с температурой. В этом случае предпочтительнее

говорить о «спектральном правиле Урбаха». Как и следовало ожидать, при повышении температуры край поглощения смещается в сторону меньшей энергии фотонов, но вполне возможно, что это связано с температурным коэффициентом ширины запрещенной зоны. При температурах выше комнатной с ростом температуры (по данным для ограниченного числа материалов) наклон уменьшается. Однако оказывается, что, прежде чем начнет выполняться температурная зависимость, предсказываемая эмпирическим правилом Урбаха (6.56), полупроводник перейдет в жидкую фазу. Таким образом, для аморфных полупроводников температура T_0 оказывается значительно выше, чем для кристаллических материалов, подчиняющихся правилу Урбаха. Если справедлива экситонная модель с учетом уширения линии электрическим полем, то следует включить в рассмотрение температурную зависимость диэлектрической постоянной, хотя, вероятно, не в виде кубической зависимости, как в теории Доу и Редфилда, поскольку само поле F , по-видимому, пропорционально по меньшей мере $1/\kappa$. Если считать, что поле возникает благодаря продольным оптическим фононам, то высокое значение T_0 можно, вероятно, объяснить, считая, что аморфное состояние — это такое состояние, в котором присутствует большая концентрация замороженных фононов (см. [225]).

Для As_2S_3 авторы [1248] считают, что наклон урбаховского хвоста определяется вкладами в уширение двух типов: во-первых, вкладом от статического разупорядочения и, во-вторых, вкладом от фононов. Они оценили не зависящий от температуры вклад первого типа и получили, что он примерно в три раза превышает вклад второго типа.

В связи с неопределенностью природы экспоненциального края поглощения в аморфных полупроводниках возникает вопрос, можно ли определить *оптическую ширину* запрещенной зоны. В кристаллических полупроводниках, подчиняющихся правилу Урбаха, запрещенная зона обычно определяется по положению *фокальной точки* семейства описывающих край кри- вых, полученных при различной температуре. Таким образом, полагая, что E_0 в (6.56) линейно зависит от температуры, так что $E_0 = E_0(0) - \beta T$, получаем

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left\{ - \frac{\gamma' [E_0(0) - \hbar\omega - \beta T]}{kT} \right\}. \quad (6.57)$$

Коэффициент поглощения, таким образом, не зависит от температуры при $\hbar\omega = E_0(0)$, и это и есть фокальная точка. Например, в тригональном селене [1103] она находится при $\alpha = 10^5 \text{ см}^{-1}$. Поскольку в твердых аморфных полупроводниках температурная зависимость правила Урбаха обычно не наблю-

дается, такой процедурой пользоваться нельзя. В п. 6.7.3 мы покажем, как можно экстраполировать кривые поглощения выше экспоненциального края, с тем чтобы определить оптическую ширину щели. Соответствующая энергия часто оказывается вблизи «колена» на спектральной кривой поглощения, т. е. той энергии, где $\ln \alpha$ перестает быть линейной функцией $\hbar\omega$. Тем не менее это очень грубый способ определения щели. Как мы увидим, следует ожидать, что этот способ дает величины оптической ширины щели меньше ширины щели по подвижности.

Как отметил Штуке [1253], во многих аморфных полупроводниках запрещенная зона по подвижности соответствует энергии фотона, при которой коэффициент оптического поглощения имеет значение $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$. Считалось, что запрещенная зона по подвижности равна удвоенной энергии активации электропроводности, т. е. удвоенному наклону зависимости $\ln \sigma$ от $1/kT$, так что проводимость в действительности является собственной. Однако если положение уровня Ферми определяется состояниями в запрещенной зоне (п. 6.4.1), то удвоенная энергия активации, наблюдаемая по электропроводности, не является величиной, имеющей столь важное значение. В любом случае для сравнения с положением края поглощения при комнатной температуре в наклон зависимости $\ln \sigma$ от $1/kT$ следует ввести поправку на изменение щели по подвижности с температурой. При введении такой поправки положение порога подвижности во многих материалах соответствует коэффициенту поглощения порядка 10^3 см^{-1} .

Возможность существования резкого края поглощения в аморфном Ge, отмечавшаяся рядом авторов (гл. 7), обращает на себя внимание. Казалось бы, нет никаких причин, по которым случайные поля не должны были бы иметь места в этом материале; плотность состояний дефектов, возможно, даже выше, чем в халькогенидах, а маленькие поры могут присутствовать даже в образцах, напыленных при высокой температуре подложки. Энергия связи экситона в кристаллическом Ge составляет $\sim 2 \text{ мэВ}$, т. е. весьма мала, что частично связано с малой эффективной массой электронно-дырочной пары ($m^* \approx 0,33 m$), а частично и с большой диэлектрической постоянной ($\kappa = 15,8$). Хотя не ясно, какую величину надо взять для эффективной массы в аморфном Ge, следует учитывать, что отсутствие экспоненциального края, аналогичного наблюдаемому в халькогенидах, обусловлено более высокими значениями диэлектрической постоянной в этом материале. Последнее обстоятельство делает пренебрежимо малыми экситонные эффекты. Однако такое предположение наталкивается на некоторую трудность. Согласно кривым рис. 6.43, а, найдено, что наклон края оптиче-

ского поглощения приближенно описывается выражением

$$\Gamma = \text{const} \left[\frac{(m^*)^{2b-1}}{\kappa^{3-2b}} \right] F^{-b}, \quad (6.58)$$

где величина b заключена в интервале от 0,18 до 1. Следовательно, для одного и того же значения электрического поля F наклон уменьшается с уменьшением эффективной массы и с увеличением диэлектрической постоянной.

Кроме того, возможна ситуация, когда вблизи дефектов хотя и существуют сильные поля, но их пространственная протяженность невелика (с учетом высокого значения диэлектрической постоянной); влияние этих полей на оптические свойства может быть, таким образом, менее существенным, чем в халькогенидах. Некоторые пленки германия тем не менее имеют экспоненциальный край поглощения (гл. 7), и в этих случаях соответствующий наклон зависимости $\ln \alpha(\hbar\omega)$ в 2—3 раза меньше наклона, обычно наблюдаемого в халькогенидах. Этот факт представляется в большей степени согласующимся с рассмотренной выше моделью края поглощения, связанного с уширением экситонной линии в электрическом поле.

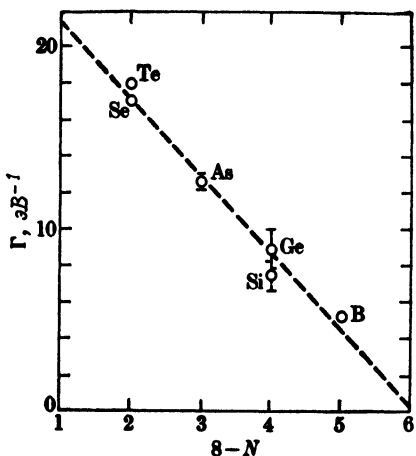


Рис. 6.46. Величины Γ для края поглощения элементарных материалов, в которых коэффициент поглощения удовлетворяет формуле $\alpha = \alpha'_0 \exp(\Gamma \hbar\omega)$.

Более высокие значения Γ соответствуют большей крутизне края. Данные для различных материалов взяты из следующих работ: Te—[1253, 1254]; Se—[533]; Ge—[250]; Si—[806]; B—[117]; N—валентность.

Существует интересная корреляция между наклоном урбаховского края и валентностью N элементарных аморфных полупроводников. Она иллюстрируется на рис. 6.46. Соответствующие величины для германия и кремния получены из измерений края поглощения при экспоненциальном законе для коэффициента поглощения. Возможное объяснение полученной закономерности состоит в следующем. Материалы с малым первым координационным числом (с более высокой валентностью) по сравнению с материалами с большим координационным числом легче образуют идеальные аморфные сетки, которые отличаются меньшим количеством дефектов и пор и, вероятно, мень-

шими отклонениями валентных углов и длин валентных связей от оптимальных значений. Все эти особенности способствуют уменьшению случайных микроскопических полей.

Влияние гидростатического давления на экспоненциальный край оптического поглощения измерялось лишь на небольшом количестве материалов. Было обнаружено, что в этих материалах с ростом давления край претерпевает параллельный сдвиг в сторону меньших энергий. Возможно, это явление отражает просто зависимость $(\partial E_0/\partial P)_T$ ширины некоторой щели E_0 от давления P . Интересно, что в изученных веществах знак производной $(\partial E_0/\partial P)_T$ противоположен тому, который можно ожидать, зная знак упоминавшегося выше температурного коэффициента $(\partial E_0/\partial T)_P$. Как рост температуры, так и рост давления смещают край поглощения в сторону меньших энергий. Соответствующие коэффициенты связаны друг с другом термодинамическим соотношением

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E_0}{\partial T}\right)_V - \frac{\alpha_V}{K_s} \left(\frac{\partial E_0}{\partial P}\right)_T, \quad (6.59)$$

где α_V — коэффициент объемного расширения $(\partial V/\partial T)_P/V$, а K_s — сжимаемость $-(\partial V/\partial P)_T/V$. Второй член в правой части (6.59) дает вклад в $(\partial E_0/\partial T)_P$, связанный с расширением. С учетом знака минус и отрицательного знака $(\partial E_0/\partial P)_T$ этот вклад является положительным. Поскольку величина $(\partial E_0/\partial T)_P$ отрицательна, то величина $(\partial E_0/\partial T)_V$ должна давать значительный отрицательный вклад. Однако оказывается, что такое поведение, не будучи достаточно общим для кристаллических материалов, где производная $(\partial E_0/\partial T)_V$ обычно довольно мала и приписывается электронно-фононному взаимодействию [406], не является характерным и для аморфного состояния. Фактически кристаллический As_2Se_3 и аналогичные материалы ведут себя сходным образом.

6.7.2. Влияние приложенного внешнего поля

При приложении внешнего электрического поля изменяются оптические свойства как кристаллических, так и аморфных полупроводников. Соответствующие эффекты, вообще говоря, малы, так что для их исследования необходимо использовать модуляционные методы. Для кристаллов измерения электропоглощения и электроотражения оказались весьма плодотворными при обнаружении тонкой структуры спектров, которая не разрешается обычными спектроскопическими методами (см. книгу Кардоны [200]); для аморфных полупроводников сигналы при измерениях довольно размыты, но тем не менее представляют

интерес и могут дать информацию о внутренних микроскопических полях.

Для аморфного As_2S_3 Коломиец и др. [716] наблюдали сдвиг оптического края в сторону меньших энергий. Было найдено, что смещение урбаховского хвоста не зависит от энергии фотона, а пропорционально квадрату поля. Оценки величины смещения давали 10^{-5} в поле $10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$. Авторы [716] интерпретировали свои результаты с помощью теории Франца [423], в основе которой лежит предположение об экспоненциальном распределении состояний в хвосте зоны и которая предсказывает параллельный сдвиг экспоненциального края поглощения в электрическом поле. Такой сдвиг соответствует соотношению

$$\Delta E = \frac{e^2 \hbar^2 \Gamma^2 F^2}{24 m^*}, \quad (6.60)$$

где Γ — наклон края поглощения. При интерпретации данных таким способом было вычислено отношение эффективной массы к массе свободного электрона $m^*/m = 7,5$. Аналогичные результаты для аморфного As_2Se_3 [716] дали для этого отношения значение $m^*/m = 2,9$, а для Se [327, 1257] $m^*/m = 4,5$.

Более детальные исследования, включающие в себя изучение влияния как приготовления образцов, так и температуры на сигнал электропоглощения, были выполнены на Se, сплавах Se—Te, As_2S_3 и As_2Se_3 [1104], As_2S_3 — в работе [1260]. В некоторых отношениях результаты этих работ противоречат друг другу, и, в частности, это касается точной величины показателя степени в степенной зависимости, описывающей влияние поля, а также изменения поглощения в зависимости от длины волны фотона. Для Se авторы [1104] и [1260] приходят к одинаковому заключению о том, что электрическое поле не приводит к параллельному сдвигу урбаховского хвоста; фактически край поглощения становится более крутым¹⁾. Результаты [1260] показаны на рис. 6.47. В некоторых типах пленок величина $\Delta\alpha/\alpha$ проходит через максимум, расположенный вблизи верхнего предела по энергии фотона для урбаховского хвоста (соответствующая энергия отмечена стрелкой). При понижении температуры от 300 до 120 К сигнал электропоглощения увеличивается почти на 50%.

Большинство теоретических расчетов *не* предсказывает тот экспериментальный факт, что край поглощения при приложении внешнего поля становится круче. Теория Франца, на которую

¹⁾ Следует заметить, что при данной энергии фотона изменение интенсивности пропускания пропорционально абсолютному изменению $\Delta\alpha$ — коэффициента поглощения α . Если величина $\Delta\alpha/\alpha$ не зависит от энергии фотона, то это предполагает параллельное смещение края оптического поглощения в логарифмическом масштабе.

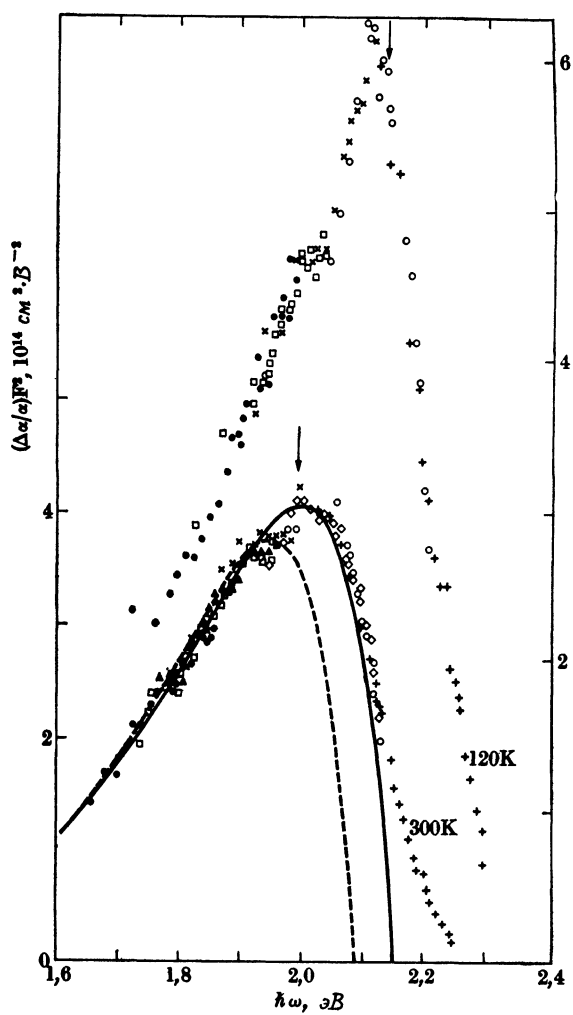


Рис. 6.47. Спектры электропоглощения аморфного селена при 120 К (правая шкала) и при 300 К (левая шкала).

1–3—пленки, полученные выдуванием; 4—пленки, полученные горячей прессовкой; 5–7—пленки, полученные испарением. Стрелками обозначен верхний предел по энергии для линейного урбаховского хвоста при каждой температуре. Сплошная и пунктирные линии—теоретические кривые [1260].

мы ссылались выше, предсказывает при малых энергиях фотона постоянную величину $\Delta\alpha/\alpha$, которая при более высоких частотах постепенно приближается к нулю. В теории Эссера [396], базирующейся на предложенной Бонч-Бруевичем [146, 147] модели случайного микроскопического поля, предсказывается уменьшение $\Delta\alpha/\alpha$ при увеличении энергии фотона. Авторы [1248] рассчитали электропоглощение в экситонной модели Доу и Редфилда [324] с учетом полевого уширения линии. Для случая гауссова распределения микроскопических полей они нашли, что

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} \sim \left(\frac{E_{\text{экс}} - \hbar\omega}{F_s^4} \right)^{2/3} F^2, \quad (6.61)$$

где $E_{\text{экс}}$ — энергия, соответствующая положению экситонного пика основного состояния в отсутствие микроскопических полей, F_s характеризует среднеквадратичное значение микроскопического поля, а F — приложенное поле. Если случайные поля создаются кулоновскими центрами, то, как показано в [1243—1245],

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} \sim (E_{\text{экс}} - \hbar\omega)^{-2}. \quad (6.62)$$

Это выражение действительно дает увеличение $\Delta\alpha/\alpha$ с ростом $\hbar\omega$; однако в этом случае край поглощения как в присутствии, так и в отсутствие внешнего поля не является строго экспоненциальным.

Хотя и можно было бы постулировать распределение микроскопических полей в виде комбинации кулоновской и гауссовой компонент и получить согласие с экспериментом, полезнее, следуя работе [1260], полагать, что размытие края поглощения в отсутствие поля обусловлено двумя вкладами в поглощение. Первый из них не зависит от приложенного внешнего поля, второй — зависит. Физическим обоснованием этой модели может служить неизотропное распределение микроскопических полей в системе с локальной анизотропией. Используя подходящие значения параметров, авторы [1260] получили теоретическую кривую, показанную на рис. 6.47 сплошной линией. Предложенная в [1104] альтернативная модель основывается на эффекте Штарка в молекулах Se_8 .

В As_2Se_3 и As_2S_3 наклон экспоненциального края поглощения в отсутствие поля больше, чем в Se (см. табл. 6.2), и, хотя для того же внешнего поля величина $\Delta\alpha$ больше, $\Delta\alpha/\alpha$ в области урбаховского хвоста меняется с энергией фотона в меньшей степени [1104, 1260]. Тем не менее модель, аналогичная предложенной для Se, еще может оказаться справедливой и в данном случае.

Ранее с целью изучения расщепленной спин-орбитальным взаимодействием валентной зоны были выполнены измерения электроотражения на пленках аморфного Ge [1054]. Впоследствии было показано, что из-за присутствия сигналов, связанных с интерференционными эффектами, справедливость результатов таких измерений вызывает серьезные сомнения.

6.7.3. Межзонное поглощение

Здесь мы рассмотрим вид края оптического поглощения, который можно ожидать в аморфных полупроводниках в отсутствие каких-либо эффектов, связанных с электрическим полем или экситонами. Для веществ с экспоненциальным краем поглощения соответствующие результаты должны относиться к энергиям фотонов выше экспоненциального хвоста. Сделаем, кроме того, следующие предположения.

а. Матричные элементы для электронных переходов постоянны во всем интересующем нас интервале энергий.

б. Не выполняется правило отбора по квазиимпульсу k . Это предположение делается для аморфных полупроводников, потому что вблизи краев зон по меньшей мере $\Delta k \sim k$ и k не является хорошим квантовым числом. Существуют указания [120] на то, что даже для некоторых кристаллических веществ это правило отбора по k при межзонных переходах не выполняется. На зонной диаграмме $E(k)$ такие переходы оказываются невертикальными. Однако в таких переходах сохранение квазиимпульса не обеспечивается процессами поглощения или испускания фононов, а вся энергия, требуемая для удовлетворения закона сохранения энергии, обеспечивается падающими фотонами. Такие переходы в отличие от не прямых переходов называются непрямыми бесфононными переходами.

В этих условиях выражение для проводимости на частоте ω имеет вид

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^3 \Omega}{m^2} \int \frac{N(E) N(E + \hbar\omega) |D|^2 dE}{\hbar\omega}, \quad (6.63)$$

где Ω — объем образца и D — матричный элемент оператора производной $\partial/\partial x$. Выражение следует из теории, изложенной в гл. 2. Для соответствующего коэффициента поглощения получаем

$$\alpha = \frac{4\pi}{n_0 c} \sigma(\omega), \quad (6.64)$$

где n_0 — показатель преломления.

Матричный элемент D для переходов между состояниями разных зон примем в том же виде, что и для переходов между

нелокализованными состояниями в одной и той же зоне — без множителя m/m^* (разд. 2.5), так что

$$D = \pi \left(\frac{a}{\Omega} \right)^{1/2}, \quad (6.65)$$

где a — среднее значение межатомного расстояния. Следует отметить, что мы берем матричный элемент в одном и том же виде независимо от того, локализованы или нет начальное и конечное состояния. Последнее предположение еще нуждается в проверке. Аргументация Дэвиса и Мотта [284] в пользу этого предположения состоит в следующем: меньшие величины D , которые можно ожидать для локализованных волновых функций, компенсируются большей величиной нормировочного множителя (см. также [1270]). Однако, если локализованы как начальное, так и конечное состояния, отсутствие пространственного перекрытия между ними приведет к резкому снижению величины D вплоть до самых малых значений.

Временно пренебрегая последней возможностью, для межзонных переходов находим (в пренебрежении зависимостью m_0 от $\hbar\omega$)

$$\alpha(\omega) = \frac{8\pi^4 e^2 \hbar a}{n_0 c m^2} \int \frac{N_v(E) N_c(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} dE, \quad (6.66)$$

где интеграл берется по всем парам состояний в валентной зоне и зоне проводимости, разделенных энергией $\hbar\omega$.

Пусть плотность состояний вблизи зоны проводимости представляется в виде $N_c(E) = \text{const}(E - E_A)^s$, а вблизи вершины валентной зоны — $N_v(E) = \text{const}(E_B - E)^p$. Тогда, вводя обозначение

$$y = \frac{E_A - \hbar\omega - E}{E_A - \hbar\omega - E_B}$$

и обозначая ширину запрещенной зоны через $E_0 = E_A - E_B$, получаем

$$\alpha(\omega) = \text{const} \left\{ \int_0^1 (1-y)^p y^s dy \right\} \frac{(\hbar\omega - E_0)^{p+s+1}}{\hbar\omega}. \quad (6.67)$$

Величина в фигурных скобках есть известный интеграл, который равен

$$\frac{\Gamma(s+1) \Gamma(p+1)}{\Gamma(s+p+2)}.$$

Дальнейшие расчеты, если не известен вид функции $N(E)$, имеют спекулятивный характер. В предположении о параболическом

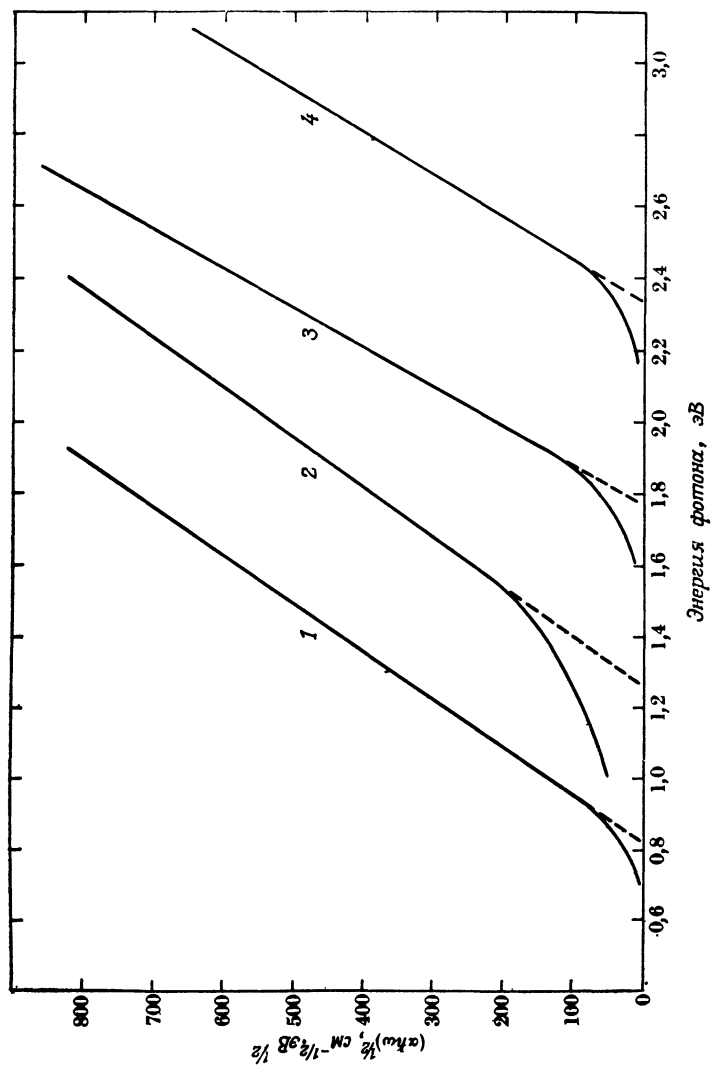


Рис. 6.48. Примеры, иллюстрирующие вид края поглощения, в случаях, когда соответствующая зависимость от энергии фотона описывается выражением $\alpha\hbar\omega = B(\hbar\omega - E_0)^2$. Данные для различных материалов взяты из следующих работ: 1—As₂Te₃ [111]; 2—Si [168]; 3—As₂Se₃; 4—As₂S₃ (частное сообщение Фелти и Мейера). Наклоны кривых и положение точки пересечения с осью абсцисс для указанных материалов (в частности, Si) могут немного варьироваться в зависимости от метода получения.

ческих зонах [1268] $s = \rho = 1/2$ можно получить

$$\alpha(\omega) = \frac{\text{const} (\hbar\omega - E_0)^2}{\hbar\omega}. \quad (6.68)$$

Это соотношение выполняется, как наблюдалось, выше экспоненциального края поглощения во многих аморфных материалах. Некоторые примеры приведены на рис. 6.48. Постоянную можно использовать для определения оптической ширины запрещенной зоны, хотя эта величина соответствует скорее экстраполированному, чем реальному значению энергии, при которой плотность состояний обращается в нуль.

Приведенная выше квадратичная зависимость величины $\alpha(\omega)\hbar\omega$ от $\hbar\omega$ была выведена Дэвисом и Моттом [284] в других предположениях. Используя принятые на рис. 6.7 обозначения, предположим, что плотность состояний вблизи краев зон является линейной функцией энергии, т. е.

$$N(E_C) = N(E_V), \quad E_C - E_A = E_B - E_V = \Delta E.$$

Считая также, что можно пренебречь переходами, в которых начальное и конечное состояния локализованы, из (6.66) получаем

$$\alpha(\omega) = \frac{(4\pi/n_0 c) \sigma_{\text{мин}} (\hbar\omega - E_0)^2}{\hbar\omega \Delta E}. \quad (6.69)$$

Здесь E_0 равно меньшей из величин $E_A - E_V$ или $E_C - E_B$ и

$$\sigma_{\text{мин}} = \frac{2\pi^3 e^2 \hbar^3 a}{m^2} [N(E_C)]^2;$$

$\sigma_{\text{мин}}$ — это величина, рассматривавшаяся в разд. 2.6 и п. 6.4.2. Величину коэффициента поглощения можно грубо оценить, полагая $\Delta E \approx 0,2$ эВ, $n_0 = 4$ и $\sigma_{\text{мин}} \approx 200$ Ом⁻¹·см⁻¹. Тогда, если энергии выражены в электрон-вольтах, имеем

$$\alpha(\omega) \approx \frac{10^5 (\hbar\omega - E_0)^2}{\hbar\omega} \text{ см}^{-1}. \quad (6.70)$$

В табл. 6.4 приведены значения B и E_0 для некоторых аморфных полупроводников, для которых оптическое поглощение удовлетворяет соотношению $\alpha\hbar\omega = B(\hbar\omega - E_0)^2$. В ряде случаев соотношение (6.70) выполняется в гораздо более широком интервале энергий фотонов, чем это следует из нашей оценки ΔE , так что согласие с экспериментом может быть и случайным.

Среди аморфных материалов существуют и некоторые заметные исключения, для которых квадратичная частотная зависимость коэффициента поглощения не выполняется. Следовательно, эту зависимость нельзя считать характерным свойством

Таблица 6.4

Экспериментальные значения параметров E_0 и B при комнатной температуре для некоторых аморфных полупроводников, у которых коэффициент оптического поглощения α удовлетворяет соотношению $\alpha\hbar\omega = B(\hbar\omega - E_0)^2$ в области энергий фотона выше экспоненциального края поглощения

	E_0 , эВ	B , $\text{см}^{-1} \cdot \text{эВ}^{-1}$	Литература
GeTe	0,70	$2,1 \cdot 10^5$	[1314]
As ₂ Te ₃	0,83	$4,7 \cdot 10^5$	[1370]
	0,82	$5,4 \cdot 10^5$	[1111]
Si	1,26	$5,2 \cdot 10^5$	[168]
As ₂ Se ₃	1,76	$8,3 \cdot 10^5$	Фелти и Мейерс ¹⁾
As ₂ S ₃	2,32	$4 \cdot 10^5$	Фелти и Мейерс ¹⁾

¹⁾ Felty E.J., Myers M. B., частное сообщение.

аморфных полупроводников. Так, коэффициент поглощения в аморфном Se за экспоненциальным хвостом удовлетворяет соотношению (см. гл. 10)

$$\alpha(\omega) \hbar\omega = \text{const} (\hbar\omega - E_0). \quad (6.71)$$

Такое поведение величины $\alpha(\omega)$ обсуждается в работе [284]. Фаген (данные не опубликованы) также обнаружил, что в ряде многокомпонентных веществ коэффициент поглощения удовлетворяет соотношению вида

$$\alpha(\omega) \hbar\omega = \text{const} (\hbar\omega - E_0)^3. \quad (6.72)$$

Зависимости такого типа показаны на рис. 6.49. Формулу (6.72) можно вывести, опуская одно из предположений, сделанных выше при выводе квадратичного соотношения для $\alpha(\omega)$, а именно предположение о том, что можно пренебречь переходами между локализованными состояниями. Вместо него для вывода (6.7) следует допустить, что переходам между локализованными состояниями соответствуют те же матричные элементы, что и всем остальным переходам. В этом случае можно найти [284]

$$\alpha(\omega) = \frac{[4\pi\sigma_0/(3n_0 c)] (\hbar\omega - E_0)^3}{\hbar\omega (\Delta E)^2}. \quad (6.73)$$

Здесь E_0 равно $E_A - E_V$ (обозначения соответствуют рис. 6.7).

В разных публикациях сообщалось, что аморфный германий имеет экспоненциальный край поглощения, за которым при более высоких энергиях следует поглощение по квадратичному закону. Другие измерения [315] обнаруживали резкий край по-

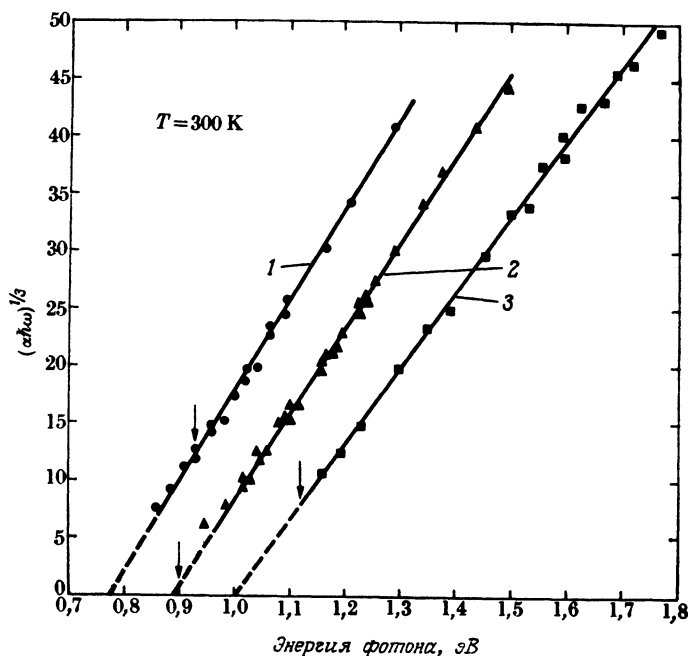


Рис. 6.49. Край поглощения для трех многокомпонентных стекол, удовлетворяющий соотношению $\alpha\hbar\omega \sim (\hbar\omega - E_0)^3$.

1 — $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{81}\text{Sb}_2\text{S}_2$; 2 — $\text{Si}_{11}\text{Ge}_{11}\text{As}_{35}\text{P}_3\text{Te}_{40}$; 3 — $\text{Ge}_{18}\text{As}_{35}\text{Te}_{28}\text{S}_{21}$. Измерения проводились на тонких пленках при $T=300$ К. Стрелками указаны значения $2E$ из формулы для проводимости $\sigma = C \exp(-E/kT)$ (данные из частного сообщения Фэгена).

глощения, но не было найдено никакой простой степенной зависимости, которая могла бы описать спектральную форму такого края (см. гл. 7). По-видимому, в этом случае плотность состояний в области краев зон также не описывается простой степенной функцией.

Итак, для многих аморфных полупроводников оказывается, что по меньшей мере в ограниченной области значений коэффициента поглощения край поглощения можно описать простым степенным законом, что дает возможность определить оптическую ширину запрещенной зоны E_0 . Однако, до тех пор пока не известны зависимости плотности состояний и матричных элементов переходов от энергии, можно делать заключения лишь умозрительного характера по вопросу о том, является ли величина E_0 действительно запрещенной зоной по плотности состояний или же это какая-то другая характерная энергия, связанная с величиной щели по подвижности.

Представляет интерес соотношение между запрещенной зоной аморфных веществ и запрещенной зоной соответствующих кристаллов (если последние существуют). Имеется общая за-

кономерность: если в аморфной фазе локальное расположение атомов *не слишком* отличается от кристаллического, то вещество в обоих состояниях имеет и не слишком отличающиеся ширины запрещенных зон. Как и следует ожидать, это правило лучше всего выполняется для веществ с «сильной связью между атомами», т. е. таких, в которых зонная структура определяется в основном интегралами перекрытия между ближайшими соседними атомами.

В работе [245] найдено, что в Si, Ge и соединениях $A^{III}B^V$ между запрещенными зонами (или их зависимостью от давления) в кристаллическом и аморфном состояниях существует лишь слабое соответствие. В частности, для GaP в [245] обнаружено значительное различие в величинах E_g (E_g составляет 0,42 эВ в аморфной фазе и 2,22 эВ в кристаллической). Авторы предполагают, что такое различие можно объяснить наличием в веществе «неправильных связей» (Ga—Ga или P—P), возникающих благодаря присутствию в аморфной фазе пятиатомных колец. Однако щели в смысле Пенна (разд. 7.16) не имеют существенного различия. В кристаллическом Te минимальные значения ширины щели соответствуют такому направлению в зоне Бриллюэна, которое вовсе не является направленным вдоль атомной цепи в цепочечной структуре Te. Это обстоятельство заставляет полагать, что в Te важную роль играет взаимодействие между цепями, и неудивительно потому, что запрещенная зона при переходе от одной фазы к другой претерпевает сильные изменения (от $\sim 0,7$ эВ в аморфной фазе до $\sim 0,25$ эВ в кристаллической); если даже цепочечная структура в какой-то степени и сохраняется, должно измениться взаимодействие между цепями. В Se межцепочечное взаимодействие слабее, и величины щели в тригональном кристалле и аморфной фазе близки друг к другу (~ 2 эВ) (см. рис. 10.6). Кристаллический As является полуметаллом; аморфные пленки As совершенно прозрачны для фотонов с энергией меньше ~ 1 эВ, и, очевидно, в этом случае можно полагать, что локальная структура аморфной и кристаллической фаз совершенно различна (гл. 8).

6.7.4. Поглощение при больших энергиях

За краем фундаментального поглощения как кристаллические, так и аморфные полупроводники продолжают сильно поглощать. Соответствующие измерения вплоть до энергий ~ 20 эВ удобнее всего проводить с помощью ультрафиолетового дифракционного рефлектометра. Затем на основе анализа Крамерса — Кронига по данным об отражении находят оптические постоянные.

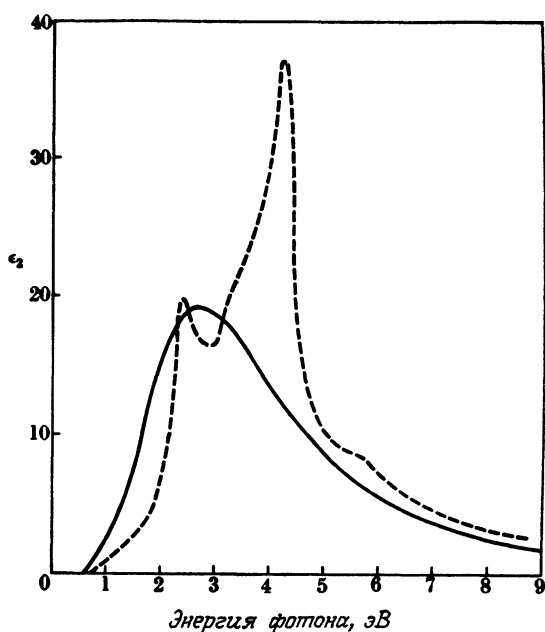


Рис. 6.50. Спектральная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ_2 , полученная с помощью анализа Крамерса — Кронига по данным об отражении для аморфного (сплошная кривая) и кристаллического (пунктирная кривая) германия [1216].

В случае кристалла предполагалось, что имеют место прямые переходы.

В кристаллических полупроводниках межзонное поглощение в этой области спектра характеризуется последовательностью пиков, отражающих структуру плотности состояний как в валентной зоне, так и в зоне проводимости. В качестве примера на рис. 6.50 показан полученный экспериментально спектр поглощения кристаллического германия выше края поглощения (расположенного при 0,7 эВ). Заметим, что мнимая часть диэлектрической постоянной связана с α соотношением $\epsilon_2 = n_0 c \alpha / \omega$. Показанная здесь структура была интерпретирована как основное следствие электронных переходов, отмеченных стрелками на рис. 7.36 (гл. 7). Рис. 7.36 — результат теоретического расчета электронной зонной структуры кристаллического Ge в двух основных направлениях зоны Бриллюэна. Необходимо подчеркнуть, что обозначения участвующих в поглощении переходов не являются однозначными; в частности, в настоящее время считается, что большой пик при 4,5 эВ на самом деле не определяется только переходом $X_4 - X_1$, а включает в себя гораздо более широкую область зоны Бриллюэна. Тем не менее ссылка на этот переход служит для иллюстрации

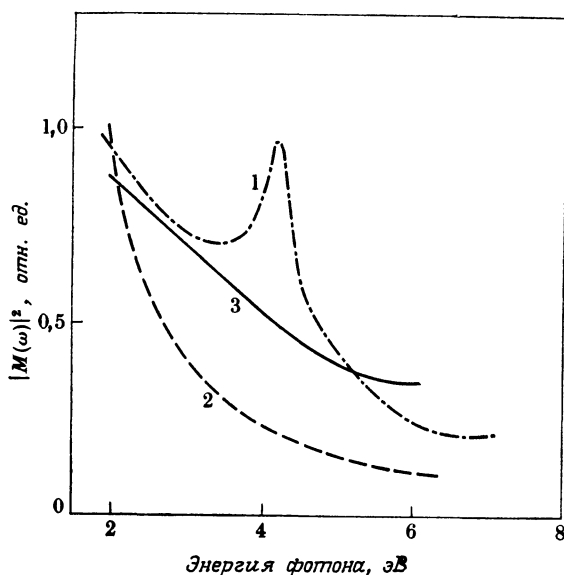


Рис. 6.51. Зависимость матричных элементов переходов от энергии для аморфного германия.

1 — кристалл; 2 — аморфное состояние (кривая получена сверткой на основании плотности состояний для кристалла); 3 — аморфное состояние (кривая получена сверткой на основании плотности состояний для аморфного состояния) [854, 1254].

основных принципов интерпретации спектров оптического поглощения кристаллов в данном интервале энергий фотонов. Эти принципы таковы.

а. Вертикальные переходы (при которых не происходит изменения волнового вектора электрона) в критических точках зоны Бриллюэна вносят большой вклад в поглощение. Критические точки — это такие точки, в которых валентные зоны и зоны проводимости параллельны k , поскольку таким образом при соответствующих энергиях полная или суммарная плотность состояний имеет максимальные значения.

б. Суммарная плотность состояний не является единственным важным параметром. Некоторые переходы запрещены требованиями симметрии. Другие переходы могут гаситься или усиливаться в зависимости от матричного элемента, который как функция энергии может иметь богатую структуру. Например, упоминавшийся выше переход с энергией 4,5 эВ в Ge усиливается процессами переброса [1040] (рис. 6.51). Поэтому «оптическая плотность состояний» может значительно отличаться от действительной плотности состояний, получаемой интегрированием по различным перекрывающимся зонам во всей зоне Бриллюэна.

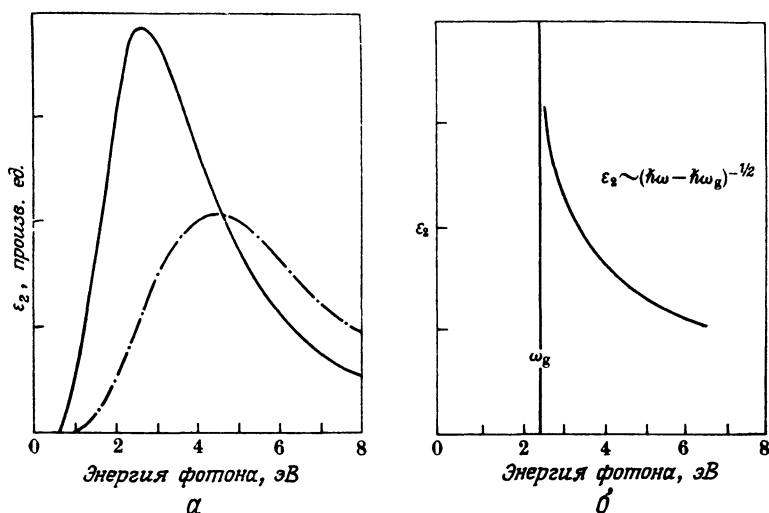


Рис. 6.52. *а* — мнимая часть диэлектрической проницаемости ϵ_2 аморфного германия, полученная экспериментально (сплошная кривая) и вычисленная по плотности состояний для кристалла в предположении о не прямых переходах и постоянстве соответствующих матричных элементов (штрихпунктирная кривая); *б* — ожидаемая форма кривой для ϵ_2 в модели Пенна (см. в тексте).

Спектры аморфных полупроводников имеют гораздо более бедную структуру по сравнению с кристаллами. Сплошная кривая на рис. 6.50 представляет собой найденный экспериментально спектр аморфного Ge. Аналогичное обеднение структуры спектров наблюдается и на других материалах, хотя, как мы увидим в последних главах, основные особенности спектра часто сохраняются.

Существуют разные способы интерпретации спектров ϵ_2 аморфных полупроводников. Один из них состоит в том, чтобы, опираясь на зонную структуру кристалла, ввести в нее определенные представляющиеся разумными изменения. Таким образом, мы должны попытаться обобщить спектр ϵ_2 , сняв, во-первых, требование сохранения квазиимпульса k при электронных переходах, т. е. считая, что возможны переходы из всех состояний валентной зоны во все состояния зоны проводимости и матричные элементы таких переходов не зависят от энергии. Для аморфного Ge такая процедура приводит к сглаживанию кривой поглощения (рис. 6.52, *а*), которая, как показано в [571], имеет максимум при слишком малых энергиях, так что не объясняет экспериментальных результатов. Лучшее согласие с экспериментом получается, если считать, что матричные элементы зависят от энергии. Авторы [854] (см. также [1254])

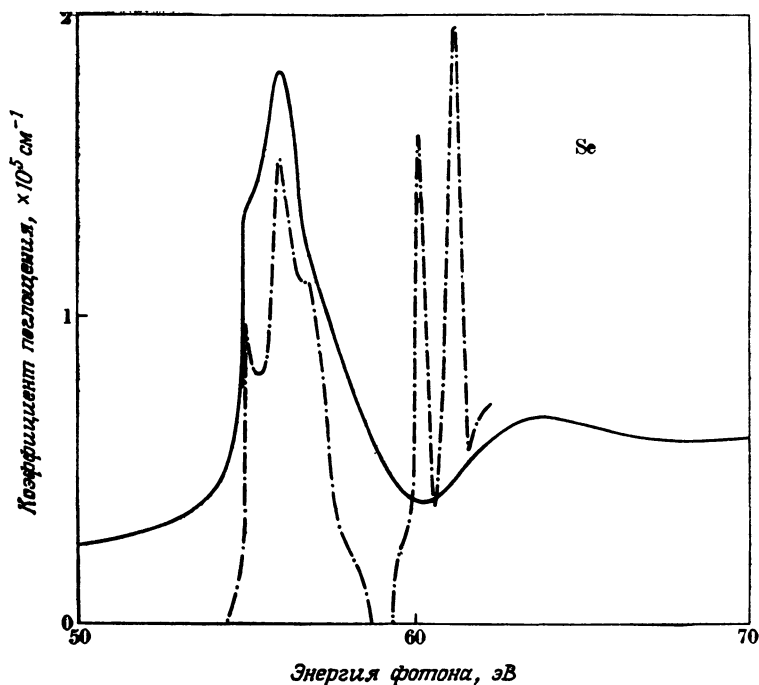


Рис. 6.53. Оптическое поглощение в аморфном селене, исследовавшееся с помощью синхротронного излучения [202].
Сплошная кривая — эксперимент, штрихпунктирная — расчет.

получили в еще большей степени сглаженную кривую по сравнению с кристаллом (см. рис. 6.51).

Как будет показано ниже, плотность состояний для аморфного Ge была определена с помощью экспериментов по фотоэмиссии электронов и получено значительное отличие ее от плотности состояний кристалла. При использовании результатов этих экспериментов модель не прямых переходов с постоянными матричными элементами может дать хорошие результаты для спектра ϵ_2 аморфного Ge. Поэтому соответствующая задача превращается в задачу об интерпретации плотности состояний (см. п. 6.8.2 и разд. 7.8).

Основные особенности спектра ϵ_2 аморфного Ge, а также, разумеется, других веществ, можно объяснить на основе модели Пенна [95, 1019]. Предполагается, что ширина запрещенной зоны между валентной зоной и зоной проводимости по Пенну или усредненная ширина щели в аморфной фазе сохраняется, но немного отличается от соответствующего значения для кристалла. В этой модели спектр поглощения имеет вид,

показанный на рис. 6.52, б. Вводя лоренцево уширение пика, Филлипс [1044] показывает, как можно приближенно представить спектр аморфного германия.

В работе Кардоны и др. [202] на эксперименте по поглощению в селене было обнаружено, что при очень высоких энергиях (50—70 эВ), когда электроны возбуждаются с узкого глубокого d -уровня в зону проводимости, спектр поглощения одинаков в кристаллической и аморфной фазах (рис. 6.53). Более того, было получено прекрасное совпадение с теоретическими расчетами, сделанными с использованием плотности состояний для кристалла (см. гл. 9). Этот результат говорит о том, что во всяком случае в селене общая ширина зоны проводимости при переходе к аморфному состоянию остается почти неизменной. Тем не менее в этих спектрах играют роль и экситонные эффекты [1171].

Аналогичные эксперименты по поглощению были проведены на кремнии [172, 173], As и As_2Se_3 [149]. Эти эксперименты обсуждаются в последних главах, где обращается внимание на ряд проблем, связанных с интерпретацией экспериментальных данных.

6.7.5. Внутризонное поглощение

На рис. 6.54 показан ход коэффициента поглощения вблизи края фундаментального поглощения в аморфном As_2Se_3 , полученный при измерениях в работе [353]. В твердом стеклообразном состоянии (кривые 1—3) коэффициент поглощения удовлетворяет спектральному правилу Урбаха (разд. 6.7.1); с ростом температуры край поглощения претерпевает параллельный сдвиг в сторону меньших энергий фотона. Поглощение в области $\alpha \approx 10^{-1} \text{ см}^{-1}$ остается необъясненным и зависит от условий приготовления образцов. В жидком состоянии (кривые 4—11) имеет место сильное поглощение при значительно более низких энергиях, и можно считать, что с ростом температуры край поглощения размывается (и сдвигается) в соответствии с правилом Урбаха. Однако было обнаружено, что величина α при фиксированной энергии фотона (0,5 эВ $\sim 4000 \text{ см}^{-1}$) пропорциональна проводимости на постоянном токе, по крайней мере при температурах выше 450°C. Это показано на рис. 6.55. Следовательно, с большой вероятностью наблюдается поглощение на свободных носителях.

Следует отметить, что в кристаллических полупроводниках поглощение на свободных носителях обычно наблюдается вблизи края поглощения со стороны меньших энергий и представляет собой компоненту поглощения, которая при фиксированной температуре растет при уменьшении энергии фотона.

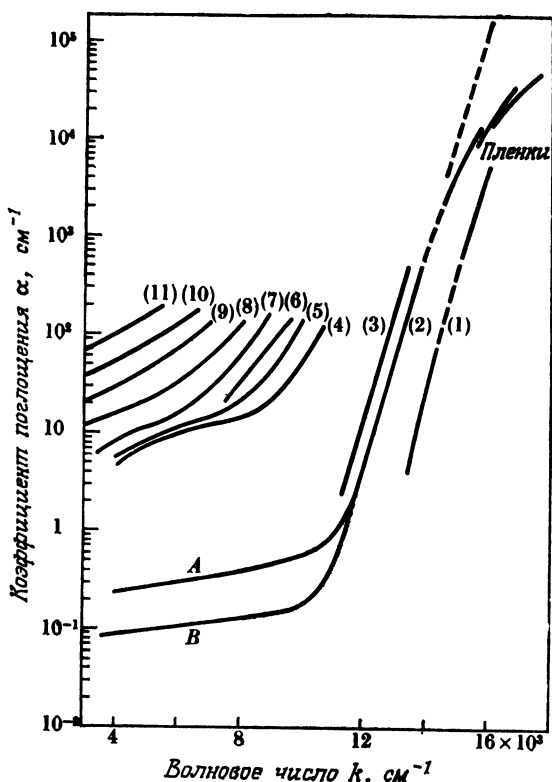


Рис. 6.54. Оптическое поглощение в жидком и стеклообразном As_2Se_3 в зависимости от температуры [353].

Кривые 1–11 соответствуют различным температурам. 1: 196°C; 2: 24°C; 3: 80°C; 4: 288°C; 5: 349°C; 6: 386°C; 7: 438°C; 8: 478°C; 9: 524°C; 10: 554°C; 11: 597°C.

т. е. величина α пропорциональна λ^2 . Это соотношение, разумеется, просто выводится из формулы Друде для проводимости на переменном токе:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma(0)}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \alpha(\omega) = \frac{4\pi}{n_0 c} \sigma(\omega). \quad (6.74)$$

Использование этой формулы для поглощения на свободных носителях в полупроводниках по существу основывается на существовании времени релаксации или времени рассеяния, поскольку с точки зрения квантовой механики внутризональные переходы являются запрещенными. Как уже обсуждалось в п. 6.4.5, это соотношение неприменимо для аморфных полупроводников с очень малыми значениями τ .

Мы полагаем, что рост поглощения при увеличении энергии фотонов, показанный на рис. 6.55, обусловлен увеличением

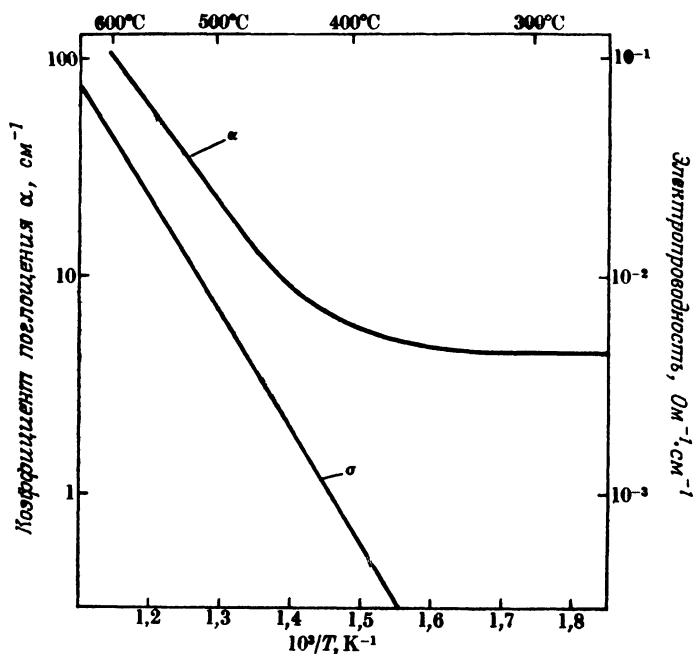


Рис. 6.55. Зависимости коэффициента поглощения света, соответствующего волновому числу 4000 см^{-1} (из рис. 6.54), и электропроводности от обратной температуры для жидкого As_2Se_3 [355].

плотности конечных состояний, на которые возможны электронные переходы. Используя обозначения рис. 6.7, б, вычислим соответствующее поглощение. Следуя аргументации разд. 2.2, запишем

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi^3 e^2 \hbar^3 a}{m^2} \int_{E_A}^{\infty} \frac{N(E - \hbar\omega) N(E) [f(E - \hbar\omega) - f(E)] dE}{\hbar\omega}. \quad (6.75)$$

При $f(E) = \exp[-(E - E_F)/kT]$ и $N(E) = N(E_C)(E - E_A/\Delta E)$ произведение $f(E)N(E)$ имеет максимум при $E = E_A + kT$. Таким образом,

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) = & \frac{2\pi^3 e^2 \hbar^3 a}{m^2} \left[\frac{N(E_C)}{\Delta E} \right]^2 \times \\ & \times \frac{kT(kT + \hbar\omega)}{\hbar\omega} \int_{E_A}^{\infty} [f(E - \hbar\omega) - f(E)] dE, \end{aligned} \quad (6.76)$$

что при $\hbar\omega > kT$ дает

$$\sigma(\omega) = \sigma_{\min} \left(\frac{kT}{\Delta E} \right)^2 \exp\left(-\frac{E_A - E_F}{kT}\right) \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right), \quad (6.77)$$

где [ср. формулы (2.14) и (2.17) при $L \sim a$]

$$\sigma_{\min} = \frac{2\pi^3 e^2 \hbar^3 a}{m^2} [N(E_g)]^2.$$

Выражение (6.77) предсказывает, что поглощение пропорционально проводимости на постоянном токе и экспоненциально растет с энергией фотона. Здесь были сделаны следующие предположения: плотности состояний линейно зависят от энергии, а матричные элементы переходов из локализованных состояний на дне зоны в более высокие по энергии нелокализованные зонные состояния те же, что и использовавшиеся ранее в данной книге. Аналогичное выражение было получено в работе [578]. Следует заметить, что формула (6.77) неправильно предсказывает наклон кривых, показанных на рис. 6.54, и для решения соответствующей задачи требуются новые расчеты.

Кривые, аналогичные рассмотренным выше, впоследствии получил Эдмонд [355] на твердых стеклообразных полупроводниках системы $\text{As}_2(\text{Se}, \text{Te})_3$. Во всех случаях было обнаружено, что высокочастотная проводимость на частоте $\sim 7 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ примерно в 20 раз выше проводимости на постоянном токе. В работе [141] также сообщалось об аналогичном поведении материала $\text{Ti}_2\text{SeAs}_2\text{Te}_3$. Температурные зависимости коэффициента поглощения и проводимости на постоянном токе для этого материала показаны в гл. 9. Были найдены аналогичные значения для энергии активации, равные 0,35 эВ. Однако в этом стекле не было обнаружено никакой зависимости α от длины волны. Поскольку для данного состава соответствующие энергии фотонов меньше, чем для As_2Se_3 , и исследовался ограниченный интервал длин волн, то больших изменений α в зависимости от λ и не следует ожидать. Было найдено, что $\sigma(\omega)/\sigma(0)$ больше единицы; в данном случае это отношение равно 8.

6.7.6. Фотолюминесценция

Фотолюминесценция наблюдалась в кремнии, полученном осаждением в тлеющем разряде [390, 392] (см. гл. 7, разд. 7.7), в различных стеклообразных полупроводниках, что обсуждается в целом в гл. 9, и в аморфном мышьяке [139]. Обзоры соответствующих данных содержатся в работах [140, 1235]. Здесь мы остановимся на различных механизмах, которые были предложены для объяснения особенностей фотолюминесценции.

Излучение из полупроводника может иметь место благодаря как возбужденным дефектам, так и связанным друг с другом кулоновским притяжением парам электрон — дырка в зоне проводимости и валентной зоне соответственно (т. е. экситонам).

В п. 6.5.2, где рассматривался квантовый выход, мы вывели условия, когда электрон и дырка могут отделиться друг от друга, что приводит к фотопроводимости, и условия, когда электрон и дырка рекомбинируют. При рассмотрении фотолюминесценции нам следует выяснить вопрос, как рекомбинируют электрон и дырка — с излучением или без излучения. Считается, что в халькогенидах фотолюминесценция имеет место на дефектах, и эти дефекты, вероятно, представляют собой заряженные свободные связи, о которых шла речь в п. 6.4.1. Наиболее убедительным свидетельством того, что это заряженные центры, является факт резкого спада люминесценции с температурой. Электрон (или дырка) освобождается из возбужденного *нейтрального* центра и находит для себя безызлучательный канал рекомбинации. Излучение имеет большой стоков сдвиг. Поэтому при анализе можно воспользоваться рис. 3.7, б. Вероятность излучательного перехода, в данном случае 10^4 с^{-1} , должна быть, следовательно, больше вероятности любого из обсуждавшихся в гл. 3 безызлучательных механизмов. Возбуждение дефектного центра может происходить непосредственно или путем создания вблизи дефекта электронно-дырочной пары, которая затем диффундирует к дефекту (разд. 9.6).

Интересно, что в халькогенидах прямая рекомбинация электронно-дырочной пары обычно является безызлучательной, что, по-видимому, соответствует механизму, предложенному в работе [298] (разд. 3.5). Мы должны также выяснить вопрос, может ли произойти самозахват свободной электронно-дырочной пары (экситона) и если может, то существует ли барьер для такого самозахвата, как это рассмотрено на рис. 3.7. Поскольку мы знаем, что а) экситон может перемещаться по направлению к дефекту и б) должен, по-видимому, исчезать в соответствии с механизмом, предложенным в [298], то мы можем заключить, что такой барьер должен существовать.

Тем не менее в п. 6.5.2 мы видели, что в напыленном в тлеющем разряде кремнии излучение обычно создает электронно-дырочную пару, и если электрон и дырка разделяются, то они обычно находят для себя безызлучательный канал рекомбинации. Однако при температурах ниже $\sim 100 \text{ К}$ они не разделяются и обычно рекомбинируют с излучением. В аморфном кремнии оказывается малый стоков сдвиг; вот почему (предположительно) не работает механизм, предложенный в [298]¹⁾. Спектр люминесценции, в частности, при более высоких температурах содержит не только межзонный максимум (при

¹⁾ В работе [1237] приводится дополнительное указание на то, что Si и халькогениды отличаются друг от друга именно таким образом.

$\sim 1,23$ эВ), но и максимумы, соответствующие переходам из зоны проводимости и валентной зоны на состояния дефектов, идентифицированные на основании других измерений. Это показано на рис. 7.61; в гл. 7 фотолюминесценция этого материала рассматривается значительно более подробно.

Наличие таких переходов показывает, что, в частности, при повышенных температурах электронно-дырочная пара может перемещаться на некоторое расстояние в направлении дефекта и захватываться им. Этот факт особенно примечателен, так как затухание люминесценции происходит очень быстро ($\sim 10^8$ с⁻¹). Примечательно также, что рассматриваемые центры являются излучательными при температурах 150 К и ниже, а при более высоких температурах они образуют безызлучательный канал (п. 6.5.2). Авторы настоящей книги считают возможной следующую ситуацию. В то время как пара диффундирует к ближайшему дефекту, который обычно не содержит атома водорода и, таким образом, излучает, в фотопроводимости устанавливается квазиравновесие между дырками и E_{γ} -центрами. Некоторые из центров содержат водород и в присутствии водорода дают безызлучательную рекомбинацию.

6.7.7. Колебательные спектры. Плотность фононных мод

Оптические свойства кристаллических и аморфных полупроводников в инфракрасной области спектра определяются взаимодействием с колебательными модами. В кристаллическом материале сохранение квазиимпульса ограничивает инфракрасное поглощение или комбинационное рассеяние процессами, в которых участвуют фононы с волновым вектором, близким к нулю, т. е. соответствующие центру зоны Бриллюэна, а также процессами, в которых существенную роль играет дипольный момент. Такие процессы могут иметь место как в ковалентных, так и в ионных материалах, если в них в элементарной ячейке содержится три или более атомов, если в материалах присутствуют дефекты или примеси, или в любом случае при многофононных процессах, когда одна колебательная мода индуцирует заряды на атомах, а вторая мода одновременно вызывает колебание индуцированных зарядов. В последнем случае поглощение происходит на частотах, представляющих собой сумму и разность частот двух взаимодействующих фононов. Правила отбора для процессов первого порядка (однофононных) в инфракрасной спектроскопии и при комбинационном рассеянии дополняют друг друга.

В какой степени процессы решеточного поглощения сохраняются в аморфном материале, зависит от материала. Вообще говоря, в аморфной фазе отсутствует тонкая структура спек-

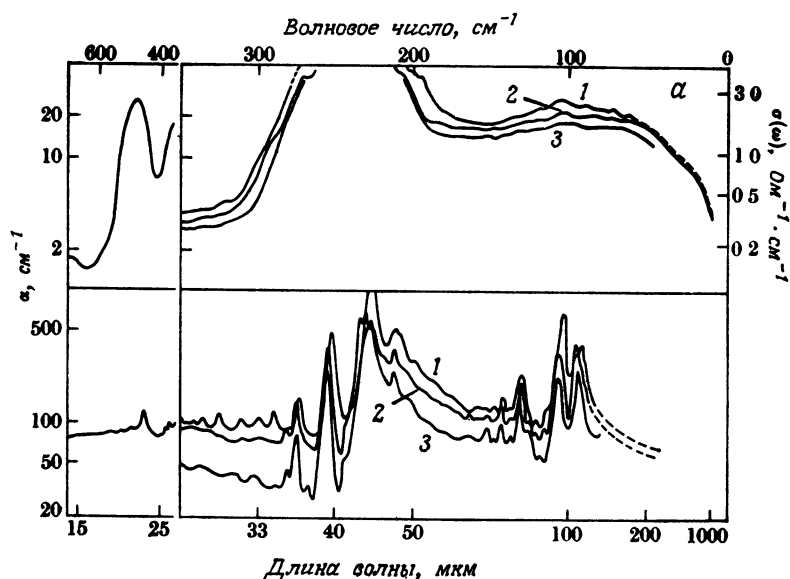


Рис. 6.56. Колебательные спектры аморфного (а) и кристаллического (б) As_2Se_3 при различных температурах [77].
1—290 К; 2—90 К; 3—10 К.

ров соответствующих кристаллических материалов. Однако вследствие нарушения правил отбора разрешается взаимодействие с модами, неактивными в кристалле, так что активность в инфракрасных спектрах и спектрах комбинационного рассеяния в аморфной фазе распространяется на весь сплошной колебательный спектр.

На рис. 6.56 сравниваются инфракрасные спектры аморфного и кристаллического As_2Se_3 , полученные в работе [77]. Хотя большая часть тонкой структуры отсутствует, основные особенности спектра кристалла при 100 и 220 см^{-1} сохраняются. Спектры отражения [409, 861, 983, 1412] и спектры комбинационного рассеяния [1401, 1402] подтверждают наличие этих основных полос. Эти полосы связаны [77, 808] с локальными колебаниями молекулуподобных ячеек, состоящих из тетраэдров AsSe_3 , соединяющихся друг с другом через один атом Se. (Активность в инфракрасной области спектра обусловлена скорее динамическим, чем статическим зарядом; связь между атомами ковалентная, но при растяжении связи из нее может вытекать заряд, а при сжатии — наоборот, втекать.) Это пример «молекулярного» вещества, в котором при разупорядочении основные колебательные моды сохраняются; фактически они устойчивы и в жидком состоянии вплоть до 673 К.

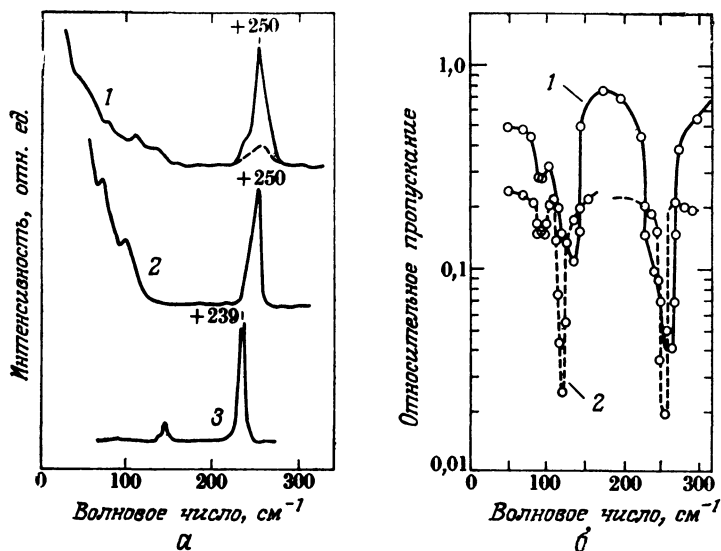


Рис. 6.57. а — спектры комбинационного рассеяния селена в аморфном и кристаллическом состояниях [1348].

1 — аморфный Se; 2 — α -моноклинный Se; 3 — тригональный Se. Пунктирная кривая соответствует другому направлению поляризации падающего света (вектор электрического поля $\vec{E}$ параллелен направлению наблюдения).

б — инфракрасные спектры аморфного и кристаллического селена [808].

1 — аморфный Se; 2 — кольца Se_8 в α -моноклинном Se.

Другим примером молекулярного вещества является Se, спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния для которого представлены на рис. 6.57. Результаты для аморфного Se оказываются ближе к результатам для моноклинного, а не тригонального кристалла. Благодаря этой особенности ранее был сделан вывод, что за основные полосы в спектре ответственны атомные кольца Se_8 [811, 1348]. Однако исследование спектров комбинационного рассеяния Te [167], который не имеет кристаллической фазы, содержащей кольца, показало, что полосы рассеяния при разупорядочении смещаются вследствие изменений во взаимодействии между атомными цепями. В аморфных Se и Te в качестве молекулярной единицы выступает короткая цепь (см. [808, 852, 862, 893]).

Для стекла состава $\text{Ti}_2\text{SeAs}_2\text{Te}_3$ основные пики в инфракрасном спектре пропускания также указывают на присутствие единиц молекулярного типа [1280]. Однако в этом материале при температуре 480 К, т. е. примерно на 120 К выше температуры размягчения, эти пики резко исчезают. Этот факт указывает на то, что молекулярные единицы в указанном материале связаны слабее, чем в As_2Se_3 .

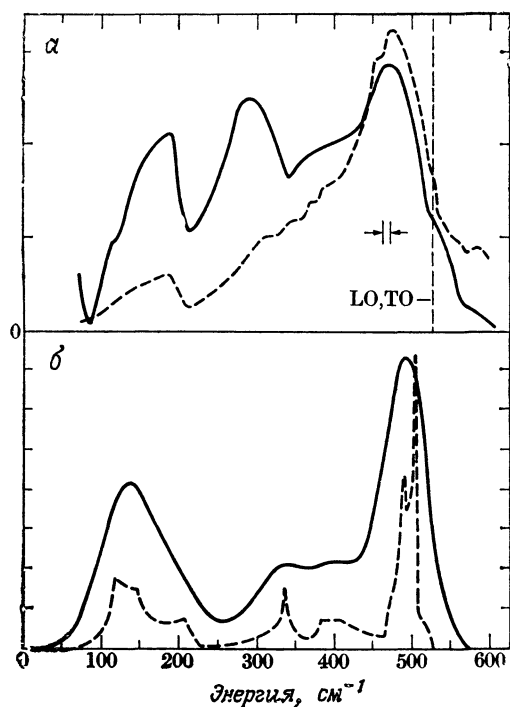


Рис. 6.58. *a* — спектр комбинационного рассеяния (пунктирная кривая) и инфракрасного поглощения (сплошная кривая) аморфного кремния.

Вертикальная пунктирная прямая соответствует центру зоны поперечных и продольных оптических фононов в кристалле.

б — плотность фоновых состояний кристаллического кремния, определенная по рассеянию нейтронов.

Сплошная кривая получается при уширении максимумов пунктирной кривой в предположении о гауссовом характере уширения [1196].

Совершенно иначе, чем рассматриваемые выше материалы, ведут себя вещества со структурой в виде тетраэдрическим образом увязанной случайной сетки. К этой группе материалов относятся Ge, Si и соединения $A^{III}B^V$. На рис. 6.58, *a* показаны спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения Si (см. также [26] и имеющиеся в этой работе ссылки). В кристаллическом Si спектр комбинационного рассеяния первого порядка представляет собой узкую линию при энергии, соответствующей центру зоны для поперечных и продольных фононов (вертикальная пунктирная линия). На рис. 6.58, *б* показана плотность фоновых состояний кристаллического Si (пунктирная кривая, построенная на основе данных по рассеянию нейтронов). Здесь же показана обобщенная плотность фоновых состояний кристаллического Si (сплошная кривая), полу-

ченная из пунктирной кривой в предположении, что все ее пики размыты и имеют гауссову форму с полушириной 30 см^{-1} . Такая обобщенная плотность состояний дает картину, приближающуюся к ситуации в аморфном Si, где валентные углы отклоняются от тетраэдрических. Сходство между кривыми рис. 6.58, *а* и *б* указывает на то, что в аморфном материале все колебательные моды участвуют в инфракрасном поглощении и комбинационном рассеянии. Однако относительные интенсивности пиков не совпадают, а смещения их положения свидетельствуют о различии в плотности фононных состояний кристаллического и аморфного состояний. Одной из проблем, связанных с попытками определения плотности фононных мод в аморфных германии и кремнии по спектрам инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния, является то обстоятельство, что неизвестна зависимость от энергии констант взаимодействия. Более непосредственно плотность фононных мод можно было бы в принципе определить по данным неупругого рассеяния нейтронов. Но получение таких данных возможно только, если можно приготовить материалы в виде массивного образца. Такие измерения на германии [81] показывают наличие максимума, соответствующего поперечным акустическим фононам (*ТА*) (соответствующий пик расположен на рис. 6.58 ниже всех по энергии). Форма пика не сильно отличается от соответствующего максимума в кристалле, но сам он несколько смещен в сторону *меньших* энергий. Вывод о смещении поперечных акустических мод следует также из измерений теплоемкости (п. 6.8.1).

Расчеты колебательных спектров, т. е. плотности фононных состояний в зависимости от энергии были выполнены в работе [863] для различных непрерывных случайных сеток, имитирующих структуру аморфного германия (или кремния). При этом использовался «рекурсивный метод», развитый в [546, 547]. В результате расчетов не получено сдвига максимума, связанного с поперечными акустическими фононами, но обнаружена некоторая зависимость формы этого пика от статистики расположения атомных колец в различных моделях. Максимум, связанный с поперечными оптическими фононами (соответствует на рис. 6.58 одному из самых высоких значений энергии), более чувствителен к отклонениям валентных углов от тетраэдрического, чем к статистике расположения колец. С помощью некоего варианта адиабатической модели заряда на межатомной связи [1362], применяющейся для короткодействующих сил, в работе [864] делается заключение, что сдвиг пика, соответствующего поперечным акустическим фононам, в сторону *меньших* энергий указывает на уменьшение заряда межатомных связей в аморфном германии по сравнению с кристаллом.

В качестве последнего примера колебательных спектров аморфных твердых тел интересно показать в сравнении инфракрасные спектры поглощения аморфных Se, As и Ge, имеющих первое координационное число 2, 3 и 4 соответственно (рис. 6.59). Спектры Se и As имеют особенности в двух диапазонах частот, а спектр Ge — в трех. Как это обсуждалось в работах [809] и [810], спектр Se лучше интерпретируется в

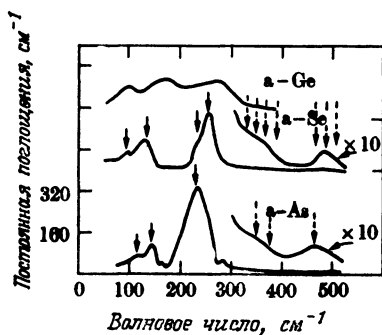


Рис. 6.59. Инфракрасные спектры поглощения аморфных мышьяка, селена и германия [802].

Сплошные стрелки указывают на моды первого порядка; пунктирные стрелки указывают обертоны и комбинации мод первого порядка.

рамках молекулярной модели, спектр Ge — с помощью приближения плотности состояний. Спектр As имеет промежуточный характер, и для его интерпретации полезно как бы перекинуть мост, соединяющий эти два теоретических приближения (см. также [286, 865]). В работах [233, 1384] обсуждается поглощение в далекой инфракрасной области для аморфной двуокиси кремния SiO_2 и аналогичных стекол. В работах [109, 110] делались расчеты колебательных спектров для ряда неупорядоченных решеток, и было пока-

зано, что в некоторых случаях, например в SiO_2 , важную роль играют локальные моды. В работе [456] были получены спектры комбинационного рассеяния GeO_2 и SiO_2 ; некоторые ранее не нашедшие своего объяснения особенности этих спектров авторы [456] приписали продольным оптическим фононам. Такой вывод означает, что при теоретическом изучении колебательных свойств многих стекол важно принимать во внимание действующие кулоновские силы.

6.8. Другие измерения

6.8.1. Теплопроводность и теплоемкость

Измерения температурной зависимости теплопроводности и теплоемкости ряда некристаллических материалов показали, что при низких температурах эти зависимости значительно отличаются от наблюдавшихся в кристаллических материалах. На рис. 6.60 показано, что при температурах ниже 2 К теплопроводность и ее температурная зависимость для многих некристаллических веществ по существу одинаковы. Зависимость типа T^3 , наблюдавшаяся в кристаллическом SiO_2 (кварце), но-

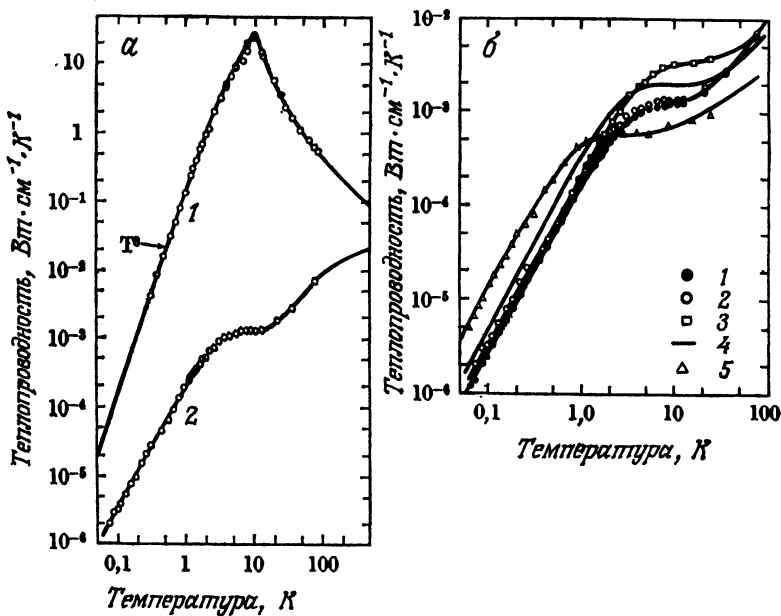


Рис. 6.60. Температурная зависимость теплопроводности (а) кристаллического (кварца) и стеклообразного SiO_2 (кривые 1 и 2 соответственно и (б) некоторых других некристаллических материалов [442, 1403].

1 — пирекс; 2 — стеклообразный кремнезем; 3 — алюмогерманатные стекла; 4 — германий; 5 — селен.

сит общий характер для других кристаллических материалов. Такая зависимость имеет место тогда, когда средняя длина свободного пробега фононов l постоянна и равна размеру образца; при этом зависимость теплопроводности K от T , как и теплоемкости C_v , имеет дебаевский характер:

$$K = \frac{1}{3} C_v l v, \quad C_v = \frac{234 N k T^3}{\rho \Theta^3}, \quad (6.78)$$

где v — скорость звука, N — число атомов в единице объема, ρ — плотность и Θ — температура Дебая. При температурах выше 10 К вследствие рассеяния фононов величина l уменьшается и K падает, как это и показано на рис. 6.60. Следует заметить также, что абсолютные значения теплопроводности кристаллов сильно зависят от степени совершенства их химического состава и структуры.

Возвратимся теперь к некристаллическим материалам. В них величины K на несколько порядков ниже соответствующих значений в кристалле, близки друг к другу для всех исследовавшихся к настоящему времени стекол и имеют по сравнению с кристаллом более слабую температурную зависимость

($K \sim T^n$, где $1,8 < n < 2$). В предположении о том, что тепло переносится только дебаевскими фононами, с помощью формулы (6.78) можно вычислить температурную зависимость средней длины свободного пробега фононов. Такая зависимость

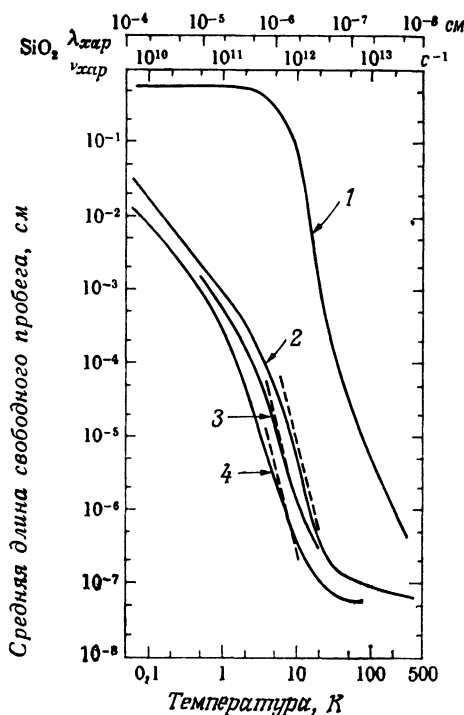


Рис. 6.61. Температурная зависимость средней длины свободного пробега фонона, рассчитанная по формуле (6.78) для ряда материалов [1403].

1 — кристаллический SiO_2 ; 2 — стеклообразный SiO_2 ; 3 — стеклообразный GeO_2 ; 4 — стеклообразный Se . Сплошными кривыми обозначены результаты эксперимента, пунктирными — результаты расчета в предположении об «изотропном» характере рассеяния.

теплопроводности; в действительности при высоких уровнях возбуждения эксперименты по затуханию ультразвука приводят к большим значениям l . Тот факт, что с помощью теории Дебая вычисляются правильные значения l , подтверждается также экспериментами по определению при температурах ниже 1 К приведенной теплопроводности вытянутых содово-кремнеземных волокон диаметром $6 \cdot 10^{-3}$ см, в которых происходит казимировское рассеяние от границ [1057].

как для кристаллического и стеклообразного SiO_2 , так и для других стекол показана на рис. 6.61. В верхней части рис. 6.61 нанесены две шкалы, указывающие длину волны и частоту характеристических дебаевских фононов в SiO_2 при данной температуре (приблизительно $h\nu = 5kT$). При температурах ниже ~ 1 К средняя длина свободного пробега в этих стеклах оказывается равной ~ 100 длинам волн фонона. Учитывая anomalously высокие значения теплоемкости, о которых пойдет речь ниже, следует поставить вопрос о том, какой смысл имеют рассчитанные значения длины свободного пробега. Если брать значения C_v больше тех, которые получаются в теории Дебая, то это дает меньшие значения для l . Однако независимые измерения l по затуханию ультразвука и бриллюэновскому рассеянию дают те же значения, что и по

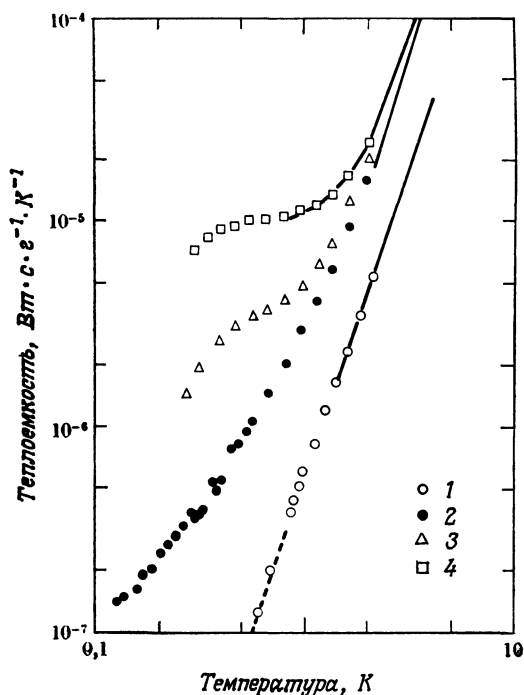


Рис. 6.62. Температурная зависимость теплоемкости кристаллического (кривая 1) и стеклообразного (кривая 2) SiO_2 и пирекса (кривые 3, 4). Кривые 3, 4 относятся к пирексу 9700 и пирексу 7740 соответственно.

На рис. 6.62 сравнивается температурная зависимость теплоемкости ряда стекол с соответствующей зависимостью для кварца. В стеклах температурная зависимость C_v описывается формулой

$$C_v = AT + BT^3. \quad (6.79)$$

Для многих некристаллических материалов в температурной зависимости теплоемкости не только появляется дополнительный линейный член, сравнимый по величине с кубическим, но и величина самого стандартного члена с T^3 оказывается обычно больше рассчитанной из упругих постоянных.

Для объяснения линейного температурного члена в формуле для теплоемкости был предложен ряд моделей¹⁾. В принципе

¹⁾ Измерения вплоть до температуры 0,02 К в «супразиле» показали, что первый член зависит от температуры как $T^{1,2-1,3}$ [864], и такая зависимость может быть более характерна для стекол, чем линейная. В работе [1374] также найдены отклонения от формулы (6.79). В добавление к этому в [1374] показано, что низкотемпературная теплоемкость кремнезема почти не изменяется после отжига от 1150 °С, т. е. обработки, вызывающей в веществе большие внутренние напряжения.

возможен чисто электронный механизм, в котором эта зависимость связана с конечной величиной плотности одноэлектронных состояний на уровне Ферми, но требуемая в этом случае плотность состояний ($\sim 10^{20-21} \text{ см}^{-3}$) была бы несовместима с оптической прозрачностью. Последнее возражение, вероятно, преодолевается в модели двухэлектронных состояний, предложенной Андерсоном [52] (а также Моттом, Дэвисом и Стритом [948]) для случая специфических дефектов; энергия оптического одноэлектронного возбуждения может быть значительно выше энергии термического возбуждения для двухэлектронной системы. Однако, согласно расчетам Филлипса [1045], время релаксации (прыжка) биполярного возбуждения слишком велико, за исключением, может быть, небольшой части состояний, расположенных относительно друг друга на расстояниях, меньших среднего.

Здесь уместно заметить, что линейный член в C_v наблюдался только в тех стеклах, которые содержат элементы, образующие сами по себе вещество с малым координационным числом, например атомы халькогена или кислорода. В стеклообразном As, который имеет координационное число 3, линейный член отсутствует или по крайней мере много меньше кубического [625, 1048]. Это заставляет предполагать, что появление в веществе дополнительных возбуждений, требующееся для интерпретации линейного члена в C_v , вероятно, можно объяснить образованием конфигурационных дефектов. Эти дефекты представляют собой такие места в стекле, в которых атомы могут более или менее равновероятно находиться в двух положениях, имея при этом сравнимые по величине полные энергии. Существование квазинепрерывного распределения таких структурных конфигураций лежит в основе модели туннельных состояний, предложенной Андерсоном и др. [50] и Филлипсом [1046]. Эта модель рассматривалась в п. 6.4.5 при обсуждении проводимости на переменном токе. Мы не будем развивать ее в дальнейшем изложении, а отошлем читателя к оригинальным статьям¹⁾. Важно здесь отметить, что эта модель способна не только объяснить зависимость C_v от T , но и дает также возможное объяснение поведения теплопроводности. В модели предполагается, что введенные в ней возбуждения не вносят вклада в *перенос* тепловой энергии, но играют роль рассеивателей для фононов; модель предсказывает, что средняя длина свободного пробега фононов изменяется как T^{-1} , и, следовательно, теплопроводность меняется как T^2 . Более того, при вы-

¹⁾ Последующее развитие этой модели в приложении к задачам о низкотемпературной скорости звука и теплоемкости стеклообразного кремнезема читатель может найти в работе [1049].

соких уровнях возбуждения (например, в экспериментах по затуханию ультразвука) концентрация этих центров испытывает насыщение, рассеяние падает и средняя длина свободного пробега растет.

Наличие линейного члена в теплоемкости является достаточно общим свойством стекол, так что можно считать, что его происхождение связано с какими-то собственными характеристичными чертами некристаллического состояния. Однако на эксперименте наблюдалось, что величину линейного члена для As_2Se_3 [1221] и SiO_2 [764] можно значительно снизить, если

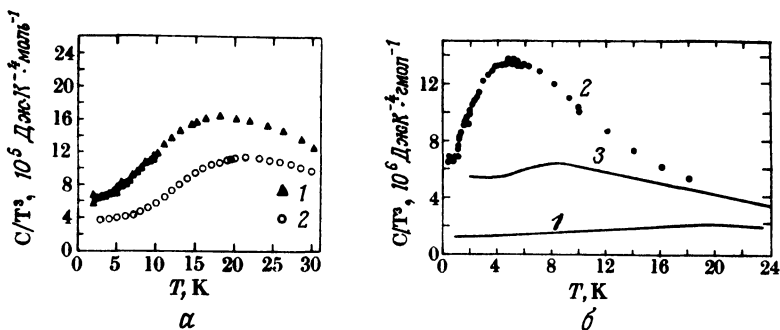


Рис. 6.63а. Температурная зависимость теплоемкости кристаллического (кривая 1) и аморфного (кривая 2) германия [676].

Рис. 6.63б. То же, что на рис. 6.63а, для кристаллического (кривая 1) и аморфного (кривые 2, 3) мышьяка [625].

Кривая 2 относится к массивному образцу, кривая 3 — к компактной пленке.

удалить из стекла кристаллизационную воду. На основании таких экспериментов можно думать, что наличие линейного члена является эффектом несобственным. Тогда отсутствие линейного члена в C_v для As можно относить на счет чистоты материала, а не низкого координационного числа 3.

Теперь обратим внимание на кубический член (T^3) в теплоемкости аморфных материалов и отличие его по величине от соответствующих значений для кристаллов того же состава. На рис. 6.63а, б представлены результаты для Ge и As. Данные построены в виде графика зависимости C/T^3 от T , так что видны отклонения от теории Дебая. Пересечение кривых с осью ординат при $T = 0$ дает температуру Дебая [см. формулу (6.79)]; тенденция к возрастанию C/T^3 указывает на то, что плотность фоновых состояний пропорциональна более высокой степени частоты, чем предсказывается теорией Дебая [$\sim (\text{энергия})^2$], а пик указывает на максимум фоновых спектров. Очевидное различие между спектрами некристаллических и кристаллических материалов заключается в различии распределе-

ний поперечных акустических мод. В Ge температура Дебая составляет 374 К для кристалла и 315 К для аморфного состояния. Уменьшение температуры Дебая на 16% в аморфном состоянии по сравнению с кристаллическим продолжается и при более высоких температурах, т. е. более высоких фононных частотах. Главный сдвиг поперечной акустической моды в сторону более низких частот можно было бы объяснить уменьшением силовых постоянных, характеризующих изгиб связей, хотя не ясно, почему должно происходить такое уменьшение. Более низкие температуры Дебая означают, что связи в веществе слабее. В As различие между кристаллическим и аморфным состояниями еще больше ($\Theta_{\text{крист}} = 278$ К, $\Theta_{\text{ам}} = 169$ К) [1389]. Более того, в массивных образцах As температурная зависимость теплоемкости резко отличается от той, которая имеет место в пленках [625]. Это различие свидетельствует об относительном увеличении плотности низкочастотных колебательных мод в массивных образцах As по сравнению с пленками.

6.8.2. Фотоэмиссия и плотность состояний

Фотоэмиссия является одной из наиболее ценных экспериментальных методик для изучения зонной структуры электронов в полупроводниках. Метод фотоэмиссии включает в себя фотоинжекцию носителей из валентной зоны или состояний атомного остова в вакуум и анализ распределения эмиттированных электронов по энергиям в зависимости от энергии фотонов. Проведение соответствующих экспериментов довольно сложно, а для интерпретации кривых распределения по энергии (КРЭ) требуется достаточное мастерство.

Если энергия падающих фотонов равна $\hbar\omega$, то энергетическое распределение эмиттированных электронов дается выражением

$$N(E, \hbar\omega) dE = \left[\frac{K(\hbar\omega)}{\alpha(\hbar\omega)} \right] T(E) S(E, \hbar\omega) N_c(E) \times \\ \times N_v(E - \hbar\omega) dE, \quad (6.80)$$

где K — масштабный множитель, определяемый параметрами экспериментальной установки, α — коэффициент поглощения, T — вероятность выхода электронов, S — доля возбужденных электронов, сохраняющих энергию E после различных процессов рассеяния. Таким образом, как и оптические измерения, фотоэмиссия дает комбинированную или обобщенную плотность состояний в валентной зоне и зоне проводимости. В записанной выше формуле предполагается, что правило отбора по k не играет роли.

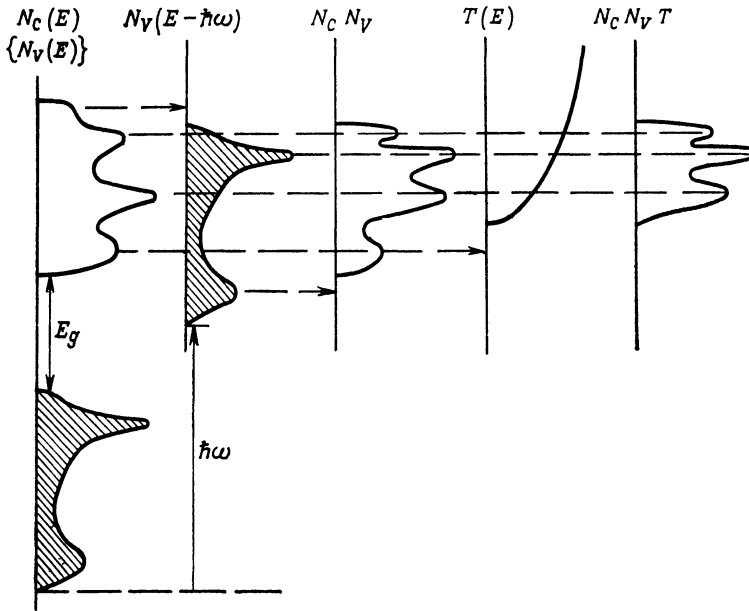


Рис. 6.64. Схематическое изображение функций, описывающих эксперимент по фотоэмиссии.

Однако метод фотоэмиссии имеет два главных преимущества перед методом оптического поглощения. Первое преимущество заключается в том, что энергию, соответствующую максимуму произведения $N_c N_v$, можно соотнести с некоторой фиксированной точкой зонной структуры, такой, как вершина валентной зоны. В экспериментах по оптическому поглощению определяются только разности энергий. В фотоэмиссии же в принципе можно определить абсолютные значения энергий, если для полупроводника известно сродство к электрону и при измерениях энергетического распределения в коллекторе используется метод задерживающего потенциала. Однако на практике, поскольку максимальное значение задерживающего потенциала для данной энергии $\hbar\omega$ соответствует верхней границе энергетического распределения, измеряемый задерживающий потенциал можно связать с вершиной валентной зоны. Второе преимущество метода фотоэмиссии можно увидеть, рассматривая показанную на рис. 6.64 схему плотности состояний. На этой схеме плотность состояний валентной зоны поднята на энергию $\hbar\omega$, что позволяет легко изобразить произведение $N_c(E)N_v(E - \hbar\omega)$. При умножении этого произведения на функцию вероятности выхода носителей T при $S = \text{const}$ получается спектр, пропорциональный измеряемому энергетическому рас-

пределению электронов. Для другой энергии $\hbar\omega$ получается другой спектр. Пики в распределении электронов, не изменяющие своего положения при изменении энергии фотонов, связаны с максимумами зоны проводимости; те пики, положение которых меняется с энергией фотонов, связаны с максимумами валентной зоны. Таким образом, в принципе оказывается возможным определить как N_c , так и N_v в отдельности. Обычно же не так легко получить существенную информацию относительно

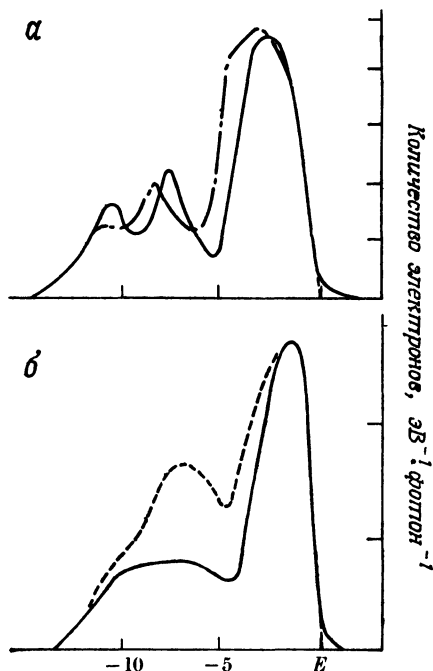


Рис. 6.65. Сравнение кривых распределения электронов по энергиям для кристаллического (а) и аморфного (б) германия при различных энергиях возбуждающих фотонов [1215] штрих-пунктирная кривая — $h\nu = 25$ эВ, сплошные кривые — $h\nu = 1486,6$ эВ, пунктирная кривая — $h\nu = 24$ эВ.

Передний фронт кривых сдвинут вверх, и сделаны поправки на рассеяние электронов.

$N_c(E)$, поскольку состояния зоны проводимости полупроводника, расположенные ниже уровня вакуума, не поддаются исследованию с помощью данной методики. На практике на поверхность полупроводника с целью уменьшения работы выхода напыляется слой, скажем, цезия. Тогда появляется возможность изучения более широкого участка зоны проводимости.

Если энергия фотонов растет и становится выше, скажем, 20 эВ, особенности спектра, обусловленные зоной проводимости, исчезают, и КРЭ с некоторыми модификациями, связанными со слабым изменением сечения фотоионизации, воспроизводят плотность состояний валентной зоны в зависимости от энергии. При более высоких энергиях получаются спектры состояний атомного остова. Экспериментальные методы фото-

эмиссии с использованием фотонов высоких энергий называются рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопией или электронной спектроскопией для химического анализа.

Обзоры по фотоэмиссионной спектроскопии аморфных Ge и Si можно найти в работе [1215], соединений $A^{III}B^V$ — в [1163, 1164], некоторых халькогенидов — в [281].

На рис. 6.65, согласно данным работы [1215], приводятся КРЭ кристаллического и аморфного Ge для двух энергий возбуждающих фотонов. В разд. 7.17 изменения плотности валентных состояний (ПВС), о которых можно судить по этим результатам, обсуждаются более подробно. Здесь мы хотим особо выделить различия в результатах, связанные с использованием возбуждающих фотонов разной энергии. Хотя эти различия до конца и не поняты, их можно отнести на счет различий в сечениях фотоэлектронов, а также влияния матричных элементов переходов или различия в глубине, с которой эмиттируются электроны. Эти глубины очень малы уже для $h\nu \sim 25$ эВ.

При изучении фотоэмиссии на аморфном кремнии были обнаружены некоторые различия, связанные с условиями приготовления образцов (рис. 6.66). Поскольку с помощью данного метода трудно обнаружить состояния с плотностью ниже $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$, то наблюдавшиеся в [417] хвосты валентной зоны, простирающиеся в глубь запрещенной зоны, можно связывать с малым расстоянием между источником вещества и подложкой при напылении пленок (см. [985]). При отжиге хвосты имели тенденцию к исчезновению.

Полученные с помощью фотоэмиссии ПВС для аморфных соединений $A^{III}B^V$, As и халькогенидов будут рассматриваться в гл. 7, 8 и 9 соответственно.

Если в кристаллической и аморфной фазах имеется различие в конфигурации окружения для отдельных атомов, то можно ожидать, что в обеих фазах различаются и энергии свя-

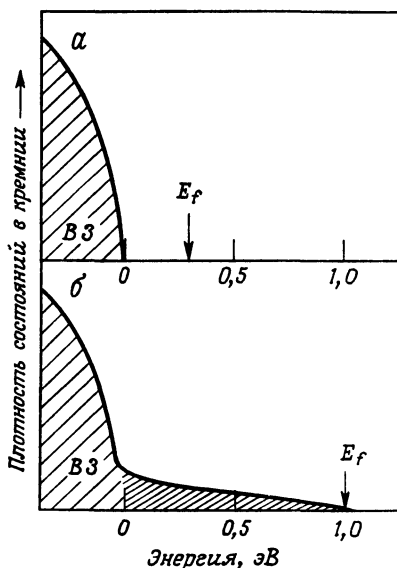


Рис. 6.66. Схематическое изображение плотности состояний вблизи края зоны [1215].

а — построение согласно [105]; б — построение согласно [417]. ВЗ означает «валентная зона».

зей для уровней атомного остова. В приближении точечных ионов химический сдвиг уровня атомного остова связан с окружением атома через локальную сумму Маделунга $E_i = \sum_{i \neq j} q_i / R_{ij}$ [1157], где R_{ij} — расстояние между атомами i и j , а q_i — заряд на атоме i . В типичных соединениях $A^{III}B^V$ первый член в этой сумме равен ~ 3 эВ; если в аморфной фазе присутствуют «неправильные связи» между атомами, то эта величина может в

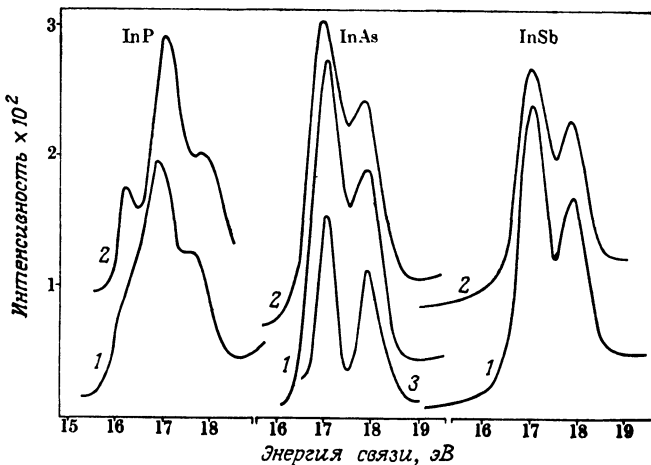


Рис. 6.67. Кривые распределения по энергиям электронов, эмиттированных с $4d$ -уровня In в аморфных и кристаллических InP, InAs и InSb [1170].

1 — аморфное состояние; 2 — кристалл; 3 — металлический In. Кривые получены при энергии фотонов 40,8 эВ. Энергии связи отсчитываются от вершины валентной зоны.

принципе отклоняться от приведенного значения. Однако в веществе могло бы происходить перераспределение заряда, с тем чтобы полностью или частично компенсировались сдвиги остоновых уровней, вызываемые изменениями в структуре (см. [1105]). В этих условиях результаты измерений для $4d$ -уровня In в InP, InAs и InSb (рис. 6.67) указывают на то, что неправильные связи имеются в InP и отсутствуют в других материалах [1170, 1172]. Тем не менее этот вывод подвергается сомнению с точки зрения результатов исследования спектров комбинационного рассеяния ПВС (разд. 7.7).

6.8.3. Электронный парамагнитный резонанс

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) в аморфных полупроводниках широко использовался для исследования центров, связанных с дефектами и имеющих отличный от нуля спин.

Было обнаружено также, что ЭПР усиливает прыжковую проводимость в легированном и компенсированном кристаллическом кремнии (п. 4.3.3) и, как обсуждается ниже, способствует росту скорости рекомбинации в аморфном кремнии. ЭПР можно наблюдать в свеженапыленных или отожженных материалах; иногда, когда сигнал ЭПР мал или отсутствует, его можно усилить с помощью облучения видимым или инфракрасным светом. Величина g -фактора, ширина и форма линии ЭПР часто может дать такую информацию о локализации электрона, которую невозможно получить другими методами.

В ранней работе [162] исследовались сигналы ЭПР от аморфных пленок Si, Ge и SiC. Сравнивая значения g -фактора, ширину и форму линии ЭПР, полученные на этих пленках и на свежесколотых поверхностях монокристалла кремния [528], авторы пришли к заключению, что сигнал ЭПР обусловлен наличием свободных связей. Была обнаружена большая концентрация спинов ($\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$), которая является истинно объемным свойством вещества. При отжиге эта концентрация уменьшается в ~ 10 —100 раз. Позднее в аморфных Si и Ge наблюдались поры, благодаря которым в материале образуются внутренние поверхности. На них могли бы располагаться такие свободные связи (см. [165]). В ряде работ (см., например, [1001]) показана хорошая корреляция между концентрацией свободных спинов и такими свойствами материала, как пористость, внутренние напряжения, плотность, что, таким образом, подтверждает высказанную гипотезу (см. рис. 7.15).

В работе [244] исследовались пленки аморфного Ge, в которые в процессе напыления вводился водород, и было показано, что приблизительно на 100 состояний свободных связей приходится только один спин. Это говорит о том, что на поверхностях пор происходит почти полное спаривание свободных связей. Остальные состояния могут связываться с введенным водородом, так что сигнал ЭПР обуславливается свободными связями на небольших дефектах, таких, как одиночные оборванные связи. Тот факт, что в аморфном Si, полученном при разложении SiH_4 в тлеющем разряде [1207], вообще не наблюдается сигнала ЭПР (плотность спинов равна нулю), означает, что в этом материале даже такие свободные связи могут компенсироваться за счет присоединения водорода.

Проводившиеся с помощью фотоэмиссии более поздние исследования [342, 343, 646, 1215, 1342] плотности поверхностных состояний и их распределения по энергиям на поверхностях кристаллического кремния, в настоящее время бросают тень сомнения на гипотезу о корреляции между величиной сигнала ЭПР и плотностью свободных связей на поверхности. В результате в аморфном материале становится неопределенной взаи-

мосвязь плотности спинов и поверхностей пор. Этот вопрос будет обсуждаться в дальнейшем.

В работе [300] (см. также [301]) впервые было получено указание на то, что в аморфном Ge при низкой температуре имеет место упорядочение спинов; в работе [597] на аморфных Ge и Si, полученных испарением, разложением в тлеющем разряде и распылением, исследовалась абсолютная величина магнитной восприимчивости. Магнитная восприимчивость при низких температурах не следует закону Кюри—Вейса. Это свидетельствует об антиферромагнитном взаимодействии при отжиге и легировании водородом; плотность спинов уменьшается и температура Нееля падает от ~ 8 К до температуры ниже 1,5 К.

В работе [1289] исследовался сигнал ЭПР от кремния, полученного испарением в сверхвысоком вакууме; в частности, исследовались зависимость ширины линии от концентрации и температурная зависимость восприимчивости. Авторы [1289] пришли к выводу, что спины распределены в пространстве случайным образом и локализованы, по-видимому, на отдельных свободных связях. В работе [163] сделан вывод о том, что в образцах, полученных осаждением в тлеющем разряде, спины расположены в виде кластеров. Если справедливо считать, что все свободные связи в этом материале присоединяют водород и спины должны возникать благодаря перекрытию уровней E_x и E_y , то величина перекрытия должна сильно зависеть от разупорядочения, которое способствует образованию кластеров.

Вывод о том, что спины имеют именно такую природу, подтверждается влиянием легирования на время жизни носителей заряда при фотопроводимости; это обсуждалось в п. 6.5.2. К моменту написания этой книги вообще не наблюдалось сигнала ЭПР от нелегированного материала, полученного в тлеющем разряде; однако в работе [692] при легировании обнаружен слабый сигнал. Авторы [692] обнаружили также, что в 10 раз больший сигнал может быть индуцирован оптическим путем *в процессе* облучения. Для объяснения этого эффекта привлекалась концепция об отрицательной энергии Хаббарда U . Предположим, что введенная Спиром полоса E_y , которая в 10 раз мощнее полосы E_x , должна возникать благодаря наличию определенного типа глубоких доноров (центров захвата дырок), которые не могут проявлять себя как акцепторы. Если соответствующие дефекты обозначить через D^0 , то возможная модель усиления сигнала ЭПР в процессе облучения заключается в том, что реакция



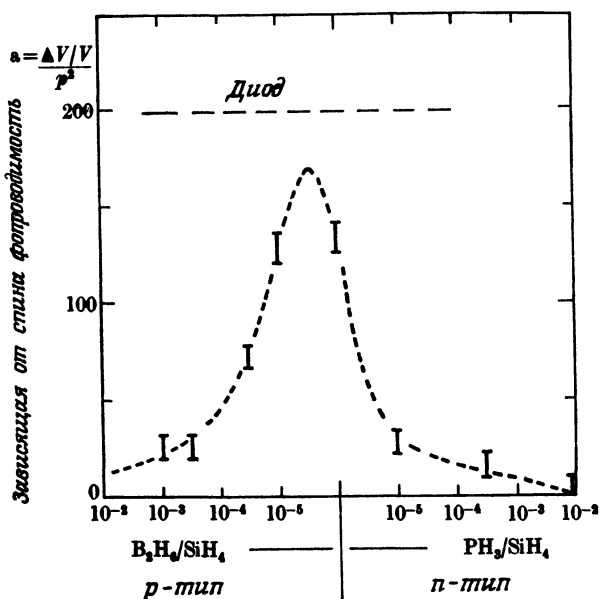


Рис. 6.68. Зависящая от спина фотопроводимость, экстраполированная к бесконечной мощности микроволнового излучения, как функция от соотношения объемов компонент в смесях фосфина, силана и диборан-силана.

Величина сигнала от собственного кремния, полученная на эксперименте с p — n -переходами, указана пунктиром с надписью «диод» [1200].

является экзотермической и быстрой, так что дефекты типа D^+ , создаваемые излучением, имеют лишь очень короткое время жизни. Таким образом, введение примесей p -типа должно создавать центры D^{2+} , которые не должны иметь спин.

В работе [689] в случае образцов, легированных бором, наблюдались в процессе облучения две линии: «центральная линия» шириной $\sim 7,5$ Гс и размытая линия шириной примерно 20 Гс, соответствующая большей на 0,1% величине g -фактора. Только первая из этих линий наблюдается в темновом сигнале. Отсюда вытекает возможное предположение: узкая линия связана с заряженными дивакансиями, а широкая — с нестабильными центрами D^+ .

В работе [1200] на кремнии n - и p -типа, полученном в тлеющем разряде, наблюдалась зависящая от спина фотопроводимость (см. ниже); при этом максимум фотопроводимости наблюдался для состава, близкого к тому, в котором вообще отсутствует легирующая примесь, как это показано на рис. 6.68. Интерпретировать это мы можем, считая, что в материале p -типа рекомбинация имеет мономолекулярный характер, причем электроны попадают в состояния D^{2+} с нулевым спином. В ма-

териале n -типа рекомбинация является бимолекулярной и электроны падают в состояния, на которых уже имеются захваченные дырки и в соответствии с (6.81) отсутствует спин.

В случае образцов Ge и Si, полученных испарением или напылением, а также, возможно, и полученных осаждением в тлеющем разряде, следует рассматривать спины на поверхностях пор. Из работ [646, 786] известно, что в кремнии поверхность скола *не* дает сигнала ЭПР, причем электроны располагаются на связях таким образом, что последние либо заняты двумя электронами, либо не заняты, и эти связи чередуются друг с другом. В кристаллическом материале число спинов на поверхности поры должно быть четным, так что не образуется неспаренных спинов. Поэтому некомпенсированные спины в порах должны возникать по одной из следующих причин.

а. В аморфных материалах возможно нечетное число спинов. Авторы работы [244], исходя из полученной по коэффициенту оптического поглощения оценки площади поверхности пор, делают вывод о том, что в напыленном германии на одну пору приходится больше одного спина.

б. Загрязнение водородом или кислородом оставляет несколько изолированных спинов.

в. В материале присутствуют доноры или акцепторы, как в легированных образцах, полученных в тлеющем разряде. Эти доноры или акцепторы отдают свои электроны на поверхностные состояния в порах или берут на себя электроны с этих состояний, создавая тем самым состояния со спином.

В настоящее время при имеющихся в наличии данных мы не в состоянии различить эти механизмы или обсуждать соотношение между концентрацией спинов (N_L) и плотностью состояний ($N_L/\Delta E$), полученной из прыжковой проводимости. В работе [1336], однако, было найдено интересное соотношение между этими двумя явлениями, на различных образцах аморфного кремния, подвергнутых ионной бомбардировке. Существует тесная связь между температурно-зависимой частью ширины линии ЭПР и прыжковой проводимостью (разд. 2.7). Обзор соответствующих данных сделан в работе Штуке [1256].

Как уже отмечалось, Соломон и др. в аморфном кремнии наблюдали зависящую от спина фотопроводимость (см. рис. 6.68). Впервые это явление было обнаружено в кристаллическом кремнии [787], а также в работе [1199] на p — n -переходе и в работе [788] на дислокациях в кремнии. Простая теория этого явления такова. Одна частица (скажем, дырка) захватывается центром с нулевым спином, тогда центр приобретает спин. Если центр и электрон имеют одинаковый спин

то рекомбинация невозможна. Если поле вызывает поляризации по спине p , P , то время рекомбинации растет в соответствии с соотношением

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} (1 - pP).$$

При поле 3000 Гс и температуре 300 К произведение pP равно 10^{-6} . Насыщенный сигнал ЭПР способствует уменьшению этого члена до нуля. Эксперимент показывает, что эффект на несколько порядков величины больше. Соломон делает попытку объяснить это с помощью представления о неких комплексных центрах. В другой модели [645] предполагается, что электрон и дырка (на центре) связываются друг с другом слабой кулоновской силой. Тогда, если в основном состоянии связанного экситона спины электрона и дырки параллельны, то они образуют триплет и не рекомбинируют. Таким образом (за исключением очень низких T), электрон и дырка обычно отделены друг от друга. Однако часто они находятся друг от друга на расстоянии, меньшем радиуса Онзагера $e^2/\chi kT$. Поэтому пока взаимодействие, обеспечивающее выполнение правила Хунда, пренебрежимо мало, обычно *те же самые* пары снова могут рекомбинировать. Сигнал ЭПР, меняя направление спина, может разрешить рекомбинацию электрона и дырки.

Перейдем теперь к халькогенидам. В отожденном состоянии они являются диамагнетиками и, вообще говоря, их диамагнитная восприимчивость выше, чем для соответствующих кристаллов (см. обзор [861]). Согласно [1377], это связано с меньшей величиной члена, описывающего парамагнетизм Ван Флека. В течение долгого времени одним из загадочных свойств халькогенидов являлось отсутствие при низких температурах парамагнетизма Кюри и более того, отсутствие сигнала ЭПР, поскольку кажется, что эта особенность несовместима с фактом фиксированности положения уровня Ферми [442]. Некоторые из соответствующих данных приводятся в разд. 9.4. Фриче [444] рассматривает такую ситуацию для большого числа материалов, в которых должна была бы наблюдаться плотность спинов, если бы она была выше $10^{15} - 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. В п. 6.4.1 мы показали, как введенная Стритом и Моттом [1238] модель «заряженных свободных связей», основывающаяся на гипотезе Андерсона [52] об отрицательной энергии Хаббарда U , может согласовать такие противоречивые данные. Согласно этой модели, развитой в дальнейшем в гл. 9, «свободные связи», такие, как концы цепей селена, обычно положительно или отрицательно заряжены (обозначаются как D^+ , D^-) и поэтому не имеют спина, хотя именно эти дефекты и фиксируют уровень Ферми. Модель предсказывает тем не менее, что если при об-

лучении электрон переходит из центра D^- в зону проводимости или из валентной зоны на центр D^+ , то при этом создается состояние со спином, которое при низких температурах является метастабильным.

В рамках этой модели могут быть интерпретированы, во всяком случае частично, результаты широких исследований по оптически индуцированным парамагнитным состояниям, полученные Бишопом и др. [137—139] (см. обзор [140]). Об этих работах идет речь в гл. 9 в связи с фотолюминесценцией в халькогенидах. В халькогенидах, а также в мышьяке облучение светом с энергией фотонов, соответствующих урбаховскому хвосту края поглощения ($\alpha \approx 100 \text{ см}^{-1}$), возбуждает фотолюминесценцию, которая «устает» (затухает) в процессе непрерывного возбуждения. Усталость люминесценции сопровождается появлением возрастающего сигнала ЭПР, который отсутствовал до облучения, и оптически индуцированным поглощением. В противоположность случаю кремния, полученного осаждением в тлеющем разряде, сигнал ЭПР стабилен при температуре ниже 80 К. Был установлен ряд следующих эффектов.

1. В As_2S_3 , As_2Se_3 и As сигнал испытывал насыщение при концентрации спинов $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$, в Se — при 10^{16} см^{-3} .

2. В кристаллическом As_2Se_3 не удалось индуцировать сигнала ЭПР; это свидетельствует о том, что концентрация спинов была меньше 10^{16} см^{-3} .

3. При анализе спектров ЭПР был идентифицирован сигнал, связанный с электроном, покидающим орбиталь, соответствующую несвязывающему состоянию неподеленной пары атома халькогена. Мы полагаем, что это и есть наш центр типа D^0 , хотя экспериментальные данные согласовались бы и с представлением о самозахваченной дырке в валентной зоне, если бы такой захват оказался возможным. В стеклах, содержащих мышьяк, другая более широкая линия соответствует дырке, локализованной на p -орбитали атома мышьяка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие ко второму русскому изданию	7
Предисловие ко второму изданию	8
 Глава 1. ВВЕДЕНИЕ	 9
Глава 2. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СРЕДЕ	16
2.1. Введение	16
2.2. Формула Кубо — Гринвуда	20
2.3. Локализация Андерсона	25
2.4. Ситуации, когда состояния локализованы в одной области энергий и нелокализованы в другой	32
2.5. Активированная фотонами прыжковая проводимость; закон ω^2	37
2.6. Минимальная металлическая проводимость	38
2.7. Прыжковая проводимость и прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка	42
2.8. Переход Андерсона	48
2.9. Край подвижности и порог протекания	50
2.10. Проводники, диэлектрики и полупроводники	54
2.11. Полуметаллы и псевдощели	63
2.12. Некоторые расчеты плотности состояний	65
2.13. Термо-э. д. с.	66
2.14. Эффект Холла	70
2.15. Прыжковая проводимость на переменном токе	74
2.16. Проблемы, связанные с одномерностью	77
 Глава 3. ФОНОНЫ И ПОЛЯРОНЫ	 80
3.1. Введение	80
3.2. Деформация вокруг захваченного электрона	81
3.3. Диэлектрические и акустические поляроны	84
3.4. Скорость потерь энергии свободными носителями	89
3.5. Переходы между локализованными состояниями	91
3.6. Движение полярона в кристалле	106
3.7. Захваченные и локализованные поляроны	107
3.8. Термо-э. д. с., обусловленная поляронами	109
3.9. Эффект Холла, обусловленный поляронами, и другие виды прыжков	109
3.10. Примеры прыгающих поляронов	111
3.11. Вырожденный газ полронов	112
3.12. Перенос заряда в сильных полях	114
 Глава 4. ФЕРМИ-СТЕКЛО И ПЕРЕХОД АНДЕРСОНА	 117
4.1. Введение	117
4.2. Переход металл — диэлектрик в кристаллах	120
4.3. Легированные полупроводники	131
4.4. Переход Андерсона в псевдощели; пленки магний — висмут	150
4.5. Переход Андерсона типа II; аморфные пленки Fe—Ge	153
4.6. Двумерная проводимость в инверсном слое	155
4.7. Ферми-стекла, в которых существенна деформация решетки	161
4.8. Примесная проводимость магнитных полупроводников	175
4.9. Гранулированные металлические пленки	179
4.10. Поликристаллические агрегаты	182

Глава 5. ЖИДКИЕ МЕТАЛЛЫ И ПОЛУМЕТАЛЛЫ	183
5.1. Введение	183
5.2. Рассеяние электронов хаотически распределенными центрами: вырожденные полупроводники	184
5.3. Сопротивление жидких металлов; теория Займана	187
5.4. Удельное сопротивление жидких сплавов	192
5.5. Термо-э. д. с. в жидких металлах	195
5.6. Эффект Холла в жидких металлах	196
5.7. Плотность состояний	196
5.8. Изменение сдвига Найта при плавлении	197
5.9. Спектры рентгеновского излучения и фотоэмиссия	198
5.10. Жидкие переходные и редкоземельные металлы	199
5.11. Аморфные металлы и границы зерен	201
5.12. Электроны, инжектированные в жидкие инертные газы	203
5.13. Жидкие полуметаллы и полупроводники	206
5.14. Жидкие системы, в которых ширина псевдозапрещенной зоны меняется с объемом	210
5.15. Жидкие сплавы переменного состава с псевдощелью	215
5.16. Жидкие системы, в которых глубина псевдощели изменяется с температурой	220
Глава 6. НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ	226
6.1. Введение	226
6.2. Получение и классификация материалов	226
6.3. Методы исследования структуры	232
6.4. Электрические свойства некристаллических полупроводников	237
6.5. Дрейфовая подвижность и фотопроводимость	282
6.6. Прыжковая проводимость на краю подвижности	308
6.7. Оптическое поглощение	311
6.8. Другие измерения	350

Нэвилл Фрэнсис Мотт, Эдвард Артур Дэвис

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ

Научн. редактор В. Самсонова. Мл. научн. редактор В. Аксенова.
Художник В. Казакова. Художественный редактор Л. Безрученков.
Технический редактор Н. Манохина. Корректор А. Рыбальченко.

ИБ № 2979

Сдано в набор 04.09.81. Подписано к печати 08.04.82. Формат 60×90/16. Бумага типографская № 1. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 11,50 бум. л. Усл. печ. л. 23,00. Усл. кр. отт. 23,00. Уч.-изд. л. 21,67. Изд. № 2/1586. Тираж 6000 экз. Зак. 1303. Цена 2 р. 90 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., 2.

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.

Отпечатано в Ленинградской типографии № 8 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 190000, г. Ленинград, Прачечный переулок, 6.