

Н. МОТТ, Э. ДЭВИС

ЭЛЕКТРОННЫЕ
ПРОЦЕССЫ
В НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВАХ

2

Three parallel red diagonal lines are located in the lower half 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 2

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: Пер. с англ. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Мир, 1982. — Т. 2. — 658 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.

В т. 2 обсуждаются свойства полупроводников с тетраэдрической связью, аморфные германий и кремний, мышьяк, халькогенидные стекла, селен, теллур и др.

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

Редакция литературы по физике

М 1704060000-056 56-82, ч. 1
041(01)-82

© Oxford University Press 1971, 1979

© Перевод на русский язык, «Мир», 1982

Глава 7

ПОЛУПРОВОДНИКИ С ТЕТРАЭДРИЧЕСКОЙ КООРДИНАЦИЕЙ АТОМОВ— АМОΡФНЫЕ ГЕРМАНИЙ И КРЕМНИЙ

7.1. Методы получения

В жидком состоянии аморфные германий и кремний имеют координационное число 6 и являются металлами. Обычными методами охлаждения расплава нельзя получить массивные образцы, хотя, что касается Ge, то появились отдельные сообщения о материале, полученном закалкой при разбрызгивании [278, 1338]. Аморфные пленки, полученные разными способами при осаждении, как и кристаллическая фаза, имеют координационное число 4 и являются полупроводниками. Как будет видно из дальнейшего, способ приготовления пленки сильно влияет на ее электрические и оптические свойства. Наиболее важными методами получения пленок являются следующие.

а. *Испарение в вакууме* (см., например, [86, 223, 228, 257, 503, 790, 1050, 1216, 1217, 1273, 1285, 1344—1346]). При испарении в вакууме можно получить пленки толщиной до 20 мкм, но из-за внутренних напряжений такие толстые пленки склонны к разрушению, так что большинство измерений проводилось на пленках толщиной в несколько микронов. Для получения пленок идеальными условиями являются следующие: сверхвысокий вакуум ($\sim 10^{-10}$ тор), чистый исходный материал, большое расстояние между источником и подложкой (с тем чтобы достигалось практически нормальное падение атомов на подложку), как можно меньшая скорость испарения (несколько микронов в час), сверхчистые плоские подложки и высокая температура подложек (250—300°C). Конечно, не все пленки готовятся в таких условиях, а изучение их свойств в зависимости от тех или иных условий является весьма информативным. Пленки, получаемые испарением в менее глубоком вакууме, к сожалению, содержат некоторое количество кислорода, и это способствует стабильности пленок по отношению к кристаллизации при их нагревании. Пленки, осажденные на подложки, поддерживаемые при различных температурах, представляют собой материалы с целым спектром свойств. То же можно сказать о пленках, осажденных при комнатной температуре и за-

тем отожженных. Сообщалось, что плотность германиевых пленок, полученных испарением в вакууме, почти на 30% ниже плотности кристалла ($5,35 \text{ г/см}^3$). Однако в среднем плотности пленок оказываются, по-видимому, ниже на 10—15%. В работе [314] сообщалось, что при испарении германия на кварцевую подложку, температура которой поддерживается на уровне $250\text{—}300^\circ\text{C}$, получают аморфные пленки с плотностью, близкой к плотности кристалла.

б. *Напыление.* Получение пленок напылением в атмосфере аргона описывается в ряде работ [538, 900, 1015, 1274]. Исходным материалом является обычно полуфабрикат в виде поликристалла или таблетки прессованного порошка. В атмосфере Ag, скажем, при давлении в камере 10^{-3} тор скорости испарения составляют несколько микронов в час. При этом избежать включений Ag в количестве 1% трудно, но при достаточной осторожности может быть достигнута гораздо меньшая концентрация других примесей. Как и при испарении в вакууме, плотность напыленных пленок увеличивается с ростом температуры подложки и может отличаться от плотности кристалла в пределах нескольких процентов. Свойства таких пленок аналогичны свойствам материала, полученного испарением в вакууме (по крайней мере эта аналогия гораздо ближе, чем та, которая просматривается при сравнении с пленками, получаемыми в тлеющем разряде; см. ниже). Пленки германия и кремния, полученные напылением в атмосфере смеси аргона с водородом, описаны в ряде работ [43, 244, 542, 791, 792, 952].

в. *Электролитическое осаждение* [1262, 1275]. Толстые ($\sim 30 \text{ мкм}$) пленки аморфного германия могут быть получены путем осаждения на медный катод, погруженный в раствор электролита GeCl_4 в $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$. Такие пленки, содержащие в виде примесей несколько процентов кислорода и меди, при последующем растворении медной подложки в хромосернистой кислоте могут быть получены в свободном виде. Для пленок, приготовленных этим способом, количество экспериментальных данных весьма ограничено.

г. *Разложение в тлеющем разряде.* В этом методе получения аморфных пленок используется безэлектродный радиочастотный разряд в газообразном германе (GeH_4) или силане (SiH_4). Этим методом, развитым в STL лабораториях [219, 220], а затем Спиром и сотр. (см. [777, 1211] и другие ссылки, имеющиеся в [1211]), а также Найтсом [687, 688], получают пленки, удельное сопротивление которых на несколько порядков выше сопротивления пленок, полученных другими методами; концентрация дефектов в этих пленках ниже, а запрещенная зона шире. Объяснение этому пока не найдено. Согласно ряду авторов (см. [244, 445, 542, 597]), такие свойства возникают

благодаря присутствию водорода, включение которого даже в концентрации меньше 1%, несомненно, приводит к нивелированию роли свободных связей в случайной сетке атомов; в отсутствие свободных связей такая случайная сетка полностью увязана ковалентными связями. Согласно мнению других авторов [779, 1207], различие в свойствах этих пленок связано со спецификой самого процесса осаждения. Оценки содержания водорода оказываются различными, и в действительности количество включений зависит от температуры и скорости осаждения [166]. В работе [164] (см. также [693]) на основании детального исследования спектров комбинационного рассеяния Si, приготовленного осаждением в тлеющем разряде, получены данные, свидетельствующие о том, что концентрация связанного водорода в пленках, осаждавшихся при комнатной температуре и температуре 250°C, составляет ~35—50 ат.% и ~15—25 ат.% соответственно. В работе [1312] изучалось испарение водорода из пленки при нагревании; при температурах выше 600°C большую часть водорода можно вывести из пленки, однако в результате получающиеся пленки имеют проводимость и оптическую запрещенную зону, которые по величине близки к соответствующим значениям для пленок, полученных испарением или напылением.

Несмотря на высокую, вероятно, концентрацию водорода в аморфных Si и Ge, получаемых разложением в тлеющем разряде, и благодаря низкой концентрации активных центров дефектов, оказывается возможным всестороннее исследование «собственных» свойств¹⁾ таких пленок. Первые сообщения о легировании аморфного полупроводника примесями замещения были сделаны для пленок, полученных путем осаждения в тлеющем разряде при разложении газовых смесей составов SiH_4/PH_3 и $\text{SiH}_4/\text{B}_2\text{O}_6$ [687, 688, 775, 1208, 1210, 1211].

7.2. Структура аморфных Ge и Si

Основным экспериментальным методом исследования структуры этих полупроводников с тетраэдрической координацией атомов является дифракция рентгеновских лучей или электронов. С помощью анализа углового распределения интенсивности рассеяния выводится радиальная функция распределения (РФР) атомов, которую можно сравнить с соответствующей функцией, определенной в той или иной структурной модели. Модель может

¹⁾ Под «собственными» свойствами мы подразумеваем свойства зоны проводимости и валентной зоны, включая положение края подвижности, которое в значительной степени не зависит от состояний в запрещенной зоне. Что касается пленок, содержащих большие количества водорода, то было бы предпочтительно называть их сплавами Si:H.

быть построена вручную или с помощью компьютера. Для Ge и Si (особенно для Ge) эта процедура привела к подробному описанию структуры ближнего порядка в аморфной пленке. Хотя изменения условий приготовления пленок и приводят к изменениям в электрических и оптических свойствах (см. следующие разделы), а также к заметным изменениям в РФР, последнее обстоятельство является относительно несущественным в тех случаях, когда интересуются основными особенностями структуры¹⁾.

На рис. 7.1 и 7.2 найденные экспериментально РФР аморфного кремния ([898, 899], метод дифракции электронов) и аморфного германия ([1284], метод дифракции рентгеновских лучей) сравниваются с соответствующими РФР для кристаллических фаз. Аналогичные кривые получены и другими авторами; см., например, [241, 242, 458, 478, 500, 501, 1098, 1167]. РФР как аморфного германия, так и кремния показывают, что в них сохраняется тетраэдрический тип расположения атомов, характерный для кубической структуры алмаза. При этом число ближайших соседей (о котором судят по площади, заключенной под первым максимумом РФР) равно 4, а расстояние между ближайшими соседями отличается от длины связи в кристалле в пределах нескольких процентов. Число следующих соседей равно 12, а среднее расстояние до них составляет величину $\sqrt{8/3}$, умноженную на длину ковалентной связи. Уширение второго максимума с учетом поправки на термическое уширение свидетельствует о том, что отклонения валентных углов от нормального тетраэдрического угла $109^\circ 28'$ составляют примерно $\pm 10^\circ$. Первым наиболее заметным отклонением от структуры алмаза является полное отсутствие на РФР максимума, соответствующего третьей координационной сфере, т. е. максимума, который присутствует на РФР кристалла.

Взаимная ориентация триад связей, принадлежащих двум ближайшим соседним атомам, характеризуется, как известно, диэдрическим углом ϕ (рис. 7.3, а). Если этот угол равен 60° , то говорят, что связи образуют зигзагообразную конфигурацию. Если угол равен нулю, то говорят, что связи образуют «загораживающую» конфигурацию. Если все связи находятся в зигзагообразной конфигурации и при этом добавляются следующие структурные единицы, то это приведет к образованию кубической структуры алмаза (рис. 7.3, б); если в трех направлениях связи находятся в зигзагообразной конфигурации, а в четвертом — в загораживающей, то получается решетка вюрцита; в обоих этих типах структур все атомы складываются в кольца, состоящие из шести атомов. Если все связи находятся

¹⁾ Поры и другие несовершенства структуры обсуждаются в разд. 7.3.

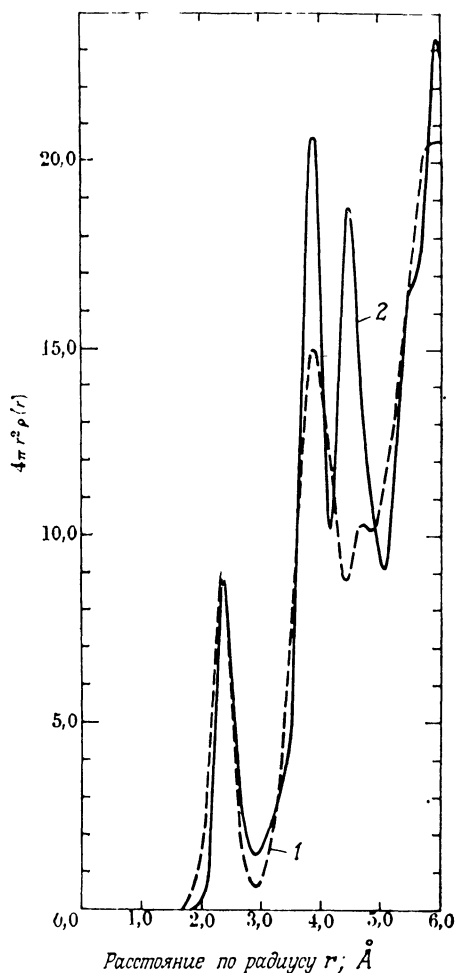


Рис. 7.1. Радиальная функция распределения (РФР) в аморфном (приготовленном испарением) и кристаллическом кремнии, полученная при анализе данных по дифракции электронов [899].

Толщина пленки Si составляла 100 Å. 1 — свежеприготовленная пленка; 2 — кристаллизованная пленка.

в загораживающей конфигурации и возможны небольшие отклонения ($1^{\circ}28'$) валентных углов, то получаются пентагональные додекаэдры, содержащие только пятиатомные плоские кольца (рис. 7.3, б). Однако эти структурные единицы (называемые аморфонами) не могут целиком заполнить пространство.

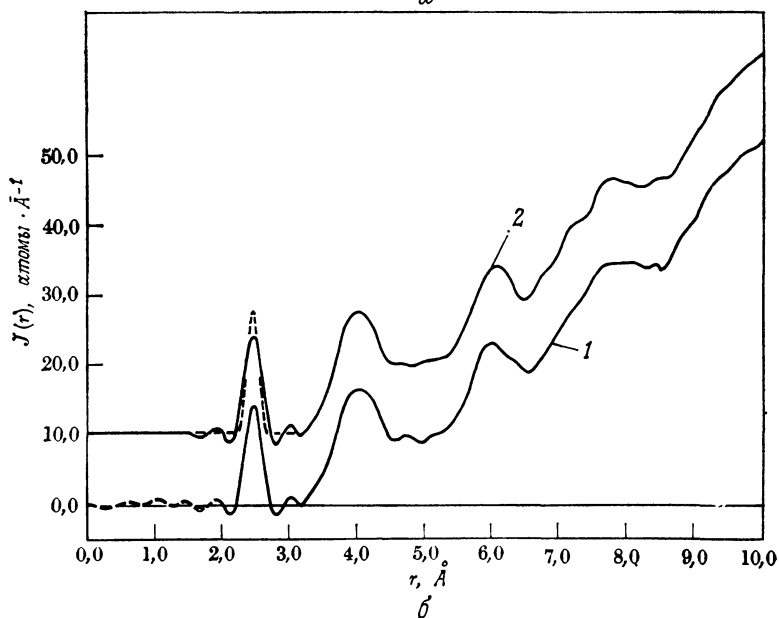
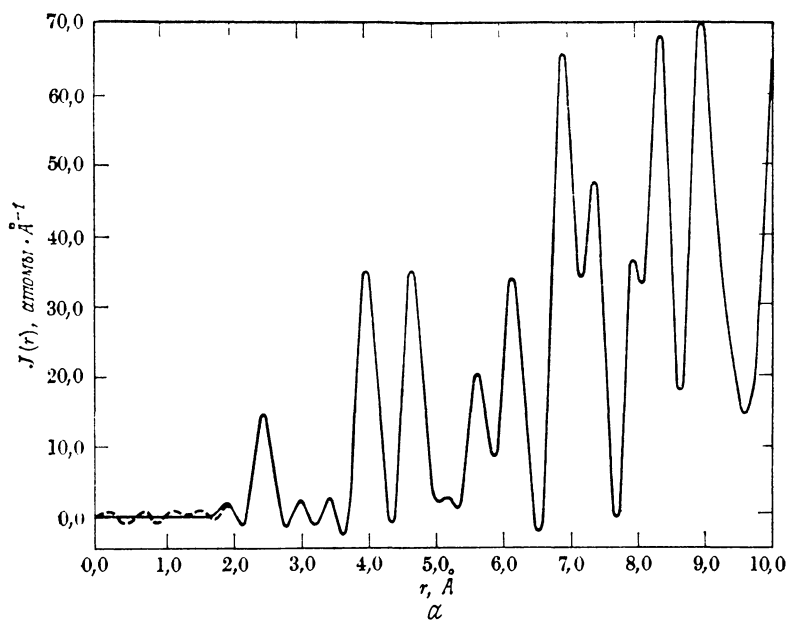


Рис. 7.2. Радиальная функция распределения для кристаллического германия (а) и двух пленок аморфного германия (б), полученных при напылении на подложку с температурой 150°C (кривая 1) и 350°C (кривая 2) [1284]. Пики по обеим сторонам от главного максимума связаны с эффектами ограничения¹⁾. Для кривой 2 сделаны соответствующие поправки.

¹⁾ Имеются в виду неточности при обработке данных эксперимента. — Прим. перев.

Первая серьезная попытка смоделировать аморфные Ge и Si была предпринята Григоровичи [496] (см. также [497, 499, 500]), который использовал в качестве основы модели смесь аморфных и алмазоподобных единиц с целью построить модифицированные полиэдры Вороного. Эта модель давала РФР, находящуюся в хорошем согласии с экспериментом, и воспроизводила важную особенность РФР — исчезновение третьего максимума, присутствующего на РФР кристаллических Ge или Si, но от-

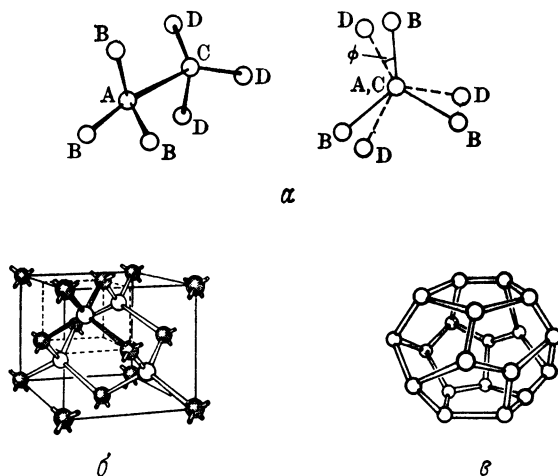


Рис. 7.3. *a* — иллюстрация к представлению о диэдрическом угле ϕ между связями для двух ближайших соседей; *b* — кубическая структура алмаза — все связи находятся в зигзагообразной конфигурации ($\phi = 60^\circ$); *v* — «аморфон» — все связи находятся в загромождающей конфигурации ($\phi = 0^\circ$).

сутствующего в случае аморфных материалов (рис. 7.1 и 7.2). Однако детальное сравнение модели с экспериментом показывает, что флуктуации длин связей в этой модели оказывались завышенными, а отклонения валентных углов — заниженными.

Полк [1059] (см. также [1319]) впервые построил модель непрерывной случайной сетки атомов, в которой допускаются любые величины диэдрических углов. Сначала строится остов, представляющий собой пяти- и шестичленные кольца, затем к нему добавляются атомы таким образом, чтобы выполнялись следующие условия:

- 1) внутри модели отсутствуют свободные связи; 2) длины связей варьируются в пределах до 1%; 3) отклонения валентных углов от тетраэдрического (109°) составляют $\pm 20^\circ$; 4) в модели имеет место минимум напряжений. Было найдено, что минимизация напряжений математически эквивалентна требованию, чтобы плотность свободных связей на поверхности оста-

валась постоянной при увеличении размеров модели. Полученная модель (рис. 7.4) содержала 440 атомов, и оказывалось возможным увеличивать ее размер до бесконечности. Соответствующая РФР, которая определялась прямыми измерениями межатомных расстояний, отсчитываемых от определенным образом расположенных 16 атомов, давала хорошее согласие с экспериментом (рис. 7.5). Плотность в этой модели составляла $93 \pm 2\%$ от плотности кубической структуры алмаза, что согласуется с данными для многих аморфных образцов. Модель состоит из пяти-, шести- и семичленных атомных колец и имеет непрерывное распределение величин диэдрических углов.

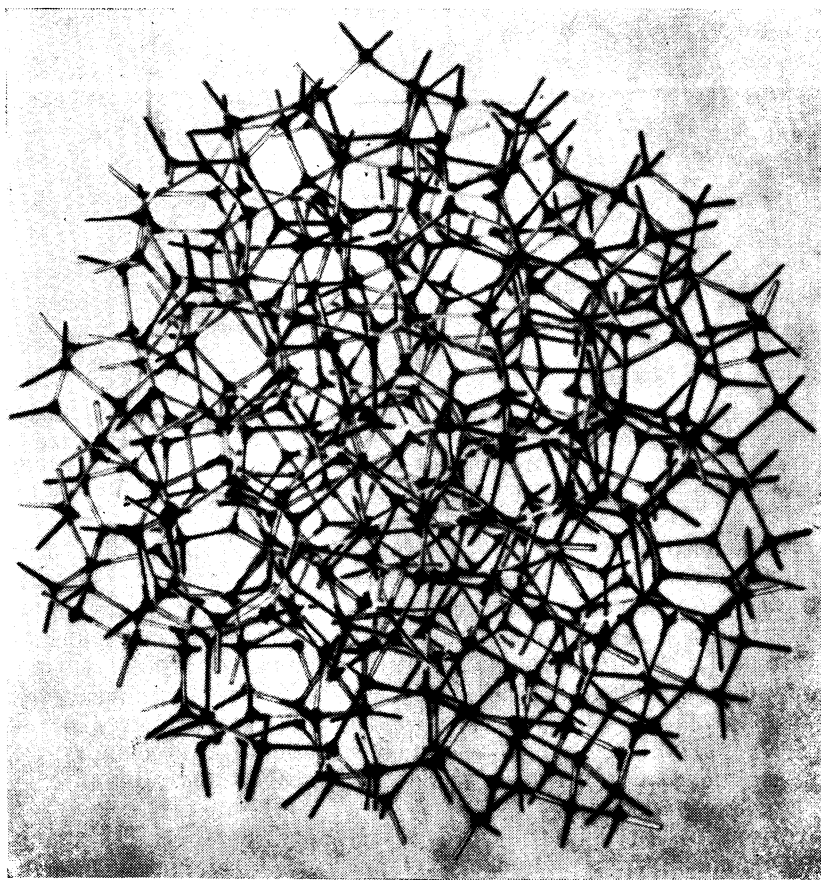


Рис. 7.4. Непрерывная случайная сетка (НСС) из 440 атомов, построенная Полком [1059] для воспроизведения структуры аморфного германия или кремния.

Первоначальная модель Полка в работе Полка и Будро [1060] была расширена до 519 атомов, и координаты атомов в полной модели подбирались с помощью итерационной процедуры на компьютере до тех пор, пока стандартное отклонение всех межатомных расстояний не становилось меньше 0,2%. С использованием уточненных координат были определены как РФР (рис. 7.6, а), так и среднее значение ковалентного тетраэдрического угла и его стандартное отклонение ($108 \pm 9,1^\circ$),

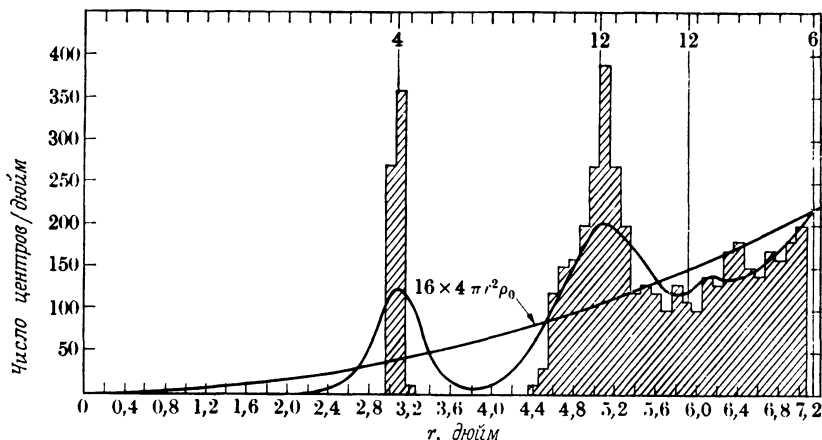


Рис. 7.5. Сравнение РФР (гистограммы) в модели Полка с (плавной) экспериментальной РФР для аморфного кремния (показанной на рис. 7.1).

Парабола дает среднюю атомную плотность в модели; вертикальные линии и соответствующие числа обозначают положение и число соседей в алмазоподобной кубической кристаллической структуре с длиной связи, равной ее среднему значению в модели [1059].

плотность (99% от плотности кубической структуры алмаза) и распределение диэдрических углов (рис. 7.6, б). Это распределение показывает, что количество зигзагообразных конфигураций связей примерно в два раза превышает число загораживающих конфигураций.

В работах Стейнхардта и др. [330, 1220] проведено дальнейшее уточнение 519-атомной модели: положения атомов согласовывались так, чтобы минимизировать упругую энергию, вычисленную по формуле Китинга [659] (см. также [900]) и выраженную через длины связей, валентные углы и силовые постоянные для растяжения и изгиба связей. Авторы [1220], основываясь на зародыше из 21 атома и ослабляя требования к положению вновь добавляемых атомов таким образом, чтобы минимизировать энергию атомной сетки в процессе увеличения ее размеров, построили также новую модель, состоящую из 201 атома. Было найдено, что такая процедура, которая определяет как связность сетки, так и атомные координаты, не приводит

к модели со структурными характеристиками, сильно отличающимися от уточненной модели с 519 атомами. Обе уточненные модели имели плотности в пределах 1% от плотности кристаллического Ge, флуктуации длин связей $\sim 1\%$, среднеквадратичное отклонение валентных углов $\sim 7^\circ$; последняя величина оказалась меньше значения ($\sim 10^\circ$), определяемого экспериментально. Не считая этой величины, РФР для обеих моделей,

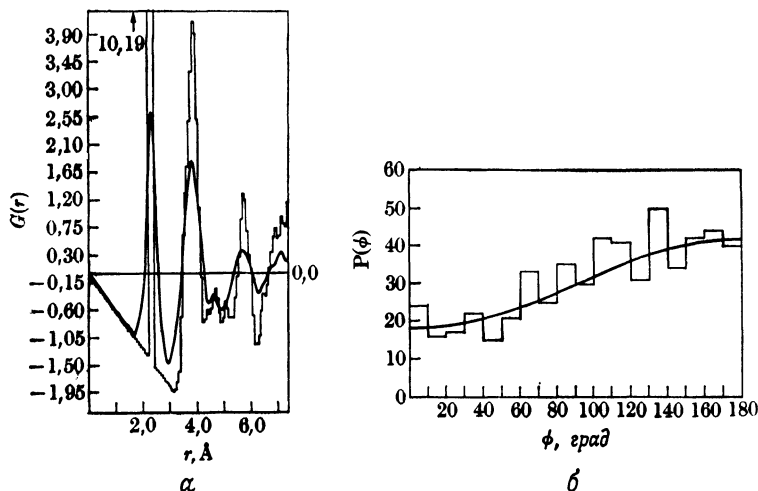


Рис. 7.6. *а* — сравнение приведенной РФР $G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0]$ в модели Полка — Будро, состоящей из 519 атомов (после уточнения координат и уширения гистрограмм, с тем чтобы уменьшить статистические флуктуации), с экспериментальной кривой $G(r)$ для аморфного кремния (взятой из рис. 7.1). *б* — распределение диэдрических углов в модели Полка — Будро, состоящей из 519 атомов [1060].

как и для модели из работы [330], где использовалась несколько иная процедура уточнения, очень хорошо согласовывались с экспериментом.

Хорошее согласие с экспериментальной РФР является, конечно, необходимым критерием для оценки пригодности той или иной модели. Однако этого может быть недостаточно для однозначного определения структуры. Имея в виду это обстоятельство, Коннел и Темкин [247] предприняли построение непрерывной случайной сетки атомов с тетраэдрической координацией, которая не содержала колец с нечетным числом атомов и потому имела существенно иную топологию по сравнению с моделью Полка или аналогичными моделями. Другой причиной, по которой была предпринята попытка такого построения, явилось построение модели для соединений $A^{III}B^V$. Эти соединения также имеют тетраэдрическую координацию атомов и дают

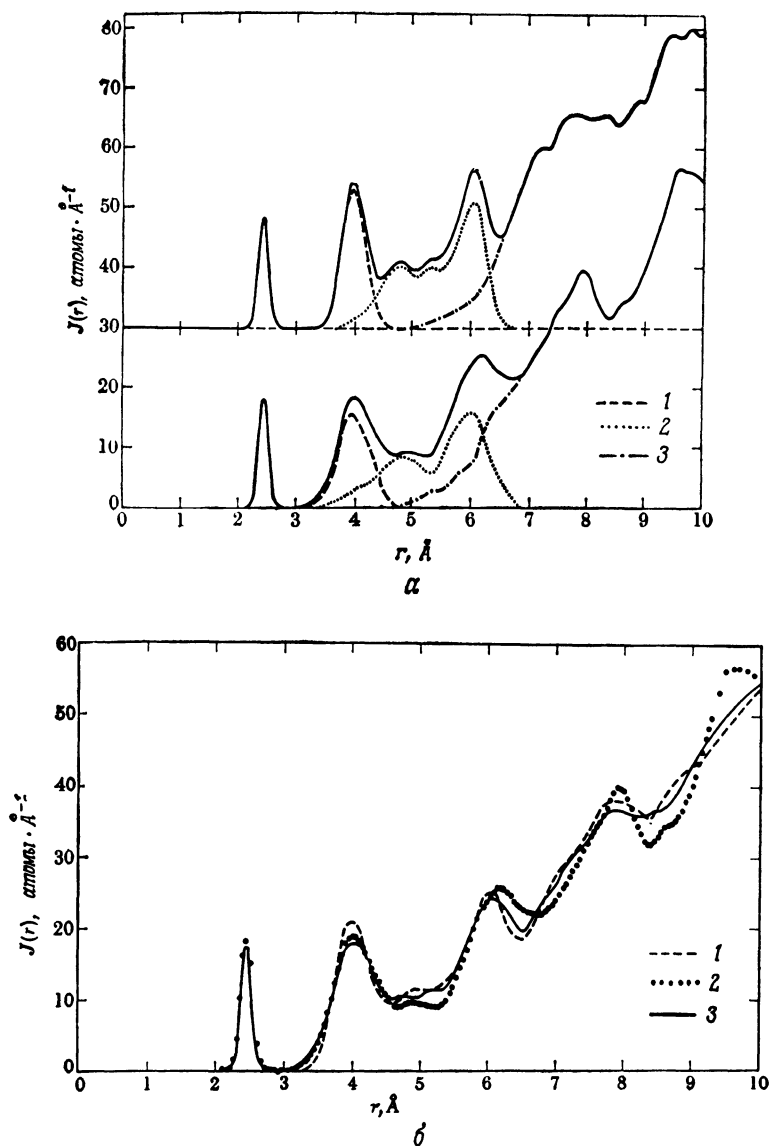


Рис. 7.7. а — РФР в модели Коннела — Темкина, состоящей из 238 атомов и содержащей кольца с четным числом атомов (нижняя кривая), и в модели Стейнхардта, состоящей из 201 атома (верхняя кривая).

Показаны также частичные РФР $J_n(r)$: $n=2$ (кривая 1), $n=3$ (кривая 2), $n \geq 4$ (кривая 3); на шкале r видна длина связи в германии [247, 248].

б — сравнение РФР в модели Коннела — Темкина (кривая 2) и немодифицированной модели Полка — Будро из 519 атомов (кривая 1) с одной из показанных на рис. 7.2 экспериментальных кривых (кривая 3) для аморфного германия [1014].

РФР, аналогичные РФР для Ge и Si, но для них при построении модели было бы желательно избежать связи между атомами одного сорта. Следуя той же общей процедуре построения, что и Полк, но считая, что атомы могут образовывать кольца только с четным числом атомов, авторы [247] построили модель из 238 атомов. Трудностей при построении не было. Полученная в этой модели РФР после подгонки атомных координат для минимизации флуктуаций длин связей сравнивается

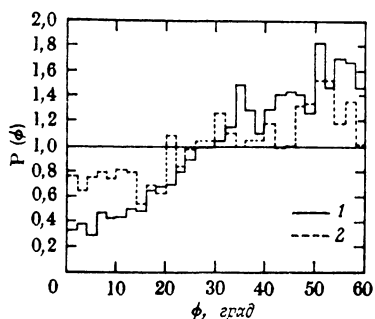


Рис. 7.8. Распределение диэдрических углов в моделях Коннелла — Темкина (кривая 1) и Стейнхардта (кривая 2) [248].

с РФР в модели Стейнхардта из 201 атома (рис. 7.7, а), в модели Полка — Будро из 519 атомов и с экспериментальными данными (рис. 7.7, б). На рис. 7.8 показано распределение диэдрических углов в моделях Коннелла — Темкина и Стейнхардта. Из рис. 7.8 видно, что загораживающие или близкие к ним связи реже встречаются в модели, содержащей лишь кольца с четным числом атомов, чем в модели, где имеется смесь колец с четным и нечетным числом атомов. Коннел и Темкин замечают, что экспериментальная РФР аморфного германия оказалась в некоторой степени промежуточной между РФР в двух моделях. В работе [107] на основе координат атомов в модели Коннелла — Темкина построен ряд непрерывных случайных сеток (НСС), имеющих различные соотношения числа колец с нечетным и четным числом атомов.

С помощью ЭВМ для аморфных материалов с тетраэдрической координацией были построены другие модели НСС. Шевчик и Паул [1167] описали конструирование модели из 1000 атомов. С ее помощью они предприняли попытку воспроизвести реальный процесс осаждения пленки, допуская, что атомы, добавляемые к зародышу из 15 атомов, стремятся занять прежде всего такое положение, в котором три их связи насыщены, или же такое, когда насыщены две связи, а если и это не удастся, то в конечном итоге — когда насыщена одна связь. Таким способом воспроизводится подвижность атомов, которая возможна при определенных условиях осаждения. Полученная атомная сетка имеет примерно 5% ненасыщенных связей (первое координационное число равно 3,8), что определенно больше, чем на самом деле в тщательно приготовленных пленках, однако в других отношениях такая сетка обеспечивает хорошее согласие с РФР.

Другой способ моделирования с помощью ЭВМ был развит в работах Гендерсона и Германа [554, 555]. Их метод заключался в том, что 64 атома, первоначально расположенных в виде гранецентрированной кубической (г.ц.к.) решетки кристалла, смещались из своих положений до тех пор, пока (после нескольких сотен перемещений) не получалась РФР, соответствующая экспериментальной. Полученная структура, хотя в ряде аспектов она была и неудовлетворительной, имела периодические граничные условия, что делало ее привлекательной с точки зрения расчета электронных и колебательных свойств. Другие приближения при машинном построении сеток с тетраэдрической координацией атомов описаны в работах [330, 516].

Попытки моделирования структуры аморфных Ge и Si на основе микрокристаллов были стимулированы тем, что на электронных микрографиях с высоким разрешением наблюдались контрастные и окаймленные картины. Наличие таких особенностей позволяло сделать вывод о существовании в материале областей, которые обуславливают когерентную дифракцию и имеют линейные размеры вплоть до 15 Å [1122—1124],

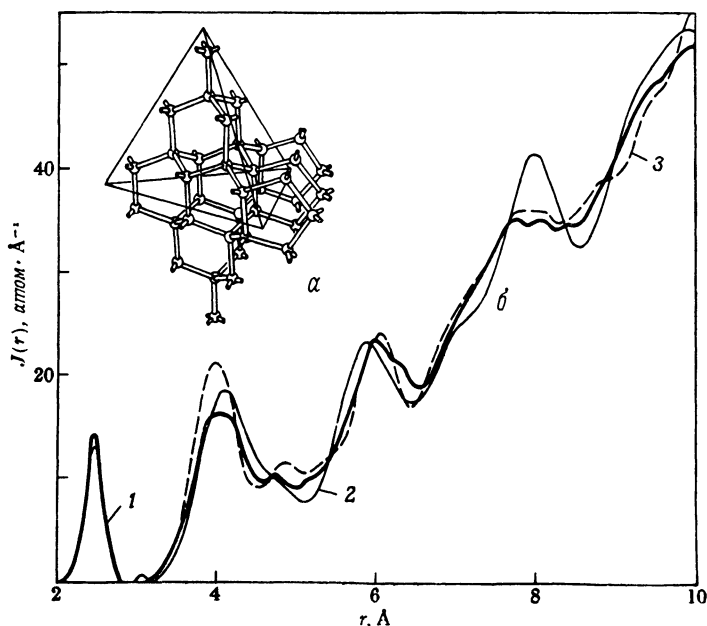


Рис. 7.9. *a* — часть политетраэдрической модели, построенной Гаскелем. Каждый тетраэдр имеет кубическую структуру алмаза, а загораживающие связи проходят через каждую из четырех граней типа {111}. *б* — РФР для аморфного германия, полученная в эксперименте (кривая 1), для политетраэдрической модели (кривая 2) и модифицированной модели Полка — Будро (кривая 3) [462].

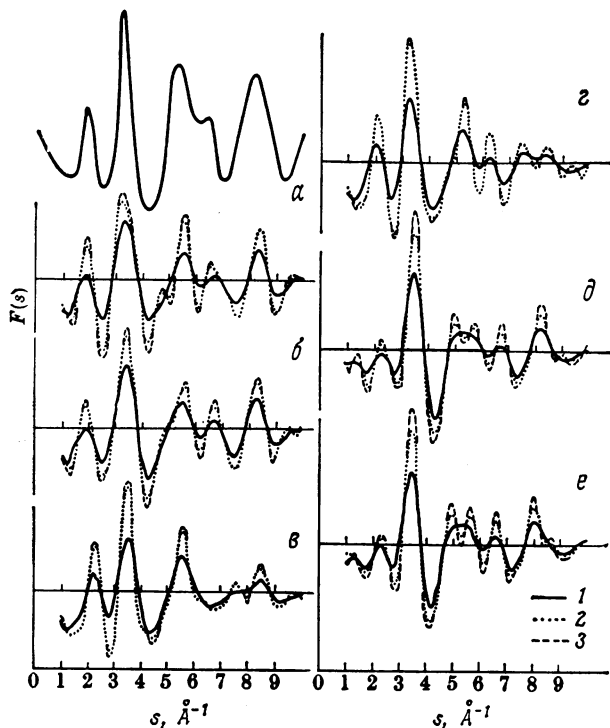


Рис. 7.10. Дифракционные функции $F(s)$, рассчитанные для микрокристаллитов германия, имеющих различные структуры: *a* — алмаза, *b* — вюрцита, *в* — германия III, *г* — кремния III, *д* — сетки типа I, *е* — сетки типа II.

Вверху слева показана экспериментальная $F(s)$ для аморфного германия, полученного распылением. Для каждой структуры показаны три кривые, соответствующие микрокристаллам малого (кривая 1), среднего (кривая 2) и большого (кривая 3) радиусов. Малые радиусы составляли примерно $4 \text{ \AA}$, а большие — $\sim 6,5 \text{ \AA}$ [1368].

см. также [214, 216, 461, 570, 593]. Вопрос о том, можно ли наблюдаемые микрографии объяснить с помощью моделей случайных сеток, явился предметом определенных разногласий (см. [121, 230, 231]). Хотя некоторые сетки и имеют в определенных направлениях случайные корреляции в расположении плоскостей, что может обусловить появление структуры на микрографиях [25], все же предсказываемая при этом контрастность картин оказывается слишком слабой. Эти экспериментальные данные в принципе можно было объяснить селективной фильтрацией в микроскопе, в частности для участков светлого поля, и такая возможность представляется вероятной даже в случае аксиальной геометрии, использовавшейся авторами [425, 742].

Главной проблемой при конструировании микрокристаллитных моделей и определении их рассеивающих свойств является вопрос о связующей межкуристаллитной ткани, которая при малых размерах кристаллитов может занимать 50% объема. Обычно эта ткань содержит элементы, характерные для случайных сеток, хотя в модели, построенной в [460], хорошая связность достигается и без участия таких элементов. В этой модели небольшие тетраэдрические модули, имеющие кубическую симметрию алмаза, упакованы так, что грани типа $\{111\}$

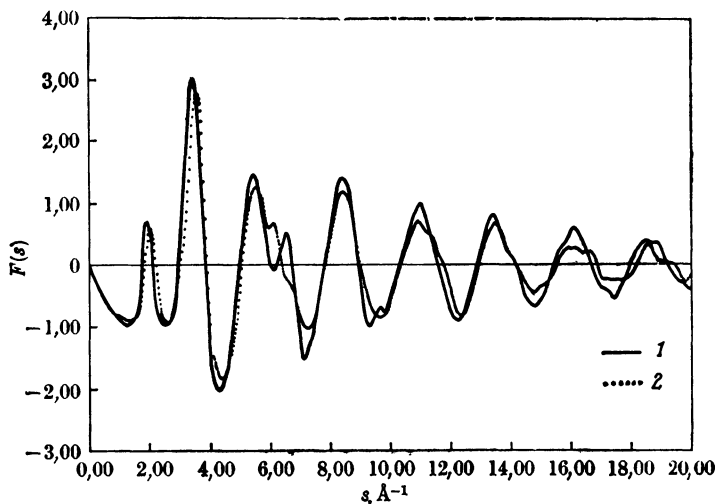


Рис. 7.11. Сравнение дифракционной функции $F(s)$, вычисленной в модели Полка—Будро (кривая 1) и полученной экспериментально (кривая 2) в [478] (из [214]).

соприкасаются и соединены друг с другом плоскостями загромождающих связей. Часть такой модели и связанная с ней РФР [462] показаны на рис. 7.9.

Другие микрокристаллитные модели основываются на поли типах структуры алмаза, т. е. структуре вюрцита, решетках ST-12 или BC-8 (см. п. 7.1.8) или на различных сетчатых структурах. Чтобы попытаться увидеть, имеют ли такие структуры дифракционные свойства, согласующиеся с наблюдаемыми для аморфного Ge, авторы [1368] вычислили дифракционную функцию $F(s)$ для нескольких типов кристаллитов различных размеров. Результаты [1368] показывают (рис. 7.10), что ни одна из этих структур не дает хорошего согласия с экспериментальными данными. Согласие улучшается, если уменьшить размеры кристаллитов (фактически все структуры в этом случае имеют тенденции давать сходные дифракционные картины), но в точно

таких же условиях усиливается необходимость включать в рассмотрение связывающую ткань. В работе [1367] сообщалось, что статистическая смесь из 60% микрокристаллитов структуры ВС-8 и 40% сетчатой структуры микрокристаллитов типа I дает приемлемое согласие с $F(s)$, но совпадение все еще хуже, чем при расчете для непрерывной случайной сетки Полка—Будро (рис. 7.11) [214].

7.3. Поры, примеси и другие дефекты в аморфных Ge и Si

С помощью моделей, описанных в предыдущем разделе, делаются попытки воспроизвести структуру «идеального» аморфного Ge или Si, что подразумевает материал, в котором нет пор, примесей или других дефектов и в большинстве случаев отсутствуют ненасыщенные связи. Обычно предполагается, что существует хорошо определенная метастабильная фаза, к которой приближается состояние всех реальных пленок при отжиге. В то время как примеси, пузырьки, кристаллические включения и т. п., по-видимому, следует считать дефектами, которых можно избежать, не столь очевидно, что при наличии определенного содержания свободных связей и даже небольших пор не могла бы высвободиться некоторая часть энергии разупорядочения в полностью увязанной структуре, вследствие чего достигалось бы более стабильное аморфное состояние. Несмотря на то что свидетельства в пользу этого факта нам неизвестны, возможность его нельзя исключить.

Плотность пленок аморфных Ge и Si бывает обычно на 3—15% ниже плотности кристаллов. Модели непрерывных случайных сеток и микрокристаллитные модели обычно дают уменьшение плотности по сравнению с кристаллом на 1—3%. Поэтому измерения плотности реальных пленок совместно с данными о длине связей и координационном числе, полученными по РФР, могут дать информацию о наличии или отсутствии пор в структуре материала. Таким же важным методом является наблюдение малоуглового рассеяния электронов или рентгеновских лучей [509, 898, 899, 1167, 1169, 1284]. По оценкам [1284], в практических пределах методики можно обнаружить сферические поры диаметром от 3 до 250 Å. Наблюдая малоугловое рассеяние электронов от пленок аморфного Si толщиной 100 Å, авторы [898] делают вывод о том, что эти пленки содержат области пониженной плотности, и предполагают, что эти области и являются порами. В работе [1169] измерялась интенсивность рентгеновских лучей, рассеянных на углы от 2 до 12° пленками аморфного Ge, полученными осаждением при электролизе, распылением и испарением. Результаты [1169],

полученные после коллимационных поправок, показаны на рис. 7.12.

На рис. 7.13 представлены функции распределения $N(r)$ радиусов пор r и нормализованного распределения пор $V(r) N(r)$ (в предположении, что поры имеют сферическую форму, $V(r) = 4\pi r^3/3$), полученные в работе [1168] по данным для пленок Ge и Si, приготовленных путем испарения. Согласно этим данным, дефицит плотности составляет 4—5%, в то время как взвешивание и измерение размеров пленок дает дефицит $\sim 10\%$. Можно было бы считать, что такая разница связана с неточностями при экстраполяции волнового вектора к нулю, с предположением о сферической форме пор или с присутствием пор очень малых размеров (моноатомных вакансий) или очень больших размеров (скажем, $r > 40\text{\AA}$), которые находятся за пределами возможности обнаружения в экспериментах.

Несмотря на то, что на рис. 7.12 предполагается меньшая концентрация пор в напыленных пленках по сравнению с пленками, полученными испарением, это предположение следует принимать с осторожностью. На самом деле дефициты плотности оказались во всех случаях не только выше, чем это следовало из данных по рассеянию, но и имел место факт вызываемого отжигом увеличения малоуглового рассеяния. Хотя это может быть связано с релаксацией, включающей в себя конденсацию малых пор с образованием больших, обычно считается, что отжиг приводит к уничтожению пор. Действительно, в работе [899] сообщалось об уменьшении малоуглового рассеяния при отжиге.

Существование пор в аморфном Ge, полученном осаждением при испарении на подложку при температурах ниже 150°C , было убедительно продемонстрировано с помощью электронного микроскопа, работающего по принципу пропускания. На рис. 7.14 показаны микрографии, полученные в работе [313]. Поры образуют структуру сетки, пронизывающую весь образец,

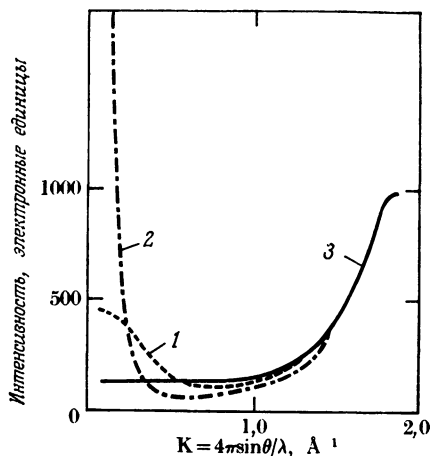


Рис. 7.12. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей в аморфном германии, приготовленном распылением (кривая 1), испарением (кривая 2) и электролитическим осаждением (кривая 3) [1169].

и, как и ожидалось, такие пленки имеют низкую плотность — до 15% ниже плотности кристалла. Такие пленки легко загрязняются; хотя отжиг значительно снижает количество пор, поскольку некоторые из них коагулируют и движутся к поверхности, он, по-видимому, не уничтожает газовые включения, которые находят путь к порам и вступают в реакцию с образцом. Почти несомненно, что многие измерения, о которых сообщается в литературе, проведены на пленках, содержащих значительную концентрацию пор и большое (несколько атомных процентов)

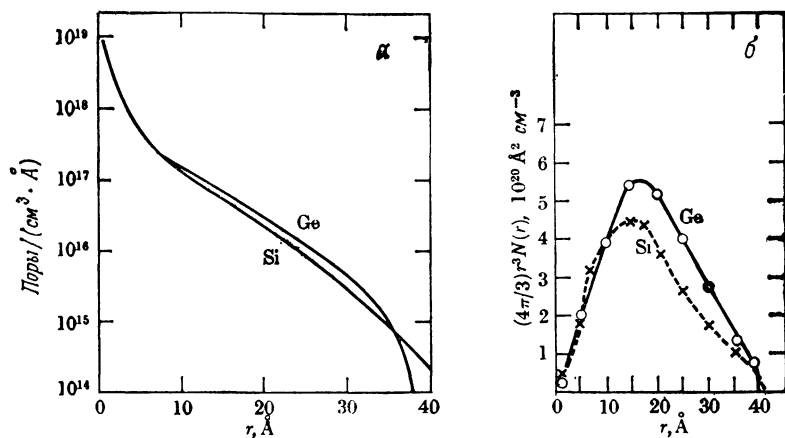


Рис. 7.13. Распределения радиусов пор $N(r)$ (а) и объема пор $V(r)N(r)$ (б) для приготовляемых испарением германия и кремния, полученные по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей [1169].

количество примесей. Оказалось, что пленки, осажденные на подложки, температура которых выше примерно 150°C , имеют малое содержание пор (рис. 7.14), хотя нельзя исключить присутствие весьма значительной концентрации мелких пор. Температура подложки не является единственным важным параметром. Важную роль играют скорость и угол испарения, а также материал подложки (см., например, [87, 97, 125, 126, 226, 453, 1006]).

Многие физические свойства аморфных Ge и Si изменяются при отжиге, и, по-видимому, в большинстве случаев поры и связанные с ними включения (в частности, кислород) играют доминирующую роль, определяя эти свойства. В работе [1001] изучалось влияние отжига на пористость, концентрацию свободных спинов, диамагнитную восприимчивость и внутренние напряжения в пленках аморфного Ge, приготовленных испарением на подложки при 300 К (со скоростями от 10 до $50 \text{ Å} \cdot \text{с}^{-1}$ при давлении 10^{-5} тор). Результаты [1001] (рис. 7.15)

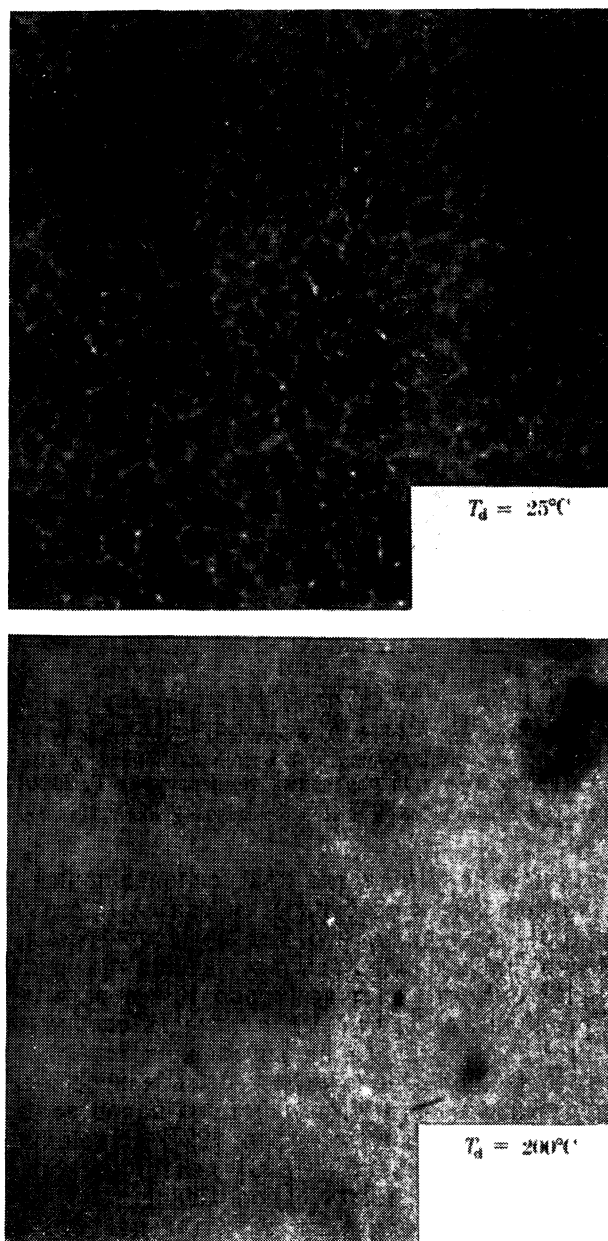


Рис. 7.14. Яркие поля электронных микрографий германия, осажденного при испарении в вакууме при давлениях $< 2 \cdot 10^{-8}$ тор на поверхность скола подложки из KCl, находящейся при температуре 25 и 200°C . Площади, соответствующие дефициту плотности (светлые участки) обусловлены сеткой пор, напоминающей трещины. Они присутствуют в пленках, осажденных при $T_d < 150^\circ\text{C}$ [312],

показывают, что при увеличении температуры отжига пористость P , концентрация свободных спинов N_s , внутренние напряжения σ_s уменьшаются до тех пор, пока не исчезают до кристаллизации ($T_c = 500^\circ\text{C}$). Восприимчивость, однако, при отжиге уменьшается медленнее, причем отношение восприимчивостей в аморфном и кристаллическом состояниях χ_a/χ_c остается на уровне $2,5 \pm 0,5$ [596] вплоть до 320°C . При более высокой температуре отжига χ_a/χ_c спадает до 1 вплоть до кристаллизации. В работе [1001] делается вывод, что параметры P ,

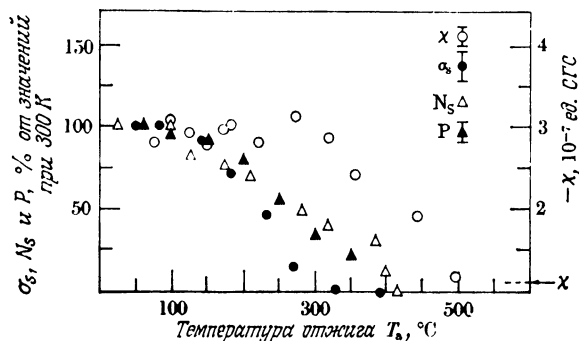


Рис. 7.15. Зависимость пористости P , плотности свободных спинов N_s , внутренних напряжений σ_s и диамагнитной восприимчивости χ аморфного германия при отжиге при различных температурах T_a [1001].

Стрелкой справа от оси χ показано значение χ для кристалла.

N_s и σ_s связаны с порами, тогда как усиливающийся диамагнетизм имеет отношение к особенностям связей массивного материала. В [1001] получили, что для свежеприготовленных путем испарения пленок площадь внутренних поверхностей составляет $\sim 10^6$ см², что дает примерно 10^{18} пор радиусом 30 Å в 1 см³. Предполагалось, что вся плотность свободных спинов $N_s \sim 10^{20}$ см⁻³ сосредоточена на внутренних поверхностях пор. Однако такое предположение может быть и неверным с точки зрения нечувствительности N_s к действию паров воды или кислорода или некоторых других газов [22]. Склонность спинов к спариванию на поверхностях [646] делает несколько сомнительным ранее высказанное предположение [168] о том, что за наличие свободных спинов в значительной степени ответственны поры (см. [1298] и п. 6.8.3).

Хотя авторы [1001] и не измеряли электропроводность своих пленок, влияющие сетки пор, имеющих форму трещин, на перенос заряда изучалось в работе [454]. С помощью метода электронной микроскопии, действующего по принципу пропускания, было показано, что пленки, осажденные на подложку из КВг,

содержат такую сетку, а пленки, осажденные на формваре, — не содержат. Удивительно, однако, что температурные зависимости проводимости этих двух пленок оказались фактически идентичными и, более того, абсолютная величина проводимости в результате появления микротрещин уменьшалась менее чем в два раза. Очевидно, току удается обойти поры, так что их основное влияние сводится к изменению эффективной геометрии образца. Роль пор, слишком незначительная для того, чтобы быть обнаруженной с помощью микроскопических методов, еще не ясна, по крайней мере, когда рассматриваются пленки, получаемые испарением. Однако для пленок, получаемых разбрызгиванием, ситуация яснее, о чем пойдет речь ниже.

В работах [455] и [101] на аморфном Ge, полученном испарением, показано, что поры влияют на отражение в ультрафиолетовом диапазоне. Результаты [101, 455] (рис. 7.16) интерпретировались в предположении о наличии пор в форме сплюснутых сфероидов, малая ось которых лежит в плоскости пленки. Было показано, что такие поры размером ~ 10 Å приводят к эффекту типа Максвелла — Вагнера с дисперсией на частотах, соответствующих ультрафиолетовой области спектра. Считается, что результаты для пленок, осажденных на подложку с температурой 160°C , характерны для материала, где поры вообще отсутствуют, тогда как уменьшение отражения пленок, осажденных при более низких температурах, связывается с увеличением числа пор.

Об аналогичной чувствительности отражения по отношению к выдержке на воздухе для пленок, осажденных в сверхвысоком вакууме, сообщалось в работе [553]. Такая чувствительность интерпретировалась как следствие диффузии кислорода через морфологически открытую поверхность пленки на значительную глубину. При косом напылении пленки ожидается, что сетка пор еще более ярко выражена, и в таких пленках, напыленных в атмосфере кислорода, в работе [820] были обнаружены кластеры GeO_2 . Детальное изучение проникновения кислорода и определение профилей его концентрации в глубине пленок

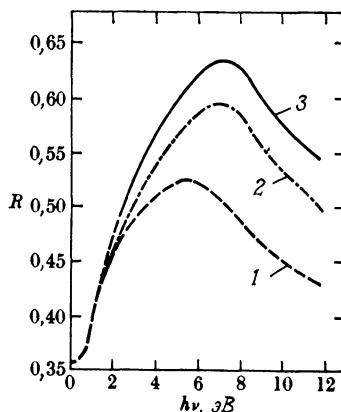


Рис. 7.16. Спектральная зависимость отражения R пленок германия, полученных испарением на подложки с температурой T_d , изменяющейся от 22 до 160°C [101].
 1 — $T_d = 22^\circ\text{C}$; 2 — $T_d = 140^\circ\text{C}$; 3 — $T_d = 160^\circ\text{C}$.

проводилось в работе [695] с использованием электронной оже-спектроскопии. Делается вывод [695] о том, что напыление пленки и ее пребывание в сверхвысоком вакууме являются существенными факторами, позволяющими избежать кислородных включений.

Свойства пленок аморфного Ge, полученного при радиочастотном распылении, хорошо описаны в работах [251, 1015, 1284]. Подобно свойствам пленок, полученных испарением, свойства пленок, полученных при распылении, зависят от условий приготовления. Увеличение температуры подложки или отжиг, например, способствуют возрастанию плотности и координационного числа и уменьшению отклонений валентных углов, край оптического поглощения сдвигается в сторону более высоких энергий, а проводимость на постоянном токе падает. Эти эффекты, как и в случае пленок, получаемых испарением, связываются с устранением пор и тонкими перестройками структуры.

В работах [244, 791, 792, 951] проводилось детальное исследование включений водорода (и дейтерия) в пленки, получаемые распылением. Влияние водородных включений на край оп-

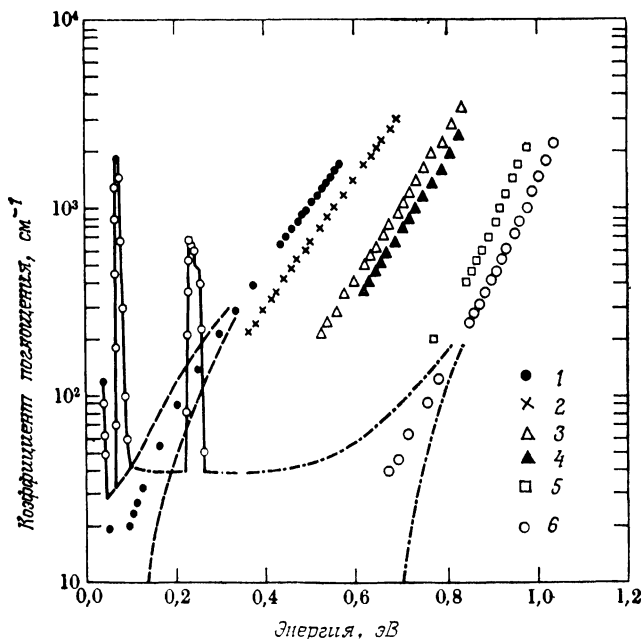


Рис. 7.17. Оптическое поглощение в пленках $\text{Ge}_{1-x}\text{H}_x$. 1 — $x=0$; 2 — $x=0,01$; 3 — $x=0,028$; 4 — $x=0,03$; 5 — $x=0,051$; 6 — $x=0,08$ [244]. Относительные значения x более надежны, чем абсолютные. Пунктирные кривые указывают на оценки ошибки измерений.

тического поглощения, показатель преломления, проводимость, термо-э. д. с. и концентрацию спинов во многих отношениях эквивалентно влиянию повышения температуры подложки и температуры отжига. Однако РФР при введении водорода не меняется столь существенно, как при отжиге. Оказывается, что водородные включения располагаются как на поверхностях пор, так и в объеме, но ни при каком расположении они не вызывают серьезных структурных перестроек в окружающей сетке Ge. На рис. 7.17 показано смещение края поглощения при введении водорода. Крайняя кривая справа соответствует содержанию водорода приблизительно 8% и при низких энергиях имеет два максимума, которые обусловлены модами, возникающими при изгибе связи Ge—H (0,07 эВ)¹⁾ и ее растяжении (0,23 эВ). Эти полосы наблюдались и ранее в пленках, приготовленных другими способами [219, 1274], но интерпретировались иначе; достоверная идентификация этих полос как следствие колебаний связей Ge—H была

проведена в работе [792], когда авторы заметили, что энергии эквивалентных максимумов, возникающих при введении водорода и дейтерия, различаются в $\sqrt{2}$ раз. При высоком разрешении оба эти максимума оказывались дублетами (рис. 7.18), что свидетельствует о наличии двух неэквивалентных положений атомов, введенных в сетку. С возрастанием содержания водорода максимум с энергией 0,23 эВ испытывал насыщение, наступившее при 3,5 ат. % водорода, в то время как максимум с энергией 0,245 эВ продолжал расти. Поэтому в работе [792] предполагается, что низкоэнергетический максимум обусловлен связями Ge—H на внутренних поверхностях пор, а высокоэнергети-

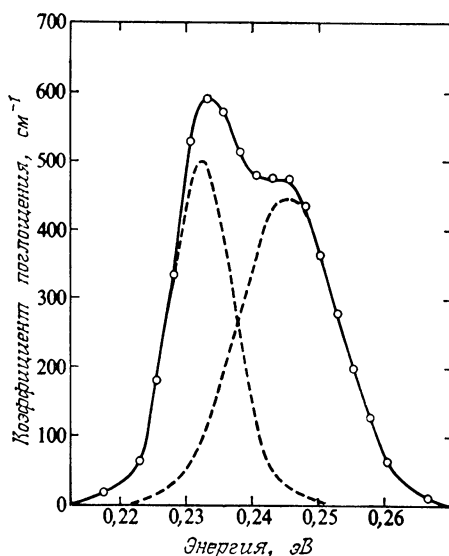


Рис. 7.18. Величина пика поглощения, связанного с водородными включениями в аморфный германий, и его разложение на компоненты (см. рис. 7.17) [244].

ческие максимумы обусловлены связями Ge—H на внутренних поверхностях пор, а высокоэнергети-

¹⁾ В работе [164] полоса с энергией в максимуме 0,07 эВ связывается скорее с крутильной модой, чем с изгибом связи.

ческий максимум — связями Ge—H, расположенными где-либо внутри сетки. Эта идентификация подтверждается измерениями на кристаллическом Si, проведенными в работе [104]. В работе [104] было найдено, что если атомы водорода располагаются на поверхности кристаллического Si, колебания, обусловленные растяжением связи Si—H, происходят при меньших энергиях, чем тогда, когда отдельные атомы водорода находятся в объеме, и энергии соответствующих максимумов относятся как 0,96 : 1.

В работе [244] обнаружена хорошая корреляция между мощностью пика с энергией 0,23 эВ и плотностью спинов, определенной по ЭПР. Последняя спадает при введении водорода от значения $1,6 \cdot 10^{19}$ см⁻³ для материала без водорода до величины, которая при максимальном содержании водорода в 10 раз меньше. В предположении о том, что концентрация спинов пропорциональна числу неспаренных свободных связей на внутренних поверхностях пор, было получено, что в материале без водорода большинство свободных связей, к которым, по-видимому, присоединяется водород, первоначально являются спаренными и лишь примерно 1% из них вносит вклад в ЭПР. Если предполагать, как это было сделано ранее [1284], что поры имеют диаметр порядка 5 Å, а центры их располагаются на расстоянии 10 Å друг от друга, то на поверхности каждой поры оказывается примерно 10—20 потенциально свободных связей, но на 5—10 пор приходится лишь один спин. Таким образом, расстояние между спинами получается равным примерно 20 Å, что находится в достаточно удовлетворительном согласии с оценкой 40 Å, полученной непосредственно по спиновой плотности.

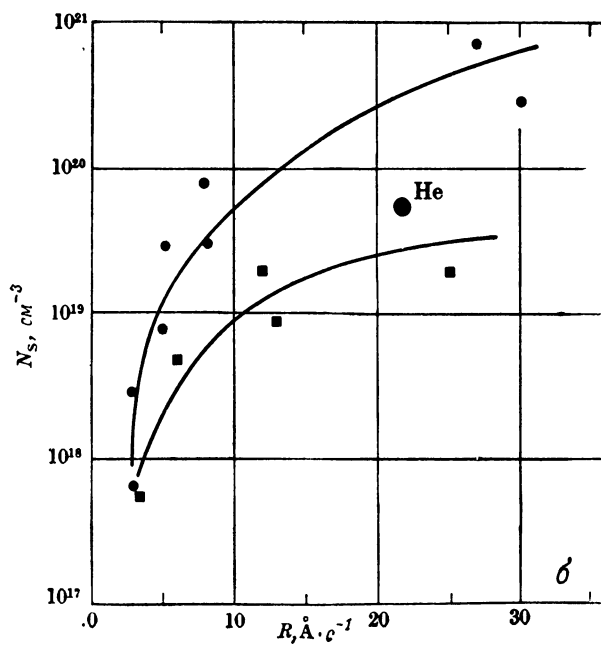
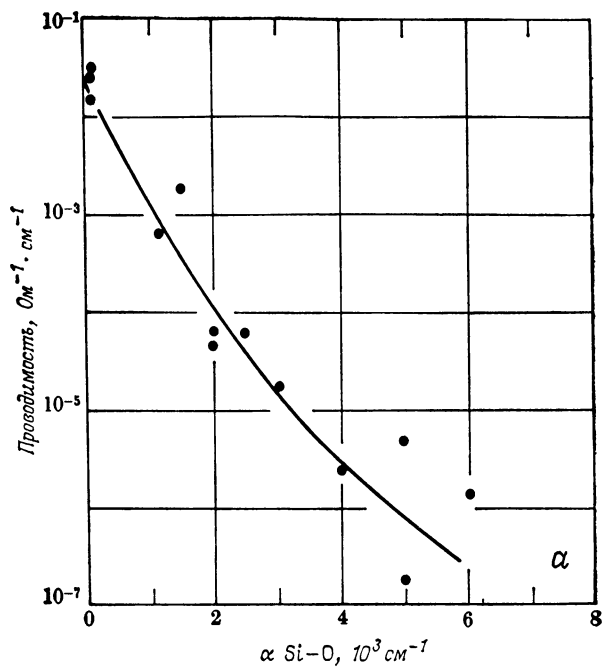
Было обнаружено, что величина максимума поглощения при энергии 0,245 эВ хорошо коррелирует с плотностью вещества, что позволяет сделать оценку для объема, связанного с водородными включениями в основной матрице. Было найдено, что этот объем составляет ~ 32 Å³. Эта величина сравнима с объемом, приходящимся на каждый атом Ge в полностью увязанной сетке, который равен 24 Å³.

Поведение пленок аморфного Si при отжиге и введении примесей имеет близкую аналогию с Ge. Соответствующее детальное исследование было проведено в работе [779], причем особое внимание уделялось вопросу, почему Si, приготовленный при разложении силана в тлеющем разряде, обладает свойствами, резко отличающимися от свойств пленок, получаемых другими методами (см. разд. 7.5). На эксперименте в пленки, полученные испарением, распылением и разложением в тлеющем разряде, преднамеренно вводился кислород или водород в процессе осаждения пленки и после осаждения. Изучались

следующие свойства: электропроводность, ЭПР, плотность спинов и оптическое поглощение.

На рис. 7.19, *а* показана зависимость проводимости пленок, полученных испарением при различных парциальных давлениях кислорода, от отложенной по оси абсцисс величины максимума поглощения на длине волны 9—10 мкм, обусловленного колебательной модой связи Si—O. Было обнаружено, что плотность спинов N_s зависит как от парциального давления кислорода, так и от скорости испарения (рис. 7.19, *б*). При низких давлениях кислорода (10^{-6} тор) и высоких скоростях испарения N_s достигает 10^{20} — 10^{21} см $^{-3}$ — величины, аналогичной той, которая наблюдалась ранее [168]. При более высоких парциальных давлениях плотность спинов уменьшалась до тех пор, пока при давлении кислорода 10^{-4} тор не удавалось детектировать сигнал ЭПР ($N_s \sim 5 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$). Здесь интересно отметить, что в некоторых образцах аморфного Si, полученных осаждением в тлеющем разряде, сигналов ЭПР не наблюдалось. В работе [597] найден парамагнетизм Кюри с малой величиной Θ , который падает при температурах ниже 1,3 К по мере отжига спиновой плотности.

На рис. 7.20 показано изменение края оптического поглощения в зависимости от содержания кислорода. Кривые, обозначенные *E1*, *E2* и *E3*, относятся к образцам с проводимостью при комнатной температуре, которая, согласно рис. 7.19, *а*, коррелирует с относительным содержанием кислорода. Кривая *E1'* соответствует образцу *E1* после отжига при температуре 650 К. Для сравнения здесь же показаны еще три кривые — края поглощения для следующих трех случаев: образца, полученного осаждением в тлеющем разряде при температуре 500 К, пленки аморфного SiO [1042] и случая, когда кривая (обозначена *VF*) получена [165] по другим кривым для края поглощения путем экстраполяции к тому краю, который, по мнению авторов [165], должен соответствовать нулевой плотности спинов, т. е. отсутствию пор в Si. В работе [779] утверждается, что эти результаты указывают на различное влияние кислородных включений и отжига. Введение кислорода, поскольку при этом вводятся сильные связи Si—O, влечет за собой параллельный сдвиг края в сторону больших энергий в направлении к положению края для SiO. Отжиг же вызывает как изменение формы края, так и его сдвиг и в конечном счете параллельность тому краю, который соответствует образцам, осажденным в тлеющем разряде и не содержащим пор (край *VF*). Здесь подразумевается, что: 1) отжиг более эффективно способствует уменьшению пор по сравнению с примесью кислорода, хотя и то и другое снижает сигнал ЭПР; 2) в образцах, получаемых осаждением в тлеющем разряде, поры в основном отсутствуют, и эти образцы не



содержат заметных количеств кислорода. Последнее предположение подтверждается отсутствием какого-либо поглощения в инфракрасной области спектра на частоте, соответствующей колебаниям связи Si—O, а также экспериментами по рассеянию α -частиц в обратном направлении. Попытка с помощью

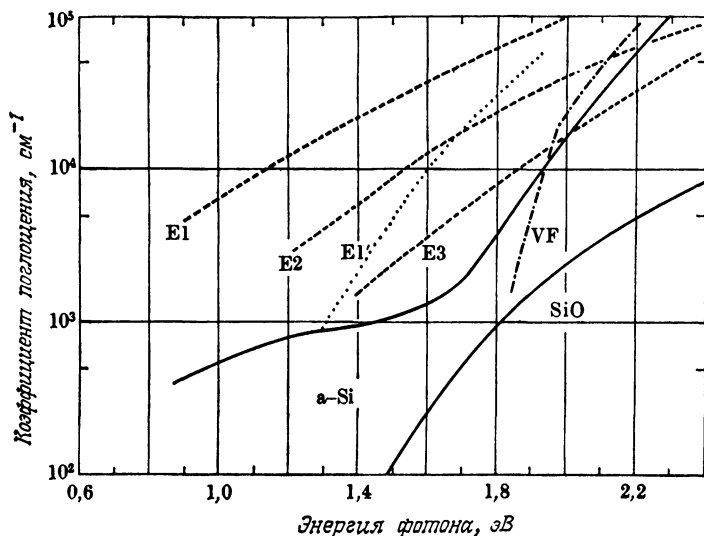


Рис. 7.20. Край оптического поглощения аморфного кремния [779].

Кривые $E1$, $E2$ и $E3$ относятся к пленкам, полученным испарением, с проводимостью при комнатной температуре, равной 10^{-2} (Ом $\cdot$ см) $^{-1}$, 10^{-6} (Ом $\cdot$ см) $^{-1}$ и 10^{-7} (Ом $\cdot$ см) $^{-1}$ соответственно. Кривая $E1'$ относится к образцу $E1$ после отжига при 650 К. В тлеющем разряде пленка осаждалась при 500 К (кривая обозначена a -Si). Кривая VF соответствует краю поглощения для образца, в котором, согласно предположению [167], отсутствуют поры. Край поглощения для аморфной пленки SiO взят из работы [1042].

аналогичных двух методов обнаружить водород в этих пленках, получаемых в тлеющем разряде, не увенчалась успехом, т. е. эта примесь не была обнаружена.

Аналогичное исследование для полученных испарением пленок было предпринято в работе [84] (см. также [86, 87]), но это исследование включало в себя также измерения проводи-

Рис. 7.19. α — зависимость проводимости испаренных пленок аморфного кремния при комнатной температуре от коэффициента поглощения в инфракрасной области спектра вблизи значения λ , равного 10 мкм, соответствующего колебаниям связи Si—O [779].

b — плотность спинов N_s , полученная по данным сигнала ЭПР, в зависимости от скорости осаждения R для аморфного кремния, осаждаемого при различных парциальных давлениях кислорода: 10^{-6} тор (верхняя кривая), 10^{-5} тор (нижняя кривая). При давлении 10^{-4} тор $N_s < 5 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$. Точка, обозначенная He, относится к пленке, осажденной в атмосфере гелия при давлении 10^{-4} тор [779].

мости в зависимости от температуры. Хотя полученные авторами результаты и аналогичны данным для осажденных в тлеющем разряде пленок, авторы [84, 86, 87] обнаруживают некоторое изменение формы края поглощения при введении кислорода и делают вывод о том, что влияние отжига и примеси кислорода в основном одинаково и связано с внутренними поверхностями, которые при этих воздействиях становятся неактивными.

С точки зрения описанных в настоящем разделе результатов, касающихся влияния условий приготовления пленок, пор и примесей на свойства аморфных Ge и Si, дальнейшее, более подробное описание свойств этих материалов может показаться бессмысленным. Полностью сознавая в этой связи опасность обобщений и сравнений, которые мы будем делать, тем не менее мы перейдем к такому подробному описанию и попытаемся несколько облегчить задачу, детально останавливаясь на условиях приготовления пленок.

7.4. Электрические свойства аморфного германия

Как говорилось в предыдущем разделе, электрические свойства аморфного Ge зависят как от метода и условий приготовления, так и от последующих процессов отжига. Здесь мы представим некоторые типичные результаты, чтобы акцентировать внимание на принципиальных особенностях процессов проводимости, не давая описания всех имеющихся в литературе данных.

На рис. 7.21 показана температурная зависимость проводимости на постоянном токе, полученная в работе [869] на пленках, приготовленных испарением со скоростью $100 \text{ Å} \cdot \text{с}^{-1}$ на кварцевую подложку, температура которой поддерживалась на уровне 300 К. Вакуум составлял $2 \cdot 10^{-6}$ тор. Параметр T_a — температура отжига, которая поддерживалась в течение 15 мин до получения соответствующих кривых. Энергия активации, не зависящая от температуры, наблюдалась только при высоких температурах в наиболее сильно отожженном состоянии. Если по оси абсцисс отложить величину $T^{-1/4}$, то при температурах ниже переходных температур, отмеченных стрелками и находящихся в пределах 200—260 К, результаты ложатся на прямую линию. Отжиг способствует уменьшению проводимости во всем исследованном здесь интервале температур. Качественно очень близкие результаты были получены многими авторами, хотя между приводимыми в литературе абсолютными значениями проводимости, величинами предельного наклона зависимости при высоких температурах и точностью, с которой результаты удовлетворяют закону $T^{-1/4}$ при низких температурах, имеются разногласия.

На рис. 7.22 показаны результаты измерений проводимости и термо-э. д. с. [124] на пленках, полученных в несколько иных условиях по сравнению с пленками, данные для которых приведены на рис. 7.21. Кривые $1a—1z$ соответствуют отожженному образцу, осажденному в вакууме $2 \cdot 10^{-6}$ тор со скоростью $50 \text{ Å} \cdot \text{с}^{-1}$ при температуре 240 К; кривые $2a—2z$ относятся к образцу, осажденному в вакууме $6 \cdot 10^{-8}$ тор со скоростью

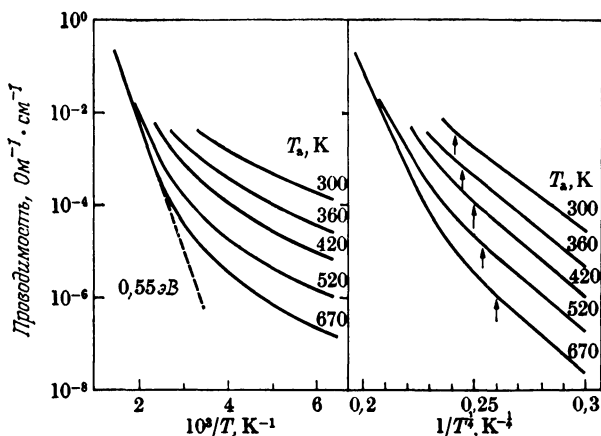


Рис. 7.21. Температурная зависимость электропроводности аморфного германия, свежеприготовленного при 300 К при условиях, описанных в тексте, и отожженного в течение 15 мин при каждой из указанных температур [869].

Максимальный наклон соответствует энергии активации 0,55 эВ.

$100 \text{ Å} \cdot \text{с}^{-1}$ при температуре 300 К. Пленка, осажденная с большей скоростью, имеет несколько более высокую начальную проводимость, и влияние последующего отжига выражено менее отчетливо. При низких температурах оба образца независимо от степени отжига имеют небольшую отрицательную термо-э. д. с. При более высоких температурах пленка, осажденная быстрее, имеет положительную термо-э. д. с., которая растет при отжиге; в то же время другой образец ведет себя аналогичным образом, но изменения более заметны и происходят в области отрицательных значений.

На рис. 7.22 сплошные линии представляют собой теоретические кривые [124], основывающиеся на предположении, что имеют место три параллельных механизма проводимости. Если использовать обозначения, принятые в гл. 6 и рис. 6.16, то этими механизмами являются следующие: прыжки электронов с энергией $E_A(\sigma_n)$, прыжки дырок с энергией $E_B(\sigma_p)$ и прыжковый механизм с переменной длиной прыжка вблизи уровня $E_F(\sigma_n)$. Авторы [124] использовали следующую подгоночную

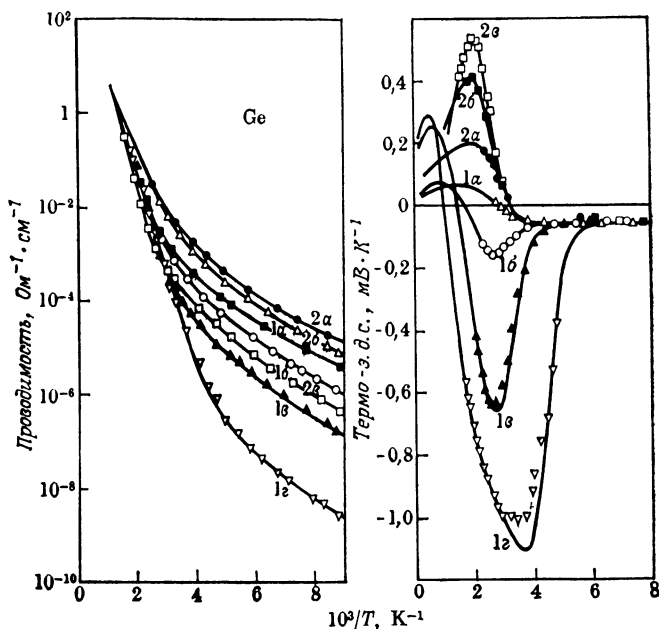


Рис. 7.22. Температурная зависимость проводимости и термо-э. д. с. двух германиевых пленок, осажденных и отожженных в условиях, описанных в тексте. Значения температур отжига можно найти на рис. 7.23, в [124].

процедуру. Сначала зависимость типа $T^{-1/4}$ для проводимости экстраполировалась в область более высоких температур и вычиталась из измеренной проводимости. Предполагалось, что разность представляет собой прыжковую проводимость за счет носителей, активированных на уровне E_A и E_B , а относительный вклад носителей разных типов при определенной температуре определялся из термо-э. д. с. Для энергии прыжка как электронов, так и дырок, находящихся в состояниях края зон, а также для всех состояний образца после отжига была взята величина 0,12 эВ. Кроме того, для простоты предполагалось, что термо-э. д. с., связанная с прыжками на уровне E_F , не зависит от температуры и имеет небольшое отрицательное значение, наблюдавшееся при низких температурах ($-60 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$). Точка пересечения кривой термо-э. д. с. с осью ординат при бесконечно большой температуре считалась постоянной и равной 0,16 $\text{мВ} \cdot \text{К}^{-1}$. На рис. 7.23, а, б схематически показан вклад этих трех процессов в проводимость σ_h , σ_n и σ_r и термо-э. д. с. S_h , S_n и S_r , полная проводимость есть $\sigma_h + \sigma_n + \sigma_r$, а полная термо-э. д. с. есть сумма отдельных вкладов, взятых с весом, соответствующим вкладам отдельных механизмов в полную прово-

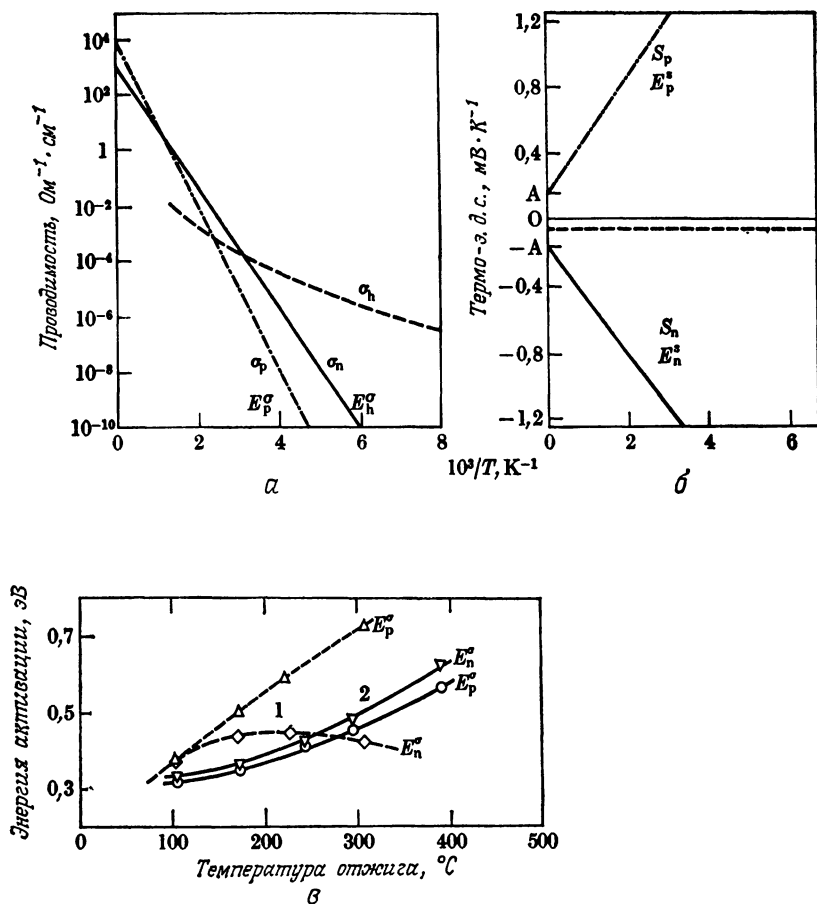


Рис. 7.23. а, б — схематическая иллюстрация температурной зависимости компонент, вносящих свой вклад в проводимость и термо-э. д. с., показанных на рис. 7.22.

Полная проводимость σ представляет собой сумму σ_p , σ_n и σ_h , а полная термо-э. д. с. выражается формулой

$$S = \frac{\sigma_p}{\sigma} \left(\frac{E_p^\sigma}{eT} + A \right) - \frac{\sigma_n}{\sigma} \left(\frac{E_n^\sigma}{eT} + A \right) + \frac{\sigma_h}{\sigma} S_h,$$

где E_p^σ и E_n^σ — показанные на рисунке энергии активации. Для обоих образцов принималось:

$$A = 0,16 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}, S_h = 60 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1} \text{ и } E_{p,n}^\sigma - E_{p,n}^S = 0,12 \text{ эВ.}$$

в — зависимость энергии активации проводимости от температуры отжига для двух образцов, результаты для которых показаны на рис. 7.22 (из [124]).

димось. На рис. 7.23, в показано изменение энергий активации проводимости E_n^σ и E_p^σ в зависимости от температуры отжига для двух образцов. Последний рисунок показывает, что для образца 2, испаренного с большей скоростью, обе величины, E_n^σ и E_p^σ , при отжиге увеличиваются практически одинаково, т. е. запрещенная зона $E_A - E_B$ растет, а уровень E_F остается близким к середине щели, для образца 1 $E_A - E_B$ также растет при отжиге, но уровень Ферми смещается приблизительно на 0,15 эВ в верхнюю половину щели. Различие в поведении этих двух образцов приписывалось большему содержанию кислорода в пленках, испарявшихся с меньшей скоростью; кислород же

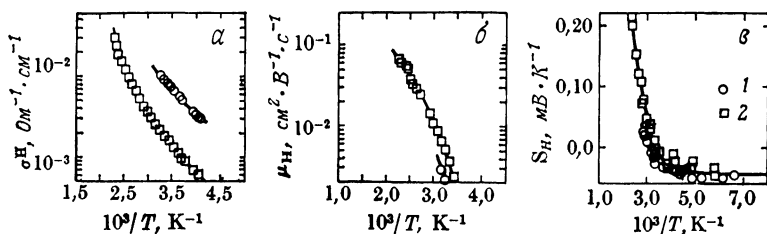


Рис. 7.24. Проводимость (а), холловская подвижность (б) и термо-э. д. с. (в) в зависимости от обратной температуры в пленках аморфного германия, отожженных при 300 К (1) и затем отожженных при 450 К (2).

Сплошные линии получены выполненной на ЭВМ вычислительной подгонкой в предположении о том, что имеют место два механизма проводимости, как это описывается в тексте [1156].

имеет тенденцию способствовать ликвидации состояний дефектов в нижней половине щели. Наконец, значения проводимости, соответствующие точке пересечения кривых σ_n и σ_p с осью ординат при бесконечно высокой температуре, растут от значений $\sim 10^2$ Ом $^{-1}$.см $^{-1}$ для неотожженных образцов до $\sim 10^3$ — 10^4 Ом $^{-1}$.см $^{-1}$. Несмотря на сделанные предположения, согласие с теорией оказывается хорошим и может считаться свидетельством того, что механизмы проводимости идентифицированы правильно.

Аналогичное разложение связанных с электропереносом свойств α -Ge, полученного испарением при давлении 10^{-8} — 10^{-9} тор, но затем экспонированного на воздухе, было принято в работе [1156]. В этом случае измерялись как проводимость и термо-э. д. с., так и холловская подвижность μ_H (рис. 7.24) и результаты анализировались с позиций наличия двух вкладов в механизм переноса: дырочной проводимости в валентной зоне при энергии E_B и прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка на уровне E_F . Температурная зависимость как μ_H , так и S (рис. 7.24, б) связывается с переходом между этими двумя механизмами проводимости. Сплош-

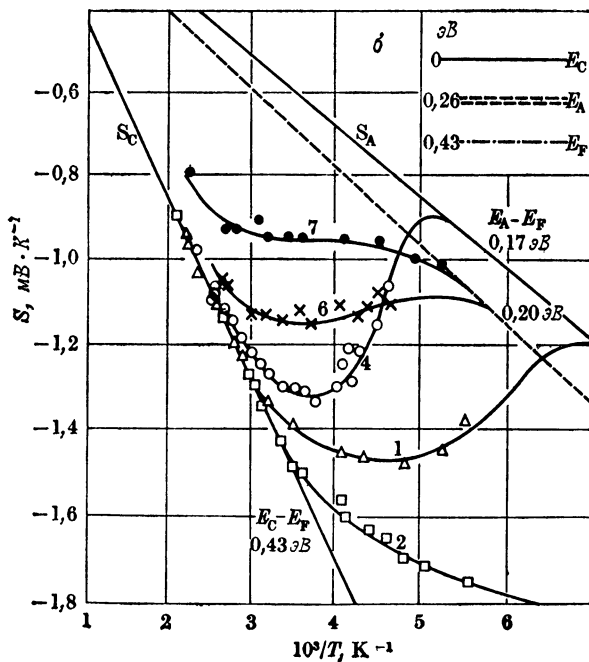
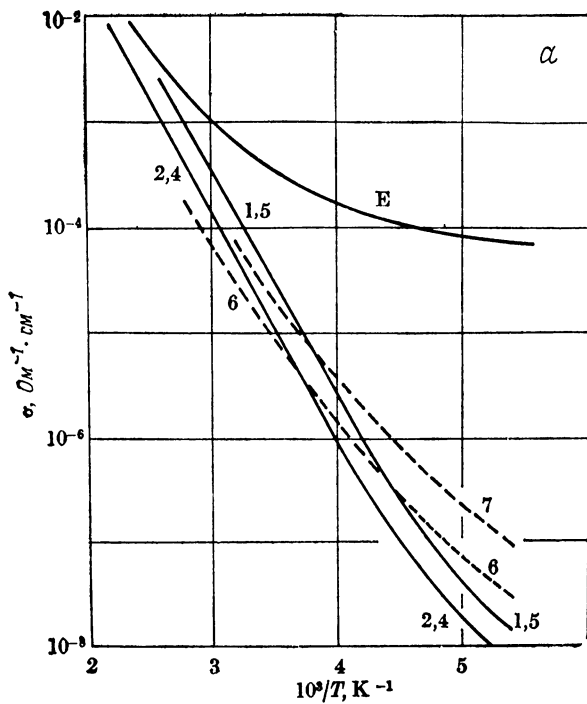
ные кривые — это теоретические кривые, построенные с использованием следующих параметров:

$$\mu_H^p = 1,0 \exp\left(-\frac{0,09}{kT}\right);$$

$$\sigma_h = 1,2 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{78}{T^{1/4}}\right); \quad S_h = -0,04 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}; \quad \mu_H^h = 0.$$

Несколько отличающиеся параметры использовались для того, чтобы удовлетворить данным для отожженного образца. Наиболее важными особенностями, которые здесь следует отметить, являются n — p -аномалия (в исследованном интервале температур величина S была положительна, а μ_H — отрицательна) и предположение о том, что холловская подвижность, связанная с прыжковым переносом на уровне E_F , равна нулю (или пренебрежимо мала). Эти особенности согласуются с высказанными в п. 6.4.7 положениями, согласно которым энергия активации холловской подвижности (0,09 эВ) должна представлять собой разность ($E_B - E_V$) — ω , где ω — энергия активации, связанная с прыжковой проводимостью при энергии E_B .

Интересным является тот факт, что для получаемого испарением аморфного Ge оказалось невозможным повысить температуру до такой величины, когда проводимость определяется переносом в нелокализованных состояниях при энергиях E_C или E_V . Такой характер проводимости можно установить, если выполняется равенство E^σ и E^s или другим способом, если холловская подвижность не зависит от температуры. В большинстве пленок раньше, чем достигается такая температура, наступает кристаллизация или по крайней мере частичная кристаллизация [634, 766]. Однако для Ge, получаемого в тлеющем разряде, авторы работы [544] обнаружили, что при высоких температурах $E^\sigma = E^s$. Как и для Si, полученного в тлеющем разряде (см. разд. 7.5), проводимость пленок, приготовленных таким способом, не следовала закону $T^{-1/4}$, как это можно видеть из рис. 7.25, а при сравнении с пленкой, полученной испарением. Приготовленные осаждением в тлеющем разряде пленки, по-видимому, содержат меньшую концентрацию активных центров дефектов; более того, равенство энергий активации проводимости и термо-э.д.с. дает основание полагать, что эти образцы имеют меньшую область локализованных состояний на краю зоны проводимости, благодаря чему проводимость при энергии E_C становится возможной при более низкой температуре, чем в пленках, получаемых испарением. При меньших температурах энергия активации проводимости падает, указывая на переход к прыжковой проводимости при энергии E_A . Такая интерпретация доказывается поведением термо-э.д.с. (рис. 7.25, б), которая проходит через переходную область и



далее описывается прямой с наклоном $E_A - E_F$. Параметры, использовавшиеся для расчета теоретических (сплошных) кривых, протабулированы в работе [624]; величина $\Delta E = E_c - E_A$ лежит в пределах между 0,23 и 0,27 эВ (для образцов, осажденных на подложку, поддерживавшуюся при высокой температуре), а энергия прыжка $\omega \sim 0,1$ эВ. Аналогичная модель двухмодового процесса проводимости оказалась плодотворной при объяснении данных для аморфного As (гл. 8) и аморфных халькогенидов (см. гл. 6).

Что касается проводимости при низких температурах, которая осуществляется с помощью прыжкового механизма с переменной длиной прыжка, то ряд авторов сообщал об отклонениях температурной зависимости от теоретического закона $T^{-1/4}$. Эта особенность, вероятно, не является удивительной, если плотность состояний вблизи E_F зависит от энергии, а сам уровень E_F зависит от температуры, и если имеет место температурная зависимость предэкспоненциального члена. Однако в работах [701, 1072] опровергаются более ранние предположения о том, что температура, при которой наблюдается закон $T^{-1/4}$, иногда слишком высока (скажем, 260 К), чтобы при ней имели место прыжковые процессы с переменной длиной прыжка. Авторы [701, 1072] на основе анализа с помощью теории протекания утверждают, что состояния в некотором интервале энергий вблизи E_F вносят по сравнению с другими состояниями более весомый вклад в проводимость, и этот интервал много меньше, чем это должно следовать из величины критического импеданса для случайной сетки сопротивлений. На основе такого анализа авторы [701, 1072] заключают, что в их полученных испарением пленках Ge уровень E_F лежит в области максимума плотности состояний шириной $\sim 0,1 - 0,3$ эВ, который содержит 10^{17} состояний в 1 см^3 . Приводится свидетельство того, что при температуре, выше которой не выполняется закон $T^{-1/4}$, отклонение от этого закона происходит в сторону меньших значений проводимости, указывая тем самым на *уменьшение* числа состояний, участвующих в прыжковом переносе.

Во всех случаях, когда наблюдалось выполнение закона $T^{-1/4}$, получалось, что плотность состояний на уровне E_F , определяе-

Рис. 7.25. Температурная зависимость проводимости (а) и термо-э. д. с. (б) пленок германия, полученных в вакууме разряде при осаждении при различных температурах подложки T_d [624].

Кривые 1–5 относятся к образцам, осажденным при $T_d = 350 \text{ К}$, кривая 6 — при $T_d = 400 \text{ К}$ и 7 — при $T_d = 330 \text{ К}$. Кривая Е (рис. 7.25, а) относится к осажденному образцу, полученному испарением, а пунктирная кривая (рис. 7.25, б) — к испаренному образцу, полученному при 310°C , данные для которого в виде кривой 1а приведены на рис. 7.22. Разложение на два механизма проводимости описано в тексте.

мом по наклону соответствующих кривых (п. 6.4.3), при $\alpha^{-1} = 10 \text{ \AA}$ находится в интервале $8 \cdot 10^{17} - 5 \cdot 10^{18} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$; при этом меньшие значения относились к хорошо отожженным образцам. Относительная инвариантность этой цифры должна означать, что некоторая часть состояний дефектов, может быть, свободных связей, необходима для стабилизации структуры аморфного Ge. С другой стороны, можно подозревать, что несправедлив сам анализ. Однако ряд крайне важных экспериментов [694, 701, 702], в которых прыжковая проводимость с

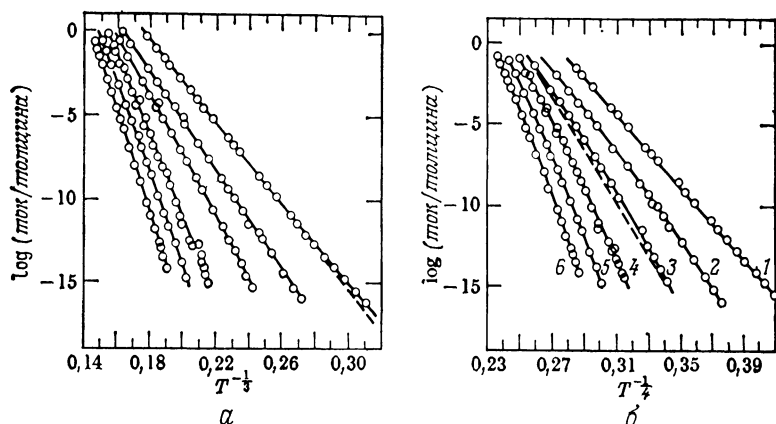


Рис. 7.26. Зависимость проводимости пленок аморфного германия, полученных осаждением при испарении в сверхвысоком вакууме, от толщины и температуры [701].

Зависимость показывает переход от трехмерного ($T^{-1/4}$) к двумерному ($T^{-1/2}$) механизму проводимости. Пунктиром указаны прямые линии. Кривые 1–6 относятся к следующим толщинам пленок:

1—534 Å; 2—168 Å; 3—90 Å; 4—68 Å; 5—50 Å; 6—27 Å.

переменной длины прыжка измерялась в зависимости от толщины пленки, дали убедительное доказательство того, что этот анализ не является полностью неверным.

На рис. 7.26 показаны результаты [694, 701, 702] для пленок Ge, полученных испарением в сверхвысоком вакууме на подложку, имеющую высокую температуру, при условиях, когда ожидается, что поры и примеси играют незначительную роль. Для пленок толщиной выше $\sim 500 \text{ \AA}$ проводимость¹⁾ линейно зависит от $T^{-1/4}$ и наклон прямой не зависит от толщины пленки. Поведение более тонких пленок отклоняется от этого закона, и логарифм проводимости зависит от температуры как $T^{-1/2}$. Такой вид зависимости предсказывается для прыжкового ме-

¹⁾ Разумеется, здесь и далее проводимость откладывается в логарифмическом масштабе. — Прим. перев.

ханизма с переменной длиной прыжка в двумерном случае (разд. 2.7). Более того, наклон соответствующих прямых, как и ожидалось, пропорционален корню кубическому из толщины. На рис. 7.27 показаны наклоны прямых, построенных в виде как $\ln \sigma = f(T^{-1/4})$, так и $\ln \sigma = f(T^{-1/3})$, в зависимости от толщины пленки. Вид выражений (2.63) и (2.64) показывает, что полный набор данных можно использовать для независимого определения величины α^{-1} и $N(E_F)$, которые для этих пленок равны $10 \text{ \AA}$ и $10^{18} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$ соответственно. Длина прыжка для

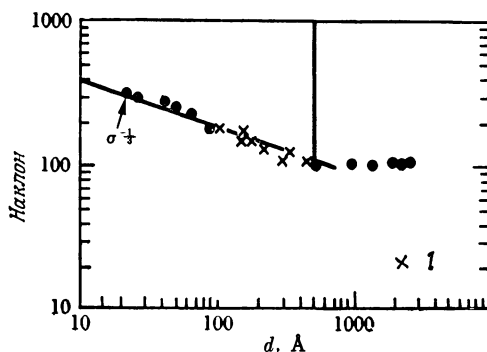


Рис. 7.27. Зависимость наклонов линий, показанных на рис. 7.26, от толщины пленок [694].

I — дополнительные данные. Справа от вертикали показан наклон прямой, построенной в виде зависимости проводимости от $T^{-1/4}$, а слева — от $T^{-1/3}$.

проводимости с переменной длиной прыжка в толстых пленках в исследованном интервале температур находится в пределах $120\text{—}170 \text{ \AA}$ (определена из выражений разд. 2.7), и, таким образом, переход к двумерному прыжковому переносу имеет место при толщине пленки, в три или четыре раза большей этой величины. Для экстраполяции зависимостей типа $T^{-1/3}$ к $T = \infty$ требуется привлечь теорию прыжкового переноса для пленки произвольной толщины, так как гипотетическая длина прыжка должна в конечном итоге стать достаточно малой, так что в любой пленке, независимо от того, насколько она тонка, происходит трехмерный процесс. С помощью такой теории [1160] была сделана экстраполяция, показанная на рис. 7.28. Предэкспоненциальный член не зависит от толщины пленки d при ее уменьшении вплоть до $d = 90 \text{ \AA}$. Расхождение для более тонких пленок связано, возможно, с тем, что диаметр волновой функции ($2\alpha^{-1} \sim 20 \text{ \AA}$) в этих случаях сравним с величиной d .

В работе [537] сообщалось об анизотропии проводимости пленок, получаемых испарением. Когда толщина пленок была меньше примерно $4000 \text{ \AA}$, более высокая проводимость обна-

руживалась при измерении в направлении, перпендикулярном плоскости пленок. Эти данные были интерпретированы в работе [1068] без необходимости привлечения каких-либо представлений об анизотропии структуры пленок.

При попытке объяснить величину проводимости, связанной с переносом при переменной длине прыжка, встретился ряд трудностей [188, 189, 1066]. Большинство теоретических расчетов давало значения предэкспоненциального множителя на

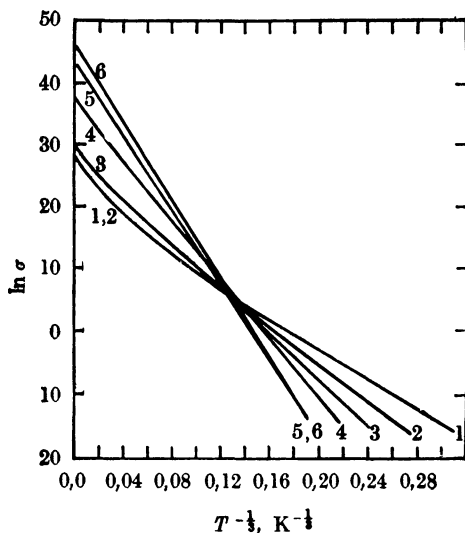


Рис. 7.28. Экстраполяция данных по проводимости, аналогичных показанным на рис. 7.26 в виде зависимостей от $T^{-1/3}$, через режим типа $T^{-1/4}$ к $T = \infty$. Пленки имели следующие толщины: 1—534 Å; 2—166 Å; 3—90 Å; 4—40 Å; 5—27 Å; 6—22 Å [694].

несколько порядков величины меньше наблюдаемых экспериментально¹⁾. Является ли это проблемой теоретической или экспериментальной, не ясно. Следует ожидать, что любые неоднородности пленок, в частности поры и трещины, могут привести к измеряемой величине проводимости, которая оказывается ниже рассчитанного значения в отсутствие неоднородностей, хотя если перенос осуществлялся бы по таким каналам, то измеряемое значение проводимости было бы, наоборот, выше. К этому вопросу имеет определенное отношение *изменение* предэкспоненциального множителя при отжиге [1256] или введении водорода; множитель уменьшается, но не настолько, чтобы прийти в соответствие с теорией. Далее, он изменяется

¹⁾ В работе [192] было найдено меньшее расхождение теории с экспериментом.

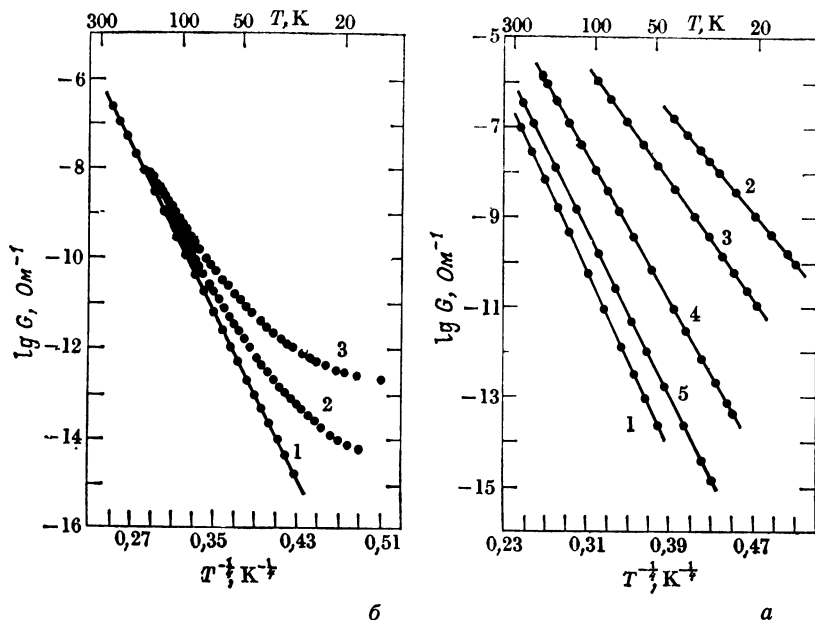


Рис. 7.29. *a* — температурная зависимость проводимости полученной испарением пленки германия: 1 — свежеприготовленной; 2 — после бомбардировки 10^{15} ионами Ge^+ с энергией 100 КэВ при ~ 14 К и отжиге при 50 К; 3—5 — при отжиге при 100, 200 и 300 К соответственно.

б — зависимость кривой проводимости в функции от температуры для образца после отжига при 330 К. Значения электрического поля: 1 — $\leq 6 \cdot 10^3 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$, 2 — $3 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$, 3 — $7 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$. Аналогичная полевая зависимость наблюдалась после каждого этапа при отжиге (*a*). [65].

немного больше, чем это могло бы следовать из уменьшения плотности состояний дефектов, определяемого по уменьшению наклона прямых, построенных для проводимости в зависимости от $T^{-1/4}$. Таким образом, экспериментально наблюдаются до некоторой степени параллельные смещения кривых.

Исключением из такого аномального поведения являются результаты работы [65], относящиеся к пленкам, полученным испарением и подвергнутым бомбардировке ионами Ge^+ с энергией 100 кэВ при низкой температуре, а затем отожженным (рис. 7.29, *a*). В этих экспериментах независимым образом с помощью результатов измерений в зависимости от электрического поля были определены параметры $N(E_F)$ и α^{-1} (см. рис. 7.29, *б* и ниже). Было рассчитано, что после бомбардировки до насыщения $N(E_F) \sim 1,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$; при отжиге проводимость пленок почти восстанавливает свою первоначальную величину, при этом величина $N(E_F)$ падает до $3,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$. Было видно, что предэкспоненциальный множитель на

всех стадиях отжига, когда, согласно расчету, α^{-1} уменьшается от 15 до 13 Å, остается существенно постоянным. Приведенные выше значения $N(E_F)$ несколько ниже, а значения α^{-1} несколько выше полученных по оценкам других теорий.

Очень хорошая линейность зависимости проводимости от $T^{-1/4}$, найденная для многих пленок аморфного Ge, в ряде случаев простирается в пределах восьми порядков величины, а зависимость типа $T^{-1/4}$ в тонких пленках противоречит положению о том [376], что в предэкспоненциальном множителе должна

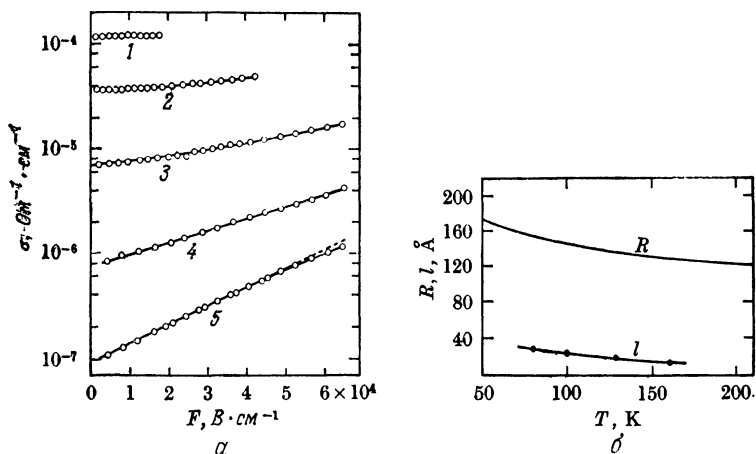


Рис. 7.30. *а* — изменение проводимости σ с электрическим полем F для пленки Ge, осажденной при 80 К в сверхвысоком вакууме и отожженной при 413 К. Измерения проводились при следующих температурах: 191 К (1); 161 К (2); 129 К (3); 100 К (4); 80 К (5).

б — температурная зависимость характеристической длины l , определенной по данным (*а*). Показана также длина прыжка R [367].

содержаться сильная температурная зависимость скорости прыжка, возникающая благодаря многофононным процессам. Обсуждение этого вопроса проводится в разд. 3.5.

В работах многих авторов (например, [249, 890, 1271]) сообщается о неомическом характере проводимости (эффекты сильного поля) в а-Ge. На рис. 7.30, *а* мы показываем результаты [367]. В противоположность халькогенидам (гл. 9) проводимость а-Ge не зависит от поля при достаточно низких полях, скажем $\leq 10^3$ В·см $^{-1}$ (т. е. проводимость носит омический характер), но растет с полем в той степени, которая зависит от температуры (и, как можно ожидать, от способа приготовления, состояния после отжига и т. п.). Хотя для описания результатов в определенных интервалах значений поля и температуры можно пользоваться несколькими теоретическими вы-

ражениями (разд. 2.7, 3.12), приближенно выполняется следующее соотношение:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(\frac{e l F}{k T} \right), \quad (7.1)$$

где l имеет размерность длины и слабо зависит от температуры. На рис. 7.30, б показана температурная зависимость l , определенная по данным рис. 7.30, а. Для сравнения на том же графике показана длина прыжка R при прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, определенная с помощью формулы (2.62) по наклону прямых $\ln \sigma$ в зависимости от $T^{-1/4}$ в слабых полях. Хотя величина l зависит от температуры приблизительно как $T^{-1/4}$, коэффициент пропорциональности значительно выше, чем для величины R . Кроме того, очевидно, l значительно меньше, чем R . Поллак и Рисс [1071] рассмотрели эту задачу и сделали вывод о том, что поле так изменяет пути протекания, что критическое значение импеданса понижается. Принимая определенные приближения, они нашли, что

$$\sigma \sim \exp \left[-0,9 \xi_m(0) + \frac{0,17 e R F}{k T} \right] \quad (7.2)$$

для полей $F \ll 2kT\alpha/e$. Здесь $\xi_m(0)$ выражается формулой

$$\xi_m(0) = \left[\frac{N(E_F) k T}{\alpha^3} \right]^{-1/4}. \quad (7.3)$$

Подгонка этого выражения к результатам измерений в сильном поле, показанным на рис. 7.30, а, дает характеристическую длину l , которая равна $\sim 1/6$, умноженной на длину прыжка R , что примерно и наблюдается.

Для полей $F > 2kT\alpha/e$ Поллак и Рисс нашли зависимость проводимости от поля вида $\ln \sigma \sim (F/F_0)^{1/4}$. Физический процесс, лежащий в основе такой зависимости, состоит в том, что для значений eFR , больших средней энергии прыжка, электрон может двигаться только путем прыжков вниз по энергии, испуская при каждом прыжке фотон [911, 1176]. Условием для такого процесса является неравенство

$$F \geq \frac{3}{4\pi e N(E_F) R^4}. \quad (7.4)$$

При $F > F_c$ величина R должна убывать как $F^{-1/4}$ и, записывая $\sigma \sim \exp(-2\alpha R)$, получаем приведенный выше результат. Отклонение от простой экспоненциальной зависимости, которое видно на рис. 7.30, а при 80 К и высоких полях, должно, скорее всего, означать подключение этой закономерности в поведении проводимости.

Теория проводимости в сильном поле была развита также в работах [62—64]. Полученные в них выражения, несмотря на

то, что в ряде отношений отличаются от формул [1071], оказываются проще и воспроизводят основные наблюдаемые особенности. Было проведено детальное сравнение теории с данными, показанными на рис. 7.29,б, и другими результатами [65], которое позволяет независимым образом определить величины $N(E_F)$ и α^{-1} .

В работе Мелла [870] сообщалось об измерениях магнетопроводимости в условиях сильного поля. Следуя Кларку и др. [229], Мелл заключил, что неомический характер проводимости

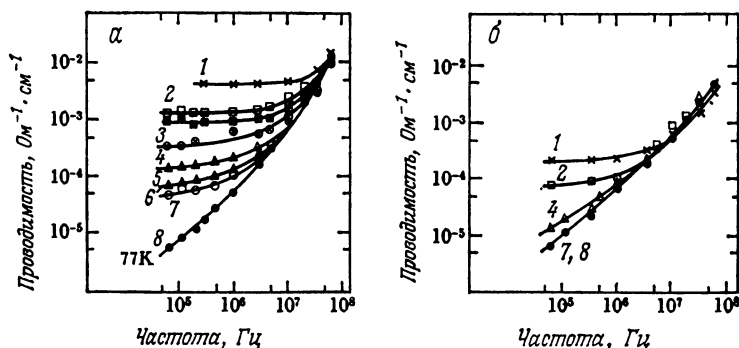


Рис. 7.31. а — частотная зависимость проводимости полученных испарением свежеприготовленных пленок германия, измеренная при температурах: 285 К (1); 210 К (2); 185 К (3); 150 К (4); 125 К (5); 110 К (6); 95 К (7); 77 К (8).

б — то же после отжига при 250 К в течение 30 мин [68].

следует приписывать прыжковому процессу, а не участию какого-либо другого механизма проводимости, такого, как возбуждение носителей с выходом из заряженных центров (эффект Пула — Френкеля).

Другим методом изучения процессов прыжкового переноса с переменной длиной прыжка вблизи уровня Ферми является измерение проводимости на переменном токе $\sigma(\omega)$ в зависимости от частоты. Соответствующие экспериментальные данные были получены в работах [23, 68, 224, 544, 685, 870]. На рис. 7.31 показаны результаты работы [68]. На частотах, превышающих определенную величину, проводимость растет приблизительно как $\omega^{0,8}$, и ее величина падает при понижении температуры. Важно отметить следующее: мы предполагаем, что эти данные дают частотную и температурную зависимости одного (прыжкового) типа проводимости в противоположность ситуации в халькогенидных стеклах (гл. 6 и 9), где аналогичный, не зависящий от частоты при низких частотах ход проводимости связан с проводимостью по нелокализованным состоя-

ниям. Несмотря на то что некоторые теоретические работы по проводимости на переменном токе включают в себя и предельный переход к постоянному току, здесь мы рассмотрим только интервал частот, где $\sigma \sim \omega^{0,8}$. Если интерпретировать результаты с помощью формул п. 6.4.5 и положить $\alpha^{-1} = 8 \text{ \AA}$, то данные всех перечисленных выше работ дают значения $N(E_F)$ в интервале от $3 \cdot 10^{19}$ до $2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$. Хотя эти значения и можно было бы снизить в 10 раз, выбрав значение $\alpha^{-1} \approx 20 \text{ \AA}$ (высокое значение), все же остается серьезное противоречие между значениями плотности состояний, определенными из данных измерений и по температурной зависимости проводимости на постоянном токе. Более того, разброс значений для различных образцов оказывается по меньшей мере на порядок больше, чем можно достигнуть при отжиге или даже введении водорода, если опять же значения $N(E_F)$, определенные по наклону прямой $\ln \sigma(T^{-1/4})$, считать реальными.

Это противоречие обсуждалось в работе Абковица и др. [7], где построен график зависимости плотности состояний, определенной по проводимости как на постоянном, так и на переменном токе, от проводимости на постоянном токе при 80 К (рис. 7.32). Величина $N(E_F)$ рассчитывалась по формулам п. 6.4.5 в предположении, что $\alpha^{-1} \approx 8 \text{ \AA}$. Абковиц и др. считают предпочтительным принять значения $N(E_F)$, полученные по данным для проводимости на переменном токе. Они основываются при этом в основном на следующих аргументах.

1. Анализ экспериментальных данных по эффекту поля [579] в Ge, полученном испарением, приводит к значениям $N(E_F) \sim 10^{19} - 10^{21} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$, которые зависят от образца.

2. Аналогичным образом были проанализированы данные по эффекту поля в Ge, полученном осаждением в тлеющем разряде [624], что приводит к значениям $N(E_F) \sim 2 \cdot 10^{18} - 2 \times$

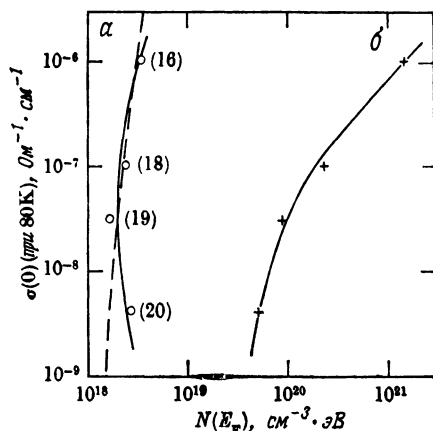


Рис. 7.32. Плотность состояний на уровне Ферми E_F , полученная по прыжковой проводимости на постоянном токе (а) и прыжковой проводимости на переменном токе (б) в зависимости от проводимости на постоянном токе, измеренной при 80 К. Числа у экспериментальных точек относятся к ссылкам: (16) — [224], (18) — [68], (19) — [544], (20) — [23] (из [7]).

$\times 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$ в зависимости от температуры осаждения. Кроме того, величина проводимости на переменном токе для этих образцов значительно ниже, чем для образцов, полученных испарением, и дает значения $N(E_F)$, близкие к тем, которые получаются из эффекта поля (см. рис. 7.47). В этих образцах не наблюдается прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (см. рис. 7.25, а).

3. Значения $N(E_F)$, получаемые по проводимости на постоянном токе, слабо зависят от условий приготовления образцов и являются слишком низкими, если их рассматривать в свете результатов исследований эффекта поля и туннельных процессов [539, 540, 990].

Следует отметить, однако, что изменение $\sigma(0)$ в зависимости от $N(E_F)$, если последняя величина определена по формуле для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, является самосогласованным, как это видно на рис. 7.32, на котором построен график

$$\sigma(0) = \sigma_0 \exp \left\{ - \left[\frac{16\alpha^3}{kTN(E_F)} \right]^{1/4} \right\}, \quad (7.5)$$

где $\sigma_0 = 10^9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\alpha^{-1} = 8 \text{ \AA}$ и $T = 80 \text{ K}$.

Изменение величины $N(E_F)$ в 40 раз, как это можно предположить, исходя из данных по проводимости на переменном токе, должно вызывать изменение значения $\sigma(0)$ на много порядков величины. Более того, столь высокая плотность состояний, как $10^{21} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$, должна почти с определенностью приводить к делокализации этих состояний и проводимости металлического типа.

Поскольку наш вывод противоположен выводу работы [7], а именно значения $N(E_F)$, определяемые по формуле для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, более надежны, чем соответствующие значения, получаемые по проводимости на переменном токе (см. также [191]), необходимо рассмотреть, почему последние могут быть ошибочными. Кроме приближений, на которых основывается формула для $\sigma(\omega)$ (см. п. 6.4.5), можно рассматривать возможность того, что процесс на переменном токе может выделять части образца, внутри которых плотность локализованных состояний значительно выше среднего значения. С помощью формулы (2.96) можно оценить длину прыжка R_ω , соответствующую условиям переноса на переменном токе. Если при $\omega = 10^4 \text{ с}^{-1}$ взять $v_{ph} = 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $\alpha R_\omega \sim 9$ и $\alpha^{-1} = 8 \text{ \AA}$, то получим $R_\omega \sim 70 \text{ \AA}$. Таким образом, в образце должны присутствовать неоднородности значительных размеров; это обстоятельство трудно исключить, и в действительности оно могло бы определять сильную зависимость $\sigma(\omega)$ от условий приготовления образцов и их предыстории,

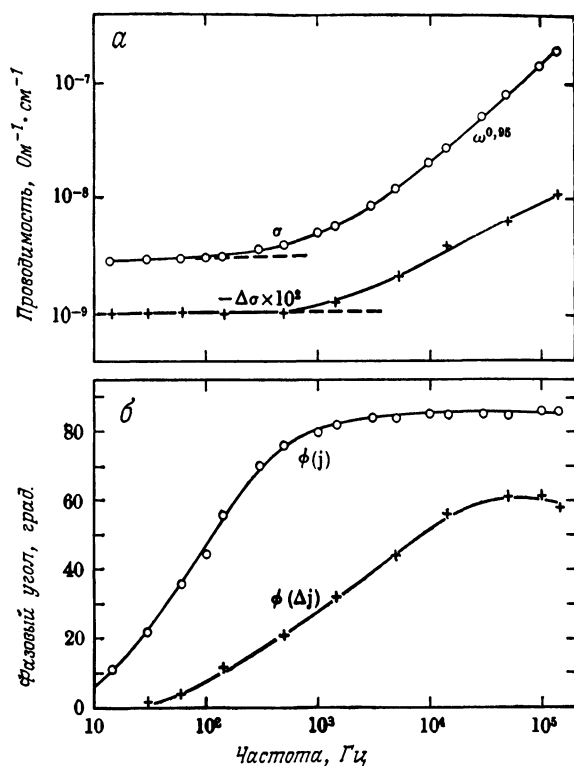


Рис. 7.33. а — частотная зависимость проводимости σ и ее изменения в магнитном поле 1 кГс при 80 К для полученной испарением пленки германия. б — фазовый угол ϕ между током j и приложенным напряжением, а также между Δj в поле 1 кГс и приложенным напряжением. Измерено при 80 К [870].

В работе Мелла [870] изучалось влияние магнитного поля на проводимость пленок аморфного Ge как на постоянном, так и на переменном токе. Пленки получались путем испарения с низкой скоростью (5—10 Å·с⁻¹) на подложку комнатной температуры. На рис. 7.33 показаны результаты, полученные при 80 К. Видно, что проводимость σ и ее изменение $\Delta\sigma$ в присутствии магнитного поля 1 кГс имеют одинаковые частотные зависимости, хотя $\Delta\sigma$ растет не так круто, как σ , и рост $\Delta\sigma$ начинается при несколько более высокой частоте. На рис. 7.33, б показан соответствующий фазовый угол между током и напряжением. Хотя магнетосопротивление, связанное с прыжковым переносом, еще не понято до конца (п. 6.4.8), эти данные в действительности способствуют тому, что «чисто атомные» модели для проводимости на переменном токе представляются малове-

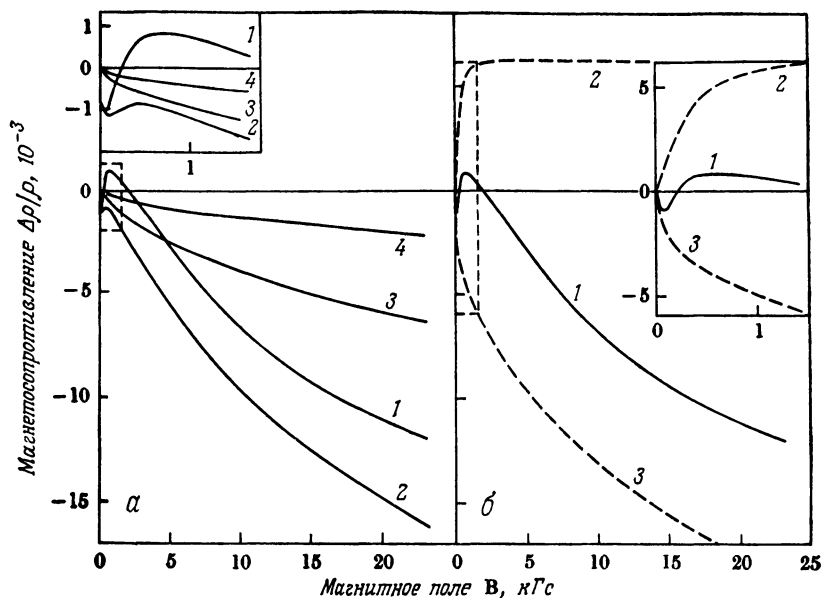


Рис. 7.34. *а* — магнетосопротивление $\Delta\rho/\rho$ аморфного германия (приготовленного и обработанного аналогично случаю рис. 7.21) в зависимости от магнитного поля ($T_a = 670$ K) при различных температурах: 175 K (1); 250 K (2); 350 K (3); 400 K (4).
б — разделение величины $\Delta\rho/\rho$, измеренной при 175 K (кривая 1), на положительную $P(B)$ (кривая 2) и отрицательную $N(B)$ (кривая 3) компоненты [869]. $N(B) \sim B^{0.4}$.

роятными (п. 4.6.5), поскольку магнитное поле одинаковым образом влияет на процессы переноса на постоянном и переменном токе.

Обзор более подробных измерений магнетосопротивления в условиях постоянного тока приводится в работе [869]. Ход магнетосопротивления оказывается сложным (рис. 7.34); магнетосопротивление может иметь любой знак в зависимости от температуры и магнитного поля, но *не зависит* от угла между током и магнитным полем. Справа на рис. 7.34 показано разложение результатов для магнетосопротивления, полученных при 175 K, на положительную, $P(B)$, и отрицательную, $N(B)$, компоненты. После первоначального роста при низких магнитных полях $P(B)$ испытывает насыщение, тогда как $N(B)$ растет по степенному закону. Обе компоненты лишь слабо зависят от температуры в той области температур, где проводимость следует закону $T^{-1/4}$.

Маловероятно, что эти данные можно объяснить сжатием локализованных волновых функций в магнитном поле, т. е.

с помощью представлений, применяющихся в случае примесной проводимости (разд. 4.3, 4.6), хотя Машке и др. [855], используя машинное моделирование прыжковой проводимости, полагают, что подобное влияние магнитного поля на скорость прыжков в значительной мере определяет прыжки на большие расстояния и может играть важную роль. Другое предположение, состоящее в том, что выстраивание спинов в магнитном поле вызывает электронные прыжки на более далекие расстояния, чем в отсутствие поля, могло бы отвечать за отрицательное магнетосопротивление [953]; см. п. 6.4.8. В работах [229, 745] приведены другие измерения и их интерпретации; при этом в работе [229] рассматривается рассеяние нелокализованных состояний локализованными спинами, связанное с переворотом спина, аналогичное эффекту Кондо. При этом требуется слишком большое значение ($g \sim 1000$) магнитного момента, которое лишено физического смысла.

7.5. Электрические свойства аморфного кремния

Как и в случае аморфного германия, удобно различать свойства аморфного кремния, получаемого 1) обычными методами испарения или распыления и 2) при разложении силана в тлеющем разряде. Даже в рамках этих двух типов методик обнаруживаются различия в свойствах, определяемые условиями осаждения (в частности, температурой подложки), но тем не менее благодаря относительно низкой концентрации активных дефектов в материале, получаемом осаждением в тлеющем разряде, по сравнению с кремнием, получаемым большинством других методов, такое разделение полезно. Играет ли решающую роль присутствие водорода? В решении этой проблемы огромное значение имела большая работа Спира с соавторами, в результате которой была получена детальная и самосогласованная картина электронных состояний и переноса в пленках, приготовленных осаждением в тлеющем разряде.

а. *Пленки, получаемые испарением.* Пленки аморфного кремния, осажденные при испарении, обладают гораздо более высокими значениями электропроводности, чем образцы, получаемые в газовом разряде и осаждаемые при той же температуре. Как и в получаемых испарением пленках германия, перенос носителей заряда обычно осуществляется путем прыжков вблизи уровня Ферми, о чем свидетельствуют выполняющаяся приблизительно температурная зависимость логарифма проводимости типа $T^{-1/4}$ и небольшие значения термо-э. д. с. При отжиге как величина термо-э. д. с., так и энергия активации проводимости возрастают, что приводит к зонной проводимости, но

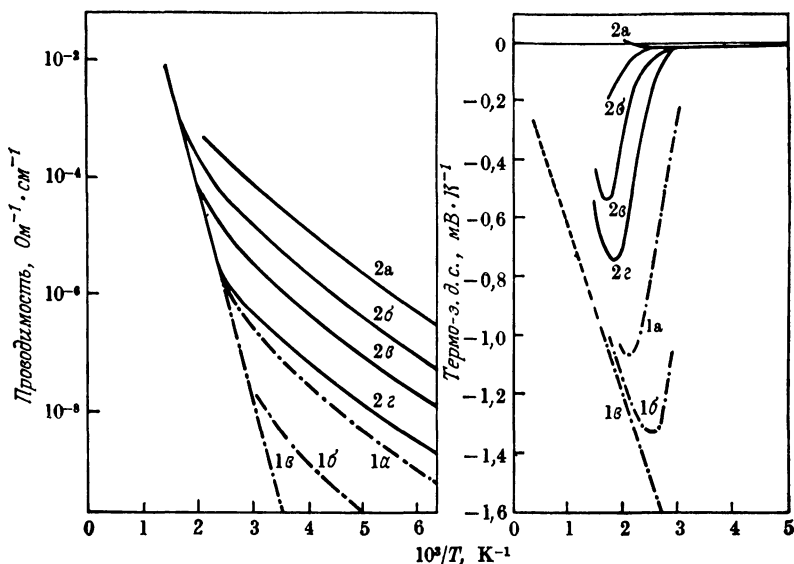


Рис. 7.35. Температурная зависимость проводимости и термо-э. д. с. двух пленок кремния, осажденных при 500 К испарением в вакууме при давлении $2 \cdot 10^{-6}$ тор.

Пленка 1 осаждалась со скоростью $2 \text{ Å} \cdot \text{с}^{-1}$ и отжигалась при 260 °С (1а), 290 °С (1б) и 365 °С (1г). Пленка 2 осаждалась со скоростью $16 \text{ Å} \cdot \text{с}^{-1}$ и отжигалась при 230 °С (2а), 310 °С (2б), 365 °С (2г) и 450 °С (2з) [124].

Энергия активации проводимости при высоких температурах составляла 0,75 эВ, а для термо-э. д. с.—0,60 эВ.

происходящей, если считать неравенство E^{σ} и E^s надежным индикатором, не в нелокализованных состояниях.

На рис. 7.35 показаны результаты измерений проводимости и термо-э. д. с. [124], аналогичные полученным для аморфного германия (см. рис. 7.22). Представлены результаты для двух пленок (1 и 2), зависящие от отжига ($a \rightarrow v$ и $a \rightarrow z$). Поскольку пленка 1 получена при осаждении со скоростью $2 \text{ Å} \cdot \text{с}^{-1}$, а пленка 2 — со скоростью $16 \text{ Å} \cdot \text{с}^{-1}$, то различия в проводимости приписывались преимущественно большей концентрации кислорода, вошедшего в пленку 1. Дополнительные измерения [127], в которых образцы подвергались бомбардировке гелием, кислородом и водородом, показали, что в зависимости от того, увеличивается ли при этом число дефектов (бомбардировка He) или уменьшается (бомбардировка O или H), в образцах происходят относительные изменения вкладов в проводимость от прыжкового механизма на уровне Ферми и от зонных процессов (оба вклада видны на рис. 7.35). Как и для германия (разд. 7.4), можно провести детальный анализ результатов для

пленок, не подвергавшихся бомбардировке; в случае же пленок, подвергнутых бомбардировке, авторы [127] привлекли для анализа представление о наличии нескольких групп уровней, связанных с дефектами, часть из которых считается поверхностными состояниями пор.

Оказывается, что пленки аморфного кремния с гораздо большей вероятностью по сравнению с германием способны принимать на себя значительные количества кислорода в процессе испарения. Это кажущееся неблагоприятное обстоятельство было использовано авторами работ [84, 779] при измерениях, которые в какой-то степени перекликаются с исследованиями Коннела и Поулика [244] по введению водорода в аморфный германий. В экспериментах Бала и Багата [84] содержание кислорода в пленках варьировалось просто изменением скорости испарения и (или) давления, а относительная концентрация кислорода определялась по интенсивности полосы поглощения, обусловленной колебаниями связи Si—O. С ростом содержания кислорода проводимость и плотность спинов уменьшалась, а запрещенная зона увеличивалась. Аналогичные результаты были найдены в работе [779] (некоторые из них обсуждались в разд. 7.3), однако полученные в этих двух работах ([779] и [84]) формы края оптического поглощения заметно отличались друг от друга.

В работе Нотека [696] проводились измерения электропроводности в прыжковом режиме для пленок кремния непосредственно в процессе получения при изменении толщины в сверхвысоком вакууме. Как и в случае аморфного германия (разд. 7.4), при уменьшении толщины пленки до размеров, сравнимых с расчетной длиной прыжка, наблюдался переход от зависимости типа $T^{-1/4}$ к зависимости типа $T^{-1/2}$. Эти результаты показаны на рис. 7.36 и 7.37. Согласно теории для трех- и двумерного процессов прыжкового переноса с этими результатами оказывается даже лучшим, чем для германия. Соответствующая подгонка дает для радиуса локализованных волновых функций $\alpha^{-1} = 3 \text{ \AA}$ и для плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F) = 3 \cdot 10^{19} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$. По сравнению с соответствующими значениями, полученными для германия ($\alpha^{-1} = 10 \text{ \AA}$, $N(E_F) = 2 \cdot 10^{18} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$), радиус локализации оказывается меньше, а плотность состояний — больше. В то же время, однако, полностью противоположное соотношение по этим двум параметрам между кремнием и германием получили Абковиц и др. [7] при исследовании проводимости на переменном токе в пленках, приготовленных осаждением в тлеющем разряде (см. ниже).

В работах [305, 454] сообщалось об изучении гетеропереходов между кристаллическим и полученным испарением кремнием. Магнетосопротивление аморфного кремния [869] имеет

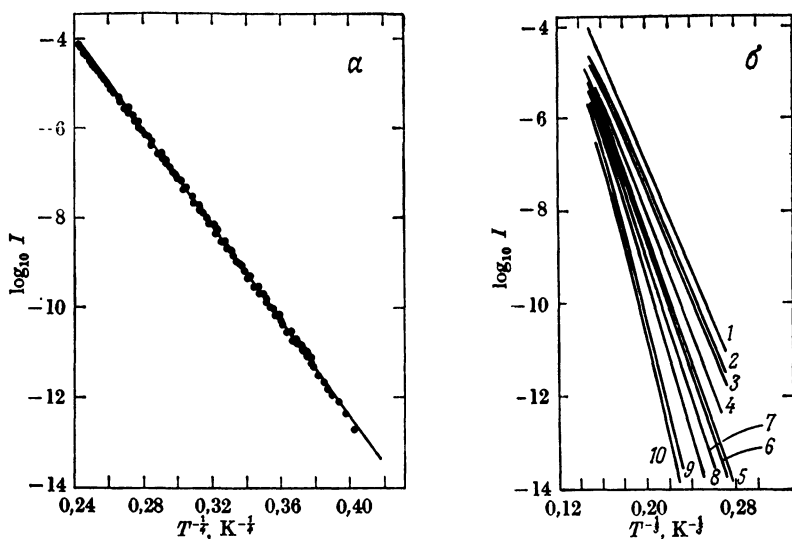


Рис. 7.36. а — зависимость логарифма тока I от $T^{-1/2}$ для трех пленок аморфного кремния толщиной >500 Å, полученных испарением в сверхвысоком вакууме при 300 К.

Сопротивление выражается через ток следующим образом: $\rho = 7,19 \cdot 10^{-2} I^{-1}$ Ом · см.
б — логарифм тока I в зависимости от $T^{-1/3}$ для 10 образцов различной толщины (Å): 1 — 937; 2 — 303; 3 — 202; 4 — 101; 5 — 83; 6 — 73; 7 — 62; 8 — 44; 9 — 27; 10 — 22.

Для пленки толщиной 937 Å (1) справедлива зависимость типа $T^{-1/4}$. (Это одна из пленок, результаты для которых приведены в а.) Условия приготовления и вычисление сопротивления через ток аналогичны а [696].

близкую аналогию с магнетосопротивлением аморфного германия (разд. 7.4).

б. Пленки, получаемые разложением в тлеющем разряде. Основным переменным параметром, характеризующим получаемые этим методом пленки, является температура осаждения T_d . Как показано на рис. 7.38, а, заимствованном из работы Спиря [1207], измеренная при комнатной температуре проводимость на постоянном токе изменяется с ростом T_d от 300 до 640 К на пять порядков величины. Измерения дрейфовой подвижности, эффекта поля и термо-э. д. с., о которых пойдет речь ниже, подтверждают тот факт, что минимальная проводимость, полученная при $T_d \sim 250$ К, связана с изменением механизма проводимости от переноса за счет электронов выше края подвижности при высоких T_d к переносу, осуществляемому дырками в локализованных состояниях вблизи валентной зоны при низких T_d . Видно, что энергия активации проводимости (рис. 7.38, б) при той же температуре терпит разрыв. Для образцов n -типа энергия активации представлена как $E_c - E_F$, а для образцов

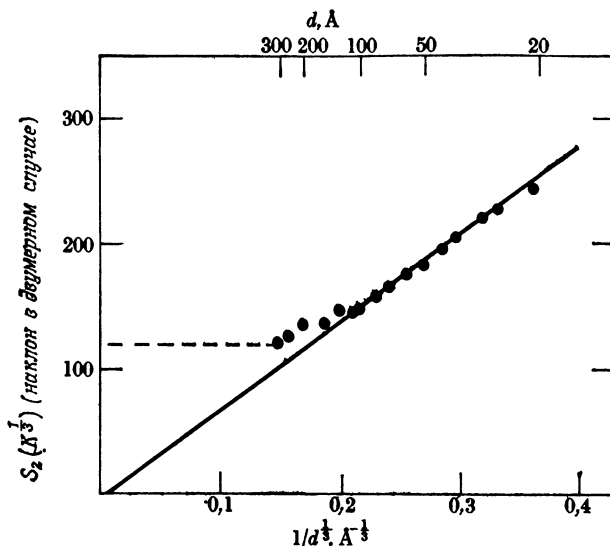


Рис. 7.37. Наклон кривых, показанных на рис. 7.36, б, совместно с дополнительными данными в зависимости от толщины пленки d .

При $d < 300$ Å обнаружена зависимость типа $d^{1/3}$, которую предсказывает теория для прыжкового механизма с переменной длиной прыжка в двумерном случае [696]. Горизонтальной пунктирной прямой отмечен выраженный в K^{-1} наклон кривой для трехмерного случая, когда $\log I \sim T^{-1/4}$.

p -типа — как $E_F - E_\gamma$; в последнем случае из измеренных наклонов вычиталась энергия прыжка, равная 0,08 эВ. Предэкспоненциальный множитель σ_0 , т. е. точка пересечения с осью $1/T = 0$, при $n-p$ -переходе падает на семь порядков (рис. 7.38, в). Об аналогичных результатах сообщалось ранее Читтиком [219]. Экспериментальные точки на пунктирных линиях слева на рис. 7.38 получались для пленок, приготовленных испарением, и они достаточно хорошо укладываются на экстраполированную зависимость для пленок, осажденных в тлеющем разряде; для этих точек величина T_d не имеет непосредственного значения.

Ранние измерения Лекомбера и Спира [771] дрейфовой подвижности электронов в образце, осажденном при $T_d = 500$ К (рис. 7.39, а), показали, что на температурной зависимости имеется излом при температуре примерно 250 К, выше которой энергия активации составляла 0,19 эВ, а ниже — 0,09 эВ. На графике зависимости проводимости от обратной температуры (рис. 7.39, б) также имеет место изменение наклона при той же температуре (240 К). Эти наблюдения интерпретировались с точки зрения переноса по нелокализованным состояниям при $T > T_c$, причем энергия активации дрейфовой подвижности воз-

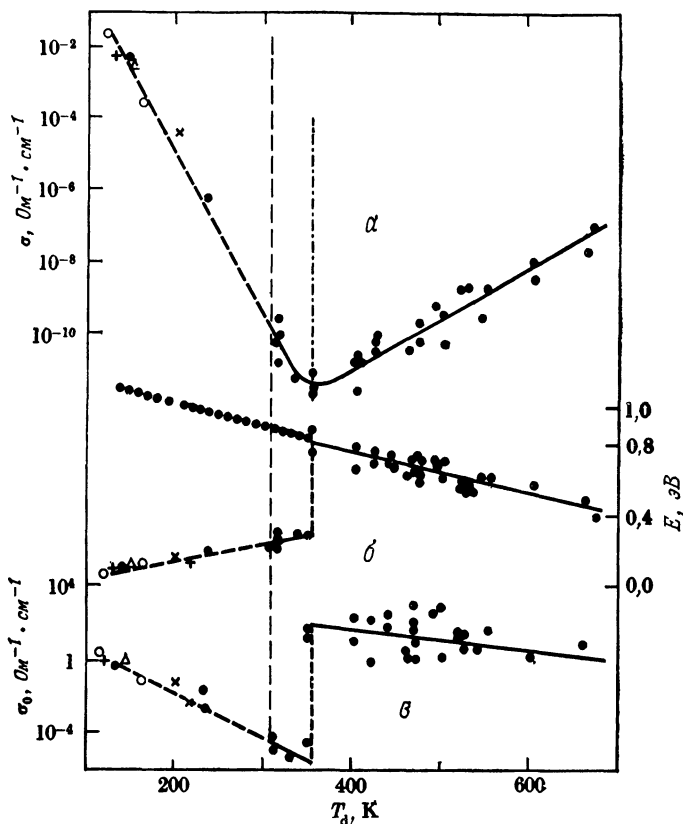


Рис. 7.38. Изменение проводимости при комнатной температуре σ (а), энергии активации проводимости (см. текст) (б) и предэкспоненциального множителя σ_0 (в) в зависимости от температуры осаждения T_d для полученного в тлеющем разряде аморфного кремния (точки правее вертикальной пунктирной линии).

Точки слева от вертикального пунктира относятся к пленкам, полученным испарением для которых T_d не имеет значения (см. текст) [1206].

При $T_d \leq 350$ К пленки имеют p -тип проводимости с энергией активации $E_F - E_V$ при $T_d \geq 350$ К — n -тип с энергией активации $E_C - E_F$.

никает из-за захвата носителей в область мелких локализованных состояний у края зоны проводимости, а также вследствие прыжкового переноса по этим же состояниям при $T < T_C$. Как обсуждалось в разд. 6.6 и других местах, ожидается, что изменение наклона μ_0 и σ должно быть одинаковым; из вставки на рис. 7.39, б видно, что это приблизительно так. Здесь следует отметить, что, согласно п. 6.4.3, величина энергии активации 0,09 эВ, вероятно, завышена, так как следует ожидать, что прыжковый перенос у края зоны является процессом с перемен-

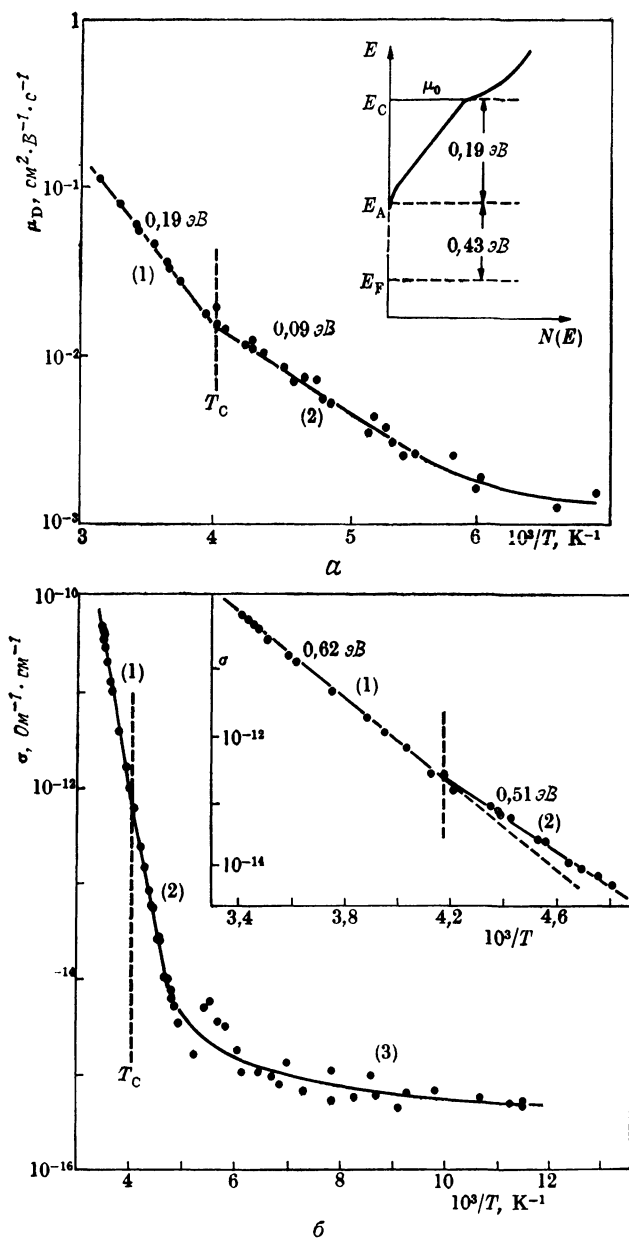


Рис. 7.39. Температурная зависимость (а) дрейфовой подвижности электронов μ_D и (б) проводимости σ для пленки кремния, осажденной в тлеющем разряде при 500 K [774].

На вставке к (а) состояния выше E_C не локализованы, а ниже E_C , но выше E_A — локализованы. Вертикальная пунктирная линия на (а) и (б) определяет температуру $T_C \approx 240 \text{ K}$, разделяющую кривые μ_D и σ на участки (1) и (2) с разными энергиями активации. Для μ_D энергии активации равны 0.19 eV (1) и 0.09 eV (2), для σ — 0.62 eV (1) и 0.51 eV (2).

ной длиной прыжка, и энергия активации его уменьшается с уменьшением T .

Последующие измерения на образцах, приготовленных при различных значениях T_d , подтвердили эту ранее построенную картину (см. [777, 778]). На рис. 7.40 показана температурная зависимость дрейфовой подвижности. В отличие от абсолютной величины μ_D температура перехода и наклоны прямых выше и ниже этой температуры существенно не зависят от T_d . Можно

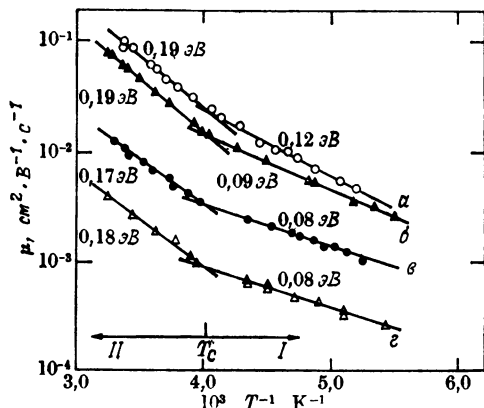


Рис. 7.40. Температурная зависимость дрейфовой подвижности электронов для четырех образцов кремния, полученных осаждением в тлеющем разряде при разных температурах; a, z — $T_d = 440$ К; b — $T_d = 500$ К; $в$ — $T_d = 460$ К. Вертикальная пунктирная линия отмечает температуру $T_C = 240$ К, при которой происходит изменение энергии активации μ_D [зависимость $\mu_D(T^{-1})$ разделяется на две области I и II].

заключить, что T_d не влияет существенно на мелкие локализованные состояния, и поэтому их происхождение не связано с дефектами¹⁾. Как будет показано, это не так для случая более глубоких состояний, плотность которых меняется сильно. Из приведенных выше данных подвижность электронов (в нелокализованных состояниях) получается равной $10^{-1} - 10^{-2} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. До некоторой степени сходные результаты получены в работе [866].

Плотность состояний, расположенных внутри запрещенной зоны, была прозондирована с помощью методики эффекта поля, описанной в п. 6.4.9. На рис. 7.41 показаны результаты работы Спира [1207], заменившие более ранние результаты [1209]. Пунктирные линии — экстраполированные значения плотности состояний; ни на одном образце невозможно прозондировать

¹⁾ Если концентрация водорода в пленках зависит от T_d [166], то его присутствие также не влияет на мелкие локализованные состояния.

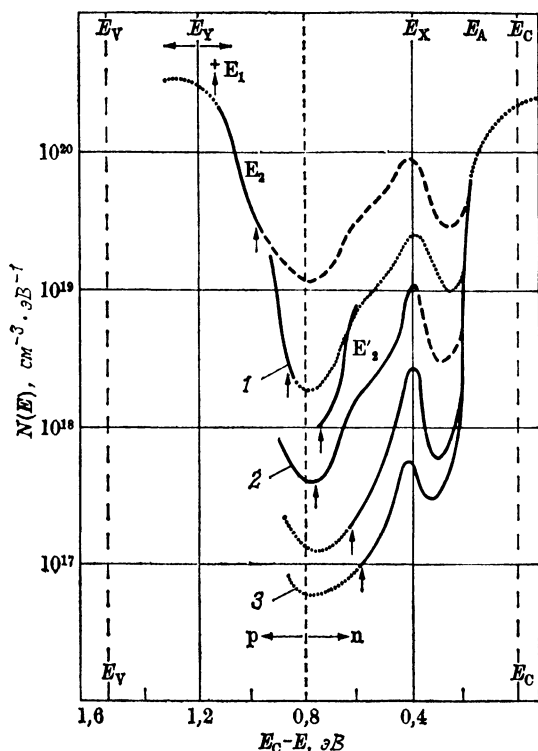


Рис. 7.41. Распределение плотности состояний $N(E)$ для пленок, полученных испарением (E_1 , E_2 , E_3) и осаждением в тлеющем разряде, причем для последних при различных температурах осаждения T_d : 1 — $T_d = 310$ К; 2 — $T_d = 400$ К, 3 — $T_d = 570$ К.

полный спектр. Экстремумы запрещенной зоны по подвижности ($\sim 1,55$ эВ) обозначены через E_C и E_V , и плотность состояний вблизи E_C определялась по данным для дрейфовой подвижности, рассмотренным выше. Стрелка обозначает положение уровня Ферми в отсутствие приложенного поля. При уменьшении T_d стрелка сдвигается в направлении от состояний, расположенных так относительно минимума плотности состояний, что они обуславливают n -тип проводимости, к состояниям, расположенным так, что они обуславливают p -тип проводимости. С помощью сведений, вытекающих из этих результатов, можно объяснить данные, показанные на рис. 7.38, в частности изменение энергии активации проводимости и переход от электронной проводимости при E_C к дырочной вблизи E_V . Показаны результаты для двух образцов: образца, обозначенного E_1 , для которого нельзя было наблюдать никакой модуляции, и образца с

меньшей проводимостью ($\sim 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) до (E_2) и после (E_2') отжига. В более поздней работе Мэдена, Лекомбера и Спирса [824] описывается влияние отжига на кривые, относящиеся к образцам, получаемым разложением в тлеющем разряде. Во всех полученных этим методом образцах уровень E_F находится вблизи минимума плотности состояний между двумя зонами уровней дефектов: зоной E_X , которая непосредственно

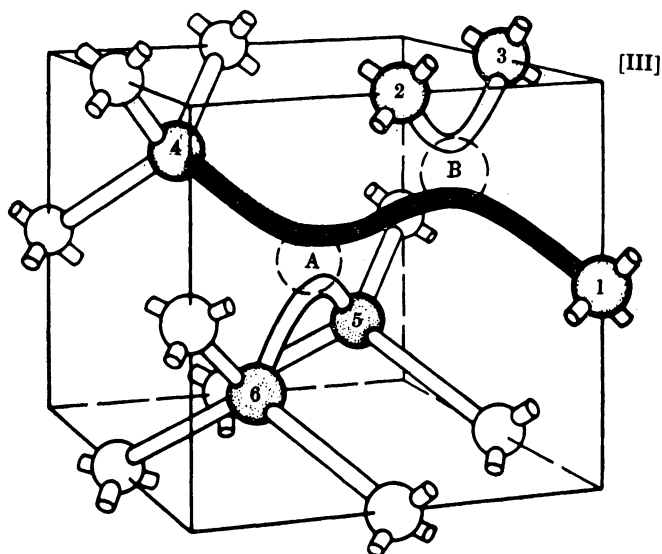


Рис. 7.42. Конфигурация орбиталей дивакансии в кристаллическом кремнии. А и В указывают положения недостающих атомов [1358].

зондируется в эффекте поля, и зоной E_Y , о существовании которой говорят эти результаты, но присутствие которой более прямым способом подтверждается исследованиями фотопроводимости и люминесценции (будут рассмотрены ниже). Природа этих состояний обсуждалась Спиром [1207]. Проводилась аналогия с хорошо известным дефектом в кристаллическом Si, а именно дивакансией (рис. 7.42). Известно [1358], что этот дефект дает в запрещенной зоне три уровня: донорное состояние, расположенное на 0,32 эВ выше валентной зоны, однократно заряженное акцепторное состояние, находящееся на 0,54 эВ ниже зоны проводимости, и двукратно заряженное акцепторное состояние, лежащее на 0,15 эВ выше. Допуская преобладание дивакансий в аморфном кремнии, Спир [1207] полагает, что уровни E_Y и E_X могли бы соответствовать донорным и акцепторным уровням таких дефектов. Однако существующее неравенство между концентрациями этих двух уровней (для E_Y она

выше, чем для E_x) показывает, что эта интерпретация слишком проста и нужно принимать в рассмотрение и другие дефекты. Хотя в кристаллическом Si дефект наименьшего порядка обладает четырьмя свободными связями (моновакансия, нестабильная в кристалле), в аморфной сетке возможны дефекты, содержащие любое число орбиталей от одной свободной связи и выше. В случае полосы E_y требуется центр, который может служить донором, но не акцептором.

На кремнии, полученном осаждением в тлеющем разряде, впервые удалось успешно провести легирование аморфных полупроводников с тетраэдрической координацией атомов трех- и пентавалентными примесями [1208, 1210, 1211]. Обычно наблюдавшаяся нечувствительность проводимости аморфных германия и кремния (как и других некристаллических материалов) к присутствию традиционных легирующих элементов относилась на счет вероятности того, что все электроны элементов с валентностью, отличающейся от валентности элементов основной матрицы, участвуют в связях, так что примесные атомы оказываются нейтральными (разд. 2.10). Это, вероятно, справедливо для стекол. Еще не ясно, справедливо ли это в действительности для пленок, получаемых испарением, или обеспечивает ли высокая плотность состояний на уровне Ферми то, что вблизи него сосредотачиваются любые избыточные электроны, что приводит к небольшому по сравнению с шириной запрещенной зоны смещению E_F (разд. 2.10). Тем не менее было обнаружено, что образцы, осажденные в тлеющем разряде, в смеси SiH_4 и PH_3 (или B_2H_6) имеют n - (или p -) тип проводимости. Соответствующий уровень Ферми сдвигался от центра запрещенной зоны на такую величину, что оказывался в зависимости от количества легирующей примеси в пределах $\sim 0,2$ эВ от соответствующего края подвижности. На рис. 7.43 и 7.44 представлены результаты, полученные на осажденных при 500—600 К образцах в зависимости от концентрации фосфина и диборана. Центры приведенных диаграмм относятся к нелегированным образцам, которые являлись образцами n -типа с уровнем Ферми, расположенным примерно на 0,6 эВ ниже E_c . Переход от проводимости n -типа к проводимости p -типа происходил, когда отношение концентраций диборана и силана составляло примерно 10^{-5} и при этом уровень E_F проходил через минимум плотности состояний, расположенный при энергии на $\sim 0,8$ эВ ниже E_c (см. рис. 7.41). Хотя лишь нескольких миллионных долей фосфина достаточно для повышения проводимости на два порядка, скорость роста проводимости по обе стороны от центра диаграмм сильно замедляется, когда уровень Ферми перемещается в область более высокой и увеличивающейся плотности состояний. Изменение проводимости при леги-

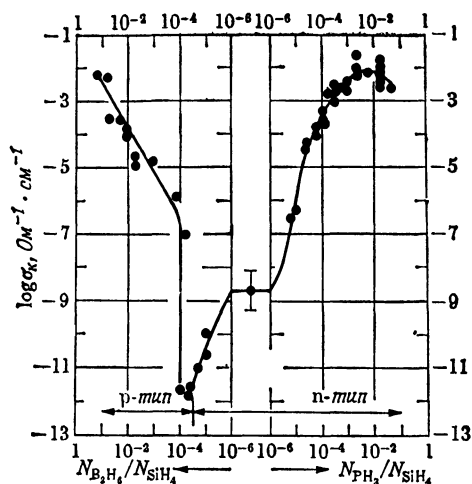


Рис. 7.43. Проводимость при комнатной температуре аморфного кремния *n*- и *p*-типа, построенная как функция состава газовой смеси, из которой получают пленки [1211].

Дефекты контролировались.

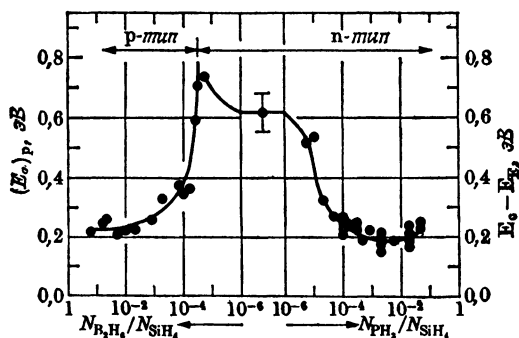


Рис. 7.44. Энергия активации проводимости для тех же пленок, что и на рис. 7.43 [1211].

Дефекты контролировались.

ровании находится в хорошем согласии с распределением плотности состояний, показанным на рис. 7.41, подтверждая тем самым результаты, полученные из данных по эффекту поля, и указывая на то, что это распределение не сильно меняется при легировании. Уровни, вводимые при легировании, фактически оказываются смешанными с локализованными состояниями на краях зон, вполне вероятно имея при этом сходное размытие по энергии и предотвращая снижение энергии активации проводимости (рис. 7.44) до значений ниже $\sim 0,2$ эВ.

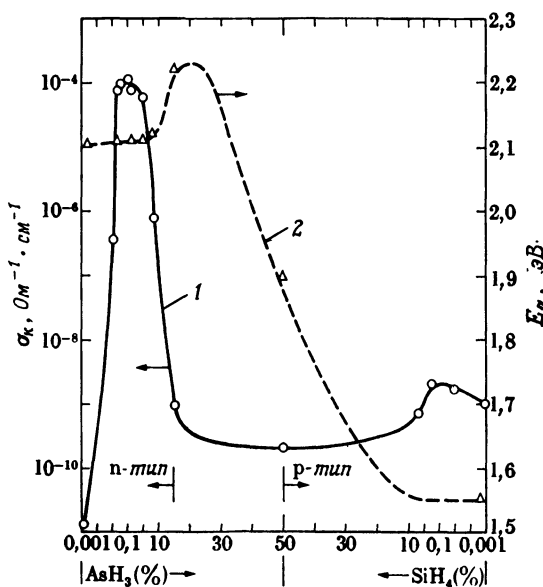


Рис. 7.45. Проводимость при комнатной температуре σ_k (кривая 1) и оптическая щель E_g (кривая 2) для пленок Si—As, полученных осаждением в тлеющем разряде, в зависимости от состава газовой смеси, использовавшейся при приготовлении пленок [687].

Анализ образцов, легированных фосфором, методом ионного зондирования обнаружил, что приблизительно половина молекул фосфида в газовой смеси отдает атом фосфора данному образцу; было найдено, что общее число атомов фосфора, которое можно ввести, испытывает насыщение при концентрации $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Расчеты ожидаемого возрастания проводимости показали, что 30—40% введенных атомов фосфора являются донорами. Бор оказывается даже более эффективной примесью при создании акцепторных уровней.

Аморфный кремний можно легировать мышьяком при разложении в тлеющем разряде газовой смеси силана и арсина [687]. На рис. 7.45 показан ход проводимости при комнатной температуре и положение края оптического поглощения в зависимости от концентрации компонентов в системе Si—As. Проводимость чистого кремния (слева) возрастает на семь порядков величины при введении $\sim 0,1\%$ мышьяка. Введение большего количества мышьяка приводит к возврату низкой проводимости материала, которая равна $\sim 10^{-9} - 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ — величине, остающейся постоянной при всех концентрациях, приближающихся к чистому мышьяку. Этот интересный результат предполагает переход от легирования примесью к сплавлению; хотя

кремний можно легировать мышьяком, мышьяк нельзя легировать кремнием. Такое поведение, вероятно, связано с более низкой координацией атомов в сетке мышьяка (см. гл. 8), гибкостью которой обеспечивает возможность кремнию иметь координационное число 4. Несмотря на то что такое объяснение поведения сплава может казаться разумным, можно было бы ожидать, что уровень Ферми займет свое обычное положение в центре запрещенной зоны. То, что это не так во всем интервале концентраций, видно из наблюдений (рис. 7.45): проводимость остается относительно неизменной при концентрациях выше примерно 15% даже несмотря на то, что оптическая щель после прохождения через максимальное значение при 20% As падает почти на 0,7 эВ. В работе Найтса [687] для определения знака носителей использовались измерения термо-э. д. с.; хотя рис. 7.45 свидетельствует о *p*-типе проводимости образцов, обогащенных мышьяком, следует отметить, что в работе Митилинеу и Дэвиса [955] сообщается о термо-э. д. с. *n*-типа в аморфном мышьяке (см. разд. 8.4).

Измерения эффекта Холла [776] на легированном кремнии, полученном осаждением в тлеющем разряде, обнаруживают, и, возможно, в более резкой форме, чем для любого другого материала, факт противоположности знака термо-э. д. с. и эффекта Холла. Результаты рис. 7.46 интерпретировались как происходящее при понижении температуры уменьшение вклада в перенос от проводимости по нелокализованным состояниям, которое сопровождается увеличением вклада от носителей, совершающих прыжки по донорной (или акцепторной) зоне. Предполагается, что для носителей второго типа эффект Холла пренебрежимо мал. Знак эффекта Холла обсуждается в п. 6.4.7.

Измерения эффекта поля на легированных пленках значительно расширили интервал определяемых экспериментально значений плотности состояний в запрещенной зоне. В измерениях Лекомбера и Спира [1211] были проверены пик E_V и быстрый рост $N(E)$ при E_A (см. рис. 7.41). Новый самосогласованный анализ не дал заметно иных результатов для профилей плотности состояний, показанных на рис. 7.41, но было определено, что общий уровень $N(E)$ в 2 или 3 раза выше. Как и в своей более ранней работе, Лекомбер и Спир [1211] пренебрегают возможным влиянием поверхностных состояний, присутствие которых, конечно, должно приводить к завышению оценок для $N(E)$. Меньшие плотности состояний в запрещенной зоне (см. [689]) должны подразумевать скорее более низкие эффективности легирования, чем приводившиеся выше.

В работе Джонса [623] (см. также [433]) сообщалось об исследовании термо-э. д. с. в легированном кремнии, а в работе Андерсона и Спира [42] — об исследовании фотопроводимости.

Легирование фосфором приводит к крайне высокой фоточувствительности: относительное значение фототока при смещении уровня Ферми в пределах $\sim 0,65$ эВ от E_c превышает единицу (в поле $3 \cdot 10^3$ В·см $^{-1}$).

Измерения проводимости на переменном токе в нелегированном кремнии, получаемом осаждением в тлеющем разряде

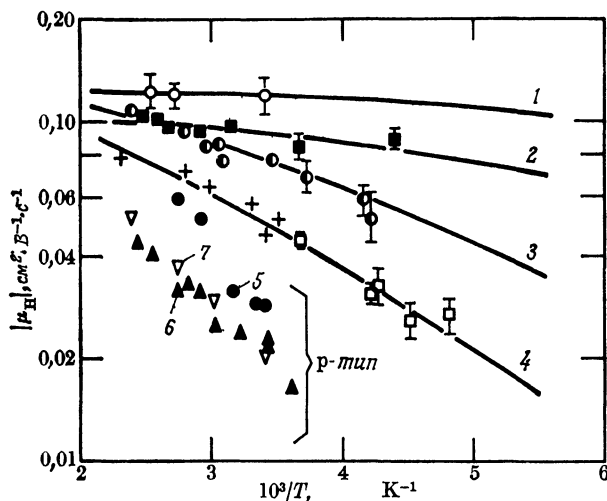


Рис. 7.46. Температурная зависимость холловской подвижности для четырех образцов n -типа (1—4) и трех образцов p -типа (5—7) кремния, полученного осаждением в тлеющем разряде.

Образцы приготавливались из сплава, содержащего следующие выраженные в миллионных долях объема количества B_2H_6 (для пленок p -типа) и PH_3 (для пленок n -типа):

1—98; 2—304; 3— $2 \cdot 10^3$; 4— $3 \cdot 10^4$; 5— $2,3 \cdot 10^4$; 6, 7— $5 \cdot 10^4$.

Сплошные кривые представляют собой теоретическую подгонку, сделанную в предположении о двух механизмах проводимости: одного как переноса в делокализованных состояниях и другого как прыжкового переноса в донорной зоне [776].

на подложки с различной температурой T_d , обнаруживают зависимости, которые находятся в хорошем согласии с предсказанными в п. 6.4.5 [7]. Найдено, что при достаточно низкой температуре величина $\sigma(\omega)$ пропорциональна ω^s . Хотя величина $s \sim 0,95$, т. е. скорее слишком высока (см. п. 6.4.5) для разумных значений v_{ph} , была найдена отчетливая зависимость $\sigma(\omega)$ от T_d , как это показано на рис. 7.47, где представлены также данные по полученному осаждением в тлеющем разряде германию, обсуждавшиеся в разд. 7.4. Величина $\sigma(\omega)$, измеренная на частоте 10^4 Гц при температуре 80 К, представлена как функция плотности состояний на уровне Ферми, которая определялась независимо от экспериментов по эффекту поля. Видно, что предсказанный закон пропорциональности между $\sigma(\omega)$

и $N(E_F)$ выполняется, величина α^{-1} считается подгоночным параметром и все данные укладываются между прямыми для $\alpha^{-1} = 13$ и $17 \text{ \AA}$. По сравнению с аморфным германием ($\alpha^{-1} = 8 \text{ \AA}$), полученным осаждением в тлеющем разряде, в кремнии локализованные состояния, по которым осуществляется прыжковый перенос, имеют большую пространственную протяженность, а величина $N(E_F)$ на порядок меньше. Для получаемых

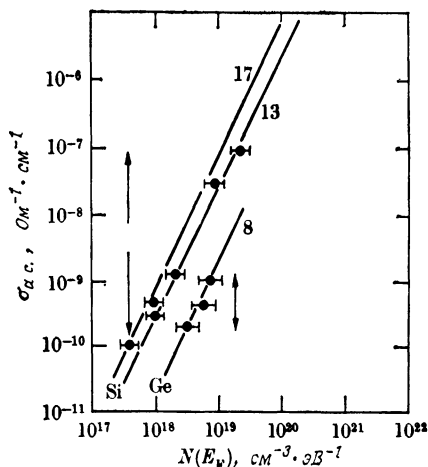


Рис. 7.47. Проводимость на переменном токе на частоте 10^4 Гц и при температуре 80 К для разных пленок кремния и германия, полученных осаждением в тлеющем разряде, в зависимости от плотности состояний $N(E_F)$ на уровне Ферми [$N(E_F)$ определялась из эксперимента, по эффекту поля].

Кривые построены на основании теории [формула [6.16]] при значениях α^{-1} ($\text{\AA}^{-1}$), указанных рядом с соответствующими кривыми [7].

испарением пленок германия и кремния, как уже отмечалось в этом разделе ранее, изучение прыжковой проводимости на постоянном токе приводит к прямо противоположному соотношению между указанными параметрами.

7.6. Оптические свойства аморфного германия

В опубликованной литературе по аморфным полупроводникам трудно найти большее разнообразие данных, чем это существует по вопросу о форме края оптического поглощения в аморфном германии. На рис. 7.48 собраны первые данные по пленкам, приготовленным испарением [219, 224, 228, 1216, 1268]. Показанный в виде пунктирной кривой край поглощения кристаллического германия со структурой алмаза [275] обусловлен непрямыми переходами с энергией 0,66 эВ и прямыми переходами с энергией 0,8 эВ, которые соответствуют переходам $\Gamma_{25'} \rightarrow L_1$ и $\Gamma_{25'} \rightarrow \Gamma_{2'}$ (см. рис. 7.49).

Нет сомнений в том, что большая часть различий, которые ясно видны из рис. 7.48, связана с разными методами приготовления и последующей обработки пленок. Самым важным является различие в ходе коэффициента поглощения при низких

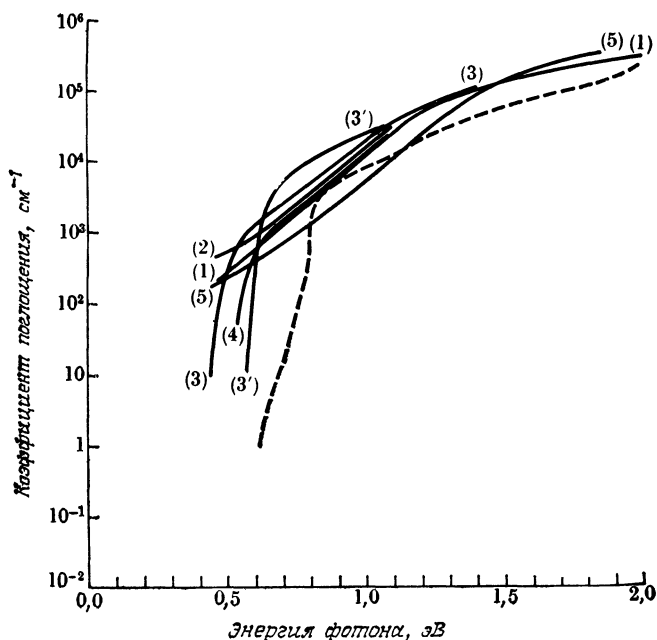


Рис. 7.48 Край оптического поглощения при комнатной температуре в полученных испарением пленках германия по данным различных авторов.

1—[219], 2—[228], 3 и 3'—[1216], 4—[229], 5—[1268] Пунктирная кривая для кристаллического германия взята из работы [275].

энергиях фотона. В то время как большинство авторов находит на краю поглощения плавный хвост, авторы Спайсер и Donovan [1216] (кривые 3 и 3') и Чопра и Бал [224] (кривая 4) сообщают о резком падении α вблизи энергии 0,5 эВ. В работах [1285, 1286] для случая сильно отождженных пленок также говорится о резких краях поглощения, но при энергии вблизи 1,0 эВ (рис. 7.50, а). Следует подчеркнуть, что ограничение по толщине, которое накладывается на пленки, получаемые испарением в вакууме, вызывает огромные трудности при получении точных данных по поглощению при $\alpha < 10^2 \text{ см}^{-1}$. Спайсер и Donovan [1216] (см. также [314]), используя строго плоскопараллельные пленки толщиной до 2 мкм, сумели измерить α вплоть до $\alpha = 10 \text{ см}^{-1}$. Хотя и было обнаружено, что положение резкого края чувствительно к условиям испарения пленок и природе подложки, авторы нашли, что в области энергий фотонов от 0,1 эВ вплоть до резкого края $\alpha < 10 \text{ см}^{-1}$. Более поздние измерения Donovan, Эшли и Спайсера [314] подтвердили эти наблюдения и на их основании была проведена корреляция между положением резкого края и температурой осаж-

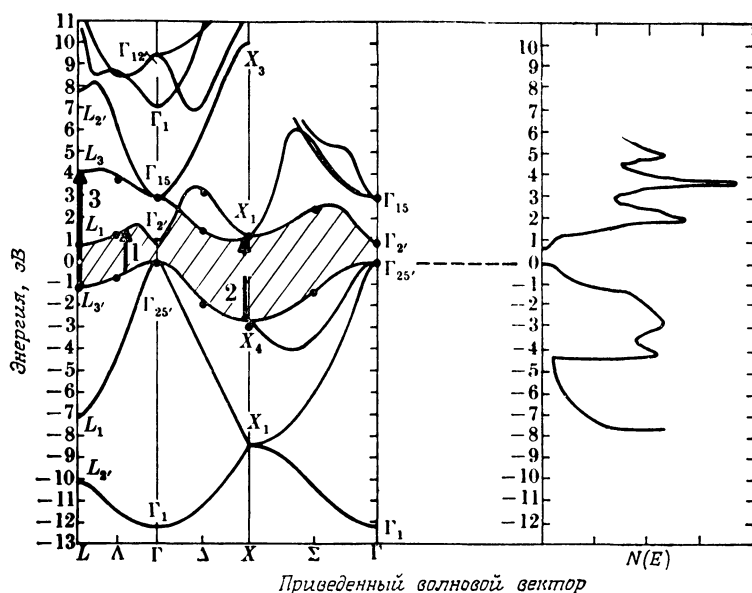


Рис. 7.49. Электронная зонная структура кристаллического германия [572], показывающая ряд основных межзонных переходов, и плотность состояний в валентной зоне и зоне проводимости.

Запрещенная зона заштрихована.

дения, а также плотностью пленки. Эти авторы нашли, что при температурах подложки ниже 250°C край поглощения лежит ниже 0,6 эВ, а плотность пленки равна $\sim 4,7 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, в то же время при температурах подложки в интервале $250\text{--}300^{\circ}\text{C}$ край резко сдвигается к $\sim 0,7\text{--}0,8 \text{ эВ}$ и плотность пленки растет до значений, в пределах 2% отличающихся от плотности кристалла ($5,35 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$).

Коннел и Льюис [246] подвергли критике как эти результаты, так и результаты [224] и [1285, 1286], утверждая, что в каждом из них резкая крутизна края обусловлена ошибками при измерении или при обработке. В работах [311, 1287] содержится ответ на критику, но, по нашему мнению, недостаточно убедительный, чтобы оправдать подвергнутое сомнению утверждение о наличии резкого края в аморфном германии.

Существует, однако, неоспоримое свидетельство того, что либо при повышении температуры подложки, либо при отжиге пленок край поглощения сдвигается в сторону более высоких энергий и крутизна его несколько увеличивается. Ряд иллюстрирующих это положение результатов представлен на рис. 7.50. Данные [1287] были получены на материале, приготовленном

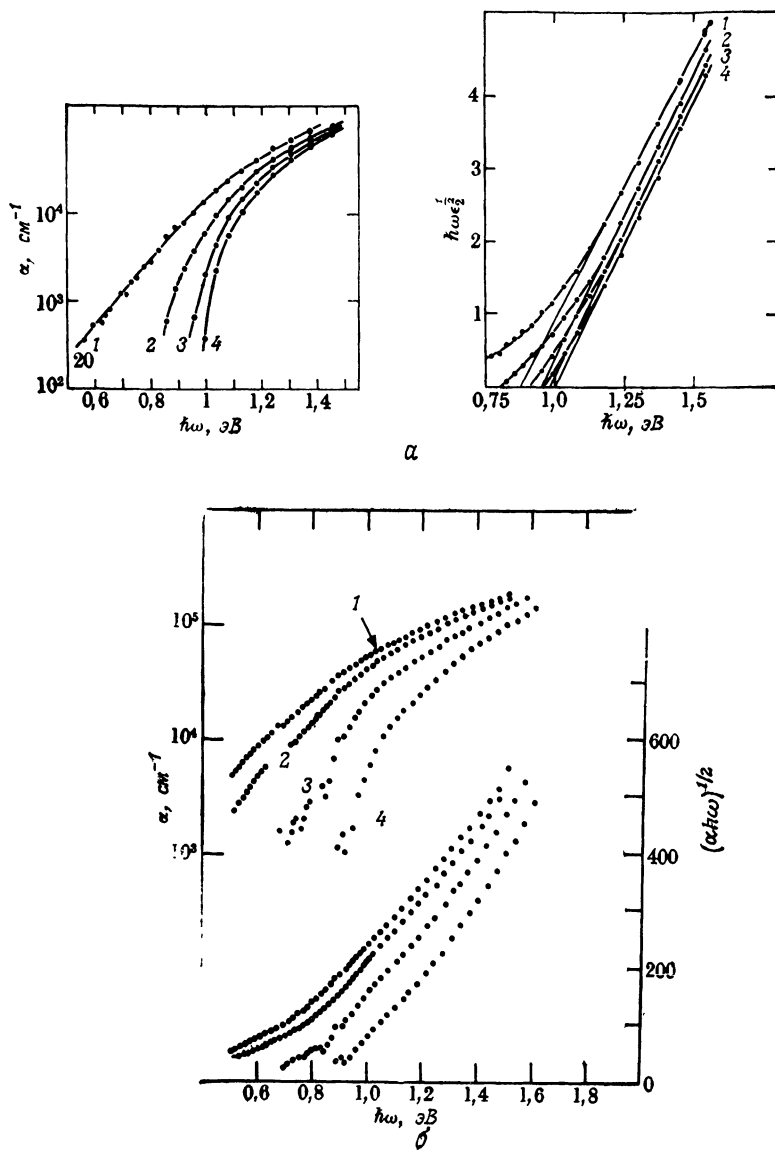
испарением в обычном вакууме на подложку комнатной температуры; затем пленка отжигалась поэтапно вплоть до температуры 400°C. Пленки (результаты Эллиота и др. [367]) приготавливались при испарении в сверхвысоком вакууме на подложку с температурой 80 К и затем отжигались при 413 К. На рис. 7.50, в показаны данные Коннела, Темкина и Паула [251] для пленки, полученной распылением и осаждением при 25°C и отожженной при 150°C; кроме того, показаны данные для пленки, осажденной при 350°C. Измерения «а» и «в» проводились при комнатной температуре, «б» — при 80 К. На рис. 7.50, в для сравнения показан край поглощения кристаллического германия. Для каждого из случаев (а — в) построены также соответствующие зависимости величин $\hbar\omega_e^{1/2}$ [или $(\hbar\omega\alpha)^{1/2}$] от энергии фотона, экстраполяцию которых можно использовать для определения ширины запрещенной зоны (см. разд. 6.7).

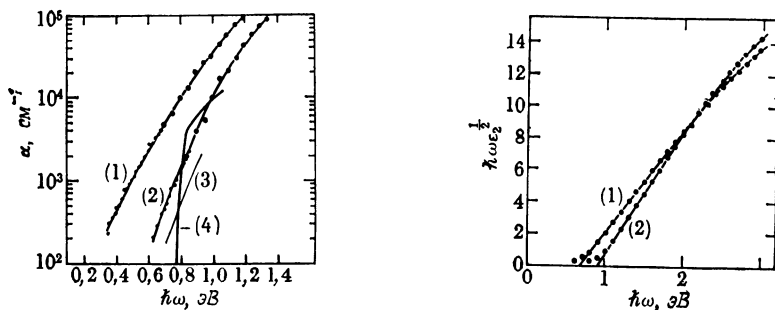
Существует несколько возможных объяснений сдвигу края поглощения и возрастанию его крутизны при отжиге:

1. Диффузия кислорода в объем материала, где он образует связи Ge—O либо вместо связей Ge—Ge, либо путем взаимодействия со свободными связями сетки, содержащей дефекты. Поскольку коэффициент поглощения GeO_2 начинает заметно отличаться от нуля при 6 эВ, то можно ожидать, что введение связей Ge—O способствует росту запрещенной зоны, аналогичному тому, который наблюдается и рассчитывается для соединений SiO_x [1041]. Если считать, что край поглощения аморфного германия обусловлен переходами с участием состояний дефектов, обусловленных свободными связями, то их насыщение кислородом также должно привести к сдвигу края в сторону более высоких энергий.

2. *Залечивание* сетки в том смысле, что в процессе или после осаждения в пленке происходит атомная перестройка, которая способствует снижению числа свободных связей и специфических дефектов. При отжиге по существу происходит сокращение сетки пор (разд. 7.3) и, по-видимому, могут быть также ликвидированы вакансии атомного размера. С подобными топологическими изменениями структуры должны быть связаны увеличение среднего координационного числа и, возможно, более тонкие изменения в оставшейся сетке, такие, как рассматриваемые в п. 3.

3. *Релаксация* полностью увязанной сетки, что приводит, например, к изменениям средней длины связи, отклонений валентных углов и распределений диэдрических углов. О влиянии этих параметров на ширину запрещенной зоны можно судить по расчетам для кристаллических поли типов германия (разд. 7.8). Ожидается, что уменьшение длины связи или отклонений ва-





6

Рис. 7.50 Край оптического поглощения аморфного германия, приготовленного различными способами и при различной термообработке.

В каждом случае данные построены в виде зависимости $\ln \alpha$ от $h\omega$ и зависимости $h\omega_e^{1/2}$ или $(h\omega_e)^{1/2}$ от $h\omega$. Данные взяты из работ: а — [1287], б — [367], в — [251]. На диаграммах а кривые 1–4 соответствуют разным температурам отжига T_a : 1 — $T_a = 20^\circ\text{C}$ (свежеприготовленная пленка); 2 — $T_a = 200^\circ\text{C}$; 3 — $T_a = 300^\circ\text{C}$; 4 — $T_a = 400^\circ\text{C}$.

На диаграмме б кривые 1–4 соответствуют: 1 — свежеприготовленной при 80 К пленке; 2 — пленке, отожженной при 175 К; 3 — при 273 К; 4 — при 413 К.

На диаграмме в кривые 1 и 2 относятся к пленкам, осажденным при 25 и 350 °С соответственно, кривая 3 — к пленке, осажденной при 25 °С и отожженной при 150 °С в течение 100 ч, и кривая 4 — к кристаллу Ge; большие и малые точки на кривой 1 относятся к измерениям на пропускание и эллипсометрическим измерениям.

лентных углов приводит к увеличению щели¹⁾; влияние изменений в распределении диэдрических углов менее ясно.

4. Уменьшение величины или протяженности внутренних электрических полей, которые, как известно, размывают края поглощения. Это уменьшение может быть косвенным следствием любого из процессов, рассмотренных в п. 1–3.

Что касается первого из этих возможных объяснений, то в работе Коннела и др. [251] приводятся убедительные, основанные на измерениях содержания кислорода ($<0,5\%$) аргументы против такого объяснения их данных для пленок, полученных распылением. Результаты Эллиота и др. [367] для пленок, полученных испарением в сверхвысоком вакууме, подтверждают вывод, что содержание кислорода не является существенно необходимым для того, чтобы происходили сдвиг края поглощения и увеличение его крутизны. Однако нельзя сказать, что включение кислорода не может сдвинуть край; действительно, в работах [698, 705] приводятся указания на то, что может, а Мосс, Финн и Бауэр [900] обнаружили в материале при содержании кислорода $\sim 10\%$ значительные структурные изменения.

¹⁾ Влияние средней длины связи и ее среднеквадратичного отклонения, а также влияние отклонений валентных углов от тетраэдрического на ширину запрещенной зоны и некоторые особенности плотности состояний в аморфном Ge рассматривались в работах [1460, 1461] — *Прим перев.*

Некоторые из представленных на рис. 7.48 и 7.50 кривых показывают, что в ограниченном интервале энергий фотонов край поглощения удовлетворяет спектральному правилу Урбаха. Наблюдаемый наклон составляет приблизительно от половины до одной трети от наклона, найденного в халькогенидных аморфных полупроводниках. В соответствии с выражением

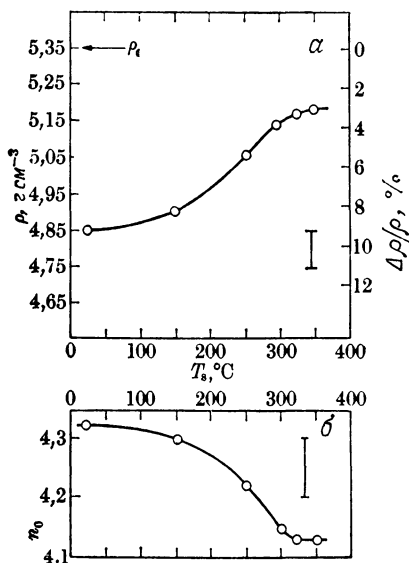


Рис. 7.51. Плотность ρ и показатель преломления n_0 (соответствующий энергии фотона 0,15 эВ) для пленок германия, полученных распылением и осаждением при различных температурах подложки T_s .

На диаграмме *a* показан дефицит плотности относительно плотности кристалла ρ_c . Данные взяты из работ [251, 1015]. Вертикальные отрезки характеризуют точность измерений.

(6.58), основанным на модели Доу и Редфилда [323], которая объясняет экспоненциальный хвост края поглощения экситонными эффектами в присутствии электрических полей, наклон урбаховского хвоста при возрастании поля уменьшается, и этот эффект ярче выражен для материалов с высокой диэлектрической постоянной. Таким образом, для аморфного германия можно ожидать мелкий урбаховский хвост, даже если края зоны проводимости и валентной зоны являются достаточно резкими. Кроме того, можно ожидать, что отжиг будет способствовать уменьшению случайных полей, возникающих благодаря свободным связям, порам или даже отклонениям валентных углов, а это вызывает увеличение крутизны края.

В работе Темкина и др. [1284] с помощью дифференциальной методики рассеяния рентгеновских лучей для определения изменений малоуглового рассеяния и радиальных функций распределения были проведены детальные структурные исследования на пленках, полученных распылением. Авторы сделали вывод, что уплотнение пленок, сопровождающее увеличение температуры подложки (рис. 7.51, *a*), происходит благодаря уменьшению числа пор диаметром менее 7 Å. Такое уплотнение сопровождается увеличением первых двух координационных чисел, уменьшением отклонений валентных углов от тетраэдрического и преимущественным стремлением большего числа свя-

зей образовывать зигзагообразную конфигурацию (разд. 7.2). Изменения длин связей не происходило. Очевидно, происходящие изменения связаны как с ликвидацией свободных связей, так и с некоторой релаксацией окружающей сетки. Прямо или косвенно они ведут к сдвигу края оптического поглощения в сторону более высоких энергий.

В работе [314] сообщается, что для полученного испарением германия при отжиге и изменении температуры подложки изменений в величине показателя преломления n_0 при малых энергиях не наблюдается, и для n_0 дается значение, равное величине для кристалла (4,00). Несмотря на это, авторы [245, 1286, 1343] обнаружили уменьшение n_0 при отжиге примерно от 4,4 до 4,2. Изменение n_0 с изменением температуры подложки T_s для пленок, полученных распылением, аналогично показанному на рис. 7.51, б. Несколько неожиданное падение n_0 , имеющее место в основном в интервале значений T_s от 150 до 300°C, коррелирует с возрастанием плотности, а также изменениями других оптических свойств, которые обсуждаются ниже.

На рис. 7.52 показаны частотные зависимости оптических постоянных (n , k , ϵ_1 и ϵ_2) аморфного германия на краю фундаментального поглощения и выше. В этой области спектра (выше края) различия, связанные с условиями приготовления пленок, хотя и значительны, но менее очевидны, чем в спорной области края. Приводимые здесь данные получены в работах [251, 316]. В работах [1287], а также [101, 635] тоже проведены измерения в этой области спектра (см. рис. 7.16). Мы остановимся в основном на данных [251].

При больших длинах волн пленки осажденные при высокой температуре подложки имеют меньшее значение показателя преломления, но при энергиях выше $\sim 1,2$ эВ n_0 для таких пленок, наоборот, становится выше. Аналогично коэффициент затухания k , который вначале меньше по величине в пленках, полученных при высокой T_s , имеет несколько более высокое значение в окрестности своего максимума при $\sim 3,8$ эВ. Изменение в зависимости от энергии фотона может удовлетворять простому дисперсионному соотношению для лоренцева затухающего осциллятора с собственной частотой ω_0 :

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}, \quad (7.6)$$

где $\omega_p^2 = 4\pi n_V e^2 / m$ при n_V зарядах в единице объема; m — масса электрона. Плазменная частота ω_p дается также выражением

$$\omega_p^2 = \epsilon_2^{\text{макс}} \gamma \omega_0, \quad (7.7)$$

где γ — коэффициент затухания, а ω_0 — частота, при которой $\epsilon_1 = 1$. Хотя приведенное выше выражение неточно описывает

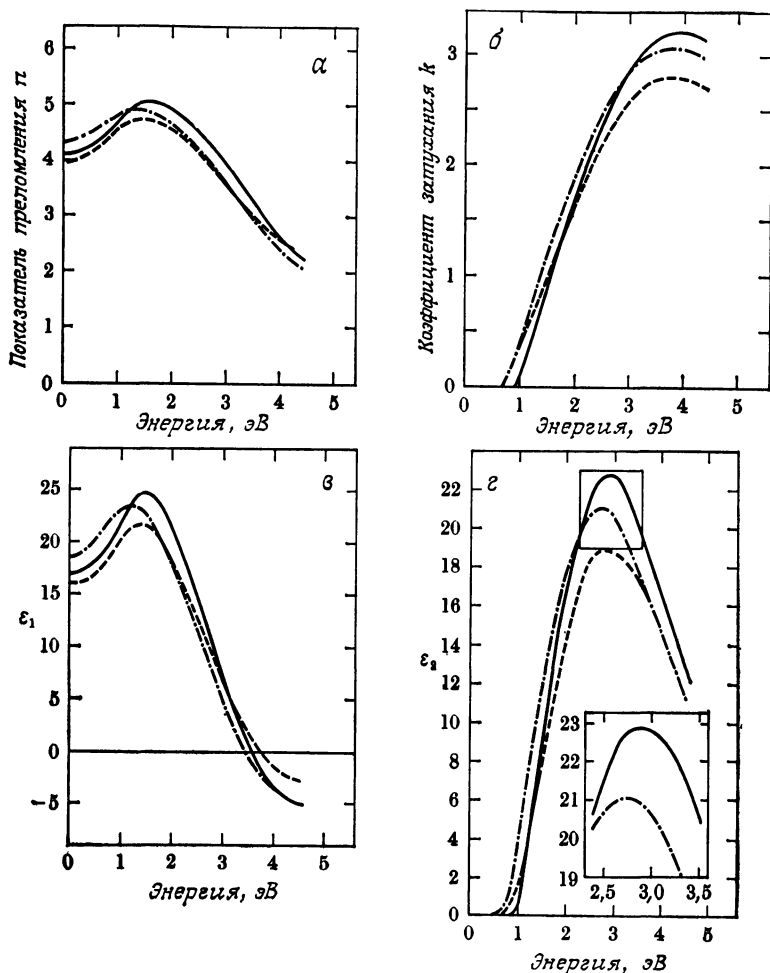


Рис. 7.52. Спектральная зависимость (а) показателя преломления n , (б) коэффициента затухания k , (в) действительной части ϵ_1 диэлектрической постоянной и (г) мнимой части ϵ_2 диэлектрической постоянной для пленок германия, полученных распылением.

Кривая 1 соответствует $T_s = 25^\circ\text{C}$; кривая 2 — $T_s = 350^\circ\text{C}$; кривая 3 — пленке, полученной испарением [314] (из [251]).

экспериментальные данные, его можно использовать для определения величин ω_0 и ω_p , имеющих некоторый физический смысл. Для пленок, полученных при низких значениях T_s , энергия $\hbar\omega_0 \approx 3,3$ эВ и растет при более высоких T_s до величины, соответствующей кристаллическому германию со структурой алмаза, а именно до $\sim 3,5$ эВ. Коэффициент затухания γ , со-

гласно данным о ширине кривой для ϵ_2 , приблизительно равен ω_0 , давая величину $\hbar\omega_p \approx 16$ эВ. Она хорошо согласуется с энергией плазменных колебаний, определенной прямыми измерениями энергетических потерь [1404], и несколько ниже соответствующего значения для кристаллического германия (16,6 эВ).

В простой двухзонной модели полупроводника со сферическими зонами Джонса [1019, 1044] показатель преломления n_0 при малых энергиях связан с плазменной частотой соотношением (полученным Кардоной в 1971 г.¹⁾)

$$n_0^2 = 1 + \frac{2}{3} \left(\frac{\omega_p^2}{\omega_g^2} \right). \quad (7.8)$$

В реальных материалах щель Пенна $\hbar\omega_g$ представляет собой среднее расстояние между валентной зоной и зоной проводимости и является мерой силы валентной связи. Так как в аморфном германии по сравнению с кристаллическим величина ω_p несколько ниже, а n_0 несколько выше, то делается заключение о том, что среднее расстояние между состояниями

связи и антисвязи в нем меньше. Это действительно видно из данных по фотоэмиссии, которые будут представлены ниже. В принципе это обстоятельство могло бы быть вызвано увеличенной длиной связи r_1 (в работе [1331] показано, что $\omega_g \sim r_1^{-2,5}$), пониженным средним координационным числом [1044] или отклонениями валентных углов. В работе [1015] на основании структурных данных [1284] делается вывод, что первое обстоятельство и главным образом второе преобладают над третьим. Поскольку с изменением T_s длина связи в аморфном германии не меняется, увеличенное значение ω_g для пленок, полученных при высокой T_s , связано, по-видимому, в основном с увеличением среднего координационного числа.

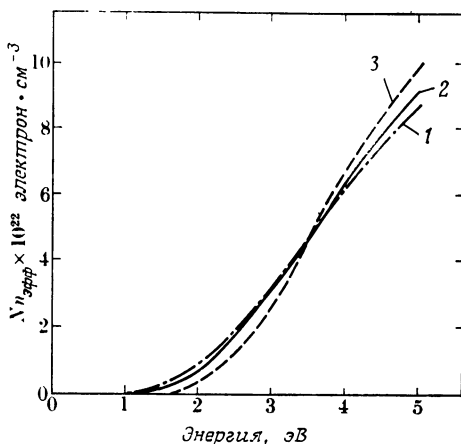


Рис. 7.53. Эффективное число электронов, участвующих в переходах с энергией $\hbar\omega$, для полученных распылением пленок германия при различных температурах подложки T_s .

$T_s = 25^\circ\text{C}$ — кривая 1; $T_s = 350^\circ\text{C}$ — кривая 2; кристаллический германий — кривая 3 [1743] (из [251])

¹⁾ М. Кардона, 1971, Школа по физике им. Энрико Ферми, Варенна (не опубликовано).

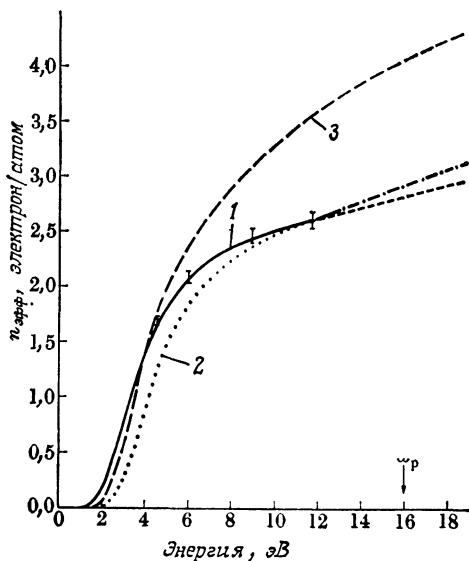


Рис. 7.54. Эффективное число электронов на атом, участвующих в переходах с энергией $\hbar\omega$ для пленок германия (кривая 1) и кремния (кривая 2), полученных испарением, и кристаллического германия (кривая 3) [99]. Показана плазменная частота ω_p .

Эффективное число $n_{\text{эфф}}$ свободных электронов, приходящихся на один атом и вносящих свой вклад в оптическое поглощение вплоть до энергии $\hbar\omega'$, определяется плазменным правилом сумм [1043]:

$$n_{\text{эфф}} = \frac{m}{2\pi^2 N e^2} \int_0^{\omega'} \omega \epsilon_2(\omega) d\omega, \quad (7.9)$$

где N — атомная плотность. На рис. 7.53 показан график $Nn_{\text{эфф}}$ в зависимости от $\hbar\omega'$ для пленок, полученных распылением и осажденных при $T_s = 25$ и 350°C . При энергиях ниже 3 эВ эта величина выше, чем в кристаллическом германии, что имеет место благодаря сдвигу состояний обеих зон в направлении к запрещенной зоне; но при более высоких энергиях эта тенденция сменяется на противоположную. Такой ход зависимости в соответствии с данными [99—101] продолжается и далее до плазменной частоты. На рис. 7.54 в виде графика зависимости $n_{\text{эфф}}$ от энергии построены результаты [99—101], которые при низких энергиях несколько отличаются от данных, приведенных на рис. 7.53. Видно, что в отличие от кристаллического Ge, для которого $n_{\text{эфф}}$ на плазменной частоте достигает 4 электро-

нов на атом, $n_{\text{эфф}}$ для аморфных пленок при той же энергии равно лишь 3. Бауэр [99, 100] предполагает, что этот удивительный результат связан с более локализованным по сравнению с кристаллом характером электронов, лежащих глубже по энергии (см. ниже), что приводит к уменьшению для них матричных элементов переходов.

7.7. Оптические свойства аморфного кремния

Как и для аморфного германия, в аморфном кремнии положение и форма края оптического поглощения зависят от характера и условий приготовления. На рис. 7.55, *а* сравниваются результаты измерения [103] на пленке толщиной примерно 1 мкм, полученной испарением, с данными по краю поглощения кристаллического кремния [275]. В кристалле край поглощения при энергии $\sim 1,1$ эВ соответствует непрямым переходам из точки $\Gamma_{25'}$ в минимум зоны проводимости, расположенный по оси Δ зоны Бриллюэна (рис. 7.56). Прямые переходы в точку Γ_{15} не происходят до тех пор, пока не достигается энергия примерно 3 эВ (рис. 7.55, *б*). Высокие значения α и ϵ_2 , наблюдаемые в аморфном кремнии в интервале энергий 1—3 эВ, таким образом, убедительно свидетельствуют о невыполнении правила отбора по квазиимпульсу k . Как и в случае аморфного германия (разд. 7.6), в спектре ϵ_2 в аморфном кремнии (рис. 7.55, *б*) отсутствует тонкая структура, которая имеет место в спектре кристалла [1051].

Край поглощения в аморфном кремнии, полученном испарением, измерялся также в работах [165, 413, 502, 779, 790, 806]; на пленках, полученных распылением, край измерялся в работах [168, 806]; на пленках, полученных осаждением в тлеющем разряде, — в работах [219, 806]. Различия в результатах для разных пленок кремния оказываются даже больше, чем найденные для аморфного германия.

Часть этих результатов для края поглощения представлена на рис. 7.20 и обсуждалась в разд. 7.3. Как и для аморфного германия, отжиг или присутствие кислорода сдвигает край в сторону более высоких энергий и увеличивает его кругизну. Наличие водорода в образцах, получаемых осаждением в тлеющем разряде, может аналогичным образом влиять на край поглощения; хотя этот эффект и не изучен количественно, представляется вероятным, что относительное положение кривых, обозначенных на рис. 7.57 *а* и *б* [806], связано с большей концентрацией водорода в образцах, осажденных при более низкой температуре. Другие кривые для края поглощения, показанные на рис. 7.57, как указывается в подписи к рисунку, относятся к пленкам, полученным испарением и распылением.

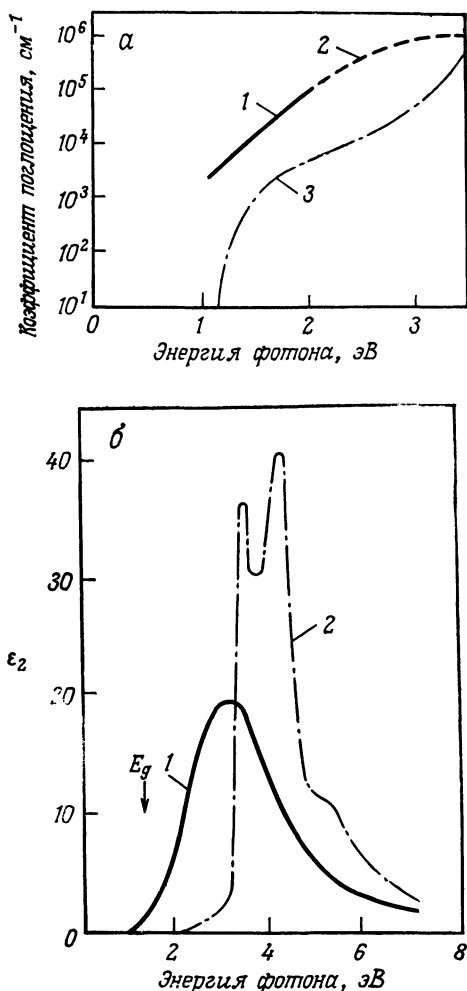


Рис. 7.55. а — сравнение формы края оптического поглощения при комнатной температуре в кремнии, полученном испарением (кривые 1, 2), и кристаллическом кремнии (кривая 3) [275].

б — спектр ϵ_2 аморфного (кривая 1) и кристаллического (кривая 2) кремния.

На рис. 7.58, а показан полученный в работе [168] ряд кривых для края поглощения распыленных пленок кремния, полученных при отжиге и возможной кристаллизации. Для неотожженных образцов в [168] обнаружено, что в спектральном диапазоне $\hbar\omega = 1,4 - 2,4$ эВ данные по поглощению удовлетворяют соотношению $\alpha \sim (\hbar\omega - E_0)^2$ при $E_0 = 1,26$ эВ. Для отожженных пленок ширина щели, полученная экстраполяцией,

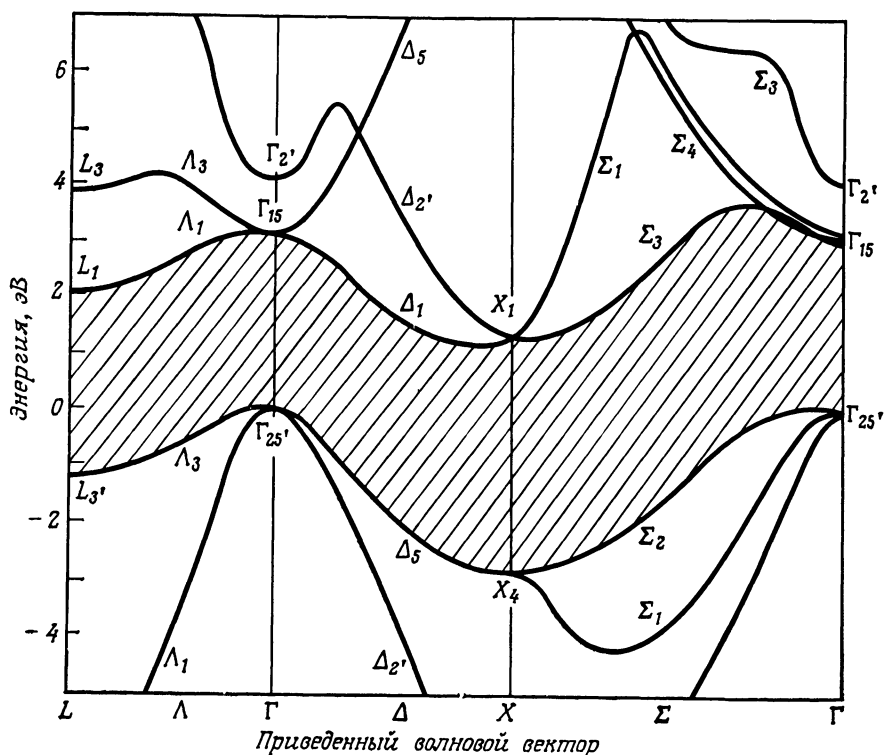


Рис. 7.56. Электронная зонная структура кристаллического кремния (из неопубликованной работы Германа и Ван Дика).
Запрещенная зона заштрихована.

на несколько десятых электрон-вольта больше (см. также [790]), а E_0 приближается к значению, определенному для пленок, осажденных в тлеющем разряде, а именно к 1,5—1,6 эВ.

Уменьшение при отжиге показателя преломления, обнаруженное на пленках, полученных распылением в работе [168] и показанное на рис. 7.58, б, для пленок, полученных испарением, не наблюдалось [413]. Однако автор работы [1152] находит, что показатель преломления весьма чувствителен к температуре осаждения, и делает попытку оценить это изменение через увеличение поляризуемости образцов, содержащих большую концентрацию свободных связей.

Представляет интерес рассмотреть спектральную зависимость фотопроводимости в ее взаимосвязи с коэффициентом поглощения. В то время как в работе [413] для пленок, полученных испарением, обнаружено почти точное совпадение спектров поглощения и фотопроводимости, указывающее на незави-

симось квантового выхода от энергии, авторы [806] находят, что для пленок, полученных осаждением в тлеющем разряде, это не так. На рис. 7.59 и 7.60 воспроизводятся результаты авторов [806]. Структура, присутствующая на кривой для α , видна и на всех кривых для фотопроводимости. Указанные значения температуры относятся к подложке в процессе осажде-

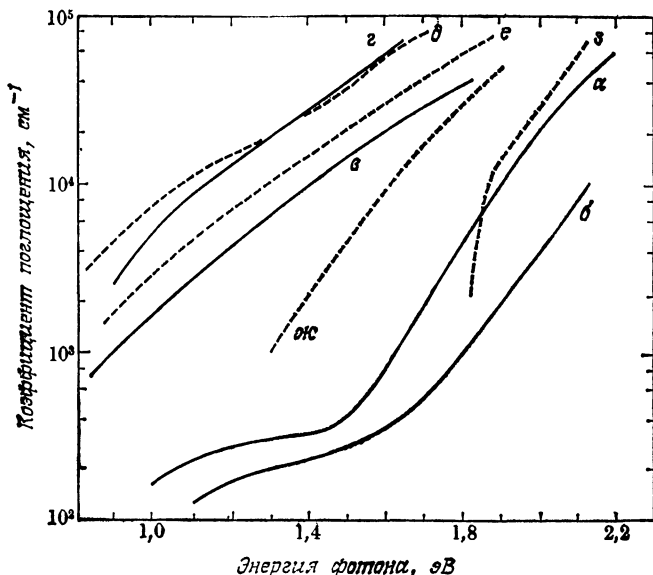


Рис. 7.57. Край оптического поглощения аморфного кремния, приготовленного различными методами.

а — пленки, осажденные в тлеющем разряде при температурах от 500 до 600 К; *б* — пленки, осажденные в тлеющем разряде при ~ 300 К; *в*, *г* — пленки, полученные распылением; *е*, *д* — пленки, полученные испарением; *ж* — отожженные пленки, полученные испарением; *з* — «экстраполированный» край ([165], см. разд. 7.3) (из [806]).

ния. По оси ординат отложена величина, получающаяся из выражения для фототока

$$i_p = eN_0(1 - R)[1 - \exp(-\alpha d)] \frac{\eta\tau}{t_t}, \quad (7.10)$$

где N_0 — число падающих в одну секунду фотонов, R — коэффициент отражения, d — толщина пленки, η — квантовый выход, τ — рекомбинационное время жизни и t_t — время пролета носителя заряда. Следовательно, для слабо поглощаемого света ($\alpha d < 0,4$) ордината представляет собой $\alpha d \eta \tau / t_t$, и с помощью данных по поглощению можно получить кривые, представленные на рис. 7.60. Считается, что падение величины $\eta \tau / t_t$ с уменьшением энергии фотона, хотя и не такое заметное, как падение η , например, для аморфного селена (см. п. 6.5.3), связано с тем

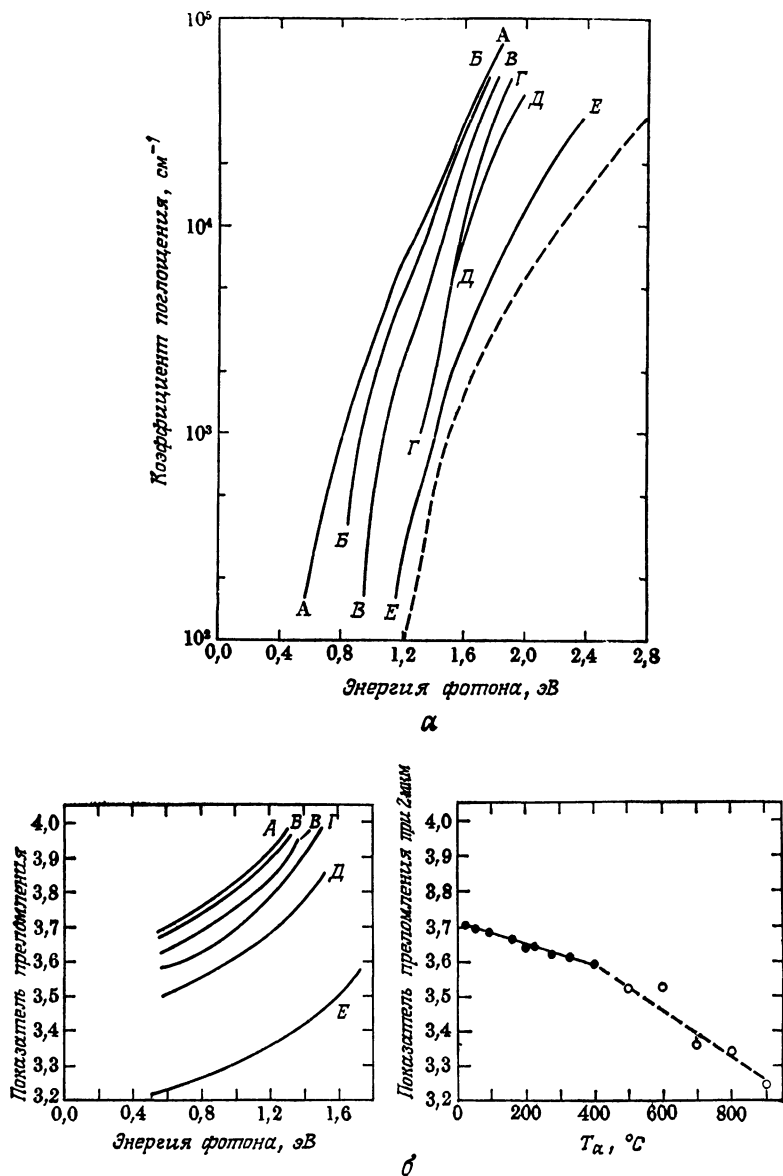


Рис. 7.58. Зависимость края поглощения (а) и показателя преломления (б, в) полученной распылением пленки кремния от отжига в течение 2 ч при различных температурах:

А — $T_a = T_{\text{комн}}$; Б — $T_a = 92^\circ\text{C}$; В — $T_a = 223^\circ\text{C}$; Г — $T_a = 336^\circ\text{C}$; Д — $T_a = 503^\circ\text{C}$; Е — $T_a = 949^\circ\text{C}$. Пленка кристаллизовалась при отжиге при 503°C [168]. На диаграммах а, б пунктирные кривые соответствуют кристаллу. Данные для кристалла на диаграмме а взяты из работы [275].

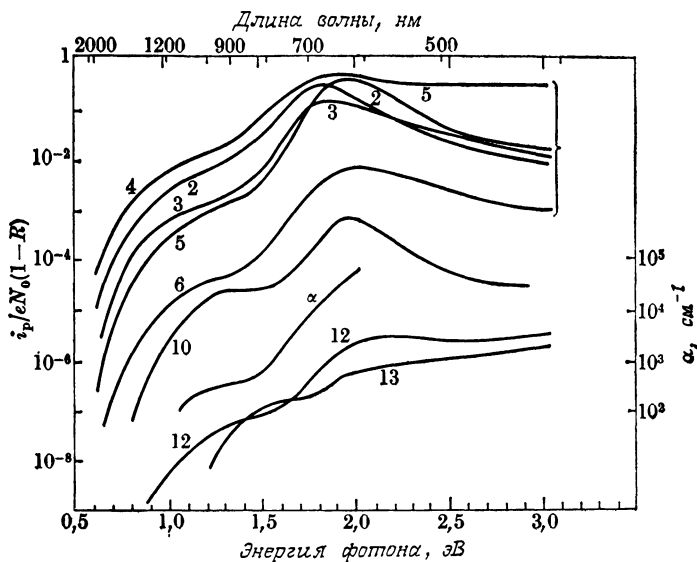


Рис. 7.59. Спектральная зависимость фотопроводимости пленок кремния, полученных в тлеющем разряде и осажденных при различных температурах: $T_d=500-600$ К (кривые 2–6); $T_d=380$ К (кривая 10); $T_d=350$ К (кривая 12); $T_d=300$ К (кривая 13). Ордината представляет собой число создающих ток в контуре носителей заряда, приходящихся на один поглощенный образец фотон. α — коэффициент поглощения пленки, осажденной при $T_d=500$ К [1207].

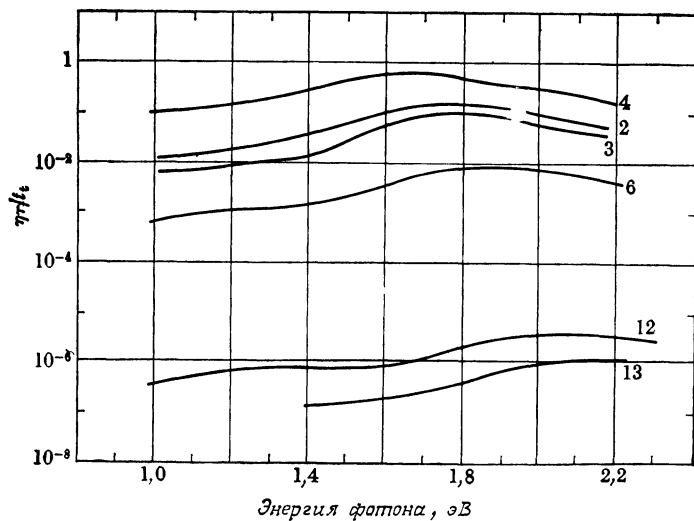


Рис. 7.60. Зависимость величины $\eta t/t_i$ от энергии фотона для нескольких образцов, полученных в тлеющем разряде, данные для которых приведены на рис. 7.59 [806].

же процессом, а именно с возрастанием вероятности квадратичной рекомбинации. Дальнейшее обсуждение процессов рекомбинации при фотопроводимости в кремнии имеется в п. 6.5.2.

Начало фотопроводимости в осажденном в тлеющем разряде кремнии до некоторой степени зависит от температуры осаждения, но из рис. 7.59 видно, что граница фотопроводимости лежит в пределах между $\sim 0,6$ и $0,8$ эВ. Согласно [806] и [1207], эта граница соответствует возбуждению из состояний на уровне Ферми (который сдвигается с изменением T_d , см. рис. 7.41) на край подвижности E_c зоны проводимости или, может быть, на состояния хвоста плотности состояний при E_A , хотя вероятность перехода на последние должна быть много меньше из-за слабого перекрытия начальных и конечных состояний (начальные и конечные состояния локализованы). Такая интерпретация отличается от предложенной в работе [413], где предполагается, что обнаруженная авторами граница при $\sim 0,7$ эВ соответствует переходам из зоны в зону; однако для случая изучавшихся в [413] испаренных пленок край поглощения расположен при гораздо более низких энергиях, чем в пленках, получаемых осаждением в тлеющем разряде, и в действительности по своему положению близко напоминает кривую A из рис. 7.58, a для неотожженного кремния, полученного распылением. В работе [806] плато на кривых рис. 7.59 в интервале $1,1\text{—}1,3$ эВ интерпретируется как следствие максимума плотности состояний (E_V), обнаруженного на этих образцах при измерении эффекта поля (рис. 7.41), а последующий рост фотопроводимости связывается с переходами из зоны в зону. Температурная зависимость фототока для этих пленок обсуждается в п. 6.5.2.

Несмотря на то что люминесценция в кремнии была обнаружена на образцах, полученных испарением в сверхвысоком вакууме [393], большая часть исследований проведена на материале, получаемом осаждением в тлеющем разряде. На рис. 7.61 воспроизводятся результаты [391] для пленок, осажденных при $T_d \sim 450$ К. Возбуждение осуществлялось от криптонового лазера мощностью $0,5$ Вт с длиной волны $647,1$ нм ($\sim 1,9$ эВ). Полоса люминесценции оказывается широкой и имеет структуру, причем относительная высота соответствующих трех пиков меняется с температурой. Интегральная же интенсивность люминесценции не зависит от температуры вплоть до ~ 100 К; при температурах выше 100 К она резко спадает (см. ниже рис. 7.62, a). В противоположность халькогенидам (см. гл. 6 и 9) предполагается, что люминесценция не имеет большого стоксова сдвига и три пика сопоставляются трем типам переходов: $E_A \rightarrow E_B$ ($1,25$ эВ), $E_A \rightarrow E_V$ ($1,10$ эВ) и $E_X \rightarrow E_B$ ($0,92$ эВ).

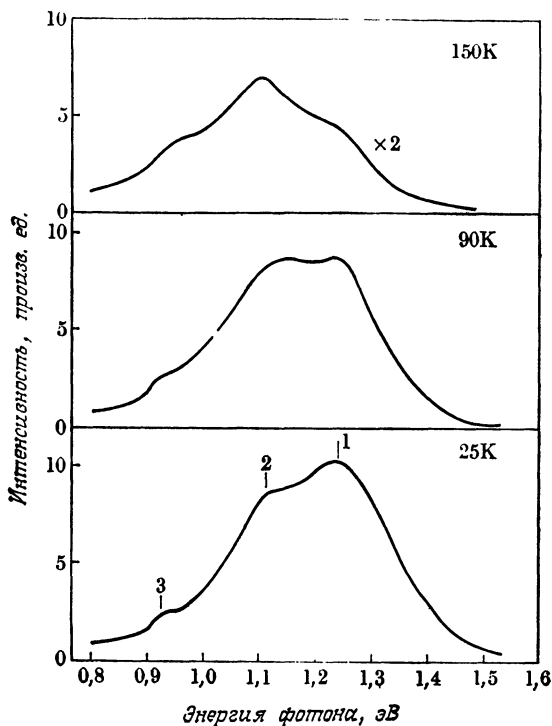


Рис. 7.61. Спектры люминесценции кремния, осажденного в тлеющем разряде при 450 К.

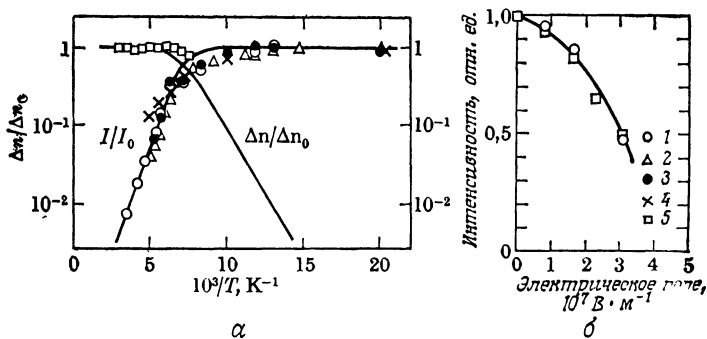


Рис. 7.62. *a* — температурная зависимость нормализованной интенсивности люминесценции для кремния, осажденного в тлеющем разряде при 520 К (1), 440 К (2), 400 К (3) и 320 К (4). Фотопроводимость (5) не зависит от температуры в температурном интервале, где интенсивность люминесценции сильно зависит от температуры.

б — гашение люминесценции электрическим полем [392].

Последующие измерения [392] показали, что хотя для образцов, осажденных при меньшей температуре, интенсивность люминесценции ниже и спектр излучения несколько отличается по форме [390], температурная зависимость интенсивности остается без изменений и, более того, фотопроводимость и люминесценция дополняют друг друга. Рис. 7.62, *а* иллюстрирует оба этих результата. Кроме того, авторы [392] обнаружили, что фотопроводимость и люминесценция имеют совершенно различные времена затухания (люминесценция затухает с постоянной времен ~ 20 нс, приблизительно в 10^5 раз быстрее, чем фотопроводимость), люминесценция линейно зависит от интенсивности возбуждающего света во всем температурном диапазоне и, наконец, люминесценцию можно погасить при приложении электрического поля (рис. 7.62, *б*). Время затухания (20 нс) соответствует почти такой величине, которую следует ожидать для оптического перехода, если орбитали электрона и дырки сильно локализованы; противоположный случай экситона, захваченного на заряженный центр, обсуждается в разд. 9.6 в связи с халькогенидами.

Если мономолекулярную рекомбинацию можно было бы ожидать для тех носителей, которые рекомбинируют через уровни дефектов E_X и E_Y , то рекомбинация «зона — зона» (переход с энергией 1,25 эВ) является мономолекулярной только в особом случае квадратичной рекомбинации. Поэтому Энгеман и Фишер [392] предполагают, что создаваемые светом электронно-дырочные пары либо разделяются, хотя находятся в своем собственном кулоновском потенциале, что приводит в этом случае к фотопроводимости, либо еще рекомбинируют с излучением. Сплошные линии на рис. 7.62, *а* — основанные на этой модели теоретические кривые, а энергия активации 0,12 эВ для люминесценции является мерой энергии связи электронно-дырочной пары, претерпевающей термализацию. Тот факт, что для образцов, осажденных при низкой температуре, интенсивность люминесценции меньше, вероятно, объясняется тем, что в них больше плотность центров, через которые носители исчезают безызлучательным путем. В таких образцах фототок тоже меньше. Гашение люминесценции электрическим полем, показанное на рис. 7.62, *б*, связывается с понижением потенциального барьера для выхода носителей, как это описывается в п. 6.5.3, где та же модель использовалась для объяснения *увеличения* электрическим полем квантового выхода фотогенерации, а также в п. 6.7.6.

Гашение люминесценции электрическим полем и взаимодополняемость люминесценции и фотопроводимости в приготовленном осаждением в тлеющем разряде кремнии видны из данных, полученных на легированных образцах [1091]. При воз-

растании концентраций либо бора, либо фосфора спектр люминесценции сдвигается в сторону меньших энергий фотона, при этом максимум при высоких уровнях легирования располагается при $\sim 0,8$ эВ (рис. 7.63). Для любой легирующей примеси интегральная интенсивность падает с увеличением концентрации примеси, как это показано на рис. 7.64. Авторы [1091] связывают этот факт с увеличением вероятности разделения пар носителей из-за внутренних электрических полей, создаваемых заряженными донорами или акцепторами.

Фотолюминесценция чистого и легированного кремния, получаемого осаждением в тлеющем разряде, исследовалась также в работе [963]. Результаты [963], включающие в себя данные по спектрам возбуждения, показаны на рис. 7.65. Хотя согласно этим данным сдвиг пика люминесценции при легировании оказывается значительно меньшим, чем измеренный в [1091], авторы [963] сообщают, что с ростом температуры растет интенсивность полосы с энергией 0,8 эВ.

Спектр возбуждения выглядит, на первый взгляд, аналогично спектрам, найденным для халькогенидных стекол (гл. 9), однако имеется примечательное различие, состоящее в том, что максимумы лежат при энергиях фотона, соответствующих гораздо более высоким значениям коэффициента поглощения. Как и для халькогенидов, спад в спектре возбуждения со стороны низких энергий связывается просто с уменьшением уровня поглощения; квантовый выход фотолюминесценции фактически не зависит от энергии фотона вплоть до максимума. Спад в спектре со стороны высоких энергий, вероятно, имеет место по другой причине, чем в халькогенидах. А именно спад происходит благодаря увеличению вероятности разделения пары носителей (с последующей безызлучательной рекомбинацией), когда носители термализуются, удаляясь на более далекие расстояния в собственном кулоновском поле. Такое поведение в действительности ожидается, когда носители первоначально обладают большим избытком кинетической энергии (см. п. 6.5.3). Усиление спада в спектре возбуждения со стороны высоких энергий в легированных образцах, вероятно, обусловлено упомянутыми выше внутренними полями, возникающими благодаря заряженным примесям.

В работах [963, 964] сообщается также о температурной зависимости интенсивности люминесценции (рис. 7.66). Для легированных образцов температурная зависимость ослабляется, но для легированных и компенсированных образцов более крутой спад, наблюдаемый в нелегированных образцах при высоких температурах, частично восстанавливается. Показанные здесь результаты относятся к интегральной люминесценции; однако в работе [964] для полос с энергией 0,8 эВ и 1,3 эВ обна-

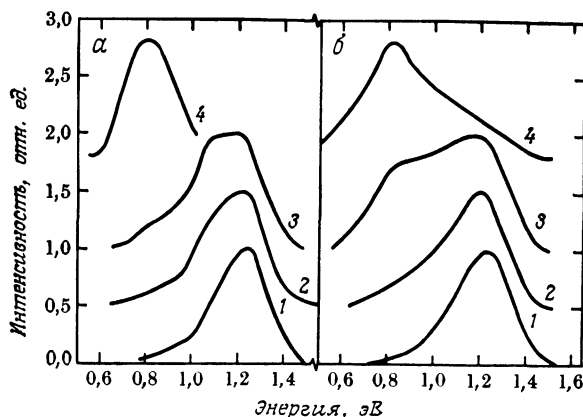


Рис. 7.63. Нормализованные спектры люминесценции в кремнии *p*-типа (а) и *n*-типа (б), полученном осаждением в тлеющем разряде [1091].
 а—кремний, легированный бором при различных значениях отношения $N_{B_2H_6}/N_{SiH_4}$:
 1—0; 2— 10^{-4} ; 3— $5 \cdot 10^{-4}$; 4— $2 \cdot 10^{-2}$.
 б—кремний, легированный фосфором при различных значениях отношения N_{PH_3}/N_{SiH_4} :
 1— 10^{-6} ; 2— $3 \cdot 10^{-5}$; 3— $5 \cdot 10^{-4}$; 4— $3 \cdot 10^{-3}$.

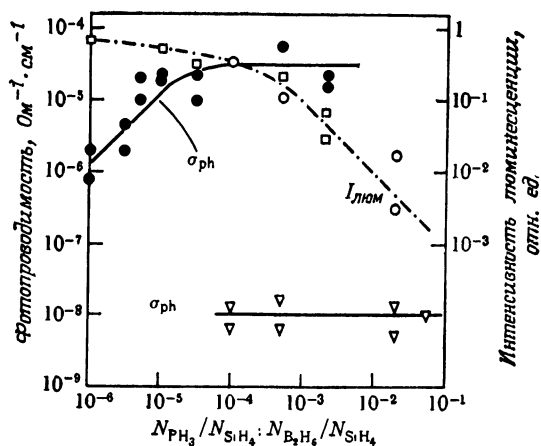


Рис. 7.64. Зависимость интенсивности люминесценции и фотопроводимости от концентрации легирующей примеси отношения парциальных давлений, или парциальных концентраций газовых молекул в газовой смеси) в кремнии, полученном осаждением в тлеющем разряде [1091].
 1— σ_{ph} для Si, легированного бором; 2— σ_{ph} для Si, легированного фосфором; 3— $I_{люм}$ в легированном кремнии.

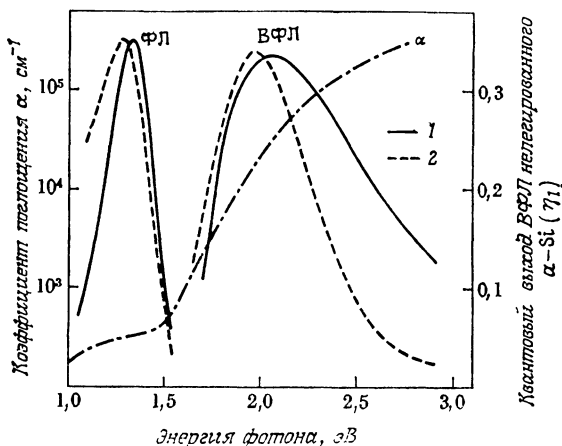


Рис. 7.65. Спектры фотолуминесценции (ФЛ) и спектры возбуждения фотолуминесценции (ВФЛ) при температуре 10 К для нелегированного кремния (кривая 1) и кремния *n*-типа (кривая 2), полученных осаждением в тлеющем разряде.

По оси ординат (справа) отложены абсолютные значения квантового выхода для спектра ВФЛ нелегированного образца; спектр ВФЛ легированного образца нормирован к этой кривой. Интенсивности на кривых ФЛ отложены в произвольном (но линейном) масштабе. Показан также коэффициент поглощения α нелегированного кремния, полученного осаждением в тлеющем разряде, при 300 К [963].

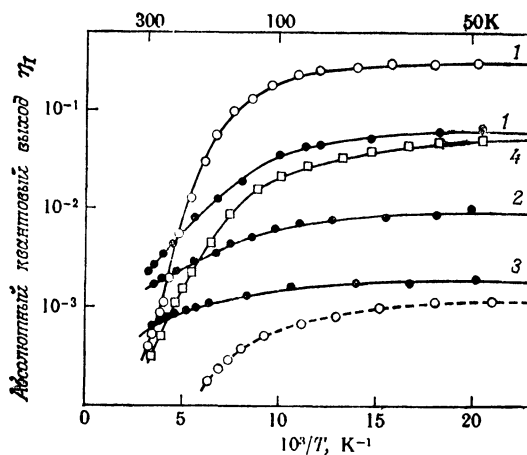


Рис. 7.66. Температурная зависимость люминесценции нелегированного кремния (кривая 1) и легированного кремния *n*-типа (кривые 2, 3) и *p*-типа (кривая 4).

Уровни легирования, выраженные в количестве молекул легирующего газа, приходящихся на миллион молекул силана, соответствуют следующим значениям: 200 (1), 100 (2), 2000 (3) и 75 (4). Пунктирная кривая относится к компенсированному образцу, полученному из газовой смеси, в которой на 10^6 молекул SiH_4 приходится 1700 молекул PH_3 и 1840 молекул B_2H_6 . Возбуждение осуществлялось фотонами с энергией 2,3 эВ [963].

руживаются совершенно различные зависимости, причем первая из этих полос изменяется в меньшей степени.

В работе [1008] сообщается об электролюминесценции от смещенных в прямом направлении диодов типа $p-i-n$, созданных на основе кремния, осажденного в тлеющем разряде. Электролюминесценция имеет максимум при энергии $\sim 1,27$ эВ, что очень близко к значению, найденному для фотолюминесценции. Авторы [1008] сообщают также, что фотолюминесценция снижается по интенсивности и сдвигается в сторону меньших энергий, если из кремния, полученного осаждением в тлеющем разряде, при нагревании удалять водород.

7.8. Плотность состояний в валентной зоне и зоне проводимости аморфных германия и кремния

Плотность состояний в валентной зоне и зоне проводимости аморфных германия и кремния определялась как с помощью методов ультрафиолетовой и рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (УФС, РФС соответственно), так и с помощью других методов.

На рис. 7.67 первые результаты для германия [310, 313, 1096] и кремния [1050], полученные по методу УФС, сравниваются с расчетами $N(E)$ для кристаллических структур алмаза. Для обоих материалов верхняя валентная зона по ширине (от 0 до ~ -4 эВ) аналогична кристаллам, но содержит относительно меньше особенностей, имеет более крутой передний край и максимум при энергии примерно на 2 эВ ближе к краю зоны. Для зон проводимости, очевидно, отсутствует всякая структура, полученная при расчете для кристаллических фаз; однако, согласно [1215], в соответствующих экспериментах нельзя было исключить возможность присутствия слабо выраженного максимума $N(E)$ вблизи края зоны проводимости или монотонного увеличения спада $N(E)$ при $E > 2$ эВ.

Метод РФС позволяет глубже зондировать валентные зоны, но при некотором снижении разрешающей способности. Результаты от поверхности скола кристаллических германия и кремния и от образцов, приготовленных испарением, впервые были получены в работе [793]. На рис. 7.68 мы воспроизводим по существу сходные результаты для германия [344], которые включают в себя также плотность состояний зоны проводимости, полученную по «спектрам частичного фотоэлектрического выхода»¹⁾, который происходит при возбуждении с $3d_{5/2}$ уровней атомного остова.

¹⁾ Эти спектры представляют собой спектральное распределение вторичных оже-электронов, высвобождающихся с глубины $\sim 15-25$ Å. число которых должно быть пропорционально числу фотовозбужденных дырок и, следовательно, распределению конечных состояний.

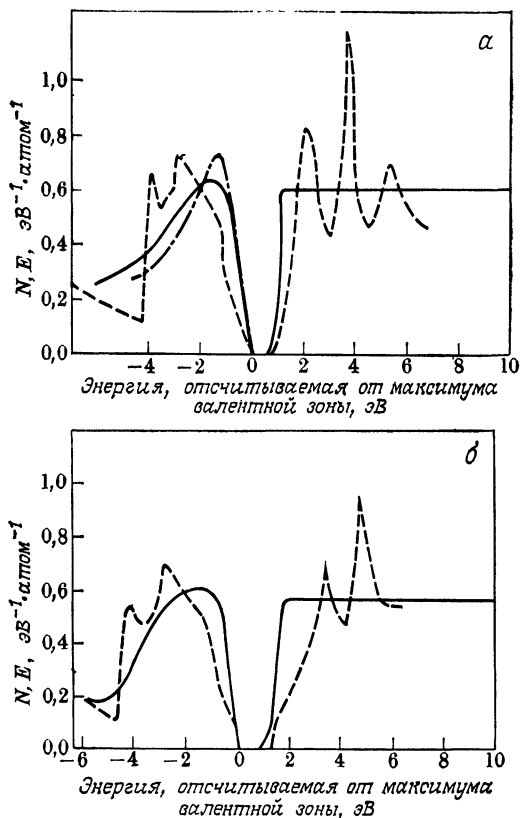


Рис. 7.67. Плотность электронных состояний в приготовленных испарением пленках (а) германия и (б) кремния, полученная с помощью метода УФС [1205].

Пунктирные кривые получены в результате расчета плотности состояний в кубических кристаллических фазах со структурой алмаза.

На диаграмме а для аморфного Ge показаны результаты измерения [313] (сплошная кривая) и оценок [1096] (штрих-пунктирная кривая).

На диаграмме б сплошной кривой показана оптическая плотность состояний аморфного Si.

Сначала обсудим результаты, полученные для кристалла. Плотность валентных состояний (пунктирная кривая в левой части рис. 7.68, а состоит из полосы шириной примерно 5 эВ с довольно плоской вершиной и некоторым указанием на тонкую структуру, имеющуюся в рассчитанном спектре (рис. 7.68, б). Небольшой излом, расположенный при энергии на 0,7 эВ ниже вершины зоны и обозначенный ПС, приписывается поверхностным состояниям [342, 343]. От этой зоны p -типа хорошо определенным минимумом при 6 эВ отделены s — p -зоны общей шириной ~ 7 эВ. По сравнению с теорией (рис. 7.68, б) две

компоненты этих зон разрешаются не так хорошо, но ожидаемый провал вблизи 9 эВ все же виден отчетливо. Экспериментальная плотность состояний зоны проводимости, хотя находится в довольно сомнительном согласии с теорией, содержит тем не менее предсказываемые теорией максимумы при энергиях 2, 4 и 6 эВ, отсчитываемых от вершины валентной зоны. Кроме того, на экспериментальной кривой имеет место заметное плечо, обозначенное E_x , которое предположительно имеет экситонную природу благодаря локализованному характеру образованной при возбуждении дырки на $3d$ -уровне остова. Такие экситонные эффекты не включаются в теоретическую кривую.

Результаты для аморфного германия (сплошная кривая, рис. 7.68, a) при сравнении с кристаллом обнаруживают ряд

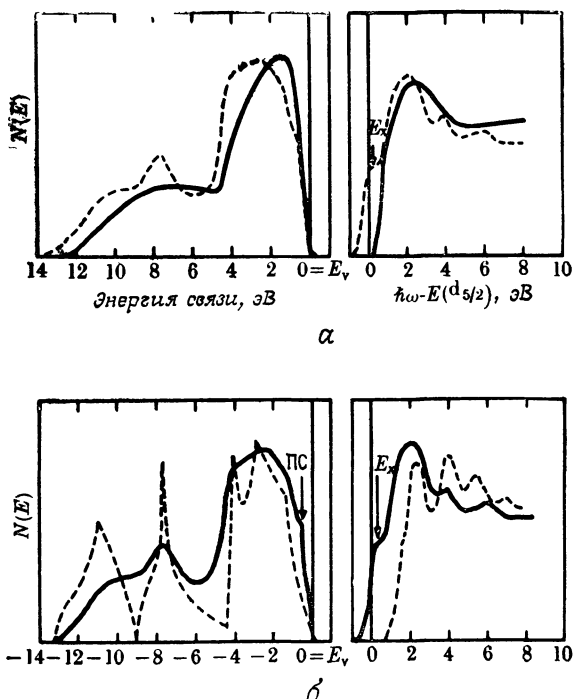


Рис. 7.68. a — плотность состояний аморфного (сплошная кривая) и кристаллического (пунктирная кривая) германия, определенная методом РФС (при энергии фотонов возбуждения 25 эВ).

В случае валентной зоны (диаграмма слева) вычитался фн от вторичных электронов. В случае зоны проводимости (диаграмма справа) $N(E)$ определялась по вторичной эмиссии, а край в пределах 0,5 эВ считался более крутым, с тем чтобы учесть эффекты уширения, проявляющиеся на эксперименте

$б$ — спектр кристалла из диаграмм a в сравнении с расчетом спектра, выполненным Шо. (Данные взяты из работы [344]).

важных особенностей. Как и на рис. 7.67, верхняя валентная зона p -типа несколько уже, имеет более крутой передний край и максимум ее сдвинут в сторону запрещенной зоны. Лежащие ниже s — p -зоны сливаются в одну и как целое сдвинуты на ~ 1 эВ в направлении более высоких энергий (меньших энергий связи). В зоне проводимости можно заметить опять исчезновение трех

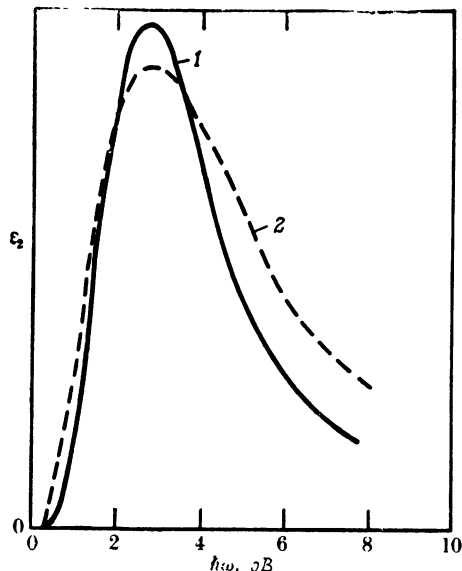


Рис. 7.69. Спектр ϵ_2 для аморфного германия, полученный по данным об $N(E)$ из рис. 7.68, a (кривая 1), в сравнении со спектром, полученным по данным об отражении (кривая 2) [344].

по данным об отражении и показанной ранее на рис. 6.50. С точки зрения сделанных предположений согласие с экспериментом оказывается хорошим, и его следует сравнить с тем, которое получается при расчете на основе плотности состояний кристалла (в тех же предположениях), показанной на рис. 6.52, a .

Для расчета плотности состояний в аморфных материалах существует ряд различных теоретических приближений, и то, как соответствующие результаты воспроизводят экспериментально определенную плотность валентных состояний (ПВС) аморфных германия и кремния, стало чем-то вроде теста справедливости основ той или иной теории. Здесь мы резюмируем достигнутое к настоящему моменту состояние дел для этих материалов. Ранее использовавшиеся методы, основанные на мо-

пиков, присутствующих в спектре кристалла, но в противоположность результатам [313] (рис. 7.67) остается широкий максимум с центром, расположенным при $\sim 2,3$ эВ. Пожалуй, удивительно, что исчезает наблюдаемая в кристалле особенность, связанная с электроном атомного остова.

В работе [344] на основе приведенных выше плотностей состояний в предположении о независимости матричных элементов переходов от энергии и невыполнении правила сохранения квазиимпульса k рассчитан спектр ϵ_2 для аморфного германия. На рис. 7.69 этот результат сравнивается с экспериментальной кривой [316], полученной

дифракциях зонной структуры кристаллического германия, имеющего решетку алмаза, сейчас представляют в основном исторический интерес. Так, приближение «расширенного кристалла» [571], модель «лоренцева уширения плотности состояний» [175, 176], «модель щели Пенна» [1044] и метод «комплексной зонной структуры» (КЗС) [727—729] и [853] — все эти приближения с некоторыми подгоночными параметрами хорошо воспроизводят спектр ϵ_2 аморфного германия, но не в состоянии предсказать плотность состояний (см. [1293]). Впоследствии метод КЗС был усовершенствован [730] путем учета характера ближнего порядка, отличающегося от ближнего порядка в структуре алмаза. Это уточнение частично объясняет показанное на рис. 7.68, а срастание пиков s — p -зон, но не объясняет форму и положение p -зоны.

В настоящее время ясно, что нельзя ожидать успешных результатов от тех приближений, которые не принимают во внимание отличающуюся от кристаллического германия топологию аморфной пленки (например, кольца с числом атомов, не равном шести). Именно ближний порядок, а не отсутствие дальнего порядка имеет первостепенное значение при определении ПВС. Однако отсутствие трансляционной симметрии способствует ликвидации резких особенностей, связанных с влиянием зон Бриллюэна, и обуславливает селективное уширение пиков; для оптических переходов зависимость матричных элементов от энергии сглажена (рис. 6.51), а ограничение, связанное с сохранением квазимпульса k , исчезает.

Расчеты, в основе которых лежат данные о кристаллических политипах германия, имеющих разный характер ближнего порядка, оказались весьма полезными для понимания той роли, которую играет локальное расположение связей в определении плотности состояний. На рис. 7.70 показаны выполненные в работах [617, 618] расчеты методом эмпирического псевдопотенциала плотности состояний для следующих структур: кубической структуры алмаза ($FC-8$), структуры вюрцита ($2H$), $SiIII$ ($BC-8$) (известных также как $GeIV$) и $GeIII$ ($ST-12$). В работах [555—557, 986—989] также рассчитывалась плотность состояний $N(E)$ как для этих структур, так и для неискаженных и искаженных $4H$ - и $6H$ -политипов и различных сетчатых структур. Все эти структуры имеют тетраэдрическую координацию связей (искаженную в случае $BC-8$, $ST-12$ и сетчатых структур), но довольно различную статистику колец. При увеличении размера и сложности элементарной ячейки плотность состояний приобретает более тонкую структуру, но теряет элементы более грубой структуры. Если для случая структуры $ST-12$ (рис. 7.70, г) построить гладкую кривую (точечная линия), чтобы воспроизвести отсутствие влияния зоны Бриллюэна, то

получается большая часть эффектов, наблюдаемых в аморфном германии, т. е. верхняя валентная зона p -типа сдвинута к более высоким энергиям, провал в $s-p$ -зоне сглажен, а зона проводимости носит относительно бесструктурный характер.

Модели сильной связи для аморфного германия распадаются на несколько классов. Первый из них основывается на простом гамильтониане, включающем в себя интегралы взаимодействия

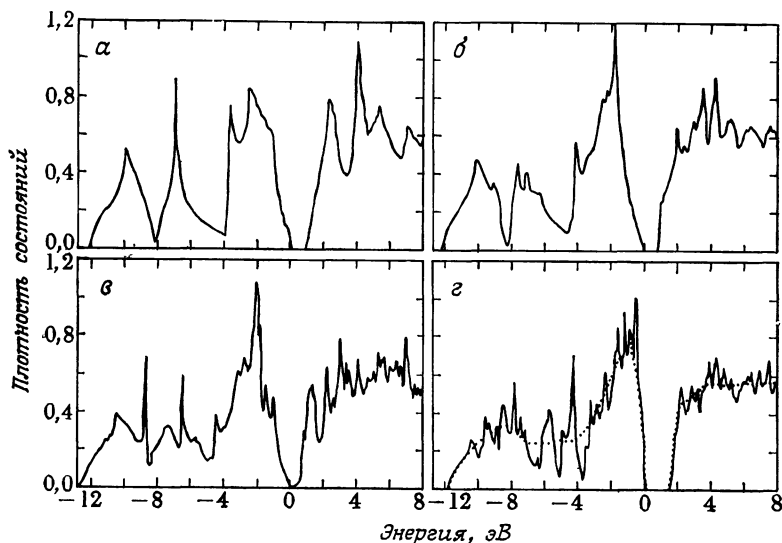


Рис. 7.70. Плотность состояний, рассчитанная в работе [617] для германия, имеющего структуру (а) алмаза, (б) вюрцита, (в) SiIII и (г) GeIII.

Точечная кривая проведена на диаграмме г как огибающая, нивелирующая особенности тонкой структуры спектра, связанные с влиянием зоны Бриллюэна [1293].

V_1 между тетраэдрическими sp^3 -орбиталями, принадлежащими одному и тому же атому, и интегралы взаимодействия V_2 между орбиталями одной и той же зоны, объединяющие ближайших соседей [1292, 1293, 1359—1361]. Предполагается, что существует совершенная тетраэдрическая координация (но подразумевается топологическое разупорядочение), однако количественно разупорядочение выражается в разбросе значений валентных углов (и, следовательно, V_1), а взаимодействием между ближайшими соседями (V_2) пренебрегают. Было доказано [352, 1359], что для *всех* структур с тетраэдрической координацией этот гамильтониан дает запрещенную зону, равную или большую, чем $2|V_2| - 4|V_1|$. На рис. 7.71 показана плотность состояний, рассчитанная для кристаллической структуры алмаза. Зона проводимости ($E > 0$) описывается неадекватно из-за отсутствия учета d -состояний, но возникают грубые особенности

валентной зоны, а именно два максимума в нижней части зоны и отделенная от них p -зона, показанная в виде δ -функции с весом, равным остальной части зоны. Известная ширина этой p -зоны возникает из-за взаимодействия между ближайшими соседями (см. [1410]), которым в данной модели пренебрегают. Форма нижних зон зависит от отношения V_1/V_2 и от топологии; для четырех структур формы зон показаны на рис. 7.72, а. Решетка Бете представляет собой структуру, напоминающую дерево с бесконечным числом ветвей, в которой отсутствуют замкнутые петли, тогда как похожие на кактус решетки Хузи

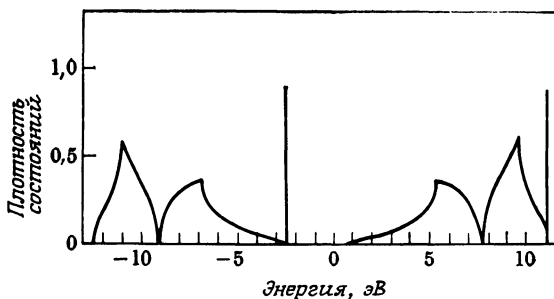


Рис. 7.71. Плотность состояний в методе гамильтониана сильно связанных электронов для кристаллического кремния (германия).

Дельта-функции в каждой зоне имеют вес, равный весу остальной части зоны ($V_1 = 2,5$ эВ, $V_2 = -6,75$ эВ).

построены только из замкнутых петель, по две у каждого атома (см. рис. 7.72, б). Эти псевдорешетки не являются периодическими и полученные для них результаты служат для иллюстрации того, насколько важна статистика колец при определении плотности состояний валентной зоны. Таким образом, отсутствие колец с четным числом атомов или наличие колец с нечетным числом вызывают появление центрального провала в ПВС. На рис. 7.73 показан расчет для случая топологической модели непрерывной случайной сетки (НСС) Полка, состоящей из 201 атома при случайном расположении поверхностных атомов. В работах [617, 618] эта модель применяется к различным упомянутым выше структурным политипам. С помощью этого же метода в работе [1323] рассматриваются эффекты, возникающие из-за наличия свободных связей в решетке Бете, и получен интересный результат, что в этом случае в центре запрещенной зоны появляются состояния.

В работах [221, 1299, 1300] рассчитывалась плотность состояний применительно к множеству атомных кластеров с тетраэдрической координацией. Авторы использовали обобщенную теорию Хюккеля (ОТХ) и получили все основные различия

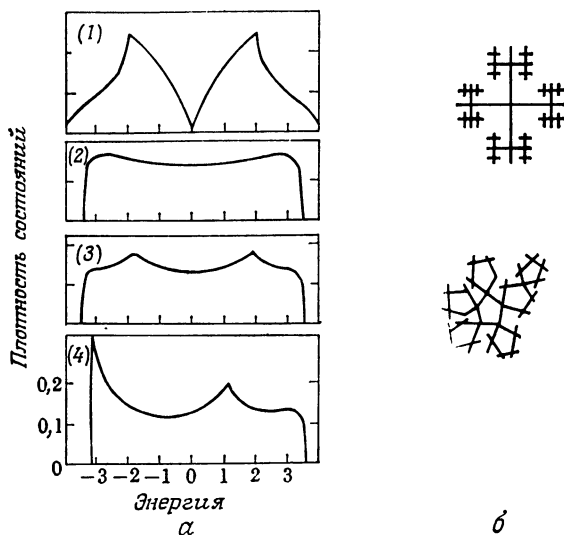


Рис. 7.72. *а* — плотность состояний для однозонного гамильтониана в случае различных решеток кремния (германия): 1 — кубической структуры алмаза; 2 — решетки Бете; 3 — кактусоподобной решетки Хузими с шестиатомными кольцами; 4 — кактусоподобной решетки Хузими с пятиатомными кольцами [1293]. *б* — иллюстрация решетки Бете и кактусоподобной решетки с пятиатомными кольцами [1293].

между плотностями состояний в кристалле и аморфном материале. Однако возможности вычислительной машины в этом методе ограничивали число атомов в кластерах. Для случая структурных моделей с большим числом атомов более удобным

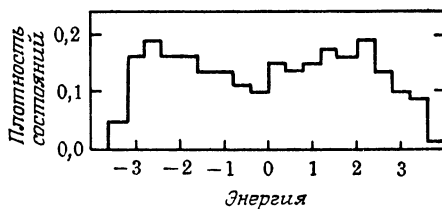


Рис. 7.73. Плотность состояний валентной зоны для однозонного гамильтониана в связанной модели Полка, состоящей из 201 атома.

является метод химического псевдопотенциала, введенного Андерсоном [47, 48] (см. также [179—183, 546, 547, 1364]). Пользуясь этим методом, который через конфигурацию связывающих орбиталей ближайших соседей определяет «локальную плотность состояний», авторы [666, 667] рассчитали плотность

состояний как для двух кристаллических решеток кремния — алмазоподобной и ST-12, — так и для двух моделей НСС — модели Будро — Полка и Коннела — Тёмкина (см. разд. 7.2). Результаты этих расчетов, которые содержат в себе изменение узла к узлу интегралов взаимодействия V_1 и V_2 , показаны на рис. 7.74. Долина в плотности состояний $N(E)$, упоминавшаяся выше несколько раз и показанная здесь при энергии -2 эВ, фактически исчезает в модели Будро — Полка, но появляется снова в модели Коннела — Тёмкина. Поскольку последняя не

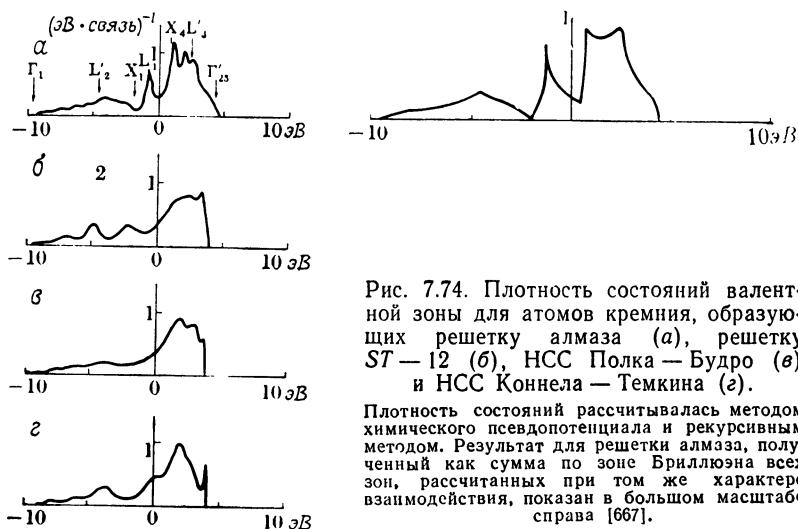


Рис. 7.74. Плотность состояний валентной зоны для атомов кремния, образующих решетку алмаза (а), решетку ST-12 (б), НСС Полка — Будро (в) и НСС Коннела — Тёмкина (г).

Плотность состояний рассчитывалась методом химического псевдопотенциала и рекурсивным методом. Результат для решетки алмаза, полученный как сумма по зоне Бриллюэна всех зон, рассчитанных при том же характере взаимодействия, показан в большом масштабе справа [667].

содержит колец с нечетным числом атомов, но содержит искажения валентных углов, то отсюда вновь видно, насколько важна статистика колец.

На рис. 7.75 показаны спектры ПВС, полученные в работе [866] при использовании того же рекурсивного метода, что и в [667]. Эти спектры относятся к ряду НСС, имеющих увеличивающееся относительное количество колец с нечетным числом атомов. Пять из этих сеток были получены из модели Коннела — Тёмкина процедурой структурной перестройки [107]. Из этих расчетов ясно, что при увеличении количества колец с нечетным числом атомов происходит заполнение провала в зонах состояниями и увеличение крутизны переднего края валентной зоны (см. также [26]).

Близким к рассматриваемому методу расчета ПВС является метод кластеров из решеток Бете (МКРБ) [621, 1395, 1396], приводящий к результатам, которые находятся в полном согласии с описанными выше выводами (см. [619]).

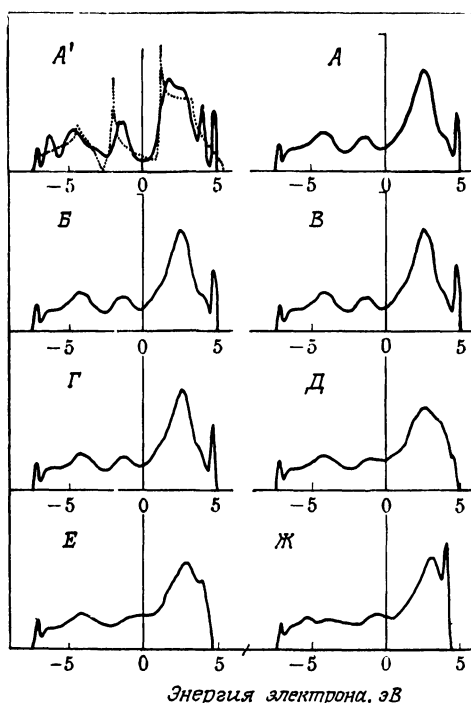


Рис. 7.75. Рассчитанная рекурсивным методом плотность состояний валентной зоны кремния, имеющего кубическую структуру алмаза из 248 атомов (кривая A') и структуру различных НСС, состоящих из 238 атомов (кривые $A - E$) и НСС из 201 атома (кривая $Ж$).

Статистика колец в различных НСС показана в табл. 7.1 [866].

Обзор состояния теории многократного рассеяния внутри атомных кластеров с тетраэдрической координацией [664] сде-

Таблица 7.1

НСС	Число атомов	Число колец, приходящихся на атом		
		5	6	7
Коннел — Темкин (КТ) (А)	238	0	2,432	0
К — Т (Б)	238	0,059	2,270	0,156
К — Т (В)	238	0,158	2,090	0,313
К — Т (Г)	238	0,189	1,955	0,469
К — Т (Д)	238	0,336	1,506	0,808
К — Т (Е)	238	0,398	1,287	1,008
Стейнхардт (Ж)	201	0,430	0,889	0,989

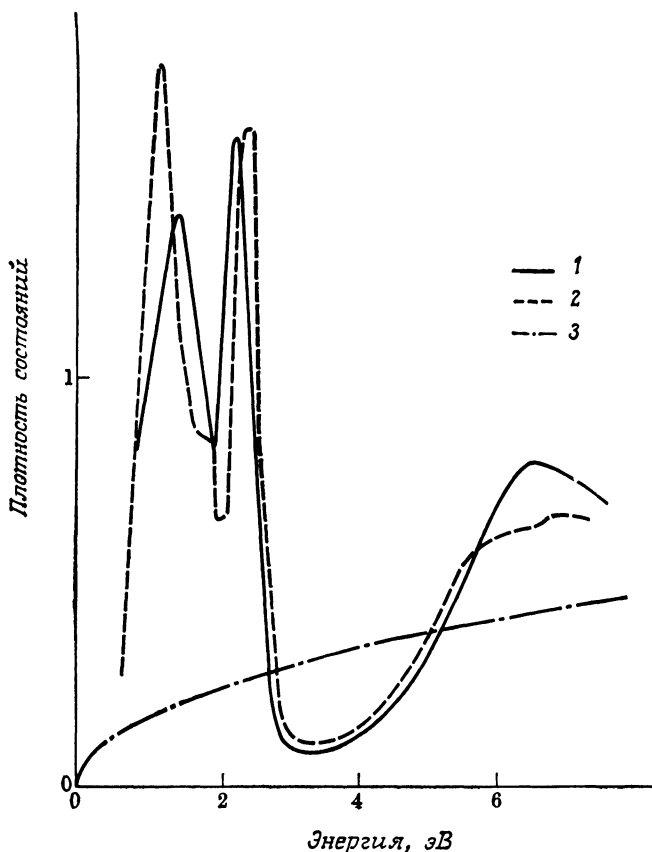


Рис. 7.76. Плотность состояний (валентной зоны и зоны проводимости) для кластеров, в которых восемь узлов, занятых атомами Si, находятся в зигзагообразной (кривая 1) и загораживающей (кривая 2) конфигурациях. Показана также плотность состояний для свободных электронов (кривая 3).

Расчеты проводились с помощью теории многократного рассеяния.

лан в работах [494, 1293]. Из этих расчетов видно, что для плотности состояний вблизи псевдощели важную роль играет локальное расположение атомов: образуют ли они зигзагообразную или загораживающую конфигурацию связей (рис. 7.76). В этом методе не получается реальная запрещенная зона; в нем возникают также проблемы, связанные с граничными условиями и правильным представлением корреляции между кластерами. Этот метод, если он будет развиваться, может оказаться полезным (см. [627]), но в настоящее время он не приносит успеха в применении к более глубоким валентным зонам,

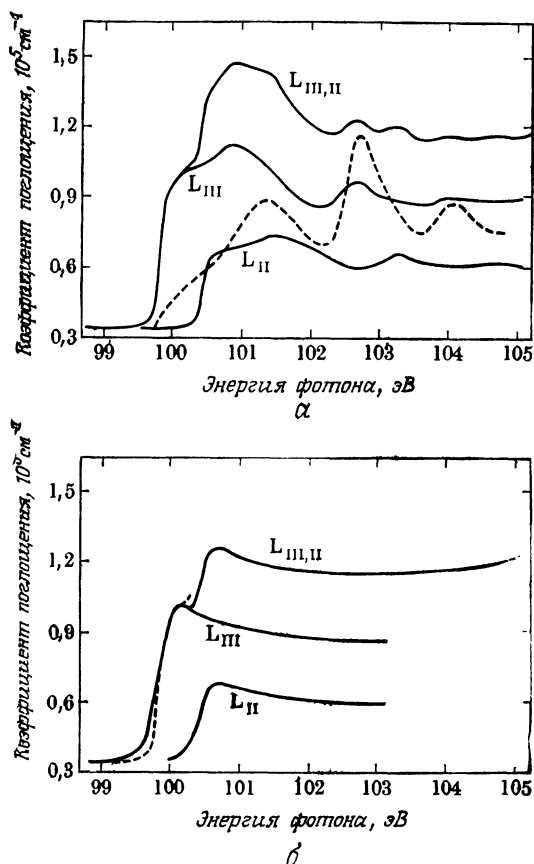


Рис. 7.77. Спектры поглощения рентгеновских лучей, полученных при высоком разрешении для кристаллического (а) и аморфного (б) (приготовленного испарением) кремния [172].

На спектрах разрешаются компоненты L_{III} и L_{II} . На диаграмме а пунктирной кривой изображена плотность состояний, рассчитанная в модели Кейна. На диаграмме б пунктирная кривая воспроизводит часть спектра кристалла из а.

т. е. зонам, расположенным по энергии ниже, чем «нуль» атомного потенциала, когда он взят в форме бублика.

Кривые плотности состояний аморфных германия и кремния, полученные по данным о фотоэмиссии, были показаны на рис. 7.67 и 7.68, а. На рис. 7.77 сравниваются спектры поглощения мягких рентгеновских лучей в кристаллическом и аморфном кремнии, полученные в работе [172]. В обоих случаях спектры разделяются на две компоненты, отделенные друг от друга энергией 0,6 эВ, соответствующей энергии спин-орбитального расщепления $2p$ -уровня атомного остова (при соответствующем

переходе $2p$ -уровень является начальным состоянием). Для кристаллического кремния (рис. 7.77, *а*) наблюдаются три особенности, которые могут соответствовать особенностям теоретической плотности состояний зоны проводимости (показанной пунктирной линией и расположенной выше порога для компоненты L_{III}). Если это именно то, что наблюдается, то вблизи порога появляется значительное усиление поглощения благодаря экситонным эффектам [38]. В дальнейшем результаты обсуждались в работе [173]. Существует возможность, что некоторая структура в коэффициенте поглощения возникает благодаря эффектам ТСПРСРП (разд. 6.3). Во всяком случае спектр аморфной пленки (рис. 7.77, *б*) не обнаруживает такую структуру и в действительности выглядит аналогично спектру, представленному на рис. 7.68, *а*. Попытка рассчитать плотность состояний зоны проводимости аморфного германия с помощью метода плоских волн, ортогонализированных валентным состоянием, была предпринята в работе [179].

Глава 8

МЫШЬЯК И ДРУГИЕ ТРЕХВАЛЕНТНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

8.1. Введение

Некоторые элементы V группы периодической системы в аморфном состоянии являются трехвалентными, два из них, мышьяк и сурьма, изучены наиболее детально. Аморфный фосфор также трехвалентен, висмут же имеет координационное число, отличное от трех, и структура его характеризуется плотной упаковкой атомов. Несмотря на то что структуры кристаллических GeTe и $\text{GeSe}(\text{GeS})$ подобны структурам ромбэдрического и орторомбического мышьяка соответственно, в аморфных формах этих материалов составные элементы находятся в окружении не трех ближайших атомов, а каждый из них имеет координационное число, соответствующее его валентности: Ge имеет координационное число 4, атом халькогена — 2. В связи с этим сплавы GeTe и $\text{GeSe}(\text{GeS})$ включены в гл. 9.

Во многих отношениях свойства трехвалентных элементов являются промежуточными между свойствами четырехвалентных (Ge и Si, гл. 7) и двухвалентных (Se и Te, гл. 10) элементов. Трехвалентные элементы являются традиционными стеклообразователями и входят в состав бинарных, тройных и многокомпонентных халькогенидов (гл. 9). Большая часть настоящей главы касается свойств аморфного и кристаллического мышьяка, и, кроме того, в последнем ее разделе рассматриваются также свойства сурьмы и фосфора.

8.2. Формы мышьяка и способы их получения

В табл. 8.1 приведены некоторые данные о свойствах аллотропических модификаций мышьяка, которые удалось выделить к настоящему времени. В таблице использованы обозначения, введенные в работах [738, 1232]. Ромбэдрический мышьяк, известный как полуметалл, может быть получен в виде монокристаллов [1278]. Орторомбический мышьяк приготавливается из стеклообразной формы посредством нагревания в парах ртути [1195]. Способ получения желтого As описывается в работе [872]. Стеклообразный As в объеме обычным методом за-

Таблица 8.1

Формы мышьяка				
Аллотропическая форма	Структура	Плотность (г·см ⁻³)	Электрические свойства	Примечания
α-Мышьяк	Ромбоэдрическая (A7)	5,72	Металлическая проводимость	Хороший полуметалл
ε-Мышьяк	Орторомбическая	5,54	Полупроводник, ширина запрещенной зоны ~0,3 эВ	Минерал — арсеноламприт
Желтый мышьяк	Не определена	2,07?	Полупроводник, ширина запрещенной зоны ≥ 2,5 эВ	Не стабилен
β-Мышьяк	Аморфная		Полупроводник, ширина запрещенной зоны ~1 эВ	Описаны различные формы, но хорошо не классифицированы
γ-Мышьяк		4,73		
δ-Мышьяк		5,18		

калки расплава не может быть получен, так как он легко возгоняется. Различные формы аморфного As были получены в работе [1232] при нагревании ромбоэдрического As в откачанных запаянных ампулах, помещенных в печь с градиентом температуры 650—700 К. Аморфный As в объеме был получен также методом пиролиза из арсина AsH_3 [1329]. Этот способ может быть использован в промышленности ¹⁾.

В последующих разделах свойства ромбоэдрического и орторомбического As будут сравниваться со свойствами объемного стекла и тонких пленок. Хотя тонкие пленки аморфного мышьяка могут быть получены многими способами, в частности электролитическим методом [158], термическим испарением [902], методом химического осаждения в газовом разряде [583] или при разложении арсина в тлеющем разряде [691], наиболее исчерпывающие данные приводятся для пленок, осажденных методом высокочастотного напыления [483, 487, 488].

Пленки аморфного мышьяка без микропор с хорошей поверхностью, характеризующиеся высокой стабильностью и имеющие толщины в интервале 200 Å — 50 мкм, могут быть получены методом высокочастотного распыления мишеней из поликри-

¹⁾ В настоящей главе мы будем говорить о мышьяке как о стекле даже в том случае, когда его получают не переохлаждением жидкости, а при переносе пара в атмосфере водорода.

сталлического и стеклообразного As в различных газовых средах. Хотя применение водорода позволяет получать высокие скорости осаждения, примерно в 100 раз превышающие физическую скорость для этого газа [887], что свидетельствует о реактивном напылении, пленки, полученные таким способом, являются недостаточно качественными. Они характеризуются сильным поглощением в ИК-области, связанным с колебаниями связи As—H. Напыление в атмосфере химически неактивного аргона дает возможность получать, по-видимому, самые чистые пленки. Скорость осаждения при этом невелика, $\sim 1\text{--}2 \text{ \AA s}^{-1}$. В отличие от осаждения при термическом испарении применение этого метода не требует охлаждения подложек.

8.3. Структура аморфного мышьяка

Структура двойных слоев двух стабильных аллотропических модификаций кристаллического As показана на рис. 8.1, *a* и *b*. Соседние слои расположены на расстоянии, превышающем длину ковалентной связи внутри слоя, но меньшем, чем следует ожидать при вандерваальсовой связи. В ромбоэдрическом As длина связи $r = 2,51 \text{ \AA}$, угол связи $\theta = 97,2^\circ$, и все пары атомов имеют связи в зигзагообразной конфигурации. В орторомбическом As (он изоморфен с черным P) $r = 2,48(9) \text{ \AA}$, $\theta = 94,1^\circ$ или $98,5^\circ$, при этом некоторые пары атомов имеют связи в зигзагообразной конфигурации, другие — в полузигзагообразной. Слои в орторомбическом As более гофрированы, и межслоевое расстояние больше. Элементарные ячейки двух аллотропических форм As показаны на рис. 8.2.

При построении модели аморфного As ковалентная связь внутри слоев усиливалась за счет межслоевой связи. То, что это необходимо, вытекает из рассмотрения функций радиального распределения (ФРР) и структурных факторов $S(k) = I(k)/f^2(k)$, полученных для аморфной и ромбической форм As (рис. 8.3, 8.4). В ФРР ромбоэдрического As максимумы расположены при $2,5 \text{ \AA}$ (три ближайших атома внутри слоя), $3,1 \text{ \AA}$ (три ближайших атома соседнего слоя), $3,7 \text{ \AA}$ (шесть атомов внутри слоя, удаленные на две длины связи), $4,0 \text{ \AA}$ (атомы соседних слоев, удаленные на две длины связи), $4,5 \text{ \AA}$ (атомы внутри слоя, удаленные на три длины связи) и т. д. В аморфном As первый внутрислоевой максимум остается, но первый межслоевой исчезает или по крайней мере сдвигается. Второй максимум в ФРР аморфного As включает в себя максимумы, наблюдаемые в ромбоэдрическом As от атомов, удаленных на две длины связи внутри слоя и из соседних слоев, но следующие два внутрислоевых максимума отсутствуют. Нежелательное взаимодействие между слоями уменьшается за

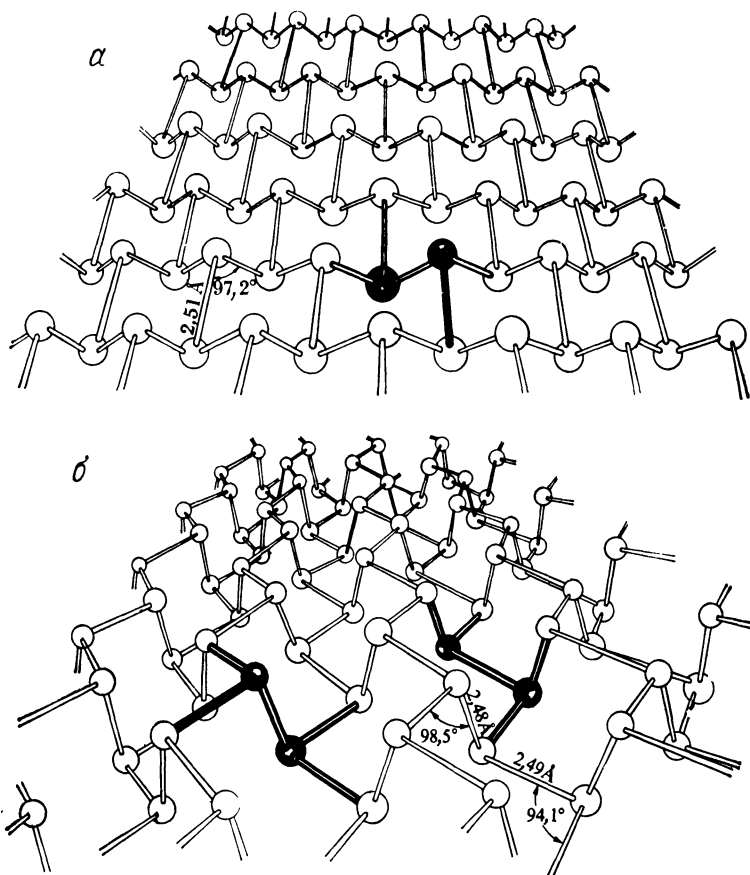


Рис. 8.1. Двойные слои атомов в ромбоэдрическом (а) и орторомбическом (б) мышьяке [483].

Значения длин и углов связей взяты из работ [1195, 1380].

счет раздвижения слоев и вращения их относительно друг друга [736, 1100], смешивания слоев ромбоэдрического и орторомбического As [736, 737] или смешивания атомов внутри данного слоя [1196]. Но в общем микрокристаллитные модели не дают такой хорошей подгонки к экспериментальным $S(k)$ и ФРП, какую дает модель непрерывной случайной сетки (см. ниже).

Вторая причина, по которой уменьшается взаимодействие между слоями в моделях аморфного As, вытекает из того обстоятельства, что при аморфизации наблюдается очень сильное изменение электрических свойств. Полуметаллические свойства ромбоэдрического As обусловлены перекрытием задних лепестков орбиталей атомов соседних слоев [732, 733], а полупровод-

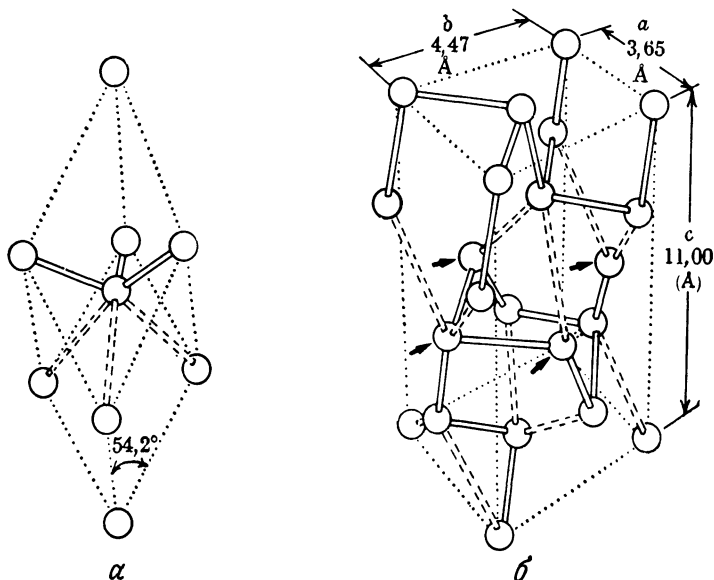


Рис. 8.2. Элементарные ячейки ромбоэдрического (а) и орторомбического (б) мышьяка.

Связь между слоями показана пунктирными линиями [483].

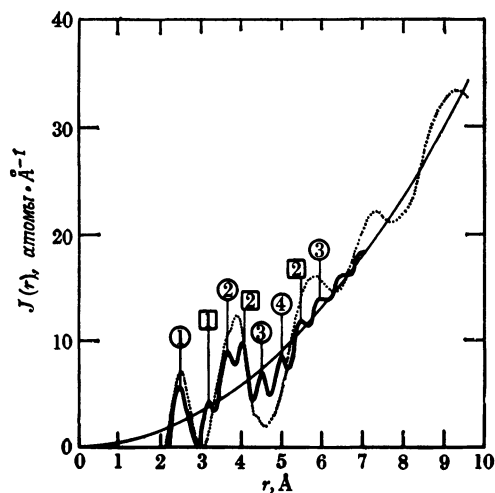


Рис. 8.3. ФРР мышьяка.

Кривая, изображенная точками, соответствует аморфному мышьяку, полученному химическим осаждением, сплошная кривая — тому же материалу, но после отжига при 250 °С, который приводит к частичной кристаллизации (образованию ромбоэдрического мышьяка). Максимумы, отмеченные кружками и квадратами, связываются с внутрислойной и межслойной координацией соответственно. Цифры внутри символов обозначают число ближайших соседей (1, 2, 3 и т. д.). Непрерывной тонкой кривой показана парабола средней плотности $4\pi r^2 \rho_0$ [156].

никовые свойства аморфного As — потерей этого перекрытия. Влияние межслоевой связи на электрические свойства очевидно из того факта, что увеличение межслоевого пространства в орторомбическом As ведет к тому, что он в отличие от ромбоэдрической формы является полупроводником с малой шириной запрещенной зоны.

На рис. 8.5 приведены две кривые ФРР для β - и γ -модификаций аморфного As. Исходя из формы и положения первого максимума, можно сделать вывод о том, что каждый атом

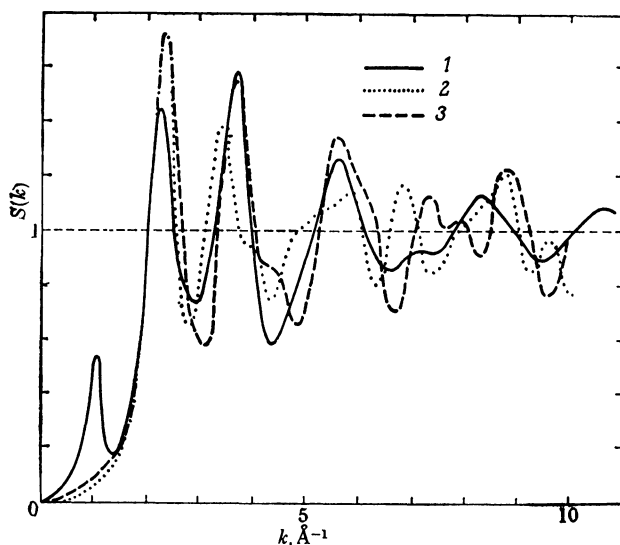


Рис. 8.4. Сравнение структурного фактора $S(k)$ аморфного мышьяка (1) [112, 737] со структурными факторами, ожидаемыми для микрокристаллитов ромбоэдрического (2) и орторомбоэдрического (3) мышьяка размером 12 Å [1195].

мышьяка окружен тремя ближайшими атомами на расстоянии $\sim 2,5$ Å и что большая часть, а может быть и вся разупорядоченность в длине связи обусловлена тепловым движением атомов. Положение второго максимума при $3,75$ Å дает средний угол связи, близкий к 97° . Однако площадь под этим максимумом соответствует 9—10 атомам, указывая на вклад не только шести соседних атомов внутри слоя, как это имеет место в кристалле, но и других атомов. Следовательно, в отличие от ситуации, наблюдаемой в случае аморфного Ge, где вклад во второй максимум ФРР вносят только шесть ближайших атомов, в данном случае оценить степень разупорядоченности углов связи довольно трудно. Наличие минимума между первым и вторым пиками в ФРР означает, что атомы, разделенные двумя

связями, не приближаются на расстояние, меньшее, чем $\sim 2,9$ Å. Более того, поскольку в спектре отсутствуют особенности при 3,2 и 4,5 Å, которые могли бы свидетельствовать о преимуществе зигзагообразной или загораживающей конфигурации связей, интерпретация ФРР в рамках микрокристаллитной модели кажется непригодной. Более естественным, по-видимому, является построение модели аморфного мышьяка на основе непрерывной случайной сетки (НСС) с размытием двугранных углов.

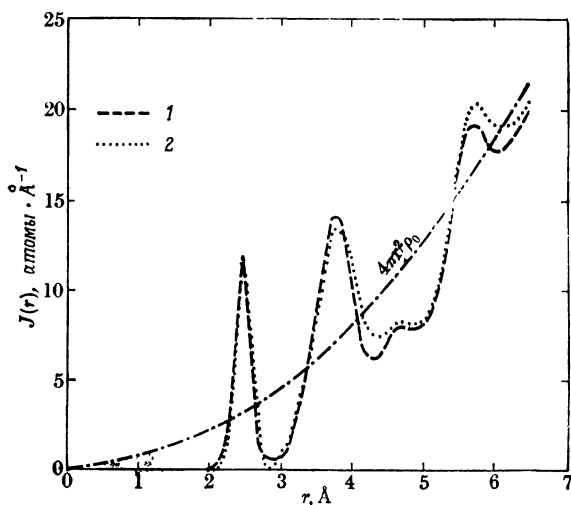


Рис. 8.5. Экспериментальные ФРР β -мышьяка (1) и γ -мышьяка (2) [737].

Гривс и др. [483, 485, 486] построили модель НСС, содержащую 533 атома, каждый из которых имел три ближайших соседа. Процедура построения была аналогична той, которая использовалась для структур с четырьмя ближайшими соседними атомами (разд. 7.2), но с учетом вынужденного разделения атомов, не связанных между собой непосредственно. Это было вызвано существованием «экранирующей» стороны в асимметричных ячейках с тремя связями и достигалось с помощью «распорки» длиной 2,9 Å, соответствующей минимуму экспериментальной кривой ФРР (рис. 8.5). Полученная таким способом модель является довольно рыхлой, насыщенной пустотами, и, несмотря на полную увязанность атомов, она по сравнению с кристаллическими структурами имеет дефицит плотности. Другая особенность модели, которую следует подчеркнуть, состоит в следующем. Хотя в модели использовались только те связи, которые имеются внутри слоев ромбоэдрической или октаэдрической структур, она по существу не является

слоевой: слои разветвляются и соединяются таким образом, что сохраняются лишь в некоторых малых областях.

В соответствии с моделью Гривса — Дэвиса структура аморфного мышьяка включает в себя кольца, состоящие из различного числа атомов (рис. 8.6). На рис. 8.7 пунктиром показано распределение углов связи и двугранных углов¹⁾ для этой модели после уточнения на ЭВМ координат атомов, выполненного с целью уменьшения разброса в длине связей до 0,5% [370].

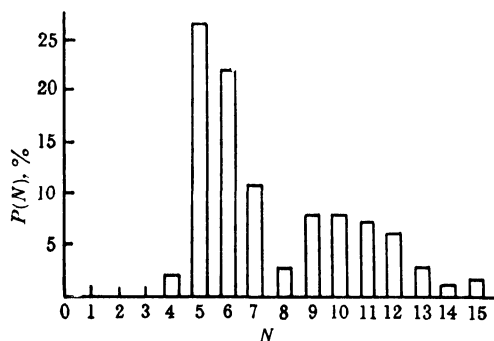


Рис. 8.6 Статистика колец в модели Гривса — Дэвиса; $P(N)$ — содержание N -членных колец [485].

Средний угол связи колеблется около 102° со стандартным отклонением 9° . Однако оказалось, что, используя процедуру, учитывающую релаксацию связей, угол связи можно подогнать почти к любой выбранной величине. Сплошными линиями на рис. 8.7 показано распределение углов связи и двугранных углов после вычисления координат атомов, соответствующих минимальной энергии локальной деформации по методу, использованному для тетраэдрических структур [285, 370, 1220]. Распределение углов связи для этой модели имеет максимум при $98^\circ \pm 6,9^\circ$, а характер распределения двугранных углов говорит о том, что зигзагообразная конфигурация связей преобладает над загораживающей. Нижняя гистограмма на рис. 8.7, б отражает распределение двугранных углов, полученное исключительно из статистики колец с учетом наиболее вероятных двугранных углов, реализующихся в кольцах с различным числом атомов, в которых удовлетворяются требования в отношении углов связи [285].

На рис. 8.8, а для модели без релаксации локальных напряжений показана ФРП в гистограммной форме и после гауссова

¹⁾ Двугранный угол ϕ — это средний угол поворота пар связей, необходимый для того, чтобы расположить связи в загораживающей конфигурации.

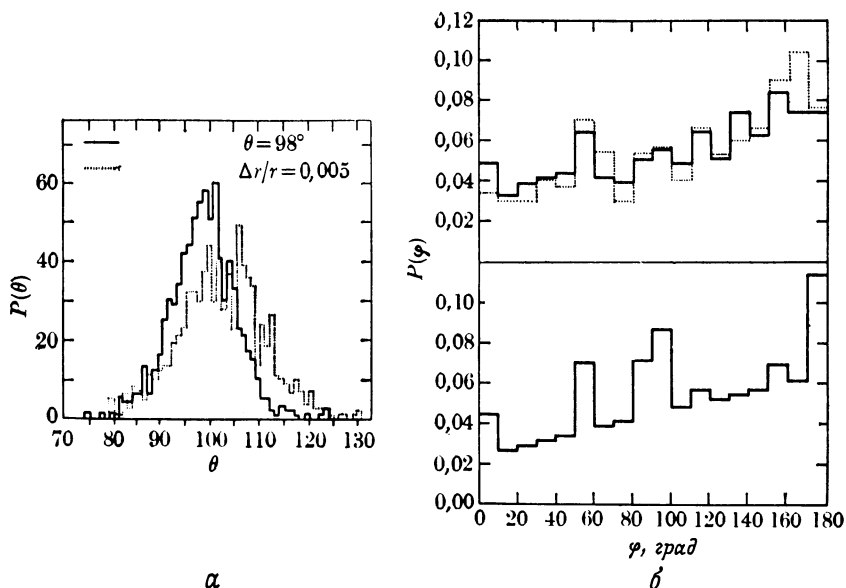


Рис. 8.7. Распределение углов связи $P(\theta)$ (а) и двугранных углов $P(\varphi)$ (б) в модели Гривса — Дэвиса.

Прерывистые линии относятся к начальным координатам после уравнивания длин связи, сплошные — к координатам, соответствующим минимальной локальной энергии (с учетом релаксации). Построение нижней гистограммы в б описывается в тексте. Данные для а взяты из работы [370], для б — из [285].

сглаживания $G(r) = ([J(r)/r] - 4\pi\rho_0 r)$, согласующего высоту первого максимума с экспериментально наблюдаемым. На рис. 8.8, б эта сглаженная ФРР разложена на вклады атомов из различных координационных сфер. В отличие от модели непрерывной случайной сетки с координационным числом 4 в этом случае второй максимум содержит вклад от атомов, удаленных на расстояние, большее чем две длины связи.

Гривс [484] показал, как можно получить ФРР, изображенную на рис. 8.8, посредством вычисления $J_n(r)$ ($n = 1, 2$ и 3), исходя исключительно из статистики колец и распределения углов связи и двугранных углов. Этот шаг в интерпретации ФРР с позиций упомянутых выше параметров (измеренных также в тетраэдрических структурах [1282, 1283, 1284]) является существенным продвижением вперед по пути разработки обратной процедуры — извлечения сведений о параметрах, определяющих локальную топологию некристаллических структур, непосредственно из ФРР.

На рис. 8.9 сравнивается ФРР, соответствующая модели Гривса — Дэвиса с учетом релаксации локальных напряжений, с двумя экспериментальными ФРР (показанными на рис. 8.5).

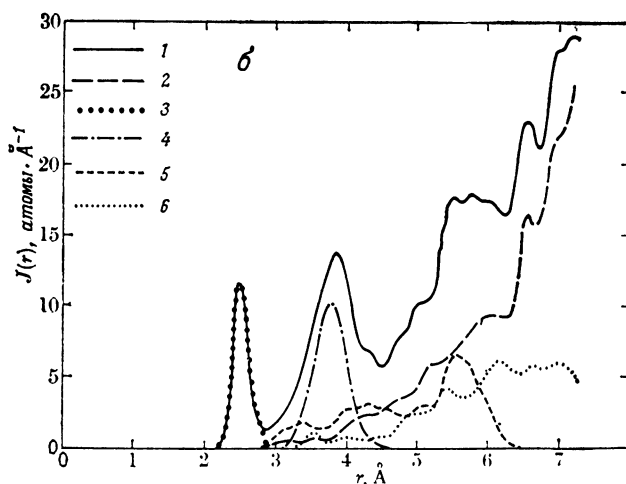
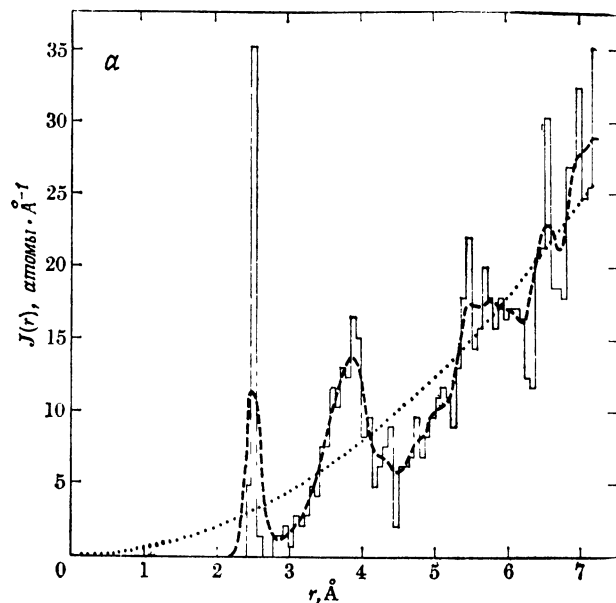


Рис. 8.8. *a* — ФРР для модели Гривса — Дэвиса без релаксации связей, приведенная к длине связи мышьяка.

Пунктирная кривая соответствует гауссову размытию гистограммы. Кривая, изображенная точками, является параболой средней плотности.

b — Части ФРР модели, т. е. $J_n(r)$ с соответствующими n :

1 — общая ФРР; 2 — фон; 3 — ближайшие соседи (первая координационная сфера); 4 — вторые соседи (вторая координационная сфера); 5 — третья координационная сфера; 6 — четвертая координационная сфера. Данные взяты из [485].

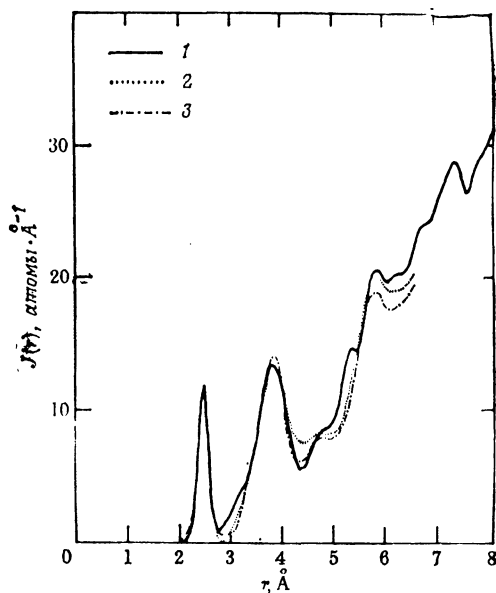


Рис. 8.9. Сравнение ФРР модели Гривса — Дэвиса с учетом релаксации связей с экспериментальными кривыми, полученными Кребсом и Стеффеном [737] (из работы [285]).

1 — модель; 2 — γ -мышьяк; 3 — β -мышьяк.

Совпадение кривых очень хорошее; при этом получается, что средняя плотность (парабола, около которой колеблется ФРР), пересчитанная на длину связи, равна $4,8 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, в то время как измеренные плотности двух аморфных форм As равны $4,74$ и $4,97 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Дальнейшее изменение координат атомов до получения углов 102 и 96° , соответствующих аморфным P и Sb, дает возможность вычислить ФРР для этих материалов (рис. 8.10). Здесь совпадение не столь хорошее, как в случае мышьяка, хотя плотности, полученные из ФРР, довольно близки к экспериментальным значениям: $2,2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ для P (экспериментально определенные значения для красной и черной форм P равны $2,34$ и $2,7 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ соответственно) и $5,07 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ для Sb (экспериментальное значение равно $5,01 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$). Более поздние данные по исследованию ФРР аморфного P приведены в работе [735].

Сопоставление структурных факторов $S(k)$, соответствующих модели Гривса — Дэвиса, и экспериментальных данных [112] было сделано Гривсом, Дэвисом и др. [285, 485, 486]. Максимум вблизи 1 Å^{-1} (рис. 8.4), присутствующий в аморфном As, но отсутствующий в кристаллическом, предсказывается

этой моделью. Однако ошибки в преобразовании Фурье могут приводить к ложным пикам в этой области k , а число рассматриваемых в модели атомов недостаточно велико, чтобы с определенностью сказать, является ли это совпадение случайным или нет. Подобный пик наблюдается также в аморфных As_2S_3 и As_2Se_3 . Согласно Смит и др. [1195], этот пик соответствует пространственному удалению друг от друга неких элементов

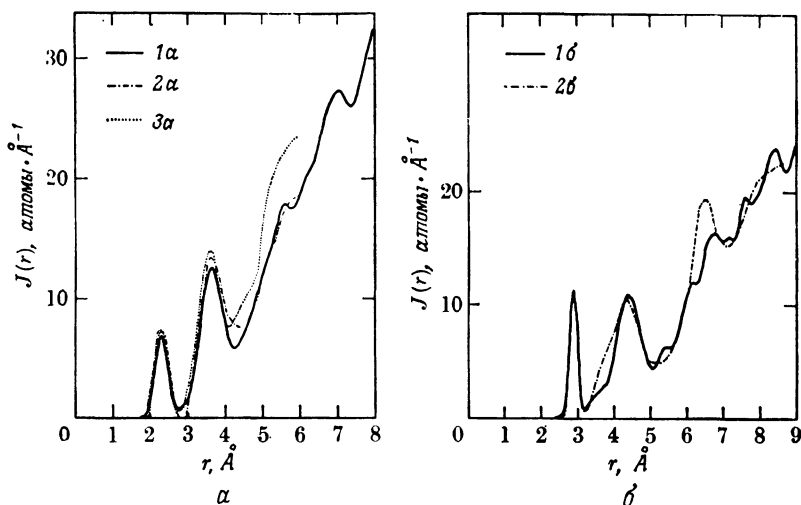


Рис. 8.10. Сравнение ФРП, полученной для модели Гривса — Дэвиса с учетом релаксации координат к средним углам, равным 102° и 96° , с экспериментальными, полученными для аморфного фосфора (а) [602] и аморфной сурьмы (б) [737] (из работы [285]).

1а, 1б — модель; 2а — красный фосфор; 3а — черный фосфор; 2б — аморфная сурьма.

структуры на расстояние $\sim 6 \text{ \AA}$, а площадь под пиком обозначает, что корреляционная длина равна примерно $20 \text{ \AA}$. Эти авторы в случае As отдают предпочтение квазикристаллитной модели, содержащей слои, подобные тем, какие имеются в структуре орторомбического As, но разупорядоченные. Слои удалены друг от друга на расстояние $\sim 6 \text{ \AA}$ и имеют линейные размеры около $20 \text{ \AA}$. Для аналогичных максимумов в As_2Se_3 и As_2S_3 Бишоп и Шевчик [133] предложили такое же объяснение, а в работах [290, 897] этот пик связывается с присутствием в соответствующих материалах As_4Se_6 и As_4S_6 .

8.4. Электрические свойства аморфного мышьяка

Температурная зависимость электропроводности пленки As, полученной методом катодного напыления, а также объемного стекла и двух кристаллических форм As показана на рис. 8.11.

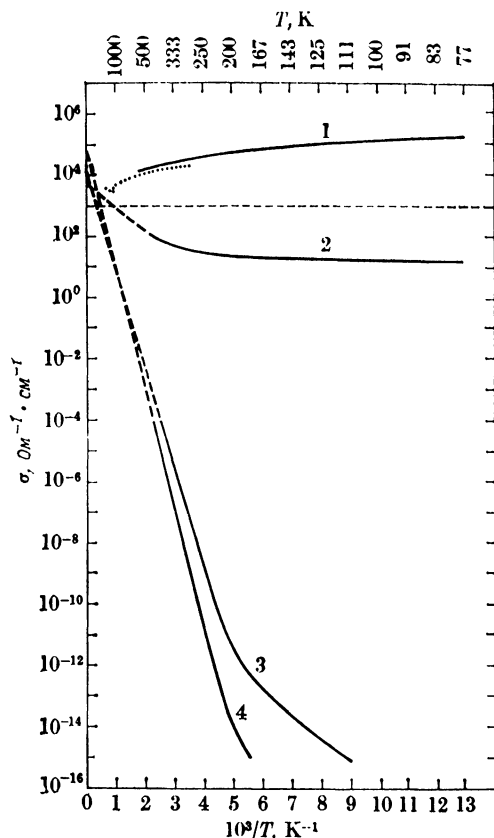


Рис. 8.11. Температурная зависимость проводимости σ для ромбоэдрического мышьяка (1), орторомбического мышьяка (2), мышьяка, полученного при катодном напылении (3) и стеклообразного мышьяка (4).

Горизонтальная пунктирная линия обозначает минимальную металлическую проводимость ($\sim 980 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) для случая трех ближайших соседних атомов [486].

Горизонтальная линия, изображенная пунктиром, соответствует минимальной металлической проводимости (гл. 2) для материалов с координационным числом 3. Из рисунка видно, что ромбоэдрический мышьяк имеет металлическую проводимость, а орторомбический мышьяк является полупроводником с малой шириной запрещенной зоны ($\sim 0,3 \text{ эВ}$), в котором при низкой температуре осуществляется проводимость по примесной зоне. Аморфный мышьяк как в форме пленки, полученной методом катодного напыления, так и в форме объемных образцов представляет собой полупроводник с шириной запрещенной зоны $\sim 1,2 \text{ эВ}$. Несколько большее значение энергии активации проводимости в объемных образцах ($\sim 0,74 \text{ эВ}$) по сравнению с

пленками находится в соответствии с тем, что оптическая ширина запрещенной зоны в объемном стекле также несколько выше (разд. 8.5).

Рис. 8.12 иллюстрирует влияние на свойства аморфных пленок As скорости их осаждения. Для получения пленок использовался метод высокочастотного напыления на подложки, находящиеся при температуре 290 К. После осаждения пленки отжигались при 450 К в течение 1 ч. Как видно из вставки на рисунке, по мере увеличения скорости осаждения энергия активации проводимости увеличивается от $\sim 0,63$ до $\sim 0,7$ эВ. Одновременно при увеличении скорости осаждения (примерно в семь раз) уменьшается плотность пленок (примерно на 10%). Влияние отжига на свойства пленок показано на рис. 8.13. Данные этого рисунка относятся к образцам типа «сэндвич» (пленка расположена между электродами). В этом случае отклонение от линейности в зависимости $\log \sigma$ от $1/T$ при низких температурах (ниже ~ 220 К) видно более отчетливо, чем на рис. 8.11. Отжиг при 332 и 353 К приводит к уменьшению проводимости в области низких температур, где выполняется соотношение $\log \sigma \sim T^{1/4}$, характерное для проводимости с пере-

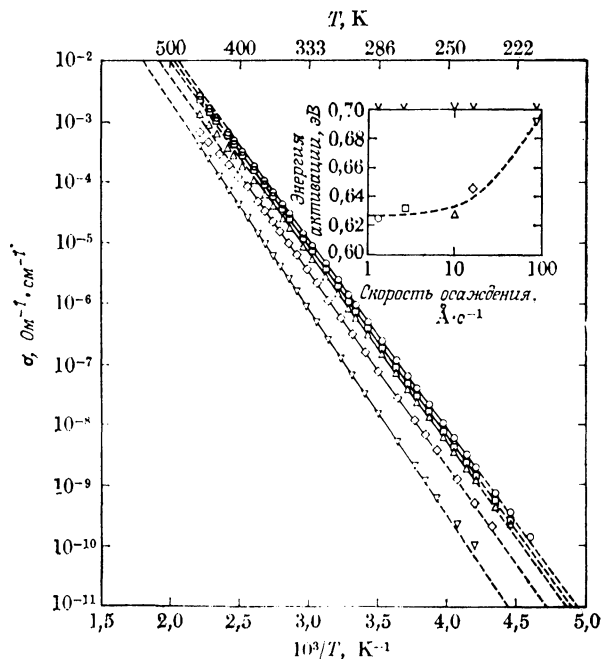


Рис. 8.12. Влияние скорости осаждения на температурную зависимость проводимости мышьяка, полученного катодным напылением на подложки с температурой 290 К и отожженного при 450 К в течение 1 ч [488].

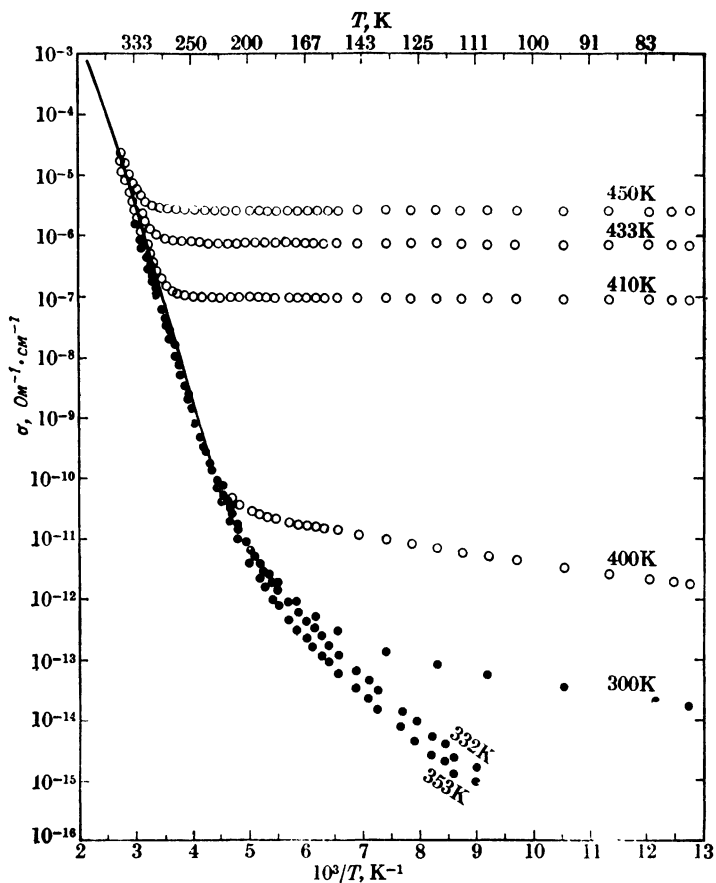


Рис. 8.13. Температурная зависимость проводимости мышьяка, полученного методом катодного напыления.

Образцы типа «сэндвич». Нагревание при температурах выше 353 К сопровождается увеличением проводимости, что, вероятно, связано с частичной кристаллизацией, приводящей к образованию высокопроводящих путей, соединяющих электроды [488].

менной длиной прыжка вблизи уровня Ферми. (Используя уравнение (2.63) со значением $\alpha^{-1} = 10 \text{ \AA}$, из наклона кривых получаем $N(E_F) \approx 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$.) Дальнейший отжиг пленок приводит к противоположному эффекту — росту проводимости. Это связано с частичной кристаллизацией пленок, приводящей к созданию высокопроводящих каналов между электродами. Сплошная кривая на рис. 8.13 получена для образца со щелевой конфигурацией электродов. В этом случае частичная кристаллизация также имеет место, но не проявляется в эксперименте.

Для всех пленок, полученных катодным напылением, пересечение температурных характеристик с осью ординат при $1/T \rightarrow 0$ происходит при $\sigma_0 \approx 2 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Для объемного стекла соответствующее значение $\sigma_0 = 9 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Такие значения σ_0 характерны для процесса переноса носителей заряда по нелокализованным состояниям. Написав $\sigma_0 = \sigma_{\min} \exp(\beta/2k)$, где β — температурный коэффициент оптической ширины запрещенной зоны ($\sim 6 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} \cdot \text{град}^{-1}$; см. ниже), получаем $\sigma_{\min} \approx 7 \cdot 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для пленок и $\sim 3 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для объемного стекла. Эти значения $\sigma_{\min}$ близки к теоретическому значению $\sigma_{\min} = 9,8 \cdot 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, показанному на рис. 8.11. Значение $E_c - E_F$ (термо-э. д. с. при комнатной температуре отрицательна) равно $E(0) - 300\beta/2$, т. е. равно 0,65 эВ для объемного стекла и 0,54—0,61 эВ для пленок (в зависимости от скорости их осаждения). Следовательно, уровень Ферми находится вблизи середины оптической ширины запрещенной зоны, которая в случае объемного стекла равна $\sim 1,3$ эВ и в случае пленок $\sim 1,1$ эВ.

В работе [545] сообщалось, что в аморфном мышьяке, осажденном методом катодного напыления на подложки, охлажденные до 77 К, проводимость на постоянном токе изменяется с температурой по закону $T^{-1/4}$. После отжига пленок при комнатной температуре зависимость проводимости от температуры становится типа T^{-1} с энергией активации 0,5 эВ.

Измерения температурной зависимости проводимости на постоянном токе σ , термо-э. д. с. S и холловской подвижности μ_H в аморфном мышьяке были сделаны Митилинеу и Дэвисом [555] (см. также [283]). Результаты, показанные на рис. 8.14, были объяснены увеличением вклада проводимости по локализованным состояниям, примыкающим к краям зон, при уменьшении температуры. Был сделан анализ этих данных в соответствии с процедурой, рассмотренной в гл. 6. В переходной области коэффициент Пельтье $\Pi = ST$ имеет температурную зависимость, противоположную той, которая имеет место в случае проводимости по нелокализованным или локализованным состояниям. Эффект Холла является положительным, т. е. имеет знак, противоположный знаку термо-э. д. с. Аномалия знаков термо-э. д. с. и эффекта Холла в аморфном мышьяке противоположна той, которая обычно наблюдается, например, в халькогенидах. Знак эффекта Холла в аморфных полупроводниках обсуждался в разд. 2.14 и п. 6.4.7, а также в работах [378, 379].

Частотная зависимость проводимости аморфного мышьяка была измерена Эллиотом и Дэвисом [371]. На рис. 8.15 показаны частотные и температурные зависимости проводимости пленок, полученных методом катодного напыления, и объемного стекла. Хотя $\sigma(\omega)$ в пленках при достаточно низких температу-

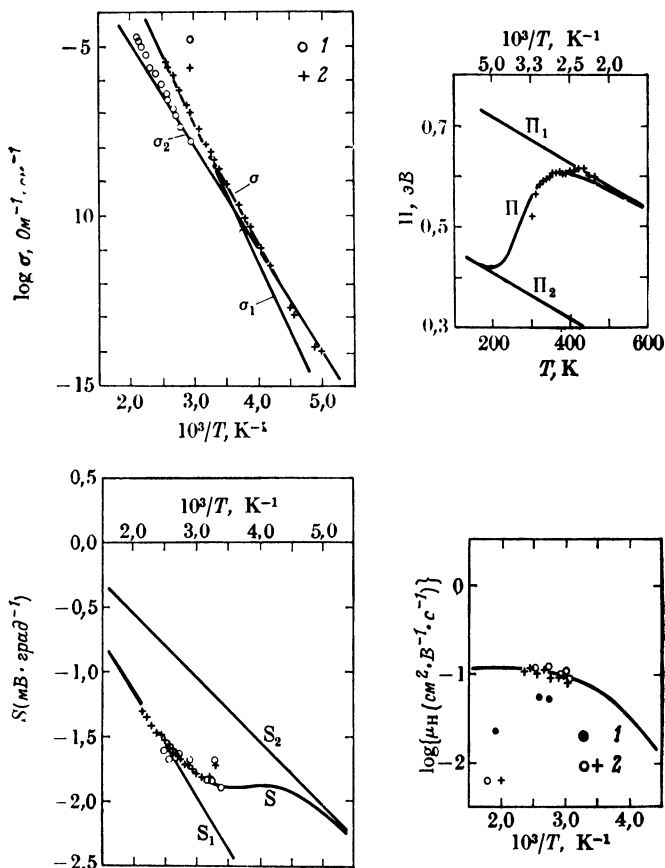


Рис. 8.14. Зависимость от температуры σ , термо-э. д. с. S , коэффициента Пельтье Π и холловской подвижности μ_H в аморфном мышьяке.

Сплошные линии соответствуют теоретической подгонке, основанной на предположении о том, что проводимость осуществляется по двум каналам, по E_C и E_A [955].

1 — пленки, полученные методом катодного напыления; 2 — объемное стекло. Термо-э. д. с. положительна, эффект Холла отрицателен.

рах изменяется как ω^s с $s \approx 0,9$ и может быть объяснена в рамках модели прыжковой проводимости по уровню Ферми, в объемном стекле $\sigma(\omega)$ существенно отлична. Во-первых, значение $\sigma(\omega)$ в стекле на несколько порядков ниже, чем в пленках, во-вторых, показатель степени s изменяется с температурой (от $\sim 0,5$ до $\sim 0,9$ при изменении температуры от 264 К до 80 К). Разумное объяснение этих результатов дано в работе [371].

Очень сильным оказалось влияние давления на проводимость объемных образцов стеклообразного мышьяка на постоянном токе [371, 372]. При увеличении давления до 40 кбар

проводимость при комнатной температуре возростала более чем на 7 порядков величины. При этом давлении образец необратимо переходил в ромбоэдрическую форму, причем переход сопровождался дополнительным увеличением проводимости еще на 5 порядков величины. Такое поведение наблюдается независимо от скорости повышения давления и от того, меняется ли давление плавно или ступенями (рис. 8.16). При снятии давления до момента необратимого перехода образца в кри-

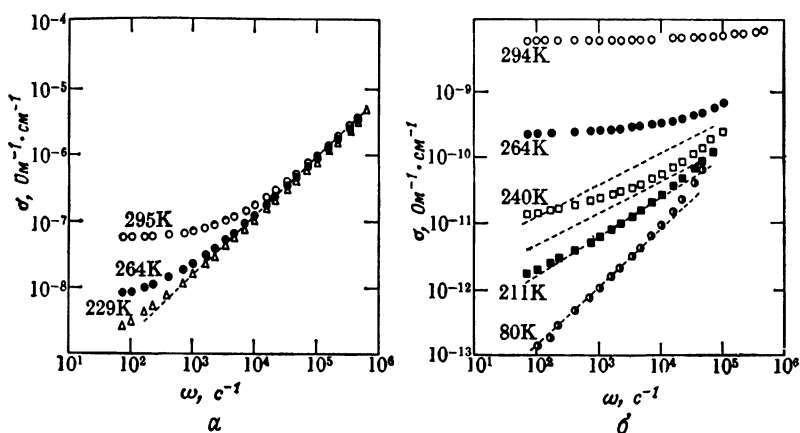


Рис. 8.15. Частотная и температурная зависимости проводимости аморфных пленок мышьяка, полученных методом катодного напыления (а), и объемных образцов стеклообразного мышьяка (б).

Пунктирные линии получены после вычитания проводимости на постоянном токе [371].

сталлическую фазу происходит некоторое восстановление образца (кривая «б» на рис. 8.16), но его окончательное сопротивление остается ниже сопротивления исходного материала. Изменение сопротивления с температурой такого образца показано на рис. 8.17. Линейная зависимость $\log R$ от $T^{-1/4}$, показанная на рис. 8.17, б, означает, что осуществляется проводимость с переменной длиной прыжка. Наклон прямой в предположении, что $\alpha^{-1} = 10$ А, дает плотность состояний дефектов на уровне Ферми, возникающих при давлении, равную $\sim 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$. Распределение локализованных состояний в запрещенной зоне аморфного мышьяка будет рассмотрено в разд. 8.6. Данные о фотопроводимости двух пленок, полученных методом катодного напыления с последующим отжигом, приводятся в работе [488]. Температурная зависимость фототока [488], изображенная на рис. 8.18, аналогична зависимости, наблюдаемой во многих халькогенидных стеклах и Si, осажденном в тлеющем разряде (см. гл. 6, 7, 9). В области А фототок

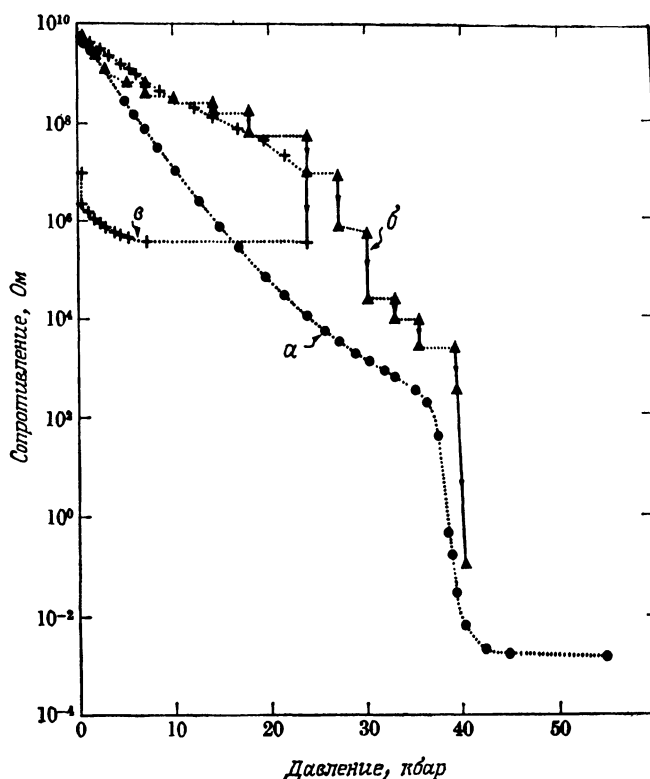


Рис. 8.16. Зависимость от давления проводимости стеклообразного мышьяка при комнатной температуре.

Кривая *a* соответствует скорости увеличения нагрузки $1,35 \text{ т} \cdot \text{мин}^{-1}$, кривая *b* — $0,45 \text{ т} \cdot \text{мин}^{-1}$. В последнем случае при определенных значениях давления увеличение нагрузки прерывалось, и кривая *c* относится к образцу, возвращенному к атмосферному давлению от 24 кбар [371, 372].

меньше темнового и линейно зависит от интенсивности света. За максимумом фототок больше темнового. Установлено, что в области *B* фототок от интенсивности света зависит сублинейно (с показателем, лежащим в интервале от 0,7 до 0,9) и в области *C* — приблизительно линейно. Энергия активации в области *C* равна $\sim 0,12 \text{ эВ}$ и по аналогии с данными для Si, осажденного в тлеющем разряде, может быть отождествлена с интервалом энергии вблизи края зоны проводимости, в котором расположены локализованные состояния. Величина этого интервала несколько меньше того значения, которое упоминалось при описании данных, приведенных на рис. 8.14. В спектральной зависимости фотопроводимости этих пленок наблюдается спад в области края поглощения, но заметная фотопро-

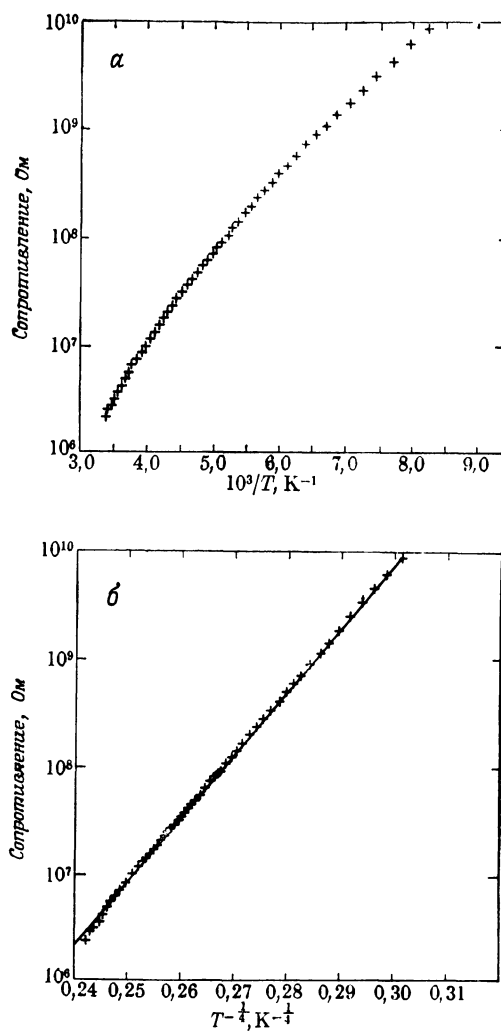


Рис. 8.17. Изменение сопротивления с температурой образца объемного стеклообразного мышьяка, подвергнутого воздействию давления до 24 кбар. Изменение сопротивления представлено в виде двух зависимостей: R от T^{-1} (а) и R от $T^{-1/4}$ (б) [371, 372].

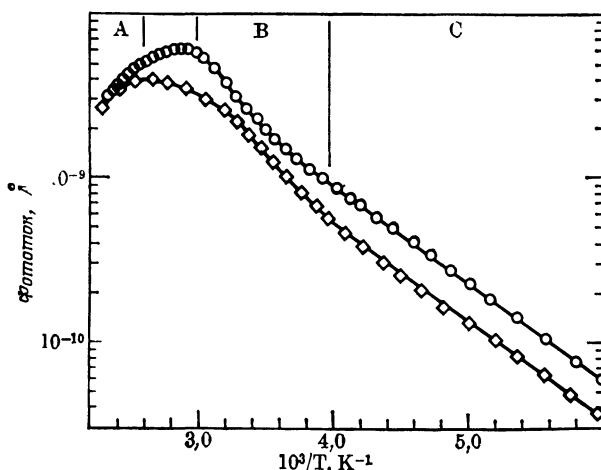


Рис. 8.18. Температурная зависимость фототока в двух отожженных пленках мышьяка.

Кружки и ромбики соответствуют пленкам с теми же символами на рис. 8.12 [485, 486].

водимость сохраняется до $\sim 0,65$ эВ [488]. Измерения, выполненные на объемном стекле, будут рассмотрены в следующем разделе.

8.5. Оптические свойства аморфного мышьяка и плотность состояний в зонах

Оптические константы пленок As, полученных методом катодного напыления, вблизи края фундаментального оптического поглощения при комнатной температуре показаны на рис. 8.19. Край поглощения (рис. 8.19, а) является экспоненциальным с наклоном 12 эВ $^{-1}$. В гл. 6 этот наклон урбаховского края сравнивался с соответствующими параметрами края поглощения аморфных Ge, Se и В и отмечалось, что между наклоном края поглощения и валентностью элементов существует определенная связь. Результаты, полученные для объемных образцов стеклообразного As, будут рассмотрены ниже, и тогда можно будет убедиться, что экспоненциальная зависимость коэффициента поглощения от энергии фотонов простирается до $\sim 10^2$ см $^{-1}$. Выше экспоненциального участка края результаты измерений могут быть представлены в виде зависимости $\hbar\omega \propto \sqrt{\epsilon_2}$ от $\hbar\omega$ и определена оптическая ширина запрещенной зоны. Экстраполяция прямой $\hbar\omega \sqrt{\epsilon_2}$ к $\epsilon_2 \rightarrow 0$ (рис. 8.19, в) дает значение оптической ширины запрещенной зоны, равное $1,1$ эВ, что примерно в два раза больше значения энергии активации проводимости на постоянном токе.

Края поглощения образцов аморфного мышьяка, приготовленных различными способами, сравниваются на рис. 8.20. В отличие от аморфных германия и кремния (гл. 7) положение и форма края поглощения аморфного мышьяка не чувствительны к способу его получения. Края, соответствующие объемному стеклу, пленке, полученной при разложении арсина в тлеющем разряде, а также пленке, полученной методом катодного распыления в атмосфере аргона и водорода, хорошо совпадают. Однако все пленки могли содержать некоторое количество водорода, о чем свидетельствует тот факт, что порог поглощения пленок, приготовленных методом катодного распыления в чистом аргоне (кривая 1 на рис. 8.20, а), находится при более низких энергиях. Смещение края (примерно на 0,2 эВ) почти точно совпадает с тем значением, которое можно ожидать, ис-

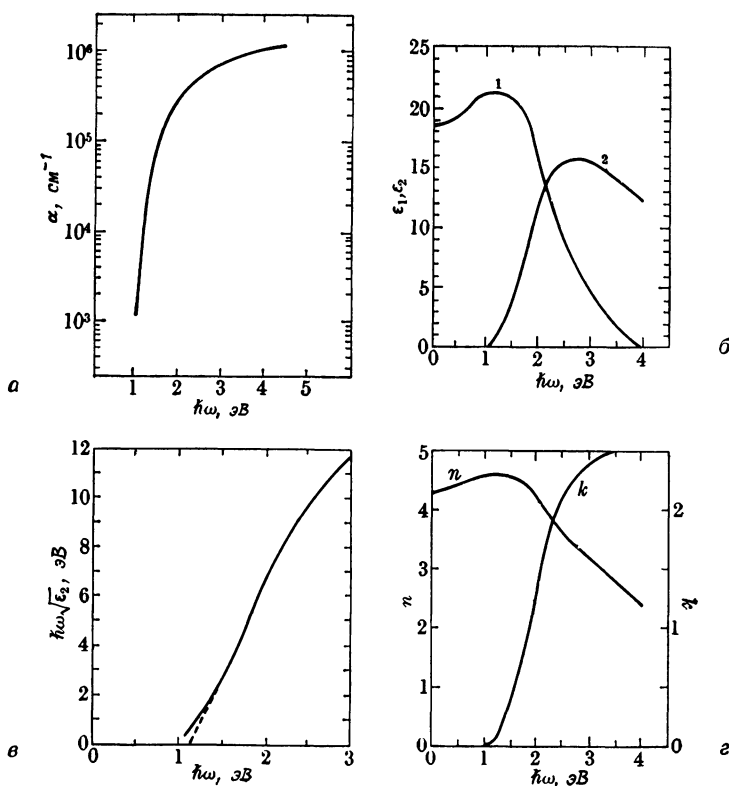


Рис. 8.19. Зависимость оптических констант от энергии фотонов пленок мышьяка, полученных методом катодного напыления.

Константы вычислены из данных по измерению прозрачности и отражения (Greaves, частное сообщение).

ходя из данных по проводимости чистых пленок и объемного стекла, которые рассматриваются в последнем разделе настоящей главы.

Вблизи $\alpha = 10^2 \text{ см}^{-1}$ в аморфном мышьяке происходит изменение наклона края, но это изменение отлично от того, которое наблюдается в некоторых халькогенидах (гл. 6, 9), а также

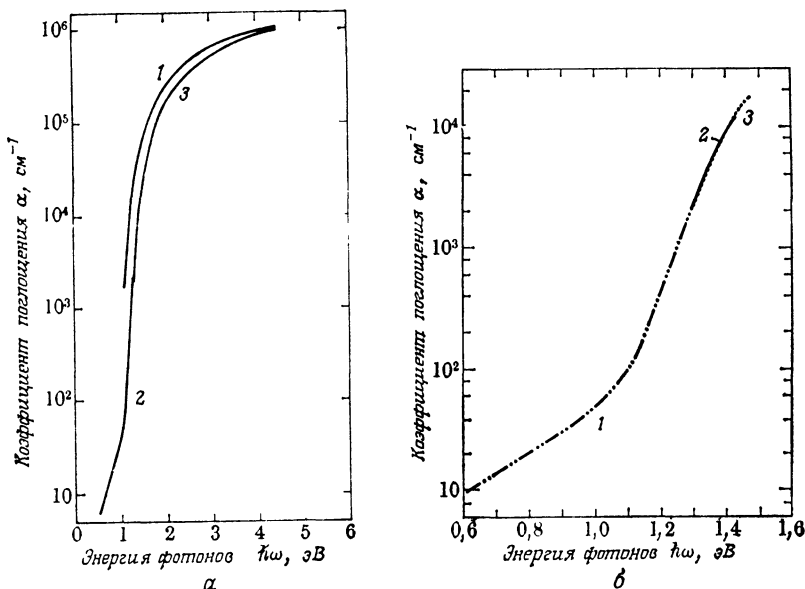


Рис. 8.20. *а* — край оптического поглощения аморфного мышьяка.

1 — пленки, полученные методом катодного напыления в атмосфере аргона; 2 — объемное стекло [686]; 3 — пленки, полученные методом катодного напыления в атмосфере смеси H_2 и Ag в пропорции 30 : 70 (данные взяты из работы [487]).

б — край оптического поглощения аморфного мышьяка.

1 — объемное стекло (соответствует кривой 2 на рис. 8.20, *а*); 2 — пленки, осажденные при разложении арсина в тлеющем разряде на подложки с температурой 227°C ; 3 — то же при температуре подложек 27°C [691].

в Si , полученном осаждением в газовом разряде (гл. 7). Область края с меньшим наклоном может наблюдаться только в объемном стекле, и от образца к образцу она несколько меняется. Возможно, что поглощение в этой области обусловлено структурными дефектами. Данные по фотопроводимости [691], которые можно рассматривать как подтверждение этого предположения, показаны на рис. 8.21. Несмотря на то что спектры, относящиеся к объемному стеклу и мышьяку, осажденному в тлеющем разряде, нормированы различным образом, все же можно утверждать, что они отличаются друг от друга. В то же время изгиб в обоих случаях происходит при одной и той же

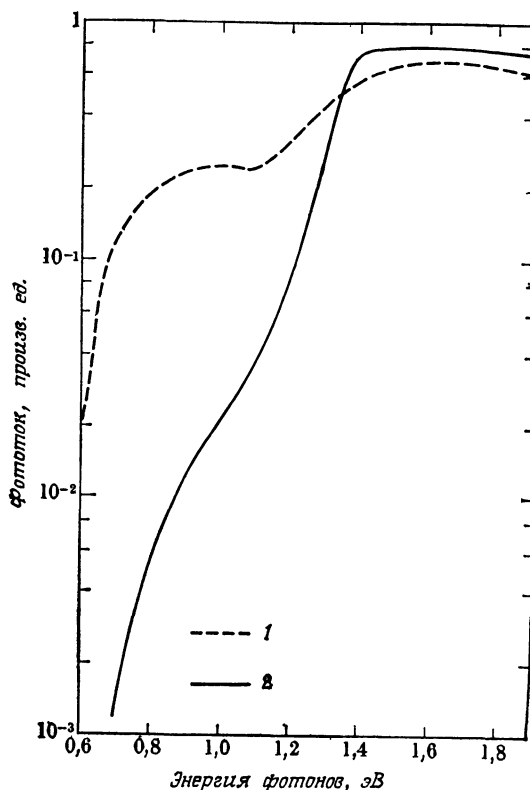


Рис. 8.21. Спектры фотопроводимости объемного стеклообразного мышьяка (1) и пленки, осажденной при разложении арсина в тлеющем разряде на подложки с температурой 227 К (2) [691].

1—фототок на один поглощенный фотон; 2—фототок на один падающий фотон.

энергии $\sim 1,1$ эВ, т. е. в области начала быстрого роста поглощения в хвосте (рис. 8.20).

Дальнейшее сравнение оптических свойств аморфного мышьяка, полученного различными способами, проводится на рис. 8.22, где приведены спектры отражения в области от 0,03 до 30 эВ пленок, полученных катодным напылением и термическим испарением, а также образцов объемного стекла. Эти данные получены при использовании различных спектрометров и источников излучения, включая синхротронное излучение [487]. Наиболее заметное различие в спектрах отражения пленок и объемных образцов наблюдается в области малых энергий. Ниже $\sim 0,3$ эВ отражение пленок слабо падает и выходит на уровень $\sim 0,4$, отражение же объемного стекла в этой области резко уменьшается, достигая минимального значения,

равного 0,29. Спектр отражения термически напыленного мышьяка [1083] подобен спектру двух других форм, за исключением того, что максимум вблизи 14 эВ проявляется как уширенное плечо. Результаты измерения отражения объемного стеклообразного мышьяка примерно до 3 эВ, полученные в работе [597], подобны данным, представленным на рис. 8.22. При более высоких энергиях, по данным работы [597], наблюдается уменьшение отражения до $R \approx 0,3$ (при 4,5 эВ). Причина этого

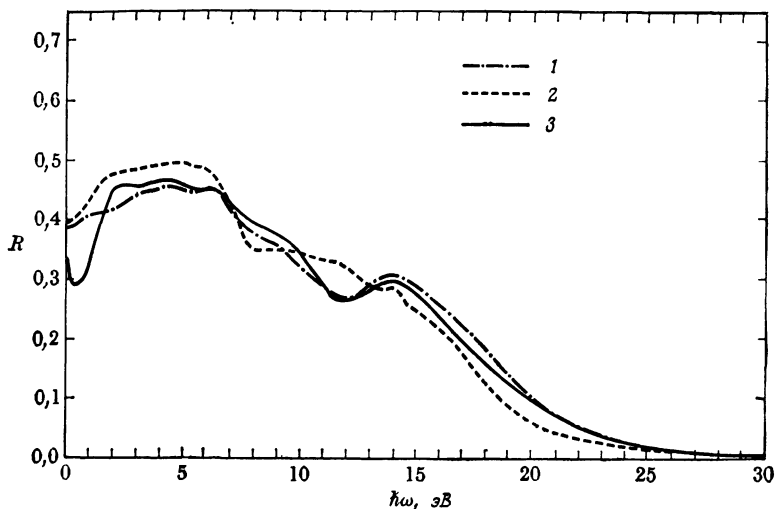


Рис. 8.22. Спектры отражения трех форм аморфного мышьяка [487].
1 — пленка, полученная методом катодного напыления; 2 — пленка, осажденная при термическом напылении; 3 — объемное стекло.

различия не ясна. Спектры отражения ромбоэдрического [201, 487, 1084] и орторомбического мышьяка [487] в соответствующей области спектра имеют более выраженную структуру. В частности, в области низких энергий наблюдается резкое увеличение R за счет эффектов, связанных со свободными носителями.

На рис. 8.23 сравниваются спектры ϵ_2 аморфного мышьяка, полученного методом катодного напыления (обработка данных, приведенных на рис. 8.22, с использованием соотношений Крамера — Кронига) и ромбоэдрического мышьяка [1084]. В случае кристалла, обладающего металлической проводимостью, как и следовало ожидать, в области малых энергий наблюдаются рост ϵ_2 и ярко выраженная тонкая структура спектра. В аморфной форме эти особенности отсутствуют, и, кроме того, максимум ϵ_2 в аморфной пленке оказывается смещенным по

отношению к центру тонкой структуры, наблюдаемой в спектре кристалла. Максимум сдвинут в сторону больших энергий и указывает на то, что среднее значение щели между связывающими и антисвязывающими состояниями в аморфном мышьяке несколько больше.

Дальнейший анализ оптических данных с использованием процедуры, аналогичной той, которая была предложена для германия (разд. 7.6), был сделан Гривсом и др. [487]. Полученные параметры приведены в табл. 8.2. Отметим здесь, что полученные значения плазменных частот ω_p для всех форм мышьяка оказались очень близкими. Существенно также, что из прямых измерений потерь в аморфном As также получается подобное значение ω_p , а именно $\hbar\omega_p = 17,8$ эВ¹⁾. Учитывая, что $\omega_p^2 = 4\pi n_v e^2/m$, где n_v — число зарядов в единице объема, при $\hbar\omega_p = 18$ эВ получаем, что число свободных электронов, вносящих вклад в плазму, на один атом равно 5. Это означает, что во всех формах мышьяка в плазменных колебаниях участвуют два s - и три p -электрона. Установлено, что имеется хорошее соответствие

между значениями $\hbar\omega_0$, где ω_0 — частота лоренцева осциллятора, способного описать данные по ϵ_1 , и величиной щели в модели Пенна (полученной с использованием уравнения (7.8) вместе с данными по измерению показателя преломления в области низких частот). Более высокое значение $\hbar\omega_g$ в объемном образце по сравнению с пленкой, полученной методом высокочастотного напыления, может быть обусловлено тем, что структура стекла является более увязанной. Такое же предположение было сделано Коннелом и др. [250] для объяснения природы более высокого значения $\hbar\omega_g$ в случае пленок Ge, полученных методом высокочастотного напыления при осажде-

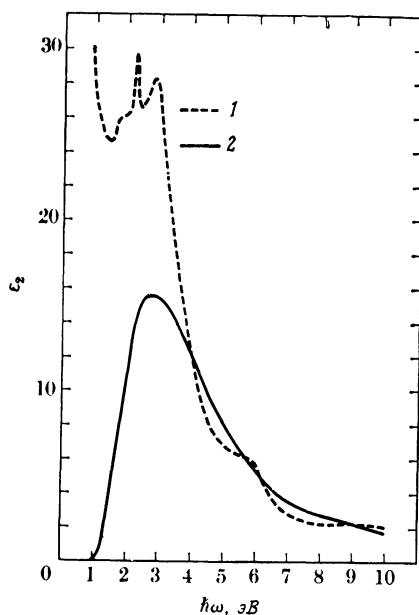


Рис. 8.23. Сравнение спектров ϵ_2 аморфного (1) (полученного катодным напылением) и ромбоэдрического (2) мышьяка [487].

¹⁾ Abreu, частное сообщение.

Таблица 8.2

Параметры кристаллического и аморфного мышьяка, полученные из данных по измерению оптических свойств [487]

Метод обработки данных	Параметр	Кристалл (ромбоэдрический)	Аморфные пленки (катодное напыление)	Аморфная форма (объемное стекло)
Подгонка лоренцева контура к ϵ_2	$\hbar\omega_p$	—	16,0 эВ	18,0 эВ
Максимум $\text{Im}(-1/\epsilon)$	$\hbar\omega_p$	17,8 эВ	18,0 эВ	17,8 эВ
Подгонка лоренцева контура к ϵ_1	$\hbar\omega_0$	2,7 эВ	3,6 эВ	3,9 эВ
Использование модели Пенна (см. разд. 7.6)	$\hbar\omega_g$	2,8 эВ	3,5 эВ	4,0 эВ
	$\epsilon_1(0)$	26,2	18,4	14,2

нии на нагретые подложки. Однако в отличие от ситуации, наблюдаемой в Ge, значение $\hbar\omega_g$ в кристаллическом мышьяке существенно ниже $\hbar\omega_g$ обеих аморфных форм. Мы связываем это с более сильной ковалентной связью, существующей в аморфном мышьяке по сравнению с кристаллическим. По мере того как межслоевая связь ослабляется, внутрислоевая — возрас-

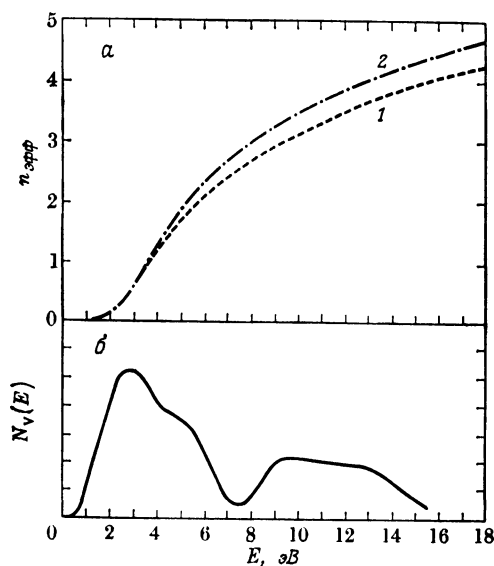


Рис. 8.24. *a* — значение $n_{\text{эфф}}$, вычисленное из оптических данных [487] для пленок мышьяка, осажденных методом катодного напыления (1), и объемного стеклообразного мышьяка (2).

б — плотность валентных состояний $N_v(E)$, полученная из спектра РФЭ [794] для термически напыленных пленок. (Данные взяты из работы [489].)

тает. При переходе от ромбоэдрического мышьяка [737] к аморфному [1390] длина связи уменьшается от 2,51 до 2,49 Å, что можно рассматривать как подтверждение высказанного выше предположения.

Эффективное число электронов $n_{\text{эфф}}$, участвующих в поглощении до данной энергии $\hbar\omega$, в случае стеклообразного As и As, полученного методом катодного напыления, показано на рис. 8.24, а. Здесь же внизу приведена плотность состояний валентной зоны как функция энергии $N_V(E)$, вычисленная по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для мышьяка, полученного методом термического испарения [794]. Видно, что валентные электроны занимают две зоны. Так как при минимальном значении $N_V(E)$ величина $n_{\text{эфф}}$ равна примерно 3, а при плазменной энергии, которая равна 18 эВ (см. выше), $n_{\text{эфф}} \approx 5$, можно заключить, что валентные электроны распределяются так же, как на свободном атоме As, а именно 3 — в состояниях, подобных p -состояниям, и 2 в более глуболежащих состояниях, подобных s -состояниям (s — p -расщепление в атомном мышьяке равно 9,8 эВ). Гибридизация связи, следовательно, в среднем невелика.

Келли и Баллет [668], используя химический псевдопотенциал и рекуррентный метод, рассчитали плотность состояний для аморфного мышьяка, используя модель структуры Гривса — Дэвиса (разд. 8.3) и отдельные s - и p -орбитали. Результаты их расчета наряду с данными, полученными для ромбоэдрического кристалла (рис. 8.25, а, б) и для отдельного слоя (рис. 8.25, г), представлены на рис. 8.25, в. На этом же рисунке справа показано распределение состояний, определенное экспериментально [794]. Сравнение рис. 8.25, б и в указывает на частичное заполнение провала в s -зоне, связанное с присутствием колец с нечетным числом членов в НСС (аналогично ситуации в германии, разд. 7.8), а также углубление псевдощели при $E = 0$ (действительная щель в этих вычислениях не получается). Другие особенности этих расчетов обсуждались в работах [283, 489, 668]. Подобные расчеты проводятся также в работах [616, 620, 1105]. Экспериментальные данные, полученные Шевчиком [1165] при исследовании фотоэмиссии на пленках, осажденных на подложки, находящиеся при температурах 20 и 220°C, показывают, что при переходе от аморфной формы к кристаллической плотность состояний в p -зоне меняется гораздо меньше, чем это следует из данных работы [794], рассмотренной выше.

В гл. 9 приводятся данные, полученные Бордашем и Вестом [149] по исследованию поглощения синхротронного излучения в аморфном мышьяке (рис. 9.38). Там же и в работах [149, 489, 796] обсуждается, в какой степени эти эксперименты отражают распределение состояний в зоне проводимости.

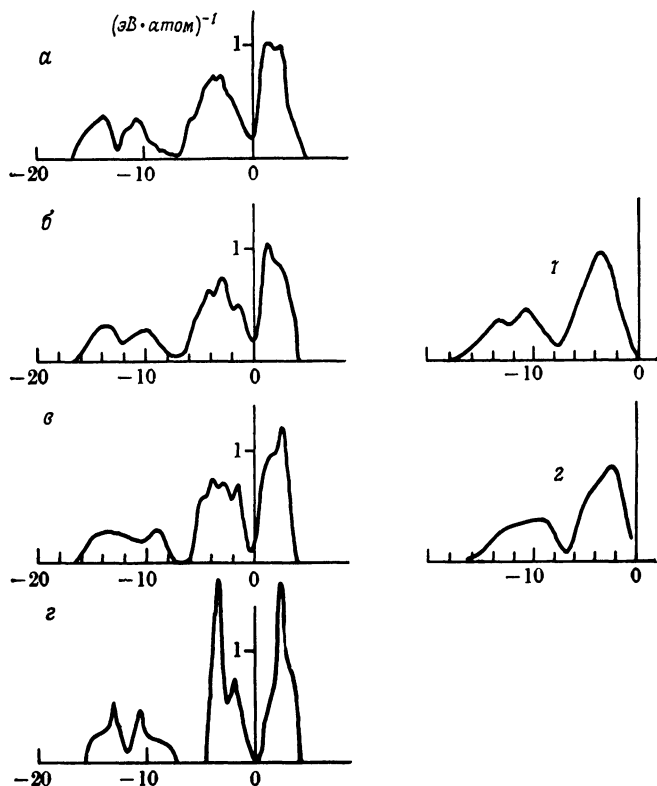


Рис. 8.25. Плотность состояний для атомов мышьяка в (а) ромбоэдрической структуре, вычисленная в соответствии с зоной Бриллюэна, (б) ромбоэдрической структуре, определенная с использованием рекуррентного метода, (в) НСС-модели Гривса — Дэвиса, определенная с использованием рекуррентного метода (усреднение по 10 центральным точкам), (г) слое, имеющем такую же геометрию, как ромбоэдрическая структура, вычисленная в соответствии с двухмерной зоной Бриллюэна.

Уровень Ферми находится в $E=0$ (из работы [668]). Справа изображены плотности состояний, определенные экспериментально для кристаллического (1) и аморфного (2) мышьяка [794].

В работах [616, 620] подчеркнуто, что в трехкоординированных системах имеет место «изоморфизм» электронной и колебательной плотности состояний. Используя эту особенность, авторы указанных выше работ вычислили колебательный спектр, соответствующий НСС Гривса — Дэвиса, и сравнили его с ИК-спектром, показанным на рис. 6.59. Колебательный спектр мышьяка (а также сурьмы) был получен из данных по комбинационному рассеянию [760, 761]. Он был измерен также методом неупругого рассеяния нейтронов [771, 1126]. Теоретический подход к этим проблемам отражен в работах [106, 218, 286, 865].

Изменение поглощения аморфного мышьяка в спектральном диапазоне от 10 до 200 см⁻¹ в зависимости от температуры было измерено Эл-Беркдаром и др. [24]. Эти авторы сравнивали свои результаты с данными, полученными для халькогенидов в ИК-области, и пришли к заключению, что в аморфном As взаимодействие фотонов с колебательными модами заметно слабее.

8.6. Состояния в запрещенной зоне аморфного мышьяка

В этой книге рассматриваются две основные модели состояний в запрещенной зоне аморфных полупроводников. Общей особенностью той и другой модели является то, что состояния связываются с дефектами сетки, которая в отсутствие дефектов полностью увязана и в которой все локальные валентности насыщены. С одной стороны, для германия и кремния в соответствии с работами Спир и сотр. предполагается, что локальные состояния в основном обусловлены спаренными свободными связями на дефектах, подобных дивакансиям, хотя возможен вклад и одиночных изолированных свободных связей (особенно в отсутствие водорода), а также вклад более крупных дефектов, связанных с микропорами или скоплениями примесных атомов. С другой стороны, в Se, Te и халькогенидах рассматривались атомы, имеющие координационные числа больше или меньше, чем в нормальном состоянии. Такие центры являются заряженными. Принципиальное различие между дефектами в этих двух группах материалов обусловлено 1) большей степенью гибкости структур, содержащих атомы с координационным числом 2, и 2) наличием избыточных электронов (электроны неподеленных пар). Эти особенности допускают перестройку в расположении атомов или локальные конфигурационные изменения в непосредственной близости к дефектам, создавая выгодную ситуацию связей, в которой происходит спаривание электронов. Это должно приводить к изменению нормального расположения энергетических уровней, связанных с различными зарядовыми состояниями дефектов. Вопрос о том, применима ли одна из этих моделей или какая-то другая к аморфному мышьяку, пока остается открытым.

Во многих отношениях свойства мышьяка имеют большее сходство со свойствами халькогенидов, чем со свойствами германия или кремния. Уровень Ферми расположен (и, вероятно, закреплён) вблизи середины запрещенной зоны ($\sim 1,2$ эВ), но прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка ($\sim T^{-1/4}$) на уровне E_F обычно не наблюдается, за исключением, возможно, очень низких температур. Пик интенсивности люминесценции при возбуждении светом, соответствующим переходу зона — зона, находится при энергии 0,55 эВ (т. е. при энергии, равной примерно половине ширины запрещенной зоны). При аналогич-

ном возбуждении в области низких температур наблюдается также индуцированное светом поглощение, простирающееся примерно от 0,45 эВ до основного края. Индуцированное светом поглощение сопровождается появлением сигнала ЭПР ($\sim 10^{17}$ спин·см $^{-3}$). Оба эти эффекта, как и в халькогенидах, могут быть погашены нагревом или оптическим возбуждением. Результаты оптических измерений [139, 140] показаны на

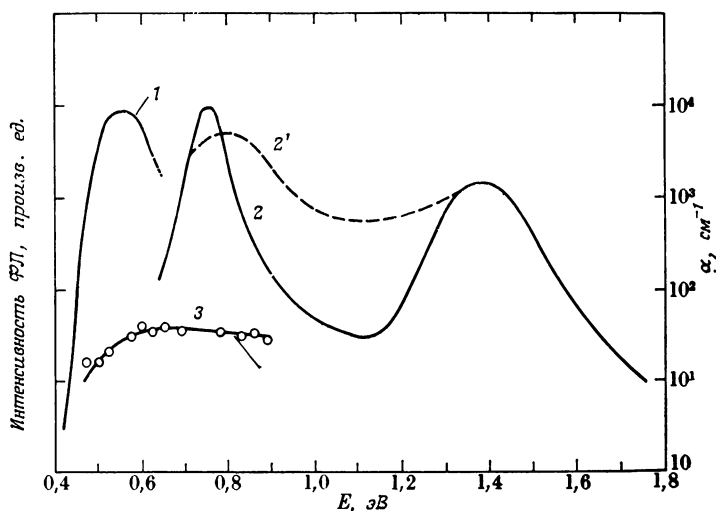


Рис. 8.26. Спектр фотолюминесценции (ФЛ) (1), спектр возбуждения фотолюминесценции (2 и 2') (при двух различных условиях усталости) и фотоиндуцированное поглощение (3) [139].

рис. 8.26. Температурная зависимость люминесценции [677] хотя и имеет некоторые отличия от зависимости, наблюдаемой, например, в As_2Se_3 и As_2S_3 , очень близка к той, которая характерна для стекла $\text{As}_2\text{Se}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$ — материала с такой же шириной запрещенной зоны, как у мышьяка.

Подобие свойств мышьяка и халькогенидов дало основание Дэвису и Гривсу [283] предположить, что для этих материалов применимы аналогичные модели состояний в запрещенной зоне. Это предположение подвергалось сомнению в связи с тем, что по данным эффекта поля в пленках мышьяка, полученных в тлеющем разряде, плотность состояний на уровне Ферми равна $\sim 10^{17}$ см $^{-3}$ ·эВ $^{-1}$, а также на основании того, что спектр фототока этого материала (рис. 8.21) аналогичен спектру кремния, осажденного в тлеющем разряде.

Несомненно, что имеется некоторое различие в свойствах аморфного мышьяка и халькогенидов, и это означает, что по крайней мере небольшое видоизменение D^+D^- -модели необхо-

димо. Наличие проводимости, изменяющейся по закону $T^{1/4}$, в образцах, подвергнутых высокому давлению (разд. 8.4), в пленках, осажденных на охлажденные подложки [545], а также в пленках, подвергнутых бомбардировке ионами высокой энергии¹⁾, является серьезным доказательством того, что для описания прыжков по крайней мере по некоторым из состояний в зоне нельзя использовать энергию полярона большого радиуса. Сигнал ЭПР, наблюдаемый в объемных образцах аморфного мышьяка, свидетельствует о наличии в них $\sim 2 \cdot 10^{15}$ спин·см⁻³ [140]. Спектр возбуждения люминесценции (рис. 8.26) в отличие от случая халькогенидов состоит из двух пиков. Факт отсутствия линейного члена в низкотемпературной области удельной теплоемкости стеклообразного мышьяка [623, 1048], хотя и не имеет прямого отношения к дискуссии об электронных состояниях, также свидетельствует об отличии свойств мышьяка от свойств халькогенидов (п. 6.8.1).

Возможными состояниями дефектов в мышьяке, аналогичными состояниями D^+ и D^- в халькогенидах, могли бы быть атомы мышьяка, окруженные четырьмя или двумя ближайшими соседями. Электронная конфигурация таких центров описана Кастнером и др. [652] и Гривсом и др. [490]. Однако в отличие от халькогенидов здесь электроны неподеленных пар отсутствуют. Чтобы образовать центр D^+ , электрон должен быть переведен с s -орбитали на p -орбиталь. При этом значительная энергия, требуемая для этого перехода, как и энергия Хаббарда U , должна быть компенсирована выигрышем энергии за счет измерения электронной конфигурации. Атом мышьяка, имеющий окружение из четырех атомов, хорошо известен в кристаллических полупроводниках и, вероятно, существует в аморфных соединениях

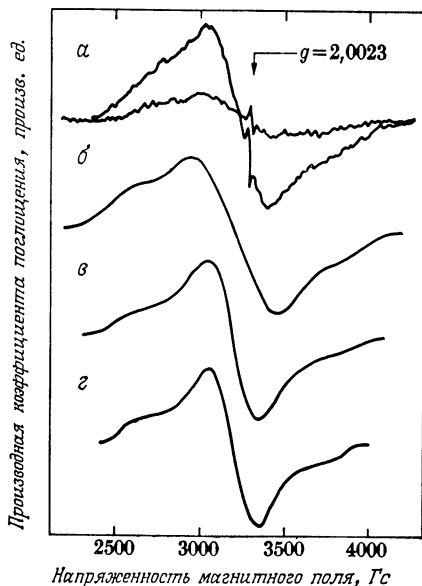
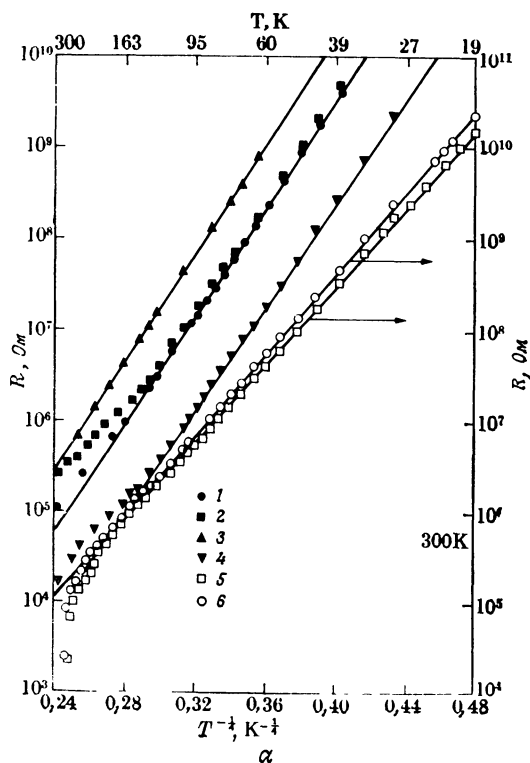


Рис. 8.27. Сигналы ЭПР в стеклообразном мышьяке (а) до и после освещения светом с энергией фотонов, равной ширине запрещенной зоны; б — г — спектры, полученные теоретически, как описано в тексте [140].

¹⁾ Troup, Apsley, частное сообщение.

$A^{III}B^V$, содержащих мышьяк. Кроме того, имеются сведения о существовании таких центров в легированном аморфном кремнии [548] и, возможно, в самом мышьяке [965].

При рассмотрении состояний дефектов в аморфном мышьяке очень важными являются данные, касающиеся темнового и фотоиндуцированного сигнала ЭПР. На рис. 8.27 (кривая *a*) показаны спектры, полученные Бишопом и др. [140] в объемном стекле при 4,2 К до и после освещения светом с длиной волны 1,15 мкм. Хотя по интенсивности спектр после освещения только в пять раз превосходит спектр до освещения благодаря тому, что свет проникает неглубоко (~ 100 мкм) и работает только одна десятая объема образца, Бишоп и др. [140] оценивают, что плотность оптически индуцированных спинов ($\sim 10^{17}$ см $^{-3}$) по крайней мере в 50 раз больше равновесной плотности в темноте. Вычитание спектров, приведенных на рис. 8.27, *a*, одного из другого приводит к сигналу, очень похожему по ширине линии и по форме на сигнал, наблюдаемый после освещения, что может свидетельствовать о том, что оптическое возбуждение просто уве-



личивает концентрацию локализованных парамагнитных центров, присутствующих в образце до освещения. Однако имеющееся слабое различие в форме спектров говорит о том, что существует некоторое незначительное отличие в локальной конфигурации связей центров, чувствительных и нечувствительных к оптическому возбуждению. Большая ширина линий свидетельствует о том, что ее форма определяется главным образом сверхтонким, а не спин-орбитальным взаимодействием. Более того, сложение спектров, соответствующих мышьяку и аморфному селену, дает спектр, наблюдаемый в As_2Se_3 [140]. Средняя скорость возникновения оптически индуцированных центров в мышьяке равна скорости роста компоненты сигнала, связанной с мышьяком в As_2Se_3 . Она растет с постоянной времени ~ 11 с, т. е. примерно в 10 раз быстрее, чем компонента, связанная с селеном. Во всех случаях оптически индуцированное поглощение (рис. 8.26) растет с той же скоростью, что и сигнал ЭПР.

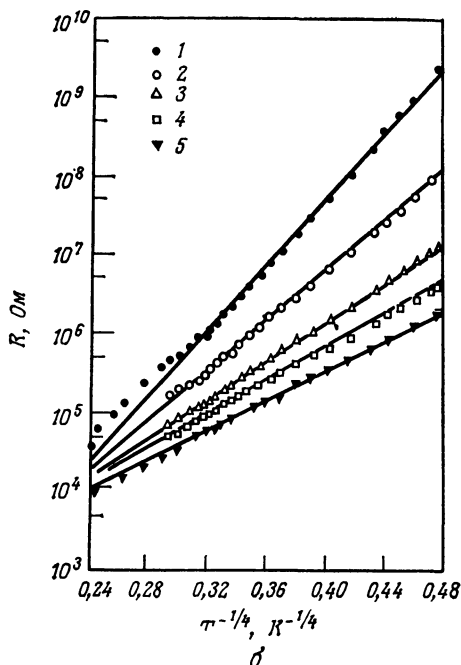


Рис. 8.28. *а* — Температурная зависимость сопротивления сурьмы, полученной методом катодного напыления (1—4) и методом термического напыления (5, 6): 2 — свеженапыленная пленка, 3 — та же пленка после отжига при 300 К, 5 — пленка, напыленная из чистой сурьмы, 6 — из сплава Pt—Sb [539].

б — температурная зависимость сопротивления сплавов Sb—Ni [541]: 1 — 1,6% ат. Ni, $T_0 = 5,3 \cdot 10^6$ К; 2 — 2,5% ат. Ni, $T_0 = 1,7 \cdot 10^6$ К; 3 — 2,8% ат. Ni, $T_0 = 7,5 \cdot 10^5$ К; 4 — 3,0% ат. Ni, $T_0 = 3,9 \cdot 10^5$ К; 5 — 3,1% ат. Ni, $T_0 = 2,3 \cdot 10^5$ К.

Кривые $\beta - \alpha$ на рис. 8.27 являются теоретическими, вычисленными для электрона, локализованного на одном, двух и трех атомах мышьяка соответственно. Было установлено, что при последующей делокализации электрона сходство этих кривых с кривой α быстро ухудшается. При вычислении линий предполагалось, что неспаренный спин находится на одной p -орбитали лишь с малой ($\sim 5\%$) примесью s -орбитали. Параметры гамильтониана спина даны Бишопом и др. [140].

В процессе роста фотоиндуцированного ЭПР и поглощения в аморфном мышьяке интенсивность люминесценции (которая возбуждается светом той же длины волны) уменьшается. Последующее облучение светом с энергией, равной половине ширины запрещенной зоны, устраняет метастабильные парамагнитные центры и восстанавливает люминесценцию. Это совпадает с характером явлений в халькогенидах (гл. 6 и 9).

В заключение можно сказать, что, по-видимому, модель состояний в запрещенной зоне аморфного мышьяка подобна модели, развитой для халькогенидов. Заряженные дефекты, возникающие в результате экзотермической реакции из нейтральных центров, существуют, но при этом сохраняется также малое число нейтральных центров. Вопрос о том, находятся ли они в местах, связанных с положительной, а не с отрицательной корреляционной энергией, или же они возникают потому, что состояния D^+ , связанные с дефектами в неких областях материала, лежат при более низкой энергии, чем состояния D^- , связанные с дефектами в других областях (т. е. имеется перекрытие D^- и D^+ зон), является открытым. Ясно одно, что энергия разделения между уровнями в As меньше, чем в большинстве халькогенидов. Это связано не только с тем, что ширина запрещенной зоны мышьяка относительно невелика, но и потому, что уровни D^- , по-видимому, лежат значительно выше потолка валентной зоны (возможно, вблизи середины запрещенной зоны) [490, 652].

Спектр возбуждения, приведенный на рис. 8.26, требует пояснения. Это интегральная интенсивность люминесценции как функция длины волны. Его форма сильно отличается от формы спектра для халькогенидов. Бишоп и др. [139] предположили, что сдвоенный пик возникает из-за сильного эффекта усталости: сплошная и пунктирная линии на рис. 8.26 иллюстрируют влияние этого эффекта. Кирби и Дэвис [677] высказали сомнение относительно этого объяснения. Усталость, заметно влияя на высокоэнергетический пик, не отражается на низкоэнергетическом; фактически возбуждение светом в области 0,7 эВ *усиливает* люминесценцию. В их модели низкоэнергетический пик при $\sim 0,8$ эВ связывается с возбуждением уровня D^- , лежащего ниже середины запрещенной зоны. Стоксов сдвиг в этом случае составляет $\sim 0,2$ эВ. Освещение светом более низкой энергии

($\sim 0,7$ эВ) возбуждает центры D^0 , в темноте находящиеся в равновесии, создает заряженные центры и, следовательно, усиливает люминесценцию.

8.7. Аморфные сурьма, фосфор и материалы на их основе

ФРР аморфных сурьмы и фосфора показаны на рис. 8.10. В разд. 8.3 рассмотрена возможность представить структуру аморфных Sb и P как случайную сетку с координационным числом 3. Изменение угла связи в модели Гривса — Дэвиса до 96° и 102° (что вытекает из положения второго максимума в ФРР аморфных сурьмы и фосфора соответственно) удовлетворительно воспроизводит экспериментальные ФРР. Совершенно очевидно одно — межслоевая корреляция, присутствующая в кристаллической форме этих материалов, в аморфной форме становится минимальной. Эта особенность, как и в случае аморфного мышьяка, объясняет природу полупроводниковых свойств [902] и низкую плотность.

Свойства аморфной сурьмы были исследованы Соммером [1201] и Хаузером [539, 540]. Хаузер исследовал также свойства сплавов Sb—As, Sb—Bi, Sb—Sn, Sb—Ge, Sb—Ni и Sb—Ga [541]. Результаты исследования свойств системы Mg—Sb содержатся в работе [412]. Стехиометрические соединения $A^{III}B^V$, как показано в [1167], имеют тетраэдрические связи.

На рис. 8.28, а показана температурная зависимость сопротивления в форме $\ln R(T^{-1/4})$ для пленок Sb, полученных методом катодного и термического напыления [539]. Вид графиков говорит о том, что на уровне Ферми имеет место проводимость с переменной длиной прыжка. Предполагая, что $\alpha^{-1} = 8$ Å, наклоны характеристик дают $N(E_F) \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$ для пленок, полученных катодным распылением, и $N(E_F) \approx 10^{20} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$ для термически напыленных пленок. Температура подложек во всех случаях была 77 К. Хотя пленки, полученные катодным распылением, вплоть до комнатной температуры оставались аморфными, однако при 160 К и выше в них происходили необратимые изменения свойств, связанные с отжигом. В пленках, полученных термическим напылением, при 180 К происходила частичная кристаллизация, а при $\sim 270\text{—}300$ К они кристаллизовались полностью.

Проводимость с переменной длиной прыжка наблюдалась также в пленках, полученных из сплавов Sb с As, Si, Sn, Ge, Ni и Ga [541]. В первых четырех сплавах наклон характеристик $\ln R(T^{-1/4})$ слабо зависел от концентрации второго компонента, в то время как добавление Ni приводит к быстрому уменьшению наклона (рис. 8.28, б). Пленки состава $\text{Sb}_x\text{Ga}_{1-x}$ становятся

металлическими при $x \leq 0,5$ и сверхпроводниками при x , изменяющемся в интервале $0-0,42$. Пленки чистого Ga, полученные катодным распылением, могут иметь такое высокое значение T_0 , как 8 К (ср. $T_0 = 1,07$ К для кристаллического Ga). Хаузер [541] получил сверхпроводящий Bi распылением геттера при 77 К в атмосфере, представляющей собой смесь аргона с водородом. Пленки имели $T_0 = 6,65$ К. Кристаллический Bi не является сверхпроводником.

Спектры комбинационного рассеяния аморфной сурьмы рассматриваются в работах [761, 1380].

Глава 9

ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ И ДРУГИЕ СТЕКЛА

9.1. Введение

В настоящей главе рассматриваются свойства аморфных полупроводников, содержащих один или несколько халькогенов: S, Se и Te. Образование стекол внутри определенной области составов возможно при комбинировании халькогена с одним или несколькими элементами As, Ge, Si, Tl, Pb, P, Sb и Bi. Из бинарных стекол наиболее полно изучены As_2S_3 , As_2Se_3 и As_2Te_3 , и их часто рассматривают как прототипы халькогенидных стекол. Исследовались также стекла, представляющие собой смесь бинарных сплавов, такие, как $As_2Se_3-As_2Te_3$ и $As_2Se_3-As_2Te_3-Tl_2Se$. Из-за большого разнообразия тройных и четверных систем, а также вследствие того, что в аморфных материалах возможно нарушение стехиометрического соотношения компонентов, классификация их затруднена. Многокомпонентные стекла произвольного (на первый взгляд) состава, например $As_{30}Te_{48}Si_{12}Ge_{10}$, были изучены в связи с явлением переключения (разд. 9.13). Отметим, что аморфные полупроводники, состоящие из нескольких элементов различной валентности, совсем не обязательно обладают свойствами более сложными, чем свойства бинарных стекол. Такие составы могут способствовать образованию полностью увязанной структуры с насыщением всех связей, которая приближается к идеальной случайной сетке атомов. Однако в некоторых системах сложного состава может сильнее проявляться тенденция к разделению фаз по сравнению, например, с бинарными стеклами. Заметного качественного различия в свойствах аморфных халькогенидных полупроводников стехиометрического и нестехиометрического составов во многих случаях, по-видимому, не наблюдается.

Однако использование стекол стехиометрического состава позволяет проводить интересное сопоставление их свойств со свойствами веществ того же состава, находящихся в кристаллической фазе. Многие стехиометрические материалы, обсуждаемые в настоящей главе, в кристаллической фазе имеют слоистую структуру.

Для некоторой данной группы элементов обычно нельзя получить стекол всех составов. Размеры областей стеклообразо-

Области стеклообразования в некоторых тройных

× — очень малая область, ○ — малая,

A	B	Группа Ia			Группа IIa			Группа IIIa			
		Cu	Ag	Au	Zn	Cd	Hg	B	Ga	In	Te
As	S	×	×	×	×	×	×		×	×	○
	Se	○	○	×	○	○	○	○	×	×	⊗
	Te										⊗
Ge	S				×				×	○	
	Se					×				×	○
	Te										
Si	S										
	Se										
	Te										

вания в некоторых тройных системах графически показаны на рис. 6.3. В табл. 9.1, взятой из работы Оуэна [998], приведены размеры областей стеклообразования в ряде других тройных систем (см. [1130]). Внутри областей стеклообразования образцы могут быть получены охлаждением из расплава. Образцы составов, лежащих вне областей стеклообразования, могут быть приготовлены при вакуумном испарении или с помощью другой аналогичной методики. Чтобы получить стекло с составом, лежащим вблизи границы области стеклообразования, иногда используется быстрая закалка расплава (аналогичная охлаждению при разбрызгивании). Для ряда экспериментов, в которых используются тонкие пленки, иногда целесообразно получать образцы осаждением в вакууме даже в тех случаях, когда составы легко образуют стекло.

Отжиг халькогенидных стекол, как правило, не ведет к столь заметным изменениям свойств, как в случае аморфных Ge и Si, которые описаны в гл. 7. Результаты эксперимента, полученные для одного и того же стекла в различных лабораториях, обычно хорошо согласуются друг с другом. Однако в отдельных случаях (разд. 9.4) в пленках, полученных катодным распылением, последующий отжиг приводит к заметному изменению электрических и магнитных свойств. Наш анализ этого явления основывается на предположении, что в материалах существуют точечные дефекты, концентрация которых зависит от метода приготовления образцов. По-видимому, эти дефекты ответственны за фотолюминесценцию, а также определяют дрейфовую подвиж-

Таблица 9.1

халькогенидных системах **A — B — C** [998]

⊗ — средняя, ● — большая.

C												
Группа IVa Sn Pb		Группа Va P As Sb Bi				Группа VIa Se Te		Группа VIIa Cl Br I				
×	×	×		⊗	×	●	⊗	×	⊗	●		
○	×	⊗		⊗	×		⊗				⊗	
									×	⊗		
×		●	●				×					
×	×	⊗	●	⊗	×		×					
		○	⊗									
				⊗								
			⊗	⊗								
		⊗	⊗									

ность и положение уровня Ферми. Тем не менее, насколько нам известно, микропоры в осажденных пленках не образуются. Шевчик и Бишоп [1163] исследовали рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами в ряде халькогенидов и не обнаружили в них существования микропор.

В целом эти материалы подчиняются так называемому «правилу 8—*N* связей», предложенному Моттом [908]. Согласно этому правилу, в химических связях участвуют все электроны, способные участвовать в связи, поэтому малые изменения состава не приводят к заметным изменениям проводимости. Слабое влияние изменения состава на проводимость впервые было установлено Коломийцем с сотр. (обобщено Коломийцем [709]), и в настоящей книге иллюстрируется рис. 9.9. Вывод о слабом влиянии состава на проводимость, по-видимому, справедлив для стекол вида $As_{2-x}Se_{3+x}$, когда x изменяется вблизи 0, а также для стекол, в которые добавляются элементы с четырьмя (или больше) внешними электронами, например Ge или Si. Однако добавление элементов с меньшим числом внешних *s*- и *p*-электронов часто приводит к существенному изменению проводимости. Так, заметное увеличение проводимости As_2Se_3 и As_2S_3 происходит при добавлении в них Cu, Ag, In и Tl. Введение в As_2Se_3 5% меди увеличивает проводимость при комнатной температуре в $\sim 10^4$ раз. В соответствии с данными Лианга и др. [795], Хантера и др. [664] медь способствует образованию четверной координации. Причина влияния такой перестройки в расположении атомов на проводимость обсуждается в разд. 9.8. Здесь отме-

тим еще, что по данным Дойникова и Борисовой [309] введение в стеклообразный As_2Se_3 до 3,8 ат. % Ве или до 1,9 ат. % Mg и Са существенно не влияет на его проводимость.

Халькогениды, содержащие несколько процентов таких элементов, как Ni, W, Fe и Mo, могут иметь высокую проводимость, если их получать методом высокочастотного осаждения при одновременном распылении основного материала и легирующей добавки [421, 968]. По-видимому, при таком методе получения пленок осуществляется ситуация, когда температура, при которой происходит осаждение, значительно ниже температуры стеклования. В этом случае локальная перестройка структуры, приводящая к насыщению валентности или созданию заряженных компенсирующих дефектов, тормозится [445].

Хотя Se и Te имеют свойства, аналогичные свойствам халькогенидов, они, по-видимому, содержат структурные единицы с молекулярными свойствами и поэтому обсуждаются отдельно в гл. 10, где содержатся также экспериментальные данные о влиянии малых добавок различных элементов на свойства Se и их теоретический анализ.

В настоящей главе мы не будем стремиться к обзору всех публикаций, посвященных халькогенидными стеклам, а сконцентрируем внимание на некоторых последних работах, касающихся в основном электрических и оптических свойств.

9.2. Структура

В отличие от материалов, состоящих из одного элемента и обсуждаемых в гл. 7 и 8, структура большинства аморфных халькогенидов описана не столь полно. Для любой бинарной системы A_xB_{1-x} анализ ФРП усложняется тем, что весьма трудно разделить вклады от $A-A$ -, $B-B$ - и $A-B$ -связей. В многокомпонентных стеклах такая идентификация еще более неоднозначна. Обзор работ по дифракции рентгеновских лучей был сделан Райтом и Лидбеттером [1387]. В принципе при исследовании EXAFS (разд. 6.3) можно разделить типы связей, но к настоящему времени из-за проблем, связанных с преобразованием и анализом экспериментальных данных, не удалось получить убедительных результатов, за исключением нескольких случаев. Наиболее подходящими методиками для изучения локальной структуры стекол некоторых систем являются инфракрасная спектроскопия и комбинационное рассеяние света.

Простейшая структурная модель бинарной системы представляет собой непрерывную сетку, в которой выполняется координационное «правило 8—N» для обоих компонентов при любом их соотношении. Например, в системе $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ при любом значении x каждый атом As имеет тройную координацию, а каждый

атом Se — двойную. Но даже в случае таких сравнительно простых сеток возникает вопрос относительно степени химического упорядочения. Другими словами, остается неясным, в какой степени гетерополярные связи преобладают над гомополярными. Сетку, в которой распределение связей является чисто статистическим, будем называть «случайной сеткой связей» (ССС)¹⁾. В СССР нет преимущества одного вида химической связи над другим даже в составах, соответствующих соединениям в кристаллическом состоянии. Однако если силы связей различных пар атомов существенно различаются, причем гетерополярная связь является наиболее сильной, то предпочтительнее может оказаться модель «химически упорядоченной сетки связей» (УСС). В модели УСС связи между атомами разного сорта реализуются всегда и везде, если это разрешено составом и непрерывностью сетки.

Распределение связей, предсказываемое СССР- и УСС-моделями (без рассмотрения возможных ограничений, вызванных топологией), для систем вида $\text{Ge}_{1-x}\text{X}_x$, где X — двухвалентный атом халькогена, показаны на рис. 9.1 [811, 1375]. Подобные кривые могут быть получены для бинарных систем, имеющих координационные числа, отличные от координационных чисел системы II—IV, приведенной здесь в качестве примера.

Дополнительное ограничение в модели УСС может быть обусловлено существованием в сетке молекулярных областей. Характеристические колебания, связанные с такими атомными кластерами, могут наблюдаться и идентифицироваться с помощью инфракрасной спектроскопии и комбинационного рассеяния света. Возможно также образование молекулярных единиц, не связанных с основной решеткой, например коротких цепей или замкнутых колец халькогенов в бинарных системах, обогащенных этими элементами. Гораздо реже встречаются стекла полностью молекулярные или материалы с фазовым разделением.

Луковский и др. [811] предложили схему для характеристики структуры бинарных (или по существу многокомпонентных) стекол, которая учитывает указанные логические возможности. Описание структуры проводится в три этапа:

- 1) атомная координация каждого составного элемента;
- 2) распределение связей;
- 3) молекулярная структура групп атомов, образующих решетку.

Теперь рассмотрим детально ряд систем.

$\text{Ge}_x\text{X}_{1-x}$. Точки, показанные на рис. 9.1, отражают относительные интенсивности пиков Ge—S, наблюдаемых в инфракрас-

¹⁾ Сравните СССР с НСС, «непрерывной случайной сеткой», введенной для аморфных материалов, состоящих из одного элемента. Фактически эти модели идентичны.

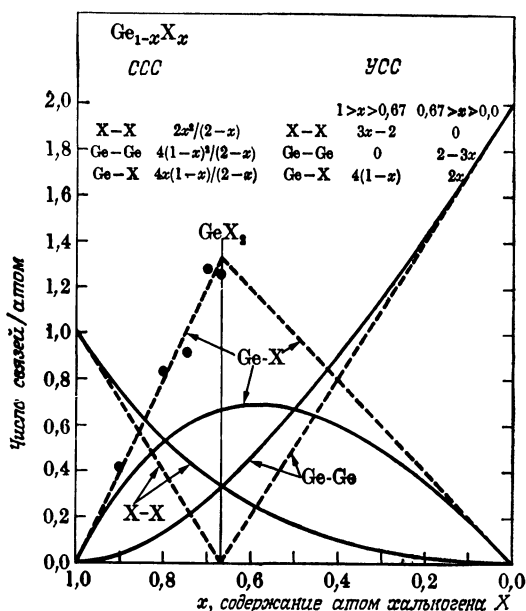


Рис. 9.1. Распределение связей в системе $\text{Ge}_{1-x}\text{X}_x$, где X — атом халькогена, для случайной сетки связей (CCC) (сплошные кривые) и упорядоченной сетки связей (UCC) (пунктирные линии).

Точками показана зависимость от состава высоты максимума инфракрасного поглощения, связанного с колебанием связей Ge-S в сплавах $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ [811].

ных спектрах стекол систем $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ [808]. Соответствие с предсказаниями модели УСС дает веское доказательство существования 8 — N-координации и химического упорядочения в области системы Ge—S, обогащенной S. Подтверждение этого было получено при использовании сплавов Ge—Se [1311]. Интересно отметить, что известные кристаллические фазы этих систем содержат структурные единицы не только типа GeX_2 , но и GeX . В последнем случае «правило 8—N» не удовлетворяется: все атомы имеют тройную координацию. Идея о возможности существования трехкоординированных структур в аморфных GeS, GeSe и GeTe была фактически выдвинута Биненштоком [129] и Арай и др. [66], но позднее оказалось, что имеются доводы против этого предположения.

Наличие молекулярных областей в халькогенидах Ge определяется составом стекол. В материале, обогащенном халькогеном, находим тетраэдры GeX_4 , число которых пропорционально концентрации атомов Ge. Избыточные атомы халькогена X объединяются в цепочки, которые соединяют тетраэдры между собой. При более высокой концентрации X возрастает число

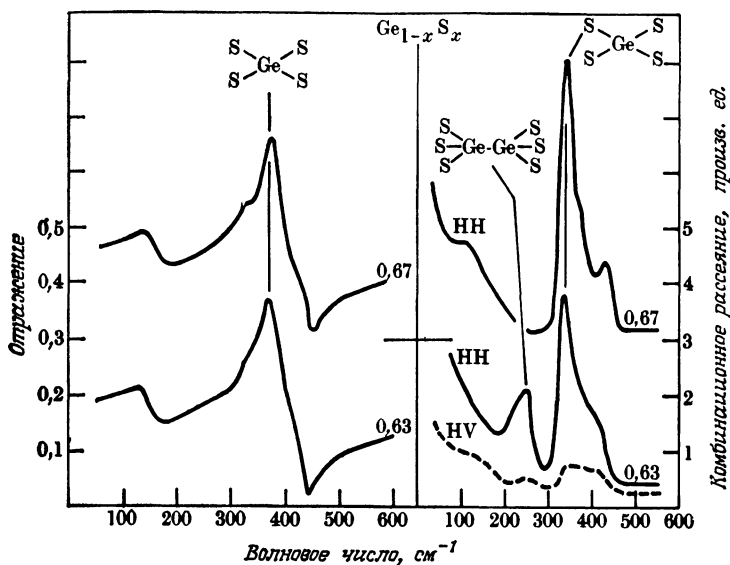


Рис. 9.2. Спектры инфракрасного отражения и комбинационного рассеяния для двух сплавов системы $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0,67$ и $x = 0,63$).

На рисунке дано схематическое представление молекул, связанных с различными максимумами спектров. Полоса, обусловленная молекулой $\text{S}_8\text{Ge}-\text{GeS}_3$, видна только в спектре комбинационного рассеяния состава, обогащенного германием, и характеризуется сильной поляризацией [811].

молекулярных колец, которые образуют твердый раствор с решеткой. Например, при исследовании спектров комбинационного рассеяния света в стекле $\text{Ge}_{0,2}\text{Se}_{0,8}$ были обнаружены кольца Se_8 [810]. В материалах, обогащенных Ge, вновь начинают образовываться молекулы GeX_4 , но наряду с ними можно идентифицировать также молекулы больших размеров, а именно $\text{X}_3\text{Ge}-\text{GeX}_3$. На рис. 9.2 показана сильно поляризованная мода комбинационного рассеяния при 250 см^{-1} , связанная с такой молекулой в $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ при $x = 0,67$ (т. е. в GeS_2) и $x = 0,63$. Отсутствие соответствующей структуры в спектре инфракрасного отражения можно ожидать в случае колебания атомов вдоль направления связи $\text{Ge}-\text{Ge}$ в противофазе. Наряду с этим отсутствие структуры спектра отражения можно объяснить также в рамках модели трехкоординированных Ge и S, предложенной Араи и др. [66].

Подобное поведение обнаружено в стеклах системы $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$. Спектры комбинационного рассеяния сплавов, обогащенных Se (рис. 9.3), имеют структуру, соответствующую модам растяжения связей $\text{Se}-\text{Se}$ и ячейкам типа GeSe_4 . Растяжение связей приводит к появлению пика при 250 см^{-1} , а наличие ячеек — к

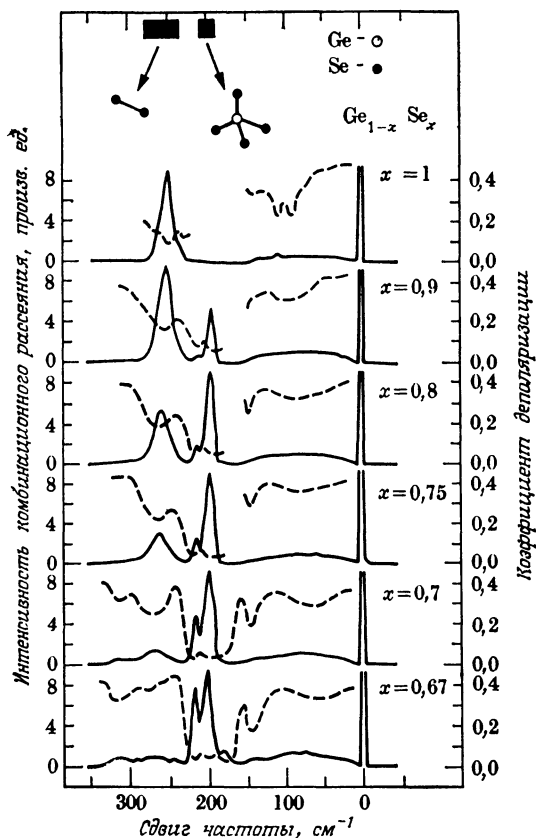


Рис. 9.3. Спектры комбинационного рассеяния и коэффициента деполаризации сплавов системы $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$, обогащенных Se.

Черными прямоугольниками отмечены энергетические интервалы, в которых структура спектров связана с колебаниями Se—Se и GeSe_4 . Рассмотрение возможной природы других максимумов содержится в тексте [966].

пику при 202 см^{-1} . Тронк и др. [1311] наблюдали подобные спектры, но предложили объяснение в рамках модели трехатомных единиц типа Ge—Se—Ge. Пик при 219 см^{-1} также был объяснен иначе. Согласно Неманиху и др. [965], его можно связать с 12-атомными кольцами, содержащими шесть атомов Ge и шесть атомов Se. Малый пик при 180 см^{-1} , появляющийся в GeSe_2 , вероятно, связан с наличием молекул, подобных тем, которые обнаружены в системе Ge—S, а именно $\text{Se}_3\text{Ge—GeSe}_3$.

$\text{As}_x\text{X}_{1-x}$. Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния света в системах As—S и As—Se показаны на рис. 9.4. Как и для халькогенидов Ge, в этом случае также имеются до-

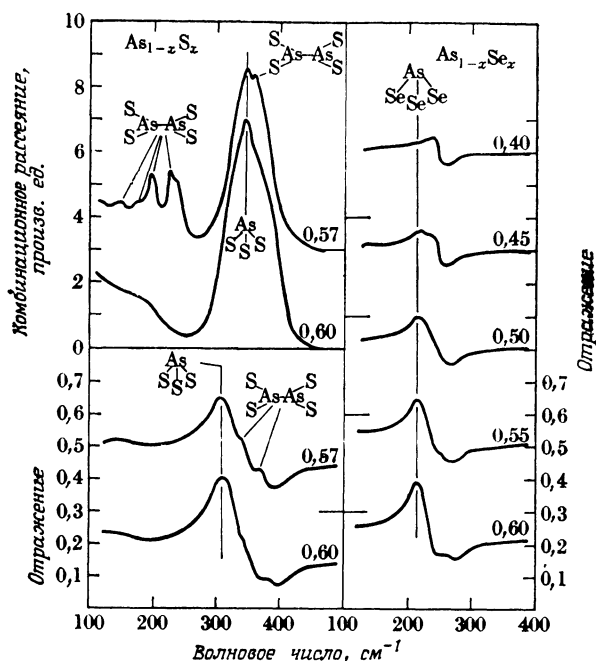


Рис. 9.4. Инфракрасное отражение и комбинационное рассеяние различных сплавов системы $As_{1-x}S_x$.

Показаны молекулярные конфигурации, связанные с определенными максимумами. Принимая во внимание «правило валентности 8—N» и то, что модель УСС применима ко всем этим сплавам, следует, по-видимому, заключить, что молекулярного упорядочения в системе $As_{1-x}Se_x$ нет [811].

вольно надежные доводы в пользу выполнения «правила 8—N» и химического упорядочения во всех составах. Присутствующие в сетках $As_{1-x}S_x$ молекулярные ячейки аналогичны тем, которые были обнаружены в системах $Ge_{1-x}X_x$, а именно пирамиды AsS_3 и молекулы $S_2As-AsS_2$. Однако для системы $As_{1-x}Se_x$ доказательство молекулярного упорядочения, по-видимому, менее убедительно. Это связано, вероятно, с малой разницей в электроотрицательности As и Se.

ФРП серии стекол As_xSe_{1-x} с x , изменяющимся от 0 до 0,5, были получены Реннингером и Авербахом [1094]. В этих стеклах с помощью ЭВМ были построены модели атомной структуры с использованием процедуры Монте-Карло, при которой позиции первоначально случайно расположенных 150 атомов изменялись до тех пор, пока ФРП в определенных пределах не совпадала с экспериментальными кривыми (Реннингер и др. 1095)]. Хотя предполагалось, что «правило 8—N» в основном выполняется, допускалось, что некоторые атомы имеют более высокие

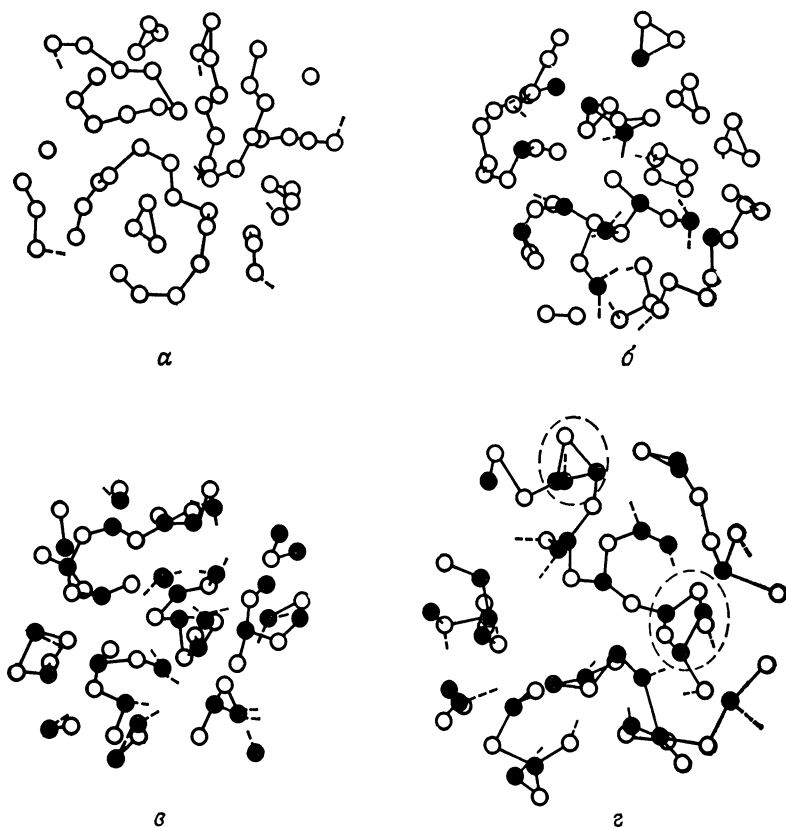


Рис. 9.5. Поперечное сечение моделей структуры стекол $As_{1-x}Se_x$, созданных с помощью ЭВМ.

Светлые кружки — атомы Se, черные — атомы As. Пунктирные линии соответствуют связям направленным к атомам, лежащим вне слоев, показанных на рисунке.
 $a-x=0$, $б-x=0,79$, $в-x=0,60$, $г-x=0,50$. В составах, обогащенных As относительно As_2Se_3 , наблюдается тенденция к образованию колец [1095].

координационные числа. «Частичное» химическое упорядочение вводилось не за счет допустимости связей As—As для $x < 0,4$, а предполагалось, что связи As—Se не преобладают над связями Se—Se и молекулярное упорядочение не рассматривалось. На рис. 9.5 показаны поперечные сечения некоторых из этих моделей, а типичная подгонка к ФРП для As_2Se_3 — на рис. 9.6. Интересный результат этой модельной процедуры состоит в следующем. При увеличении концентрации As от нуля происходит поперечное увязывание цепей Se. Разветвление сетки увеличивается при приближении к As_2Se_3 . Однако при более высокой концентрации As имеется тенденция к образованию атомных колец, которые остаются связанными с решеткой (рис. 9.5, д).

Во всех аморфных материалах, по-видимому, существует различие в структуре объемного стекла и испаренных тонких пленок. Для As_2S_3 эти различия были исследованы довольно детально (Эплинг, Лидбеттер и Райт [61]). На рис. 9.7 сравниваются спектры комбинационного рассеяния осажденной пленки, пленки после отжига при 180°C и объемного стекла (Солин и Папатеодору [1198]). Острые дополнительные пики в спектре осажденных пленок свидетельствуют о присутствии молекуляр-

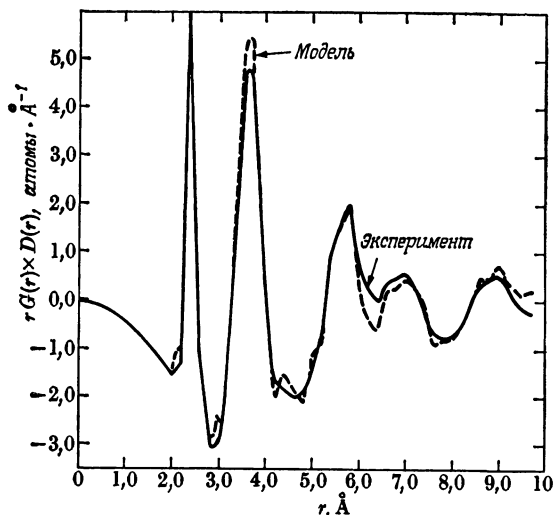


Рис. 9.6. Сравнение приведенной функции радиального распределения, определенной из экспериментальных данных, с функцией, соответствующей модели As_2Se_3 , созданной с помощью ЭВМ (рис. 9.5, з) [1095].

ных единиц, которые полимеризуются в решетку при отжиге. Де Неуфвил и др. [290], исходя из данных по дифракции рентгеновских лучей, предположили, что структура свеженапыленных пленок As_2S_3 может описываться как случайная плотная упаковка молекул As_4S_6 . Однако спектры комбинационного рассеяния указывают на существование в пленках значительного количества полимеризованной сетки наряду с другими молекулярными единицами. Например, острые пики при 180 и 230 см^{-1} , которые остаются после отжига, могут быть связаны со структурными единицами As_4S_4 . Эти единицы так же, как As_4 , S_2 и другие молекулы, имеются в паровой фазе, хотя, конечно, нет необходимости предполагать, что все они сохраняются при осаждении (Лидбеттер, Эплинг и Даниэль [771]).

Структура As — Te -стекло и пленок была исследована и обсуждена Корнетом и Росситером [254], а также Корнетом [253]. Эти авторы предположили, что в сплавах с большим содержа-

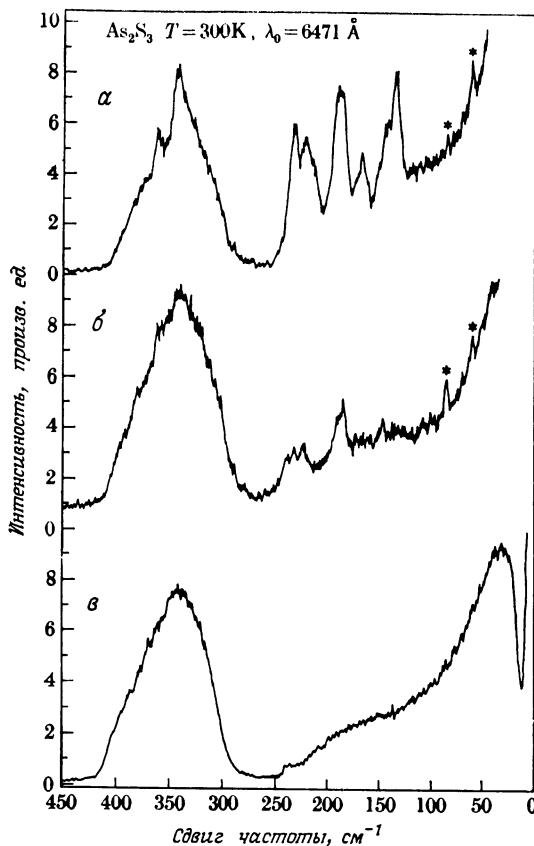


Рис. 9.7 Спектр комбинационного рассеяния As_2S_3 .

α — свеженанесенная пленка толщиной 3 мкм; β — пленка толщиной 3 мкм после отжига при 180°C в течение 1 ч; β' — объемное стекло. Линии, отмеченные звездочкой, являются ложными и связаны с аппаратурой [1198].

нием Те «правило $8-N$ » нарушается. Некоторые атомы Те имеют три ближайших соседа, а некоторые атомы As — шесть. Вместе с тем исследования EXAFS (Петифер, Мак-Миллан и Гурман [1030]) показывают, что в составах, близких к стехиометрическому, имеется некоторая степень химического упорядочения.

9.3. Электрические свойства халькогенидных стекол

9.3.1. Введение

Проводимость на постоянном токе σ большинства халькогенидных стекол подчиняется соотношению $\sigma = C \exp(-E/kT)$. На рис. 9.8 показаны некоторые типичные зависимости σ от $1/T$ для

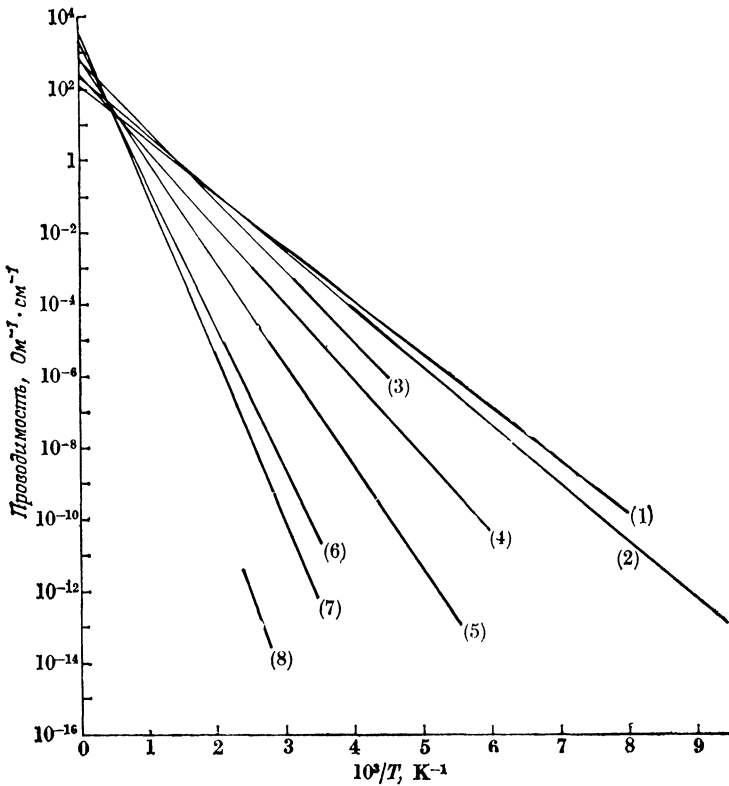


Рис. 9.8 Температурная зависимость проводимости некоторых аморфных халькогенидных полупроводников, иллюстрирующая зависимость $\sigma = C \exp[-E/kT]$.

Жирными линиями обозначены экспериментальные результаты, тонкими — их экстраполяция при $1/T \rightarrow 0$ (отметим, что истинная зависимость от T может не соответствовать этой экстраполяции).

1 — GeTe [1314]; 2 — As₂Te₃ · Ti₂Se [57]; 3 — As₂Te₃ [1370]; 4 — 4As₂Te₃ · As₂Se₃ [1325]; 5 — As₂Se₃ · Ti₂Se [57]; 6 — 3As₂Se₃ · 2Sb₂Se₃ [1055]; 7 — As₂Se₃ [354]; 8 — As₂S₃ [351].

халькогенидов, у которых E изменяется примерно от 0,3 эВ до более чем 1 эВ. Хотя величины $2E$ близки к значениям энергий фотонов, соответствующим началу сильного оптического поглощения, как увидим дальше, проводимость нельзя считать собственной. Поэтому мы не будем удваивать значения E , чтобы получить ширину запрещенной зоны, обозначенной B . В селене (гл. 10), в котором введение незначительного количества примеси может приводить к изменению p -типа проводимости на n -тип, мы оценим ширину запрещенной зоны (или ширину зоны по подвижности) по данным измерения электрических свойств. Как указывалось в гл. 6, значения C в интервале 10^3 — 10^4 Ом⁻¹·см⁻¹ соответствуют проводимости по краю подвижности, причем C описы-

вается выражением $\sigma_{\min} \exp(\gamma/k)$. Мы предполагаем, что в случае халькогенидов дело обстоит именно так. Однако этот вывод подвергался сомнению и не только потому, что концепция о минимуме металлической проводимости не была принята всеми

(гл. 2), но, возможно, с большим основанием из-за дискуссии, начатой Эмином, Сигером, Квином [381, 379]. По их мнению, носитель тока (дырка) образует полярон, и его движение является активационным (ср. гл. 3). По-видимому, для халькогенидов это заключение неверно (см. ниже).

На рис. 9.9 показано изменение C и E с составом для некоторых бинарных сплавов. Видно, что величина C практически постоянна в системах Se—Te и As_2Se_3 — As_2Te_3 , а E — в системах Se—As и As_2S_3 — As_2Se_3 . Для селена, а также для некоторых других высокоомных материалов определить достаточно точно E и C невозможно, так как измерение проводимости этих материалов в широком температурном интервале оказывается сложной задачей (см. также гл. 10). Малые значения C в As_2S_3 могут свидетельствовать о наличии в нем широкого интервала локализованных состояний и прыжкового механизма проводимости.

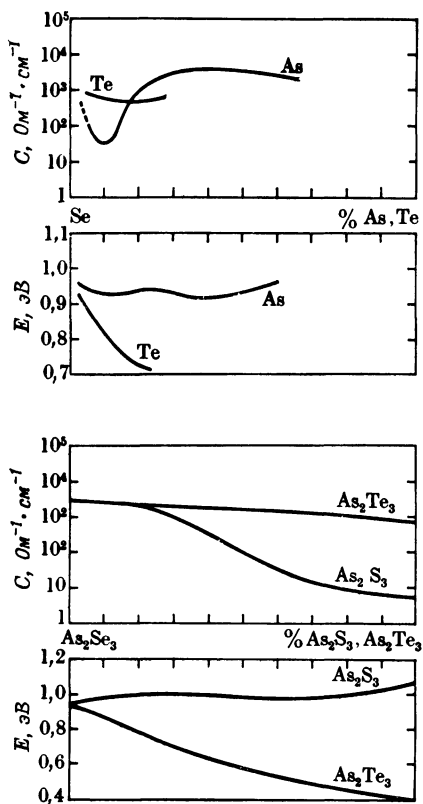


Рис. 9.9. Изменение предэкспоненциального множителя C и энергии активации проводимости E в системах Se—Te, Se—As, As_2Se_3 — As_2Te_3 и As_2Se_3 — As_2S_3 .

Электрические свойства халькогенидных стекол можно сопоставлять со свойствами кремния и германия, полученных осаждением в тлеющем разряде (гл. 7). Как показывают измерения термо-э. д. с., халькогениды являются материалами p -типа. Данные по измерению дрейфовой подвижности, а также подвижности, определяющей фотопроводимость, интерпретируются, в частности, Оуэном и сотр. (разд. 9.4) с позиций подвижности, огра-

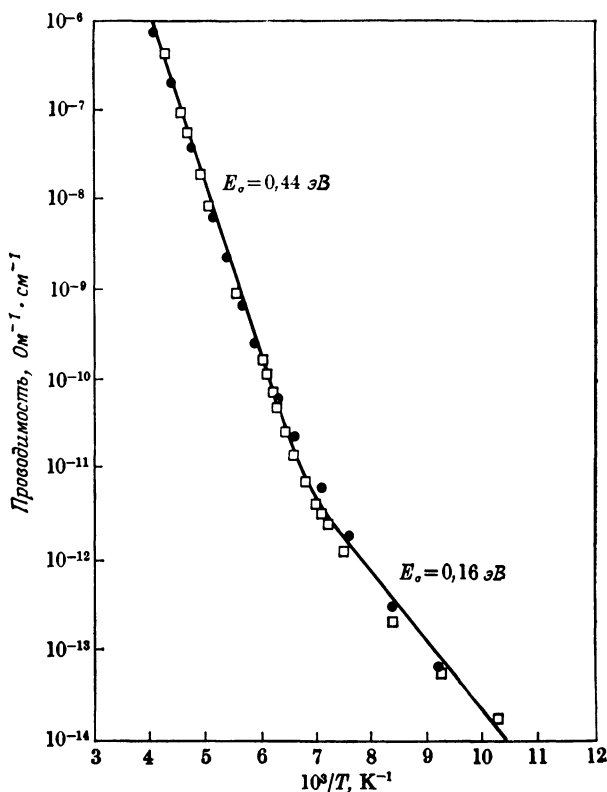


Рис. 9.10. Температурная зависимость проводимости аморфного As_2Te_3 [849].

ниченной ловушками. Квазиравновесие, как указывалось в п. 6.5.1, устанавливается между дырками в валентной зоне и дырками на ловушках, обусловленных точечными дефектами. Именно такую модель мы принимаем в настоящей книге. Определение края подвижности валентной зоны по данным измерения дрейфовой подвижности в халькогенидах так, как это было сделано для зоны проводимости в кремнии, осажденном в тлеющем разряде, пока не проводилось. Наиболее надежное доказательство существования края подвижности следует из результатов исследования проводимости, термо-э. д. с. и коэффициента Холла, полученных Нагелсом и др. [960] и описанных в разд. 6.6 и далее в разд. 9.4. Эти данные интерпретировались рядом авторов с учетом того, что дырки образуют поляроны [381]. Мы думаем, что доводом против этой интерпретации является тот факт, что многие значения энергий ловушек, определенные Маршаллом и Оуэном [848], совпадают со значениями энергий, найденными из других экспериментов и, в частности, из фотолюминес-

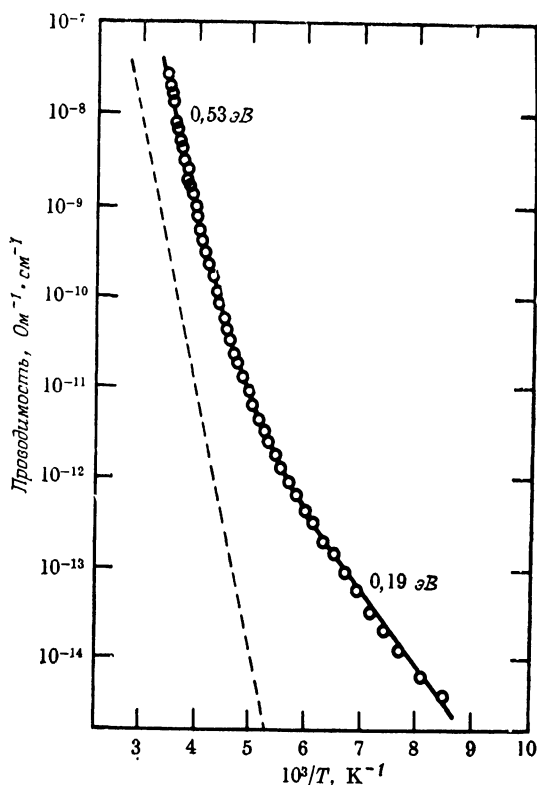


Рис. 9.11. Температурная зависимость проводимости на постоянном токе стеклообразного $\text{As}_{30}\text{Te}_{48}\text{Si}_{12}\text{Ge}_{10}$.

Кружки относятся к пленкам, полученным методом катодного распыления, пунктирная линия — к объемному стеклу ($\sigma \times 10^{-2}$) [849].

ценции. Эти данные могут быть разумно объяснены в рамках модели заряженных свободных связей, рассмотренных в гл. 6 и описанных более детально в разд. 9.4. Еще одним аргументом против поляронной модели является тот факт, что в пороговом переключении во включенном состоянии (разд. 9.13) электроны и дырки имеют сравнимые подвижности и их абсолютные значения гораздо выше тех, которые можно было бы ожидать для поляронов. В разд. 3.3 было показано, что образование молекулярного полярона критически зависит от параметров системы (ср. рис. 3.5). В SiO_2 (разд. 9.14) дырки образуют поляроны, в то время как электроны имеют сравнительно высокую подвижность. Для дополнительного рассмотрения этого вопроса можно рекомендовать работу [945].

В следующем разделе с позиций указанных выше моделей

будут рассмотрены электрические свойства, не зависящие от электронных состояний в запрещенной зоне (за исключением тех, которые фиксируют уровень Ферми), а именно проводимость на постоянном токе, термо-э. д. с. и эффект Холла. В разд. 9.4 мы рассмотрим состояния в запрещенной зоне и их роль в фиксировании уровня Ферми, в экранировании и эффекте поля, а также в определении дрейфовой подвижности, процесса рекомбинации и проводимости при очень низких температурах.

9.3.2. Проводимость на постоянном токе

Обычно, как показано на рис. 9.8, $\log \sigma$ является линейной функцией $1/T$, а прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, пропорциональная $A \exp(-B/T^{1/4})$, как правило, не наблюдается. Однако в области низких температур иногда наблюдается отклонение от линейности, а в As_2Te_3 и некоторых других халькогенидах, полученных методом катодного распыления, была обнаружена температурная зависимость проводимости по закону $T^{1/4}$ [542, 545]. На рис. 9.10 показаны результаты, полученные Маршаллом и Оуэном [849]. Аналогичные результаты с энергией активации 0,53 эВ в области высоких температур были получены Кройтору и др. [258]. На рис. 9.11 показана температурная зависимость проводимости стекла сложного состава [849]. Отклонение от линейности, наблюдаемое в плёнках, полученных методом катодного распыления, в объемных образцах отсутствует. В связи с этим можно предполагать, что наблюдаемое отклонение от линейности связано с дефектами. Этот вопрос детально обсуждается в разд. 9.4. В большинстве стекол, как видно из рис. 6.12, при переходе из твердого в жидкое состояние наклон температурных характеристик меняется слабо. Однако при более высоких температурах происходит постепенный переход к металлической проводимости ($\sigma \sim 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), который рассматривался в гл. 5 и 6. На рис. 9.12 показана негравитированность в изменении наклона температурной характеристики проводимости As_2S_3 .

9.3.3. Термо-э. д. с.

Термо-э. д. с., как уже упоминалось ранее, обычно положительна. Первые измерения, как правило, проводились при температурах, соответствующих жидкой фазе или близких к ним. На рис. 9.12 показаны данные, полученные Эдмондом [353]. Оказывается, что энергия активации, соответствующая жидкому состоянию, выше, чем энергия активации, соответствующая твердой фазе, обозначая, как было показано в гл. 6, что с ростом температуры ширина запрещенной зоны уменьшается. В отношении твердой фазы до сих пор остается невыясненным вопрос о том, совпадает

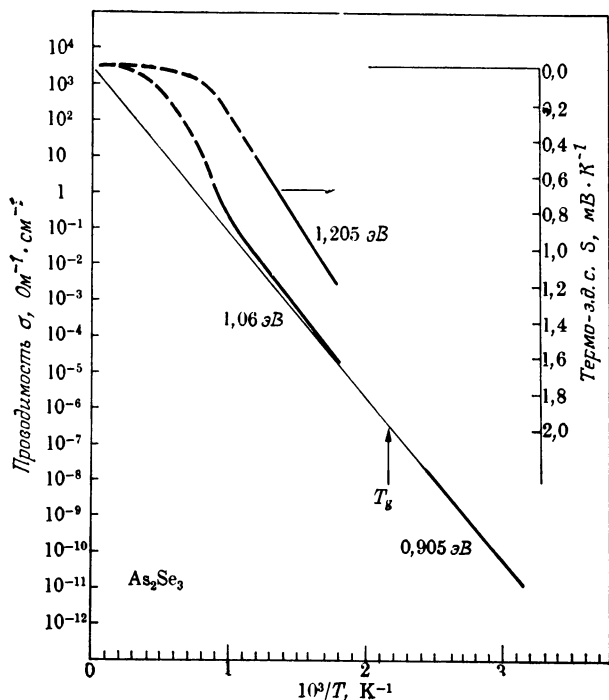


Рис. 9.12. Температурная зависимость проводимости на постоянном токе и термо-э. д. с. аморфного и жидкого As_2Se_3 [353].

ли энергия активации проводимости E_σ с энергией активации термо-э. д. с. E_S . Для As_2Se_3 обе энергии активации были измерены вплоть до комнатной температуры и установлено, что они идентичны [606]. Сигер и Квин [1154] получили существенно отличные результаты (по их данным $E_\sigma = 0,91$ эВ, $E_S = 0,60 \pm \pm 0,07$ эВ). Эти результаты и некоторые другие рассмотрены и обсуждены в работе [956].

As_2Te_3 и $\text{As}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ были исследованы многими авторами, и все они пришли к заключению, что во всем температурном интервале, где проводились измерения, $E_\sigma > E_S$ [481, 960, 1154, 1155]. Разность $E_\sigma - E_S$ порядка 0,15 эВ.

Как указывалось в гл. 6, имеется несколько возможных объяснений наблюдаемой разницы между E_σ и E_S .

1. Проводимость осуществляется по E_B (вершине валентной зоны), и энергия прыжка, связанная с беспорядком, велика. По-видимому, этот механизм переноса маловероятен, так как предэкспоненциальный множитель в σ слишком велик ($\sim 10^3$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$) и наблюдаемый коэффициент Холла не соответствует прыжковому механизму переноса,

2. Носителями заряда являются поляроны, и разность $E_\sigma - E_s$ является энергией активации поляронов W_H . Это объяснение было предложено Эмином и др. [381].

3. Имеются крупномасштабные флуктуации потенциала вершины валентной зоны, и необходимо использовать классическую теорию протекания (п. 6.4.2).

4. Все эксперименты были выполнены в переходной области между прыжковым переносом по краю зоны и переносом по краю подвижности (E_V). На рис. 6.32 показаны зависимости, которые можно ожидать в этом случае. Этот подход был предложен Нагелсом и др. [960] для объяснения их собственных результатов и позже детально разработан Моттом, Дэвисом и Стритом [948] и описан в разд. 6.6. По ряду причин, изложенных там, предпочтение отдается этому объяснению. Дальнейшее обсуждение наших доводов в пользу последнего объяснения будет проведено в следующем разделе при обсуждении данных по эффекту Холла.

9.3.4. Эффект Холла

Результаты измерения холловской подвижности μ_H в различных халькогенидах в жидком и твердом состояниях, полученные Мейлом [837], приведены на рис. 6.6. Абсолютные значения μ_H и характер температурной зависимости μ_H , объясняемые с позиций формулы Фридмана (разд. 2.14), явились первыми свидетельствами того, что проводимость в этих материалах осуществляется по краю подвижности. Более поздние данные для различных халькогенидов были получены в работах [955, 960, 1115, 1155]. Некоторые из результатов приведены на рис. 6.21, б. Они могут быть просуммированы в следующем виде:

1. Как предсказывает теория Фридмана, коэффициент Холла для этих материалов p -типа отрицателен. В то же время аналогичную ситуацию можно ожидать в случае прыжков поляронов. Однако Эмин [378] рассмотрел условия, при которых коэффициент Холла при поляронном механизме переноса может быть положительным (разд. 2.14).

2. При высоких температурах μ_H , по-видимому, стремится к постоянному значению.

3. При низких температурах μ_H падает экспоненциально с $1/T$.

Для описания этих результатов были предложены два объяснения:

1. Эмин и сотрудники считают, что для описания результатов может быть использована формула для полярона (разд. 3.9), а именно $\mu_H \sim T^{-3/2} \exp(-1/3 W_H/kT)$. Тенденция к насыщению при высоких температурах обусловлена множителем $T^{-3/2}$, а на-

блюдаемая энергия активации при низких температурах соответствует яме глубиной $1/3(E_G - E_S)$.

2. Объяснение, предложенное Нагелсом и др. [960], состоит в том, что при высоких температурах применима Фридмановская температурно-независимая μ_H в случае переноса заряда по краю подвижности, в то время как в прыжковом режиме эффект Холла пренебрежимо мал. Эта модель описана в разд. 6.6. Значения $\Delta E = E_B - E_V + W$ и энергии прыжка W , полученные этими авторами из данных по проводимости, термо-э. д. с. и эффекта Холла для As_2Te_3 , таковы: $E_B - E_V = 0,11$ эВ, $W = 0,03$ эВ, а предэкспоненциальные множители следующие: $\sigma_{\min} \exp(\gamma/k) = 3200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $\sigma_{\text{прыж}} = 90 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

По причинам, указанным в п. 9.3.1, мы отдаем предпочтение второму объяснению. В последующих разделах этой главы и в обсуждениях свойств селена в гл. 10 будем предполагать, что дырки в валентной зоне халькогенидов не образуют электронов. Как мы видели в гл. 3, полярон типа V_K , возникающий благодаря связи между частично занятой орбиталью неподеленной пары на одном атоме и полностью занятой орбиталью на другом, будет образовываться в валентной зоне, если она достаточно узка, но если это не так, полярон *не* образуется. Валентная зона халькогенидов, так же как и оксидных стекол, по-видимому, образована из орбиталей неподеленных пар Se, Te или O [649]. Это означает, что из трех пар p -орбиталей во внешней оболочке две пары образуют связи с соседними атомами, в то время как третья не образует. Она формирует верхнюю часть валентной зоны и называется орбиталью «неподеленной пары», так как ее пара электронов в связи не участвует. Разумно предположить, что эта зона узка, и действительно расчеты для селена (гл. 10), а также прямые эксперименты для халькогенидов (разд. 9.11) и SiO_2 (разд. 9.14) показывают, что это так. Таким образом, условия для образования поляронов реализуются, но лишь эксперимент может показать, существуют ли поляроны в данном материале в действительности.

9.4. Состояния в запрещенной зоне

9.4.1. Введение

Ранее было показано, что халькогенидные стекла независимо от состава подчиняются «правилу координации $8-N$ ». Мышьяк окружен тремя атомами, селен — двумя, германий — четырьмя и т. д. Если имеются компоненты с числом внешних электронов (N), меньше чем четыре, и тем не менее эти компоненты могут образовывать четыре связи, то они становятся отрицательно заряженными. В качестве примера можно привести работу по вве-

дению Мп в сложное стекло [749], в которой показано, что при малых концентрациях ($<0,2\%$) сигнал ЭПР от $3d^7$ -оболочки свидетельствует о четверной координации Мп; возможно, что заряд равен $-2e$. В дальнейшем это предположение будет обсуждаться в разд. 9.8. Аналогичная ситуация хорошо известна в оксидных стеклах. Так, алюминий и бор в стеклах, содержащих ионы Na^+ , могут иметь координационное число 4 (разд. 9.15). Таким образом, требуется некая модель, реализующая компенсацию заряда (Na^+ в натриево-оксидных стеклах).

В этой книге мы придерживаемся точки зрения, что идеальная непрерывная случайная сетка атомов с некоторой определенной энтропией, связанной с беспорядком, является первым правильным приближением к описанию свойств стекла. Кроме того, как и в кристалле, в стекле имеются точечные дефекты, которые в расплаве вносят энтропию, вычисляемую таким же образом, как в кристалле¹⁾ (ср. разд. 2.10 и работу [108]). В стекле дефекты будут заморожены. В пленках, полученных термическим или катодным напылением, а также в SiO_2 , выращенном термически на кремнии, ожидается более высокая концентрация дефектов. Именно эти дефекты ответственны за «состояния в запрещенной зоне».

В халькогенидах роль состояний в запрещенной зоне, связанных с дефектами, концентрация которых зависит от метода получения стекол, сводится к следующему:

1. Они определяют длину экранирования, например пространственного заряда вблизи границы раздела.
2. Фиксируют или локализуют уровень Ферми.
3. Приводят к отклонению от прямой линии в зависимости $\log \sigma$ от $1/T$ (рис. 9.10, 9.11).
4. Определяют дрейфовую подвижность дырок, которая в отличие от электронов в кремнии, полученном в тлеющем разряде, по-видимому, ограничивается дефектами.
5. Определяют фотолюминесценцию и слабый хвост на краю оптического поглощения.
6. Являются центрами рекомбинации для электронов и дырок, например в фотопроводимости.
7. Возможно, что эти центры ответственны за проводимость на переменном токе (разд. 2.15, п. 6.4.5).
8. Особенности поведения такого типа центров объясняется, по-видимому, отсутствием сигнала ЭПР и парамагнетизма в отожженных образцах и наличие этих эффектов в некоторых

¹⁾ В халькогенидах, как и в других аморфных материалах, по-видимому, простейшим дефектом является «свободная связь», которая, будучи электрически нейтральной, имеет неспаренный спин. В халькогенидах эту функцию может выполнять как халькоген, так и мышьяк. Аналогом в оксидных стеклах является «немостиковый» кислород.

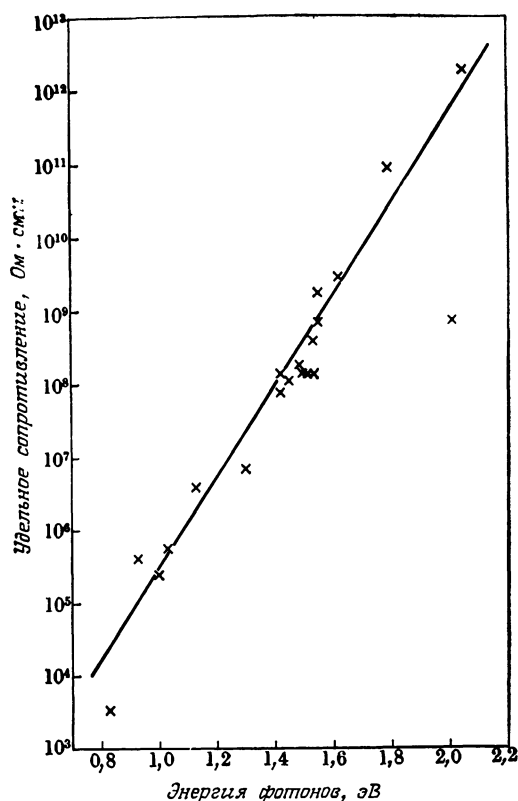


Рис. 9.13. Взаимосвязь между удельным сопротивлением стекол различного состава и энергией фотонов, соответствующих коэффициенту поглощения вблизи 8 см^{-1} (данные из табл. 9.2).

неотожженных образцах [543, 1196], а также в образцах после их освещения [135, 138, 139].

9. Они обеспечивают компенсацию зарядов ионов примесей (разд. 9.6).

Прежде всего рассмотрим механизм локализации уровня Ферми. На рис. 9.13 показана зависимость логарифма удельного сопротивления от оптической ширины запрещенной зоны. Видно, что для различных халькогенидных стекол, перечисленных в табл. 9.2, термическая энергия активации проводимости E_a пропорциональна оптической ширине запрещенной зоны (хотя уровень Ферми E_F должен быть ближе к E_V , чем к E_C , поскольку материалы p -типа). Исключение составляет As_2S_3 , содержащий 1% Ag (ср. разд. 9.6), и все же доказательство того, что эти материалы не собственные, но уровень Ферми

Таблица 9.2

Положение краев оптического поглощения при комнатной температуре и значения удельного сопротивления в некоторых системах халькогенидов [354]

Материал	Волновое число, соответствующее прозрачности 15% для образцов толщиной 0,178 см, см ⁻¹	Соответствующая энергия, эВ	Удельное сопротивление	
			при 50°C, Ом·см	при 130°C, Ом·см
As _{34,25} Se _{65,75}	12330	1,53		4,1 · 10 ⁸
As _{37,6} Se _{62,4}	12248	1,52		1,57 · 10 ⁸
As _{38,7} Se _{61,3}				1,49 · 10 ⁸
As ₄₀ Se ₆₀	12131	1,50		1,54 · 10 ⁸
As ₄₂ Se ₅₈	12049	1,49		1,82 · 10 ⁸
As ₅₀ Se ₅₀	12510	1,55		18,4 · 10 ⁸
As ₃₅ (Se ₂ Te) _{65/3}	7892	0,98	1,7 · 10 ⁷	
As ₄₀ (Se ₂ Te) _{60/3}	8045	1,00	3,3 · 10 ⁷	2,5 · 10 ⁵
As ₄₅ (Se ₂ Te) _{55/3}	8260	1,02	6,9 · 10 ⁸	
As ₂ S ₃	16555	2,05		2,0 · 10 ¹²
As ₂ S ₂ Se	14435	1,79		9,4 · 10 ¹⁰
As ₂ SSe ₂	13069	1,62		3,1 · 10 ⁹
As ₂ Se ₃	12131	1,51	(2 · 10 ¹¹)	1,54 · 10 ⁸
As ₂ Se _{2,5} Te _{0,5}	9095	1,13	8,75 · 10 ⁸	4,05 · 10 ⁸
As ₂ Se ₂ Te	8045	1,00	3,3 · 10 ⁷	2,5 · 10 ⁵
As ₂ SeTe ₂	6715	0,83	1,8 · 10 ⁵	3,5 · 10 ³
(As ₄ Sb ₂)Se ₉	10461	1,30	2,2 · 10 ⁹	7,4 · 10 ⁶
As ₄₀ S ₆₀	16555	2,05		2,0 · 10 ¹²
As ₄₀ S ₆₀ Ag ₁	16205	2,01		7,9 · 10 ⁸
As ₄₀ Se ₆₀	12131	1,51		1,54 · 10 ⁸
As ₄₀ Se ₆₀ Ag ₁	11445	1,42		8,1 · 10 ⁷
As ₄₀ Se ₄₀ Te ₂₀	8045	1,00	3,3 · 10 ⁷	2,5 · 10 ⁵
As ₄₀ Se ₄₀ Te ₂₀ Ag ₁	7527	0,93	5,5 · 10 ⁷	4,2 · 10 ⁵
As _{34,25} Se _{65,75} Ag ₁	11702	1,45		1,17 · 10 ³
As ₄₀ Se ₆₀ Ag ₁	11445	1,42		0,81 · 10 ⁸
As ₅₀ Se ₅₀ Ag ₁	(11480)	(1,42)		1,48 · 10 ⁸
As ₃₄ S ₆₆ Ag ₁				2,1 · 10 ⁹
As ₄₀ Se ₆₀	12131	1,51		1,54 · 10 ⁸
As ₄₀ Se ₆₀ Ge ₅	12525	1,55		7,5 · 10 ⁸
As ₄₀ Se ₄₀ Se ₂₀	8045	1,00	3,3 · 10 ⁷	2,5 · 10 ⁵
As ₄₀ Se ₄₀ Te ₂₀ Ge ₅	8260	1,03		5,9 · 10 ⁵

фиксирован, довольно убедительно. Это хорошо (и ярко) выразил Фриче [442], который пишет: «Можем ли мы полагать, что $2E_\sigma$ равно ширине запрещенной зоны? Ответ — *нет*». Доводом можно считать то, что прямые линии на рис. 9.2 и подобные графики совсем не обязательно должны соответствовать собственным материалам. Это связано с тем, что, несмотря на существование «правила 8—N», кажется вполне вероятным наличие *некоторого количества* доноров или акцепторов, что

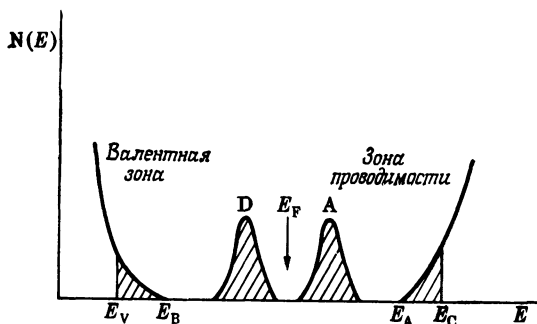


Рис. 9.14 Модель плотности состояний материала, содержащего глубокие доноры (D), лежащие ниже акцепторов (A).

должно приводить к изгибу прямой в графике $\ln \sigma$ от $1/T$, который действительно наблюдается в образцах, полученных каодным распылением, если концентрация доноров или акцепторов не меньше 10^3 см^{-3} . Возможно, конечно, что в отличие от Si, полученного в тлеющем разряде и содержащего фосфор или бор, для всех других атомов «правило 8—N» выполняется. Однако оценки длины экранирования на границе раздела металл — полупроводник, сделанные Фриче [442], порядка 300 Å противоречат собственной проводимости. В то же время весьма трудно установить, фиксируется ли уровень Ферми конечной плотностью состояний в зоне или он лежит между глубокими донорами и акцепторами, разделенными энергетическим зазором 2ϵ , при этом доноры лежат ниже акцепторов. Такая модель была использована Маршаллом и Оуэном [850] для описания экспериментов по эффекту поля (п. 9.4.3). Схематически она показана на рис. 9.14.

Выдающимся свойством этих материалов является отсутствие в них ЭПР (ср. п. 6.8.3) и парамагнетизма Кюри. Исследования ЭПР были проведены Агарвалом [22] и Фриче [442], которые показали, что сигнал ЭПР появляется только после термической обработки образцов. Аналогичный результат был получен Смитом и др. [1194]. Хаузер и др. [545] обнаружили сигнал ЭПР в As_2Te_3 и других халькогенидах, полученных методом ка-

тодного распыления. После отжига слоев сигнал исчезал. ЭПР был найден также в образцах после их освещения [135, 138, 139]. Член Кюри C/T в парамагнетизме в отожженных образцах наблюдается только при наличии в образцах примеси железа [1276]. Фриче (частное сообщение) оценивает верхний предел концентрации спинов равный 10^{15} спин·см⁻³.

Прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка в халькогенидных стеклах обычно не наблюдается, хотя изгиб температурных характеристик проводимости в области низких температур (рис. 9.10 и 9.11), возможно, обусловлен вкладом этого типа проводимости. Адлер и др. [20] наблюдали температурную зависимость проводимости по закону $T^{1/4}$ при пороговом переключении в выключенном состоянии в стекле сложного состава. В работах [542, 545] было показано, что сигнал ЭПР сопровождается наличием прыжковой проводимости по закону $T^{1/4}$ при низких температурах и что он исчезает после отжига образцов. Следует отметить, что проводимость на переменном токе вида $\sigma(\omega) \sim \omega^s$ ($0,8 < s < 1$) наблюдается в большом количестве образцов, но при этом сигнал ЭПР отсутствует.

Отсутствие ЭПР и парамагнетизма Кюри в отожженных образцах наряду с доказательством того, что уровень Ферми фиксирован и плотность состояний конечна, в течение ряда лет оставалось загадкой в понимании свойств халькогенидных стекол. С одной стороны, можно было бы предположить, что плотность состояний на уровне Ферми равна нулю, а E_F фиксируется глубокими донорами и акцепторами, расположенными вблизи середины ширины запрещенной зоны, при этом доноры лежат ниже акцепторов (рис. 9.14). В этом случае наблюдаемую проводимость на переменном токе следует приписывать мягким фононам (п. 6.4.5). Другое возможное объяснение состоит в том, что в действительности плотность состояний на уровне Ферми E_F конечна, но электроны образуют пары с антипараллельными спинами, так что одноэлектронная плотность $N(E_F)$ равна нулю. Впервые это объяснение было выдвинуто Андерсоном [52]. Разновидность этой модели была предложена Стритом и Моттом [1238]. Она была описана в гл. 6 и будет принята здесь. Эта модель предпочтительнее той, в которой плотность состояний затухает и уровень Ферми фиксируется глубокими донорами и акцепторами, просто потому, что она успешно объясняет широкий круг явлений. В настоящее время трудно указать на эксперимент, который бы мог однозначно показать, что плотность состояний на уровне Ферми конечна, хотя в совокупности доводы в пользу этого предположения весьма убедительны.

Рассмотрим основные положения этой модели [15, 16, 650, 652, 653, 945, 948, 1235, 1238]. Напомним, что дефект может иметь три зарядовых состояния, D^+ , D^- и D^0 . Поскольку каж-

дое из этих состояний связано с различной локальной конфигурацией атомов, их можно рассматривать как три различных дефекта. Отрицательно заряженный дефект D^- — это свободная связь на атоме, имеющем более низкое координационное число, чем другие атомы того же сорта. Им может быть, например, халькоген (скажем, Se), связанный с *одним* атомом, или пниктид (скажем, As), связанный с двумя атомами. Когда со свободной связи удаляется один электрон (образование D^0), пред-

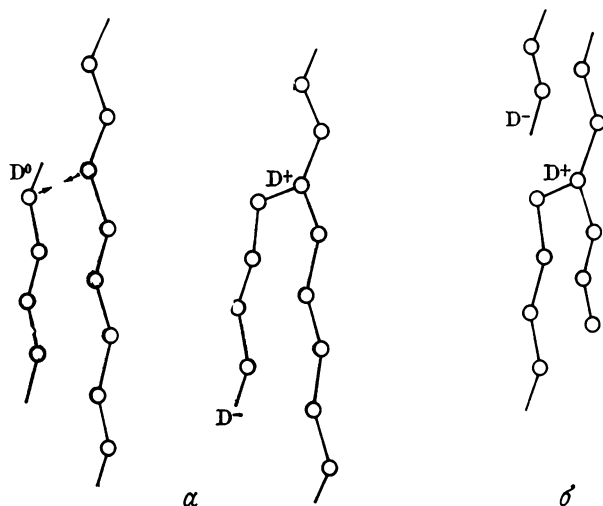


Рис. 9.15. *а* — центры D^+ и D^- , образованные из двух центров D^0 на концах цепочек Se.
б — близкие пары атомов с переменной валентностью.

полагается, что атом, о котором идет речь, притягивается к атому халькогена с нормальной валентностью, причем один из электронов неподеленной пары на последнем используется для образования связывающей орбитали, другой — антисвязывающей. Мы не думаем, однако, что эта связь столь же сильна, как в случае, когда удаляется второй электрон, так как тогда оба электрона неподеленной пары атома из соседней цепи будут использованы в связи и атом, первоначально имевший одного ближайшего соседа, теперь становится трехкоординированным центром D^+ (см. рис. 9.15, *а*). Предполагается, что реакция



является экзотермической, т. е. общая энергия (электроны плюс решетка), связанная с парой заряженных дефектов D^+ и D^- (оба без спина), ниже, чем энергия двух нейтральных дефек-

тов D^0 (оба со спином). Энергия кулоновского отталкивания между двумя электронами на D^- более чем компенсируется выигрышем энергии за счет перестройки решетки. Именно это имеется в виду, когда говорят об отрицательной эффективной корреляционной энергии (Хаббарда) дефекта U .

Кастнер и др. [652, 653] описали упомянутый выше процесс с позиции химической связи. В их подходе D^+ и D^- обозначены как C_3^+ и C_1^- ; C является символом атома халькогена, а индексы 3 и 1 обозначают координационные числа. В отличие от нашего описания D^0 , эти авторы считают, что нейтральный центр имеет координационное число 3, причем антисвязывающий электрон занимает симметричное положение на дефекте, который они обозначают C_3^0 . Предполагается, что создание «пары с переменной валентностью», C_3^+ и C_1^- , происходит в две стадии. Сначала нейтральная свободная связь C_1^0 взаимодействует с неподеленной парой соседнего халькогена, образуя двухвалентный и трехвалентный халькоген в соответствии с реакцией $C_1^0 + C_2^0 \rightarrow C_2^0 + C_3^0$. В процессе этой реакции 1) один из трех электронов на орбиталях неподеленной пары на C_1^0 переводится на более низколежащую связывающую орбиталь и 2) один из двух электронов неподеленной пары на C_2^0 переводится на связывающую орбиталь, а другой — на антисвязывающую. Затем два дефекта C_3^0 переходят в C_3^+ и C_1^- посредством перехода двух электронов с антисвязывающих орбиталей и двух со связывающих на орбитали неподеленной пары — экзотермическая реакция. Упомянутые выше авторы сделали очень важное замечание, заключающееся в том, что при образовании пары с переменной валентностью число связей не меняется, поэтому энергия образования этой пары может быть очень низкой.

Схема энергетических уровней, изображенная на рис. 9.16, была предложена Стритом и Моттом [1238]. По отношению к процессам захвата дефекты D^- и D^+ действуют как мелкие акцепторы и доноры, но, захватив соответствующие носители, они становятся центрами D^0 с энергиями активации, увеличенными на W^- и W^+ соответственно (отметим, что $W = 2W_H$). Уровень Ферми фиксирован в середине между этими двумя глубокими уровнями (см. разд. 9.8 и работы [16, 948]), даже если концентрации центров D^+ и D^- сильно отличаются друг от друга, как это может иметь место, если присутствуют другие заряженные центры (см. 9.8). Уровни, изображенные на рис. 9.16 пунктиром, полезны для обозначения оптических переходов (которые происходят за времена существенно меньшие, чем времена релаксации атомов).

Состояния D^+ , D^- из-за наличия беспорядка несомненно размыты по энергии. Маршалл [846] из анализа дисперсии дрейфовой подвижности дырок в As_2Te_3 оценил размытие по энергии центров захвата, обозначенных нами D^- , которое оказалось $\sim 0,025$ эВ. Размытие может быть обусловлено спектром значений отрицательных энергий Хаббарда.

Отсутствие сигнала ЭПР в отожженных образцах является веским доводом в пользу того, что все центры имеют отрица-

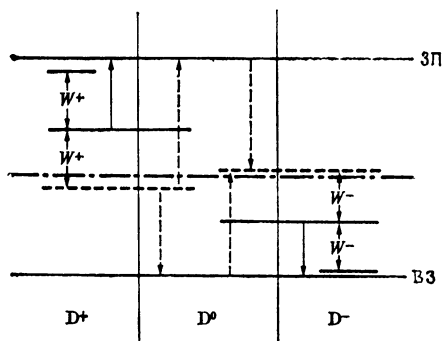


Рис. 9.16. Энергетические уровни, связанные с D^+ , D^- и D^0 по Стриту и Мотту [1238].

Переходы, обусловленные термическим возбуждением электрона, захваченного на D^+ , и дырки, захваченной на D^- , в зону проводимости (ЗП) и валентную зону (ВЗ) соответственно обозначены сплошными стрелками. Пунктирными стрелками обозначены оптические переходы: люминесценция (стрелками, направленными вниз) и поглощение (стрелками, направленными вверх).

тельные энергии U и, значит, что реакция (9.1) является экзотермической. Однако в образцах As_2Te_3 , полученных катодным распылением, до отжига сигнал наблюдается [543], показывая (с нашей точки зрения), что существуют центры с положительной энергией U . Важно также, что авторы работы [543] наблюдали прыжковую проводимость с переменной длиной прыжка σ , изменяющуюся в области низких температур как $\exp(-B/T^{1/4})$. Это значит, что множитель $\exp(-W_H/\hbar\omega)$ (разд. 3.5) не слишком мал, чтобы препятствовать прыжкам, при которых D^+ , D^0 изменяют свое положение. В соответствии с гл. 3 и интерпретацией фотолюминесценции, которая будет рассмотрена в этой главе позже, величина W_H должна составлять $\sim 1/4$ стоксовского сдвига, наблюдаемого в фотолюминесценции, и значит, $\sim 1/8 B$, где B — ширина запрещенной зоны. При $B = 1$ эВ (как в случае As_2Te_3) эта величина равна $\sim 0,125$ эВ, и если $\hbar\omega = 0,05$ эВ, множитель, о котором идет речь, будет равен $e^{-8} \approx 10^{-3}$, что сравнимо со значением прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка.

В отожженных образцах, в которых сигнал ЭПР отсутствует, проводимость, изменяющаяся с температурой по закону $T^{1/4}$, не наблюдается. Мы полагаем, что энергия полярона, участвующая в обмене D^+ , D^- , которая должна равняться $4W_H$ (см. [1047]), слишком велика; в этом случае множитель, который упоминался выше, будет равен 10^{-12} . Тем не менее проводимость на переменном токе, изменяющаяся как ω^5 , неоднократно наблю-

дается. Это означает, что реакция (9.1) является экзотермической. Однако в образцах As_2Te_3 , полученных катодным распылением, до отжига сигнал наблюдается [543], показывая (с нашей точки зрения), что существуют центры с положительной энергией U . Важно также, что авторы работы [543] наблюдали прыжковую проводимость с переменной длиной прыжка σ , изменяющуюся в области низких температур как $\exp(-B/T^{1/4})$. Это значит, что множитель $\exp(-W_H/\hbar\omega)$ (разд. 3.5) не слишком мал, чтобы препятствовать прыжкам, при которых D^+ , D^0 изменяют свое положение.

далась и приписывалась состояниям в запрещенной зоне. Мотт и Стрит [945] предложили объяснение, основанное на существовании высокой концентрации пар D^- , D^+ , возникающих из-за притяжения D^- и D^+ друг к другу. Если заряд на D^+ перекрывается с антисвязывающим состоянием D^- , энергия поляризации может сильно снизиться и приблизиться к энергии D^0 . Другая модель, также привлекающая пары и выдвинутая Эллотом [368], обсуждалась в п. 6.4.5.

Отклонение от прямой на графике зависимости $\log \sigma$ от $1/T$, показанном на рис. 9.10 и 9.11, может свидетельствовать о начале прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, возникающей вследствие перекрытия между D^{+-} и D^- -зонами. Такое перекрытие возможно, если центры D^+ , D^- имеют положительные энергии. Другое объяснение выдвигают Маршалл и Оуэн [849], которые, сопоставляя данные по проводимости и дрейфовой подвижности, находят бесспиновые ловушки, расположенные на 0,13 эВ ниже E_F . Дефекты, ответственные за эти состояния, должны присутствовать в большой концентрации, чтобы прыжки между дефектами были возможны. Маршалл и Оуэн [850] находят этот уровень также при анализе данных по эффекту поля. Мотт и Стрит [945] считают, что уровень, о котором идет речь, может быть связан с близко расположенными D^{+-} , D^- -центрами, образующими диполь. Такие пары действительно должны существовать, и их концентрация будет определяться скоростью охлаждения расплава. Концепция «близких пар» D^{+-} , D^- -центров (C_3^+ , C_1^-) была введена Кастнером и др. [653] (см. также [652, 1312]). Мы полагаем, следуя Стриту [652, 1312], что такая пара, показанная на рис. 9.15, б, может образовываться при поглощении фотона не на дефекте. Соответствующая конфигурационная диаграмма показана на рис. 9.17. Стрит предложил эту диаграмму для объяснения эффекта фотопотемнения^{1, 2}. Если в действительности конфигурационная диаграмма такова, должно образовываться метастабильное состояние, характеризующееся квантовым выходом, который пока трудно вычислить, но который, возможно, состав-

¹⁾ Другое объяснение механизма фотопотемнения можно найти в работе [1266].

²⁾ Фотопотемнение есть лишь одно из проявлений сложного явления фотоструктурных превращений, характерного для ХСП и фактически не нашедшего отражения в настоящей книге. Это явление, представляющее интерес как для физики неупорядоченных структур, так и для практики, интенсивно изучалось главным образом советскими и японскими учеными. Наиболее интересные результаты, полученные в этом направлении в последнее время, отражены в ряде обзорных статей [1462, 1463, 1464] и оригинальных работах [1465—1468]. — *Прим. перев*

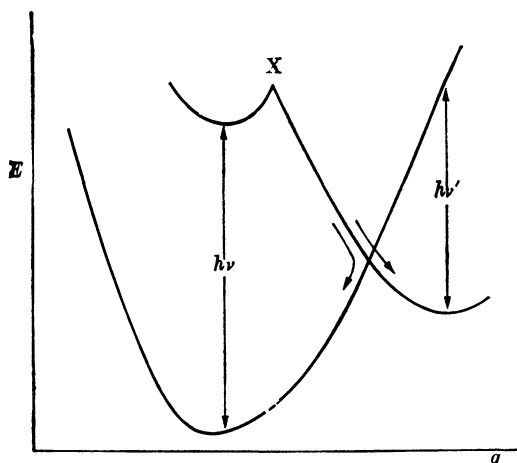


Рис. 9.17. Модель Стрита, описывающая фотопотемнение; $h\nu$ и $h\nu'$ — энергии поглощения до и после потемнения.

ляет несколько процентов. Кроме того, этот вид samozахваченного экситона является синглетным состоянием; ясно, что триплетное состояние, лежащее ниже, отсутствует.

9.4.2. Длина экранирования

Рассмотрение теории длины экранирования для случая, когда $N(E_F)$ — конечная величина, дано в п. 6.4.9. В модели свободных заряженных связей вследствие того, что спины электронов спарены, одноэлектронное значение $N(E_F)$ близко к 0, в то время как реальная плотность состояний высока. Обозначим ее $N/\Delta E$, где N — число таких состояний и ΔE — их (малое) размытие по энергии. Расчет длины экранирования будет зависеть от того, является ли потенциальная энергия электронов E , которая должна быть экранирована, больше или меньше размытия ΔE уровня D^- . В первом случае можно написать:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{4\pi Ne^2}{\kappa}. \quad (9.2)$$

Потенциал изменяется, как $2\pi Ne^2 x^2/\kappa$, а длина экранирования равна

$$(\kappa E/2\pi Ne^2)^{1/2}. \quad (9.3)$$

Во втором случае вместо (9.2) пишем

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{4\pi Ne^2 V}{\Delta E},$$

так что V спадает, как $\exp(-x/x_0)$, где

$$x_0 = \left(\frac{\kappa \Delta E}{4\pi N e^2} \right)^{1/2}. \quad (9.4)$$

Обзор экспериментальных данных по исследованию длины экранирования сделан Фриче [442]. Он констатирует, что для аморфных полупроводников отклонение от линейности в зависимости сопротивления от толщины не наблюдается вплоть до 1000 Å, что соответствует верхнему пределу x_0 . В обзоре рассмотрены также эксперименты по фото-э. д. с., возникающей в том случае, когда излучение поглощается в области пространственного заряда на границе раздела металл — полупроводник. Для стекла сложного состава ($\text{Ge}_{16}\text{As}_{35}\text{Te}_{28}\text{S}_{21}$) в обзоре приводится значение $x_0 \approx 300\text{—}500$ Å. Из частотной зависимости емкости следует, что $x_0 \approx 160$ Å.

Если E или ΔE порядка нескольких десятых электрон-вольта, то независимо от того, используем ли соотношение (9.3) или (9.4), получаем значение плотности дефектов N порядка 10^{17} — 10^{18} см $^{-3}$.

9.4.3. Эффект поля

Первые успешные измерения эффекта поля были проведены Эгертоном [364] в стеклах сложного состава. Более поздние исследования выполнены Маршаллом и Оуэном [850] на пленках As_2Te_3 , полученных методом катодного напыления, и стекле сложного состава ($\text{As}_{30}\text{Te}_{48}\text{Si}_{12}\text{Ge}_{10}$). Махан и Бьюб [828] в своих экспериментах исследовали As_2Te_3 . Авторы работы [850] использовали модулирующую напряженность поля до 10^6 В × см $^{-1}$ с пренебрежимо малыми токами утечки. Их результаты существенно отличаются от данных, полученных для кремния, осажденного в тлеющем разряде.

1. Как показано на рис. 9.18, ток в эффекте поля стремится к величине, пропорциональной входному напряжению.

2. В As_2Te_3 и некоторых стеклах сложного состава энергия активации тока в эффекте поля меньше E (энергии активации проводимости в объеме) и составляет $\sim 0,13$ эВ. На основании этого Маршалл и Оуэн делают заключение о том, что ниже E_F имеются состояния, захватывающие поверхностный заряд (рис. 9.15). Эти состояния уже определялись при исследовании проводимости на постоянном токе (п. 9.4.1).

Махан и Бьюб [828], соглашаясь с тем, что ток в эффекте поля пропорционален входному напряжению, в то же время находят, что зависимость от температуры такова, как показано на рис. 9.19. Ниже комнатной температуры заряд находится на уровне Ферми, выше комнатной — в валентной зоне (или

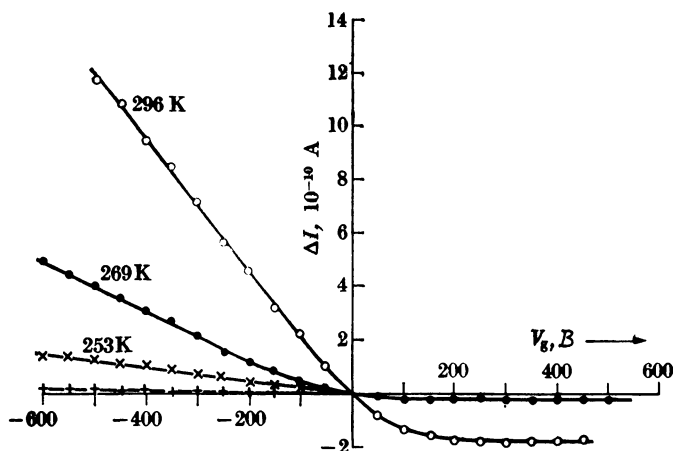


Рис. 9.18. Зависимость ΔI от напряжения на затворе V_g в стекле сложного состава $\text{As}_{30}\text{Te}_{48}\text{Si}_{12}\text{Ge}_{10}$ при различных температурах [850].

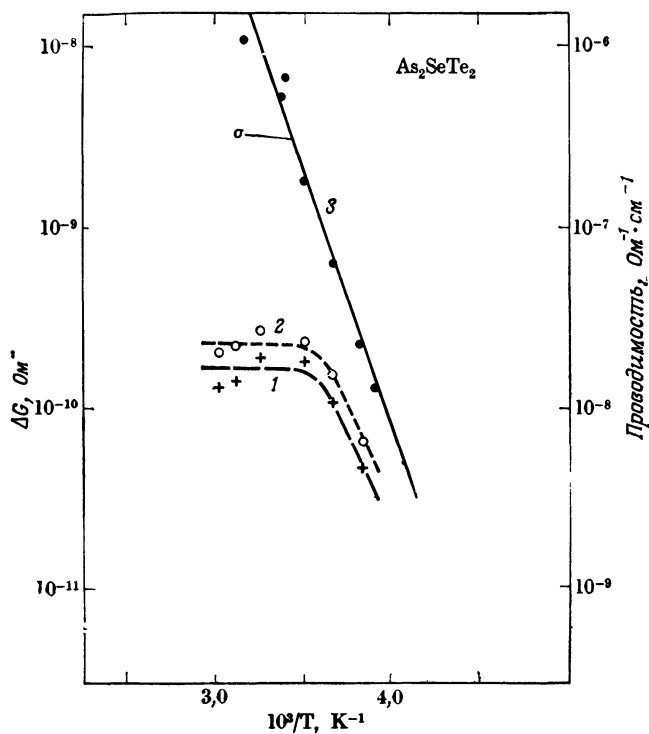


Рис. 9.19. Модуляция проводимости As_2SeTe_2 за счет эффекта поля в зависимости от температуры.

1 — для образцов толщиной 13 мкм и напряжения 182 В; 2 — для образцов толщиной 8 мкм и напряжения 470 В; 3 — температурная зависимость проводимости σ [828].

зоне проводимости). Мотт и Стрит [945] предполагают, что состояния, лежащие ниже уровня Ферми на 0,13 эВ, могут быть связаны с парами центров D^+ , D^- . Если концентрация спаренных дефектов существенно выше концентрации неспаренных, они будут приводить к зависимостям, наблюдавшимся в экспериментах Маршалла и Оуэна. В противоположном случае следует ожидать зависимости, аналогичные тем, которые наблюдали Махан и Бьюб. Возможно, что соотношение спаренных и неспаренных центров зависит от температурной обработки образцов.

9.5. Дрейфовая подвижность

Как и для кремния, осажденного в тлеющем разряде, измерения дрейфовой подвижности в халькогенидах дали важные результаты. В отличие от кремния в последних материалах дрейфовая подвижность, по-видимому, определяется дискретными состояниями, часть из которых связана со свободными связями. Исследование дрейфовой подвижности в стеклообразных As_2S_3 и As_2Se_3 было проведено Оуэном и Робертсоном [1000], Коломийцем и Лебедевым [711], Пэйем и Скарфом [1005]. В отличие от хорошо определяемого переноса носителей заряда, наблюдаемого, например, в аморфном селене, в халькогенидных стеклах перенос дырок характеризуется статистическим размытием времен пролета. Аналогичная ситуация наблюдается и при низких температурах (см. рис. 6.27). Если «эффективную» подвижность определять по минимальному значению спектра времен пролета в As_2Se_3 , то получаем, что она зависит от напряженности электрического поля (рис. 9.20). Подвижность дырок при комнатной температуре, соответствующая «нулевому полю», равна $\sim 5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и как функция температуры характеризуется энергией активации, равной примерно 0,5 эВ. Мотт и др. [948] предполагают, что это как раз та энергия, которая требуется для освобождения дырки с D^- -состояния (см. разд. 9.7).

Более поздние работы Оуэна, Маршалла и др. включают исследования влияния высоких электрических полей (разд. 9.9). Фишер и др. [418] исследовали стекла системы $As - Se$ в широком интервале составов. Сравнивая энергии активации, соответствующие различным временам пролета, с энергиями активации, полученными из исследований термостимулированных токов, авторы работы [1239] пришли к выводу, что в запрещенной зоне халькогенидов имеются группы ловушек, характеризующиеся довольно дискретным распределением по энергиям. Различные эксперименты выявляют те или другие состояния, и

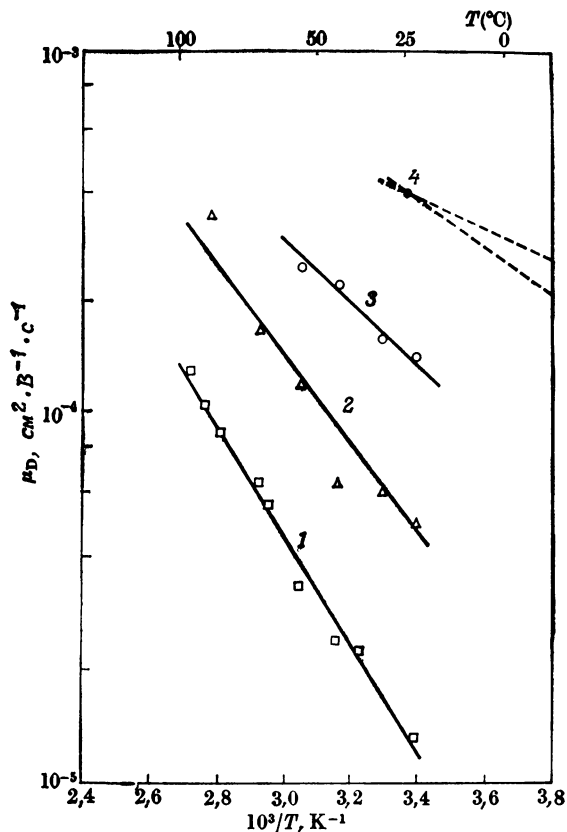


Рис. 9.20. Температурная зависимость дрейфовой подвижности дырок в аморфном As_2Se_3 для различных полей [1000].

1— $9,4 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$; 2— $18,8 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$; 3— $28,2 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$; 4— $55 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$.

это связано с тем, что время установления квазиравновесия зависит от конкретных экспериментальных условий.

Для материалов с высокой проводимостью, таких, как As_2Te_3 , и некоторых сложных стекол из-за малых времен релаксации невозможно проводить эксперименты по переносу методом времен пролета. Маршалл и Оуэн [849] получили значения μ_D при исследовании фотопроводимости. Они делали это следующим образом. В образцах с планарной конфигурацией электродов измерялся ток после начала освещения при таких временах, когда устанавливалось квазиравновесие с «ловушками», но которые были меньше времени рекомбинации τ . В этом случае ток равен $n e \mu_D F$, где n — полное число квантов, поглощенных в единице объема, которое известно. На рис. 9.21 показаны ре-

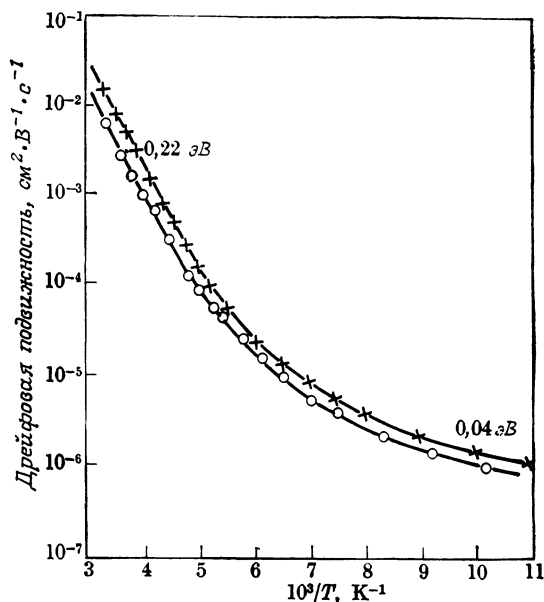


Рис. 9.21. Температурная зависимость дрейфовой подвижности носителей заряда двух образцов As_2Te_3 в области низких электрических полей [849].

зультаты этого эксперимента для As_2Te_3 . Энергия активации 0,22 эВ интерпретируется авторами как глубина ловушек. Снова предполагаем, что эти ловушки связаны с центрами D^- . Зависимости, наблюдаемые при низких температурах, объясняются Маршаллом и Оуэном наличием ловушек, расположенных ближе к уровню Ферми и имеющих более низкую концентрацию. Наряду с этим Мотт и др. [948] выдвинули предположение, что наблюдаемые зависимости при низких температурах могут быть обусловлены прыжками между D^- и D (D^- с захваченной дыркой), другими словами, процессом, характеризующимся энергией активации поляронного типа. Интерпретация Маршалла и Оуэна также может быть правильной и, если это так, то возможно, что этими ловушками являются спаренные D^+ - и D^- -центры, как уже предполагалось ранее.

Из данных, приведенных на рис. 9.20, Маршалл и Оуэн получили концентрацию дефектов первого типа (с нашей точки зрения, D^-). Можно написать:

$$\mu = \frac{\sigma_{\min}}{eN} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right),$$

где $\sigma_{\min}$ следует взять из экстраполяции значений темновой проводимости при $1/T = 0$ с учетом члена $e^{\gamma/k}$ [уравнение (6.11)].

Если взять разумное теоретическое значение проводимости по краю подвижности ($\sigma_{\min} \approx 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), то результаты, приведенные на рис. 9.13, дают $N \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Однако в температурном интервале, в котором проводились эксперименты, по данным Нагелса и др. [960], обсуждавшимся в п. 9.2.4, проводимость осуществляется посредством прыжков носителей заряда по краю зоны. Тогда вместо $\sigma_{\min}$ следует взять $\sigma_0 \approx 2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. В этом случае получаем $N \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что, по-видимому, является более верной оценкой.

Данные по исследованию дрейфовой подвижности в As_2Se_3 с добавками йода сообщались в работах [91, 1038] (см. п. 10.3.1).

9.6. Люминесценция

Излучательная рекомбинация при фотовозбуждении носителей (фотолюминесценция) в аморфных халькогенидах наблюдалась и изучалась несколькими группами специалистов. Наиболее ранние работы были выполнены Коломийцем и сотрудниками.

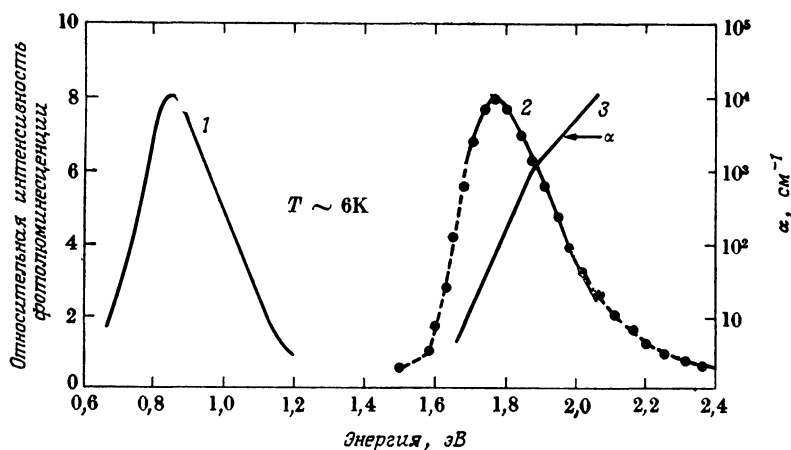


Рис. 9.22. Спектр фотолюминесценции (1), спектр возбуждения фотолюминесценции (2) и край поглощения (3) стеклообразного As_2Se_3 .

Точками и соединяющей точки пунктирной кривой обозначен спектр возбуждения, полученный экспериментально. Участок характеристики, изображенный сплошной кривой, соответствует теории де Воре [132].

Некоторые из главных особенностей фотолюминесценции аморфных халькогенидных полупроводников, показанные на рис. 9.22 на примере As_2Se_3 (данные работы [132]), состоят в следующем:

1. Спектр люминесценции представляет собой размытый пик шириной несколько десятых электрон-вольта; центр его распо-

ложен при энергии, которая существенно меньше оптической ширины запрещенной зоны и в большинстве случаев близка к значению энергии активации проводимости на постоянном токе, т. е. при энергии, равной примерно половине ширины запрещенной зоны [1235]. По крайней мере в одном случае наблюдался также более слабый пик излучения при энергии, равной примерно ширине запрещенной зоны в кристаллическом As_2Se_3 [714] и в стекле сложного состава [715].

2. Люминесценция характеризуется более высоким коэффициентом квантового выхода, когда возбуждение осуществляется квантами света с энергиями, соответствующими хвосту края оптического поглощения (при коэффициентах поглощения $\sim 10 - 10^2 \text{ см}^{-1}$). Этой особенностью люминесценции в значительной степени объясняются неудачи ранних попыток наблюдать рекомбинационное излучение в халькогенидных стеклах, а также попытки воспроизвести оригинальные результаты, полученные Коломийцем и др. [714]. Спектр возбуждения, показанный на рис. 9.22, является мерой интенсивности интегральной люминесценции в зависимости от энергии возбуждения. Обнаружено, что *форма* спектра люминесценции не зависит от энергии возбуждения.

3. Интенсивность люминесценции сильно зависит от температуры, увеличиваясь на несколько порядков величины при понижении температуры от комнатной до температуры жидкого гелия. Значения коэффициента квантового выхода при низких температурах составляют 10—20%.

4. Затухание люминесценции после выключения возбуждающего излучения достаточно быстрое: в соответствии с данными Стрита и др. [1242, 1243] уменьшение люминесценции на 95% происходит примерно за 1 мс, оставшаяся доля люминесценции характеризуется постоянной времени затухания порядка 5—10 мс. Наблюдается также затухание люминесценции *в процессе* возбуждения (усталость). Однако по сравнению с аморфным Si (ср. п. 6.7.6 и разд. 7.1) затухание люминесценции в аморфных халькогенидах более медленное.

5. Люминесценция может быть усилена за счет подсветки в некотором ограниченном интервале длин волн [136].

Для описания механизма люминесценции было предложено три различные модели. Первая из них [1269] основана на предположении, что возбужденные электрон и дырка термализуются, испуская фононы, и падают по локализованным состояниям в хвостах зон, пока не достигают «границ рекомбинации», после чего рекомбинируют с испусканием фотонов. Описание этого процесса дано в работе [415]. Во второй модели, впервые предложенной Коломийцем и др. [714] (см. также [720]), предполагается наличие рекомбинационных центров вблизи середины

запрещенной зоны, на которые захватываются электроны из зоны проводимости или дырки из валентной зоны, в результате чего возникает люминесценция. Третья модель, выдвинутая Стритом, Моттом [1238] и Моттом, Дэвисом и Стритом [948], предполагает, что возбуждаются дефекты типа D^- или в некоторых случаях D^+ [945]. Это приводит к поглощению в области хвоста, а сдвиг частоты излучения в область энергий, соответствующих примерно половине ширины запрещенной зоны, осуществляется за счет стоксова сдвига.

Доказательства того, что в процессе люминесценции участвуют состояния, связанные с дефектами, довольно убедительны. Исходя из результатов исследования температуры размягчения и растворимости As_2Se_3 , легированного In и Ge [715], наряду с исследованием люминесценции можно заключить, что рекомбинационные центры обусловлены не примесями, а свободными связями. Более детальное изучение влияния легирования на процесс люминесценции аморфного Se [1244, 1245] привело к аналогичному заключению. Интенсивность люминесценции существенно увеличивается при добавлении в Se As и Te, которые, как можно ожидать, приводят к увеличению числа свободных связей: As разветвляет, а Te укорачивает цепочки Se. Стрит и др. [1246] считают, что этими дефектами обусловлен хвост в области края основной полосы поглощения как в кристаллическом, так и в стеклообразном As_2Se_3 . Некоторые особенности спектра люминесценции сплавов селена рассмотрены в гл. 10.

Тот факт, что пики спектров возбуждения расположены в области энергий, соответствующих слабому оптическому поглощению, был отмечен целым рядом авторов [131, 132, 1235, 1242, 1247]. Все они считают, что уменьшение квантового выхода люминесценции в низкоэнергетической области связано просто с уменьшением поглощения образца. Действительно оказалось, что эта область спектра возбуждения сильно зависит от толщины образцов. Этот экспериментальный факт отражен на рис. 9.23, где приведены данные для стеклообразного $As_2Se_{1.5}Te_{1.5}$. Интересно отметить также, что в случае очень тонких образцов (< 15 мкм) максимум спектра возбуждения и высокоэнергетическая его область также сдвигаются с изменением толщины образцов. На основании этих, а также аналогичных данных, полученных для As_2Se_3 , Бишоп и Митчел [132] пришли к заключению, что ответственным за спад спектра возбуждения в области высоких энергий является процесс поверхностной рекомбинации. Подгоняя свои результаты к теории Де Воре и др. [293], они вычислили, что диффузионная длина фотовозбужденной пары порядка 1—2 мкм. Это значение диффузионной длины L слишком велико для аморфных материалов. Если принять,

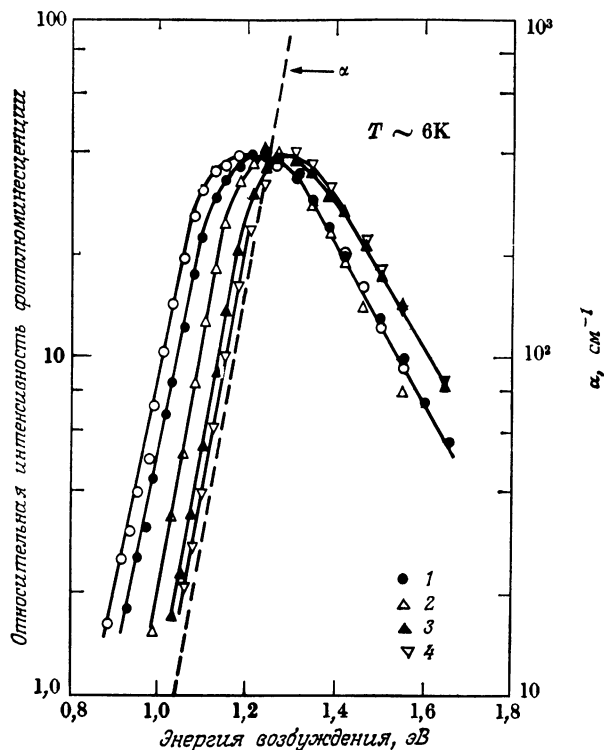


Рис. 9.23. Спектр возбуждения фотолуминесценции образцов $\text{As}_2\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$ различной толщины.

Все спектры нормированы к числу падающих фотонов и равной интенсивности в максимуме. Показан также спектр оптического поглощения α [132]. Толщины образцов (в см) следующие: 1—0,1; 2— $3,4 \cdot 10^{-2}$; 3— $1,5 \cdot 10^{-3}$; 4— $1,0 \cdot 10^{-3}$.

что характеристическое время отклика люминесценции порядка 10^{-4} с (получено по уменьшению интенсивности люминесценции при частоте прерывания возбуждающего излучения выше 240 Гц), то получаем, что подвижность диффундирующих носителей ($\mu = L^2 e / \tau k T$) равна $0,55 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что на несколько порядков величины больше дрейфовой подвижности носителей заряда в As_2Se_3 (см. разд. 9.5).

Другое объяснение спада в спектре возбуждения в области высоких энергий было предложено Стритом и др. [1235, 1242], которые не нашли соответствия с теорией Де Воре, по крайней мере для As_2S_3 . Они обращают внимание на температурную зависимость формы спектра возбуждения и предполагают, что особенности спектра возбуждения связаны не с поверхностной рекомбинацией, а с зависимостью квантового выхода от энергии возбуждения. Эти авторы предполагают следующее:

1. Излучение связано с дефектами, обусловленными свободными связями.

2. Люминесценция имеет место либо когда один из этих дефектов возбуждается непосредственно, либо когда возбуждается электронно-дырочная пара вблизи дефекта, которая может двигаться к нему, как описывалось в п. 6.7.6.

3. Фотолюминесценция имеет место только в том случае, если излучение осуществляется раньше того момента, когда носители заряда успеют уйти друг от друга.

В этой модели чем больше частота возбуждающего излучения (поглощения), тем более вероятно разделение электронно-дырочной пары, сопровождающееся безызлучательной рекомбинацией. Эта модель находится в соответствии с тем, что температурная зависимость люминесценции и форма ее спектра так же, как низкотемпературное время затухания люминесценции, не зависят от энергии возбуждения.

Температурная зависимость квантового выхода люминесценции дает дополнительную информацию о процессе разделения носителей заряда. Почти для всех исследованных до сих пор халькогенидов (см. [677]) интенсивность люминесценции описывается соотношением [1235, 1243]

$$I_L = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{T}{T_0}\right), \quad (9.5)$$

где T_0 — характеристика материала. Эта зависимость для нескольких стекол показана на рис. 9.24. Значение T_0 изменяется от 20 до 40 К. Стрит и др. [1243] объясняют эту зависимость следующим образом:

1. Центр является заряженным, поэтому чтобы удалить носитель заряда, оставляя D^0 , не требуется преодолевать кулоновское притяжение. В рамках модели, рассмотренной в разд. 9.3, этими центрами являются D^- , а носителями — электроны (или центрами являются D^+ , а носителями — дырки).

2. Край зоны проводимости характеризуется наличием крупномасштабных флуктуаций потенциала, возможно, обусловленных заряженными центрами (D^+ и D^-).

После релаксации центра (D^0 с электроном, слабо с ним связанным) электрон либо может рекомбинировать с испусканием излучения, либо диффундировать, что приведет к процессу безызлучательной рекомбинации, которая будет обсуждаться дальше. Для второго процесса Стрит и др. [1243] развили простую модель, в которой флуктуации потенциала представляются в виде параболических ям, расположенных на расстоянии R_0 друг от друга. Возможно, они тесно связаны с микрополями, которые в модели Доу и Редфилда [323] (ср. п. 6.7.1) приводят к урбаховскому краю поглощения. Предполагая, что скорость

туннелирования пропорциональна $\exp(-2\alpha r - W/kT)$ и длина туннелирования r зависит от энергии активации W в соответствии с соотношением $r = R_0 - 2\gamma W^{1/2}$, где γ является характеристикой параболы, находим, что энергия, при которой скорость туннелирования максимальна, $W = (2\alpha\gamma kT)^2$. Таким образом, получаем, что скорость туннелирования пропорциональна

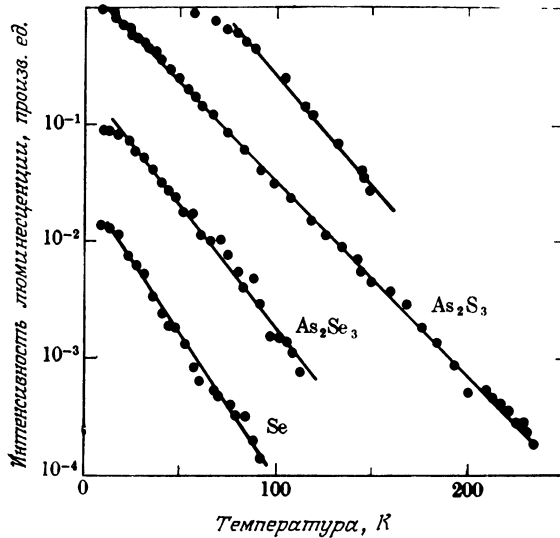


Рис. 9.24. Температурная зависимость интенсивности люминесценции различных халькогенидных стекол [1235]. Верхняя кривая — для As_2SeTe_2 [417].

$\exp(T/T_0)$, где $T_0^{-1} = 4\alpha^2\gamma^2k$. Квантовый выход люминесценции η для малых значений γ может быть выражен через вероятность излучательной (p_r) и безызлучательной (p_{nr}) рекомбинаций:

$$\eta = \frac{p_r}{p_r + p_{nr}} \sim \frac{p_r}{p_{nr}}.$$

При этих условиях время жизни дается выражением

$$\tau^{-1} = p_{nr},$$

и так как температурная зависимость времени жизни и квантового выхода одинаковы (см. ниже), Стрит и др. получили, что p_r не зависит от температуры и, следовательно,

$$\eta \sim \exp\left(-\frac{T}{T_0}\right).$$

Исходя из значений T_0 , наблюдаемых экспериментально, можно вычислить расстояние между соседними ямами R_0 . Поскольку

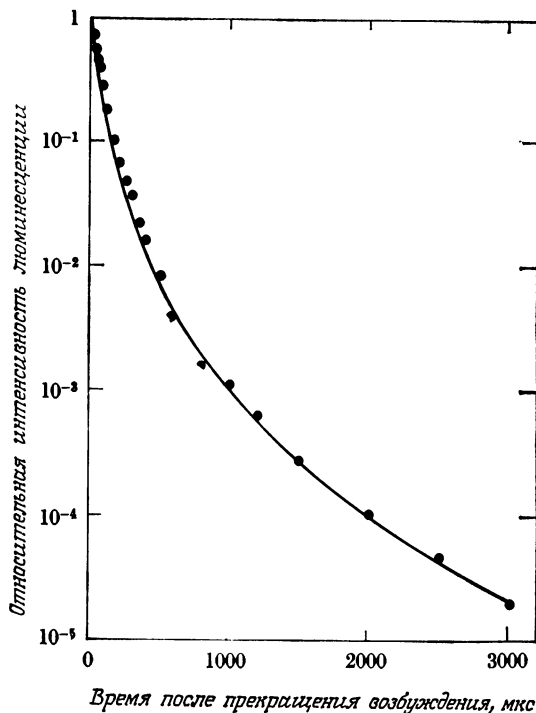


Рис. 9.25. Спад люминесценции при 7 К стеклообразного As_2S_3 .
Энергия возбуждения 2,34 эВ, энергия излучения 1,24 эВ [1235].

$R_0 \sim 10/\alpha$, то, беря константу туннелирования $\alpha^{-1} \approx 5 \text{ \AA}$, получаем $R_0 = 50 \text{ \AA}$.

Большинство из упоминавшихся выше экспериментальных результатов было получено в условиях импульсного возбуждения, чтобы избежать затухания люминесценции в процессе возбуждения. Этот эффект усталости исследовали Молло и др. [883], Черногора и др. [210, 211]. Объяснение механизма усталости было дано Стритом [1235] с позиций перехода при возбуждении центров D^- в D^0 . Представляется также интересным исследование затухания люминесценции *после* прекращения возбуждения. Используя ксеноновую импульсную лампу с длительностью импульса 10 мкс, Стрит и др. [1243] исследовали спад люминесценции в As_2S_3 в различных точках спектра люминесценции и при различных температурах. На рис. 9.25 показана типичная кривая затухания люминесценции, которую нельзя характеризовать одной постоянной времени. Затухание слабо зависит от энергии излучения [1235], и время жизни, определенное по спаду люминесценции при 10 К, не зависит от энергии возбуждения.

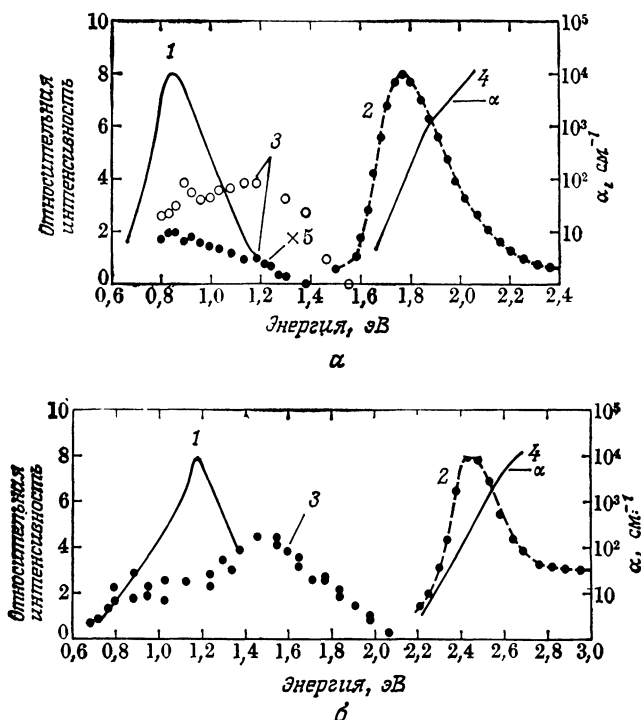


Рис. 9.26. а — спектры люминесценции (1) возбуждения (2) и усиления (3) люминесценции, а также спектр поглощения α (4) стеклообразного As_2Se_3 при 6 К.

Спектры возбуждения и усиления нормированы к числу падающих фотонов.

б — то же для As_2S_3 [136].

На рис. 9.26 приведены результаты Бишоп и др. [136] по исследованию спектров излучения, усиливающих люминесценцию в стеклах As_2Se_3 и As_2S_3 . Установлено, что подсветка образцов непрерывным монохроматическим светом усиливает люминесценцию, и спектр излучения, усиливающего люминесценцию, простирается от энергий, соответствующих низкоэнергетической границе люминесценции, до энергий, соответствующих низкоэнергетической границе спектра возбуждения. На рис. 9.26 в случае As_2Se_3 приведены два спектра излучения, усиливающих люминесценцию, для двух различных возбуждающих излучений. Усиление достигало 40% и характеризовалось временем отклика порядка нескольких секунд. По-видимому, носители заряда, возбужденные излучением, соответствующим межзонному переходу, захватившиеся бы на ловушки и рекомбинирующие бы безызлучательно, при подсветке выбрасываются с этих состояний и рекомбинируют излучательно.

Теперь сравним люминесценцию, наблюдаемую в аморфных материалах и соответствующих кристаллах. По данным первых сообщений Коломийца, спектры люминесценции аморфных и кристаллических As_2Se_3 и As_2S_3 очень похожи. Это подтверждает идею о том, что в люминесценции участвуют локальные центры и что в аморфной и кристаллической фазах центры имеют одинаковое происхождение. В то же время следует от-

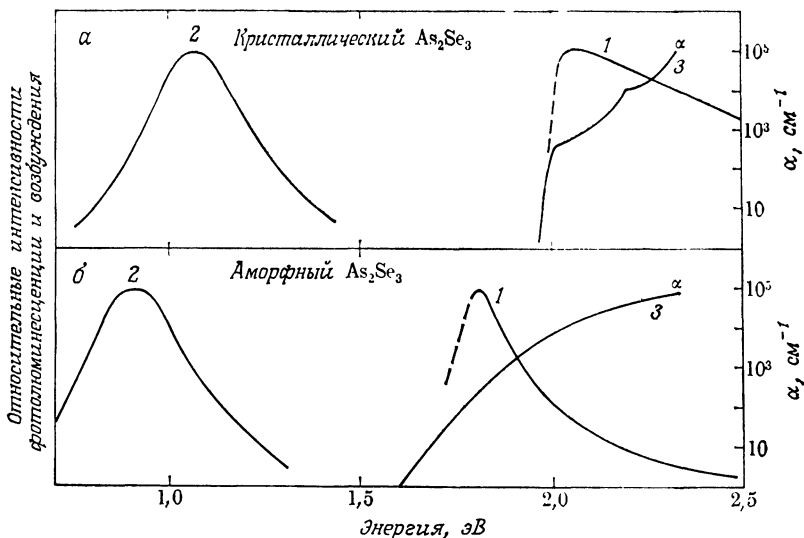


Рис. 9.27. Спектры возбуждения (1), фотолюминесценции (2) и коэффициента поглощения (3) кристаллического и аморфного As_2Se_3 [1235].

метить следующее. Спектры возбуждения и температурная зависимость люминесценции в кристаллическом и стеклообразном материалах весьма различны, а эффект усталости в кристаллах вообще не наблюдается. На рис. 9.27 для сравнения приведены данные для стеклообразного и кристаллического As_2Se_3 . Наиболее очевидное различие между стеклом и кристаллом наблюдается в спектре возбуждения, который в случае кристалла не имеет резко выраженного спада в области высоких энергий, характерного для стекла. Более высокая подвижность носителей заряда в кристалле, по-видимому, приводит к тому, что излучательная рекомбинация наблюдается даже в том случае, когда возбуждение осуществляется не в непосредственной близости к рекомбинационному центру. Это подтверждается также тем, что квантовый выход люминесценции в кристалле весьма высок и достигает примерно единицы при низких температурах.

Температурная зависимость люминесценции также различна для двух фаз, как это показано на рис. 9.28. Вместо зависимости типа $\exp(-T/T_0)$, как это имеет место в стекле, в кристалле зависимость описывается двумя хорошо определяемыми энергиями активации.

Ширины линий спектров фотолюминесценции кристаллических и аморфных халькогенидов очень близки, откуда следует, что размытие люминесценции не зависит от беспорядка в расположении атомов. Стрит [1235] (см. также [1240]) предполагает, что размытие линии обусловлено взаимодействием с фононами (механизм взаимодействия иллюстрируется рис. 3.7).

Мы предполагаем, что фотолюминесценция обусловлена возбуждением центров D^- (или, возможно, D^+), концентрация которых порядка 10^{17} — 10^{18} см^{-3} . После возбуждения центра образуется заряженный связанный экситон. Центр релаксирует и стоксов сдвиг приводит к излучению размытой линии с частотой излучения такой, что $h\nu$ равна примерно половине ширины запрещенной зоны. Уширение линии соответствует (3.36). Это подтверждается аналогией в поведении кристалла и стекла. Если температура недостаточно низка, заряженный экситон диссоциирует на центр D^0 и свободный электрон, который рекомбинирует безызлучательно, как это описано ниже.

Рассматриваемая модель подтверждается результатами, полученными Бишопом и др. [135, 138—140]. В ряде халькогенидных стекол, освещенных при температурах ниже 15 К, авторы перечисленных работ обнаружили оптически индуцированный сигнал ЭПР и оптическое поглощение, обусловленное дырками, захваченными на ловушки. Объяснить эти результаты

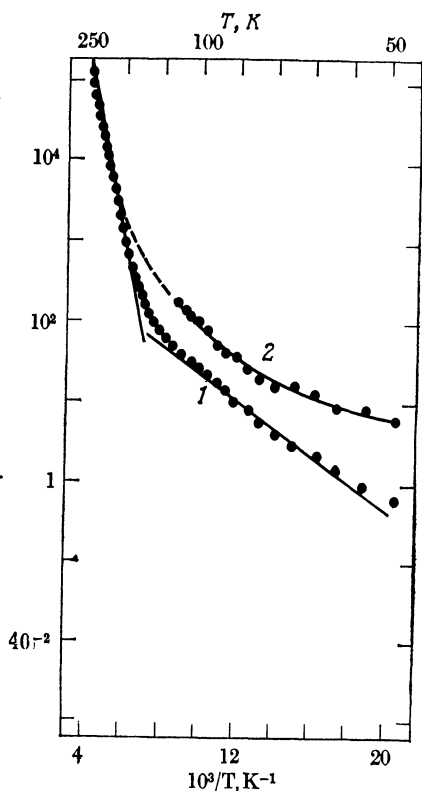


Рис. 9.28. Температурная зависимость интенсивности люминесценции кристаллического и аморфного As_2Se_3 .

По оси ординат отложены значения $(y^{-1}-1)$, где y — интенсивность, нормированная к единице, за которую принята интенсивность в пределе низких температур [1235].

можно, предположив, что при освещении создаются нейтральные центры D^0 , которые при низких температурах являются стабильными. Частично рассмотрение ЭПР было проведено в п. 6.8.3. Согласно оценкам, концентрация дефектов лежит в пределах $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Добавление в As_2Se_3 In или Ge приводит к изменению спектра люминесценции [718] аналогично тому, как это имеет место в Se при введении в него элементов O, S и Te [1235]. Эти данные обсуждаются в разд. 9.8. Предполагается, что легирование существенно меняет соотношение центров D^+ и D^- , так что возможно изменение типа центров, ответственных за фотолюминесценцию (Мотт, Стрит [945]).

Рассматриваемая модель предполагает, что, когда электрон уходит из поля дырки или наоборот, рекомбинация всегда идет безызлучательно. Известно, что свободные электронно-дырочные пары рекомбинируют безызлучательно (п. 6.7.6), поэтому предполагается, что действует механизм Декстера и др. [298] (ср. п. 3.5.2), потому что большие смещения атомов происходят тогда, когда электрон находится на *малой* орбите (Мотт [992]). Другой возможный механизм будет описан в следующем разделе.

9.7. Фотопроводимость

По исследованию фотопроводимости в As_2Se_3 , As_2Te_3 и стеклах сложного состава имеется целый ряд работ¹⁾ [70, 404, 480, 712, 831, 950, 952, 1277, 1312]. Все они показывают, что зависимость фототока от $1/T$ характеризуется тремя различными областями (рис. 6.31). При высоких температурах (область I) фототок i_{ph} меньше темнового и пропорционален G (числу квантов, поглощенных в 1 см^3 за 1 с). Скорость рекомбинации определяется *темновой* концентрацией носителей заряда. В области II число световых носителей заряда больше темновой концентрации, так что $1/\tau$ пропорционально числу фотовозбужденных носителей и $i_{ph} \sim G^{1/2}$. В области III зависимость от температуры слаба и $i_{ph} \sim G$. Были сделаны также прямые измерения скорости рекомбинации, результаты будут рассмотрены ниже.

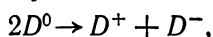
В экспериментах по фотопроводимости может измеряться полный генерируемый заряд. Если носители заряда образуются в тонком слое вблизи поверхности пленки, для вытягивания заряда используется достаточно высокое импульсное поле. Возможная зависимость квантового выхода от частоты излучения

¹⁾ Закономерности стационарной фотопроводимости ХСП впервые были изучены советскими исследователями в 1959—1962 гг. (см. [1469—1472]). — *Прим. перев.*

и температуры обсуждалась в п. 6.5.3. В экспериментах, рассматриваемых здесь, предполагается, что квантовый выход близок к единице.

Обсудим первые измерения времени спада фотопроводимости τ . Этот параметр, измеренный в As_2Te_3 как функция температуры [952], показан на рис. 6.33 для трех различных интенсивностей света. В то время как в области *I* время жизни τ , обусловленное рекомбинацией дырок с *термически* генерируемыми электронами, не зависит от интенсивности излучения и уменьшается с увеличением концентрации электронов, в области *II* оно не зависит от T . На рис. 6.34 показаны аналогичные данные для As_2Se_3 , взятые из работы Мейна. В этом случае τ экспоненциально зависит от температуры; энергия активации мала ($\sim 0,08$ эВ).

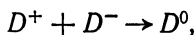
Слабую зависимость τ от температуры можно ожидать в случае многофононного процесса в области довольно низких температур, хотя обычно $1/\tau$ увеличивается с ростом температуры. В халькогенидах процесс, который мы рассматриваем, протекает следующим образом: электроны захватываются центрами D^+ , а дырки находятся в квазиравновесии с центрами D^- ; захват и освобождение дырок ограничивает их подвижность. Шаг, определяющий темп рекомбинации,



может быть рассчитан по методу, описанному в гл. 3, как многофононный процесс.

Если τ не зависит от температуры или если характер температурной зависимости τ известен, то из наклона кривой зависимости $\ln i_{ph}$ от $1/T$ в области *II* можно получить данные о подвижности. По поводу того, как интерпретировать этот наклон, существовали некоторые разногласия. Моустакас и Вайсер [952], а также авторы более ранних работ считают, что в случае As_2Te_3 наклон кривой зависимости $\ln i_{ph}$ от $1/T$ ($\sim 0,15$ эВ) соответствует яме с глубиной, равной разности между E_σ и E_s , которая обеспечивает поляронный (или другой прыжковый) механизм подвижности.

Следствием рассматриваемой модели является то, что за фототок в области *II* и за темновой ток ответственны носители заряда одного и того же знака. Процесс генерации дырок можно разбить на две стадии:



затем



Для генерации электронов:



Для материала p -типа второй процесс характеризуется большей энергией. Два последних соотношения определяют энергии активации дрейфовой подвижности и, таким образом, определяют i_{ph} в области II.

Подводя итоги, можно сказать, что, по-видимому, рекомбинация идет через захват носителей заряда на состояния D^+ , D^- с туннелированием между ними посредством процесса $D^0 \rightarrow D^+ + D^-$ как шага, определяющего темп рекомбинации. В большинстве случаев этот процесс слабо зависит от температуры, и наклон кривой зависимости $\ln i_{ph}$ от $1/T$ главным образом определяется подвижностью, ограниченной захватом носителей заряда на ловушки.

В области III, как считают Симмонс и Тейлор [1190], носители, захваченные на ловушки, не освобождаются повторно до рекомбинации. Некоторые измерения при гелиевых температурах обсуждаются в работе [615].

9.8. Влияние состава стекол на темновую проводимость

Проводимость халькогенидов, как правило, не чувствительна к добавлению малых количеств таких элементов, как Si и Ge. Это свойство халькогенидных стекол, как уже было сказано, впервые установили Коломиец и др. [709]. Оно обычно объясняется «правилом $8-N$ », согласно которому каждый элемент окружен $8-N$ соседями (N — число электронов на внешней оболочке атомов), так что все электроны участвуют в связях. Даже при *очень больших* концентрациях, когда следует говорить не о легировании, а об изменении состава стекол, и когда изменяется оптическая ширина запрещенной зоны, уровень Ферми остается фиксированным вблизи середины запрещенной зоны (см. рис. 9.13).

В некоторых системах при изменении состава проводимость изменяется монотонно без каких-либо особенностей вблизи стехиометрических составов. На рис. 9.29 показано изменение с составом проводимости при комнатной температуре σ и энергии активации E в системе $As_2Se_3 - As_2Te_3$. Если мы напишем $\sigma = C \exp(-E/kT)$ и вычислим E по данным изменения проводимости, полагая $C = 10^2, 10^3$ и 10^4 Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ (три верхние кривые), то оказывается, что во всем диапазоне концентрации As_2Te_3 C лежит вблизи 10^3 Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$, величины, характерной для переноса по краю подвижности. Оптическая ширина запрещенной зоны в этой системе также меняется монотонно. В других системах вблизи составов со стехиометрическим соотношением компонентов [606, 1113] в изменении проводимости и оптической ширины запрещенной зоны экстремумы наблюдаются, но уровень Ферми всегда фиксирован вблизи середины за-

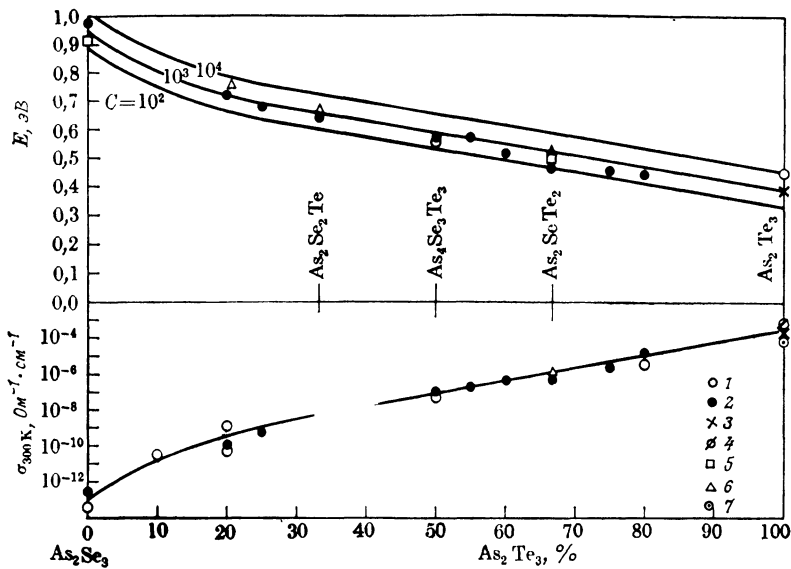


Рис. 9.29. Изменение энергии активации и проводимости при комнатной температуре в системе $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{As}_2\text{Te}_3$.

Данные взяты из следующих работ: 1—[1325]; 2—[1333]; 3—[1370]; 4—[1111]; 5—[353]; 6—[838]; 7—[258].

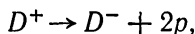
прещенной зоны. Как уже было сказано, локализация уровня Ферми, возможно, связана с наличием точечных дефектов D^+ и D^- .

Однако имеются исключения из правил. Известно, что кислород существенно влияет на проводимость аморфного селена. Известно также, что Си, Мп и многие другие элементы увеличивают проводимость халькогенидных стекол, приводя к уменьшению энергии активации проводимости часто без изменения оптической ширины запрещенной зоны. Влияние добавок на смещение уровня Ферми является основной темой этого раздела.

В нормальном полупроводнике n -типа с некомпенсированными донорами, лежащими на глубине ϵ_1 от края зоны проводимости, не фиксированный ничем уровень Ферми в пределе при $T \rightarrow 0$ занимает положение на уровне $1/2\epsilon_1$ ниже края зоны проводимости. Введение компенсации смещает уровень Ферми к ϵ_1 . Если принять во внимание верхнюю зону Хаббарда (гл. 4), расположенную на уровне $\epsilon'_1 = \epsilon_1 - \epsilon_2$ ниже края зоны проводимости, было бы более правильно в случае отсутствия компенсации расположить уровень Ферми в середине между ϵ_1 и ϵ'_1 . Обычно $\epsilon_1 - \epsilon'_1$ — это энергия Хаббарда U . Если, как в халько-

генидах, имеет место структурный беспорядок, так что $\varepsilon_1 - \varepsilon'_1$ уменьшается, ясно, что уровень Ферми остается между ними, и когда достигаются условия, при которых реакция $2D^0 \rightarrow D^+ + D^-$ является экзотермической или вообще не требует никакой энергии, уровень Ферми становится фиксированным (см. разд. 2.10). Здесь мы предполагаем, что если образец содержит отрицательно заряженные ионы примесей, уровень Ферми смещается, и это является причиной высокой проводимости в ряде случаев.

В модели заряженных свободных связей энергия W , необходимая для создания пары дырок, является энергией реакции



где p обозначает дырку. Энергия активации проводимости E_σ будет равна $1/2 W$. Это можно получить из принципа детального равновесия следующим образом. Скорость создания дырок пропорциональна $\exp(-W/kT)$. Пока D^- и D^+ присутствуют в сравнимых количествах, скорость рекомбинации, которая учитывает вероятность встречи между D^- и двумя дырками, будет пропорциональна p^2 . Таким образом,

$$p \sim \exp(-1/2 W/kT).$$

Этот подход был предложен в работе [930], однако в стеклах, содержащих заряженные примеси (например, Mn^{2-}), компенсирующим зарядом будут центры D^+ , так что в расплаве закон действующих масс будет обеспечивать очень малую концентрацию D^- -центров. Если N^+ , N^- — концентрации D^- -центров, то

$$N^+ N^- = C \exp(-E/kT), \quad (9.6)$$

где E — энергия, необходимая для образования пары. Если это так, концентрация D^- может быть пренебрежимо малой при комнатной температуре и равна $1/2 p$ при конечных температурах. Скорость рекомбинации будет пропорциональна p^3 , так что

$$p \sim \exp(-1/3 W/kT). \quad (9.7)$$

Таким образом, можно ожидать, что энергия активации будет уменьшаться в 3 раза. В этом случае уровень Ферми уже не фиксирован. Это изменение положения уровня Ферми аналогично смещению его в случае легированных компенсированных полупроводников, где, как мы видели, E_F фиксируется на уровне ε_1 ниже края зоны проводимости, а при устранении компенсации поднимается на $1/2 \varepsilon_1$. Такой же результат можно получить, используя статистику Больцмана, следующим образом. Полагаем, что при $T = 0$ в единице объема имеется N положительных и M отрицательных центров. При конечной температуре имеем $N - 1/2 p$ положительных и $M + 1/2 p$ отрицательных

центров и p свободных дырок. Свободная энергия в таком случае будет

$$^{1/2}pW - kT \ln \left\{ \frac{(M+N)!N_v!}{(M+^{1/2}p)! (N-^{1/2}p)! p (N_v-p)!} \right\},$$

где $N_v = N(E_v)kT$ — носители заряда на краю подвижности. Энергия минимальна, когда

$$-^{1/2} \frac{W}{kT} = \ln \left\{ \frac{p}{N_v-p} \left(\frac{M+^{1/2}p}{N-^{1/2}p} \right)^{1/2} \right\}$$

и, таким образом, если $N_v \gg p$ и $N \gg ^{1/2}p$, то

$$p(W + ^{1/2}p)^{1/2} = N_v N^{1/2} \exp \left(-^{1/2} \frac{W}{kT} \right). \quad (9.8)$$

В обычном случае ($M > p$)

$$p = N_v \left(\frac{N}{M} \right)^{1/2} \exp \left(-^{1/2} \frac{W}{kT} \right). \quad (9.9)$$

Для $M \ll p$

$$p = 2^{1/2} N_v^{2/3} N^{1/3} \exp \left(-^{1/3} \frac{W}{kT} \right). \quad (9.10)$$

При возрастании температуры должен наблюдаться переход от одной зависимости к другой, при этом наклон кривой $\log \sigma$ от $1/T$ будет уменьшаться (рис. 9.30).

Эта модель была использована для объяснения значительного увеличения проводимости, вызванного добавлением Cu, Ag, Ga, In и Tl в As_2Te_3 и Cu и Ag в As_2S_3 [930, 945]. Экспериментальные данные по влиянию легирования на проводимость приведены в работах [272, 273, 354, 719, 997]. Детальные измерения E_σ отсутствуют, но данные об изменении E_σ могут быть получены из значений σ ¹⁾. Для As_2Se_3 энергия активации проводимости (p -типа) равна 0,9 эВ, поэтому, если D^+ -центры устраняются, энергия активации должна понизиться на 0,3 эВ, а проводимость увеличится пропорционально $\exp(0,3 \text{ эВ}/kT)$, что соответствует увеличению проводимости

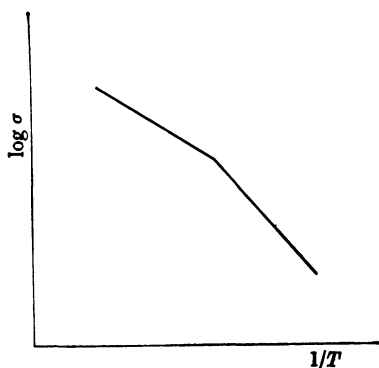


Рис. 9.30. График зависимости $\log \sigma$ от $1/T$ для модели, обсуждаемой в тексте (схематический).

¹⁾ Детальное исследование изменения E_σ и оптической ширины запрещенной зоны As_2Se_3 при добавлении Ag проведено в работе [1473]. — Прим. перев.

при комнатной температуре в 10^5 раз. Аналогичное возрастание проводимости (в 10^4 раз) наблюдали Лианг и др. [795] при добавлении 5% Си. Существенно меньший сдвиг края поглощения может быть обусловлен четырехвалентной медью, связанной с D^+ -центрами, что может приводить к созданию глубоких доноров вблизи края валентной зоны.

Ватанабе и др. [1357] установили, что в аморфном $\text{Ge}_{0,42}\text{S}_{0,58}$ элементы Са и Аг (в отличие от Zn, Cd, Al, In и I) дают заметное понижение энергии активации проводимости. В частности, введение 0,2% Аг уменьшает энергию активации от 1,13 до $\sim 0,75$ эВ, что почти точно соответствует уменьшению на $1/3$. Авторы этой работы предположили, что Аг действует как ограничитель цепочек. Если это так, то Аг может соединяться с D^- , оставляя неизменными D^+ . Коломиец и др. [718] показали, что введение $\sim 0,2\%$ In в As_2Se_3 сдвигает полосу люминесценции от 0,9 до 0,77 эВ и увеличивает ее интенсивность (см. также [1235]). In удаляет D^- -центры, обычно ответственные за фотолюминесценцию, и вводит высокую концентрацию D^+ -центров. С этим обстоятельством связано смещение полосы люминесценции [945]. Возможно, что квантовый выход люминесценции в новой полосе гораздо ниже (благодаря более легкому уходу дырки), поэтому в нелегированном материале она обычно не наблюдается.

Некоторые из положений, рассмотренных здесь, были подвергнуты критике [445, 652]. Совсем не обязательно, что дефект с координационным числом четыре несет отрицательный заряд. Более того, трудно понять, что концентрация D^- , замороженная при температуре стеклования, может быть достаточно малой, чтобы обеспечить зависимость, показанную на рис. 9.30.

9.9. Численные значения параметров в модели свободных связей

В этом разделе даются оценки ряда параметров, используемых в модели, введенной в настоящей главе. Прежде всего оценим концентрацию дефектов ($N \text{ см}^{-3}$). Имеются следующие данные:

1. Стрит и др. [1243, 1244] считают, что люминесценция связана с хвостом оптического поглощения. Это соответствует $N \simeq 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ в As_2S_3 и 10^{18} см^{-3} в As_2Se_3 .

2. Из данных по длине экранирования в As_2Te_3 [442] получаем $N \simeq 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

3. Из данных по пороговому переключению в предположении, что теория для включенного состояния, рассмотренная в разд. 9.13, верна, получаем, что в стеклах сложного состава $N \simeq 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

4. Используя абсолютные значения дрейфовой подвижности и обсуждение данных, приведенное в разделе 9.4, получаем для As_2Te_3 $N \simeq 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Теперь оценим энергию W_1 , необходимую для переброса дырки с центра D^0 в валентную зону. Это — энергия активации фототока в области II и дрейфовой подвижности. Сгрит [1235] приводит следующие значения (в эВ):

$$W_1 = 0,29 (\text{As}_2\text{Te}_3),$$

$$W_1 = 0,55 (\text{As}_2\text{Se}_3).$$

Энергию реакции $D^+ + D^- \rightarrow 2D^0$ обозначим $2E$. Тогда $E + W_1$ — это энергия активации проводимости (E_σ). Таким образом, находим E (в эВ), используя экспериментально наблюдаемые значения E_σ :

	E_σ (эксп)	E
As_2Te_3	0,46	0,17
As_2Se_3	0,90	0,35

Отметим, что ΔE , размытие значений E , должно быть меньше E , если зоны не перекрываются, давая сигнал ЭПР.

Рассмотрим W_2 , энергию, требуемую для создания электрона в зоне проводимости. Она должна быть равна $B - E_\sigma$, где B — ширина запрещенной зоны. Оценивая B из оптических данных, получаем (в эВ):

	B (оцененная)	W_2
As_2Te_3	0,8	0,34
As_2Se_3	1,8	0,9

Из приведенных здесь данных видно, что E_F находится вблизи середины запрещенной зоны. В следующей главе аналогичный вывод будет сделан для селена, для которого имеются более детальные данные.

Теперь рассмотрим, какие энергии прыжков можно ожидать для следующих процессов:

1. Движение электрона, приводящего к обмену между центрами D^0 и D^+ , D^- .

2. Перенос заряда, обуславливающий обмен между D^+ и D^- .
В первом случае можно ожидать, что энергия активации будет равна примерно четверти стокова сдвига (гл. 3) и, таким образом, одной восьмой ширины запрещенной зоны ($\sim 0,1$ эВ в As_2Te_3 и $\sim 0,2$ эВ в As_2Se_3). При таких малых энергиях при низких температурах возможно безактивационное движение поляронного типа [ур. (3.35)], поэтому можно ожидать малый член в токе такого сорта при низких температурах с энергиями активации E , равными энергии образования D^0 -центров, а

именно 0,35 и 0,17 эВ для As_2Se_3 и As_2Te_3 соответственно, если концентрация их достаточно велика и возможно туннелирование по каналам протекания. Это может приводить к «хвосту» в графике зависимости $\log \sigma$ от $1/T$, показанном на рис. 9.10.

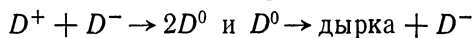
Наоборот, энергия прыжка для обмена между D^+ и D^- (движение биполярона) должна быть в 4 раза больше, т. е. 0,68 эВ в As_2Te_3 . Следовательно, биполярон при комнатной температуре и ниже практически неподвижен [1045].

9.10. Перенос заряда в сильных полях

Обзор различных теоретических моделей переноса носителей заряда в сильных электрических полях дан в разд. 3.12. Экспериментально проводимость и дрейфовая подвижность были исследованы различными авторами. Было установлено, что в стеклообразном As_2Se_3 проводимость подчиняется соотношению $\sigma = \sigma_0 \exp(F/F_0)$ при различных толщинах образцов от 10^{-3} до 10^{-1} см вплоть до полей $4 \cdot 10^5$ В·см $^{-1}$, хотя при более высоких полях проводимость резко возрастает [295]. Отличительной особенностью этих данных является отсутствие омической области или области, в которой проводимость изменяется как $\text{sh}(F/F_0)$. Это было подтверждено работами Маршалла и др. [845, 847], которые дают следующие выражения для проводимости и дрейфовой подвижности:

$$\begin{aligned}\sigma(F) &= \sigma(0) \exp(eaF/kT), \\ \mu_D(F) &= \mu_D(0) \exp(eaF/kT)\end{aligned}$$

и устанавливают, что параметр a уменьшается с ростом температуры и является одинаковым для проводимости и дрейфовой подвижности. Полного объяснения этих результатов нет. Если принять модель заряженных свободных связей, то дрейфовая подвижность дырок будет ограничиваться захватом на состояния D^- и в этом случае следует ожидать зависимость типа Пула — Френкеля. Что касается проводимости, то если генерация носителей заряда в темновой проводимости осуществляется двумя последовательными реакциями



и предполагается, что первый процесс не зависит от поля, то второй как раз определяет дрейфовую подвижность. Таким образом, равновесное число носителей заряда будет зависеть от тех же параметров, что и дрейфовая подвижность. Можно ожидать, что изменение числа свободных носителей заряда определяется законом Пула — Френкеля. Это не согласуется с наблюдаемой зависимостью $\log \sigma \sim F$. Мотт и Стрит [945] показали, однако, что, используя механизм Онсагера [984], развитый

Пэем и Энком [1003], в каком-то приближении соответствие получить можно.

Зависимость дрейфовой подвижности от электрического поля в As_2Se_3 , для которого перенос является дисперсионным, был описан и проанализирован Пфистером [1034, 1035].

9.11. Плотность электронных состояний в валентной зоне и зоне проводимости

Как указывалось в гл. 6, информация об энергетическом спектре электронных состояний в валентной зоне и зоне проводимости (в отличие от спектра состояний вблизи края зон и в запрещенной зоне) может быть получена различными оптическими методами. Объединенная или приведенная плотность состояний может быть получена, например, из спектров поглощения или отражения. При анализе спектров необходимо сделать предположение об энергетической зависимости межзонных матричных элементов (которые зависят от природы и, следовательно, энергии начального состояния, как и от энергии возбуждающего излучения). Часто делается предположение о постоянстве матричных элементов, что приводит к тому, что приведенная плотность состояний (ППС) пропорциональна $\omega^2 \epsilon_2(\omega)$, хотя, как считают Лианг и Бил [796], было бы более разумно делать предположение о постоянстве силы осциллятора; в этом случае $\text{ППС} \sim \omega \epsilon_2(\omega)$ (см. гл. 6). При использовании высокоэнергетического излучения, например синхронного, можно возбуждать узкие уровни атомного остова и в принципе получать плотность состояний только в зоне проводимости, хотя (как увидим дальше) в этом случае возникает ряд проблем, связанных с матричными элементами и экситонными эффектами. Чтобы получить плотность состояний в зоне проводимости или в валентной зоне отдельно, могут быть использованы данные по фотоэмиссии. В частности, рентгеновская фотоэмиссионная спектроскопия (РФЭС) с учетом соответствующих поправок может дать сведения о плотности валентных состояний (ПВС). Этот метод наиболее тесно связан со структурой, т. е. с локальной атомной конфигурацией, но интерпретация данных с этих позиций для халькогенидов менее успешна, чем для Ge, Si или As (гл. 7 и 8).

На рис. 9.31 показаны спектры отражения кристаллического и аморфного As_2S_3 и As_2Se_3 , полученные Залленом и др. [1401, 1402]. Тонкая структура спектров вблизи края в кристаллах (зависящая от поляризации излучения) в стеклах исчезает, но две полосы, разделенные минимумом вблизи 7—8 эВ, остаются. Это разделение, как будет видно из спектров РФЭ, приведенных ниже, связано с расщеплением валентной зоны. Используя

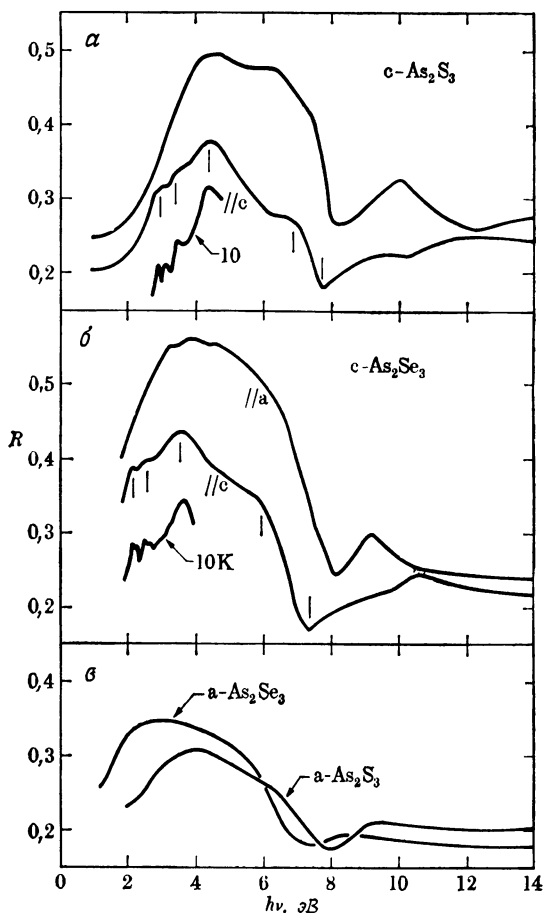


Рис. 9.31. Спектры отражения кристаллических и аморфных As_2S_3 и As_2Se_3 [1401, 1402].

анализ Крамерса — Кронига на основе данных по отражению, можно получить спектры ϵ_2 .

При рассмотрении данных РФЭС будем предполагать, что в кривых распределения электронов по энергиям (КРЭЭ) учтены поправки на неупругое рассеяние электронов и аппаратные эффекты, так что кривые дают, по крайней мере приближенно, ПВС. В большинстве случаев спектры снимались с использованием источника $\text{AlK}\alpha$ (1486,6 эВ), типичная разрешающая способность $\sim 0,5$ эВ. Более высокое разрешение ($\sim 0,1$ — $0,3$ эВ) может быть достигнуто при использовании ультрафиолетового возбуждения (т. е. линий HeII 40,8 эВ, HeI 21,2 эВ, Ne 16,9 эВ), но недостатком ультрафиолетовой фотоэмиссион-

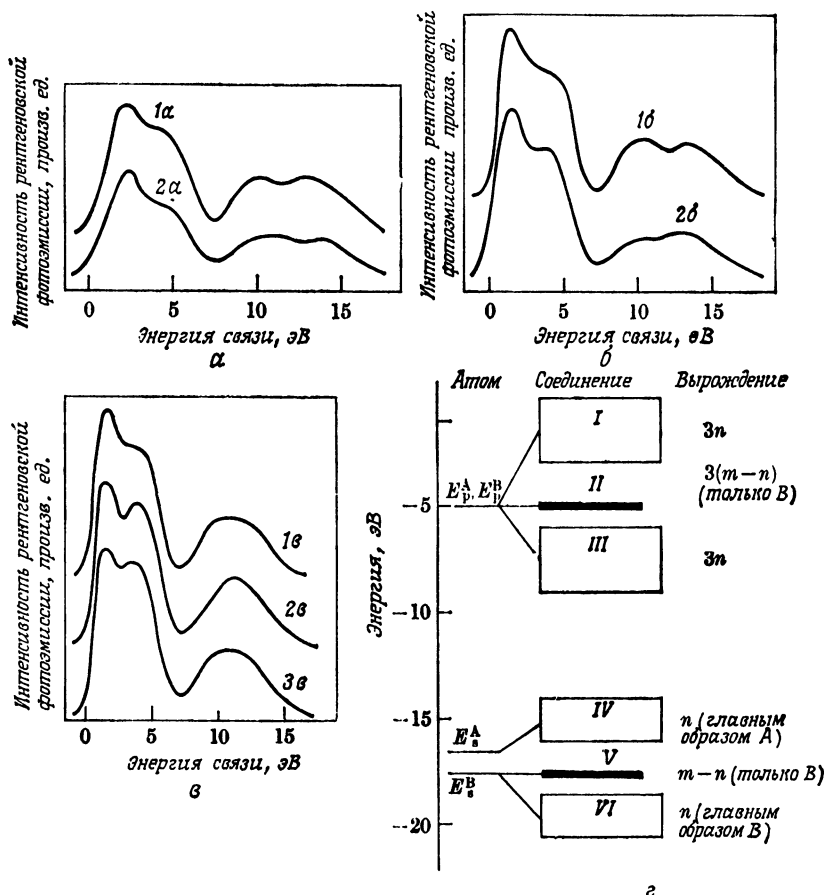


Рис. 9.32. Интенсивности рентгеновской фотоэмиссии для валентных зон кристаллических и аморфных (а) As_2S_3 , (б) As_2Se_3 , (в) As_2Te_3 [135], (г) схема связей в халькогенидах мышьяка [1166].

Возбуждение монохроматическое, $h\nu=1486,6$ эВ; 1а—стеклообразный As_2S_3 (объемный образец); 2а—кристаллический As_2S_3 (аурипигмент); 1б—аморфный As_2Se_3 (пленка, полученная в процессе термического напыления); 2б—умма спектров рентгеновской фотоэмиссии As и Se; 1в— As_2Te_3 , полученный методом катодного напыления при 25 °С; 2в— As_2Te_3 , полученный методом катодного напыления при 200 °С (кристаллический); 3в—измельченный кристалл (кристаллический порошок).
 I—антисвязывающие р-зоны; II—несвязывающие р-орбитали; III—связывающие р-орбитали; IV—антисвязывающие s-зоны; V—несвязывающие s-орбитали; VI—связывающие s-орбитали.

ной спектроскопии (УФЭС) является очень низкое сечение захвата s-состояний для фотовозбуждения. В литературе иногда приводятся комбинированные спектры (РФЭС для s-состояний и УФЭС для p-состояний).

На рис. 9.32 (а, б, в) показаны спектры РФЭ для As_2S_3 , As_2Se_3 и As_2Te_3 [135]. Подобие спектров кристаллической и

аморфной форм этих материалов (данные для кристаллического As_2Se_3 не включены) свидетельствует о малом изменении в энергетическом распределении валентных состояний при аморфизации. Для As_2S_3 и As_2Se_3 это не является неожиданностью, так как координационные числа и As и Se (3 и 2 соответственно) при переходе кристалл — стекло остаются неизменными. На рис. 9.32, б нижняя кривая представляет собой сумму спектров для отдельных элементов, As и Se, с весом, соответствующим их соотношению в As_2Se_3 . Из сравнения кривых следует, что орбитали составных элементов взаимодействуют одинаковым образом независимо от того, присутствуют или нет «неправильные» связи. Подобие спектров в случае As_2Te_3 на первый взгляд кажется неожиданным, так как, хотя координационные числа в стеклообразном такие же (3—2), в кристалле атомы Te имеют координационное число 3, а атомы As занимают места с тетраэдрическим и октаэдрическим окружением.

В упомянутых выше спектрах имеются три главные особенности, обусловленные: 1) несвязывающими p -орбиталями, 2) связывающими p -орбиталями, 3) s -орбиталями. Описание этого дано в работе [1166]. Рис. 9.32, г иллюстрирует ситуацию, характерную для соединения A_nB_m , в котором p - и s -орбитали играют важную роль и хорошо разделены по энергии. Антисвязывающая p -зона образует зону проводимости, остальные зоны образуют валентные состояния. Авторы работы [1166] подтвердили эту общую картину простыми вычислениями в приближении сильной связи на основе «модельного» слоя As_2Se_3 . Сохранение несвязывающих орбиталей в кристаллическом As_2Te_3 (в котором Te имеет координационное число 3) обусловлено наличием ненасыщенных p -орбиталей As, которые взаимодействуют со всеми p -орбиталями Te. Если гибридизацией с s -состояниями можно пренебречь, а расщепление p -состояний в кристаллическом поле мало по сравнению с взаимодействием связывающих и антисвязывающих состояний, получаем выделенную несвязывающую зону [1166].

Сделаем некоторые замечания относительно s -зон. Ранее было показано, что в s -зоне кристаллов Ge и в некоторой степени As имеются провалы, которые в аморфных пленках заполняются состояниями, что связывалось с наличием в структуре последних колец с ограниченным числом звеньев. Для бинарных халькогенидов, обсуждаемых здесь, этот провал с большим основанием можно приписывать расщеплению s -зоны на связывающие состояния, принадлежащие халькогену, и антисвязывающие, принадлежащие металлу (см. рис. 9.32, г). Оказывается, чтобы заполнить провал, топологического беспорядка недостаточно, а химический порядок, по-видимому, в значительной степени сохраняется. Отсутствие провала в s -зоне кристал-

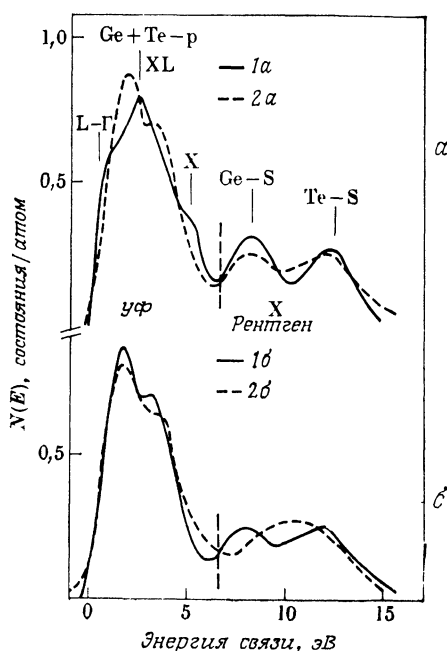


Рис. 9.33. *а* — плотность валентных состояний аморфной и кристаллической форм GeTe; *б* — сравнение плотности валентных состояний с суммой плотностей состояний аморфного Ge и кристаллического Te [1170].

1а — кристаллический GeTe; 2а, 1б — аморфный GeTe; 2б — модель.

лического и аморфного As_2Te_3 обусловлено тем, что *s*-орбитали As и Te вырождаются по энергии и «химическая щель» исчезает.

Используя приближение локализованных орбиталей, которое применимо и к аморфным сеткам, Баллет [183] вычислил спектр состояний кристаллов As_2S_3 , As_4S_4 , As_2S_3 , As_4Se_4 и As_2Te_3 . Были рассчитаны электронные состояния, ожидаемые для дефектов типа атома Se, окруженного тремя соседними атомами; атома As, имеющего два ближайших соседа, и свободной связи на атоме Se. Эффекты термической релаксации вблизи этих дефектов не учитывались.

На рис. 9.33 показаны спектры РФЭС аморфного и кристаллического GeTe [1173, 1174]. Как и в случае As_2Te_3 , ближний порядок кристаллического GeTe отличается от ближнего порядка стекла того же состава. Кристаллы GeTe имеют структуру искаженной решетки каменной соли с наименьшим расстоянием между атомами, равным 3 Å. Структура же аморфного GeTe представляет собой непрерывную случайную сетку с координационными числами 2—4 и наименьшим межатомным

расстоянием, равным $\sim 2,7$ Å [130]. Нарушение химического упорядочения (наличие связей Ge—Ge и Te—Te) должно приводить к размытию 5s-уровней Te и 4s-уровней Ge. Самая верхняя *p*-подобная зона (соответствующая наименьшей энергии связи) имеет наиболее существенные отличия. Тем не менее форма спектра в этой области, так же как в случае As_2Se_3

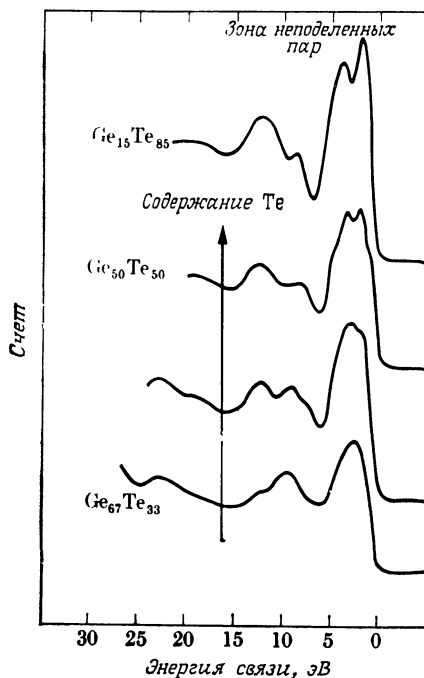


Рис. 9.34. Спектры рентгеновской фотоэмиссии $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$ [419].

(рис. 9.32, б), может быть получена простым сложением кривых ПЭС, полученных отдельно для Ge и Te (нижняя часть рис. 9.33). Пик вблизи 2 эВ связывается с орбиталями неподеленной пары атомов Te. Это ясно видно из рис. 9.34, где показаны спектры сплавов $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$ [419], характеризующиеся тем, что при уменьшении концентрации Te этот пик ослабляется. Энергии электронов неподеленной пары не чувствительны к тому, с какими соседними атомами, Te или Ge, взаимодействуют связывающие электроны Te.

В качестве примера спектров атомных остовов на рис. 9.35 показан спектр, полученный для GeTe [1174]. Уровни Ge и Te в аморфной форме сдвинуты относительно уровней кристалла

на 0,6 эВ в сторону более высоких энергий, но это обусловлено простым смещением уровня Ферми (см. п. 6.4.3). Относительные сдвиги между уровнями Ge и Te в обеих формах не наблюдаются, свидетельствуя о том, что больших изменений в распределении заряда около составных атомов не происходит. Более того, характер размытия уровней остовов в кристаллической и аморфной формах аналогичен, что несколько удивительно, если учесть, что в аморфной форме присутствуют «неправильные связи».

Данные экспериментов по поглощению синхротронного излучения аморфного As_2Se_3 [149] приведены на рис. 9.36. Нижняя кривая представляет собой спектр, полученный сложением спектров, определенных при возбуждении *d*-оболочек атомов

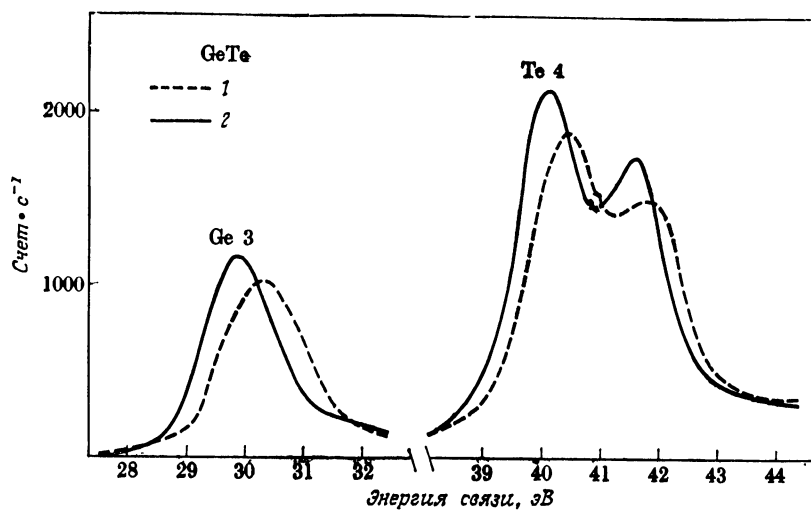


Рис. 9.35. Спектры электронных оболочек для GeTe [1174].
1—аморфный; 2—кристаллический.

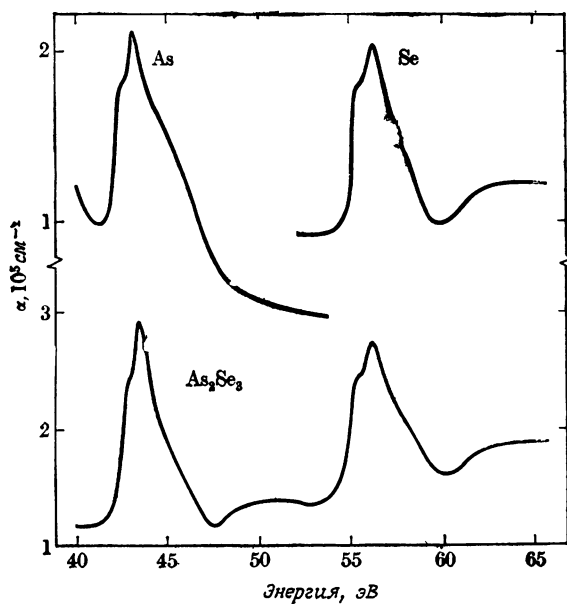


Рис. 9.36. Поглощение синхротронного излучения в аморфных As, Se и As₂Se₃ (нижняя кривая) [149].

As и Se в соединении. Верхние кривые представляют собой индивидуальные спектры элементов в аморфной форме. Подобие между этими кривыми свидетельствует о том, что в соединении зона проводимости As_2Se_3 не зондируется, а сумма конечных состояний связана с возбужденными атомами. Более того, сомнительно, зондируются ли зоны проводимости в экспериментах с отдельными элементами. Чтобы проанализировать эти данные более детально, недостаточно ясной является роль электронных эффектов и матричных элементов. Однако очевидно, что в отличие от Si (гл. 7) исследование поглощения атомного остова в случае As_2Se_3 не дает информации о плотности состояний в зоне проводимости.

9.12. Оптические свойства

Край оптического поглощения в халькогенидах характеризуется коэффициентом поглощения α , который растет экспоненциально с увеличением энергии фотонов до значений $\alpha \approx 10^3 - 10^4 \text{ см}^{-1}$. Это спектральное правило Урбаха обсуждалось в гл. 6 и данные для некоторых халькогенидных стекол показаны на рис. 6.44. При более высоких значениях коэффициента поглощения наиболее часто наблюдается зависимость $\alpha \hbar\omega = B(\hbar\omega - E_0)^2$, где B лежит в интервале значений $10^5 - 10^6 \text{ см}^{-1} \cdot \text{эВ}^{-1}$ и E_0 может быть принята как оптическая ширина запрещенной зоны. Примеры были показаны на рис. 6.48. Значения E_0 , определенные этим способом, соответствуют значениям α (на урбаховском крае), лежащим в интервале $10^2 - 10^3 \text{ см}^{-1}$. В области низких значений α иногда наблюдается экспоненциальная зависимость α от $\hbar\omega$, отличная от урбаховской, с существенно меньшим наклоном. В специально приготовленных стеклах, используемых в волоконной оптике, α в этой области может достигать очень низких значений ($\sim 10^{-5} \text{ см}^{-1}$). В некоторых случаях наблюдаемое здесь поглощение не является истинным, а уменьшение прозрачности обусловлено рэлеевским рассеянием на микроскопических флуктуациях плотности вещества. В халькогенидах отклонение от урбаховской зависимости происходит при значениях $\alpha \simeq 10^{-1} - 10^2 \text{ см}^{-1}$, и хотя в стеклах, обладающих высокой проводимостью, это может быть связано с поглощением на свободных носителях, по-видимому, более общей причиной отклонения от урбаховской зависимости является поглощение на примесях и дефектах. Во многих материалах дефектами, возможно, являются свободные связи, которые играют важную роль в процессах фотопроводимости и люминесценции (см. разд. 9.4, 9.6, 9.7).

На рис. 9.37 и 9.38 показаны края оптического поглощения аморфных As_2S_3 и As_2Se_3 и их кристаллических аналогов. Тон-

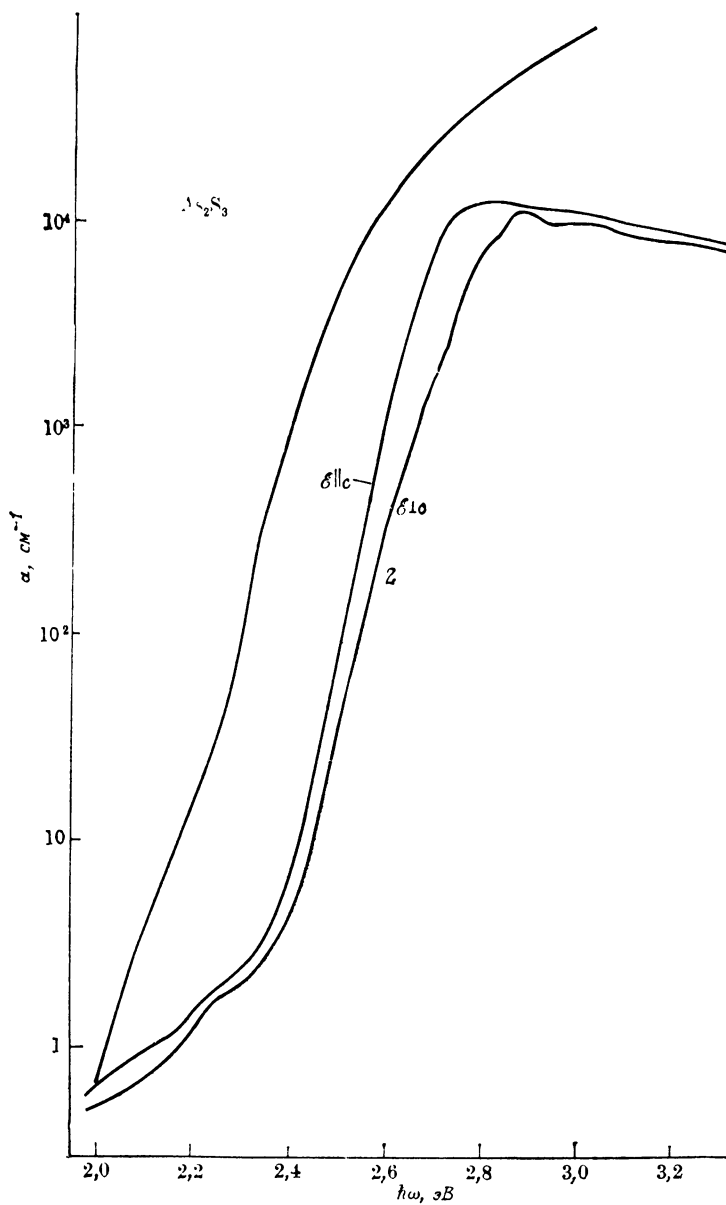


Рис. 9.37. Край оптического поглощения аморфного (1) и кристаллического (2) As_2S_3 при комнатной температуре [726].

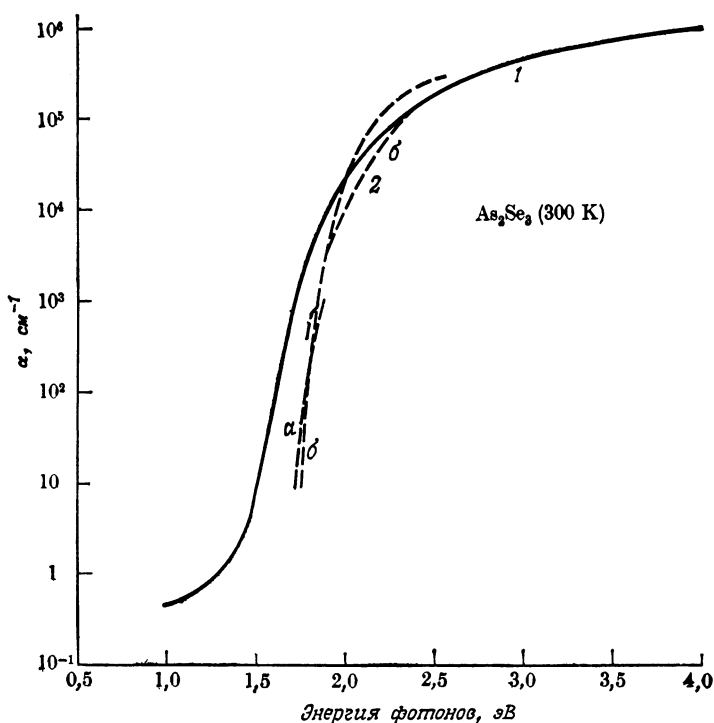


Рис. 9.38. Край оптического поглощения аморфного (кривая 1) и кристаллического (кривая 2) As_2Se_3 при комнатной температуре.

Электрический вектор световой волны параллелен (а) и перпендикулярен (б) кристаллографической оси a . Данные для аморфного материала взяты из работы [353] и частного сообщения Фелти и Майерса, для кристаллического — из работ [1162, 1402].

кая структура спектров поглощения кристаллов (зависящая от поляризации излучения) в стеклах исчезает и наблюдается зависимость α от $\hbar\omega$ вида $\alpha = \alpha_0 \exp(\Gamma\hbar\omega)$. Значения параметров Γ при комнатной температуре равны $18,6 \text{ эВ}^{-1}$ для As_2S_3 и 20 эВ^{-1} для As_2Se_3 . Значения Γ практически не зависят от условия приготовления образцов, что является характерной особенностью халькогенидных стекол.

На рис. 9.39 для сравнения приведена спектральная зависимость коэффициента поглощения As_2S_3 при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Как видно из рис. 9.39, а, наклон экспоненциального участка при охлаждении увеличивается лишь на $\sim 13\%$. Изменение коэффициента поглощения с температурой выше экспоненциального участка более отчетливо видно на рис. 9.39, б. График зависимости $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ от $\hbar\omega$ представляет собой прямую линию, из экстраполяции которой к $\alpha^{1/2} \rightarrow 0$ получаем оптическую ширину запрещенной зоны E_0 ,

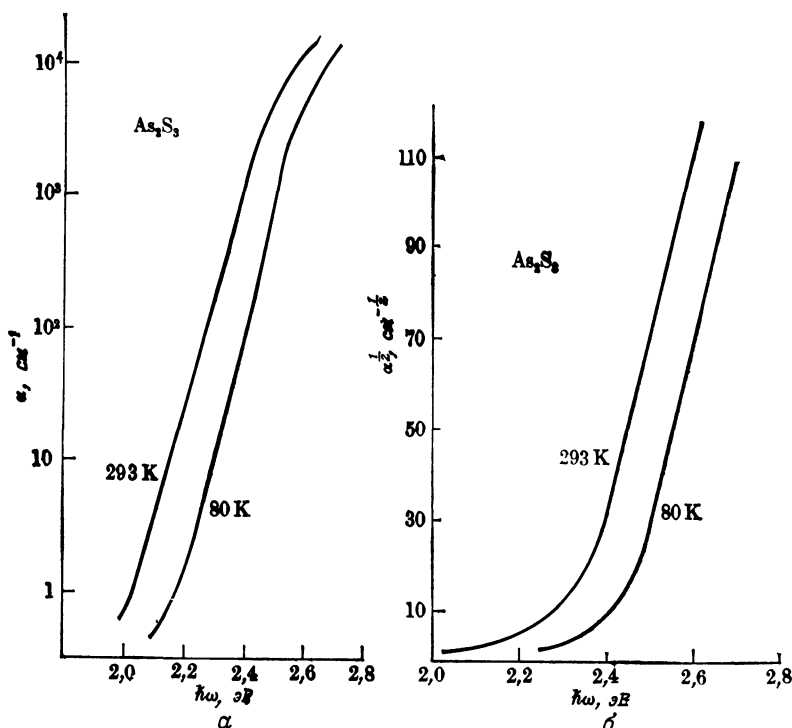


Рис. 9.39. Край оптического поглощения аморфного As_2S_3 при 293 К и 80 К, представленный в виде зависимостей: а — $\ln \alpha$ от $\hbar\omega$; б — $\alpha^{1/2}$ от $\hbar\omega$ [726].

равную 2.36 эВ при комнатной температуре. Из этого же рисунка можно определить температурный коэффициент E_0 , который в интервале температур от 239 до 80 К равен примерно -10^{-4} эВ·К $^{-1}$. В случае аморфного As_2Se_3 аналогичные зависимости дают $E_0 = 1,76$ эВ при комнатной температуре и примерно ту же температурную зависимость E_0 . В жидком состоянии оба материала характеризуются меньшим наклоном экспоненциального участка края и температурным коэффициентом сдвига края, примерно в три раза большим.

Температурная зависимость края поглощения As_2Te_3 [1370] показана на рис. 9.40. При комнатной температуре коэффициент поглощения подчиняется соотношению $\alpha \hbar\omega = 4,7 \cdot 10^5 \times (\hbar\omega - 0,83)^2$, а температурный коэффициент E_0 имеет значение $-5 \cdot 10^{-4}$ эВ·К $^{-1}$, хотя, как и в случае других материалов, нельзя ожидать, что такой рост при понижении T сохраняется вплоть до $T = 0$ (см. пунктирную линию на вставке рис. 9.40, б). В области более низких значений α наблюдается урбаховская зависимость с $\Gamma \sim 19$ эВ $^{-1}$ (см. рис. 6.44).

На рис. 9.41 показан край оптического поглощения GeTe, находящегося в кристаллическом и стеклообразном состояниях [85]. Хотя большого различия в положении краев стекла и кристалла нет, в действительности кристаллический GeTe имеет ближний порядок, отличный от ближнего порядка аморфных пленок того же состава, и является полупроводником с малой

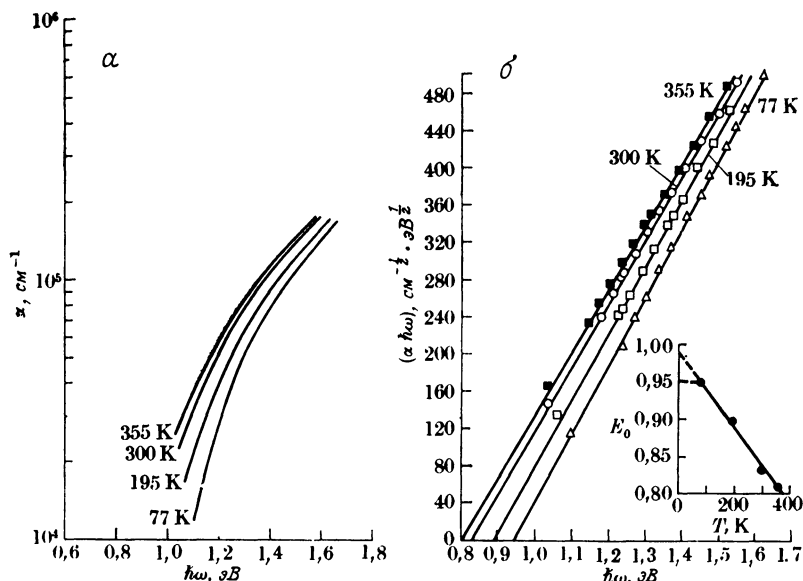


Рис. 9.40. Температурная зависимость края оптического поглощения аморфного As_2Te_3 , представленная в виде двух зависимостей [1370]: а — $\ln \alpha$ от $\hbar\omega$, б — $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ от $\hbar\omega$.

На вставке показана температурная зависимость энергии E_0 , определяемой по пересечению прямых с осью $\hbar\omega$.

шириной запрещенной зоны ($\sim 0,3$ эВ). Его край поглощения смещен в сторону высоких энергий за счет большого сдвига Бурштейна. Край поглощения аморфного GeTe характеризуется экспоненциальной зависимостью α от $\hbar\omega$, но в отличие от халькогенидов мышьяка наклон экспоненциального участка меньше (~ 15 эВ $^{-1}$). В области высоких значений наблюдается квадратичная зависимость $\hbar\omega\alpha$ от $(\hbar\omega - E_0)$, соответствующая $E_0 = 0,8$ эВ (по данным работы [1314], E_0 в этом материале составляет $0,7$ эВ). Температурный коэффициент $E_0 \simeq 3 \cdot 10^4$ эВ $\times$ K $^{-1}$.

Теперь вернемся к слабому хвосту поглощения, о котором говорилось в начале раздела. Тауц и др. [1274] полученные ими данные для As_2S_3 (рис. 9.42) интерпретируют как поглощение, обусловленное хвостами зон. Мы предпочитаем связы-

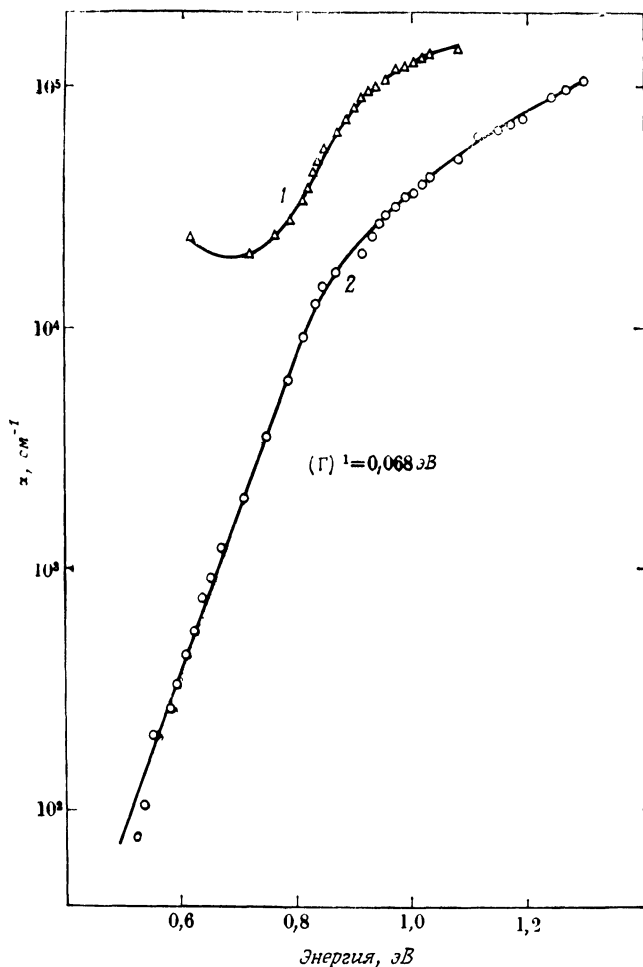


Рис. 9.41. Край оптического поглощения кристаллического (1) и аморфного (2) GeTe [85].

вать поглощение в этой области спектра с дискретными состояниями, обусловленными наличием свободных связей. Доводы в пользу этого предположения содержатся в работе Стрита и др. [1246], которые для зондирования хвоста поглощения в этом материале использовали спектры возбуждения люминесценции. Спектры возбуждения для двух образцов As_2S_3 различной толщины показаны слева на рис. 9.43. Оба спектра характеризуются наличием экспоненциальных хвостов, лежащих ниже ~ 2 эВ. В предположении, что в области урбаховского хвоста и ниже квантовый выход люминесценции равен единице, как

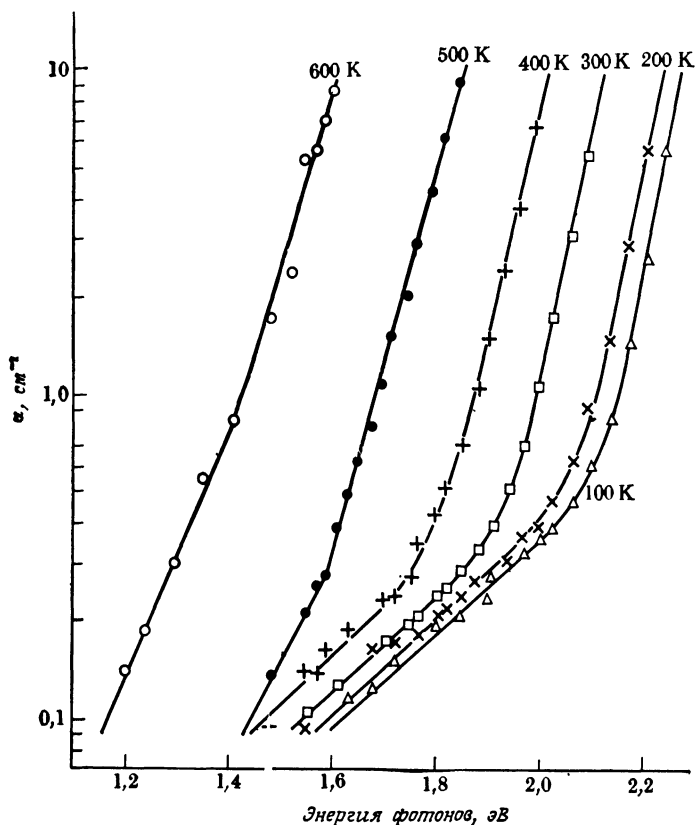


Рис. 9.42. Изменение низкоэнергетического «хвоста» оптического поглощения аморфного As_2S_3 с температурой [1275].

это показано штриховой линией (спад в области высоких энергий обсуждается в разд. 9.6), коэффициент поглощения может быть определен из

$$I = \beta \{1 - \exp(-\alpha d)\},$$

где I — интегральная интенсивность люминесценции, β — поправка на отражение, d — толщина образца. Вычисленная спектральная зависимость α показана на рисунке сплошной кривой. Штриховая кривая отражает результаты прямых измерений коэффициента поглощения, сделанных Стритом и др. [1248] в области высоких энергий и Тауцем и др. [1274] в области более низких энергий (см. также рис. 9.42). Причина смещения двух отрезков спектра относительно друг друга не ясна, но существующая корреляция между хвостами в спектрах поглоще-

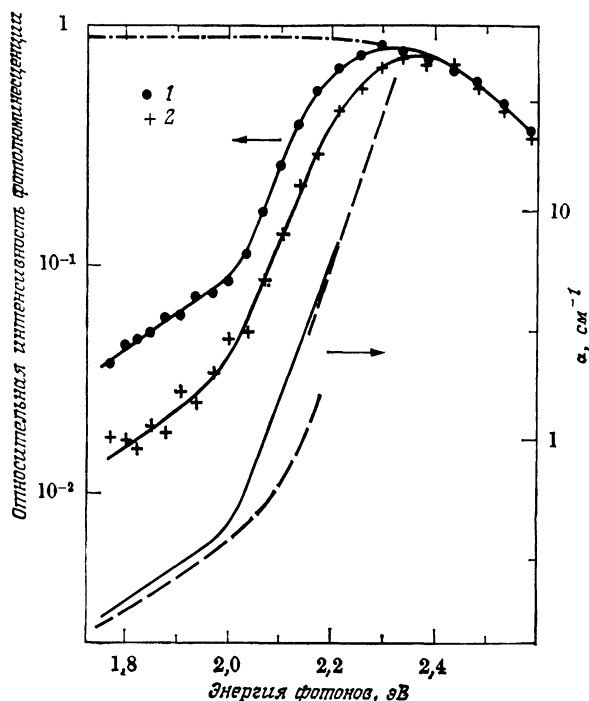


Рис. 9.43. Относительная интенсивность фотолуминесценции As_2S_3 как функция энергии возбуждения и спектральная зависимость коэффициента поглощения α .

Толщины образцов следующие (в см): 1—0,21; 2—0,063. Пунктирные кривые соответствуют данным работ [1247, 1248] (верхняя) и [1274] (нижняя кривая); сплошная кривая является расчетной. Данные взяты из работы [1235].

ния и возбуждения люминесценции говорит о том, что и поглощение, и люминесценция связаны с одним и тем же видом дефектов.

На рис. 9.44 [1385] для сравнения приведены спектры поглощения тройных соединений. Кумедя и др. [750] исследовали хвост поглощения $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$, синтезированного из Se различной степени чистоты, а также из Se, содержащего следы кислорода. Результаты показаны на рис. 9.45. В наиболее чистом образце выше значений $\alpha = 1 \text{ см}^{-1}$ хвост поглощения не наблюдается, в то время как в других образцах, особенно в тех, которые содержат кислород, хвост присутствует. Интересно отметить, что в образцах б и г наблюдался сигнал ЭПР. Во всех других образцах его не было. Таким образом, не ясно, существует ли связь между хвостом поглощения и сигналом ЭПР. Тем не менее, по-видимому, во всех случаях хвосты поглощения обусловлены дефектами.

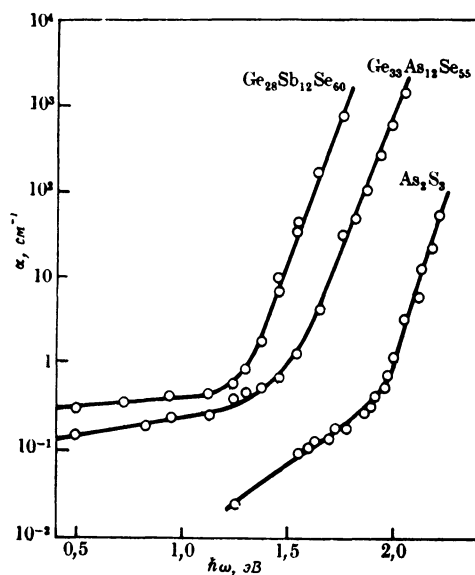


Рис. 9.44. Хвосты слабого поглощения в некоторых халькогенидных стеклах [1385].

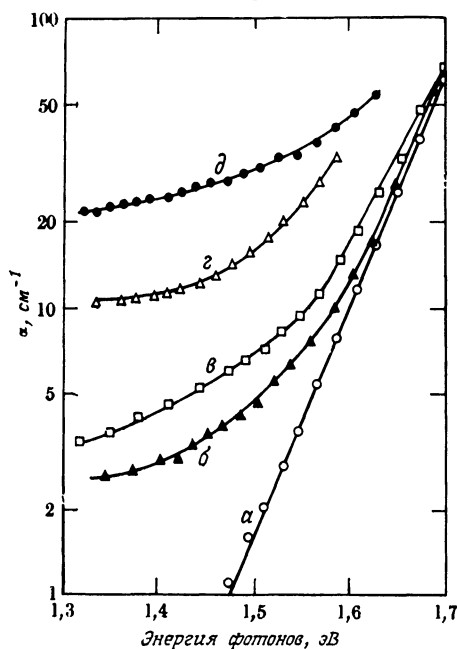


Рис. 9.45. Коэффициенты оптического поглощения α образцов $\text{Se}_{80}\text{As}_{20}$, синтезированных из Se различной степени чистоты [750].

α — Se чистоты 99,999%, сигнал ЭПР отсутствует; β — Se чистоты 99,99%, сигнал ЭПР есть; γ — Se чистоты 99,99%, сигнал ЭПР отсутствует; δ — Se, как в случае β . As с окисной пленкой, сигнал ЭПР есть, δ — Se чистоты 99,999%, As с окисной пленкой, сигнал ЭПР отсутствует.

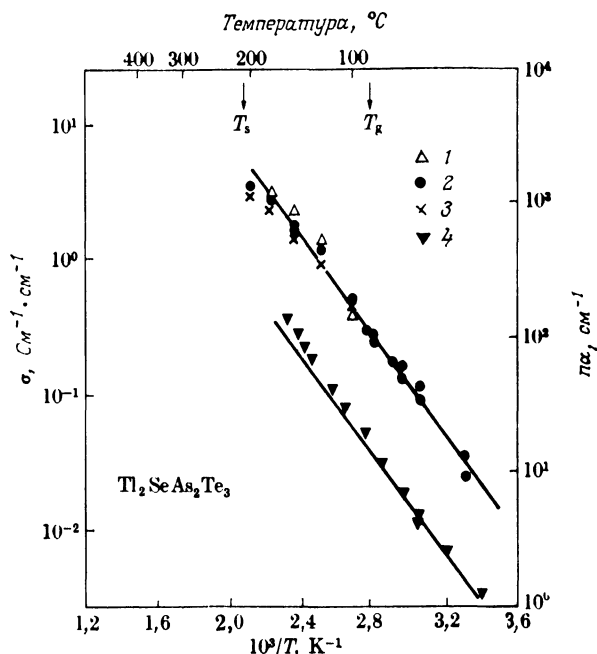


Рис. 9.46. Зависимость проводимости на постоянном токе и в оптическом (инфракрасном) диапазоне от обратной температуры в стеклообразном и жидком $\text{Tl}_2\text{SeAs}_2\text{Te}_3$ [881].

Данные 1—3 взяты при 5,10 и 15 мкм (2000, 1000 и 66 см^{-1}) соответственно; 4—проводимость на постоянном токе.

В стеклах с более высокой проводимостью хвосты в спектрах поглощения могут быть связаны с поглощением на свободных носителях. В работах [749, 750] отмечалось, что в стекле $\text{Tl}_2\text{SeAs}_2\text{Te}_3$ ниже урбаховского хвоста наблюдается поглощение, не зависящее от длины волны излучения и возрастающее с температурой (энергия активации 0,35 эВ). Этот вид температурной зависимости сохраняется при температурах выше температуры стеклования. На рис. 9.46 представлена зависимость $n\alpha$ (n — показатель преломления) от $1/T$ для трех различных длин волн. Сплошными треугольниками показана температурная зависимость проводимости на постоянном токе, которая характеризуется тем же значением энергии активации. Хотя проводимость, определенная из оптических данных, в 8 раз больше проводимости на постоянном токе, что остается загадкой, одинаковый характер температурной зависимости той и другой проводимости подтверждает предположение о том, что в области низких значений α поглощение на свободных носителях в этом

материале играет важную роль. Аналогичные данные приведены в гл. 6 для жидкого As_2Se_3 (рис. 6.54 и 6.55), хотя в этом материале поглощение не является независимым от длины волны.

9.13. Эффект переключения в стеклах сложного состава ^{1) 2)}

Обнаружение явления быстрого и обратимого переключения пленок халькогенидов из состояния с высоким сопротивлением в состояние с низким сопротивлением [994] явилось причиной бурного роста интереса к этим материалам. Существует много видов переключения, которые имеют место в разнообразных материалах и даже в жидких сплавах S, Se и Te [185]. Маловероятно, что ответственным за переключение во всех случаях является один и тот же механизм. Целью настоящего раздела является рассмотрение свойств тонких пленок (1 мкм) стекол системы $\text{Te}-\text{As}-\text{Si}-\text{Ge}$, в которой впервые обнаружили эффект переключения. Рассматривается также вопрос о том, существенно ли влияет отсутствие кристалличности на поведение этих пленок и может ли эффект переключения давать информацию, которую нельзя получить никакими другими способами.

Типичные переключатели на основе стекол состоят из слоя материала толщиной 1–5 мкм, заключенного между двумя электродами. В случае приложения низкого напряжения проводимость такой системы является омической, сопротивление слоя при комнатной температуре составляет 10^5 Ом. Как указывалось в разд. 9.10, при полях выше $\sim 10^4$ В·см⁻¹ появляются неомические эффекты. Иногда до момента переключения наблюдается быстрый обратимый рост тока ([178], см. ниже). Переключение происходит при достижении критического поля ($\sim 10^5$ В·см⁻¹) за очень короткие времена, равные примерно 10^{-10} с. Иногда наблюдается задержка переключения, характерное время задержки ~ 10 мкс. С ростом напряжения, превышающего некоторое минимальное, при котором начинается переключение, время задержки экспоненциально уменьшается. Вольт-амперная характеристика эффекта переключения приведена на рис. 9.47. Во включенном состоянии ток слабо зависит от температуры и напряжения, которое составляет около 1 В. Он сохраняется до тех пор, пока не падает до некоторой критической величины (минимальный ток во включенном состоянии).

¹⁾ Обзор работ по эффекту переключения сделан Адлером и др. [18].

²⁾ Современные исследования советских ученых, посвященные тепловой и электронно-тепловой природе эффекта переключения в ХСП, отражены в работах [1474–1487]. Частичный обзор работ по этой проблеме сделан в книге С. К. Костылева и В. А. Шкута [1488]. — *Прим. перев.*

В ячейках памяти, создаваемых на основе менее стабильных материалов, например $\text{Ge}_{17}\text{Te}_{19}\text{Sb}_2\text{S}_2$, через несколько миллисекунд *после* порогового переключения в проводящем канале происходит частичная кристаллизация материала. Вопрос о том, связано ли это с нагреванием материала или с возникновением высокой плотности носителей заряда в канале, будет обсуждаться ниже.

При первоначальном включении ячейки происходит процесс формовки, который, по мнению ряда авторов (см., например, [1288]), является существенной частью механизма переключения. В то же время Адлер и др. [20] считают, что возможно создание переключателей, в которых формовка отсутствует. Этот вид переключения здесь рассматриваться не будет.

Основное разногласие относительно механизма переключения состоит в следующем. Не ясно, является ли переключение чисто тепловым эффектом с образованием проводящего канала, обеспечивающего отрицательное сопротивление, или оно обусловлено электронным процессом, аналогичным процессу двойной инжекции.

При рассмотрении тепловой неустойчивости следует обратиться к работам [814, 1111]. Более поздние расчеты, примененные к пороговому переключению, были сделаны Фриче и Овшинским [446], Уорреном [1350], Стокером и др. [1232], Кроллем [743], Кроллем и др. [744]. Был сделан также ряд попыток интерпретировать с позиций теплового эффекта ряд различных экспериментальных результатов [37, 1107]. Из анализа данных о зависимости тока от напряжения [744] вытекает, что температура в проводящем канале $\sim 500\text{--}600^\circ\text{C}$.

Тепловой механизм переключения реализуется, по-видимому, в переключателях на основе ванадиевых стекол, исследованных

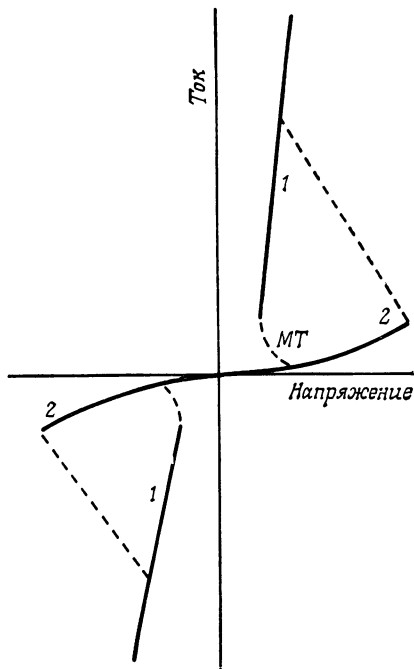


Рис. 9.47. Вольт-амперные характеристики переключателя (овоника).

MT — минимальный ток во включенном (низкоомном) состоянии. 1 — включенное (низкоомное) состояние; 2 — выключенное (высокоомное) состояние.

в работе Хиггинса и др. [573] и в других более ранних работах. В этих материалах процесс переключения обусловлен переходом металл-изолятор, имеющим место в кристаллическом

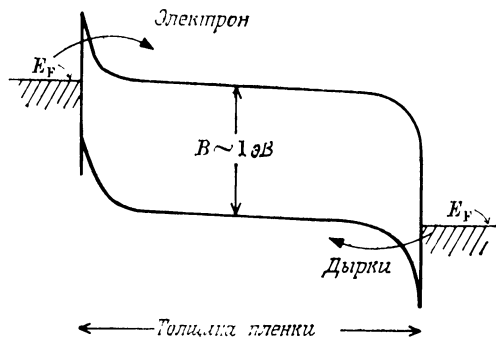


Рис. 9.48. Профиль потенциала вдоль шнура во включенном состоянии в соответствии с моделью двойной инжекции.

VO_2 при 68°C , который может присутствовать в стекле в достаточном количестве. Однако анализ данных, проведенный Адлером и др. [18], ясно показывает, что к халькогенидным стеклам эта модель не применима.

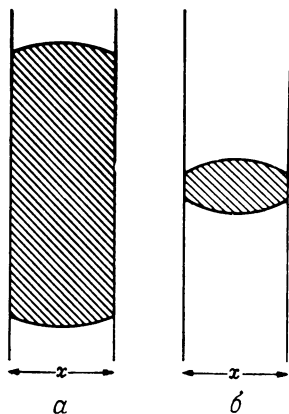


Рис. 9.49. Проводящий канал, показанный в виде заштрихованной области, во включенном состоянии.

а — ток большой, рекомбинации нет, напряжение постоянно;
б — ток маленький, рекомбинация есть, напряжение растет.

Альтернативное объяснение основано на том, что во включенном состоянии происходит двойная инжекция электронов и дырок. Ход электронного потенциала в этом случае показан на рис. 9.48. Это объяснение впервые было предложено Моттом [909] и Хенишем [558]. Предполагается, что в проводящий канал, который шире, чем толщина пленки (рис. 9.49), инжектируется достаточно высокая концентрация носителей заряда. Это гарантирует возникновение вырожденного электронного и дырочного газа, возможно, с плотностью 10^{18} см^{-3} с уровнями Ферми для электронов и дырок, расположенными по отношению к краям зон по подвижности в области локализованных состояний. Таким образом в

пленке имеется лишь слабое падение потенциала, и очевидным выводом, вытекающим из этой модели, является то, что потенциал поддержания должен быть лишь незначительно больше, чем ширина запрещенной зоны по подвижности.

Если модель двойной инжекции верна, то возникает вопрос о том, как поддерживаются барьеры Шотки. В ранних работах их возникновение связывалось с захватом носителей заряда на ловушки [912]. Такая модель была отвергнута по двум причинам. Во-первых, если оценки, содержащиеся в п. 9.4.2, верны, то соответствующая им длина экранирования $5 \cdot 10^{-6}$ см слишком велика, чтобы реализовалось туннелирование. Другая причина заключается в следующем. Быстрая обратимость тока во включенном состоянии при изменении полярности напряжения [559] должна была бы сопровождаться таким же быстрым освобождением носителей заряда с ловушек и повторным их захватом. Ли [782] и Мотт [923] выдвинули гипотезу динамического механизма, посредством которого могли бы поддерживаться барьеры. Носители, которые только что протуннелировали через барьер, не термализуются, а быстро уходят, приводя к образованию пространственного заряда за счет медленно движущихся носителей противоположного знака. Из этой модели вытекают следующие положения. 1. Ток, инжектируемый через единицу площади, является характеристикой материала и поэтому при изменении тока пропорционально меняется площадь сечения канала. 2. Плотность носителей заряда в канале является такой, которая соответствует минимуму энергии электронно-дырочного газа (см. разд. 4.2). Часть заряда может находиться на состояниях D^+ , D^- . Для горячих электронов вероятность захвата на центры существенно меньше.

Экспериментальное доказательство того, что первое положение модели выполняется, впервые было получено в работе [559], где установлено, что скорость затухания включенного состояния не зависит от тока. Из этого следует, что для данного материала плотность тока постоянна. Более прямые доказательства вытекают из работы Петерсена и Адлера [1028], которые, используя переключатели с электродом из легированного кремния, смогли из данных эффекта насыщения тока получить сведения о площади сечения канала. Их результаты показаны на рис. 9.50. Видно, что ток приблизительно пропорционален квадрату радиуса канала. Данные о сопротивлении канала могут быть получены по методу «переходных характеристик включенного состояния» (ПХВС), предложенному Приором и Хенишем [1080], в котором переходной импульс накладывается на стационарный процесс во включенном состоянии. Изменение дифференциального сопротивления интерпретируется в предположении, что площадь сечения канала в течение импульса не меняется. С помощью этой методики Петерсен и Адлер [1028] получили, что падение потенциала в пленке вне барьеров порядка $0,1$ эВ и проводимость в канале $10 \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$. Рисунок, о котором идет речь, является разумным для

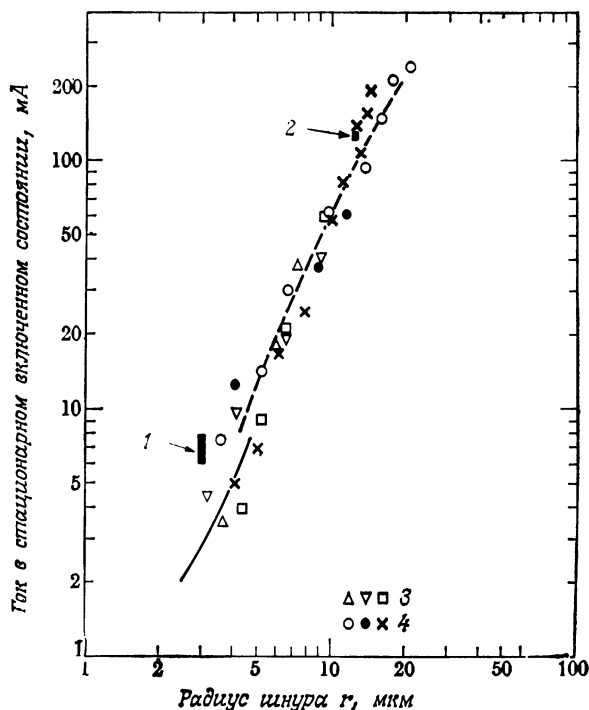


Рис. 9.50. Зависимость радиуса шнура от тока в стационарном включенном состоянии.

Две точки 1 обозначены результаты, полученные из эффекта насыщения пор (диаметр поры: 1—6 мкм; 2—25 мкм). Сплошная линия получена из эффекта насыщения токов гетеропереходов. Все другие точки соответствуют результатам, полученным при исследовании переходных характеристик во включенном состоянии. Расчет проводился с $\rho_{\text{вкл. сост}} = 0,1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Толщины пленок, соответствующие различным точкам: 3—1,5 мкм; 4—2,0 мкм. Данные взяты из работы [1028].

случая металлической проводимости с уровнем Ферми, лежащим несколько выше края зоны по подвижности и плотностью электронов $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Исходя из размеров канала, авторы работы [1028] заключили, что такое большое увеличение температуры в канале, как 100 К, маловероятно и, по-видимому, является гораздо меньшим. Дальнейший довод, направленный против теории, которая основана на поведении переключателя во включенном состоянии при высокой температуре, следует из работ Коломийца и др. [713] и Веззоли и др. [1335], в которых наблюдалось излучение канала во включенном состоянии. Эти авторы находят, что излучение имеет максимальную частоту ниже 1,5 эВ, а максимум интенсивности лежит вблизи 1 эВ. Это соответствует предположению, что излучение

осуществляется за счет переходов зона — зона. При 600°C запрещенная зона должна была бы почти исчезнуть.

Важным положением модели, основанной на двойной инжекции, является то, что носители заряда могут проходить через пленку лишь в условиях слабой рекомбинации. Если поле в объеме пленки $10^3 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ и подвижность $\sim 10 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, время пролета пленки толщиной 1 мкм будет $\sim 10^{-8} \text{ с}$. В п. 6.5.2 было показано, что безызлучательные процессы дают затухание фотопроводимости, которое может быть представлено соотношением

$$dn/dt = -bn^2,$$

где $b \simeq 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и не зависит от температуры. Во включенном состоянии все рекомбинационные центры (D^+ и D^- , п. 9.4.1) заняты, поэтому если их концентрация равна N , то скорость рекомбинации будет равна bN . Если это произведение меньше, чем 10^{-8} с^{-1} , то N должно быть меньше 10^{18} см^{-3} (ср. с другими оценками, приведенными в настоящей главе).

Возвращаясь к ячейкам памяти, следует сказать, что вопрос о том, связана ли частичная кристаллизация с нагреванием вещества или с образованием высокой плотности электронного газа, остается неясным, но известно [996], что сильное освещение приводит к аналогичному эффекту. В связи с этим кажется вполне вероятным, что в стимулировании кристаллизации разрыв связей является столь же эффективным, как и нагрев.

Что касается самого процесса переключения, то о его природе было высказано много предположений, включая туннелирование с электродов, ударную ионизацию и т. д. Однако если модель включенного состояния верна, то должен существовать механизм, обеспечивающий быстрое снижение сопротивления внутри стекла, так чтобы падение потенциала быстро смещалось к электродам и начиналась инжекция электронов и дырок. Существуют данные, свидетельствующие о том, что вызывать переключение не могут носители заряда, находящиеся в валентной зоне или зоне проводимости. Хениш и др. [560] показали, что сильное освещение, которое увеличивает число свободных носителей заряда на порядки величин, не действует ни на напряжение переключения, ни на время задержки. Сейчас, к моменту написания книги, для самого процесса переключения нельзя дать удовлетворительной модели.

Если двойная инжекция является правильной моделью для включенного состояния, то поведение халькогенидных переключателей дает все основания заключить, что носители заряда с энергиями, лежащими в области делокализованных состояний, поляронов не образуют.

9.14. Оксидные стекла

В настоящем разделе не будут рассматриваться все работы, касающиеся структуры и оптических свойств оксидных стекол¹⁾. Главной целью является выделение тех свойств, в особенности SiO_2 , которые можно сравнивать со свойствами высокопроводящих стекол, описанных в предыдущих разделах.

Имеется целый ряд работ, в которых проводился расчет плотности состояний в валентной зоне стеклообразного SiO_2 [114, 302, 303, 1010, 1140, 1394]. Так же как в халькогенидах, верхняя часть валентной зоны сформирована из $2p$ -орбиталей неподеленных пар атомов кислорода, и, следовательно, в соответствии с некоторыми вычислениями она является несвязывающей и сравнительно узкой, $\sim 2\text{--}3$ эВ, хотя в работе [1140] приводится значение ~ 5 эВ.

Структура стеклообразного кремния была исследована по методу флюоресцентного возбуждения с использованием рентгеновских лучей Моззи и Уорреном [954]. Интерпретируя свои результаты в рамках модели случайной сетки, они нашли, что угол связи Si—O—Si изменяется от 120° до 180° с максимумом при 144° . В работе [276] был проведен более тщательный анализ и получен угол 153° . Белл и др. [109, 110] построили модель, которая дает средний угол 153° . Их гистограммы показывают, что наибольшее число углов связи лежит в интервале от 140° до 170° , но «хвосты» простираются до 120° и 180° .

Имеется ряд работ по исследованию дрейфовой подвижности электронов μ_D , заброшенных в зону проводимости стеклообразного SiO_2 при фотовозбуждении. В соответствии с данными Хьюгеса [599] она сравнительно высока, $20 \pm 3 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, и может быть количественно объяснена с учетом рассеяния на оптических фононах. В более ранней работе Вильямса [138] из измерений длины дрейфа до захвата носителей заряда на ловушки в SiO_2 , полученном термическим методом, были получены значения μ_D , лежащие в интервале $17\text{--}34 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. В работе [477] было установлено, что холловская подвижность мало отличается от μ_D . Следовательно, можно заключить, что порог подвижности в SiO_2 очень близок к краю зоны $E_C - E_A < kT$, так что поведение электронов в этом материале аналогично их поведению в кристаллическом полупроводнике. В настоящее время причина этого неясна, особенно в связи с тем, что в стекле угол связи Si—O—Si меняется довольно сильно. Возможно, это связано с тем, что зона проводимости образуется главным образом из $3s$ -орбиталей кислорода и $4s$ -орбиталей

¹⁾ Исчерпывающий обзор свойств оксидных стекол дан Вонгом и Ангелом [1383].

кремния; изменение расстояния между ближайшими атомами Si — O и O — O мало, и поэтому по аналогии с поведением зоны проводимости жидких разреженных газов (ср. разд. 2.10; 5.12) здесь также следует ожидать наличие узкого интервала локализованных состояний в области края зоны (меньше kT).

Однако для дырок Хьюгес [600, 601] нашел, что дрейфовая подвижность описывается соотношением

$$\mu_D = A \exp(-W/kT)$$

и что энергия активации W после 10^{-5} с увеличивается от 0,13 эВ («мгновенная» подвижность) до 0,37 эВ. Мотт [933, 935] предположил, что 0,13 эВ — это энергетическое расстояние между краем зоны и порогом подвижности и что после задержки происходит образование поляронов типа V_K , как это было описано в п. 3.5.2. Можно считать, что так же, как в As_2Se_3 , самозахват происходит благодаря взаимодействию между атомом кислорода с дыркой (O^-) и атомом кислорода без дырки (O^{2-}), но в отличие от халькогенидов здесь может образовываться стабильный полярон. В этом случае следует считать, что W , отмеченная на рис. 3.5, а, положительна. Если вероятность образования полярона есть $\omega \exp(-\omega/\frac{1}{4}\hbar\omega)$, а $\omega = 10^{12} \text{с}^{-1}$ и $\omega/\hbar\omega = \frac{1}{4} \ln 10^7$, получаем $\omega \simeq 0,2$ эВ.

В ряде работ [1040, 1042, 1093, 1268] было установлено, что фундаментальное оптическое поглощение SiO_2 очень похоже на поглощение гексагонального кристалла (рис. 9.51). Первый пик, по-видимому, обусловлен образованием экситона, хотя по этому поводу имеются некоторые разногласия [530, 933, 935, 936, 1010, 1125]. В кристалле самые низкоэнергетические переходы зона — зона являются запрещенными, но в соответствии с работой [1140] переходы с энергией на 0,6 эВ больше разрешены. Энергия связи экситона Ванье ($m_{эфф}e^4/2\hbar^2\kappa^2$) в нашем случае равна примерно 2 эВ, и поэтому экситон должен быть отделен от края зоны на $\sim 1,4$ эВ. Здесь мы взяли $\kappa = 2,5$ и $m_{эфф}/m_e = 0,5$ [517, 1197]. Мотт [933] предполагает, что низшее экситонное состояние ($k = 0$) возбуждается при энер-

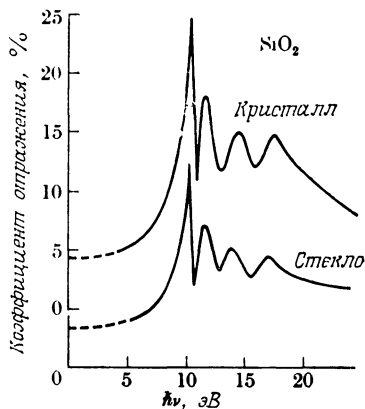


Рис. 9.51. Спектральная зависимость отражения кристаллического и стеклообразного SiO_2 [1042].

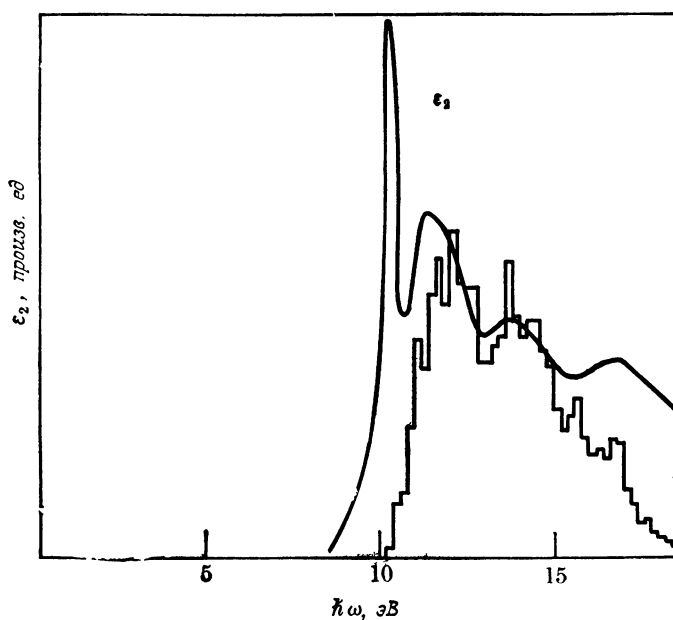


Рис. 9.52. Сравнение спектра ϵ_2 с формой вычисленной зоны для SiO_2 [373].

гии 9 эВ, но что в стекле, а также в кристалле при комнатной температуре правило отбора по k нарушается, так что пик при 10,2 эВ обусловлен максимумом плотности *экситонных* состояний. Используя это и другие доводы, Мотт оценивает ширину запрещенной зоны как величину 10,6 эВ. С другой стороны, по данным работы [303] фотопроводимость с высоким квантовым выходом наблюдается при 9 эВ и выше, поэтому кажется более вероятным, что при 9 эВ лежит непрямая зона. Она перекрывается с экситонной линией, и экситон может спонтанно диссоциировать [939].

Дальнейшее доказательство существования экситона следует из сравнения графиков спектральной зависимости плотности состояний и экспериментально наблюдаемого поглощения ϵ_2 (рис. 9.52). На рисунке хорошо видна зона неподделенной пары шириной 2—3 эВ, но она не может быть идентифицирована с первым пиком в спектре поглощения, который мы приписываем экситону.

Поскольку в SiO_2 может произойти самозахват дырки из валентной зоны, то же верно и для экситона. Поскольку дырка локализуется около электрона за счет кулоновского взаимодействия, можно ожидать, что энергия прилипания экситона будет

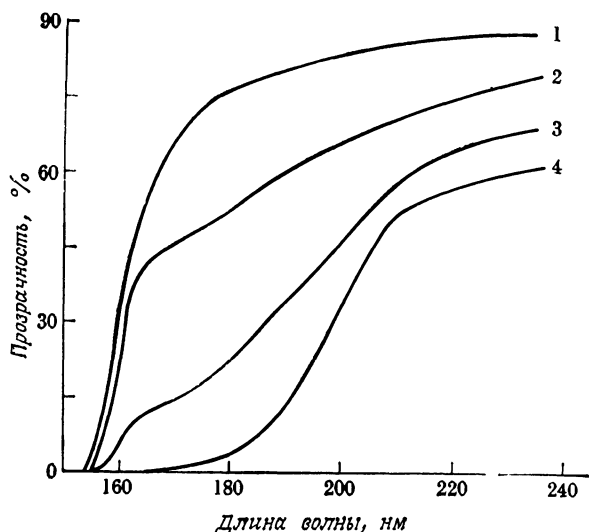


Рис. 9.53. Прозрачность SiO_2 , содержащего различное количество Na_2O [1184].

1 — чистый SiO_2 ; 2 — SiO_2 , содержащий 0,005 мол. % Na; 3 — 0,2% мол. % Na; 4 — 0,5 мол. % Na

больше, чем энергия прилипания дырки. В соответствии с данными рис. 3.5, ν экситон так же, как свободный носитель заряда, до захвата может проходить довольно значительное расстояние. Линия экситонного поглощения *не* будет иметь ширину ΔE , отмеченную на рис. 3.7, *a*, которая определяется взаимодействием с фононами, а ее ширина, как мы уже предполагали, будет определяться размытием экситонной зоны. Поскольку фотолюминесценция в чистом SiO_2 при возбуждении светом с энергией, близкой к ширине запрещенной зоны, не наблюдается, самозахват сопровождается безызлучательной рекомбинацией (см. п. 3.5.2 и [298]). Таким образом, точка X на рис. 3.7 должна лежать ниже точки D. Такой подход использовали Парке и Уэбб [1113] для объяснения наличия или отсутствия флюоресценции в стеклах различного состава, содержащих висмут.

Вернемся к ситуации, характерной для «немостикового кислорода». Этот атом кислорода связан только с одним атомом кремния, так что когда он нейтрален, на нем будет находиться один неспаренный электрон на несвязывающей $2p$ -орбитали. Этот точечный дефект, по всей вероятности, очень похож на центр D^0 , описанный в разд. 9.4 (атом Se, связанный только с одним атомом As). Известно, что немостиковый кислород присутствует в натриевых стеклах. Ион натрия находится в междоузлии, и его заряд компенсируется отрицательно заря-

женным немостиковым атомом кислорода, в котором на орбитали неподеленной пары находятся два электрона. Немостиковый кислород в этом состоянии дает глубокий донорный уровень, ответственный за известный сдвиг края поглощения натриевых стекол относительно края поглощения SiO_2 в сторону меньших энергий. Авторами работы [1251] было высказано предположение, что донорный уровень находится на 2,4 эВ выше края валентной зоны, Сигел [1184], исследовав образцы SiO_2 , содержащие менее 1% Na_2O , нашел, что в них наблюдается широкая линия связанного экситона, смещенная относительно узкой линии поглощения в чистом SiO_2 примерно на 2,5 эВ (рис. 9.53). Сигел отметил также, что атомы алюминия в натриевых стеклах являются четырехвалентными и, следовательно, отрицательно заряженными, причем их заряд компенсируется ионами Na^+ . В этой ситуации полоса поглощения, связанная с немостиковым кислородом, отсутствует.

Связанный экситон, образующийся при возбуждении немостикового атома селена и Na^+ , не может двигаться без искажения решетки. В этом случае ширина линии поглощения характеризуется ΔE (рис. 3.7), и понятно, почему размытие линии, как видно из рис. 9.53, велико.

Глава 10

СЕЛЕН, ТЕЛЛУР И ИХ СПЛАВЫ

10.1. Структура аморфных селена и теллура

Существовало мнение, что аморфный селен главным образом состоит из смеси двух структурных элементов — длинных спиральных цепей и восьмичленных колец. Отдельные элементы связаны между собой слабыми силами, возможно типа Ван-дер-Ваальса, в то время как связь между атомами внутри цепей и колец — ковалентная. Однако большинство выдвинутых ранее доводов, свидетельствовавших о существовании колец, теперь подвергается сомнению, и, по-видимому, пока нельзя с полной уверенностью говорить о деталях структуры аморфного селена.

Попытки подогнать структурные модели к ФРР аморфного Se (который, вообще говоря, различен в зависимости от того, каким способом был получен, например испарением в вакууме или закалкой расплава) основывались на существовании двух видов структурных элементов, найденных в известных кристаллических модификациях. Тригональный Se состоит из параллельных спиральных цепей, атомы внутри которых находятся на расстоянии 2,32 Å, а угол связи равен 105° (рис. 10.1, а). Двугранный угол имеет одинаковый знак и одинаковое значение вдоль всей цепи, в результате чего создается «спиральный шаг» из трех атомов. Цепи расположены относительно друг друга так, что минимальное расстояние между атомами Se соседних цепочек равно 3,46 Å. Моноклинный Se существует в виде α - и β -форм (рис. 10.1, б). Обе структуры состоят из гофрированных восьмичленных колец, причем длина ковалентных связей и значения углов такие же, как в тригональном Se, но знак двугранного угла меняется. Расстояние между молекулами больше, чем в случае тригонального селена.

В тригональном Te отношение расстояний между атомами внутри цепей и между цепями меньше, чем в Se. Более низкое значение двугранного угла означает, что изменение его знака не может привести к образованию замкнутых колец, и поэтому Te не существует в моноклинной форме. Это обстоятельство учитывалось при обсуждении спектров комбинационного рассеяния аморфных и тригональных форм Te и Se в п. 6.7.7 и было пока-

зано, что интерпретация спектров комбинационного рассеяния и ИК-поглощения с точки зрения существования колец Se_8 , принятая ранее, является неверной.

Были предложены различные модели структуры аморфного Se [647, 1097, 1099]. Все они основаны на существовании видо-

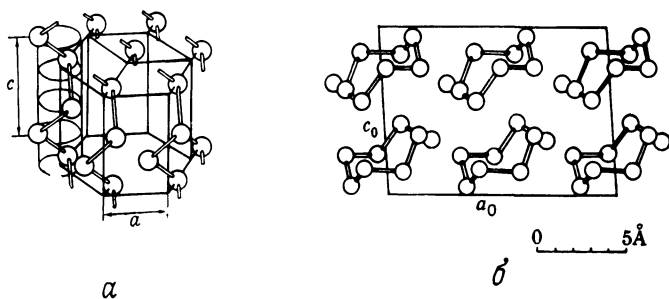


Рис. 10.1. Структура кристаллического селена.

α — тригональный селен; β — β -моноклинный селен (α -моноклинный отличается от β -моноклинного относительной ориентацией колец).

измененных двух видов структурных элементов, о которых уже говорилось: плоских цепей (двугранный угол равен нулю), вытянутых восьмичленных колец, а также колец более низкого и более высокого порядков. Точное воспроизведение ФРР (показанных, например, на рис. 10.2 для пленок, осажденных при

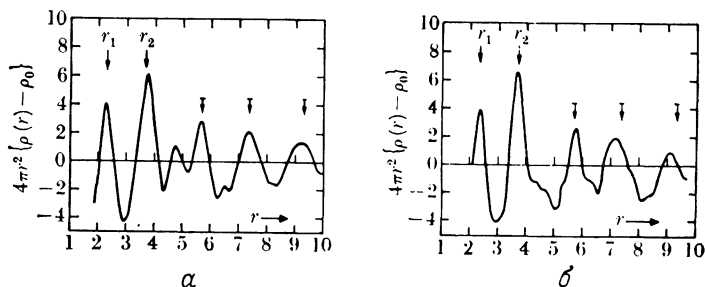


Рис. 10.2. ФРР аморфного селена, полученного термическим осаждением на подложки с различной температурой [1097].

α — комнатная температура; β — температура жидкого воздуха.

77 К и комнатной температуре) невозможно, конечно, без знания того, каким образом упакованы эти элементы. В обоих ФРР первый пик расположен при 2,32 Å и содержит вклад от двух атомов, т. е. длина связи и координационное число такие же, как в тригональном или моноклинном Se. Положение второго пика (при 3,68 Å на рис. 10.2, α и 3,86 Å на рис. 10.2, β) соответствует расстоянию до вторых соседей внутри цепей или ко-

лец (3,69 Å), но высота пика слишком велика, и поэтому, по-видимому, нужно учитывать вклад атомов из соседних молекул, расположенных на таких же расстояниях. Межмолекулярное расстояние, характерное для тригонального Se (3,46 Å), здесь отсутствует. В области между 4 Å и следующим общим пиком при 5,75 Å ФРП двух форм аморфного Se ведут себя различным образом. Возможно, что это связано с различной группировкой молекулярных единиц (см. [1097]). Остальные три главных пика лежат там, где это можно было бы ожидать для плоских зигзагообразных цепей (показано стрелками) и тем не менее кажется маловероятным, что такая интерпретация является единственной.

Лонг и др. [805] построили модель структуры аморфных Se и Te из 539 атомов, состоящую из плотно упакованных изогнутых цепей с координационным числом два. Для построения модели использовались тетраэдрические ячейки, в которых две связи на атоме жесткие, ковалентные и две гибкие, осуществляющие взаимодействие между цепями. Таким образом, предполагалось, что связь между цепями намного слабее, чем внутри цепей. При этом связи между цепями не все включались в модель, которая конструировалась так, чтобы не допустить существования областей с параллельной упаковкой цепей. Исключалось также сильное нарушение длин ковалентных связей и углов связей. Кроме того, запрещалось, чтобы цепи обрывались в пределах модели или замыкались (это ограничение введено, чтобы избежать образования колец, хотя авторы утверждают, что кольца могут быть учтены в модели без больших затруднений). Атомные координаты в модели рассчитывались с учетом релаксации локальных напряжений, которые могут возникнуть по трем причинам: из-за растяжения ковалентных связей, из-за изгиба этих связей, а также вследствие вандерваальсова (Леннарда — Джонса) взаимодействия между цепями, причем последнее отрезалось в Se на расстоянии 4,5 Å, а в Te — на расстоянии 5,1 Å. Модель, учитывающая релаксацию, имела (для Se) среднеквадратичное значение изменения длины ковалентной связи, равное 0,89%, среднеквадратичное значение изменения угла связи, равное 3,96° около значения 105°, угла, соответствующего кристаллической форме, и некоторое размытие значений двугранного угла. Плотность, вычисленная в сфере радиуса, равного $2/3$ радиуса всей модели, отличалась от плотности аморфного Se (которая близка к плотности моноклинной и тригональной форм Se) не более чем на 3%. В то же время средняя плотность сферы меньшего радиуса была немного ниже.

На рис. 10.3,г приведенная ФРП для этой модели с максимумами гауссовского типа сравнивается с экспериментальной (пунктирная линия), полученной для аморфного Se, осажден-

ного на подложку с температурой 77 К [647]. Эта экспериментальная ФРР воспроизводится на рис. 10.3, *а*, *б* и *в*, где она сравнивается с ФРР α -моноклинного, β -моноклинного и тригонального Se соответственно. Модельная ФРР согласуется с экспериментом лучше, чем любая другая, соответствующая разным кристаллическим формам Se. И тем не менее различия, конечно, есть, особенно в области от 4 до 5,5 Å, где в модельной ФРР отсутствует плато, а также в области больших значений расстояний, где вычисленные максимумы сдвинуты относительно экспериментальных в сторону меньших r . Что касается первого отличия, то следует заметить, что ФРР тригонального Se (рис. 10.3, *в*) при 4,5 Å имеет максимум, а не минимум, как в случае модели. Следовательно, этот максимум возникает как результат параллельного расположения цепей, и намеренное исключение этого варианта упаковки цепей в модели является преувеличением. Следует также отметить, что вклады в ФРР атомов, находящихся в восьми-членных кольцах (отмеченные стрелками на *а* и *б*), не могут объяснить возникновения плато.

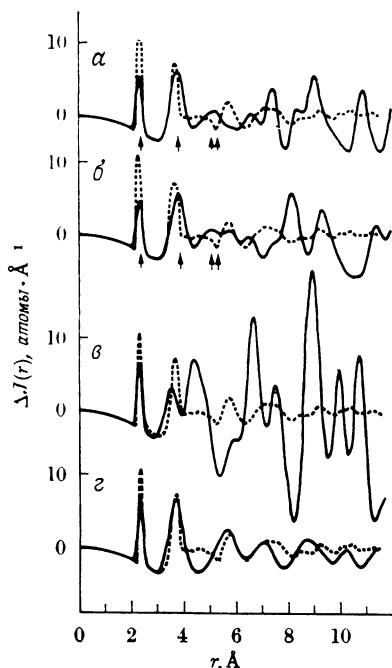


Рис. 10.3. ΔI с уширением гауссова типа (сплошные кривые).

а— α -моноклинный Se; *б*— β -моноклинный Se; *в*—тригональный Se; *г*—сфера, содержащая 363 атома из 539 атомов, из которых построена модель структуры аморфного Se. Во всех случаях пунктиром обозначена экспериментальная кривая ΔI , полученная для аморфных слоев, осажденных методом термического испарения на подложки с температурой 77 К [1097]. Стрелками на *а* и *б* обозначены средние расстояния, соответствующие различным типам разделения пар атомов в одном кольце [805].

и межцепочечной ФРР. При больших расстояниях, чем 2,3 Å, где расположен максимум, связанный с ближайшими соседними атомами внутри цепи, имеется совпадение расстояний между атомами внутри цепей и между цепями.

Учитывая выводы, полученные при интерпретации спектров рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэмиссии (разд. 10.2), представлялось интересным выяснить влияние на ФРР описанной выше модели распределения двугранных углов. Используя

экспериментом лучше, чем любая другая, соответствующая разным кристаллическим формам Se. И тем не менее различия, конечно, есть, особенно в области от 4 до 5,5 Å, где в модельной ФРР отсутствует плато, а также в области больших значений расстояний, где вычисленные максимумы сдвинуты относительно экспериментальных в сторону меньших r . Что касается первого отличия, то следует заметить, что ФРР тригонального Se (рис. 10.3, *в*) при 4,5 Å имеет максимум, а не минимум, как в случае модели. Следовательно, этот максимум возникает как результат параллельного расположения цепей, и намеренное исключение этого варианта упаковки цепей в модели является преувеличением. Следует также отметить, что вклады в ФРР атомов, находящихся в восьми-членных кольцах (отмеченные стрелками на *а* и *б*), не могут объяснить возникновения плато.

Дальнейшее затруднение в проведении детального анализа модельной ФРР обусловлено подобием внутрицепочечной

ЭВМ, Лонг и др. [805] изменяли координаты атомов в своей модели так, чтобы получить плато, и нашли, что при этом максимум распределения двугранных углов находится около 102° , т. е. около значения, соответствующего тригональному Se. Но при этом оказалось, что совпадение полной результирующей ФРП с экспериментальной кривой ухудшалось по сравнению с тем, что было в случае «свободно вращающихся» цепочек. Вывод о том, что в случае Se нельзя отдавать предпочтение связям с двугранными углами тригонального Se, не соответствует выводам, полученным в работах [180, 182, 1106] и рассмотренным в разд. 10.2.

Применение описанной выше модели для исследования структуры Te [805] показало, что простой вандерваальсов потенциал, использованный для Se, в случае Te не является вполне удовлетворительным, возможно, из-за усиления взаимодействия между цепями.

10.2. Оптические свойства аморфных селена и теллура

На рис. 10.4 для сравнения приведены края оптического поглощения аморфных селена и теллура и их кристаллических модификаций. Экспоненциальный участок края поглощения в аморфном селене в соответствии с данными Хартке и Регенсбургера [533] описывается соотношением

$$\alpha = 7,35 \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{\hbar\omega}{0,058 \text{ эВ}}\right) \text{ см}^{-1}.$$

Другие экспериментаторы находят несколько отличные параметры. Край поглощения аморфного селена расположен между краями двух его кристаллических модификаций [1079, 1103]. Край поглощения аморфного теллура [663] имеет наклон примерно такой же, как и в случае аморфного селена, но существенно смещен относительно более крутого края тригонального теллура в сторону более высоких значений энергии [506, 1319]. Моноклинная форма теллура неизвестна. Более сильное смещение края в теллуре при аморфизации по сравнению с селеном может быть связано с более сильным влиянием взаимодействия между цепями в этом материале.

Температурная зависимость края оптического поглощения в аморфном и жидком селене показана на рис. 10.5. В жидком состоянии (выше 400 К) изменение наклона края находится в соответствии с правилом Урбаха (гл. 6). При температурах ниже комнатной сдвиг края почти параллелен¹⁾ и соответствует температурному коэффициенту, равному $-7 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} \cdot \text{К}^{-1}$. В три-

¹⁾ *Knights*, частное сообщение.

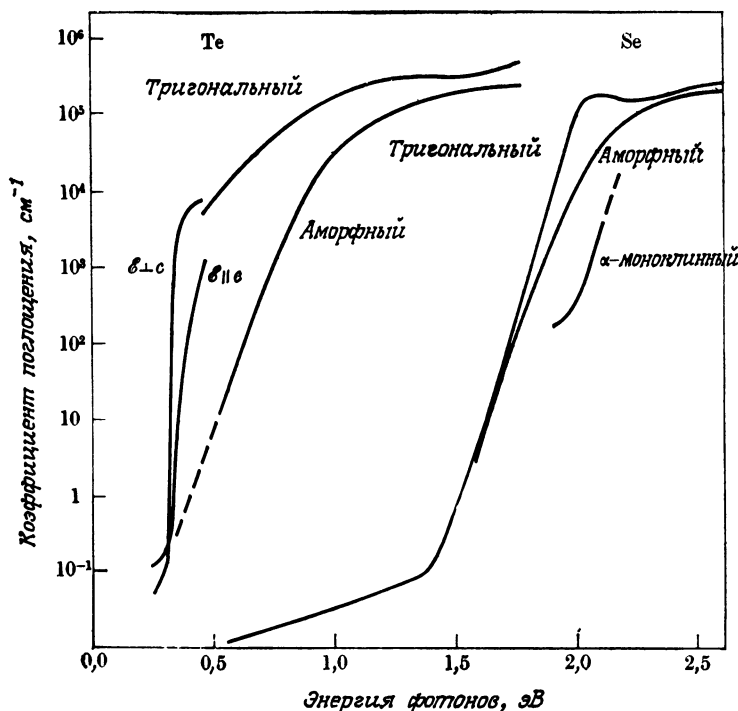


Рис. 10.4. Края оптического поглощения аморфной и кристаллической форм теллура и селена при комнатной температуре [1253].

гональном селене [1103] правило Урбаха выполняется для $E \perp c$ вплоть до 77 К; для $E \parallel c$ наблюдаются не прямые переходы, но и в этом случае получен примерно такой же температурный коэффициент. Существенно меньшее значение температурного коэффициента как для аморфного, так и для тригонального селена получено Вайсером и Штуке [1371] из данных по электроотражению.

Выше экспоненциального участка края спектральная зависимость коэффициента поглощения в аморфном селене описывается соотношением

$$\alpha \hbar \omega \simeq \varepsilon_2 (\hbar \omega)^2 \sim (\hbar \omega - E_0),$$

где $E_0 = 2,05$ эВ при комнатной температуре (рис. 10.6). Это соотношение в отличие от общепринятого $\alpha \hbar \omega \sim (\hbar \omega - E_0)^2$, по-видимому, обусловлено резким увеличением плотности состояний вблизи краев зон [279, 284], что вполне вероятно вследствие одномерной природы структуры цепочечного типа.

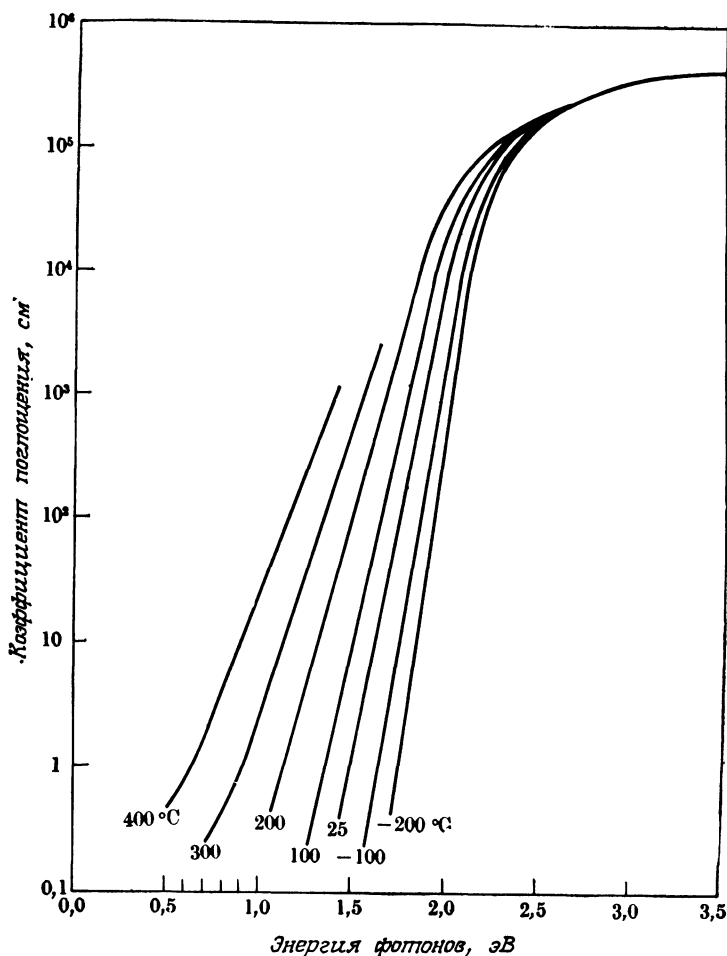


Рис. 10.5. Температурная зависимость края оптического поглощения аморфного и жидкого селена [1183].

Существенные данные об электронных уровнях и структуре аморфного селена получены из анализа спектров рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэмиссии (РФЭ и УФЭ). На рис. 10.7, а приведены данные, полученные Шевчиком и др. [1168] (см. также [972]). Две нижние кривые, полученные комбинированием РФЭ и УФЭ, дают представление о плотности валентных состояний в тригональном и аморфном Se. Рентгеновское возбуждение необходимо для того, чтобы прозондировать s -зоны, лежащие в области от 8 до 18 эВ; возбуждение ультрафиолетом дает возможность разрешить тонкую структуру зоны не-

поделенных пар (0—3 эВ) и зоны связывающих состояний (3—8 эВ) p -орбиталей. В основном спектры похожи на спектры халькогенидов (гл. 9). Верхняя кривая и прямоугольники на рис. 10.7, *a* вычислены Крамером [727, 728, 729] и Сандроком [1127]. Положение и ширина полос хорошо согласуются с экспериментом. Спектры РФЭ для тригонального и аморфного Те

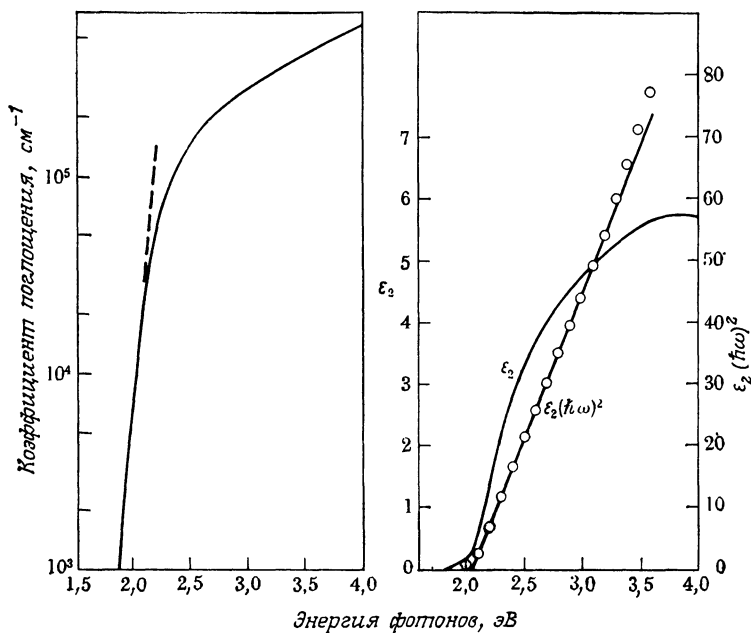


Рис. 10.6. Край оптического поглощения аморфного селена при комнатной температуре, представленный в виде зависимостей α , ϵ_2 и $\epsilon_2(\hbar\omega)^2$ от $\hbar\omega$ [279].

показаны на рис. 10.7, *б*. Как видно из рисунка, спектры идентичны, но следует отметить, что разрешение (в лучшем случае 0,5 эВ) весьма низкое. Для тригонального Те тонкая структура связывающей p -зоны наблюдалась в спектрах УФЭ (см. рис. 10.8 и [1168]), но поскольку для аморфного Те получить аналогичные данные невозможно, то говорить о том, каким образом меняется тонкая структура при аморфизации, нельзя.

Главное различие между плотностью состояний в аморфном и тригональном Se находится в области 3—8 эВ (связывающая p -зона), где имеет место инверсия высоты пиков сдвоенного максимума. На эту особенность было обращено внимание в ряде теоретических работ. Авторы работы [1169], используя эмпирический метод псевдопотенциала (МПП), вычислили плотность состояний для тригонального Se и Те. Их результаты, представ-

ленные на рис. 10.8, а (заметим, что шкала энергий перевернута по сравнению с рис. 10.7), сравниваются с экспериментальными кривыми. Чтобы понять происхождение пиков в связывающей p -зоне, авторы упомянутой выше работы вычислили распределение электронного заряда, связанного с состояниями, вносящими вклад в каждый максимум. Контуры локализованного

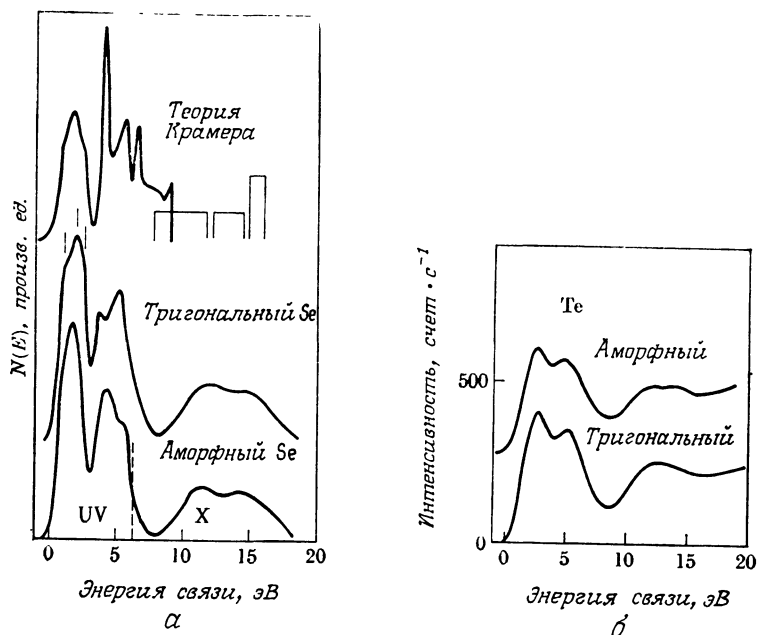


Рис. 10.7. а — плотность валентных состояний аморфного и кристаллического Se. Верхняя кривая соответствует плотности состояний, вычисленной Крамером [728].

б — непересчитанные данные по рентгеновской фотоэмиссии аморфного и тригонального Te [1171]. Энергия возбуждающего кванта $h\nu = 1486,6$ эВ.

на связях заряда (отделенного от общего заряда включением только тех фурье-компонент, которые имеют длины волн меньшие, чем расстояние между ближайшими атомами) внутри цепей и между цепями в тригональном Se показаны на рис. 10.8, б. Видно, что более низколежащий пик связывающих состояний p -типа (т. е. наиболее удаленный от пика состояний неподеленной пары) содержит состояния, участвующие в связях *внутри* цепей, так как заряд локализован между атомами, принадлежащими одной цепи, в то время как более высоколежащий пик содержит состояния, участвующие в связях *между* цепями. Отношение сил связи внутри цепей и между цепями равно 1:15. Подобные данные для Te дают значение

1:25. В работе [622] предполагается, что обратное соотношение высот пиков в аморфном Se по сравнению с тригональным возникает из-за увеличения на 20% мецепочечного расстояния. Однако столь сильное увеличение мецепочечного пространства противоречит тому факту, что плотности тригонального и аморфного Se весьма близки.

Другое объяснение инверсии пиков было предложено в работах [180, 182, 1106, 1164]. Шевчик [1163, 1164], используя метод сильной связи по Слэтеру — Костеру для изолированной цепочки Se, показал, что относительная высота пиков, о которых идет речь, чувствительна к выбору значений двугранного угла (т. е. зависит от относительной ориентации проекции связей вторых соседей на плоскость, перпендикулярную к направлению промежуточной связи), и предположил, что значение двугранного угла в аморфном Se понижается до 80° (по сравнению со значением 102° , характерным для тригонального Se).

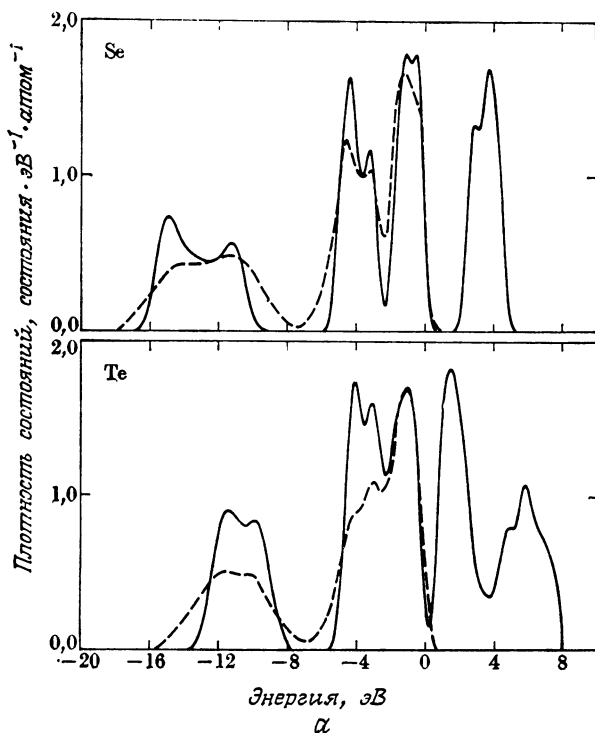


Рис. 10.8а — вычисленные плотности состояний (сплошные кривые) тригональных Se и Te с уширением 1,2 эВ для состояний s-типа и 0,7 эВ — для остальных состояний.

Пунктиром показаны экспериментальные спектры фотоэмиссии. Масштаб для спектров РФЭ и УФЭ произвольный [1141].

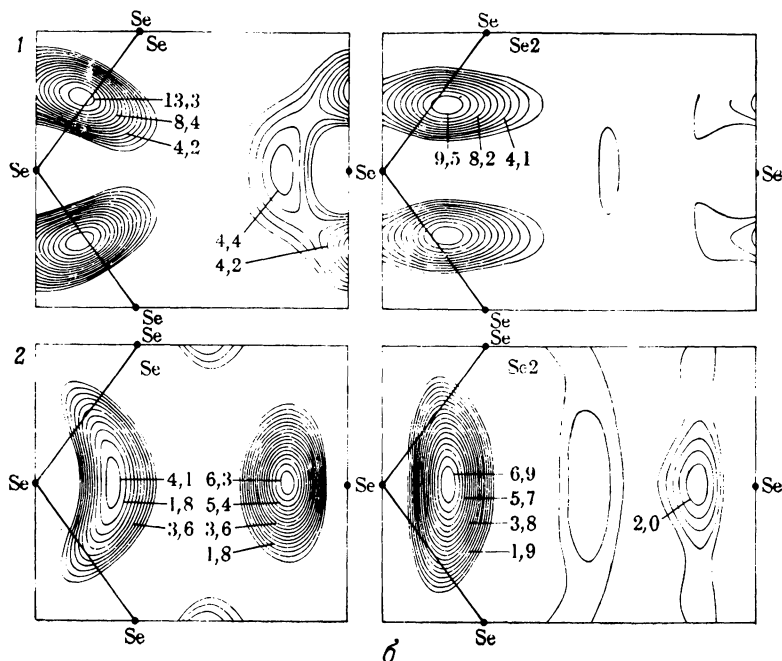


Рис. 10.86 — заряд на связях тригонального селена.

1 — для низколежащих связывающих состояний p -типа; 2 — для высоколежащих связывающих состояний p -типа. Метод расчета описан в тексте. Показаны только положительные контуры в единицах $e/\text{Ом}$. Контуры в 1 разделены на 0,94 единицы, в 2 — на 0,36 единицы. Справа представлены аналогичные данные для модельной структуры, в которой межатомное расстояние увеличено на 20 % [621].

Это могло бы приводить к укорачиванию шага спиральной цепочки или наоборот к появлению гофрированных колец Se_6 . Однако Баллет [180, 182], используя теорию химического псевдопотенциала, показал, что 1) устранение регулярного взаимодействия между цепями разрушает двухпиковую структуру плотности состояний и 2) введение двугранного угла со значением таким же, как в тригональном Se, но с переменным знаком или со знаком, изменяющимся случайно от атома к атому вдоль цепи, восстанавливает особенность, но с перевернутой асимметрией. Перемена знака двугранного угла соответствует кольцевой структуре, хотя в условиях нарушения угла связи кольца необязательно должны быть замкнутыми. Случайный знак двугранного угла приводит к разрушению цепочек. Пока трудно решить, какой из этих альтернатив следует отдать предпочтение. Робертсон [1106], используя другой метод расчета, пришел к таким же выводам. Более того, он исключил возможность больших изменений значений двугранного угла на том

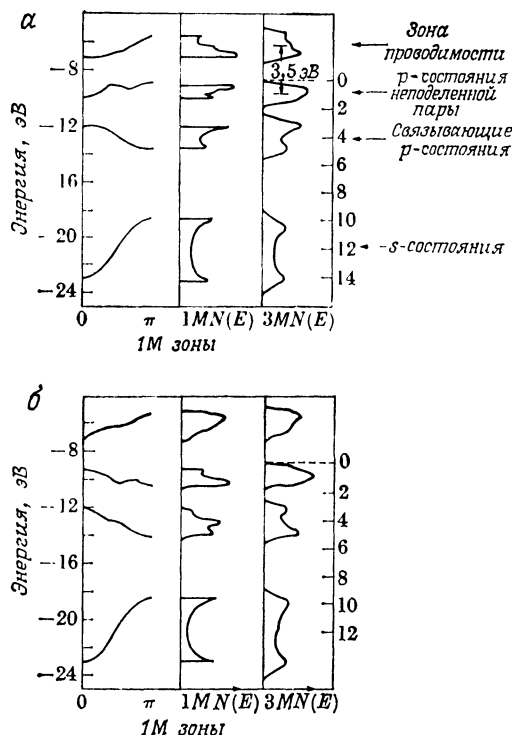


Рис. 10.9. Одномерные зоны, 1М ПС (одномерная плотность состояний) и 3М ПС (трехмерная плотность состояний, включающая взаимодействие между структурными единицами).

а — для ближнего порядка в цепях; *б* — для ближнего порядка в кольцах [1106].

основании, что потенциальный барьер, препятствующий подобному изменению, велик (из-за отталкивания между электронами неподеленных пар на соседних атомах) и равен $\sim 0,4$ эВ на атом, т. е. примерно в 10 раз больше, чем энергия кристаллизации. Результаты вычислений Робертсона (для одномерного и трехмерного случаев) показаны на рис. 10.9, из которого видно, какую роль играет двугранный угол. Однако снова следует подчеркнуть, что подобия спектров плотности состояний аморфного Se и кольцевой структуры недостаточно, чтобы делать вывод о наличии в аморфном Se молекул Se_8 .

Форма оптического поглощения (ϵ_2) Se и Te показана на рис. 10.10. Главные особенности спектров для кристаллов (тригональных в обоих случаях) можно понять, основываясь на структурах зон, вычисленных в работах [1127, 1310] и показанных на рис. 10.11. Группирование зон в три серии триплетов, происходящих из атомных *p*-состояний (верхняя серия об-

разует зону проводимости), делит спектры поглощения на две части. Это наиболее ярко видно в случае Se, спектр ϵ_2 которого имеет глубокий минимум около 6 эВ для обоих главных направлений поляризации, перпендикулярных оси c . Эта особенность остается и в аморфных формах, но тонкая структура спектра исчезает. Кроме того, интенсивность переходов, вносящих вклад в первый максимум, значительно понижается. Следует отметить, что структура электронной зоны в направлении

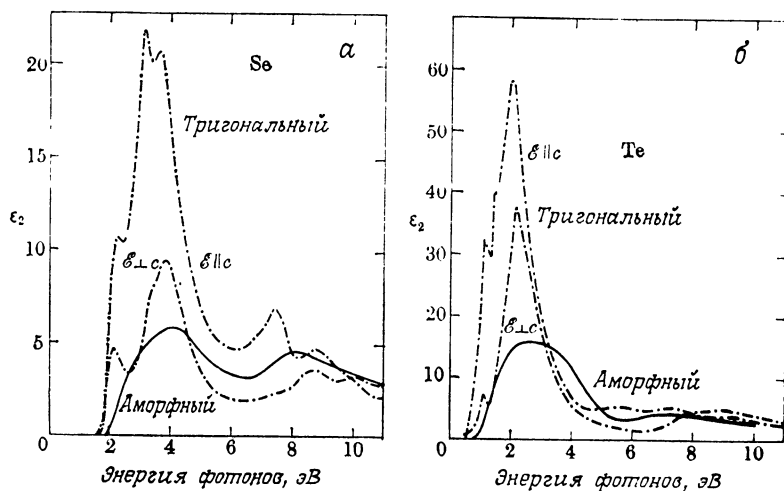


Рис. 10.10. Спектры ϵ_2 аморфного и кристаллического селена (а) и теллура (б) [1253].

$\Delta(\Gamma-Z)$ зоны Бриллюэна (рис. 10.1, в) может быть вычислена также методом сильной связи для изолированной цепочки атомов, при этом получают подобные результаты [981]. Наименьший энергетический зазор имеет место вблизи точки H , т.е. в направлении от Γ , соответствующем кристаллографической оси, которая ни параллельна, ни перпендикулярна c . Зонная структура в направлении $H-K$ в большой степени определяется взаимодействием между цепями. Возможно, что различие этого взаимодействия в аморфной и кристаллической формах приводит к исчезновению максимума вблизи 2 эВ, показанного для кристалла на рис. 10.4 и 10.10, а.

За пределами этого изменения в области края спектр аморфного Se был воспроизведен Крамером и др. [731] (см. также [728, 854]), которые для своих вычислений использовали приведенную плотность состояний, соответствующую тригональному Se (рис. 10.12, а), а также условия нарушения правила отбора по k . Для того чтобы объяснить относительную высоту

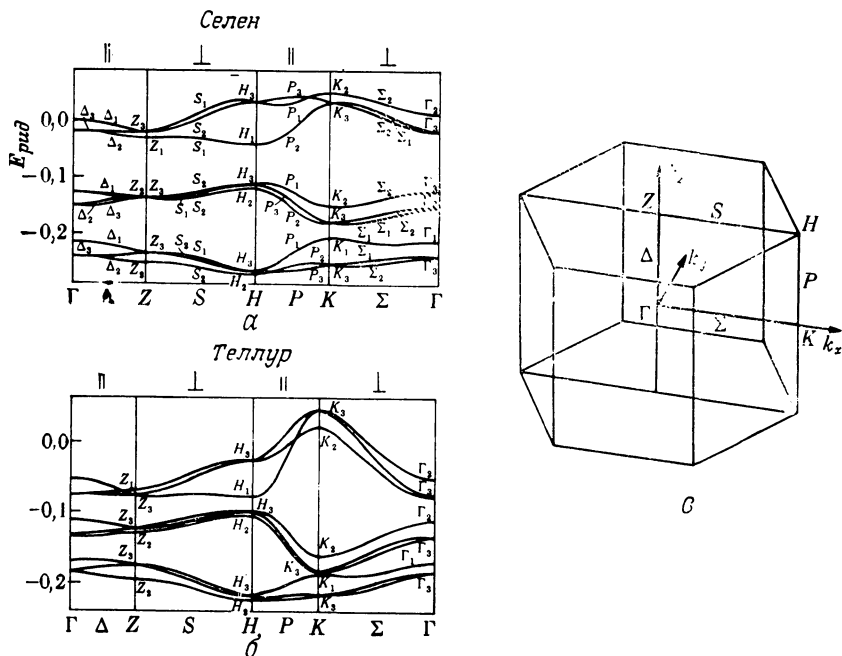


Рис. 10.11. Вычисленная структура электронных зон кристаллических селена и теллура [1310].

a —селен; b —теллур; c —зона Бриллюэна.

двух размытых максимумов, показанных на рис. 10.10, a , необходимо взять энергетическую зависимость матричных элементов перехода в виде, показанном на рис. 10.12, b (сплошная кривая). Большой пик в $\{M(\omega)\}^2$ для тригонального Se (пунктирная кривая) возникает вследствие усиления за счет процесса переброса для переходов вблизи 4 эВ, в которых участвуют состояния, лежащие на поверхности зоны Бриллюэна.

Более детальное рассмотрение причин уменьшения интенсивности первого максимума в спектре ϵ_2 (которое применимо как к Te, так и Se) было сделано Робертсоном [1108]. Отмечая, что два размытых максимума возникают вследствие переходов из состояний неподделенных пар и связывающих p -состояний в зону проводимости соответственно (см. рис. 10.9 и 10.11), Робертсон объясняет снижение высоты первого максимума ослаблением межмолекулярного вклада, которое в свою очередь возникает из-за нарушения порядка в расположении орбиталей, принадлежащих двум соседним цепочкам в аморфной форме. Этот аргумент совпадает с выводами Мартина и др. [852], сделанными на основании исследования спектров комбинационного

рассеяния. Когда взаимодействие между цепочками отсутствует, линия при 299 см^{-1} (см. п. 6.7.7) сдвигается и наблюдается при частоте, при которой можно было бы ожидать линию, соответствующую растяжению связи в изолированной цепочке. Подтверждение этого можно найти также при рассмотрении спект-

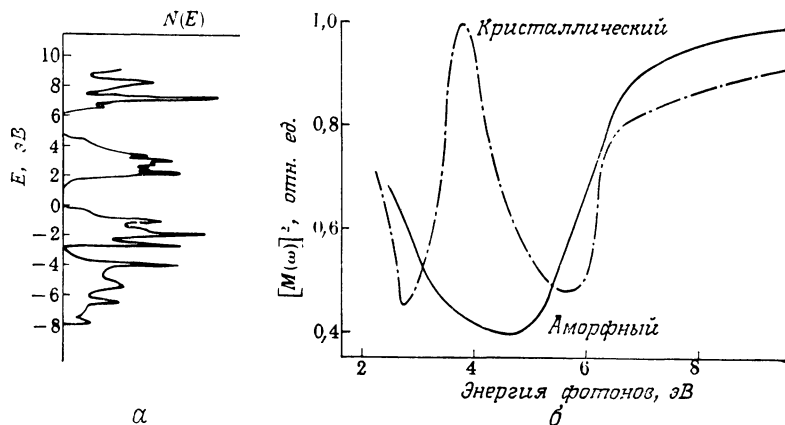


Рис. 10.12. *а* — плотность состояний в тригональном селене, вычисленная для структуры зон, показанных на рис. 10.11. *б* — зависимость от энергии фотонов матричных элементов в тригональном и аморфном селене [853, 854].

ра ϵ_2 моноклинного Se [270], кольца в котором относительно изолированы и спектр ϵ_2 которого очень близок к спектру аморфного Se.

10.3. Электрические свойства аморфного селена и сплавов селена с другими элементами

10.3.1. Электропроводность

Хотя аморфный селен может быть получен в результате переохлаждения жидкости, большинство измерений его электрических свойств было проведено на пленках, полученных испарением в вакууме. Это обусловлено тем, что селен в виде тонких пленок широко применяется в технике (в выпрямителях, фотоэлементах, видиконах, в ксерографии). Однако нет никаких указаний на то, что свойства массивных образцов должны существенно отличаться от свойств пленок. Проводимость чистого аморфного селена при комнатной температуре очень низка ($\sim 10^{-16} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) [532]. Однако это не выделяет его из ряда многих других аморфных полупроводников со сравнимой шириной запрещенной зоны ($> 2 \text{ эВ}$), и, как показано в гл. 6, значе-

ние S оценивается величиной порядка $10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, если предполагать, что $\sigma = C \exp(-E_g/kT)$. К сожалению, температурный интервал, в котором могут быть выполнены измерения проводимости, сильно ограничен вследствие высокого удельного сопротивления при низких температурах и из-за невысокой температуры кристаллизации.

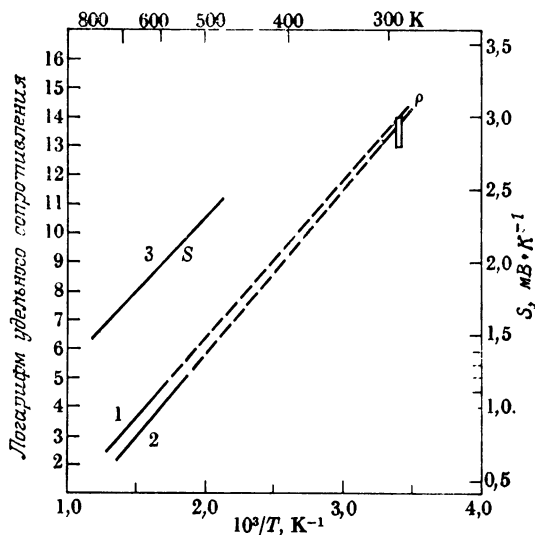


Рис. 10.13. Температурная зависимость удельного сопротивления ρ (1 — [561], 2 — [803]) и термо-э. д. с. S (3) [561] жидкого Se (из работы [998]).

Результаты измерений проводимости и термо-э. д. с., проведенных в жидком селене, приведены на рис. 10.13. В соответствии с этими данными

$$E_g \simeq E_S \simeq 1,15 \text{ эВ};$$

при этом знак термо-э. д. с. положителен. Следовательно, разумно предположить, что, как и в жидких халькогенидах (гл. 5, п. 6.4.4), проводимость осуществляется посредством движения дырок по краю подвижности. В более поздних работах [472, 473, 829] было установлено, что в расплаве Se гермо-э. д. с. n -типа и становится p -типа при температурах выше 900 К. По-видимому, n -тип термо-э. д. с. обусловлен примесями, и это объяснение будет рассмотрено в разд. 10.4.

Разброс значений проводимости на постоянном токе частично может быть объяснен чувствительностью селена к наличию в нем примесей, и прежде всего кислорода. На рис. 10.14 приведены результаты Лакурса и др. [754]. Сопротивление чи-

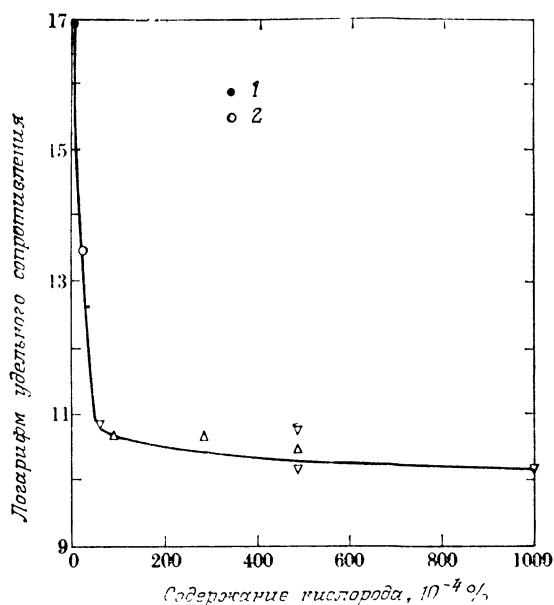


Рис. 10.14. Влияние кислорода на электропроводность стеклообразного селена [754].

1—Se, очищенный от кислорода; 2—Se, содержащий мышьяк.

стого, освобожденного от кислорода селена ($< 2 \cdot 10^{-4}\%$ O_2) в соответствии с данными этих авторов составляет примерно 10^{17} Ом·см, а в присутствии приблизительно $5 \cdot 10^{-3}\%$ O_2 оно падает более чем на шесть порядков величины. Дальнейшее добавление кислорода (в виде SeO_2) оказывает слабое действие. Более поздние исследования влияния примесей на свойства аморфного селена приводятся в работе [1321]. Было показано, что удельное сопротивление селена чистоты 99,9999% лежит в интервале от 10^{17} до 10^{18} Ом·см и падает до 10^{11} Ом·см при добавлении $2 \cdot 10^{-3}\%$ O , введенного в виде SeO_2 в расплав Se. Хлор оказывает еще более сильное влияние, понижая удельное сопротивление до 10^9 Ом·см при добавлении его в количестве $5 \cdot 10^{-2}\%$. Введение К дает более слабое уменьшение сопротивления, примерно до 10^{13} Ом·см. Термо-э. д. с. чистого аморфного Se и Se, легированного кислородом, является p -типа [1321], как это имеет место и в жидком Se. При добавлении хлора термо-э. д. с. становится n -типа [1321].

Как и в разд. 9.4, предполагаем, что уровень Ферми закреплен заряженными свободными связями. Сигнал ЭПР в чистом селене очень мал [4], свидетельствуя о том, что электроны на концах цепей спарены. Мы предполагаем, что поло-

вина концов цепей заряжена отрицательно (D^-) и что другая половина (D^+) взаимодействует с атомом Se из соседней цепи, который становится трехвалентным. Довольно прямое доказательство существования диполей в Se и Se + 3% As получено при исследовании диэлектрических свойств [5, 6].

Для того чтобы понять влияние кислорода на проводимость Se, предполагается [829, 930], что кислород адсорбируется на концах цепей, и, кроме того, предполагается, что он адсорбируется только на *половине* из них (на D^-), давая отрицательно заряженный атом кислорода без неспаренных спинов. Рассматриваемая здесь гипотеза состоит в том, что кислород не адсорбируется на положительно заряженных концах цепей (D^+), которые уже сильно связаны с другим атомом Se. Таким образом, центры D^- разрушаются, а D^+ сохраняются. В соответствии с рассуждениями, проведенными в разд. 9.8, энергия активации проводимости E_σ при введении кислорода должна понижаться на $1/3$.

При добавлении Cl его адсорбция на D^- приводит к образованию нейтрального центра на конце цепочки и электрона. Предполагается, что сильно связанный центр D^+ остается неизменным, электрон должен двигаться к другому атому хлора и создавать несвязанный Cl^- . Так как Se + Cl является материалом n -типа [1321], можно предположить, что центры Cl^- являются донорами¹⁾.

Наконец, при введении калия можно ожидать, что атом K отдает электрон состоянию D^+ и создает D^0 или D^- . Мы предполагаем, что ионы K^+ компенсируются D^- , но при содержании K, большем чем $\sim 10^{-2}\%$, центры D^+ полностью исчезают. Так как D^- могут отдавать электроны, а не дырки, материал должен стать n -типа. В настоящее время мы не располагаем данными, чтобы утверждать, так это или нет.

Напишем теперь различные энергии активации. Предполагаем, что ширина запрещенной зоны B , уровень Ферми в чистом Se, закрепленный центрами D^+ и D^- , смещен относительно середины ширины запрещенной зоны на величину энергии ϵ . Энергия активации проводимости для чистого Se p -типа будет:

$$E_\sigma = \frac{1}{2} B - \epsilon, \quad (10.1)$$

а в присутствии кислорода она выражается следующим образом:

$$E_{0\sigma} = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} B - \epsilon \right). \quad (10.2)$$

¹⁾ В работе [1036] наблюдалось увеличение скорости дрейфа дырок в As_2Se_3 при добавлении $\sim 0,6\%$ иода без изменения энергии активации или зависимости μ_D от поля. Мы предполагаем, что это связано с исчезновением центров D^- . Возможно, что в данном случае центры D^+ также устраняются.

В селене, содержащем К, энергия активации для проводимости n -типа описывается соотношением

$$E_K = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} B + \varepsilon \right). \quad (10.3)$$

Теперь рассмотрим экспериментальные данные, чтобы а) убедиться, совместимы ли (10.1) и (10.2), и б) вывести ε из (10.3).

В работе [1321] приводятся значения энергии активации без детального указания температур, при которых проводились измерения. Мы предпочитаем считать, что для дырок $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/kT)$, и σ_0 не зависит от содержания примеси. Значение σ_0 оцениваем по наблюдаемым экспериментально проводимостям. Если $E_\sigma = 1,13$ эВ, то при комнатной температуре $\exp(-E_\sigma/kT) = 2,3 \cdot 10^{-23}$; наблюдаемое удельное сопротивление равно $\sim 2 \cdot 10^{17}$ Ом·см, значит, σ_0 должно составлять 217 Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$. Это является разумной величиной для проводимости по краю подвижности. Если проводимость осуществляется за счет прыжков, σ_0 будет меньше, но в этом случае E_σ сравнима с величиной, экстраполируемой из области температур, соответствующих жидкому состоянию. Именно это значение E_σ мы используем в нашем дальнейшем обсуждении.

Введение кислорода должно уменьшить удельное сопротивление пропорционально множителю $\exp\left(\frac{1}{3} E_\sigma/kT\right) \simeq 2 \cdot 10^7$. На опыте наблюдается уменьшение сопротивления от $\sim 2 \cdot 10^{17}$ до $\sim 2 \cdot 10^{10}$, т. е. примерно в 10^7 раз. Согласие хорошее.

При введении К удельное сопротивление уменьшается в 10^4 раз. Множитель 10^3 (т. е. $10^{(7-4)}$) в соответствии с выражениями (10.2) и (10.3) равен $\exp\left\{\frac{4}{3} \varepsilon/kT\right\}$. Таким образом, при комнатной температуре

$$\varepsilon = \frac{3}{4} kT \ln 10^3 = 0,13 \text{ эВ}.$$

На эту величину смещен уровень Ферми от середины запрещенной зоны в чистом Se.

В Se, содержащем Cl, наблюдаемая проводимость соответствует энергии активации, равной 0,56 эВ. Как мы констатировали ранее, считаем, что ионы Cl^- являются донорами, а селен, содержащий Cl, является полупроводником n -типа. Так как присутствует некоторое количество нейтральных атомов Cl (Cl , не присоединенный к концам цепей селена), материал является компенсированным, и 0,56 эВ (без удвоения) соответствует энергии, необходимой для перевода электрона с центра Cl^- в зону проводимости. Электронное сродство хлора равно 3,75 эВ.

Эти два факта обозначают, что край зоны проводимости Se лежит на 3,2 эВ ниже уровня вакуума. Морт [894], основываясь на данных по фотоэмиссии [896], приводит значения для порога фотоэмиссии и ширины запрещенной зоны, равные соответственно 5,7 эВ и $2,20 \pm 0,25$ эВ. Отсюда следует, что край зоны проводимости находится на $3,5 \pm 0,25$ эВ ниже уровня вакуума, что довольно хорошо согласуется с данными, рассмотренными выше.

Влияние кислорода в количестве до 1% на фотолюминесценцию не обнаруживается [1235, 1244]. На основании этого можно предположить, что в нормальных условиях в процессе люминесценции участвуют центры D^+ .

10.3.2. Дрейфовые подвижности

Модель заряженных свободных связей довольно приближенно объясняет влияние примесей на проводимость аморфного Se. Дальнейшая информация в этом направлении может быть получена при исследовании дрейфовой подвижности носителей заряда в тонких слоях материала. Эта методика была разработана и успешно применялась Спиром [1204, 1205] и рядом других исследователей [532, 1033, 1263]. Были измерены дрейфовые подвижности как дырок, так и электронов в широком интервале температур, давления и электрических полей. Для измерения использовались образцы, осажденные при разных температурах и содержащие различные добавки.

Методика измерения дрейфовой подвижности была описана в п. 6.5.1. В основном она включает измерение времени, необходимого тонкому слою носителей заряда, образованному на одной из поверхностей образца при облучении его фотонами или электронами, для прохождения через образец под действием приложенного к нему напряжения. В табл. 10.1 приводятся значения дрейфовых подвижностей при комнатной температуре μ_D и энергии активации подвижности E_D . Несмотря на то что исходные материалы и условия осаждения слоев были различными, совпадение результатов хорошее, хотя более поздние исследования, выполненные Пфистером [1033], дают для дырок существенно большие значения для E_D и μ_D . Разброс данных Грюнвальда и Блекни [507] соответствует изменению температуры подложки от 25 до 58°C (энергия активации с увеличением температуры подложки растет почти линейно). Подложки в экспериментах Табака [1263] поддерживались при постоянной температуре, равной 55°C.

Существует несколько объяснений активационного характера дрейфовой подвижности. Одно из них предполагает, что носители заряда образуют поляроны, которые, с нашей точки зре

Таблица 10.1

Параметры, характеризующие дрейф носителей заряда в аморфном селене

Электроны		Дырки		Литература
μ_D	E_D	μ_D	E_D	
$5,2 \cdot 10^{-3}$	0,25	0,135	0,14	[1204, 1205]
$7,8 \cdot 10^{-3}$	0,285	0,165	0,14	[532]
$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,25	0,11	0,20	[507]
$5,8 \cdot 10^{-3}$	0,33	0,12	0,25	
$6,0 \cdot 10^{-3}$	0,33	0,13	0,16	[1149]
$8,3 \cdot 10^{-3}$		0,16		
		0,13		
			0,23	[1263]
		0,17		
		0,20	0,28	[1034]

ния, маловероятны. Если бы поляроны образовывались, то значительная часть E_σ (возможно, 0,15 эВ) должна была бы отождествляться с энергией прыжка полярона W_H (см. гл. 3), которая определяет разницу между E_σ и E_s . Этой разницы в жидком Se не наблюдалось. Другое объяснение основывается на том, что в сравнительно широком интервале энергий вблизи краев зон имеются локализованные состояния, связанные с разупорядочением. Но большие значения E_D , показанные в табл. 10.1, особенно для электронов, говорят о том, что это объяснение маловероятно. Мы думаем, что как электроны, так и дырки двигаются по соответствующим краям зон или краям подвижности, при этом происходит захват электронов и дырок на ловушки, связанные с дефектами (возможно, этими дефектами являются концы цепей или примеси).

Между переносом дырок и электронов имеется существенно различие. Обобщим некоторые наблюдения и выводы, касающиеся процесса переноса носителей заряда в аморфном селене.

1. При комнатной температуре заметных потерь носителей заряда во время их движения через пленку не наблюдается, за исключением области низких значений полей ($\sim 100 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$). Однако, как будет показано ниже, для полной уверенности в том, что большая часть носителей покидает область генерации, необходимы значительно более высокие поля. Формы импульсов (линейно нарастающие для напряжения и прямоугольные

для тока) не сглаживаются, давая как для дырок, так и для электронов хорошо разрешаемые времена пролета. Эти наблюдения фактически означают, что тонкий слой носителей заряда не размывается, что имело бы место в случае набора времен нахождения носителей в ловушках. Однако это не исключает возможности существования ловушек с временами нахождения в них носителей много меньшими, чем времена пролета. Пфистер [1033] при температурах ниже 180 К обнаружил переход к стохастическому процессу, описанному в п. 6.5.1. Кроме того, из его измерений, выполненных в существенно более широком интервале температур, получаются, как уже упоминалось ранее, более высокие значения энергий активации по сравнению с данными более ранних работ (см. табл. 10.1). Вопрос о том, обусловлена ли дисперсия времен пролета свойствами краев зон или интервалом глубин залегания «дискретных состояний» [846] (например, D^+ и D^-), пока остается открытым.

2. Дрейфовые подвижности не зависят от величины электрического поля, за исключением области низких температур (< 200 К).

3. При создании гидростатического давления 4,2 кбар заметного изменения величин подвижности или энергии активации не наблюдается. По-видимому, это является сильным доводом против того, что перенос инжектированных носителей заряда, по крайней мере в интервале температур 230—300 К, осуществляется за счет прыжков. В других материалах, таких, как сера и антрацен, где возможен поляронный механизм переноса, действие давления велико.

4. При сплавлении селена с As [532] или S при содержании этих элементов, достигающем 2%, ни величина дрейфовой подвижности, ни ее энергия активации в случае дырок не меняются. Сплавление с Te понижает значение дрейфовой подвижности при комнатной температуре и увеличивает энергию активации.

5. В случае переноса электронов энергия активации подвижности при введении небольшого количества As, S или Te не изменяется. В то же время дрейфовая подвижность при введении As и Te уменьшается, а при введении S остается неизменной.

Влияние добавок на перенос носителей заряда в аморфном Se показано на рис. 10.15 и 10.16 [1149] (см. также [710]). Постоянство E_D в случае электронов свидетельствует о том, что положение ловушек, ограничивающих движение электронов, при введении указанных элементов остается неизменным. Интерпретация данных по дрейфовой подвижности в соответствии с соотношением (6.11), а именно

$$\mu_D = \mu_0 \frac{N_c}{N_t} \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right) \quad (10.4)$$

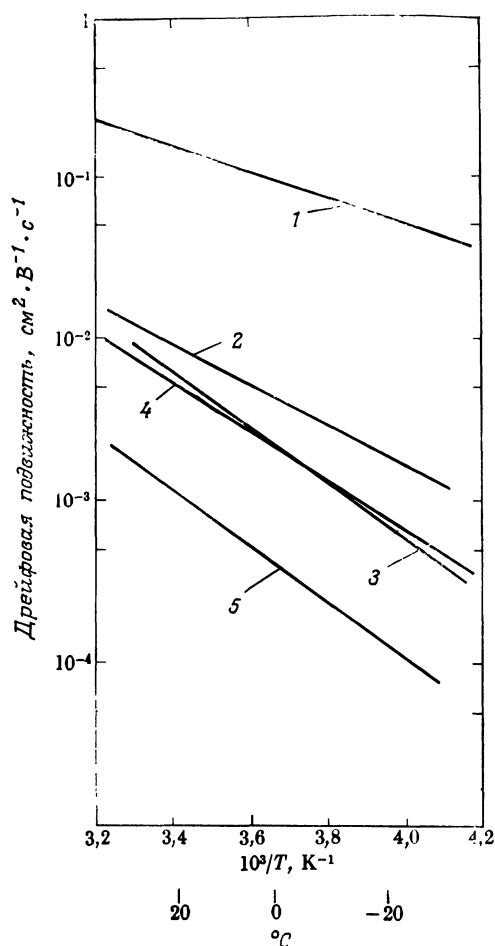


Рис. 10.15. Температурная зависимость дрейфовой подвижности в Se и сплавах Se—Te и Se—S [1149].

1—дырки в чистом Se, $E_D=0,16$ эВ; 2—дырки в Se+1% Te, $E_D=0,26$ эВ; 3—электроны в чистом Se, $E_D=0,33$ эВ; 4—электроны в Se+2,1% S, $E_D=0,31$ эВ; 5—электроны в Se+1% Te, $E_D=0,33$ эВ.

при $\mu_0 = 10 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и эффективной плотности состояний на краю зоны по подвижности в чистом Se, равной 10^{20} см^{-3} , дает, что уменьшение μ_D при сплавлении Se с другими элементами связано с увеличением N_i . Было найдено, что при сплавлении Se с As увеличение N_i примерно совпадает с числом введенных атомов As.

Для дырок в соответствии с соотношением (10.4) получаем плотность ловушек $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Однако если проводимость осу-

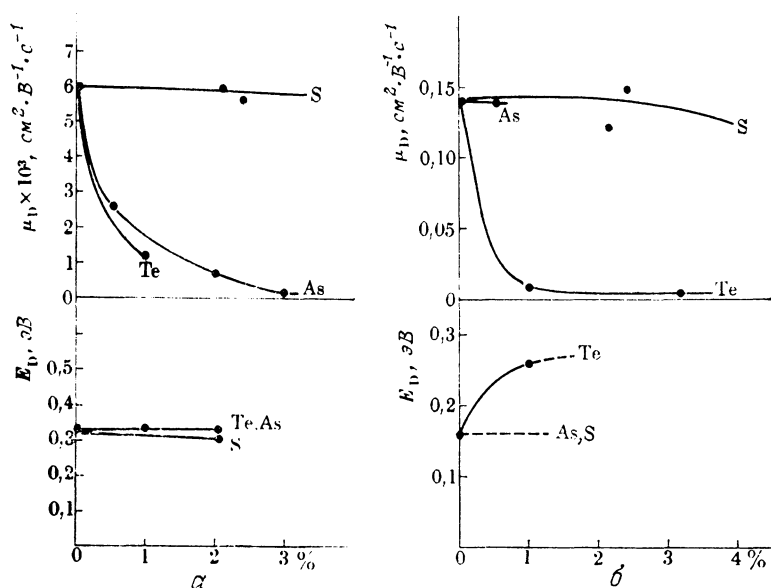


Рис. 10.16. Изменение дрейфовой подвижности μ_D при комнатной температуре и энергии активации подвижности E_D при сплавлении Se с различными элементами.

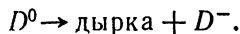
а — электроны, б — дырки.

ществляется посредством прыжков носителей заряда по краю валентной зоны, а не по краю зоны по подвижности, то μ_0 может быть в 10—100 раз меньше, и не исключено, что значения N_t для дырок такие же, как в случае электронов.

Если действительно плотность состояний N_t для электронов такая же, как для дырок, то проще всего предположить, что ловушками для дырок и электронов являются заряженные свободные связи на концах цепей. Энергии активации в этом случае будут такими же, как и энергии, необходимые для процессов:



и



Если это так, то кислород будет устранять ловушки для дырок, создавая более глубокие, а калий будет влиять на ловушки для электронов. Экспериментальные данные, подтверждающие эти предположения, отсутствуют.

Отметим, однако, что энергии захвата на ловушки оказываются малыми по сравнению с ожидаемыми значениями и, возможно, что эти энергии соответствуют возбужденным состоя-

ниям для носителей, захваченных на центры D^+ и D^- , т. е. электрон или дырка попадают в $2s$ -состояние по отношению к заряженному центру. Если это так, то вероятность (многофононного) перехода в основное состояние должна быть малой.

10.3.3 Времена жизни и длины пробега носителей заряда

Длина пробега носителей заряда, инжектированных в образец, — это расстояние, которое проходит носитель заряда под действием единицы поля до того момента, пока он не захватится на глубокую ловушку или не рекомбинирует. Она равна произведению дрейфовой подвижности на время жизни носителя заряда τ . Использование низких электрических полей в экспериментах по дрейфовой подвижности, описанных выше, может приводить к тому, что времена пролета будут порядка τ или меньше. В этом случае импульсы сигналов становятся экспоненциальными и из их анализа можно получить значения τ . Используя этот метод, Табак и Вартер [1264] для аморфного Se определили следующие значения времен жизни дырок и электронов при комнатной температуре:

$$\tau_p = 10 - 45 \text{ мкс},$$

$$\tau_n = 40 - 50 \text{ мкс}.$$

Эти значения τ дают соответственно длины пробега при комнатной температуре, равные $1,3 - 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$ для дырок и $2,4 - 3,1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$ для электронов. Следует отметить, что значения времени жизни и длины пробега дырок, полученные этим методом, оказываются в 20—100 раз выше оценок, сделанных ранее Хартке [532], который использовал, по-видимому, неподходящий метод Гехта для анализа зависимости амплитуды импульса от напряженности электрического поля. Интересно рассмотреть вопрос о влиянии легирования на время жизни носителей заряда. Следует подчеркнуть, что времена жизни контролируются глубокими уровнями и поэтому могут не коррелировать с подвижностями, которые ограничиваются мелкими ловушками. На рис. 10.17 показано, что добавление As даже в малых количествах очень сильно снижает время жизни дырок и одновременно увеличивает время жизни электронов. Время жизни дырок уменьшается также при сплавлении селена с S и Tl, но при сплавлении с Te и Cl оно меняется незначительно. Время жизни электронов снижается при введении Cl и, возможно, Te, добавление же Tl или S на время жизни электронов существенно не влияет.

Как уже рассматривалось ранее, можно предположить, что глубокими ловушками являются центры D^+ и D^- , а мелкими —

их возбужденные состояния, причем переход между ними является многофононным процессом (гл. 9). Если это так, то удаление остатков кислорода должно увеличивать количество центров D^- и таким образом объяснять увеличение времени жизни дырок. Кислород на конце цепи создает отрицательно

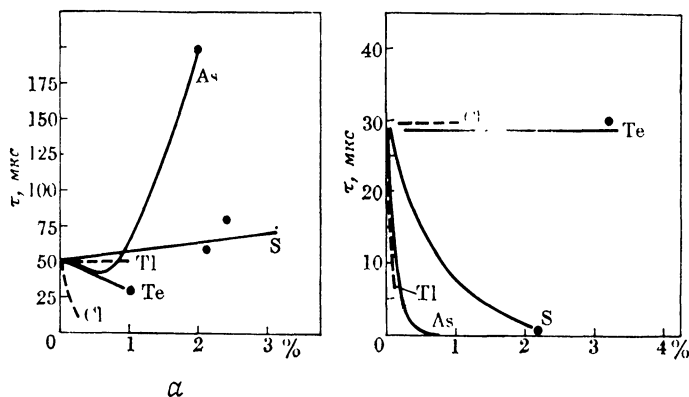


Рис. 10.17. Изменение времени жизни электронов и дырок в аморфном Se при добавлении малых количеств различных элементов. Данные получены из измерения фотопроводимости в переходном режиме.

а — электроны, *б* — дырки.

заряженный центр, т. е. мелкую ловушку, но пока его орбиталь неподеленной пары (с отсутствующим электроном) не связывается с неподеленной парой Se на другой цепи, он не создает глубокое состояние.

10.3.4. Фотовозбуждение в аморфном Se; ксерография

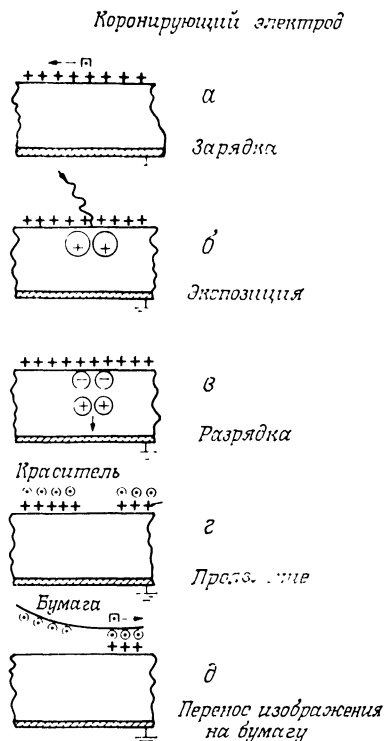
Разрядка слоя селена (или сплавов селена) в электростатическом копировальном процессе, известном под названием ксерографии (рис. 10.18), включает в себя создание за счет оптического поглощения электронно-дырочных пар в тонком слое на поверхности и их последующее разделение под действием электрического поля. Эксперименты по переходной фотопроводимости [1003, 1004, 1264] (см. п. 6.5.2) в аморфном селене показали, что даже для достаточно высоких электрических полей, когда захват носителей заряда в объеме образца становится незначительным, квантовый выход процесса все еще существенно меньше единицы. Было установлено, что квантовый выход, определяемый как число свободных электронно-дырочных пар, создаваемых одним поглощенным фотоном, возрастает при увеличении электрического поля, температуры и энергии фотонов.

При высоких значениях этих параметров он приближается к единице.

Зависимость квантового выхода от энергии фотонов при комнатной температуре и при высоких значениях электрических полей показана на рис. 6.36. Смещение порога квантового выхода относительно края оптического поглощения обсужда-

Рис. 10.18. Ксерографический процесс.

а — коронирующий электрод, движущийся параллельно поверхности фоточувствительного слоя, заряжает его положительно. *б* — на слой проецируется изображение документа, с которого необходимо снять копию. Фотоны, отраженные от светлых областей оригинала, поглощаются слоем, создавая в нем электронно-дырочные пары. *в* — под действием электрического поля дырки движутся по направлению к металлической подложке, а электроны — в противоположном направлении и нейтрализуют положительный заряд, созданный на поверхности слоя. *г* — на слой наносятся отрицательно заряженные частицы красителя (сажа, диспергированная в легкоплавкой смоле), которые прилипают к незаряженным участкам слоя. *д* — с помощью второго коронного разряда краситель переносится со слоя на бумагу. После этого бумагу убирают и полученное на ней изображение закрепляют с помощью нагревания (см. [288, 895]).



лось в п. 6.5.3, где рассматривалась простая модель, включающая термализацию пар носителей заряда, возбужденных светом. На рис. 10.19 показаны типичные полевые зависимости квантового выхода при различных температурах и двух длинах волн, 400 нм ($\approx 3,10$ эВ) и 580 нм ($\approx 2,14$ эВ), соответствующих достаточно высокому и низкому значению η соответственно. Несмотря на различные формы этих кривых, все они, по крайней мере при полях выше 10^4 В·см $^{-1}$, могут быть объяснены теорией Онзагера [984]. Эта теория, первоначально развитая для объяснения отклонения от омичности в области слабых полей в электролитах или твердых диэлектриках, дает выражение для вероятности диссоциации пары носителей заряда противоположного знака за счет броуновского движения при наличии ку-

лоновского притяжения и статического электрического поля F , т. е. в потенциале формы $e^2/\kappa r + eFr$, где κ — диэлектрическая постоянная среды. Кроме обычных констант в теории Онзагера содержится еще один параметр — начальное разделение r_0 . Выражение для вероятности ухода носителя заряда является довольно сложным, но оно может быть приведено к сходящемуся ряду по полю [1003].

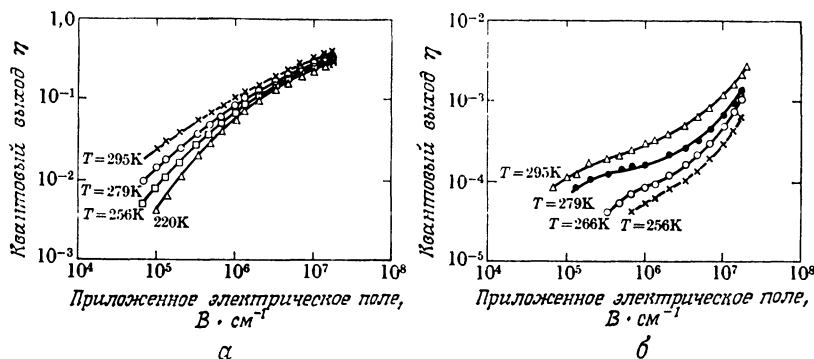


Рис. 10.19. Зависимость квантового выхода инжекции дырок от напряженности электрического поля при нескольких температурах и двух длинах волн возбуждающего света.

a — 4000 Å; b — 5800 Å.

Теоретические кривые, использованные в работе [1003] для описания экспериментальных результатов по квантовому выходу в аморфном Se, показаны на рис. 10.20. Значения r_0 , использованные для каждой длины волны возбуждающего света, обозначены на кривых. Отклонение от теории при полях ниже $\sim 10^4$ В·см $^{-1}$ обусловлено, как это убедительно показано в новых двухфотонных экспериментах [382], рекомбинацией носителей заряда в области возбуждения.

Ясно, что механизм Онзагера (или для этого материала Френкеля — Пула, разд. 3.8) должен иметь ограничение в области низких полей, когда падение потенциала eFr , созданное полем в радиусе захвата ($r_c = e^2/\kappa kT$), становится меньше kT (см. [1356]). Для Se при комнатной температуре это низкополевое обрезание имеет место при $\sim 3 \cdot 10^4$ В·см $^{-1}$. Поведение при более высоких полях аппроксимируется теорией Френкеля — Пула, для которой $\eta \sim \exp(\beta F^{1/2}/kT)$ [1003, 1004], но если использовать это выражение, значения $\beta = (4e^3/\kappa)^{1/2}$ должны отличаться на множитель 2 и, более того, зависеть от температуры.

Выражение Онзагера дает температурную зависимость η для данного r_0 , а именно η пропорционально $1/T$. Соответствующ-

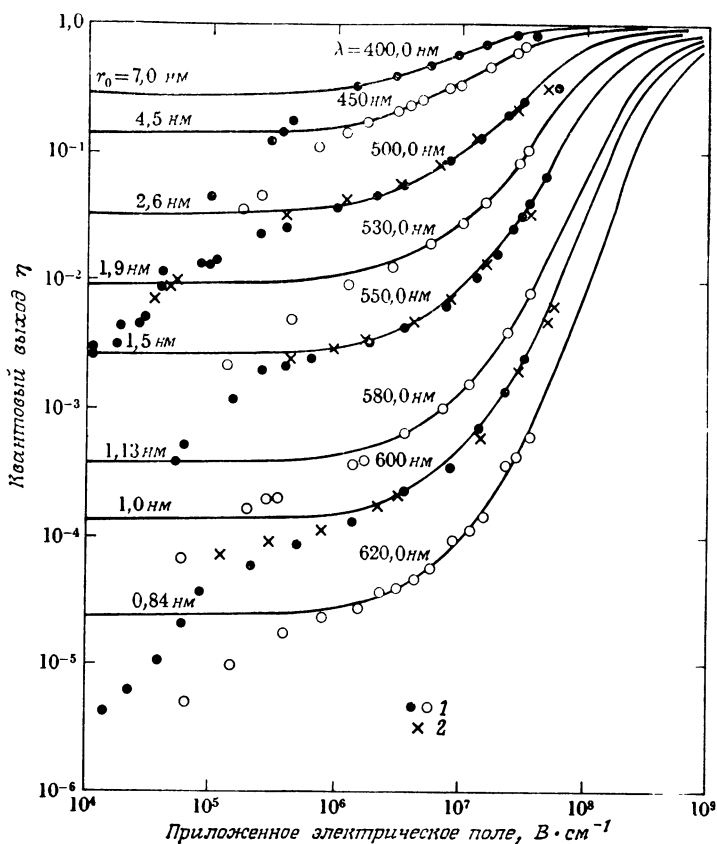


Рис. 10.20. Кружками и крестиками показаны экспериментальные данные по исследованию зависимости квантового выхода фотоинъекции дырок от приложенного электрического поля при различных значениях длины волны возбуждающего света.

На рисунке приведены данные для пленок двух толщин. Сплошными линиями показаны зависимости эффективности диссоциации в соответствии с теорией Онзегера для начальных значений разделения r_0 , показанных на рисунке. Отметим, что поле выражается в единицах $\text{В} \cdot \text{м}^{-1}$. 1— $L=44,0$ мкм; 2— $L=3,4$ мкм.

щие энергии активации, вычисленные при различных энергиях возбуждения, сравниваются с экспериментальными значениями на рис. 10.21, а. Как видно из рисунка, совпадение хорошее, за исключением энергий возбуждения, близких к краю поглощения. Здесь r_0 равно лишь ~ 10 Å и классическое приближение теории в этом случае, по-видимому, несправедливо. Зависимость r_0 от энергии возбуждения, предсказываемая моделью, учитывающей термализацию (см. п. 6.5.3 и [690]) с использо-

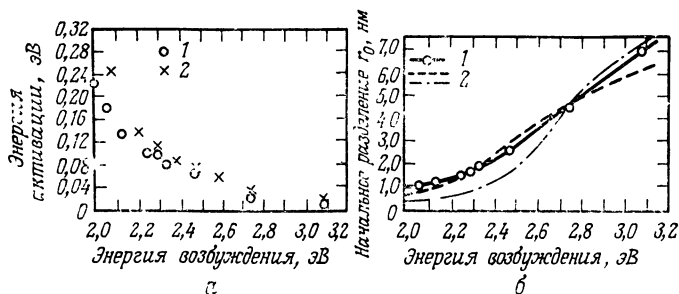


Рис. 10.21. *а* — сравнение теоретических (теория Онзагера) и экспериментальных значений энергии активации при различных энергиях фотонов и электрическом поле $7 \cdot 10^6$ В·м⁻¹.

1 — теория (Онзагера); 2 — эксперимент.

б — Зависимость экспериментально определенных начальных расстояний разделения от энергии фотонов. На рисунке показано также изменение начальных расстояний, ожидаемое в случае применения простой модели.

1 — эксперимент; 2 — теория.

ванием подходящих параметров, показана на рис. 10.21, *б*. Хотя общая картина воспроизводится, было бы желательно более детальное рассмотрение начального процесса термализации.

10.4. Некоторые свойства жидкого селена и сплавов Se — Te

Чистый жидкий селен был предметом изучения многих исследователей. Обзор этих работ сделан Катлером [264]. Предполагалось, что Se состоит из смеси цепочечных молекул и восьмиленных колец. Теория равновесия связей для таких жидкостей довольно хорошо разработана [365, 466]. Концентрация концов цепей с температурой изменяется как $\exp(-E_d/kT)$, и авторы работы [365], предполагая, что вязкость определяется длиной цепей, нашли, что $E_d = 0,54$ эВ.

Попытаемся к этим расплавам применить модель заряженных свободных связей (разд. 9.4). Если при связывании D^+ (положительно заряженного конца цепи) с атомом Se в соседней цепи не выделяется большого количества энергии, то энергия разрыва связи будет много больше, чем эта энергия. Мы предполагаем тогда, что 0,54 эВ равна половине энергии, требуемой для создания D^+ и D^- . В работе [722] было установлено, что энергия активации центров, ответственных за сигнал ЭПР, равна 0,63 эВ, в то время как из экспериментов по магнитной восприимчивости [856] найдено, что энергия активации равна 0,87 эВ. Либо та, либо другая из этих величин должна равняться энергии, необходимой для создания центра D^0 , которая больше, чем среднее значение энергий образования D^+ и D^- центров.

Поскольку при данной температуре концентрация этих центров должна быть много больше концентрации носителей заряда, для которых $E_0 \simeq 1$ эВ, жидкий Se не может быть собственным полупроводником, и уровень Ферми в нем остается закрепленным. Механизм влияния примесей на центры D^+ и D^- может быть таким же, как и в твердом состоянии, и определяться концентрацией примесей и энергией связи их с концами цепей. Некая информация относительно этого имеется. В п. 10.3.1 рассматривались результаты, полученные в работах [472, 473, 829]. Наиболее интересный результат состоит в том, что в жидком Se термо-э. д. с. при температурах ниже 900 К является n -типа. По-видимому, это обусловлено примесями, которые нейтрализуют D^+ на концах цепей. Выше 900 К концентрация центров D^+ и D^- может быть такой, что примеси не могут обеспечить их насыщения.

Рассмотрим теперь жидкие сплавы $\text{Se}_x \text{Te}_{1-x}$, которые были исследованы Перроном [1226]. Результаты этой работы воспроизводятся на рис. 10.22 и 10.23. Прежде всего следует отметить, что при высоких температурах сплавы, обогащенные Te, проявляют металлическую проводимость. Если считать, что металлическая проводимость начинается при $\sigma \simeq 300 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, то видим, что для состава с $x = 0,2$ ей соответствует термо-э. д. с. порядка k/e ($87 \text{ мВ}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), так что соответствие вполне приемлемое. Прямые измерения $N(E_F)$, например по сдвигу Найта, в данном случае невозможны. Однако такие эксперименты проведены для Te (гл. 5), где наблюдалась корреляция между σ и $N(E_F)$ вида $\sigma \sim \{N(E_F)\}^2$. Вполне возможно, что аналогичная зависимость характерна также и для сплавов.

Однако для значений σ , меньших чем $300 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, модель с уровнем Ферми, закрепленным заряженными свободными связями, становится неверной. Было бы интересно проследить переход от этой модели к модели с псевдощелью при увеличении концентрации заряженных центров. В гл. 5 приводились результаты работы [195], свидетельствующие о том, что в жидком Te при возрастании температуры увеличивается число атомов с координационным числом 3, что соответствует образованию D^+ (разд. 9.4). Однако количественные расчеты не дают нужных результатов. На рис. 10.22 можно видеть, что наклон прямых, отражающих зависимость $\ln \sigma$ от $1/T$, с ростом температуры увеличивается. Дэвис и Мотт [284] предположили, что это не соответствует реальному росту энергии активации проводимости, а связано с тем, что $E_F - E_V$ уменьшается быстрее, чем по линейному закону. Катлер [264] показал, что для $x = 0,5$ низкотемпературная область описывается соотношением $\sigma_{\min} \propto \exp(\gamma/k) \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right)$ с разумными значениями $\sigma_{\min}$, γ и E_0 , со-

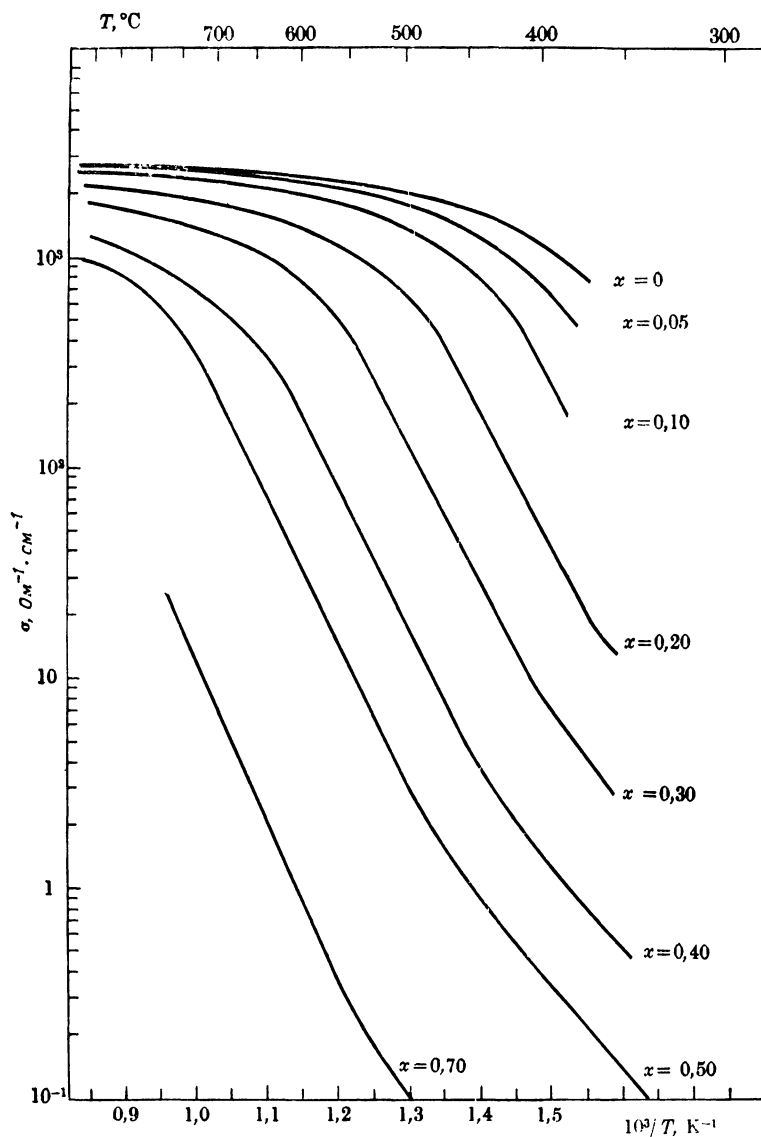


Рис. 10.22. Температурная зависимость проводимости сплавов $\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ в жидком состоянии [1026].

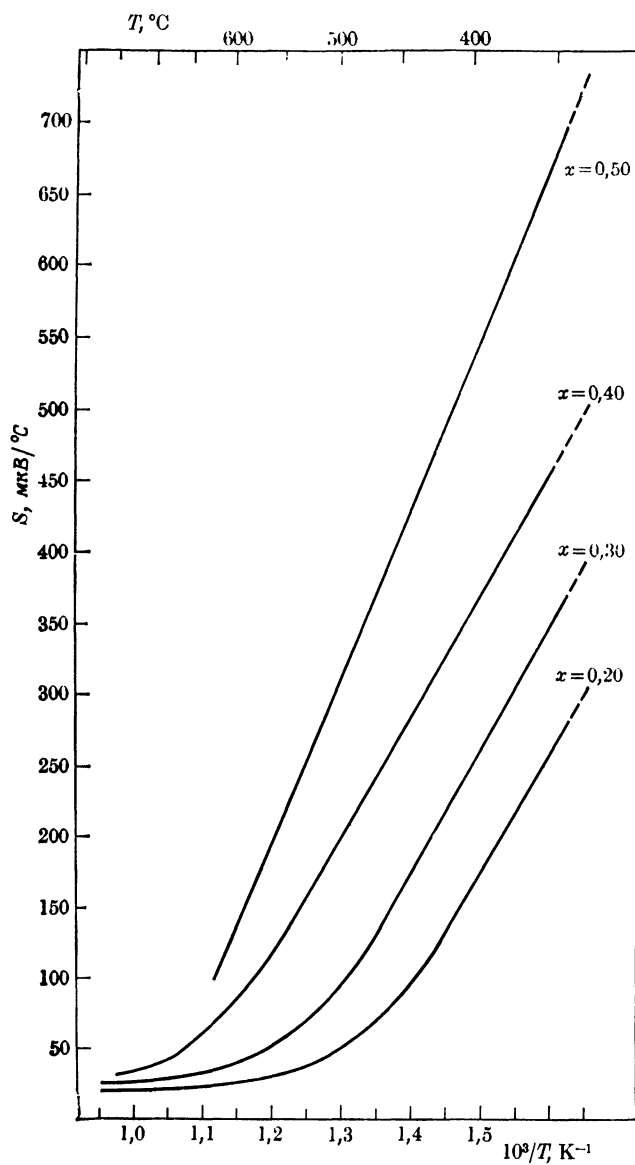


Рис. 10.23. Температурная зависимость термо-э. д. с. S сплавов $\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ в жидком состоянии [1026].

ответствующими поведению термо-э. д. с. [см. (2.83)]. Чтобы получить это, нужно предположить, что вклад электронов, находящихся в зоне проводимости, мал. Проблема, особенно обсуждавшаяся Катлером [264], состоит в выяснении того, почему изменение наклона в зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ не отражается в изменении наклона температурной характеристики термо-э. д. с. Возможно, что экстраполяция зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ без предположения о том, что проводимость является амбиполярной, даст довольно малое значение σ_0 ($\sim 100 \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$), и именно это значение σ_0 является характеристикой расплавов, когда число носителей заряда на краю зоны мало. Одним из возможных объяснений p -типа проводимости в жидкости¹⁾ состоит в том, что дырки образуют поляроны типа V_k (даже если в твердом теле поляроны не образуются) и что такие поляроны ведут себя аналогично молекуле Se_2^+ и движутся как тяжелые ионы.

¹⁾ *Catler*, частное сообщение.

ЛИТЕРАТУРА ¹⁾, ²⁾

Proceedings of the 3rd International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors Cambridge, U. K., 1969, ed. Mott. N. F. [ссылки: J. non-cryst. Solids, 6, 1970].

Proceedings of the 4th International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors, Ann Arbor, Michigan, 1971 eds. Cohen M. H., Lucovsky G. [ссылки: J. non-cryst. Solids, 8—10, 1972].

Proceedings of the 5th International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors, Garmish-Partenkirchen, FRG, 1973, eds. Stuke J., Brenig W., Taylor and Francis, London, 1974 [ссылки: Garmisch, 1974].

Труды 6-й Международной конференции по аморфным и жидким полупроводникам/Под ред. Б. Т. Коломийца. — Л.: Наука, 1976 [ссылки: Ленинград, Электронные явления в некристаллических полупроводниках, 1976; Ленинград, Структура и свойства некристаллических полупроводников, 1976].

Proceedings of the 7th International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors, Edinburgh, U. K., 1977, ed. Spear W. E., Centre of Industrial Consultancy and Liaison, University of Edinburgh [ссылки: Edinburgh, 1977].

Proceedings of an International Conference on Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors, Yorktown Heights, N. Y., 1974, eds. Brodsky M. H., Kirkpatrick S., Weaire D., AIP Conference Proceedings No. 20 [ссылки: Yorktown Heights, 1974].

Proceedings of an International Conference on Structure and Excitations of Amorphous Solids, Williamsburg, Va., 1976, eds. Licovsky G., Galeener F., AIP Conference Proceedings No. 31 [ссылки: Williamsburg, 1976].

Proceedings of the 13th Session of the Scottish Universities Summer School in Physics, Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors, Aberdeen, U. K., 1972, eds. Le Comber P. G., Mort J., Academic Press, 1973 [ссылки: Aberdeen, 1973].

Proceedings of the Symposium on the Structure of Non-Crystalline Materials, Cambridge, U. K., 1976, ed. Gaskell P. H., Taylor and Francis, London, 1977 [ссылки: Cambridge, 1977].

1. Abeles B., Ping Shen., Proc. 13th Int. Conf. on Low Temperature Physics (eds. Timmerhaus K. D., O'Sullivan W. J., Hammel E. F.), vol. 3, 1974, p. 578, Plenum Press, New York.
2. Abeles B., Pinch H. L., Gittleman J. I., Phys. Rev. Lett., **35**, 247 (1975).
3. Abeles B., Ping Shen, Coutts M. D., Arie Y., Adv. Phys., **24**, 407 (1975).

¹⁾ В списке литературы имеется много ссылок на статьи, опубликованные в докладах международных конференций. В этом случае ссылки даны на город, в котором происходила конференция, за исключением тех, которые были опубликованы в журналах. Труды Ленинградской конференции были опубликованы в двух томах, поэтому при ссылке на эту конференцию дополнительно дано название тома.

²⁾ Литература, добавленная при переводе, отмечена звездочкой. — *Прим. ред.*

4. *Abkowitz M.*, J. Chem. Phys., **46**, 4537 (1967).
5. *Abkowitz M. Pai D. M.*, Phys. Rev. Lett., **38**, 1412 (1977).
6. *Abkowitz M.*, Phys. Rev., **B18**, 1741 (1978).
7. *Abkowitz M., Le Comber P. G., Spear W. E.*, Commun. Phys., **1**, 175 (1976).
8. *Abou-Chacra R., Thouless D. J.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **7**, 65 (1974).
9. *Abou-Chacra R., Anderson P. W., Thouless D. J.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **6**, 1734 (1973).
10. *Abram R. A.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **6**, L379 (1973).
11. *Abram R. A., Edwards S. F.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **5**, 1183 (1972).
12. *Adams P. D., Kravitz S.*, Internal report, Department of Metallurgy, Imperial College, London, 1961 (не опубликовано).
13. *Adkins C. J.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **11**, 851 (1978).
14. *Adkins C. J., Hamilton E. M.*, Proc. 2nd Int. Conf. Conduction in Low Mobility Materials (eds. N. Klein, D. S. Tannhauser, M. Pollak), 1971. p. 229, Taylor and Francis, London.
15. *Adler D.*, Williamsburg, 1976, p. 11.
16. *Adler D., Yoffa E. J.*, Phys. Rev. Lett., **36**, 1197 (1976).
17. *Adler D., Flora L. P., Senturia S. D.*, Solid State Commun., **12**, 9 (1973).
18. *Adler D., Henisch H. K., Mott N. F.*, Rev. Mod. Phys., **50**, 203 (1978).
19. *Adler D. et al.*, J. non-cryst. Solids, **3**, 402 (1970).
20. *Adler D. et al.*, Garmisch, 1974, p. 859.
21. *Афромович М. А., Редфилд Л.* Труды IX Международной конференции по физике полупроводников (Москва). — Л.: Наука, 1969, с. 103.
22. *Agarwal S. C.*, Phys. Rev. **B7**, 685 (1973).
23. *Agarwal S. C., Guha S., Narasimhan K. L.*, J. non-cryst. Solids, **18**, 429 (1975).
24. *Al-Berkdar F. et al.*, Edinburgh, 1977, p. 184.
25. *Alben R. et al., Cargill G. S., Wenzel J.*, Phys. Rev., **B13**, 835 (1976).
26. *Alben R. et al.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **8**, L468 (1975).
27. *Alben R., Weaire D., Steinhart P.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **6**, L384 (1973).
28. *Alben R. et al.*, Phys. Rev., **B11**, 2271 (1975).
29. *Alexander M. N., Holcomb D. F.*, Rev. Mod. Phys., **40**, 815 (1958).
30. *Allcock G. R.*, Adv. Phys., **5**, 412 (1956).
31. *Allen F. R.*, Ph. D. Thesis, University of Cambridge, 1973.
32. *Allen F. R., Adkins C. J.*, Phil. Mag., **26**, 1027 (1972).
33. *Allen F. R., Wallis R. H., Adkins C. J.*, Garmisch, 1974, p. 895.
34. *Allgaier R. S.*, Phys. Rev., **B2**, 2257 (1970).
35. *Allgaier P. S., Houston B. B.*, Proc. Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Exeter, 1962, p. 172, The Institute of Physics and The Physical Society, London.
36. *Allgaier P. S., Scanlon W. W.*, Phys. Rev., **111**, 1029 (1958).
37. *Allison J., Dawe V. R., Robson P. N.*, J. non-cryst. Solids, **8—10**, 563 (1972).
38. *Altarelli M., Dexter D. L.*, Phys. Rev. Lett., **29**, 1100 (1972).
39. *Ambegaokar V., Cochran S., Kurkijärvi J.*, Phys. Rev., **B8**, 3682 (1973).
40. *Ambegaokar V., Halperin B. I., Langer J. S.*, Phys. Rev., **B4**, 2612 (1971).
41. *Amrhein E. M., Mueller F. H.*, Trans. Faraday Soc., **64**, 666 (1968).
42. *Anderson D. A., Spear W. E.*, Phil. Mag., **35**, 1 (1977).
43. *Anderson D. A., Moustakas T. D., Paul W.*, Edinburgh, 1977, p. 334.
44. *Anderson J. C.*, Phil. Mag., **30**, 839 (1974).
45. *Anderson P. W.*, Phys. Rev., **102**, 1008 (1956).
46. *Anderson P. W.*, Phys. Rev., **109**, 1492 (1958).
47. *Anderson P. W.*, Phys. Rev. Lett., **21**, 13 (1968).
48. *Anderson P. W.*, Phys. Rev., **181**, 25 (1969).
49. *Anderson P. W.*, Comments Solid State Phys., **2**, 193 (1970).

50. *Anderson P. W.*, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **69**, 1097 (1972).
51. *Anderson P. W.*, Nature London (Phys. Sci.), **235**, 163 (1972).
52. *Anderson P. W.*, Phys. Rev. Lett., **34**, 953 (1975).
53. *Anderson P. W.*, J. Phys. (Paris), **C-4**, 339 (1976).
54. *Anderson P. W.*, *Halperin P. I.*, *Varma C. M.*, Phil. Mag., **25**, 1 (1972).
55. Андреев А. А., Ленинград, Структура и свойства некристаллических полупроводников, 1976, с. 340.
56. *Andrews P. V.*, *West M. B.*, *Robeson C. R.*, Phil. Mag., **19**, 887 (1969).
57. Андреев А. М., Коломиец Б. Т. — ФТТ, 1964, т. 6, с. 3317.
58. *Animalu A. O. E.*, *Heine V.*, Phil. Mag., **12**, 1249 (1965).
59. Ансельм А. И. — ЖЭТФ, 1953, т. 24, с. 83.
60. *Aoki H.*, *Kamimura H.*, Solid State Commun., **21**, 45 (1977).
61. *Apling A. J.*, *Leadbetter A. J.*, *Wright A. C.*, J. non-cryst. Solids, **23**, 369 (1977).
62. *Apsley N.*, *Hughes H. P.*, Phil. Mag., **30**, 963 (1974).
63. *Apsley N.*, *Hughes H. P.*, Phil. Mag., **31**, 1327 (1975).
64. *Apsley N.*, *Hughes H. P.*, Ленинград, Электронные явления в некристаллических полупроводниках, 1976, с. 103.
65. *Apsley N.*, *Davis E. A.*, *Troup A. P.*, *Yoffe A. D.*, Edinburgh, 1977, p. 447.
66. *Arai K. et al.*, Ленинград, Структура и свойства некристаллических полупроводников, 1976, с. 222.
67. *Arai et al.*, Yorktown Heights, 1974, p. 363.
68. *Arizumi T.*, *Yoshida A.*, *Saji K.*, Garmisch, 1974, p. 1065.
69. *Arnold E.*, Appl. Phys. Lett., **25**, 705 (1974).
70. *Arnoldussen T. C. et al.*, Phys. Rev., **B 9**, 3377 (1974).
71. *Asaf U.*, *Steinberger I. T.*, Phys. Rev., **B 10**, 4464 (1974).
72. *Ascarelli G.*, *Rodriguez S.*, Phys. Rev., **124**, 1321 (1961).
73. *Ashcroft N. W.*, *Lekner J.*, Phys. Rev., **145**, 83 (1966).
74. *Ashley C. A.*, *Doniach S.*, Phys. Rev., **B 11**, 1279 (1975).
75. *Austin I. G.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **5**, 1687 (1972).
76. *Austin I. G.*, в кн.: Linear and non linear electron transport in solids (eds. J. T. Devreese, V. E. Van Doren), 1976, p. 383, Plenum Press, New York.
77. *Austin I. G.*, *Garbett E. S.*, Phil. Mag., **23**, 17 (1971).
78. *Austin I. G.*, *Garbett E. S.*, Aberdeen, 1973, p. 393.
79. *Austin I. G.*, *Mott N. F.*, Adv. Phys., **18**, 41 (1969).
80. *Austin I. G.*, *Sayer M.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **7**, 905 (1974).
81. *Axe J. D. et al.*, Yorktown Heights, 1974, p. 279.
82. *Baber W. G.*, Proc. R. Soc., **A 158**, 383 (1937).
83. *Bagley B. G.*, Solid State Commun., **8**, 345 (1970).
84. *Bahl S. K.*, *Bhagat S. M.*, J. non-cryst. Solids, **17**, 409 (1975).
85. *Bahl S. K.*, *Chopra K. L.*, J. appl. Phys., **40**, 4940 (1969).
86. *Bahl S. K.*, *Bhagat S. M.*, *Glosser R.*, Solid State Commun., **13**, 1159 (1973).
87. *Bahl S. K.*, *Bhagat S. M.*, Garmisch, 1974, p. 69.
88. *Ballentine L. E.*, Ph. D. Thesis, University of Cambridge, 1965.
89. *Ballentine L. E.*, Proc. 3rd Int. Conf. on Liquid Metals, Bristol (eds. E. Evans, D. A. Greenwood), 1977, p. 188, The Institute of Physics, London.
90. *Ballentine L. E.*, *Chan T.*, в кн.: The properties of liquid metals (ed. S. Takeuchi), 1973, p. 197, Taylor and Francis, London.
91. *Banerji J.*, *Hirsch J.*, Solid State Commun., **15**, 925 (1974).
92. *Banus M. D.*, *Reed T. B.*, в кн.: The Chemistry of extended defects in non-metallic solids (eds. LeRoy Eyring, M. O'Keefe), 1970, p. 488, North-Holland, Amsterdam.
93. *Banyai L.*, Physique des Semiconducteurs (ed. M. Hulin), 1964, p. 417, Dunod, Paris.

94. Barbe D. F., J. Vac. Sci. Technol., **8**, 102 (1971).
95. Bardasis A., Hone D., Phys. Rev., **153**, 849 (1967).
96. Bardeen J., Shockley W., Phys. Rev., **80**, 72 (1950).
97. Barna A. et al., Williamsburgh, 1976, p. 199.
98. Bartram R. H., Stoneham A. M., Solid State Commun., **17**, 1593 (1975).
99. Bauer R. S., Yorktown Heights, 1974, p. 126.
100. Bauer R. S., Garmish, 1974, p. 595.
101. Bauer R. S., Galeener F. L., Solid State Commun., **10**, 1171 (1972).
102. Baym G., Phys. Rev., A **135**, 1691 (1964).
103. Beaglehole D., Zavetova M., J. non-cryst. Solids, **4**, 272 (1970).
104. Becker G. E., Gobel G. W., J. chem. Phys., **38**, 2942 (1963).
105. Beeby J. L., Proc. R. Soc., A **279**, 82 (1964).
106. Beeman D., Alben R., Adv. Phys., **26**, 339 (1977); Edinburgh, 1977, p. 189.
107. Beeman D., Bobbs B. L., Phys. Rev., B **12**, 1399 (1975).
108. Bell R. J., Dean P., Physics and chemistry of glasses, **9**, 125, 1968; Discuss., Faraday Soc. No. 50, p. 55, 1970.
109. Bell R. J., Dean P., Phil. Mag., **25**, 1381 (1972).
110. Bell R. J., Bird N. F., Dean P., J. Phys. C: Solid State Phys., **1**, 299 (1968).
111. Bell R. J., Bird N. F., Dean P., J. Phys. C: Solid State Phys., **7**, 2457 (1974).
112. Bellissent P., Tourand G., J. Phys. (France), **37**, 1423 (1976); Ленинград, Структура и свойства некристаллических полупроводников, 1976, с. 140.
113. Bellissent P., Tourand G., Edinburgh, 1977, p. 98.
114. Bennett A. J., Roth L. M., J. Phys. Chem. Solids, **32**, 1251 (1971).
115. Benoit A La Guillaume C., Voos M., Phys. Rev., B **7**, 1723 (1973).
116. Benoit A La Guillaume C., Salvan F., Phys. Rev., B **5**, 3079 (1972).
117. Berezin A. A., J. non-cryst. Solids, **16**, 237 (1974).
118. Berggren K.-F., Phil. Mag., **30**, 1 (1974).
119. Berggren K.-F., Martino F., Lindell G., Phys. Rev., B **9**, 4096 (1974).
120. Berglund C. N., Spicer W. E., Phys. Rev., A **136**, 1044 (1964).
121. Berry M. V., Doyle P. A., J. Phys. C: Solid State Phys., **6**, L6 (1973).
122. Betts F., Bienenstock A., Ovshinsky S. R., J. non-cryst. Solids, **4**, 554 (1970).
123. Betts F. et al., J. non-cryst. Solids, **7**, 417 (1972).
124. Beyer W., Stuke J., Garmisch, 1974, p. 251.
125. Beyer W., Stuke J., Phys. Stat. Sol., A **30**, 511 (1975).
126. Beyer W., Stuke J., Phys. Stat. Sol., A **30**, K 155 (1975).
127. Beyer W., Stuke J., Wagner H., Phys. Stat. Sol., A **30**, 231 (1975).
128. Bhatia A. B., Krishnan K. S., Proc. R. Soc., A **194**, 185 (1948).
129. Bienenstock A., J. non-cryst. Solids, **11**, 447 (1973).
130. Bienenstock A., Garmisch, 1974, p. 49.
131. Bishop S. G., Phys. Lett., A **44**, 107 (1973).
132. Bishop S. G., Mitchell D. L., Phys. Rev., B **8**, 5696 (1973).
133. Bishop S. G., Shevchik N. F., Solid State Commun., **15**, 629 (1974).
134. Bishop S. G., Shevchik N. F., Proc. 12th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Stuttgart (ed. M. H. Pilkuhn), 1974, p. 1017, Teubner, Stuttgart.
135. Bishop S. G., Shevchik N. F., Phys. Rev., B **12**, 1567 (1975).
136. Bishop S. G., Strom U., Guenzer C. S., Garmisch, 1974, p. 963.
137. Bishop S. G., Strom U., Taylor P. C., Phys. Rev. Lett., **34**, 1346, (1975).
138. Bishop S. G., Strom U., Phys. Rev. Lett., **36**, 543 (1976).
139. Bishop S. G., Strom U., Solid State Commun., **18**, 573 (1976).
140. Bishop S. G., Strom U., Phys. Rev., B **15**, 2278, Edinburgh, 1977, p. 595.
141. Bishop S. G., Taylor P. C., Mitchell D. L., Slack L. H., J. non-cryst Solids, **5**, 351 (1971).
142. Blinowski J., Mycielski J., Phys. Rev., A **136**, 266 (1964).

143. Bloch A. N., Weisman R. B., Varma C. M., Phys. Rev. Lett., **28**, 753 (1972).
144. Block R. et al., Ber. Bunsenges Chem., **80**, 718 (1976).
145. Богомолов В. Н., Кудинов Е. К., Фирсов Ю. А. — ФТТ, 1967, т. 9, с. 3175.
146. Bonch-Bruевич V. L., J. non-cryst. Solids, **4**, 410 (1970).
147. Bonch-Bruевич V. L., Phys. Stat. Sol., **42**, 35 (1970).
148. Bonch-Bruевич V. L., Искра В. Д., Phys. Stat. Sol., B **68**, 369 (1975).
149. Bords J., West J. B., Phil. Mag., **34**, 501 (1976).
150. Borland R. E., Proc. R. Soc., A **274**, 529 (1963).
151. Bosman A. J., Crevecoeur C., Phys. Rev., **144**, 763 (1966).
152. Böttger H., Bryksin V. V., Phys. Stat. Sol., B **81**, 433 (1977).
153. Bouchard R. J., Gillson J. L., Jarrett H. S., Mater. Res. Bull., **8**, 489 (1973).
154. Bradley C. C. et al., Phil. Mag., **7**, 865 (1962).
155. Braun S., Grimmeiss H. G., J. appl. Phys., **45**, 2658 (1974).
156. Breittling G., J. non-cryst. Solids, **8—10**, 395 (1972).
157. Breittling G., Richter H., Mter. Res. Bull., **4**, 19 (1969).
158. Brenig W., Döhler G. H., Wölflle P., Z. Phys., **246**, 1 (1971).
159. Brenig W., Döhler G. H., Wölflle P., Z. Phys., **258**, 381 (1973).
160. Brinkman W. F., Rice T. M., Phys. Rev., B **4**, 1566 (1971).
161. Brinkman W. F., Rice T. M., Phys. Rev., B **7**, 1508 (1973).
162. Brodsky M. H., Tittle R. S., Phys. Rev. Lett., **23**, 581 (1969).
163. Brodsky M. H., Williamsburg, 1976, p. 97.
164. Brodsky M. H., Cardona M., Cuomo J. J., Phys. Rev., B **16**, 3556 (1977).
165. Brodsky M. H., Kaplan D. M., Ziegler J. F., Proc. 11th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Warsaw, 1972, p. 529, PWN-Polish Scientific Publishers, Warsaw.
166. Brodsky M. H. et al., Appl. Phys. Lett., **30**, 561 (1977).
167. Brodsky M. H. et al., Phys. Stat. Sol., B **52**, 609 (1972).
168. Brodsky M. H. et al., Phys. Rev., B **1**, 2632 (1970).
169. Brouers F., J. non-cryst. Solids, **4**, 428 (1970).
170. Brouers F., Brauwiers M., J. Phys. (Paris) Lett., **36**, L-17 (1975).
171. Brown D., Moore D. S., Seymour E. F., J. non-cryst. Solids, **8—10**, 256 (1972).
172. Brown F. C., Rustgi O. P., Phys. Rev. Lett., **28**, 497 (1972).
173. Brown F. C., Bachrach R. Z., Skibowski M., Phys. Rev., B **15**, 4781 (1977).
174. Brown G. C., Holcomb D. F., Phys. Rev., B **10**, 3394 (1974).
175. Brust D., Phys. Rev. Lett., **23**, 1232 (1969).
176. Brust D., Phys. Rev., **186**, 768 (1969).
177. Bücker W., J. non-cryst. Solids, **12**, 115 (1973).
178. Buckley W., Holmberg S. H., Solid-state Electron., **18**, 127 (1975).
179. Bullett D. W., Yorktown Heights, 1974, p. 139.
180. Bullett D. W., J. Phys. C: Solid State Phys., **8**, L377 (1975).
181. Bullett D. W., J. Phys. C: Solid State Phys., **8**, 2695, 2707 (1975).
182. Bullett D. W., Phil. Mag., **32**, 1063 (1975).
183. Bullett D. W., Phys. Rev., B **14**, 1638 (1976).
184. Busch G., Güntherodt H.-J., Solid State Phys., **29**, 235 (1974).
185. Busch G., Güntherodt H.-J., Künzi H. U., Schweiger A., Phys. Lett., A **33**, 64 (1970).
186. Butcher P. N., J. Phys. C: Solid State Phys., **7**, 2645 (1974).
187. Butcher P. N., J. Phys. C: Solid State Phys., **7**, 3533 (1974).
188. Butcher P. N., в кн.: Linear and non linear electron transport in solids (ed. J. T. Devreese and V. E. van Doren), Plenum Press, New York, 1976, p. 341.
189. Butcher P. N., Ленинград. Электронные явления в некристаллических полупроводниках, 1976, с. 39.

190. *Butcher P. N., Friedman L.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **10**, 3803 (1977).
191. *Butcher P. N., Hayden K. J.*, Edinburgh, 1977, p. 234.
192. *Butcher P. N., Hayden K. J.*, Phil. Mag., **36**, 657 (1977).
193. *Butcher P. N., Morys P. L.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **6**, 2147 (1973).
194. *Butcher P. N.*, Garmisch, 1974, p. 153.
195. *Butcher P. N., Friedel J.*, J. Phys. (Paris), **32**, 73 (1971).
196. *Cabane B., Froidevaux C.*, Phys. Lett., A **29**, 512 (1969).
197. *Cabrera N., Mott N. F.*, Rep. Prog. Phys., **12**, 163 (1948/49).
198. *Callaerts R. et al.*, Discuss. Faraday Soc., No. 50, p. 27 (1970).
199. *Cannella V., Mydosh J. A., Budnick J. I.*, J. appl. Phys., **42**, 1689 (1971).
200. *Cardona M.*, Modulation Spectroscopy. Solid State Phys. Suppl. **11**, 1969. [Имеется перевод: Кардона М. Модуляционная спектроскопия. — М.: Мир, 1972.]
201. *Cardona M., Greenaway D. L.*, Phys. Rev., A **133**, 1685 (1964).
202. *Cardona M. et al.*, Proc. 10th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Cambridge, Mass. (eds. S. P. Keller, J. C. Hensel, F. Stern), United States Atomic Energy Commission, Washington, D. C., 1970, p. 209.
203. *Care C. M., March N. H.*, Adv. in Phys., **24**, 101 (1975).
204. *Castellan D. W., Seitz F.*, Proc. Conf. on Semi-conducting Materials, Reading (ed. H. K. Henisch), Butterworths, London, 1951, p. 8.
205. *Castner T. G., Känzig W.*, J. Phys. Chem. Solids, **3**, 178 (1957).
206. *Cate R. C., Wright J. C., Cusack N. E.*, Phys. Lett., A **32**, 467 (1970).
207. *Catterall J. A., Trotter J.*, Phil. Mag., **8**, 897 (1963).
208. *Catterall R., Edwards P. P.*, J. Phys. Chem., **39**, 3018 (1975).
209. *Catterall R., Mott N. F.*, Adv. Phys., **18**, 665 (1969).
210. *Cernogora J. et al.*, Phys. Stat. Sol., **15**, 401 (1973).
211. *Cernogora J., Molott J., Benoit A., La Guillaume C.*, Proc. 12th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Stuttgart (ed. M. H. Pilkuhn), Teubner, Stuttgart, 1974, p. 1027.
212. *Cervinka L. et al.*, J. non-cryst. Solids, **4**, 258 (1970).
213. *Chang K. S., et al.*, Phys. Rev., B **12**, 5506 (1975).
214. *Chaudhari P., Graczyk J. F.*, Garmisch 1974, p. 59.
215. *Chaudhary P., Graczyk J. F., Charbneau H. B.*, Phys. Rev. Lett., **29**, 425 (1972).
216. *Chaudhary P., Graczyk J. F., Herd S. R.*, Phys. Stat. Sol., **B51**, 801 (1972).
217. *Chaudhary P. et al.*, Phil. Mag., **31**, 727 (1975).
218. *Chen J. Y., Velelino J. F., Mitra S. S.*, Williamsburg, 1976, p. 140.
219. *Chittick R. C.*, J. non-cryst. Solids, **3**, 255 (1970).
220. *Chittick R. C., Alexander J. H., Sterling H. F.*, J. electrochem. Soc., **116**, 77 (1969).
221. *Choo F. C., Tong B. Y.*, Williamsburg, 1976, p. 58.
222. *Chopra K. L.*, Thin film phenomena, McGraw-Hill, New York, 1969. [Имеется перевод: Чопра К. Л. Электрические явления в тонких пленках. — М.: Мир, 1972.]
223. *Chopra K. L., Bahl S. K.*, J. appl. Phys., **40**, 4171 (1969).
224. *Chopra K. L., Bahl S. K.*, Phys. Rev., B **1**, 2545 (1970).
225. *Chopra K. L., Bahl S. K.*, Thin solid Films, **11**, 377 (1972).
226. *Chopra K. L., Rastogi A. C., Pandya D. K.*, Phil. Mag., **30**, 935 (1974).
227. *Choyke W. J., Vosko S. H., O'Keeffe T. W.*, Solid State Commun., **9**, 361 (1971).
228. *Clark A. H.*, Phys. Rev., **154**, 750 (1967).
229. *Clark A. H. et al.*, J. non-cryst. Solids, **16**, 117 (1974).
230. *Cochran W.*, Phys. Rev., B **8**, 623 (1973).
231. *Cochran W.*, Yorktown Heights, 1974, p. 177.
232. *Cohen M. H.*, J. non-cryst. Solids, **4**, 391 (1970).

233. Cohen M. H., Proc. 10th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors (ed S. P. Keller, J. C. Hensel, and F. Stern), U. S. Atomic Energy Commission, Washington, D. C., 1970, p. 645.
234. Cohen M. H., Electrons in fluids (ed. J. Jortner, N. R. Kestner), Springer-Verlag, 1973, p. 257.
235. Cohen M. H., Can. J. Chem., **55**, 1906 (1977).
236. Cohen M. H., Jortner J., Phys. Rev. Lett., **30**, 699 (1973).
237. Cohen M. H., Jortner J., Garmisch, 1974, p. 167.
238. Cohen M. H., Jortner J., J. Phys. (Paris) Suppl., **35**, C4-345 (1974).
239. Cohen M. H., Sak. J., J. non-cryst. Solids, **8—10**, 696 (1972).
240. Cohen M. H., Fritzsche H., Ovshinsky S. R., Phys. Rev. Lett., **22**, 1065 (1969).
241. Coleman M. V., Thomas D. J. D., Phys. Stat. Sol., **22**, 593; **24**, K111 (1967).
242. Coleman M. V., Thomas D. J. D., Phys. Stat. Sol., **25**, 241 (1968).
243. Coles B. R., Taylor J. C., Proc. R. Soc., A **267**, 139 (1962).
244. Connell G. A. N., Pawlik J. R., Phys. Rev., B **13**, 787 (1976).
245. Connell G. A. N., Paul W., J. non-cryst. Solids, **8—10**, 215 (1972).
246. Connell G. A. N., Lewis A., Phys. Stat. Sol., B **60**, 291 (1973).
247. Connell G. A. M., Temkin R. J., Phys. Rev., B **9**, 5323 (1974).
248. Connell G. A. M., Temkin R. J., Yorktown Heights, 1974, p. 192.
249. Connell G. A. M., Camphausen D. L., Paul W., Phil. Mag., **26**, 541 (1972).
250. Connell G. A. M., Paul W., Temkin R. J., Garmisch, 1974, p. 541.
251. Connell G. A. M., Temkin R. J., Paul W., Adv. Phys., **22**, 643 (1973).
252. Corwell E. M., Phys. Rev., **103**, 51 (1956).
253. Cornet J., Cambridge, 1977, p. 17.
254. Cornet J., Rossiter D., J. non-cryst. Solids, **12**, 85 (1973).
255. Crevecoeur C., de Witt H. J., Solid State Commun., **6**, 295 (1968).
256. Crevecoeur C., de Witt H. J., Solid State Commun., **9**, 445 (1971).
257. Croitoru N., Vescan L., Thin solid Films, **3**, 269 (1969).
258. Croitoru N., Vescan L., Popescu C., Lăzărescu M., J. non-cryst. Solids, **4**, 493 (1970).
259. Crowder B. L., Sienko M. J., J. chem. Phys., **38**, 1576 (1963).
260. Cumming J. B. et al., Phys. Rev., B **134**, 1262 (1964).
261. Cusack N. E., Rep. Prog. Phys., **26**, 361 (1963).
262. Cutler M., Phil. Mag., **24**, 401 (1971).
263. Cutler M., Phys. Rev., B **9**, 1762 (1974).
264. Cutler M., Liquid Semiconductors, Academic Press, New York, 1977.
265. Cutler M., Field M. E., Phys. Rev., **169**, 632 (1968).
266. Cutler M., Leavy J. F., Phys. Rev., A **133**, 1153 (1964).
267. Cutler M., Mallon C. E., J. appl. Phys., **36**, 201 (1965).
268. Cutler M., Mott N. F., Phys. Rev., **181**, 1336 (1969).
269. Cyrot-Lackmann F., Gaspard J. P., J. Phys. C: Solid State Phys., **7**, 1829 (1974).
270. Dalrymple R. J. F., Spear W. E., J. Phys. Chem. Solids, **33**, 1071 (1972).
271. D'Alroy F., Fan H. Y., Phys. Rev., **103**, 1671 (1956).
272. Данилов А. В., Эль Мосли М. — ФТТ, 1963, т. 5, с. 2015.
273. Данилов А. В., Мюллер Р. Л. — ЖПХ, 1962, т. 35, с. 2012.
274. Darby J. K., March N. H., Proc. Phys. Soc., **84**, 591 (1964).
275. Dash W. C., Newman R., Phys. Rev., **99**, 1151 (1955).
276. Da Silva J. R. G. et al., Phil. Mag., **31**, 713 (1975).
277. Daver H., Massenet O., Chakraverty B. K., Garmisch, 1974, p. 1053.
278. Davies H. A., Hall J. B., J. Mater. Sci., **9**, 707 (1974).
279. Davis E. A., J. non-cryst. Solids, **4**, 107 (1970).
280. Davis E. A., Aberdeen, 1973, p. 425.
281. Davis E. A., Garmisch, 1974, p. 519.
282. Davis E. A., Compton W. D., Phys. Rev., A **140**, 2183 (1965).

283. *Davis E. A., Greaves G. N.*, Ленинград, Электронные явления в некристаллических полупроводниках, 1976, с. 212.
284. *Davis E. A., Mott N. F.*, *Phil. Mag.*, **22**, 903 (1970).
285. *Davis E. A., Elliott S. R., Greaves G. N., Jones D. P.*, Cambridge, 1977, p. 205.
286. *Davis E. A. et al.*, *J. non-cryst. Solids* (в печати).
287. *Debney B. T.*, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **10**, 4719 (1977).
288. *Dessauer J. H., Clark H. E.*, *Xerography and related processes*, Focal Press, New York, 1965.
289. *De Gennes P. G.*, *Phys. Rev.*, **118**, 141 (1960).
290. *De Neufville J. P., Moss S. C., Ovshinsky S. R.*, *J. non-cryst. Solids*, **13**, 191 (1974).
291. *Devillers M. A. C.*, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **4**, L236 (1974).
292. *Devillers M. A., Ross R. G.*, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **5**, 73 (1975).
293. *De Vore H. B.*, *Phys. Rev.*, **102**, 86 (1956).
294. *DeVreese J. T.*, *Polarons in ionic crystals and polar semiconductors*, North-Holland, Amsterdam, 1972.
295. *De Wit H. J., Crevecoeur C.*, *J. non-cryst. Solids*, **8—10**, 87 (1972).
296. *Dexter D. L.*, *Phys. Rev. Lett.*, **19**, 1383 (1967).
297. *Dexter D. L., Knox R. S.*, *Excitons*, Wiley-Interscience, New York, 1965.
298. *Dexter D. L., Klick C. C., Russell G. A.*, *Phys. Rev.*, **100**, 603 (1955).
299. *Dickens P. G., Quilliam R. M. P., Whittingham M. S.*, *Mater. Res. Bull.*, **3**, 941 (1968).
300. *Di Salvo F. J., Bagley B. G., Clark A. H.*, *Bull. am. phys. Soc.*, **19**, 316 (1974).
301. *Di Salvo F. J., Bagley B. G., Hutton R. S.*, *Solid State Commun.*, **19**, 97 (1976).
302. *Di Stephano T. H., Eastman D. E.*, *Phys. Rev. Lett.*, **27**, 1560 (1971).
303. *Di Stephano T. H., Eastman D. E.*, *Solid State Commun.*, **9**, 2259 (1971).
304. *Dodelet J.-P., Shinsaka K., Freeman G. R.*, *J. chem. Phys.*, **59**, 1293 (1973).
305. *Döhler G. H., Brodsky M. H.*, Yorktown Heights, 1974, p. 351.
306. *Dolezalek F. K., Spear W. E.*, *J. non-cryst. Solids*, **4**, 97 (1970).
307. *Donally J. M., Cutler M.*, *Phys. Rev.*, **176**, 1003 (1968).
308. *Donally J. M., Cutler M.*, *J. Phys. Chem. Solids*, **33**, 1017 (1973).
309. *Дойников Л. И., Борисова З. У.*, в сб.: *Химия твердого тела*. — Л.: ЛГУ, 1963.
310. *Donovan T. M.*, Ph. D. Thesis, Stanford University, 1970.
311. *Donovan T. M.*, Yorktown Heights, 1974, p. 1.
312. *Donovan T. M., Heinemann K.*, *Phys. Rev. Lett.*, **27**, 1794 (1971).
313. *Donovan T. M., Spicer W. E.*, *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 1572 (1968).
314. *Donovan T. M., Ashley E. J., Spicer W. E.*, *Phys. Lett.*, **32**, 85 (1970).
315. *Donovan T. M., Spicer W. E., Bennett J. M.*, *Phys. Rev. Lett.*, **22**, 1058 (1969).
316. *Donovan T. M. et al.*, *Phys. Rev.*, **B 2**, 397 (1970).
317. *Drews R. E. et al.*, *Solid State Commun.*, **10**, 293 (1972).
318. *Dorda G.*, *Festkörperprobleme*, **13**, 215 (1973).
319. *Dougier P.*, Thesis, University of Bordeaux, 1975.
320. *Dougier P., Casalot A.*, *J. Solid State Chem.*, **2**, 396 (1970).
321. *Doumerc P.*, Thesis, University of Bordeaux, 1974.
322. *Dow J. D., Hopfield J. J.*, *J. non-cryst. Solids*, **8—10**, 664 (1972).
323. *Dow J. D., Redfield D.*, *Phys. Rev.*, **B 1**, 3358 (1970).
324. *Dow J. D., Redfield D.*, *Phys. Rev.*, **B 5**, 594 (1972).
325. *Drake C. F., Scanlan I. F.*, *J. non-cryst. Solids*, **4**, 234 (1970).
326. *Dreirach O. et al.*, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **2**, 709, 1972.
327. *Drews R. E.*, *Appl. Phys. Lett.*, **9**, 347 (1966).
328. *Druger S. D., Knox R. S.*, *J. Chem. Phys.*, **50**, 3143 (1969).

329. *Duckers L. J., Ross R. G.*, The properties of liquid metals (ed. S. Takeuchi), Taylor and Francis, London, 1973, p. 365.
330. *Duffy M. G., Boudreaux D. S., Polk D. E.*, J. non-cryst. Solids, **15**, 435 (1974).
331. *Dumas J., Schlenker C., Natoli R. C.*, Solid State Commun., **16**, 493 (1975).
332. *Dupree B. C. et al.*, Proc. 3rd Int. Conf. on Liquid Metals, Bristol (eds. R. Evans, D. A. Greenwood), 1977, p. 337, Institute of Physics, London.
333. *Duwez P.*, Ann. Rev. Mater. Sci., **6**, 83 (1976).
334. *Dynes R. C., Garo J. P., Rowell J. M.*, Phys. Rev. Lett., **40**, 479 (1978).
335. *Dyson F. J.*, Phys. Rev., **92**, 1331 (1953).
336. *Dyson F. J.*, Phys. Rev., **178**, 668 (1969).
337. *Dyson F. J.*, Phys. Rev., **181**, 1278 (1969).
338. *Eagles D. M.*, Phys. Rev., **145**, 640 (1966).
339. *Eagles D. M.*, Phys. Rev., **178**, 668 (1969).
340. *Eagles D. M.*, Phys. Rev., **181**, 1278 (1969).
341. *Eastman D. E.*, Phys. Rev. Lett., **26**, 1108 (1971).
342. *Eastman D. E., Grobman W. D.*, Phys. Rev. Lett., **28**, 1378 (1972).
343. *Eastman D. E., Grobman W. D.*, Proc. 11th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Warsaw, 1972, p. 889. PWN-Polish Scientific Publishers, Warsaw.
344. *Eastman D. E., Freeouf J. L., Erbudak M.*, Yorktown Heights, 1974, p. 95.
345. *Economou E. N., Antoniou P. D.*, Solid State Commun., **21**, 285 (1977).
346. *Economou E. N., Cohen M. H.*, Phys. Rev. Lett., **25**, 1445 (1970).
347. *Economou E. N., Cohen M. H.*, Mater. Res. Bull., **5**, 577 (1970).
348. *Economou E. N., Cohen M. H.*, Phys. Rev. Lett., **24**, 218 (1970).
349. *Economou E. N., Cohen M. N.*, Phys. Rev. B **5**, 2931 (1972).
350. *Economou E. N., Papatriantafyllou C.*, Solid State Commun., **11**, 197 (1972).
351. *Economou E. N., Papatriantafyllou C.*, Phys. Rev. Lett., **32**, 1130 (1974).
352. *Economou E. N. et al.*, в кн.: Amorphous and Liquid Semiconductors (ed J. Tauc), 1974, p. 101, Plenum Press, New York.
353. *Edmond J. T.*, Br. J. appl. Phys., **17**, 979 (1966).
354. *Edmond J. T.*, J. non-cryst. Solids, **1**, 39 (1968).
355. *Edmond J. T.*, Phys. Stat. Sol., A **3**, K129 (1970).
356. *Edwards J. T., Thouless D. J.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **5**, 807 (1972).
357. *Edwards S. F.*, Phil. Mag., **3**, 1020 (1958).
358. *Edwards S. F.*, Phil. Mag., **6**, 617 (1961).
359. *Edwards S. F.*, Proc. R. Soc., A **267**, 518 (1962).
360. *Edwards S. F., Anderson P. W.*, J. Phys. F: Metal. Phys., **5**, 965 (1975).
361. *Edwards P. P., Sienko M. J.*, Phys. Rev., B **17**, 2575 (1978).
362. *Эфрос А. Л.*, J. Phys. C, **9**, 2021 (1976).
363. *Эфрос А. Л., Шкловский Б. И.*, J. Phys. C, **8**, 49 (1975).
364. *Egerton R. F.*, Appl. Phys. Lett., **19**, 203 (1971).
365. *Eisenberg A., Tobolsky A. V.*, J. polymer Sci., **46**, 19 (1960).
366. *El-Hanany U., Warren W. W.*, Phys. Rev. Lett., **34**, 1276 (1975).
367. *Elliott P. J., Yoffe A. D., Davis E. A.*, Yorktown Heights, 1974, p. 311.
368. *Elliott S. R.*, Phil. Mag., **36**, 1291 (1977).
369. *Elliott S. R.*, Phil. Mag., B **37**, 135, 553 (1978).
370. *Elliott S. R., Davis E. A.*, Williamsburg, 1976, p. 117.
371. *Elliott S. R., Davis E. A.*, Edinburgh, 1977, p. 637.
372. *Elliott S. R., Davis E. A., Pitt G. D.*, Solid State Commun., **22**, 481 (1977).
373. *Ellis E., Gaskell P. M., Johnson D. W.*, Proc. 4th Int. Conf. on the Physics of Non-Cryst. Solids (ed. G. H. Frischat), 1977, p. 312, Trans. Tech. Publications, Aedermannsdorf, Switzerland.
374. *Emin D.*, Adv. Phys., **22**, 57 (1973).
375. *Emin D.*, Aberdeen, 1973, p. 261.
376. *Emin D.*, Phys. Rev. Lett., **32**, 303 (1974).

377. *Emin D.*, Adv. Phys., **24**, 305 (1975).
378. *Emin D.*, Phil. Mag., **35**, 1189 (1977).
379. *Emin D.*, Edinburgh, 1977, p. 249.
380. *Emin D., Holstein T.*, Ann. Phys., **53**, 439 (1969).
381. *Emin D., Seager C. H., Quinn R. K.*, Phys. Rev. Lett., **28**, 813 (1972).
382. *Enck R. C.*, Phys. Rev. Lett., **31**, 220 (1973).
383. *Enderby J. E., Dupree B. C.*, Phil. Mag., **35**, 791 (1977).
384. *Enderby J. E., Howe R. A.*, Phil. Mag., **18**, 923 (1968).
385. *Enderby J. E., Simmons C. J.*, Phil. Mag., **20**, 125 (1970).
386. *Enderby J. E., Walsch L.*, Phil. Mag., **14**, 991 (1966).
387. *Enderby J. E., North D. M., Egelstaff P. A.*, Phil. Mag., **14**, 961 (1966).
388. *Endo H. et al.*, J. Phys. Soc. Japan, **34**, 666 (1973).
389. *Endo S., Mitsui T., Miyadai T.*, Phys. Lett., **A 46**, 29 (1973).
390. *Engemann D., Fischer R.*, Proc. 12th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Stuttgart (ed. M. H. Pilkuhn), 1974, p. 1042, Teubner, Stuttgart.
391. *Engemann D., Fischer R.*, Garmisch, 1974, p. 947.
392. *Engemann D., Fischer R.*, Williamsburg, 1976, p. 37.
393. *Engemann D., Fischer R., Mell H.*, Edinburgh, 1977, p. 387.
394. *Englman R., Jortner J.*, Mol. Phys., **18**, 145 (1970).
395. *Engström O., Grimmeiss H. G.*, J. appl. Phys., **46**, 831 (1975).
396. *Esser B.*, Phys. Stat. Sol., **B 51**, 735 (1972).
397. *Evans R.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **3**, S137 (1970).
398. *Evans R., Greenwood D. A., Lloyd P.*, Phys. Lett., **A 35**, 57 (1971).
399. *Even U., Jortner J.*, Phil. Mag., **25**, 715 (1972).
400. *Even U., Jortner J.*, Phys. Rev., **B 8**, 2536 (1973).
401. *Faber T. E.*, Adv. Phys., **16**, 637 (1967).
402. *Faber T. E.*, Introduction to the theory of liquid metals, Cambridge University Press, 1972.
403. *Faber T. E., Ziman J. M.*, Phil. Mag., **11**, 153 (1965).
404. *Fagen E. A., Fritzsche H.*, J. non-cryst. Solids, **2**, 180 (1970).
405. *Fagen E. A. et al.*, Proc. 10th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Cambridge, Mass. (eds. S. P. Keller, J. C. Hensel, F. Stern), 1970, p. 672, U. S. Atomic Energy Commission, Washington, D. C.
406. *Fan H. Y.*, Phys. Rev., **82**, 900 (1951).
407. *Fang F. F., Fowler A. B.*, Phys. Rev., **169**, 619 (1968).
408. *Fehlner F. P., Mott N. F.*, Oxid. Met., **2**, 59 (1970).
409. *Felty E. J., Lucovsky G., Myers M. B.*, Solid State Commun., **5**, 555 (1967).
410. *Ferre D., Dubois H., Biskubski G.*, Phys. Stat. Sol., **B 70**, 81 (1975).
411. *Ferrier R. P., Herrell D. J.*, Phil. Mag., **19**, 853 (1969).
412. *Ferrier R. P., Herrell D. J.*, J. non-cryst. Solids, **2**, 278 (1970).
413. *Fischer J. E., Donovan T. M.*, J. non-cryst. Solids, **8—10**, 202 (1972).
414. *Fischer K. H.*, Physica, **B 86**, 813 (1977).
415. *Fischer R., Vornholz D.*, Phys. Stat. Sol., **B 68**, 561 (1975).
416. *Fischer R. et al.*, Phys. Rev. Lett., **26**, 1182 (1971).
417. *Fischer T. E., Erbudak M.*, Phys. Rev. Lett., **27**, 1220 (1971).
418. *Fischer F. D., Marshall J. M., Owen A. E.*, Phil. Mag., **33**, 261 (1976).
419. *Fischer G. B. et al.*, Garmisch, 1974, p. 621.
420. *Flaschen S. S., Pearson A. D., Northover W. R.*, J. am. ceram. Soc., **42**, 450 (1959).
421. *Flasck R. et al.*, Edinburgh, 1977, p. 524.
422. *Fowler A. B. et al.*, Phys. Rev. Lett., **16**, 901 (1966).
423. *Franz W.*, Z. Naturforsch., **A 13**, 484 (1958).
424. *Freed K. F.*, Phys. Rev., **B 5**, 4802 (1972).
425. *Freeman L. A. et al.*, Cambridge, 1977, p. 245.
426. *Frenkel J.*, Phys. Rev., **54**, 647 (1938).

427. Freyland W., Steinleiter G., Ber. Bunsenges. phys. Chem., **80**, 810 (1976).
428. Freyland W., Pfeifer H. P., Hensel F., Garmisch, 1974, p. 1327.
429. Friedel J., Adv. Phys., **3**, 446 (1954).
430. Friedman L., Phys. Rev., **131**, 2445 (1963).
431. Friedman L., J. non-cryst. Solids, **6**, 329 (1971).
432. Friedman L., Aberdeen, 1973, p. 363.
433. Friedman L., Phil. Mag., **36**, 553 (1977).
434. Friedman L., Holstein T., Ann. Phys., **21**, 494 (1963).
435. Frisch H. L., Lloyd S. P., Phys. Rev., **120**, 1175 (1960).
436. Fritzsche G., Cuevas M., Phys. Rev., **119**, 1238 (1960).
437. Fritzsche H., J. Phys. Chem. Solids, **6**, 69 (1958).
438. Fritzsche H., Phys. Rev., **115**, 336 (1959).
439. Fritzsche H., Phys. Rev., **119**, 1899 (1960).
440. Fritzsche H., Phys. Rev., **125**, 1552 (1962).
441. Fritzsche H., J. non-cryst. Solids, **6**, 49 (1971).
442. Fritzsche H., Aberdeen, 1973, p. 55.
443. Fritzsche H., в кн.: Amorphous and Liquid semiconductors (ed. J. Tauc), Plenum Press, New York, 1974, p. 221.
444. Fritzsche H., Ленинград, Электронные явления в некристаллических полупроводниках, 1976, с. 65.
445. Fritzsche H., Edinburgh, 1977, p. 3.
446. Fritzsche H., Ovshinsky S. R., J. non-cryst. Solids, **2**, 148 (1970).
447. Fritzsche S., Lark-Horovitz K., Phys. Rev., **113**, 999 (1959).
448. Fröhlich H., Proc. R. Soc., A **188**, 521 (1947).
449. Fröhlich H., Adv. Phys., **3**, 325 (1954).
450. Fröhlich H., Theory of dielectrics (2nd ed.), Oxford University Press, London, 1958. [Имеется перевод: Фрёлх Г. Теория диэлектриков. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери — М.: ИЛ, 1960.]
451. Fromhold A. T., Narath A., Phys. Rev., A **136**, 487 (1964).
452. Fuchs R., J. chem. Phys., **42**, 3781 (1965).
453. Fush W., Hesse H.-J., Langer K. H., Garmisch, 1974, p. 79.
454. Fuhs W., Niemann K., Stuke J., Yorktown Heights, 1974, p. 345.
455. Galeener F. L., Phys. Rev. Lett., **27**, 421, 769, 1716 (1971).
456. Galeener F. L., Lucovsky G., Phys. Rev. Lett., **37**, 1474 (1976).
457. Gallagher T. J., Simple dielectric liquids, mobility, conduction, and breakdown, Clarendon Press, Oxford, 1975.
458. Gandais M. et al., Phys. Stat. Sol., B **58**, 601 (1973).
459. Gardner J. A., Cutler M., Edinburgh, 1977, p. 838.
460. Gaskell P. H., Phil. Mag., **32**, 211 (1975).
461. Gaskell P. H., Howie A., Stuttgart, 1974, p. 1076.
462. Gaskell P. H., Gibson J. M., Howie A., Cambridge, 1977, p. 181.
463. Gaspard J. P., Cyrot-Lackmann F., J. Phys. C: Solid State Phys., **6**, 3077 (1973).
464. Gautier F. et al., Phys. Lett., A **53**, 31 (1975).
465. Geballe T. H., Hull G. W., Phys. Rev., **98**, 940 (1955).
466. Gee G., Trans. Faraday Soc., **48**, 515 (1952).
467. Гершензон Е. М. и др. — ФТП, 1972, т. 6, с. 1687.
468. Geschwind S., Romestain R., Devlin G. E., J. Phys. (Paris) Colloque, C **4**, 313 (1976).
469. Ghosh P. K., Spear W. E., J. Phys. C: Solid State Phys., **1**, 1347 (1968).
470. Gilman J. J., J. Appl. Phys., **46**, 1625 (1975).
471. Глазов В. М., Чижевская С. Н., Глаголева Н. Н. Жидкие полупроводники. — М.: Наука, 1967.
472. Gobrecht H., Gawlik D., Mahdjuri F., Phys. Condens. Matter, **13**, 156 (1971).
473. Gobrecht H., Mahdjuri F., Gawlik D., J. Phys. C: Solid State Phys., **4**, 2247 (1971).

474. Гоголин А. А., Мельников В. И., Раиба Э. И. — ЖЭТФ, 1975, т. 69, с. 372.
475. Golin S., Phys. Rev., **132**, 178 (1963).
476. Goodenough J. B., Phys. Rev., **B 5**, 2764 (1972).
477. Goodman A. M., Phys. Rev., **164**, 1145 (1967).
478. Graczyk J. F., Chaudhari P., Phys. Stat. Sol., **B 58**, 163 (1973).
479. Graczyk J. F., Chaudhari P., Phys. Stat. Sol., **B 58**, 501 (1973).
480. Grant A. J., Davis E. A., Solid State Commun., **15**, 563 (1974).
481. Grant A. J. et al., Garmisch, 1974, p. 325.
482. Greaves G. N., J. non-cryst. Solids, **11**, 427 (1973).
483. Greaves G. N., Ph. D. Thesis, University of Cambridge (1975).
484. Greaves G. N., Williamsburg, 1976, p. 136.
485. Greaves G. N., Davis E. A., Phil. Mag., **29**, 1201 (1974).
486. Greaves G. N., Davis E. A., Proc. 12th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors (ed. M. H. Pilkuhn), 1974, p. 1047, Teubner, Stuttgart.
487. Greaves G. N., Davis E. A., Bordas J., Phil. Mag., **34**, 265 (1976).
488. Greaves G. N., Knights J., Davis E. A., Garmisch, 1974, p. 369.
489. Greaves G. N. et al., Ленинград, Структура и свойства некристаллических полупроводников, 1976, с. 264.
490. Greaves G. N., Elliott S. R., Davis E. A., Ado. Phys., 1979.
491. Greene M. P., Kohn W., Phys. Rev., **137**, 513 (1965).
492. Greenfield A. J., Phys. Rev. Lett., **16**, 6 (1966).
493. Greenwood D. A., Proc. phys. Soc., **71**, 585 (1958).
494. Greenwood D. A., Aberdeen, 1973, p. 127.
495. Greiner J. D., Shanks H. R., Wallace D. C., J. chem. Phys., **36**, 772 (1962).
496. Grigorovici R., Mater. Res. Bull., **3**, 13 (1968).
497. Grigorovici R., Aberdeen, 1973, p. 191.
498. Grigorovici R., в кн.: Amorphous and Liquid semiconductors (ed. J. Tauc), Plenum Press, New York, 1974, p. 45.
499. Grigorovici R., Bolu A., Proc. 11th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Warsaw, 1972, p. 453, PWN-Polish Scientific Publishers, Warsaw.
500. Grigorovici R., Mănăila R., J. non-cryst. Solids, **1**, 371 (1969).
501. Grigorovici R., Mănăila R., Thin Solid Films, **1**, 343 (1967).
502. Grigorovici R., Vancu A., Thin Solid Films, **2**, 105 (1968).
503. Grigorovici R., Croitoru N., Dévényi A., Phys. Stat. Sol., **23**, 621 (1967).
504. Grimmeiss H. G., Ann. Rev. Mater. Sci., **7**, 100 (1977).
505. Grimmeiss H. C. et al., Proc. 12th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors (ed. M. H. Pilkuhn), Teubner, Stuttgart, 1974, p. 386.
506. Grosse P., Die Festkörpereigenschaften von Tellur — Springer Tracts modern Phys., **48**, Springer, Berlin, 1969.
507. Grunwald H. P., Blakney R. M., Phys. Rev., **165**, 1006 (1968).
508. Губанов А. И. Квантово-электронная теория аморфных проводников. — М. — Л.: Изд-во АН СССР, 1963.
509. Guiner A. et al., Small angle scattering of X-rays, Wiley, New York, 1955.
510. Gummel H., Lax M., Ann. Phys. N. Y., **2**, 28 (1957).
511. Güntherodt H.-J., Künzi H. U., Phys. kondens. Mater., **16**, 117 (1973).
512. Güntherodt H.-J., Hauser E., Künzi H. U., Phys. Lett., **A 48**, 201 (1974).
513. Güntherodt H.-J., Hauser E., Künzi H. U., Proc. 3rd Int. Conf. on Liquid Metals, Bristol (eds. R. Evans, D. A. Greenwood), The Institute of Physics, London, 1977, p. 324.
514. Gurman S. J., Pendry J. B., Solid State Commun., **20**, 287 (1976).
515. Gurney R. W., Mott N. F., Trans. Faraday Soc., **34**, 506 (1938).
516. Guttman L., Williamsburg, 1976, p. 268.
517. Haack D., Proc. 4th Int. Conf. on the Physics of Non-Crystalline Solids, Clauthal-Zellerfeld (ed. G. H. Frischat), Trans. Tech. Publications, Aedermannsdorf, Switzerland, 1977, p. 384.
518. Hagenmuller P., Prog. solid state Chem., **5**, 71 (1971).

519. Hagston W. E., Lowther J. E., *Physica*, **70**, 40 (1973).
520. Haisty R. W., Krebs H., *J. non-cryst. Solids*, **1**, 399 (1969).
521. Haisty R. W., Krebs H., *J. non-cryst. Solids*, **1**, 427 (1969).
522. Halder N. C., Wagner C. N. J., *J. chem. Phys.*, **47**, 4385 (1967).
523. Halperin B. I., *Adv. chem. Phys.*, **13**, 123 (1967).
524. Halperin B. I., Lax M., *Phys. Rev.*, **148**, 722 (1966).
525. Halperin B. I., Rice T. M., *Rev. mod. Phys.*, **40**, 755 (1968).
526. Halperin B. I. et al., *Phys. Rev.*, **156**, 351 (1967).
527. Hamilton E. M., *Phil. Mag.*, **26**, 1043 (1972).
528. Haneman D., *Phys. Rev.*, **170**, 705 (1968).
529. Hanson R. C., Brown F. C., *J. appl. Phys.*, **31**, 210 (1960).
530. Harrison J. P., Marko J. R., *Phil. Mag.*, **34**, 789 (1976).
531. Harrison W. A., *Pseudopotentials in the theory of metals*, Benjamin, New York, 1966, [Имеется перевод: Харрисон У., Псевдопотенциалы в теории металлов. — М.: Мир, 1968.]
532. Hartke J. L., *Phys. Rev.*, **125**, 1177 (1962).
533. Hartke J. L., Regensburger P. J., *Phys. Rev.*, **A 139**, 970 (1965).
534. Hartman R., *Phys. Rev.*, **181**, 1070 (1969).
535. Hasegawa A., *J. phys. Soc. Japan*, **19**, 504 (1964).
536. Hattori K., *J. phys. Soc. Japan*, **38**, 669 (1975).
537. Hauser J. J., *Phys. Rev. Lett.*, **29**, 476 (1972).
538. Henisch H. K., *Sci. Am.*, **221** (Nov.), 30 (1969).
539. Hauser J. J., *Phys. Rev.*, **B 9**, 2623 (1974).
540. Hauser J. J., *Yorktown Heights*, 1974, p. 338.
541. Hauser J. J., *Phys. Rev.*, **B 11**, 738.
542. Hauser J. J., *Solid State Commun.*, **19**, 1049 (1976).
543. Hauser J. J., Hutton R. S., *Phys. Rev. Lett.*, **37**, 868 (1976).
544. Hauser J. J., Staudinger A., *Phys. Rev.*, **B 8**, 607 (1973).
545. Hauser J. J., Di Salvo F. J., Hutton R. S., *Phil. Mag.*, **35**, 1557 (1977).
546. Haydock R., Heine V., Kelly M. J., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **5**, 2845 (1972).
547. Haydock R., Heine V., Kelly M. J., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **8**, 2591 (1975).
548. Hayes T. M., Knights J. C., Mikkelsen J. C., *Edinburgh*, 1977, p. 73.
549. Hayes T. M., Sen P. N., Hunter S. H., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **9**, 4357 (1976).
550. Heikes R. R., Ure R. W., *Thermoelectricity*, Interscience, New York, 1961, p. 81.
551. Heine V., *Solid State Phys.*, **24**, 1 (1970).
552. Heine V., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **4**, L221 (1971).
553. Helms C. R., Spicer W. E., Pereskakov V., *Appl. Phys. Lett.*, **24**, 318 (1974).
554. Henderson D., *Computational solid state physics* (eds. F. Herman N. W. Dalton, T. R. Koehler), Plenum Press, New York, 1972, p. 175.
555. Henderson D., Herman F., *J. non-cryst. Solids*, **8—10**, 359 (1972).
556. Henderson D., Ortenburger I. B., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **6**, 631 (1973).
557. Henderson D., Herman F., Ortenburger I. B., *Garmisch*, 1974, p. 991.
558. Henisch H. K., *Sci. Am.*, **221** (Nov.), 30 (1969).
559. Henisch H. K., Pryor R. W., *Solid State Electron*, **14**, 765 (1971).
560. Henisch H. K., Smith W. R., Wihl W., *Garmisch*, 1974, p. 567.
561. Henkels H. W., Maczuk J., *J. appl. Phys.*, **24**, 1056 (1953).
562. Henry C. H., Lang D. V., *Phys. Rev.*, **B 15**, 989 (1977).
563. Hensel F., *Phys. Lett.*, **A 31**, 88 (1970).
564. Hensel F., *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **80**, 786 (1976).
565. Hensel F., Franck E. U., *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **70**, 1154 (1966).

566. Hensel F., Franck E. U., Rev. Mod. Phys., **40**, 697.
567. Hensel J. C., Phillips T. G., Rice T. M., Phys. Rev. Lett., **30**, 227 (1973).
568. Hensel J. C., Thomas G. A., Solid State Phys., **32**, 87 (1977).
569. Herbert D. C., Jones R., J. Phys. C: Solid State Phys., **4**, 1145 (1971).
570. Herd S. R., Chaudhary P., Phys. Stat. Sol., A **26**, 627 (1974).
571. Herman F., Van Dyke J. P., Phys. Rev. Lett., **21**, 1575 (1968).
572. Herman F. et al., в кн.: II—VI semiconducting compounds (ed. D. G. Thomas), Benjamin, New York, 1967, p. 503.
573. Higgins J. K., Temple V. K., Lewis J. E., J. non-cryst. Solids, **23**, 187 (1977).
574. Hill R. M., Proc. R. Soc., A **309**, 377 (1969).
575. Hill R. M., Phi. Mag., **23**, 59 (1971).
576. Hilton A. R., J. non-cryst. Solids, **2**, 28 (1970).
577. Hilton A. R., Brau M., Infrared Phys., **3**, 69 (1963).
578. Hindley N. K., J. non-cryst. Solids, **5**, 17, 31 (1970).
579. Hirose M., Tariguchi M., Osaka Y., Japan J. appl. Phys., **15**, 175 (1976).
580. Hodgkinson R. J., J. Phys. C: Solid State Phys., **7**, L9 (1974).
581. Hodgson J. N., Phil. Mag., **8**, 735 (1963).
582. Höhne M., Stasiw M., Phys. Stat. Sol., **28**, 247 (1968).
583. Holland L., Vacuum deposition of thin films, Chapman and Hall, London, 1963.
584. Holstein T., Ann. Phys. **8**, 343 (1959).
585. Holstein T., Phys. Rev., **124**, 1329 (1961).
586. Holstein T., Phil. Mag., **27**, 225 (1973).
587. Holstein T., Friedman L., Phys. Rev., **165**, 1019 (1968).
588. Hopfield J. J., Comments Solid State Phys., **1**, 16 (1968).
589. Hori J., Spectral properties of disordered chains and lattices, Pergamon Press, Oxford, 1968.
590. Hoshino H., Schmutzler R. W., Hensel F., Proc. 3rd Int. Conf. on Liquid Metals, Bristol (ed. R. Evans, and D. A. Greenwood), The Institute of Physics, London, 1977, p. 404.
591. Hoshino K., Watabe M., J. Phys. Soc. Japan, **43**, 1337 (1977).
592. Howe S. H., Le Comber P. G., Spear W. E., Solid State Commun., **9**, 65 (1971).
593. Howie A., Krivanek O. L., Rudee M. L., Phil. Mag., **27**, 235 (1973).
594. Huang K., Rhys A., Proc. R. Soc., A **204**, 406 (1951).
595. Hubbard J., Proc. R. Soc., A **277**, 237 (1964).
596. Hudgens S. J., Phys. Rev., B **7**, 2481 (1973).
597. Hudgens S. J., Phys. Rev., B **14**, 1547 (1976).
598. Hudgens S. J. et al., Williamsburg, 1976, p. 130.
599. Hughes R. C., Phys. Rev. Lett., **30**, 1333 (1973).
600. Hughes R. C., Appl. Phys. Lett., **26**, 436 (1975).
601. Hughes R. C., Phys. Rev., B **15**, 2012 (1977).
602. Hultgren R., Gingrich N. S., Warren B. E., J. Chem. Phys., **3**, 351 (1935).
603. Hung C. S., Gleissman J. R., Phys. Rev., **79**, 726 (1950).
604. Hunter S. H., Bienenstock A., Hayes T. M., Cambridge, 1977, p. 73.
605. Hunter S. H., Bienenstock A., Edinburgh, 1977, p. 78.
606. Hurst C. H., Davis E. A., Garmisch, 1974, p. 349; J. non-cryst. Solids, **16**, 343, 355 (1974).
607. Hutchisson E., Phys. Rev., **36**, 410 (1930).
608. Ieda M., Sawa G., Kato S., J. appl. Phys., **42**, 3737 (1971).
609. Ikehata S., Sasaki W., Kobayashi S., J. phys. Soc. Japan, **39**, 1492 (1975).
610. Ilschner B. R., Wagner C., Acta metall., **6**, 712 (1958).
611. Иоффе А. Ф., Регель А. П., Progr. Semicond., **4**, 237 (1960).
612. Ивкин Е. Б., Коломиец Б. Т., J. non-cryst. Solids, **3**, 41 (1970).
613. James H. M., Ginzburg A. S., J. phys. Chem., **57**, 840 (1953).
614. Jarrett H. S. et al., Mater. Res. Bull., **8**, 877 (1973).

615. Jenkins T. E., Levy A. W., Hodby J. W., Phil. Mag., **34**, 397 (1976).
616. Joannopoulos J. D., Williamsburg, 1976, p. 108.
617. Joannopoulos J. D., Cohen M. L., Phys. Rev., B **7**, 2644 (1973).
618. Joannopoulos J. D., Cohen M. L., Phys. Rev., B **8**, 2733 (1973).
619. Joannopoulos J. D., Solid State Phys., **31**, 71 (1976).
620. Joannopoulos J. D., Pollard W. B., Solid State Commun., **20**, 947 (1976).
621. Joannopoulos J. D., Yndurain F., Phys. Rev., B **10**, 5164 (1974).
622. Joannopoulos J. D., Schlüter M., Cohen M. L., Phys. Rev., B **11**, 2186 (1975).
623. Jones D. I., Le Comber P. G., Spear W. E., Phil. Mag., **36**, 541 (1977).
624. Jones D. I., Spear W. E., Le Comber P. G., J. non-cryst. Solids, **20**, 259 (1976).
625. Jones D. P., Thomas N., Phillips W. A., Phil. Mag., B **38** (1978).
626. Jones H., Proc. R. Soc., A **144**, 225 (1934).
627. Jones R., Garmisch, 1974, p. 969.
628. Jones R., Schaich W., J. Phys. C: Solid State Phys., **5**, 43 (1972).
629. Jonscher A. K., Nature (London), **256**, 566 (1975).
630. Jortner J., J. chem. Phys., **30**, 838 (1959).
631. Jortner J., Proc. 4th Int. Conf. on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (eds. E.-E. Koch, R. Haensel, C. Kunz), Pergamon, Oxford; Vieweg, Braunschweig, 1974, p. 263.
632. Jortner J., Rice S. A., Hochstrasser R. M., Adv. Photochem., **7**, 149 (1969).
633. Jortner J., Kestner N. R., Rice S. A., Cohen M. H., J. chem. Phys., **43**, 2614 (1965).
634. Jullien R., Jerome D., J. Phys. Chem. Solids, **32**, 257 (1971).
635. Jungk G., Phys. Stat. Sol., B **44**, 239 (1971).
636. Каган Ю., Жернов А. П. — ЖЭТФ, 1965, т. 48, с. 971.
637. Kamimura H., Mott N. F., J. phys. soc. Japan, **40**, 1351 (1976).
638. Kane E. O., Phys. Rev., **131**, 79 (1963).
639. Kaneyoshi T., J. Phys. C: Solid State Phys., **5**, L247 (1972).
640. Kaneyoshi T., Phys. Stat. Sol., B **66**, K1 (1974).
641. Kaneyoshi T., Phil. Mag., **33**, 11 (1976).
642. Kanzaki H., Sakuragi S., Photogr. Sci. Eng., **17**, 69 (1973).
643. Kanzaki H., Sakuragi S., Sakamoto K., Solid State Commun., **9**, 999 (1971).
644. Känzig W., Phys. Rev., **99**, 1890 (1955).
645. Kaplan D., Solomon I., Mott N. F., J. Phys. (Paris), **39**, L-51 (1978).
646. Kaplan D., Lépine D., Petroff Y., Thirry P., Phys. Rev. Lett., **35**, 1376 (1975).
647. Kaplow R., Rowe T. A., Averbach B. L., Phys. Rev., **168**, 1068 (1968).
648. Kasen M. B., Phil. Mag., **21**, 599 (1970).
649. Kastner M., Phys. Rev. Lett., **28**, 355 (1972).
650. Kastner M., Edinburgh, 1977, p. 504.
651. Kastner M., Fritzsche H., Mater. Res. Bull., **5**, 631 (1970).
652. Kastner M., Fritzsche H., Phil. Mag., **37**, 199 (1978).
653. Kastner M., Adler D., Fritzsche H., Phys. Rev. Lett., **37**, 1504 (1976).
654. Kasuya T., Yanase A., Rev. Mod. Phys., **40**, 684 (1968).
655. Kasuya T., Yanase A., Takeda T., Solid State Commun., **8**, 1551 (1970).
656. Katz M. J., Phys. Rev., A **140**, 1323 (1965).
657. Katz M. J., Koenig S. H., Lopez A. A., Phys. Rev. Lett., **15**, 828 (1965).
658. Kawaji S., Wakabayashi J., Solid State Commun., **22**, 87 (1977).
659. Keating P. N., Phys. Rev., **145**, 637 (1966).
660. Keem J. E., Honig J. M., Van Zandt L. L., Phil. Mag., B **37**, 537 (1978).
661. Keil T. H., Phys. Rev., **144**, 582 (1966).
662. Келдыш Л. Б., Конаев Ю. Б. — ФТТ, 1964, т. 6, с. 2791.
663. Keller H., Stuke J., Phys. Stat. Sol., **8**, 831 (1965).
664. Keller J., J. Phys. C: Solid State Phys., **4**, 3143 (1971).

665. *Keller J., Fritz J., Garritz A.*, J. Phys. (Paris), **35**, C4-379 (1974).
666. *Kelly M. J.*, Yorktown Heights, 1974, p. 174.
667. *Kelly M. J., Bullett D. W.*, J. non-cryst. Solids, **21**, 155 (1976).
668. *Kelly M. J., Bullett D. W.*, Solid State Commun., **18**, 593 (1976).
669. *Kennedy T. N., Maskenzie J. D.*, Phys. Chem. Glasses, **8**, 169 (1967).
670. *Khanna S. N., Jain A.*, Phys. Rev., B **11**, 3662 (1975).
671. *Kiel A.*, Proc. 3rd Int. Conf. on Quantum Electronics, Paris (eds. P. Gri-vet, N. Bloembergen), Columbia University Press, New York 1964, p. 765.
672. *Kikuchi M.*, J. phys. soc. Japan, **29**, 296 (1970).
673. *Kikuchi M.*, J. phys. Soc. Japan, **37**, 904 (1974).
674. *Killias H. R.*, Phys. Lett., **20**, 5 (1966).
675. *Kimura T., Freeman G. R.*, Can. J. Phys., **52**, 2220 (1974).
676. *King C. H., Phillips W. A., de Neufville J. P.*, Phys. Rev. Lett., **32**, 538 (1974).
677. *Kirby P. B., Davis E. A.*, Proc. 14th Int. Conf. on the Physics of Semi-conductors, 1979.
678. *Kirkpatrick S.*, Phys. Rev. Lett., **27**, 1722 (1971).
679. *Kirkpatrick S.*, Solid State Commun., **12**, 1279 (1973).
680. *Kirkpatrick S.*, Rev. Mod. Phys., **45**, 574 (1973).
681. *Kirkpatrick S.*, Garmisch., 1974, p. 183.
682. *Kishimoto N. et al.*, Solid State Commun., **20**, 31 (1976).
683. *Klafter J., Jortner J.*, Chem. Phys. Lett., **49**, 410 (1977).
684. *Klinger M. I.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **9**, 3955 (1976).
685. *Kneppo I., Luby S., Cervenák J.*, Thin Solid Films, **17**, 43 (1973).
686. *Knights J. C.*, Solid State Commun., **16**, 515 (1975).
687. *Knights J. C.*, Phil. Mag., **34**, 663 (1976).
688. *Knights J. C.*, Williamsburg, 1976, p. 296.
689. *Knights J. C.*, Edinburgh, 1977, p. 435.
690. *Knights J. C., Davis E. A.*, J. Phys. Chem. Solids, **35**, 543 (1974).
691. *Knights J. C., Mahan J. E.*, Solid State Commun., **21**, 983 (1977).
692. *Knights J. C., Biegelsen D. K., Solomon I.*, Solid State Comm., **22**, 133 (1977).
693. *Knights J. C., Lucovsky G., Nemanich R. J.*, Phil. Mag., B **37**, 467 (1978).
694. *Knotek M. L.*, Yorktown Heights, 1974, p. 297.
695. *Knotek M. L.*, J. Vac. Sci. Technol., **12**, 217 (1975).
696. *Knotek M. L.*, Solid State Commun., **17**, 1431 (1975).
697. *Knotek M. L.*, Phys. Rev., B **16**, 2629 (1977).
698. *Knotek M. L., Donovan T. M.*, Phys. Rev. Lett., **30**, 652 (1973).
699. *Knotek M. L., Pollak M.*, Phys. Rev., B **9**, 664 (1974).
700. *Knotek M. L., Pollak M.*, Phil. Mag., **35**, 1133 (1976).
701. *Knotek M. L., Pollak M., Donovan T. M.*, Garmisch, 1974, p. 225.
702. *Knotek M. L. et al.*, Phys. Rev. Lett., **30**, 853 (1973).
703. *Knox R. S.*, Theory of excitons — Solid State Phys. Suppl., **5** (1963).
704. *Kobayashi N. et al.*, Solid State Commun., **24**, 9 (1977).
705. *Koc S., Závětova M., Zemek J.*, Thin Solid Films, **10**, 165 (1972).
706. *Kočka J.*, Czech. J. ob Phys., **B26**, 807 (1976).
707. *Kočka J., Tříska A., Stourac L.*, Ленинград, 1976, с. 249.
708. *Kohn W.*, Phys. Rev. Lett., **19**, 439 (1967).
709. *Коломиец Б. Т.*, Phys. Stat. Sol., **7**, 359, 713 (1964).
710. *Коломиец Б. Т., Лебедев Э. А.* — ФТП, 1966, т. 8, с. 1136.
711. *Коломиец Б. Т., Лебедев Э. А.* — ФТП, 1967, т. 1, с. 300.
712. *Коломиец Б. Т., Любин В. М.*, Phys. Stat. Sol., A **17**, 11 (1973).
713. *Коломиец Б. Т. и др.* — ФТП, 1972, т. 6, с. 197.
714. *Коломиец Б. Т. и др.*, J. non-cryst. Solids **4**, 289 (1970).
715. *Коломиец Б. Т., Мамонтова Т. Н.*, J. non-cryst. Solids, **8—10**, 1004 (1972).
716. *Коломиец Б. Т. и др.* — ФТП, 1968, т. 4, с. 1103.

717. Коломиец Б. Т. и др., Phys. Stat. Sol., 27, K15 (1968).
718. Коломиец Б. Т. и др., Phys. Stat. Sol., A11, 441 (1972).
719. Коломиец Б. Т. и др., J. non-cryst. Solids, 5, 402 (1971).
720. Коломиец Б. Т. и др., Garmisch, 1974, p. 939.
721. Коломиец Б. Т. и др., J. non-cryst. Solids, 4, 45 (1970).
722. Koningsberger D. C., Van Wolput J. H. M. C., Rieter P. C. U., Chem. Phys. Lett., 8, 145 (1971).
723. Koo J., Walker L. R., Geschwind S., Phys. Rev. Lett., 35, 1669 (1975).
724. Kopelman R. et al., J. chem. Phys., 62, 292 (1975).
725. Косарев В. В. — ФТП, 1975, т. 8, с. 1378.
726. Kosek F., Tauc J., Czech. J. Phys., B 20, 94 (1970).
727. Kramer B., Phys. Stat. Sol., 41, 649 (1970).
728. Kramer B., Phys. Stat. Sol., 41, 725 (1970).
729. Kramer B., Phys. Stat. Sol., B 47, 501 (1971).
730. Kramer B., Treusch J., Yorktown Heights, 1974, p. 133.
731. Kramer B. et al., Phys. Rev. Lett., 25, 1020 (1970).
732. Krebs H., Fundamentals of inorganic crystal chemistry, McGraw-Hill, New York, 1968. [Имеется перевод: Krebs Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. — М.: Мир, 1971.]
733. Krebs H., J. non-cryst. Solids, 1, 455 (1969).
734. Krebs H., Fischer P., Discuss. Faraday Soc., No. 50, p. 35, 1971.
735. Krebs H., Gruber H. U., Z. Naturforsch., 22a, 96 (1967).
736. Krebs H., Schultze-Gebhardt F., Z. anorg. allg. Chem., 283, 263 (1955).
737. Krebs H., Steffen R., Z. anorg. allg. Chem., 327, 224 (1964).
738. Krebs H., Holtz W., Worms K. H., Chem. Ber., 90, 1031 (1957).
739. Krieger J. B., Meeks T., Phys. Rev., B 8, 2780 (1973).
740. Krieger J. B., Strauss S., Phys. Rev., 169, 674 (1968).
741. Krishnan K. S., Bhatia A. B., Nature (London), 156, 503 (1945).
742. Krivanek O. L., Gaskell P. H., Howle A., Nature (London), 262, 454 (1976).
743. Kroll D. M., Phys. Rev., B 9, 1669 (1974).
744. Kroll D. M., Cohen M. H., J. non-cryst. Solids, 8—10, 544 (1972).
745. Kubelik J., Třiska A., Czech. J. Phys., B 23, 115 (1973).
746. Kubo R., Phys. Rev., 86, 929 (1952).
747. Kubo R., Can. J. Phys., 34, 1274 (1956).
748. Kubo R., Toyozawa Y., Prog. theor. Phys., 13, 160 (1955).
749. Kumeda M. et al., Japan J. appl. Phys., 15, 201 (1976).
750. Kumeda M. et al., Phys. Stat. Sol., B 73, K19 (1976).
751. Kurkijärvi J., Phys. Rev., B 8, 922 (1973).
752. Kurkijärvi J., Phys. Rev., B 9, 770 (1974).
753. Kurosawa T., Sugimoto H., Prog. theor. Phys. Supp., No. 57, 217 (1975).
754. La Cource W. A., Twaddell V. A., Mackenzie J. D., J. non-cryst. Solids, 3, 234 (1970).
755. Lakatos A. I., Abkowitz M., Phys. Rev., B 3, 1791 (1971).
756. Ландау Л. Д., Phys. Z. Sowjetunion, 3, 664 (1933).
757. Landauer R., J. appl. Phys., 23, 779 (1952).
758. Landauer R., Phil. Mag., 21, 863 (1970).
759. Landauer R., Helland J. C., J. chem. Phys., 22, 1655 (1954).
760. Lannin J. S., Williamsburg, 1976, p. 123.
761. Lannin J. S., Phys. Rev., B 15, 3863 (1977).
762. Lannin J. S., Eno H. F., Luo H. L., Solid State Commun., 25, 81 (1978).
763. Lanyon H. P. D., Phys. Rev., 130, 134 (1963).
764. Lasjauntas J. C. et al., Solid State Commun., 17, 1045 (1975).
765. Last B. J., Thouless D. J., Phys. Rev. Lett., 27, 1719 (1971).
766. Laude L. D., Willis R., Fitton B., Garmisch, 1974, p. 277.
767. Lax M., Rev. Mod. Phys., 23, 287 (1951).
768. Lax M., Phys. Rev., 85, 621 (1952).

769. *Lax M., Phillips J. C.*, Phys. Rev., **110**, 41 (1958).
770. *Layne C. B., Lowdermilk W. H., Weber M. J.*, Phys. Rev., B **16**, 10 (1977).
771. *Leadbetter A. J., Apling A. J., Daniel M. F.*, J. non-cryst. Solids, **21**, 47 (1976).
772. *Leadbetter A. J., Smith P. M., Seyfert P.*, Phil. Mag., **33**, 441 (1976).
773. *Leadbetter A. J. et al.*, Cambridge, 1977, p. 23.
774. *Le Comber P. G., Spear W. E.*, Phys. Rev. Lett., **25**, 509 (1970).
775. *Le Comber P. G.*, Williamsburg, 1976, p. 284.
776. *Le Comber P. G., Jones D. I., Spear W. E.*, Phil. Mag., **35**, 1173 (1977).
777. *Le Comber P. G., Madan A., Spear W. E.*, J. non-cryst. Solids, **11**, 219 (1972).
778. *Le Comber P. G., Madan A.*, Aberdeen, 1973, p. 373.
779. *Le Comber P. G. et al.*, Garmisch, 1974, p. 245.
780. *Lee P. A., Beni G.*, Phys. Rev., B **15**, 2862 (1977).
781. *Lee P. A., Pendry J. B.*, Phys. Rev., B **11**, 2795 (1975).
782. *Lee S. H.*, Appl. Phys. Lett., **21**, 544 (1972).
783. *Lekner J.*, Phys. Rev., **158**, 130 (1967).
784. *Lekner J.*, Phys. Lett., A **27**, 341 (1968).
785. *Lekner J., Bishop A. R.*, Phil. Mag., **27**, 297 (1972).
786. *Lemke B. P., Haneman D.*, Phys. Rev. Lett., **35**, 1379 (1975).
787. *Lepine D. J.*, Phys. Rev., **6**, 436 (1972).
788. *Lepine D., Grazulis V. A., Kaplan D.*, Proc. 13th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Rome (ed. F. G. Fumi), 1976, p. 1081, Tipografia Marves, Rome.
789. *Levy A. W., Green M., Gee W.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **7**, 352 (1974).
790. *Lewis A.*, Phys. Rev. Lett., **29**, 1555 (1972).
791. *Lewis A. J.*, Ленинград, Электронные явления в некристаллических полупроводниках, 1976, с. 299; Phys. Rev., B **14**, 658 (1976).
792. *Lewis A. J. et al.*, Yorktown Heights, 1974, p. 27.
793. *Ley L. et al.*, Phys. Rev. Lett., **29**, 1088 (1972).
794. *Ley L. et al.*, Phys. Rev., B **8**, 641, (1973).
795. *Liang K. S., Bienenstock A., Bates C. W.*, Phys. Rev., B **10**, 1528 (1974).
796. *Liang W. Y., Beal A. R., J. Phys. C: Solid State Phys.*, **9**, 2823 (1976).
797. *Licciardello D. C., Thouless D. J.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **8**, 4157 (1975).
798. *Lieb E. H., Mattis D. C.*, Mathematical physics in one dimension, Academic Press, New York, 1966.
799. *Lien S. Y., Siversten J. M.*, Phil. Mag., **20**, 759 (1969).
800. *Лифшиц И. М.*, Adv. Phys., **13**, 483 (1964).
801. *Lightsey P. A.*, Phys. Rev., B **8**, 3586 (1973).
802. *Lightsey P. A., Lilienfeld D. A., Holcomb D. F.*, Phys. Rev., B **14**, 4730 (1976).
803. *Lizell B.*, J. chem. Phys., **20**, 672 (1952).
804. *Lloyd P.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **2**, 1717 (1969).
805. *Long M. et al.*, Phys. Rev., B **13**, 1821 (1976).
806. *Loveland R. J., Spear W. E., Al-Sharbaty A.*, J. non-cryst. Solids, **13**, 55 (1973/74).
807. *Loveland R. J., Spear W. E., Al-Sharbaty A.*, Phys. Stat. Sol., B **49**, 633 (1972).
808. *Lucovsky G.*, Garmisch, 1974, p. 1099.
809. *Lucovsky G., Galeener F. L.*, Ленинград, Структура и свойства некристаллических полупроводников, 1976, с. 207.
810. *Lucovsky G., Knights J. C.*, Phys. Rev., B **10**, 4324 (1974).
811. *Lucovsky G. et al.*, Cambridge, 1977, p. 127.
812. *Lucovsky G. et al.*, Phys. Rev., B **10**, 5134 (1974).
813. *Lucovsky G. et al.*, Solid State Commun., **5**, 113 (1967).

814. *Lueder H., Spenke E.*, Z. tech. Phys., **16**, 11 (1935).
815. *Lukes T.*, J. non-cryst. Solids, **8—10**, 470 (1972).
816. *Lukes T.*, Phil. Mag., **32**, 1033 (1972).
817. *Lukes T., Somaratna K. T. S.*, J. non-cryst. Solids, **4**, 452 (1970).
818. *Lukes T., Nix B., Suprpto B.*, Phil. Mag., **26**, 1239 (1972).
819. *Lyo S. K., Holstein T.*, Phys. Rev., B **8**, 682 (1973).
820. *Ma W., Anderson R. M.*, Appl. Phys. Lett., **25**, 101 (1974).
821. *McGill T. C., Klima J.*, Phys. Rev., B **5**, 1517 (1972).
822. *Mackintosh A. R.*, J. chem. Phys., **38**, 1991 (1963).
823. *McWhan D. B., Rice T. M., Schmidt P. H.*, Phys. Rev., **177**, 1063 (1969).
824. *Madan A., Le Comber P. G., Spear W. E.*, J. non-cryst. Solids, **20**, 239 (1976).
825. *Mader S.*, J. Vac. Sci. Technol., **2**, 35 (1965).
826. *Mader S. et al.*, Appl. Phys. Lett., **3**, 201 (1963).
827. *Mahan G. D.*, Phys. Rev., **145**, 602 (1966).
828. *Mahan J. E., Bube R. H.*, J. non-cryst. Solids, **24**, 29 (1977).
829. *Mahdjuri F.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **8**, 2248 (1975).
830. *Mahr H.*, Phys. Rev., **132**, 1880 (1963).
831. *Main C.*, Ph. D. Thesis, University of Edinburgh, 1974.
832. *Main C., Owen A. E.*, Aberdeenn, 1973, p. 527.
833. *Majerníková E.*, Phys. Stat. Sol., B **63**, 251 (1974).
834. *Majerníková E.*, Phys. Lett., A **48**, 266 (1974).
835. *Majerníková E.*, Phys. Stat. Sol., B **70**, K47 (1975).
836. *Makinson R. E. B., Roberts A. P.*, Proc. phys. Soc., **79**, 222 (1962).
837. *Male J. C.*, Br. J. appl. Phys., **18**, 1543 (1967).
838. *Male J. C.*, Electron Lett., **6**, 91 (1970).
839. *Malhotra A. K., Neudeck G. W.*, Appl. Phys. Lett., **24**, 557 (1974).
840. *Malhotra A. K., Neudeck G. W.*, J. appl. Phys., **46**, 2690 (1975).
841. *March N. H.*, Liquid metals, Pergamon Press, Oxford, 1968.
842. *March N. H.*, Can. J. Chem., **35**, 2165 (1977).
843. *Marello V. et al.*, Phys. Rev. Lett., **31**, 593 (1973).
844. *Mark P., Hartman T. E.*, J. appl. Phys., **39**, 2163 (1968).
845. *Marshall J., Fischer F. D., Owen A. E.*, Garmisch, 1974, p. 1305.
846. *Marshall J. M.*, Phil. Mag., **36**, 959 (1977).
847. *Marshall J., Miller G. R.*, Phil. Mag., **27**, 1151 (1973).
848. *Marshall J., Owen A. E.*, Phil. Mag., **24**, 1281 (1971).
249. *Marshall J., Owen A. E.*, Phil. Mag., **31**, 1341 (1975).
850. *Marshall J., Owen A. E.*, Phil. Mag., **33**, 457 (1976).
851. *Martin B. G., Lerner L. S.*, Phys. Rev., B **6**, 3032 (1972).
852. *Martin R. M., Lucovsky G., Helliwell K.*, Phys. Rev., **13**, 1383 (1976).
853. *Maschke K., Thomas P.*, Phys. Stat. Sol., **39**, 453 (1970).
854. *Maschke K., Thomas P.*, Phys. Stat. Sol., **41**, 743 (1970).
855. *Maschke K., Overhof H., Thomas P.*, Phys. Status Solidi, B **62**, 113 (1974).
856. *Massen C. H., Weijs A. G. L. M., Poulis J. A.*, Trans. Faraday Soc., **60**, 317 (1964).
857. *Massenet O., Daver H., Geneste J.*, J. Phys. (Paris), **35**, C4-279 (1974).
858. *Matsubara T., Kaneyoshi T.*, Prog. theor. Phys., **40**, 1257 (1968).
859. *Matsubara T., Toyozawa Y.*, Prog. theor. Phys., **26**, 739 (1961).
860. *Matsuda H., Ishii K.*, Prog. theor. Phys. Suppl., **45**, 56 (1970).
861. *Matyáš M.*, Ленинград, Структура и свойства некристаллических полупроводников, 1976, с. 13.
862. *Meek P. E.*, Phil. Mag., **34**, 767 (1976).
863. *Meek P. E.*, Phil. Mag., **33**, 897 (1976).
864. *Meek P. E.*, Proc. 4th Int. Conf. on the Physics of Non-Crystalline Solids, Clausthal — Zellerfeld (ed. G. H. Frischat), Trans. Tech. Publications, Aedermannsdorf, Switzerland, 1977, p. 586.
865. *Meek P. E.*, Cambridge, 1977, p. 235.

866. Meek P. E., J. Phys. C: Solid State Phys., **10**, L59 (1977).
867. Meeks T., Kreiger J. B., Phys. Rev., **185**, 1068 (1969).
868. Meimaris D. et al., Phil. Mag., **35**, 1633 (1977).
869. Mell H., Garmisch, 1974, p. 203.
870. Mell H., Yorktown Heights, 1974, p. 357.
871. Mell H., Stuke J., J. non-cryst. Solids, **4**, 304 (1970).
872. Mellor J. W., A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, IX, 1929.
873. Methfessel S., Mattis D. C., Handb. Phys., **18**, 387 (1968).
874. Mikoshiba N., Phys. Rev., **127**, 1954 (1962).
875. Mikoshiba N., Rev. Mod. Phys., **40**, 833 (1968).
876. Mikoshiba N., Gonda S., Phys. Rev., **127**, 1954 (1962).
877. Miller A., Abrahams S., Phys. Rev., **120**, 745 (1960).
878. Miller L. S., Howe S., Spear W. E., Phys. Rev., **166**, 871 (1968).
879. Milnes A. G., Deep impurities in semiconductors, Wiley, New York. (Имеется перевод: Милно А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. — М.: Мир, 1977.)
880. Milward R. C., Neuringer L. J., Phys. Rev. Lett., **15**, 664 (1965).
881. Mitchell D. L., Bishop S. G., Taylor P. C., J. non-cryst. Solids, **8—10**, 231 (1972).
882. Mole P. J., Ph. D. Thesis, University of Cambridge, 1978.
883. Mollot F., Cernogora J., Benoit A. La Guillaume C., Phys. Status Solidi, **A 21**, 281 (1974).
884. Mooij J. H., Phys. Stat. Sol., **A 17**, 521 (1973).
885. Mookerjee A., J. Phys. C: Solid State Phys., **6**, 1340 (1973).
886. Moore A. R., Appl. Phys. Lett., **31**, 762 (1977).
887. Moore W. J., Am. Sci., **48**, 109 (1960).
888. Moorjani K., Feldman C., в кн.: Boron and refractory borides (ed V. I. Matkovich), 1977, p. 581, Springer-Verlag, Vienna.
889. Moos H. W., J. Lumin., **1**, 2, 106 (1970).
890. Morgan M., Walley P. A., Phil. Mag., **23**, 661 (1971).
891. Morigaki K., Onda M., J. phys. Soc. Japan, **33**, 1031 (1972).
892. Morigaki K., Onda M., J. phys. Soc. Japan, **36**, 1049 (1974).
893. Mort J., Aberdeen, 1973, p. 475.
894. Mort J., Aberdeen, 1973, p. 493.
895. Mort J., Garmisch, 1974, p. 1361.
896. Mort J., Lakatos A. I., J. non-cryst. Solids, **4**, 117 (1970).
897. Moos S. C., Garmisch, 1974, p. 17.
898. Moss S. C., Graczyk, Phys. Rev. Lett., **23**, 1167 (1969).
899. Moss S. C., Graczyk, Proc. 10th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Cambridge, Mass. (ed. S. P. Keller, J. C. Hensel, F. Stern), United States Atomic Energy Commission, Washington, D. C., 1970, p. 658.
900. Moss S. C., Elynn P., Bauer L.-O., Phil. Mag., **27**, 441 (1973).
901. Moss S. C. et al., J. non-cryst. Solids, **13**, 185 (1973/74).
902. Moss T. C., Photoconductivity in the elements, Butterworths, London.
903. Mott N. F., Proc. R. Soc., **A 167**, 384 (1938).
904. Mott N. F., Proc. phys. Soc., **A 62**, 416 (1949).
905. Mott N. F., Can. J. Phys., **34**, 1356 (1956).
906. Mott N. F., Phil. Mag., **13**, 989 (1966).
907. Mott N. F., Adv. Phys., **16**, 49 (1967).
908. Mott N. F., J. non-cryst., Solids **1**, 1 (1968).
909. Mott N. F., Phil. Mag., **19**, 835 (1969).
910. Mott N. F., Contemp. Phys., **10**, 125 (1969).
911. Mott N. F., Phil. Mag., **22**, 7 (1970).
912. Mott N. F., Phil. Mag., **24**, 911 (1971).
913. Mott N. F., J. non-cryst. Solids, **8—10**, 1 (1972).
914. Mott N. F., Phil. Mag., **26**, 505 (1972).

915. *Mott N. F.*, *Phil. Mag.*, **26**, 1015 (1972).
916. *Mott N. F.*, *Phil. Mag.*, **26**, 1249 (1972).
917. *Mott N. F.*, *Adv. Phys.*, **21**, 785 (1972).
918. *Mott N. F.*, Aberdeen, 1973, p. 1.
919. *Mott N. F.*, *Electron. Power*, **19**, 321 (1973).
920. *Mott N. F.*, *Phil. Mag.*, **29**, 59 (1974).
921. *Mott N. F.*, *Phil. Mag.*, **29**, 613 (1974).
922. *Mott N. F.*, *Metal-insulator transitions*, Taylor and Francis, London, 1974.
923. *Mott N. F.*, *Phil. Mag.*, **32**, 159 (1975).
924. *Mott N. F.*, *J. phys. Chem.*, **79**, 2915 (1975).
925. *Mott N. F.*, *Phil. Mag.*, **31**, 217 (1975).
926. *Mott N. F.*, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **8**, L239 (1975).
927. *Mott N. F.*, *J. Phys. (Paris) Colloq.*, No. 4, C-4-301 (1976).
928. *Mott N. F.*, *Phil. Mag.*, **34**, 643 (1976).
929. *Mott N. F.*, *Commun. Phys.*, **1**, 203 (1976).
930. *Mott N. F.*, *Phil. Mag.*, **34**, 1101 (1976).
931. *Mott N. F.*, *Proc. 13th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Rome* (ed. F. G. Fumi), Tipografia Marves, Rome, 1976, p. 3.
932. *Mott N. F.*, *Phil. Mag.*, **35**, 111 (1977).
933. *Mott N. F.*, *Adv. Phys.*, **26**, 363 (1977).
934. *Mott N. F.*, *Proc. 4th Int. Conf. on the Physics of Non-Crystalline Solids* (ed. G. H. Frischat), Trans. Tech. Publications, Aedermannsdorf, Switzerland, 1977, p. 3.
935. *Mott N. F.*, Cambridge, 1977, p. 101.
936. *Mott N. F.*, *Contem. Phys.*, **18**, 225 (1977).
937. *Mott N. F.*, *Phil. Mag.*, **36**, 413 (1977).
938. *Mott N. F.*, *Phil. Mag.*, **B 37**, 377 (1978).
939. *Mott N. F.*, *Physics of SiO₂ and its interfaces* (ed. S. T. Panteliges), 1978, 1978, p. 1, Pergamon, New York.
940. *Mott N. F.*, *Davis E. A.*, *Phil. Mag.*, **17**, 1269 (1968).
941. *Mott N. F.*, *Gurney R. W.*, *Electronic processes in ionic crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1940. [Имеется перевод: *Мотт Н., Герни Р.* Электронные процессы в ионных кристаллах. — М.: ИЛ, 1950.]
942. *Mott N. F.*, *Jones H.*, *The theory of the properties of metals and alloys*, Clarendon Press, Oxford, 1936.
943. *Mott N. F.*, *Massey H. S. W.*, *The theory of atomic collisions* (3rd edn.), 1965, p. 86, Clarendon Press, Oxford. [Имеется перевод: *Мотт Н., Маску Г.* Теория атомных столкновений. — М.: Мир, 1969.]
944. *Mott N. F.*, *Stoneham A. M.*, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **10**, 3391 (1977).
945. *Mott N. F.*, *Street R. A.*, *Phil. Mag.*, **36**, 33 (1977).
946. *Mott N. F.*, *Twose W. D.*, *Adv. Phys.*, **10**, 107 (1961).
947. *Mott N. F.*, *Zinamon Z.*, *Rep. Prog. Phys.*, **33**, 881 (1970).
948. *Mott N. F.*, *Davis E. A.*, *Street R. A.*, *Phil. Mag.*, **32**, 961 (1975).
949. *Mott N. F.*, *et al.*, *Proc. R. Soc., A* **345**, 169 (1975).
950. *Moustakas T. D.*, Thesis, Columbia University, 1974.
951. *Moustakas T. D.*, *Paul W.*, *Phys. Rev.*, **B 16**, 1564 (1977).
952. *Moustakas T. D.*, *Weiser K.*, *Phys. Rev.*, **B 12**, 2448 (1975).
953. *Movaghar B.*, *Schweitzer L.*, *Phyt. Stat. Sol.*, **B 89**, 491 (1977).
954. *Mozzi R. L.*, *Warren B. E.*, *J. appl. Phys.*, **2**, 164 (1969).
955. *Mytilineou E.*, *Davis E. A.*, Edinburg, 1977, p. 632.
956. *Mytilineou E.*, *Roilos M.*, *Phil. Mag.*, **B 37**, 387 (1978).
957. *Nachtrieb N. H.*, *Adv. Chem. Phys.*, **31**, 465 (1975).
958. *Nagel S. R.*, *Tauc J.*, *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 380 (1975).
959. *Nagel S. R.*, *Tauc J.*, *Proc. 3rd Int. Conf. on Liquid Metals, Bristol* (eds. R. Evans, D. A. Greenwood), The Institute of Physics, London, 1977, p. 283.

960. Nagels P., Callaerts R., Denayer M., Garmisch, 1974, p. 867.
961. Nagels P. et al., Phys Stat. Sol., **41**, K39 (1970).
962. Nakamura A., Morigaki K., Solid State Commun., **14**, 41 (1974).
963. Nashashibi T. S., Austin I. G., Searle T. M., Phil. Mag., **35**, 831 (1977).
964. Nashashibi T. S., Austin I. G., Searle T. M., Edinburgh, 1977, p. 392.
965. Nemanich R. J. et al., Solid State Commun., **26**, 137 (1978).
966. Nemanich R. J., Solin S. A., Lucovsky G., Solid State Commun., **21**, 273 (1977).
967. Nérrou J. P., Filion A., Girard P.-E., J. Phys. C: Solid State Phys., **9**, 479 (1976).
968. Neudeck G. W., Malhotra A. K., J. appl. Phys., **46**, 2262 (1975).
969. Neugebauer C. A., Thin Solid Films, **6**, 443 (1970).
970. Neugebauer C. A., Webb M. B., J. appl. Phys., **33**, 74 (1962).
971. Nicholas R. J., Stradling R. A., Tidey R. J., Solid State Commun., **23**, 341 (1977).
972. Nielsen P., Phys. Rev., B **6**, 3739 (1972).
973. Noolandi J., Edinburgh, 1977, p. 224.
974. Nordheim L., Ann. Phys., **9**, 641 (1931).
975. North D. M., Enderby J. E., Egelstaff P. A., J. Phys. C: Solid State Phys., **1**, 1075 (1968).
976. Norton P., J. appl. Phys., **47**, 308 (1976).
977. Norton P., Phys. Rev. Lett., **37**, 164 (1976).
978. Nozik A. J., Phys. Rev., B **6**, 45 3(1972).
979. Oelhafen P., Surf. Sci., **47**, 422 (1975).
980. Oelhafen P., Diss. No. 5767, Zurich ETH, 1976.
981. Olechna D. J., Knox R. S., Phys. Rev., A **140**, 986 (1965).
982. Olley J. A., Solid State Commun., **13**, 1437 (1973).
983. Onomichi M., Arai T., Kudo K., J. non-cryst. Solids, **6**, 362 (1971).
984. Onsager L., Phys. Rev., **54**, 554 (1938).
985. Orłowski B. A., Spicer W. E., Mater. Res. Bull., **7**, 793 (1972).
986. Ortenburger I. B., Henderson D., Proc. 11th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Warsaw, PWN-Polish Scientific Publishers, Warsaw, 1972, p. 464.
987. Ortenburger I. B., Henderson D., Phys. Rev. Lett., **30**, 1047 (1973).
988. Ortenburger I. B., Henderson D., Yorktown Heights, 1974, p. 151.
989. Ortenburger I. B., Rudge W. E., Herman F., J. non-cryst. Solids, **8—10**, 653 (1972).
990. Osmun J. W., Fritzsche H., Yorktown Heights, 1974, p. 333.
991. Overhof H., Phys. Stat. Sol., B **67**, 709 (1975).
992. Overhof H., Thomas P., Ленинград, Структура и свойства некристаллических полупроводников, 1976, с. 107.
993. Overhof H., Uchtmann H., Hensel F., J. Phys. F: Met. Phys. **6**, 523 (1976).
994. Ovshinsky S. R., Phys. Rev. Lett., **21**, 1450 (1968).
995. Ovshinsky S. R., Edinburgh, 1977, p. 519.
996. Ovshinsky S. R., Klose P. H., J. non-cryst. Solids, **8—10**, 892 (1972).
997. Owen A. E., Glass Ind., **48**, 637, 695 (1967).
998. Owen A. E., Contemp. Phys., **11**, 227, 257 (1970).
999. Owen A. E., Aberdeen, 1973, p. 161.
1000. Owen A. E., Robertson J. M., J. non-cryst. Solids, **2**, 40 (1970).
1001. Paesler M. A. et al., Yorktown Heights, 1974, p. 37.
1002. Pai D. M., J. appl. Phys., **46**, 5122 (1975).
1003. Pai D. M., Enck R. C., Phys. Rev., B **11**, 5163 (1975).
1004. Pai D. M., Ing S. W., Phys. Rev., **173**, 729 (1968).
1005. Pai D. M., Scharfe M. E., J. non-cryst. Solids, **8—10**, 752 (1972).
1006. Pandya D. K., Rastogi A. C., Chopra K. L., J. appl. Phys., **46**, 2966 (1975).
1007. Pankove J. I., Carlson D. E., Appl. Phys. Lett., **29**, 620 (1976).

1008. *Pankove J. I., Carlson D. E.* Edinburgh, 1977, p. 402.
1009. *Паюова Г. X. и др.* — ЖЭТФ, 1967, т. 53, с. 1423.
1010. *Pantelides S. T., Harrison W. A.*, Phys. Rev., B **13**, 2667 (1976).
1011. *Papatriantafillou C., Economou E. N.*, Phys. Rev., B **13**, 920 (1976).
1012. *Papatriantafillou C., Economou E. N., Eggarter T. P.*, Phys. Rev., B **13**, 910 (1976).
1013. *Parke S., Webb R. S.*, J. Phys. Chem. Solids, **34**, 85 (1973).
1014. *Paul W., Connell G. A. N.*, в кн.: Physics of structurally disordered solids (ed. S. S. Mitra), 1976, p. 45, Plenum Press, New York.
1015. *Paul E., Connell G. A. N., Temkin P. J.*, Adv. Phys., **22**, 531 (1973).
1016. *Pauling L.*, The nature of the chemical bond (3rd edn.), Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1960.
1017. *Pearson A. D. et al.*, Advances in glass technology, Part I, 1962, p. 357, Plenum Press, New York.
1018. *Pendry J. B., Gurman S. J.*, Cambridge, 1977, p. 61.
1019. *Penn D. R.*, Phys. Rev., **128**, 2093 (1962).
1020. *Penney T. et al.*, AIP Conf. Proc. on Magnetism and Magnetic Materials (eds. C. D. Graham, J. J. Rhyne), No. 18, 1973, p. 908.
1021. *Pepper M.*, Commun. Phys., **1**, 147 (1976).
1022. *Pepper M.*, Proc. R. Soc., A **353**, 225 (1977); J. Phys. C: Solid State Phys., **10**, L173 (1977).
1023. *Pepper M., Pollitt S., Adkins C. J.*, Phys. Lett., A **48**, 113 (1974).
1024. *Pepper M., Pollitt S., Adkins C. J.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **7**, L273 (1974).
1025. *Pepper M. et al.*, Phys. Lett., A **47**, 71 (1974).
1026. *Perron J. C.*, Adv. Phys., **16**, 657 (1967).
1027. *Perron J. C.*, Conductivity in low-mobility materials (eds. N. Klein, D. S. Tannhauser, M. Pollak), 1971, p. 243, Taylor and Francis, London.
1028. *Petersen K. E., Adler D.*, J. appl. Phys., **47**, 256 (1976).
1029. *Peterson H., Kunz C.*, DESY Rep. SR-75/04 (1975).
1030. *Pettifer R. F., McMillan P. W., Gurman S. J.*, Cambridge, 1977, p. 63.
1031. *Pfeifer H. P., Freyland W., Hensel E.*, Ber. Bunsenges. phys. Chem., **80**, 716 (1976).
1032. *Pfister G.*, Phys. Rev. Lett., **33**, 1474 (1974).
1033. *Pfister G.*, Phys. Rev. Lett., **36**, 271 (1975).
1034. *Pfister G.*, Phil. Mag., **36**, 1147 (1977).
1035. *Pfister G.*, Edinburgh, 1977, p. 765.
1036. *Pfister G., Scher H.*, Phys. Rev., B **15**, 2062 (1977).
1037. *Pfister G., Scher H.*, Adv. Phys., **27**, 747 (1979).
1038. *Pfister G., Melnyk A. P., Scharfaj M. E.*, Solid State Commun., **21**, 907 (1977).
1039. *Phariseau P., Ziman J. M.*, Phil. Mag., **8**, 1487 (1963).
1040. *Phillip H. R.*, Solid State Commun., **4**, 73 (1966).
1041. *Phillip H. R.*, J. Phys. Chem. Solids, **32**, 1935 (1971).
1042. *Phillip H. R.*, J. non-cryst. Solids, **8—10**, 627 (1972).
1043. *Phillip H. R., Ehrenreich H.*, Phys. Rev., **129**, 1550 (1963).
1044. *Phillips J. C.*, Phys. Stat Sol., B **44**, K1 (1971).
1045. *Phillips J. C.*, Proc. 13th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Rome (ed. F. G. Fumi), 1976, p. 12, Tipografia Marves, Rome.
1046. *Phillips W. A.*, J. Low. Temp. Phys., **7**, 351 (1972).
1047. *Phillips W. A.*, Phil. Mag., **34**, 983 (1976).
1048. *Phillips W. A., Thomas N.*, Cambridge, 1977, 143.
1049. *Piché L. et al.*, Phys. Rev. Lett., **32**, 1426 (1974).
1050. *Pierce D. T., Spicer W. E.*, Phys. Rev. Lett., **27**, 1217 (1971).
1051. *Pierce D. T., Spicer W. E.*, Phys. Rev. B **5**, 3017 (1972).
1052. *Pike G. E.*, Phys. Rev., B **6**, 1572 (1972).
1053. *Pike G. E., Seager C. H.*, Phys. Rev., B **10**, 1421 (1974).

1054. *Piller H. et al.*, Phys. Rev. Lett., **23**, 775 (1969).
1055. *Platakis N. S., Sadagopan V., Gatos H. C.*, J. electrochem. Soc. **116**, 1436 (1969).
1056. *Pohl R. O.*, в кн.: Phonon scattering in solids (eds. L. J. Challis, V. W. Rampton, A. F. G. Wyatt), 1976, p. 107, Plenum Press, New York.
1057. *Pohl R. O., Love W. F., Stephens R. B.*, Garmisch, 1974, p. 1121.
1058. *Pohl R. W.*, Proc. Phys. 49 (extra part), 1937, p. 3.
1059. *Polk D. E.*, J. non-cryst. Solids, **5**, 365 (1971).
1060. *Polk D. E., Boudreaux D. S.*, Phys. Rev. Lett., **31**, 92 (1973).
1061. *Pollak M.*, Phys. Rev., **A133**, 564 (1964).
1062. *Pollak M.*, Discuss. Faraday Soc., No. 50, 1971, p. 13.
1063. *Pollak M.*, Phil. Mag., **23**, 519 (1971).
1064. *Pollak M.*, J. non-cryst. Solids, **11**, 1 (1972).
1065. *Pollak M.*, Phys. Stat. Sol., B **66**, 483 (1974).
1066. *Pollak M.*, Ленинград, Электронные явления в некристаллических полупроводниках, 1976, с. 79.
1067. *Pollak M.*, Phil. Mag., **36**, 1157 (1977).
1068. *Pollak M., Hauser J. J.*, Phys. Rev. Lett., **31**, 1304 (1973).
1069. *Pollak M., Geballe T. H.*, Phys. Rev., **122**, 1742 (1961).
1070. *Pollak M., Pike G. E.*, Phys. Rev. Lett., **28**, 1449 (1972).
1071. *Pollak M., Riess I.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **9**, 2339 (1976).
1072. *Pollak M. et al.*, Phys. Rev. Lett., **30**, 856 (1973).
1073. *Pollitt S.*, Commun. Phys., **1**, 207 (1976).
1074. *Poole H. H.*, Phil. Mag., **32**, 112 (1916).
1075. *Poole H. H.*, Phil. Mag., **34**, 195 (1917).
1076. *Pooley D.*, Proc. phys. Soc., **87**, 257 (1966).
1077. *Popielawski J.*, J. Chem. Phys., **57**, 929 (1972).
1078. *Popielawski J., Gryko J.*, J. chem. Phys., **66**, 2257 (1977).
1079. *Prosser V.*, Proc. Int. Conf. on Semiconductor Physics, Prague, 1961, p. 993, Czechoslovak Academy of Sciences.
1080. *Pryor R. W., Henisch H. K.*, Appl. Phys. Lett., **18**, 324 (1971).
1081. *Quinn J. J., Wright J. G.*, Proc. 3rd Int. Conf. on Liquid Metals, Bristol (ed. R. Evans, D. A. Greenwood), 1977, p. 430, The Institute of Physics, London.
1082. *Quirt J. D., Marko J. R.*, Phys. Rev., B **7**, 3842 (1973).
1083. *Raisin C. et al.*, Proc. 4th Int. Conf. on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (eds. E.-E. Koch, R. Haensel, C. Kunz), 1974, p. 502, Pergamon. Oxford; Vieweg, Braunschweig.
1084. *Raisin C. et al.*, Solid State Commun., **14**, 723 (1974).
1085. *Rawson H.*, Inorganic glass-forming systems, Academic Press, New York, 1967.
1086. *Raz B., Jortner J.*, Proc. R. Soc., A **317**, 113 (1970).
1087. *Raz B., Jortner J.*, в кн.: Electrons in fluids (eds. J. Jortner, N. R. Kestner), 1973, p. 413, Springer-Verlag, Vienna.
1088. *Redfield D.*, Phys. Rev., **130**, 916 (1963).
1089. *Redfield D., Wittke J. P., Pankove J. I.*, Phys. Rev., B **2**, 1830 (1970).
1090. *Резель А. П. и др.*, J. non-cryst. Solids, **4**, 151 (1970).
1091. *Rehm W., Engemann D., Fischer R., Stuke J.*, Proc. 13th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors (ed. F. G. Fumi), 1976, Tipografia Marves, Rome.
1092. *Reik H. G.*, Solid State Commun., **8**, 1737 (1970).
1093. *Revesz A. G.*, J. non-cryst. Solids, **11**, 309 (1973).
1094. *Renninger A. L., Averbach B. L.*, Phys. Rev., **8**, 1507 (1973).
1095. *Renninger A. L., Rechliln M. D., Averbach B. L.*, J. non-cryst. Solids, **16**, 1 (1974).
1096. *Ribbing C. G., Pierce D. T., Spicer W. E.*, Phys. Rev., B **4**, 4417 (1971).
1097. *Richter H.*, J. non-cryst. Solids **8—10**, 388 (1972).

1098. *Richter H., Breittling G.*, Z. Naturforsch., A **13**, 988 (1958).
1099. *Richter H., Herre F.*, Z. Naturforsch., A **13**, 874 (1958).
1100. *Richter H., Gommel G.*, Z. Naturforsch., A **12**, 996 (1957).
1101. *Ridley B. K.*, Proc. Phys. Soc., **82**, 954 (1963).
1102. *Roberts G. G.*, Aberdeen, 1973, p. 409.
1103. *Roberts G. G., Tulihasi S., Keezer R. C.*, Phys. Rev., **166**, 637 (1968).
1104. *Roberts G. G., Keating B. S., Shelley A. V.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **7**, 1595 (1974).
1105. *Robertson J.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **8**, 3131 (1975).
1106. *Robertson J.*, Phil. Mag., **34**, 13 (1976).
1107. *Robertson J. M., Owen A. E.*, J. non-cryst. Solids, **8—10**, 439 (1972).
1108. *Robertson N., Friedman L.*, Phil. Mag., **33**, 753 (1976).
1109. *Robertson N., Friedman L.*, Phil. Mag., **36**, 1013 (1977).
1110. *Robinson M. G., Freeman G. R.*, Can. J. Chem., **52**, 440 (1974).
1111. *Rockstad H. K.*, J. non-cryst. Solids, **2**, 192 (1970).
1112. *Rockstad H. K.*, Solid State Commun., **9**, 2233 (1971).
1113. *Rockstad H. K., De Neufville J. P.*, Proc. 11th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Warsaw, 1972, p. 542, PWN-Polish Scientific Publishers, Poland.
1114. *Розачев А. А.*, Труды 9-й Международной конференции по физике полупроводников. — Л.: Наука, 1968, с. 431.
1115. *Roilos M., Mytilineou E.*, Garmisch, 1974, p. 319.
1116. *Rose A.*, Concepts in photoconductivity and allied problems, Wiley-Interscience, New York, 1963. [Имеется перевод: *Розз А.* Основы теории фотопроводимости. — М.: Мир, 1966.]
1117. *Roulet B., Gavoret J., Nozières P.*, Phys. Rev., **178**, 1072 (1969).
1118. *Rowe J. E.*, Appl. Phys. Lett., **25**, 576 (1974).
1119. *Rowland S. C., Narashimhan S., Bienenstock A.*, J. appl. Phys., **43**, 2741 (1972).
1120. *Rowland S. C. et al.*, Edinburgh, 1977, p. 135.
1121. *Rubio J.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **2**, 288 (1966).
1122. *Rudee M. L.*, Phys. Stat. Sol., B **46**, K 1 (1971).
1123. *Rudee M. L.*, Thin solid Films, **12**, 207 (1972).
1124. *Rudee M. L., Howie A.*, Phil. Mag., **25**, 1001 (1972).
1125. *Ruffa A. R.*, Phys. Stat. Sol., **29**, 605 (1968).
1126. *Salgado J., Gompf F., Reichard W.*, Progress Rep. Teilinstitut Nukleare Festkörperphysik, 1974.
1127. *Sandrock R.*, Phys. Rev., **169**, 642 (1968).
1128. *Sasaki W.*, J. Phys. (Paris) Colloq., **C4**, C4-307 (1976).
1129. *Sasaki W., Ikehata S., Kobayashi S.*, Phys. Lett., A **42**, 429 (1973).
1130. *Savage J. A., Nielsen S.*, Infrared Phys., **5**, 195 (1965).
1131. *Savage J. A., Nielsen S.*, Phys. Chem. Glasses, **6**, 90 (1965).
1132. *Sayer M. et al.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **8**, 2059 (1975).
1133. *Sayers D. E.*, Edinburgh, 1977, p. 61.
1134. *Sayers D. E., Lytle F. W., Stern E. A.*, Garmisch, 1974, p. 403.
1135. *Sayers D. E., Stern E. A., Lytle F. W.*, Phys. Rev. Lett., **35**, 584 (1975).
1136. *Schein L. B., Duke C. B., McGhie A. R.*, Phys. Rev. Lett., **40**, 197 (1978).
1137. *Scher H., Lax M.*, Phys. Rev., B **7**, 4491, 4502 (1973).
1138. *Scher H., Montroll E. W.*, Phys. Rev., B **12**, 2455 (1975).
1139. *Schiff L. I.*, Quantum Mechanics (2nd edn.), McGraw-Hill, New York, 1955.
1140. *Schlüter M., Chelikowsky J. R.*, Solid State Commun., **21**, 381 (1977).
1141. *Schlüter M., Joannopoulos J. P., Cohen M. L.*, Phys. Rev. Lett., **33**, 89 (1974).
1142. *Schmid A. P.*, J. appl. Phys., **39**, 3140 (1968).
1143. *Schmidlin F. W.*, Phys. Rev., B **16**, 2362 (1977).
1144. *Schmutzler R. W., Hensel F.*, J. non-cryst. Solids, **8—10**, 718 (1972)

1145. Schnakenberg J., Phys. Stat. Sol., **28**, 623 (1968).
1146. Schnyders H., Rice S. A., Meyer L., Phys. Rev., **150**, 127 (1966).
1147. Schönhammer K., Phys. Lett., A **36**, 181 (1971).
1148. Schönhammer K., Brenig W., Phys. Lett., A **42**, 447 (1973).
1149. Schottmiller J. et al., J. non-cryst. Solids, **4**, 80 (1970).
1150. Schrieffer J. R., Phys. Rev., **97**, 641 (1955).
1151. Schrieffer J. R., в кн.: Semiconductor surfaces (ed. R. H. Kingston), 1957, p. 1, University of Pennsylvania Press, Puttsburgh, Pa.
1152. Schwidersky F., Thin Solid Films, **18**, 45 (1973).
1153. Seager C. H., Pike G. E., Phys. Rev., B **10**, 1435 (1974).
1154. Seager C. H., Quinn R. K., J. non-cryst. Solids, **17**, 386 (1975).
1155. Seager C. H., Emin D., Quinn R. K., Phys. Rev., B **8**, 4746 (1973).
1156. Seager C. H., Knolek M. L., Clark A. H., Garmisch, 1974, p. 1133.
1157. Segbahn K. et al., ESCA-atomic, molecular and solid state structure by means of electron spectroscopy, Nova Acta Regiae Soc. sci. Ups., Ser. IV, **20**, 1967.
1158. Senturia S. D., Hewes C. R., Adler D., J. appl. Phys., **41**, 430 (1970).
1159. Shanfield Z., Montano P. A., Barrett P. H., Phys. Rev. Lett., **35**, 1789 (1975).
1160. Shante V. K. S., Phys. Lett., A **43**, 249 (1973).
1161. Sharma S. K., Theiner W. A., Geserich H. P., Phys. Stat. Sol., A **25**, K65 (1974).
1162. Shaw R. F., Liang W. Y., Yoffe A. D., J. non-cryst. Solids, **4**, 29 (1970).
1163. Shevchik N. J., Yorktown Heights, 1974, p. 72.
1164. Shevchik N. J., Phys. Rev. Lett., **33**, 1572 (1974).
1165. Shevchik N. J., Phil. Mag., **35**, 261 (1977).
1166. Shevchik N. J., Bishop S. G., Solid State Commun., **17**, 269 (1975).
1167. Shevchik N. J., Paul W., J. non-cryst. Solids, **8—10**, 381 (1972).
1168. Shevchik N. J., Paul W., J. non-cryst. Solids, **13**, 1 (1973).
1169. Shevchik N. J., Paul W., J. non-cryst. Solids, **16**, 55 (1974).
1170. Shevchik N. J., Tejada J., Cardona M., Garmisch, 1974, p. 609.
1171. Shevchik N. J., Cardona M., Tejada J., Phys. Rev., B **8**, 2833 (1973).
1172. Shevchik N. J., Cardona M., Tejada J., Phys. Rev., B **9**, 2627 (1974).
1173. Shevchik N. J., Cardona M., Langer D. W., Phys. Rev. Lett., **30**, 659 (1973).
1174. Shevchik N. J., et al., Phys. Stat. Sol., B **57**, 245 (1973).
1175. Шкловский Б. И. — ФТП, 1972, т. 6, с. 1197.
1176. Шкловский Б. И. — ФТП, 1972, т. 6, с. 2335.
1177. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. — ЖЭТФ, 1971, т. 60, с. 867.
1178. Шкловский Б. И., Шлимак И. С. — ФТП, 1972, т. 6, с. 129.
1179. Шлимак И. С., Никулин Е. И. — Письма ЖЭТФ, 1972, т. 15, с. 30.
1180. Shockley W., Electrons and holes in semiconductors, Van Nostrand, Princeton, N. J., 1950. [Имеется перевод: Шокли В. Теория электронных полупроводников. — М.: ИЛ, 1953.]
1181. Shockley W., Read W. T., Phys. Rev., **87**, 835 (1952).
1182. Siebrand W., J. chem. Phys., **46**, 440 (1967).
1183. Siemsen K. J., Fenton E. W., Phys. Rev., **161**, 632 (1967).
1184. Sigel G. H., J. non-cryst. Solids, **13**, 372 (1973/74).
1185. Sik M. J., Ferrier R. P., Phil. Mag., **29**, 877 (1974).
1186. Silver M., Edinburgh, 1977, p. 214.
1187. Silver M., Cohen L., Phys. Rev., B **15**, 3276 (1977).
1188. Simmons J. G., Phys. Rev., **155**, 657 (1967).
1189. Simmons J. G., J. Phys. D: Appl. Phys., **4**, 613 (1971).
1190. Simmons J. G., Taylor G. W., J. Phys. C: Solid State Phys., **7**, 3051 (1974).
1191. Slater J. C., Phys. Rev., **82**, 538 (1951).

1192. Slater J. C., Quantum theory of molecules and solids, Vol. 1, McGraw-Hill, New York, 1963.
1193. Slowick J. H., Brown F. C., Phys. Rev. Lett., **29**, 934 (1972).
1194. Smith J. E. et al., J. non-cryst. Solids, **8—10**, 179 (1972).
1195. Smith P. M., Leadbetter A. J., Apling A. J., Phil. Mag., **31**, 57 (1975).
1196. Smith R. E., J. non-cryst. Solids, **8—10**, 598 (1972).
1197. Snow E. H., Solid State Commun., **3**, 813 (1967).
1198. Solin S. A., Papatheodorou G. N., Phys. Rev., B **15**, 2084 (1977).
1199. Solomon I., Solid State Commun., **20**, 215 (1976).
1200. Solomon I., Biegelsen D., Knights J. C., Solid State Commun., **22**, 505 (1977).
1201. Sommer A. H., J. appl. Phys., **37**, 2789 (1966).
1202. Song K. S., Can. J. Phys., **49**, 26 (1971).
1203. Soonpa H. H., Proc. 13th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Rome (ed. F. G. Fumi), 1976, p. 364, Tipografia Marves, Rome.
1204. Spear W. E., Proc. Phys. Soc., B **70**, 669 (1957).
1205. Spear W. E., Proc. phys. Soc., **76**, 826 (1960).
1206. Spear W. E., Adv. Phys., **23**, 523 (1974).
1207. Spear W. E., Garmisch, 1974, p. 1.
1208. Spear W. E., Adv. Phys., **26**, 811 (1977).
1209. Spear W. E., Le Comber P. G., J. non-cryst. Solids, **8—10**, 727 (1972).
1210. Spear W. E., Le Comber P. G., Solid State Commun., **17**, 1193 (1975).
1211. Spear W. E., Le Comber P. G., Phil. Mag., **33**, 935 (1976).
1212. Spear W. E., Tannhauser D. S., Phys. Rev., B **7**, 831 (1973).
1213. Spear W. E., Loveland R. J., Al-Sharbaty A., J. non-cryst. Solids **15**, 410 (1974).
1214. Spicer W. E., Band structure spectroscopy of metals and alloys (ed. D. J. Fabian and L. M. Watson), 1973, p. 7, Academic Press, New York.
1215. Spicer W. E., Garmisch, 1974, p. 499.
1216. Spicer W. E., Donovan T. M., J. non-cryst. Solids, **2**, 66 (1970).
1217. Spicer W. E., Donovan T. M., Fisher J. E., J. non-cryst. Solids, **8—10**, 122 (1972).
1218. Springthorpe A. J., Austin I. G., Smith B. A., Solid State Commun., **3**, 143 (1965).
1219. Srinivasan G., Phys. Rev., B **4**, 2581 (1971).
1220. Steinhardt P., Alben R., Weaire D., J. non-cryst. Solids, **15**, 199 (1974).
1221. Stephens R. B., Phys. Rev., B **13**, 852 (1976).
1222. Stern E. A., Phys. Rev., B **10**, 3027 (1974).
1223. Stern E. A., Sci. Am., **234**, 96 (1976).
1224. Stern E. A., Sayers D. E., Lytle F. W., Phys. Rev., B **11**, 4836 (1975).
1225. Stern F., Phys. Rev., B **3**, 2636 (1971).
1226. Stern F., Phys. Rev., B **5**, 4891 (1972).
1227. Stern F., Phys. Rev., B **9**, 2762 (1974).
1228. Stern F., Crit. Rev. Solid State Sci., **4**, 499 (1974).
1229. Stinchcombe R. B., J. Phys. C: Solid State Phys., **6**, L1 (1973).
1230. Stinchcombe R. B., J. Phys. C: Solid State Phys., **7**, 179 (1974).
1231. Stocker H. J., Barlow C. A., Weirauch D. F., J. non-cryst. Solids, **4**, 523 (1970).
1232. Stöhr H., Z. anorg. allg. Chem., **242**, 138 (1939).
1233. Stolen R. H., Phys. Chem. Glasses, **11**, 83 (1970).
1234. Stoneham A. M., Theory of defects in solids, Clarendon Press, Oxford 1975.
1235. Street R. A., Adv. Phys., **25**, 397 (1976).
1236. Street R. A., Edinburgh, 1977, p. 509; Solid State Commun. **24**, 363 (1977).
1237. Street R. A., Phys. Rev., B **17**, 3984 (1978); Phil. Mag., B **37**, 35 (1978),

1238. *Street R. A., Mott N. F.*, Phys. Rev. Lett., **35**, 1293 (1975).
1239. *Street R. A., Yoffe A. D.*, J. non-cryst. Solids, **8—10**, 745 (1972).
1240. *Street R. A., Austin I. G., Searle T. M.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **8**, 1293 (1975).
1241. *Street R. A., Davies G. R., Yoffe A. D.*, J. non-cryst. Solids, **5**, 276 (1971).
1242. *Street R. A., Searle T. M., Austin I. G.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **6**, 1830 (1973).
1243. *Street R. A., Searle T. M., Austin I. G.*, Garmisch, 1974, p. 953.
1244. *Street R. A., Searle T. M., Austin I. G.*, Proc. 12th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors (ed. M. H. Pilkuhn), 1974, p. 1037, Teubner, Stuttgart.
1245. *Street R. A., Searle T. M., Austin I. G.*, Phil. Mag., **30**, 1181 (1974).
1246. *Street R. A., Searle T. M., Austin I. G.*, Phil. Mag., **32**, 431 (1975).
1247. *Street R. A. et al.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **7**, 4185 (1974).
1248. *Street R. A. et al.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **7**, 1582 (1974).
1249. *Strom U., Taylor P. C.*, Garmisch, 1974, p. 375.
1250. *Strom U., Schafer D. E., Taylor P. C.*, Edinburgh, 1977, p. 179.
1251. *Stroud J. S., Schreuffer J. W. H., Tucker R. F.*, Proc. 7th Int. Conf. on Glass, 1965, p. 42, Gordon and Breach, London.
1252. *Struck C. W., Fonger W. H.*, J. Lumin., **10**, 1 (1975).
1253. *Stuke J.*, J. non-cryst. Solids, **4**, 1 (1970).
1254. *Stuke J.*, Proc. 10th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Cambridge, Mass. (eds. S. P. Keller, J. C. Hensel, F. Stern), 1970, p. 14, United States Atomic Energy Commission, Washington, D. C.
1255. *Stuke J.*, Ленинград, Структура и свойства некристаллических полупроводников, 1976, с. 193.
1256. *Stuke J.*, Edinburgh, 1977, p. 406.
1257. *Stuke J., Weiser G.*, Phys. Stat. Sol., **17**, 343 (1966).
1258. *Sugiura T., Masuda Y.*, J. phys. Soc. Japan, **35**, 1254 (1973).
1259. *Sumi A., Toyozawa Y.*, J. phys. Soc. Japan, **35**, 137 (1973).
1260. *Sussmann R. S., Austin I. G., Searle T. M.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **8**, L182 (1975).
1261. *Sutton C. M.*, Solid State Commun., **16**, 327 (1975).
1262. *Szekely G.*, J. electrochem. Soc., **98**, 318 (1971).
1263. *Tabak M. D.*, Phys. Rev., B **2**, 2104 (1970).
1264. *Tabak M. D., Warter P. J.*, Phys. Rev., **173**, 899 (1968).
1265. *Tanaka K., Hamanaka H., Iizima S.*, Edinburgh, 1977, p. 787.
1266. *Tanaka S., Fan H. Y.*, Phys. Rev., **132**, 1516 (1963).
1267. *Tangonan G. L.*, Phys. Lett., A **54**, 307 (1975).
1268. *Tauc J.*, в кн.: The optical properties of solids (ed. F. Abeles), 1970, p. 277, North-Holland, Amsterdam.
1269. *Tauc J.*, Mater. Res. Bull., **5**, 721 (1970).
1270. *Tauc J., Menth A.*, J. non-cryst. Solids, **8—10**, 569 (1972).
1271. *Tauc J., Nagel S. R.*, Comments Solid State Phys., **7**, 69 (1976).
1272. *Tauc J., Nagel S. R.*, в печати.
1273. *Tauc J., Grigorovici R., Vancu A.*, Phys. Stat. Sol., **15**, 627 (1966).
1274. *Tauc J., Menth A., Wood D. L.*, Phys. Rev. Lett., **25**, 749 (1970).
1275. *Tauc J., Abrahám A., Zallen R., Slade M.*, J. non-cryst. Solids, **4**, 279 (1970).
1276. *Tauc J. et al.*, в кн.: Amorphous Magnetism (eds. H. O. Hooper and A. M. de Graaf), 1973, p. 119, Plenum Press, New York.
1277. *Taylor G. W., Simmons J. G.*, J. Phys. C: Solid State Phys., **7**, 3067 (1974).
1278. *Taylor J. B., Bennett S. L., Heyding R. D.*, J. Phys. Chem. Solids, **26**, 69 (1965).

1279. *Taylor P. C., Bishop S. G., Mitchell D. L.*, Solid State Commun., 8, 1783 (1970).
1280. *Taylor P. C., Bishop S. G., Mitchell D. L.*, Phys. Rev. Lett., 27, 414 (1971).
1281. *Telnic M. et al.*, Phys. Stat. Sol., B 59, 699 (1973).
1282. *Temkin R. J.*, Yorktown Heights, 1974, p. 229.
1283. *Temkin R. J.*, J. non-cryst. Solids, 28, 23 (1978).
1284. *Temkin R. J., Paul W., Connell G. A. N.*, Adv. Phys., 22, 581 (1973).
1285. *Thèye M.-L.*, Opt. Commun., 2, 329 (1970).
1286. *Thèye M.-L.*, Mater. Res. Bull., 6, 103 (1970).
1287. *Thèye M.-L.*, Garmisch, 1974, p. 479.
1288. *Thomas C. B., Fray A. F., Bosnell J.*, Phil. Mag., 26, 617 (1972).
1289. *Thomas P. A., Kaplan D.*, Williamsburg, 1976, p. 85.
1290. *Thompson J. C.*, Electrons in liquid ammonia, Clarendon Press, Oxford, 1976.
1291. *Thornber K. K., Feynmann R. P.*, Phys. Rev., B 1, 4099 (1970).
1292. *Thorpe M. F., Weaire D.*, Phys. Rev., B 4, 3518 (1971).
1293. *Thorpe M. F., Weaire D.*, Garmisch, 1974, p. 917.
1294. *Thouless D. J.*, J. Phys. C: Solid State Phys., 3, 1559 (1970).
1295. *Thouless D. J.*, Phys. Rev., C 13, 93 (1974).
1296. *Thouless D. J.*, Phil. Mag., 32, 877 (1975).
1297. *Tièche Y., Zareba A.*, Phys. kondens. Mater., 1, 402 (1973).
1298. *Tittle R. S., Brodsky M. H., Cuomo J. J.*, Edinburgh, 1977, p. 424.
1299. *Tong B. Y.*, Yorktown Heights, 1974, p. 145.
1300. *Tong B. Y., Swenson J. R., Choo F. C.*, Phys. Rev., B 10, 3338 (1974).
1301. *Torrance J. B., Shafer M. W., McGuire T. R.*, Phys. Rev. Lett., 29, 1168 (1972).
1302. *Toulouse G., C. R., Acad. Sci., Paris*, 280, 629 (1975).
1303. *Toulouse G., Pfeuty P., C. R., Acad. Sci., Paris*, 280, 33 (1975).
1304. *Toyotomi Y.*, Thesis, Tokyo (1974).
1305. *Toyozawa Y.*, Prog. theor. Phys. Suppl., 12, 111 (1959).
1306. *Toyozawa Y.*, Prog. theor. Phys., 22, 455 (1959).
1307. *Toyozawa Y.*, Prog. theor. Phys., 26, 29 (1961).
1308. *Toyozawa Y.*, J. phys. Soc. Japan, 17, 986 (1962).
1309. *Toyozawa Y.*, Tech. Rep. Solid State Phys. (Univ. Tokyo) Ser. A, No. 119 (1964).
1310. *Treusch J., Sandrock R.*, Phys. Stat. Sol., 16, 487 (1966).
1311. *Tronc P., Bensoussan M., Brenac A.*, Phys. Rev., B 8, 5947 (1973).
1312. *Tsai C. C. et al.*, Edinburgh, 1977, p. 339.
1313. *Tschirner H.-U. et al.*, Ленинград, Структура и свойства некристаллических полупроводников, 1976, с. 410.
1314. *Tsu R., Howard W. E., Esaki L.*, J. non-cryst. Solids, 4, 322 (1970).
1315. *Tsul D. C., Allen S. J.*, Phys. Rev. Lett., 32, 1200 (1974).
1316. *Tsul D. C., Allen S. J.*, Phys. Rev. Lett., 34, 1293 (1975).
1317. *Tunstall D. P.*, Phys. Rev., B 11, 2821 (1975).
1318. *Turnbull D.*, Contemp. Phys., 10, 473 (1969).
1319. *Turnbull D., Polk D. E.*, J. non-cryst. Solids, 8—10, 19 (1972).
1320. *Tutthasi S. et al.*, Phys. Rev., 177, 1143 (1969).
1321. *Twaddell V. A., La Course W. C., Mackenzie J. P.*, J. non-cryst. Solids, 8—10, 831 (1972).
1322. *Twose W. D.*, Ph. D. Thesis, University of Cambridge, 1959.
1323. *Uda T., Yamada E.*, J. Phys. Soc. Japan, 43, 215 (1975).
1324. *Ue H., Maekawa S.*, Phys. Rev., B 3, 4232 (1971).
1325. *Uehoff H. L., Healy J. H.*, J. appl. Phys., 32, 950 (1961).
1326. *Urbach F.*, Phys. Rev., 92, 1324 (1953).

1327. Urbain G., Ubelacker E., C. R. Acad. Sci. Paris Ser., C 262, 699 (1966).
1328. Valiant J. C., Faber T. E., Phil. Mag., 29, 571 (1974).
1329. Valiance R. H., A textbook of inorganic chemistry (Griffin, London, 1938) Part IV, 1938, p. 27.
1330. Van Santen J. H., Jonker G. H., Physica, 16, 599 (1950).
1331. Van Vechten J. A., Phys. Rev., 182, 891 (1969).
1352. Warren W. W., Phys. Rev., 6, 2522 (1972). (1973).
1333. Бенгель Т. Н., Коломиец Б. Т. — ЖТФ, 1957, т. 27, с. 2484.
1334. Vest R. W., Griffel M., Smith J. E., J. chem. Phys., 28, 293 (1958).
1335. Vezzoli G. C. et al., J. appl. Phys., 45, 4534 (1974).
1336. Voget-Grole U., Stuke J., Wagner H., Williamsburg, 1976, p. 91.
1337. Von Molnar S., IBM J. Res. Dev., 14, 269 (1970).
1338. Vučić Z., Etlinger B., Kunstelj D., J. non-cryst. Solids, 20, 451 (1976).
1339. Был Б. М., Suppl. J. Japan Soc. Appl. Phys., 183 (1974).
1340. Был Б. М. и др. — ФТП, 1976, т. 10, с. 2277.
1341. Wagner C. N. J., J. Vac. Sci. Technol., 6, 650 (1969).
1342. Wagner L. F., Spicer W. E., Phys. Rev. Lett., 28, 1381 (1972).
1343. Wales J., Lovitt G. J., Hill R. A., Thin Solid Films, 1, 137 (1967).
1344. Walley P. A., Ph. D. Thesis, University of London, 1968.
1345. Walley P. A., Thin Solid Films, 2, 327 (1968).
1346. Walley P. A., Jonscher A. K., Thin Solid Films, 1, 367 (1968).
1347. Wallis R. H., Ph. D. Thesis, University of Nottingham, 1973.
1348. Ward A. T., Adv. Chem., 110, 163 (1972).
1349. Warren A. C., J. non-cryst. Solids, 4, 613 (1970).
1350. Warren W. W., J. non-cryst. Solids, 4, 168 (1970).
1351. Warren W. W., Solid State Commun., 8, 1269 (1970).
1352. Warren W. W., Phys. Rev., 6, 2522 (1972).
1353. Warren W. W., J. non-cryst. Solids, 8—10, 241 (1972).
1354. Warren W. W., Brenner G. F., Garmisch, 1974, p. 1047.
1355. Warren W. W. et al., J. Phys. Chem. Solids, 35, 1153 (1974).
1356. Warter P. J., Proc. 3rd Int. Conf. on Photoconductivity (ed. E. M. Pell), 1971, p. 311, Pergamon Press, Oxford.
1357. Watanabe I., Inagaki Y., Shimizu T., J. non-cryst. Solids, 22, 109 (1976).
1358. Watkins G. D., Corbett J. W., Phys. Rev., A 138, 543 (1965).
1359. Weaire D., Phys. Rev. Lett., 26, 1541 (1971).
1360. Weaire D., Thorpe M. F., Phys. Rev., B 4, 2508 (1971).
1361. Weaire D., Thorpe M. F., в кн.: Computational methods for large molecules and localized states in solids (eds. F. Herman, A. D. McLean, R. K. Nesbet), 1973, p. 295, Plenum Press, New York.
1362. Weber W., Phys. Rev. Lett., 33, 371 (1974).
1363. Webman I., Jortner J., Cohen M. H., Phys. Rev., B 11, 2885 (1975).
1364. Weeks J. D., Anderson P. W., Davidson A. G. H., J. chem. Phys., 58, 1388 (1973).
1365. Wegner F. J., Z. Phys., B 25, 327 (1976).
1366. Weinberg Z. A., Pollak R. A., Appl. Phys. Lett., 27, 254 (1975).
1397. Yonozawa F. et al., Proc 3rd Int. Conf. on Liquid Metals, Bristol (ed.
1368. Weinstein F. C., Davis E. A., J. non-cryst. Solids, 13, 153 (1973/74).
1369. Weiser K., J. non-cryst. Solids, 8—10, 922 (1972).
1370. Weiser K., Brodsky M. H., Phys. Rev., B 1, 791 (1970).
1371. Weiser K., Stuke J., Phys. Stat. Sol., 35, 747 (1969).
1372. Weiser K., Fischer R., Brodsky M. H., Proc. 10th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors (eds. S. P. Keller, J. C. Hensel, F. Stern), 1970, p. 667, US Atomic Energy Commission, Washington, D. C.
1373. Weiser K., Grant A. J., Moustakas T. D., Garmisch, 1974, p. 335.
1374. Wenger L. E., Amaya K., Kukkonen C. A., Phys. Rev., B 14, 1327 (1974).
1375. White R. M., J. non-cryst. Solids, 16, 387 (1974).

1376. White R. M., Phys. Rev., B 10, 3426 (1974).
1377. White R. M., Anderson P. W., Phil. Mag., 25, 737 (1972).
1378. White R. M., Woolsey R. B., Phys. Rev., 176, 908 (1968).
1379. Wigner E., Trans. Faraday Soc., 34, 678 (1938).
1380. Wihl M., Stiles P. J., Tauc J., Proc. 11th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Warsaw, 1972, p. 484, PWN-Polish Scientific Publishers, Warsaw.
1381. Williams R., Phys. Rev., A 104, 569 (1965).
1382. Wiser N., Greenfield A. J., Phys. Rev. Lett., 17, 586 (1966).
1383. Wong J., Angell C. A., Glass structure by spectroscopy, Marcell Dekker, New York, 1977.
1384. Wong P. T. T., Whalley E., Discuss. Faraday Soc., No. 50, 1970, p. 94.
1385. Wood D. L., Tauc J., Phys. Rev., B 5, 3144 (1972).
1386. Wright A. C., Adv. Struct. Rec. Diff. Methods, 5, 1 (1974).
1387. Wright A. C., Leadbetter A. J., Phys. Chem. Glasses, 17, 122 (1976).
1388. Wright J. G., Proc. 3rd Int. Conf. on Liquid Metals, Bristol (ed. R. Evans, D. A. Greenwood), 1977, p. 251, The Institute of Physics, London.
1389. Wu C. T., Luo H. L., J. non-cryst. Solids, 13, 437 (1973/74).
1390. Wyckoff R. W. G., Crystal structures (2nd edn.), Vol. 1, 1963, pp. 31—32.
1391. Yamanouchi C., J. phys. Soc. Japan, 20, 1029 (1965).
1392. Yamanouchi C., Mizuguchi K., Sasaki W., J. phys. Soc. Japan, 22, 859 (1967).
1393. Yashihiro K., Tokumoto M., Yamanouchi C., Proc. 12th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Stuttgart (ed. M. H. Pilkuhn), 1974, p. 1128, Teubner, Stuttgart.
1394. Yip K. L., Fowler W. B., Phys. Rev., B 11, 2327 (1975).
1395. Yndurain F., Joannopoulos J. D., Phys. Rev., B 11, 2957 (1975).
1396. Yndurain F., Joannopoulos J. D., Phys. Rev., B 14, 3569 (1976).
1397. Yonozawa F. et al., Proc. 3rd Int. Conf. on Liquid Metals, Bristol (ed. R. Evans, D. A. Greenwood), 1977, p. 385, The Institute of Physics, London.
1398. Yoshino S., Okazaki M., J. Phys. Soc. Japan, 43, 415 (1977).
1399. Zachariasen W. H., J. Am. Chem. Soc., 54, 3841 (1932).
1400. Zallen R., Phys. Rev., 173, 824 (1968).
1401. Zallen R., Slade M. L., Ward A. T., Phys. Rev., B 3, 4257 (1971).
1402. Zallen R. et al., Phys. Rev. Lett., 26, 1564 (1971).
1403. Zeller R. C., Pohl R. O., Phys. Rev., B 4, 2029 (1971).
1404. Zeppenfeld K., Raether H., Z. Phys., 193, 471 (1966).
1405. Ziman J. M., Adv. Phys., 16, 421 (1967).
1406. Ziman J. M., Electrons and Phonons, Oxford University Press, London. [Имеется перевод: Займан Дж. Электроны и фононы. Теория явлений переноса в твердых телах. — М.: ИЛ, 1962.]
1407. Ziman J. M., Phil. Mag., 6, 1013 (1961).
1408. Ziman J. M., J. Phys. C: Solid State Phys., 2, 1230, 1704 (1969).
1409. Ziman J. M., J. non-cryst. Solids, 4, 426 (1970).
1410. Ziman J. M., J. Phys. C: Solid State Phys., 4, 3129 (1971).
1411. Zittartz J., Langer J. S., Phys. Rev., 148, 741 (1966).
1412. Златкин Л. Б., Марков Ю. Ф., Phys. Stat. Sol., A 4, 391 (1971).
1413. Zumsteg F. C., Phys. Rev., B 14, 1406 (1976).
1414. Звягин И. П., Phys. Stat. Sol., B 58, 443 (1973).
1415*. Mott N. F., Symposium in Honor of the 1977, Recipients of the Nobel Prize in Physics, p. 49. (Имеется перевод: Мотт Н. — УФН, 1979, т. 127, с. 41.)
1416*. Коренблит И. Я., Шендер Е. Ф. — УФН, 1978, т. 126, с. 233. Гельмонт Б. Л., Шкловский Б. И., В сб.: Физика сложных полупроводниковых материалов (по материалам IX Зимней школы по физике полупроводников), Ленинград, 1979, с. 5.

- 1418*. Любин В. М. В сб.: Физика сложных полупроводниковых материалов: — Л., 1979, с. 108.
- 1419*. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. — ФТП, 1980, т. 14, с. 825.
- 1420*. Садовский М. В. — УФН, 1981, т. 133, с. 223.
- 1421*. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. — Электронные свойства легированных полупроводников. — М.: Наука, 1979.
- 1422*. Конференция по аморфным, жидким и стеклообразным полупроводникам, София, 1972.
- 1423*. Proceedings of Conference «Amorphous Semiconductors-74». (Сборник докладов. Совещание «Аморфные полупроводники-74».) Reihardsobrunn, 1974.
- 1424*. Amorphous semiconductors 76. Proceedings of the Intern. Conf., Balatonfüred, Hungary, Budapest, 1976.
- 1425*. Физические явления в некристаллических полупроводниках, Кишинев, 1980.
- 1426*. Структура, физико-химические свойства и применение некристаллических полупроводников, Кишинев, 1980.
- 1427*. Эфрос А. Л., Нгуен Ван Лиен, Шкловский Б. И. — Solid State Commun., 1979, т. 32, с. 851.
- 1428*. Барановский С. Д., Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. — ЖЭТФ, 1980, т. 78, с. 395.
- 1429*. Ланг И. Г., Фирсов Ю. А. — ЖЭТФ, 1962, т. 43, с. 1843.
- 1430*. Кудинов Е. К., Фирсов Ю. А. — ЖЭТФ, 1965, т. 49, с. 867.
- 1431*. Поляроны. Сб. под ред. Фирсова Ю. А. — М.: Наука, 1975.
- 1432*. Клинггер М. И. — Phys. Rev. Lett., 1963, v. 7, p. 102; Phys. Stat. Sol., 1965, v. 11, p. 499.
- 1433*. Reik H. G. et al. — Phys. Rev. Lett., 1964, т. 8, с. 29.
- 1434*. Богомолов В. Н. и др. — ФТТ, 1967, т. 9, с. 2077.
- 1435*. Кудинов Е. К., Мирлин Д. Н., Фирсов Ю. А. — ФТТ, 1969, т. 11, с. 2789.
- 1436*. Клинггер М. И. — Phys. Stat. Sol., 1962, v. 2, p. 1062; Rep. Progr. Phys., 1968, v. 31, p. 225.
- 1437*. Эфрос А. Л. — ФТТ, 1968, т. 9, с. 1152.
- 1438*. Брыксин В. В., Фирсов Ю. А. — ФТТ, 1970, т. 12, с. 627; 1972, т. 14, с. 463.
- 1439*. Брыксин В. В., Фирсов Ю. А. — ФТТ, 1974, т. 16, с. 811, 1941.
- 1440*. Клинггер М. И. — ДАН СССР, 1968, т. 183, с. 311; J. non-cryst. Solids, 1970, т. 4, с. 463.
- 1441*. Зырянов П. С., Клинггер М. И. Квантовая теория электронного явления переноса в кристаллических полупроводниках. — М.: Наука, 1976.
- 1442*. Брыксин В. В., Фирсов Ю. А. — ФТТ, 1971, т. 13, с. 3246; 1972, т. 14, с. 1857.
- 1443*. Брыксин В. В., Фирсов Ю. А. — Proc. Xth Intern. Conf. Phys. Semicond., Cambridge, Mass., 1970, p. 767.
- 1444*. Maekawa S. — Phys. Rev. Lett., 1970, v. 24, p. 1175.
- 1445*. Богомолов В. Н. и др. — Письма в ЖЭТФ, 1980, т. 31, с. 406.
- 1446*. Abrahams et al. — Phys. Rev. Lett., 1979, v. 42, p. 673.
- 1447*. Горьков Л. П., Ларкин А. И., Хмельницкий Д. Е. — Письма в ЖЭТФ, 1979, т. 30, с. 248.
- 1448*. Wegner F. — Zs. f. Phys., 1979, v. B 35, p. 207.
- 1449*. Anderson P. W., Abrahams E., Ramakrishnan T. V. — Phys. Rev. Lett., 1979, v. 43, p. 718.
- 1450*. Ефетов К. Б., Ларкин А. И., Хмельницкий Д. Е. — ЖЭТФ, 1980, т. 79, с. 1120.
- 1451*. Альтшулер Б. Л., Аронов А. Г. — ЖЭТФ, 1979, т. 77, с. 2028; Solid State Commun., 1979, v. 30, p. 115.
- 1452*. Альтшулер Б. Л., Аронов А. Г., Lee P. A. — Phys. Rev. Lett., 1980, v. 44, p. 1288.

- 1453*. *Альтшулер Б. Л. и др.* — *Phys. Rev.*, 1980, v. B 22, p. 5142.
- 1454*. *Коломиец Б. Т., Лебедев Э. А., Казакова Л. П.* — *ФТП*, 1978, т. 12, с. 1171.
- 1455*. *Шутов С. Д., Иову М. А., Иову М. С.* — *ФТП*, 1979, т. 13, с. 956.
- 1456*. *Тоот Л., Лебедев Э. А., Казакова Л. П.* Труды Международной конференции «Аморфные полупроводники-80», Кишинев, с. 64.
- 1457*. *Архипов В. И., Лебедев Э. А., Руденко А. И.* — *ФТП*, 1981, т. 15, с. 712.
- 1458*. *Рывкин С. М.* — Фотозлектрические явления в полупроводниках. — М.: Физматгиз, 1963.
- 1459*. *Коломиец Б. Т., Кочемировский А. С., Мамонтова Т. Н., Пивоварова Л. В.* — *ФТП* 1978, т. 12, с. 1322.
- 1460*. *Сморгонская Э. А.* — *J. non-cryst. Solids*, 1972, v. 8—10, p. 640.
- 1461*. *Губанов А. И., Сморгонская Э. А.* — *ФТП*, 1972, т. 6, с. 1062.
- 1462*. *Коломиец Б. Т., Любин В. М.* — *Matt. Res. Bull.*, 1978, v. 13, p. 1343.
- 1463*. *Тапака Д.* — *J. non-cryst. Solids*, 1980, v. 35—36, p. 1023.
- 1464*. *Любин В. М.* — Успехи научной фотографии, 1980, т. 20, с. 66.
- 1465*. *Турияца И. И., Семак Д. Г., Кикинши А. А.* — *Ж. Н. ПФК*, 1979, т. 22, с. 133.
- 1466*. *Аверьянов В. Л., Колобов А. В., Коломиец Б. Т., Любин В. М.* — Письма ЖЭТФ, 1979, т. 30, с. 621.
- 1467*. *Аверьянов В. Л. и др.* — *Phys. Stat. Sol. (a)* 1980, v. 57, p. 81.
- 1468*. *Тапака К.* — *J. non-cryst. Solids*, 1980, v. 35—36, p. 1073.
- 1469*. *Коломиец Б. Т., Любин В. М.* — *ДАН СССР*, 1960, т. 129, с. 789.
- 1470*. *Коломиец Б. Т., Любин В. М., Тархин Л. В.* — *ФТТ*, 1959, т. 1, с. 899.
- 1471*. *Коломиец Б. Т., Любин В. М.* — *ФТТ*, 1960, т. 2, с. 52.
- 1472*. *Коломиец Б. Т., Любин В. М.* — *ФТТ*, 1962, т. 4, с. 401.
- 1473*. *Коломиец Б. Т., Лебедев Э. А., Рогачев Н. А.* — *ФТП*, 1974, т. 8, с. 545.
- 1474*. *Сандомирский В. Б., Суханов А. А.* — *Зарубежн. радиоэл.*, 1976, т. 9, с. 68.
- 1475*. *Гельмонт Б. Л., Цэндин К. Д.* — *ФТП*, 1976, т. 10, с. 1119.
- 1476*. *Tsendin K. D., Lebedev E. A., Gelmont B. L., Kolomiets B. T.* — *Proc. conf., Amorphous semicond.-76, Budapest*, 1977, p. 13.
- 1477*. *Суханов А. А.* — *ФТП*, 1978, т. 12, с. 2338.
- 1478*. *Гаман В. И., Бадлуев А. И.* — *Изв. вузов. Физика*, 1975, т. 3, с. 50.
- 1479*. *Бараненков А. И., Осипов В. В.* — *Микроэлектроника*, 1972, т. 1, с. 63.
- 1480*. *Коломиец Б. Т., Лебедев Э. А., Цэндин К. Д.* — Труды конференции «Аморфные полупроводники-78», Пардубице, 1978, с. 561.
- 1481*. *Коломиец Б. Т., Сморгонская Э. А., Шпунт В. Х.* — Труды конференции «Аморфные полупроводники-78, Пардубице, 1978, с. 565.
- 1482*. *Kolomiets B. T., Shpunt V. Ch., Smorgonskaya E. A.* — *Phys. Stat. Solidi (a)*, 1979, v. 54, p. 585.
- 1483*. *Зверев А. В., Лебедев Э. А., Таксами И. А., Цэндин К. Д.* — Труды конференции «Аморфные полупроводники-80», Кишинев, 1980, с. 262.
- 1484*. *Калмыкова Н. П., Сморгонская Э. А., Шпунт В. Х.* — Труды конференции «Аморфные полупроводники-80», Кишинев, 1980, с. 269.
- 1485*. *Коломиец Б. Т., Сморгонская Э. А., Шпунт В. Х.* — *ФТП*, 1980, т. 14, с. 908.
- 1486*. *Коломиец Б. Т., Лебедев Э. А., Цэндин К. Д.* — *ФТП*, 1981, т. 15, с. 2, 231.
- 1487*. *Калмыкова Н. П., Коломиец Б. Т., Сморгонская Э. А., Шпунт В. Х.* — *ФТП*, 1980, т. 14, с. 2157.
- 1488*. *Костылев С. А., Шкут В. А.* Электронное переключение в аморфных полупроводниках. — Киев: «Наукова Думка», 1978.
- 1489*. *Нагаев Э. Л.* Физика магнитных полупроводников. — М.: Наука, 1979.
- 1490*. *Кривоглаз М. А.* — *УФН*, 1973, т. 111, с. 617.
- 1491*. *Шкловский Б. И., Эфрос А. Л.* — *ЖЭТФ*, 1980, т. 78, с. 395.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абкович (Abkowitz) 415, 421
 Абрам (Abram) 158, 159
 Абрахамс (Abrahams) 92, 133, 134, 136
 Абу-Чакра (Abou-Chacra) 33, 34
 Авербах (Averbach) 515
 Агарвал (Agarwal) 530
 Адлер (Adler) 57, 531, 578—581
 Адкинс (Adkins) 150
 Аллен (Allen) 149, 150, 157
 Амбегаккар (Ambegaokar) 46
 Андерсон (Anderson) 12—14, 18, 25, 30, 129, 130, 354, 432, 464, 531
 Андреев А. А. 40, 221, 222
 Анималу (Animalu) 191
 Ансельм (Ansel'm) 139
 Антониоу (Antoniou) 32
 Араи (Arai) 512

 Багат (Bhagat) 421
 Багли (Bagley) 114
 Бал (Bahl) 421, 435
 Баллет (Bullett) 497, 565, 599
 Бауэр (Bauer) 439, 445
 Белл (Bell) 584
 Бил (Beal) 561
 Биненшток (Bienenstock) 512
 Бишоп (Bishop) 366, 481, 502, 504, 509, 544, 549, 551
 Блекни (Blakney) 608
 Бонч-Бруевич В. Л. 328
 Бордаш (Bordas) 497
 Борисова З. У. 510
 Борланд (Borland) 78
 Бренниг (Brenig) 30
 Будро (Boudreaux) 381, 388
 Бьюб (Bube) 537, 539
 Бюккер (Bücker) 167

 Вагнер (Wagner) 201
 Вайсер (Weiser) 553, 594
 Вартер (Warter) 613
 Ватанабе (Watanabe) 32, 558
 Веззоли (Vezzoli) 582
 Вест (Vest) 497
 Вигнер (Wigner) 128
 Вильсон (Wilson) 54
 Вильямс (Williams) 584
 Вул Б. М. 142

 Гальперин (Halperin) 46, 77
 Гарбет (Garbett) 266, 267
 Гендерсон (Henderson) 385
 Герман (Herman) 385
 Глаголева Н. Н. 206
 Глазов В. М. 206
 Глейсман (Gleissman) 131
 Гривс (Greaves) 165, 476, 478, 495, 500, 501
 Григоровичи (Grigorovici) 379
 Грюнвальд (Grunwald) 608
 Губанов А. И. 57, 206
 Гурман (Gurman) 518

 Даниель (Daniel) 517
 Дебни (Debney) 31
 Де Воре (De Vore) 544, 545
 Де Жен (De Gennes) 178
 Декстер (Dexter) 103, 320, 552
 Де Неуввил (De Neufville) 517
 Джебалле (Geballe) 137, 138
 Джонс (Jones) 30, 203, 432, 443
 Джортнер (Jortner) 53
 Дойников Л. И. 510
 Донован (Donovan) 435
 Доу (Dow) 316, 328, 440, 546
 Дьюз (Duwez) 202
 Дэвис (Davis) 5, 47, 148, 242, 244, 253, 264, 330, 332, 354, 432, 433, 485, 500, 525, 544, 619
 Займан (Ziman) 183, 187, 188, 192, 198
 Заллен (Zallen) 561

 Инг (Ing) 375
 Иоффе А. Ф. 7, 11, 17, 47, 206, 230

 Кардона (Cardona) 325, 340
 Кастнер (Castner) 501, 533, 535
 Касуя (Kasuya) 176
 Катлер (Cutler) 167, 168, 618
 Квин (Quinn) 520, 524
 Кейн (Kane) 65
 Келли (Kelly) 497
 Кикучи (Kikuchi) 30, 34
 Кирби (Kirby) 504
 Киркпатрик (Kirkpatrick) 46
 Китинг (Keating) 381
 Кларк (Clark) 275, 414
 Клингер (Klinger) 47
 Коломнец Б. Т. 6, 7, 56, 326, 509, 539, 542, 543, 550, 554, 558, 582
 Коннел (Connell) 382, 384, 421, 436, 437, 439, 495
 Конуэлл (Conwell) 131
 Корнет (Cornet) 517
 Костылев С. К. 578
 Козн (Cohen) 13, 30, 35, 53
 Крамер (Kramer) 596, 597, 601
 Кребс (Krebs) 256, 480
 Кривоглаз М. А. 177
 Кройтору (Croitoru) 523
 Кроль (Kroll) 579
 Кумеда (Kumeda) 575
 Куэвас (Cuevas) 131

 Лакурс (La Course) 604
 Ландау Л. Д. 84
 Ландауэр (Landauer) 78
 Ланжер (Langer) 46
 Ларк-Горовиц (Lark-Horovitz) 148
 Лебедев Э. А. 539
 Леви (Levy) 167, 168
 Лекомбер (Le Comber) 423, 432, 428
 Ли (Lee) 581
 Лианг (Liang) 509, 558, 561
 Лидбеттер (Leadbetter) 510, 517
 Лифшиц И. М. 31, 66
 Ллойд (Lloyd) 65
 Лонг (Long) 591, 593
 Луковский (Lucovsky) 511
 Льюис (Lewis) 436

 Маерникова (Majernikova) 320
 Мак-Миллан (McMillan) 518
 Мартин (Martin) 602
 Маршалл (Marshall) 281, 521, 523, 530, 534, 537, 539, 540, 541, 560
 Масуда (Masuda) 177
 Маттис (Matis) 167
 Махан (Mahan) 537, 539
 Машке (Maschke) 419
 Мейл (Male) 275, 525
 Мейн (Main) 553
 Мелл (Mell) 277, 414, 417
 Метфессель (Methfessel) 167
 Микосиба (Mikoshiba) 150
 Миллер (Miller) 92, 133, 134, 136
 Митлинеу (Mytilineou) 432, 485
 Митчел (Mitchell) 544
 Моззи (Mozzi) 584
 Молло (Mollot) 548
 Монтролл (Montroll) 287, 290
 Морт (Mort) 608
 Мосс (Moss) 439
 Мотт (Mott) 5, 13, 31, 33, 38, 44, 48, 53, 61, 77, 87, 102, 131, 133, 144, 148, 155, 157, 162, 167, 171, 173, 177, 187, 193, 200, 212, 242, 244, 245, 257, 264, 273, 308, 330, 354, 365, 509, 531, 541, 560, 586, 619
 Моустакас (Moustakas) 553
 Мэден (Maden) 428

- Нагаев Э. Л. 177
 Негелс (Nagels) 521, 525, 526, 542
 Найтс (Knights) 374, 432
 Нейхарт (Neyhart) 305
 Неманих (Nemanich) 514
 Никулин Е. И. 142
 Нортон (Norton) 141
 Нотек (Knotek) 48, 136, 421
 Оверхоф (Overhof) 46, 94
 Овшинский (Ovshinsky) 61, 13, 240, 549
 Онзагер (Onsager) 615—618
 Остин (Austin) 162, 266, 267
 Оуэн (Owen) 281, 508, 520, 521, 523, 530, 535
 Пайк (Pike) 136
 Папатеодору (Papatheodorou) 517
 Парке (Parke) 587
 Паул (Paul) 384, 437
 Пеппер (Pepper) 150, 156
 Перрон (Perron) 273, 619
 Петерсен (Petersen) 581
 Петифер (Pettifer) 518
 Полк (Polk) 379, 380, 381, 388
 Поллак (Pollak) 46, 48, 137, 138, 257, 266, 413
 Поулик (Pawlik) 421
 Приор (Pryor) 581
 Пул (Poole) 115
 Пфистер (Pfister) 291, 561, 608, 610
 Пэй (Pai) 539, 561
 Райт (Wright) 510, 517
 Регель А. Р. 7, 11, 17, 207, 231
 Регенсбургер (Regensburger) 593
 Редфилд (Redfield) 316, 328, 440, 546
 Реннингер (Renninger) 515
 Рисс (Riess) 46, 413
 Робертсон (Robertson) 101, 539, 599, 602
 Роуз (Rose) 302
 Роусон (Rawson) 229
 Рывкин С. М. 302
 Сандрок (Sandrock) 596
 Сасаки (Sasaki) 145
 Саттон (Sutton) 153
 Сейер (Sayer) 167
 Сигер (Seager) 136, 520, 544
 Сигиура (Sigiura) 177
 Сик (Sik) 153
 Симмонс (Simmons) 554
 Скарф (Scharfe) 539
 Слэтер (Slater) 123
 Смит (Smith) 481, 530
 Солин (Solon) 517
 Соломон (Solomon) 364
 Соммер (Sommer) 505
 Спайсер (Spicer) 199, 435
 Спир (Spear) 242, 374
 Стайнхардт (Stainhardt) 381
 Стерн (Stern) 155
 Стеффен (Steffen) 480
 Стокер (Stocker) 579
 Стрит (Street) 5, 244, 354, 365, 525, 531, 533—535, 539, 543—548, 551, 552, 560
 Суми (Sumi) 88
 Табак (Tabak) 608, 613
 Таулесс (Thouless) 30, 31, 33, 34, 41
 Тауц (Tauc) 572, 574
 Тейлор (Taylor) 554
 Темкин (Temkin) 382, 384, 437, 440
 Тойозава (Toyozawa) 88, 145
 Томас (Thomas) 46
 Тронк (Trone) 514
 Туз (Twose) 77, 133, 136
 Уолли (Walley) 47
 Уоллис (Wallis) 144
 Уоррен (Warren) 579, 584
 Урбайн (Urbain) 220
 Уэбб (Webb) 587
 Фабер (Faber) 192, 196
 Ферье (Ferrier) 153
 Филдхауз (Fieldhouse) 8
 Филлипс (Phillips) 354
 Фишер (Fisher) 129, 453, 539
 Флинн (Flynn) 439
 Франц (Franz) 326
 Френкель (Frenkel) 115
 Фрид (Freed) 32
 Фридман (Friedman) 71, 72, 101, 172
 Фридель (Friedel) 18
 Фриче (Fritsche) 13, 61, 131, 148, 150, 240, 241, 243, 262, 365, 530, 531, 537, 579
 Ханг (Hung) 131
 Хантер (Hunter) 509
 Хартке (Hartke) 593, 613
 Хаттори (Hattori) 107
 Хаузер (Hauser) 505, 506, 530
 Хейне (Heine) 191, 192
 Хейсти (Haisty) 256
 Хениш (Henisch) 580, 581, 583
 Херрелл (Herrell) 153
 Хиггинс (Higgins) 580
 Хилл (Hill) 116
 Хиндли (Hindley) 90
 Ходкинсон (Hodgkinson) 53
 Холланд (Holland) 230
 Холстейн (Holstein) 81, 86, 94
 Хосино (Hoshino) 32
 Хьюгес (Hughes) 584, 585
 Цуй (Tsui) 157
 Черногора (Cernogora) 548
 Чижевская С. Н. 206
 Читтик (Chittick) 423
 Чопра (Chopra) 230, 435
 Шевчик (Schevchik) 384, 481, 497, 509, 595, 598
 Шенхаммер (Schönhammer) 30
 Шер (Scher) 287, 290
 Шкловский Б. И. 6, 46, 48, 134
 Шкута В. А. 578
 Шлимак И. С. 136, 142
 Шриффер (Schrieffler) 155
 Штуке (Stuke) 277, 323, 364, 594
 Эгертон (Egerton) 537
 Эдвардс (Edwards) 24, 30, 129, 196, 207
 Эдмонд (Edmond) 270, 343, 523
 Экономов (Economou) 30, 32
 Эл-Беркдар (Al-Berkdar) 499
 Энгеман (Engemann) 453
 Эллиот (Elliott) 8, 47, 264, 437, 439, 485
 Эмин (Emin) 72, 88, 94, 275—277, 520, 525
 Эндо (Endo) 147
 Энк (Enck) 561
 Эплинг (Apling) 517
 Эссер (Esser) 328
 Эфрос А. Л. 6, 46, 48
 Эшли (Ashley) 435
 Юберлакер (Überlacker) 220
 Яназе (Yanase) 146

УКАЗАТЕЛЬ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ag 231, 236, 237, 508, 557, 558
Ag—Au 194
AgBr 88
AgBr_{1-x} Cl_x 88
AgCl 88
Ag—Cu 201, 202
Al 198, 558
Al₂O₃ 91, 181
Al₂S₃ 332
Al₂SSe₂ 529
Ar₂⁺ 111
As 335, 340, 355, 366, 407, 471, 472, 481, 499,
505, 507—509, 544, 611
As₂ 343
As₃H₃ 471
AsS₃ 500, 515, 517, 518
AsS₄ 517
As₄₀Se₆₀ 529
As₃₄Se₆₆Ag₁ 529
As₄₀Se₆₀Ag₁ 529
As₂S₃ 267, 306, 318, 319, 322, 326, 328, 331,
366, 519, 529, 545, 548, 561—575
As₄S₄ 565
As₂S₃—As₂Se₃ 520
(As₄Sb₂)Se₆ 529
AsSe₃ 300, 303
As₂Se₃ 62, 228, 230, 231, 236, 255, 267, 271,
272, 276, 286, 291, 305, 311, 319, 325, 333,
340—343, 346, 366, 519, 529, 545, 562, 585
As₄Se₄ 568
As₂₀Se₈₀ 575
As₃₄·₂₅Se₆₅·₇₅ 529
As₃₇·₆Se₆₃·₄ 529
As₃₈·₇Se₆₁·₃ 529
As₄₀Se₆₀ 529
As₄₀Se₆₀ 529
As₄₀Se₆₀ 529
As₅₀Se₅₀ 529
As₃₄·₂₅Se₆₅·₇₅Ag₁ 529
As₄₀Se₆₀Ag₁ 529
As₅₀Se₅₀Ag₁ 529
As₂Se₃—As₂Te₃ 507, 520, 555, 559
As₂Se₃—As₂Te—Ti₂Se 507
As₄₀Se₆₀Ge₅ 529
As₄₀Se₆₀Se₂₀ 529
As₂SeTe₂ 255
As₂SeTe₃ 271
As₂Se₂Te 255, 272
As₂Se₃Te 271
As₃₈(Se₂Te)₆₂/3 529
As₄₀(Se₂Te)₆₀/3 529
As₄₅(Se₂Te)₅₅/3 529
As₂Se₂·₅S₅·₅ 276
As₂SeTe 276
As₂Se₁₅Te₁₅ 303, 500, 544, 545
As₂SeTe₂ 529
AsSe₂Te 529
As₂Se₂·₂₅Te₀·₇₅ 276
As₂Se₂·₃Te₀·₃ 529
As₂Se₂·₆₅Te₀·₃₅ 276
As₂Se₂·₆₄Te₀·₃₆ 276
As₄Te₄ 168, 236, 271—273, 276, 300, 303, 306,
As₄₀Se₄₀Te₂₀Ge₅ 529
As₂Se₃·Ti₂S₂ 519
As₂Te₃ 168, 236, 271—273, 276, 300, 303, 306,
310, 311, 318, 333, 519, 521, 537, 552, 563
2As₂Te₃·As₂Se₃ 298
4As₂Te₃·As₂Se₃ 519
As₃₀Te₄₀Si₁₀Ge₁₀ 255, 507, 522, 537, 538
As₂Te₃·Ti₂Se 519
Au 508
B 230, 231, 508
Be 198
Bi₁ 241
Bi 153, 231, 507, 509
Br 509
C 231
Ca 198, 510
Cd 231, 508, 558
CdS 145
CdSe 282
Cd₂SnO₄ 146
Ce 200
Ce₂S₃ 167
Ce₃S₄ 167
Ce₂-2x S₃-3x 167
Cl 509, 606, 607, 613
Co 199, 200
Cr₂S₃ 177
CsAu 111
Cu 508, 555, 557
Cu⁺ 163
Cu²⁺ 163
Cu—Mg 201
Cu—Ni 200
Cu—Sn 199
Eu 175
EuO 175
EuS 175
F⁻ 171
Fe 199, 200, 510
Fe²⁺ 163
Fe³⁺ 163
Fe₃O₄ 128
Fe—P—C 201
Ga 231, 505, 508, 557
GaAs 65
GaS 57
Ga_{1-x}Te_x 220
Ga₂Te₂ 222, 224
GdGeAs₂ 277, 318, 319
GdGe_xAs₂ 277
Ge 230, 231, 237, 241, 243, 254, 278, 281, 329
Ge₁₈As₃₈Te₂₈S₂₁ 318, 319, 334, 374
GeO₂ 236, 350, 437
GeS 512
GeS₂ 518
Ge₃S_{1-x} 57
GeSe 57, 236, 512
Ge_{0.2}Se_{0.8} 513
GeSe₂ 236
GeSe₄ 513
GeSe(GeS) 470
GeTe 57, 221, 278, 318, 319, 333, 470, 512, 519,
565, 567
Ge₁₇Te₁₀Sb₂S₂ 579
Ge₁₅Te₈Sb₂S₂ 334
Ge₁₀Te₈Sb₂ 228
He 321
Hg 196, 214, 508
Hg—Cd 196
Hg—Pb 194
Hg—Zn 194
I 509, 558
In 231, 508, 509, 557, 558
InAs 277, 360
InP 277, 360
InSb 149, 230, 278, 360
InTe 221
In₃Te₃ 221, 222
K 189
KI_{1-x}K_x 210
KTAO₃ 113
La 200

- La^{3+} 165
 LaBr_3 102
 LaCl_3 102
 LaF_3 102
 $\text{La}_{1-x}\text{S}_x\text{MnO}$ 167
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ 120, 166
 Li^+ 163
 LiNbO_3 110
 Mg 153, 510
 Mg_3Bi_2 153
 $\text{Mg}_{2-x}\text{Bi}_{2+x}$ 57, 152, 215
 Mn 199, 555
 MnO 109, 111
 Mo 510
 Na 111, 189
 NaCl 306
 Na_xNH_3 128
 N_2O 238, 587, 588
 Na_xWO_3 172
 $\text{Na}_x\text{WO}_3-y\text{F}_y$ 171
 Ni 209, 505, 510
 Ni^{3+} 163
 NiO 108, 109, 128, 136, 161, 164
 $\text{NiS}_{1-x}\text{Ge}_x$ 52
 O 526, 532
 O^{2-} 171
 P 231, 505, 507, 509
 Pb 509
 PbTe 221
 Pb-Te 219
 Pd-Si 201
 PH_3 57, 241, 429
 Pt-Sb 503
 RbI_2 321
 S 232, 552, 613
 Sb 231, 505, 507, 509
 Sb-As 505
 Sb-Bi 505
 Sb-Ga 505
 Sb-Ge 505
 Sb-Ni 503, 505
 Sb-Sn 505
 Se 287, 291, 318, 319, 326, 347, 350, 509, 510, 526, 567, 568, 589, 600
 Se_3 355
 $\text{Se}_3\text{Ge-GeSe}_3$ 514
 Se-S 611
 Se-Se 230
 Se-Te 214, 230, 520, 611
 $(\text{Te}_{1-x})_3$ 224
 Se-Te-As-Ge 281
 Si 47, 49, 57, 230, 231, 237, 241, 243, 254, 278, 581, 348, 361, 362, 375, 376, 379, 384, 388, 396, 505, 507, 508
 SiC 231
 $\text{Si}_{11}\text{Ge}_{11}\text{As}_{35}\text{P}_3\text{Te}_{40}$ 334
 SiH_4 57, 241, 361, 374, 429
 $\text{SiH}_4/\text{B}_2\text{O}_3$ 375
 SiH_4/PH_3 375
 Si_3N_4 88
 SiO 397
 SiO_2 47, 49, 88, 105, 181, 231, 238, 268, 279, 286, 350, 351, 355, 522, 527, 585-588
 Se-Te 326
 Si-Te-As-Ge 281
 Sn 505, 509
 Sn-Ag 197
 SnTe 221
 Sr 113
 Sr^{2+} 165
 SrTiO_3 113
 Te 230, 231, 232, 318, 319, 508, 509, 526, 544, 589, 596, 600, 613
 Te_2AsSi 303
 TeAsSiGe 303
 Te-Tl 219
 $\text{Te}_{1-x}\text{Ti}_2+x$ 216
 TeTi_2 216, 217
 TlO_2 108
 Tl 507, 557, 613
 $\text{Tl}_2\text{SeAs}_2\text{Te}_3$ 267, 268, 343, 347, 577
 V^{4+} 163
 V^{5+} 163
 V_2O_3 126
 W 510
 WO_3 170
 Zn 231, 508

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Аморфных материалов классификация 226
Аморфоны 377
Андерсона локализация 18, 25
— переход 48, 117
Ансамбль 18
Антиферромагнетик аморфный 70
Антиферромагнитный металл 127
Атомного остова уровни 360, 566

Биполярны 264, 560

Вигнеровская кристаллизация 128
Виртуальное связанное состояние 18
Висмут аморфный 470, 505
— кристаллический, переход металл — ди-
электрик 120
Вольфрамовые бронзы 170

Германий аморфный 373
— бомбардировка ионами 411
— водородные включения 394, 395
— дефекты 61—63, 107, 240, 388
— диамагнитная восприимчивость 392
— дифракционная функция 386, 387
— диэлектрические углы 379, 380, 384
— край оптического поглощения 323, 331, 333, 394, 435
— магнетосопротивление 277, 278
— малоугловое рассеяние рентгеновских
лучей 388, 389
— модель микрокристаллитная 385, 387
— — полиэдрическая 385
— НСС 326
— оптические свойства 335, 393, 434
— плазменная частота 441
— плотность электронных состояний 457
— получение 373
— пористость 392
— проводимость на переменном токе 414
— — постоянном токе 400
— РФР 234, 377, 381
— сплавы с железом 154
— структура 375
— теплоемкость 354, 355
— термо-э д. с. 273, 401
— холловская подвижность 404
— электрические свойства 400
— электронная микрофотография 385, 391
— ЭПР 360, 361
— эффект поля 281, 415
— кристаллический 378, 436
— зонная структура 436
Гетеропереходы между кристаллическим и
аморфным кремнием 421
Горизонтальный беспорядок 31, 34, 144
Гранулированные пленки 179

Двойная инжекция 122
Дифференциальный термический анализ
228
Длина экранирования 280, 536, 537
Дуу и Редфилда теория 316, 317
Друде формула 24, 256, 341

EXAFS 233, 235

Жидкие редкоземельные металлы 200, 201

Займана теория 182, 187
Зерен границы 201

Инертные газы 203
Иоффе — Регеля критерий средней длины
свободного пробега 11, 17
— — правило для координационного числа
231

Квантовый выход 304, 614
Кондо механизм 145
Координационное число 230, 236, 470
Корреляция 122
Кремний аморфный 373
— включения водорода 375, 445
— — кислорода 399, 420
— дефекты 58, 59, 104, 241, 388, 428
— дивакансии 243, 428
— диэлектрические узлы 379, 380, 384
— дрейфовая подвижность 286, 294, 423
— — край оптического поглощения 331, 399, 445
— легирование 241, 362, 375, 429, 455
— магнетосопротивление 278, 421
— НСС 380
— оптические свойства 445
— осаждение в тлеющем разряде 362, 363, 374, 399, 422, 447
— плотность электронных состояний 356, 357, 457
— поглощение рентгеновских лучей 468
— получение 373
— проводимость на переменном токе 414, 415, 421, 433
— — — постоянном токе 415, 419
— РФР 381—384
— состояния в запрещенной зоне 293, 421, 427
— спектры инфракрасные 347, 399
— — комбинационного рассеяния 348
— структура 375
— термо-э. д. с. 273, 420, 432
— фотолюминесценция 343—345, 452, 454
— фотопроводимость 291, 302, 450, 451
— — зависимость от спина 363
— фотоэмиссия 356, 357, 457
— электрические свойства 419
— ЭПР 47, 360
— эффект поля 426, 428
— — Холла 432
— кристаллический 377, 421, 468
— дивакансии 428
— примесная проводимость 137
— — электронная зонная структура 447
Кристаллизация 227, 229
Кубо — Гринвуда формула 20
КФО модель 61
Кюри парамагнетизм 361, 531

Легированные полупроводники 131

Многокомпонентные стекла 231, 507
Многократного рассеяния теория 184, 467
Многофононные процессы 95
Мотта переход 123, 128
Мышьяк аморфный 470, 496
— двугранные углы 478
— край оптического поглощения 312, 490—492
— — НСС 476

- — оптические свойства 490
- — плазменная частота 495
- — плотность электронных состояний 497, 498
- — поглощение синхротронного излучения 567
- — получение 470, 471
- — проводимость 484, 487
- — состояния в запрещенной зоне 485, 487, 499
- — структура 472
- — структурный фактор 475, 480
- — термо-э д. с. 485, 486
- — удельная теплоемкость 355, 356, 501
- — фотолюминесценция 499, 500
- — фотопроводимость 488, 492, 493
- — ФРР 474
- — электрические свойства 481
- — ЭПР 501, 502
- — эффект Холла 485, 486
- — кристаллический 355, 470, 471, 496

Найга сдвиг 197, 198, 214, 222—224
Нееля температура 124, 130, 178, 362
 Немостиковый кислород 587, 588

Онзагера радиус 307

- теория дислокаций 615, 616
- Осаждение пленок в тлеющем разряде 375, 422, 471
- Охлаждение при разбрызгивании 202, 228, 373, 508

Пенна модель 339, 443, 495

- Переходы при пересечении зон 120
- Пиролитический углерод 167
- Подвижности край 13, 33, 50, 59, 240, 245
- Полка* модель 381
- Полуметаллы 63, 206
- Полупроводники аморфные 226
 - — получение 226
- Поляронов вырожденный газ 112, 167
- Поляроны 14, 80, 116, 264, 525, 526
- Пороговое переключение 531, 578, 579
- Порядок ближний 232
 - дальний 232
- Потенциал деформации 82
- Правило отбора по k 11, 329
- Приближение сильной связи 25, 463, 564
- Примесная проводимость 131
- Проблемы, связанные с одномерностью 77
- Проводимость на переменном токе 74, 137, 256
 - — — в аморфном германии 414, 434, 435
 - — — — кремнии 434, 435
 - — — — мышьяке 487
 - — — — халькогенидах 88, 264, 531, 534
 - — по некоаллизированным состояниям 250
- Протекания порог 50
 - — теория 46, 171, 181, 215, 238, 249, 413
- Протяженные волновые функции 35
- Процессы переброса 294, 602
- Прыжковая проводимость 37, 42, 74, 91
 - — в гранулированных пленках 181
 - — — окислах 172
 - — — сплавах 153
 - — за счет поляронов 109
- Псевдопотенциал 188, 190, 465
- Псевдошель 63, 129, 150, 206, 210, 220
- Пула* — *Френкеля* модель 115, 30, 560

Рентгеновских лучей малоугловое рассеяние 389, 509

- РККИ-взаимодействие 155
- Ртуть жидкая 195, 210
- — жидкие сплавы 193
- Рубидий жидкий 192
- Рэлеевское рассеяние 568

Селен аморфный 589

- — в сплавах 603, 610, 612, 618
- — двугранные углы 593, 599
- — дрейфовая подвижность 286, 604
- — край оптического поглощения 305, 326, 593
- — ксерография 603, 614, 615
- — оптические свойства 593
- — поглощение синхротронного излучения 339, 567
- — связь с кислородом 605
- — спектры инфракрасные 347
- — — комбинационного рассеяния 347
- — структура 589, 590
- — — электронных зон 602
- — фотогенерация 306, 614
- — фотолюминесценция 551, 608
- — ФРР 588, 589, 592
- — электрические свойства 286, 603
- — электропоглощение 325, 327
- — жидкий 604, 618
- — кристаллический 590, 591, 601
- Системы металл — инертный газ 147
- Спиновые поляроны 126, 177, 178
- Сплавы Sb—As, Sb—Bi, Sb—Sn, Sb—Ge, Sb—Ni, Sb—Ga 505
- — жидкие 192, 215, 618
- — *Паули* восприимчивость 218
- — кремний — мышьяк 431, 432
- — халькогенидов см. Халькогениды
- — элементов V группы 505
- Стоков сдвиг 100, 451, 504, 544, 551, 559
- Сульма аморфная 481, 505, 506
- — ФРР 481, 505

Теллур аморфный 589

- — оптические свойства 319, 593
- — плотность электронных состояний 597
- — структура 589
- — жидкий 220
- — кристаллический 594, 601
- — зонная структура 602
- Термически активированные прыжки 12, 13
- Тройные системы 229, 508, 509

Урбаха правило 312, 340, 440, 490, 568, 594

Ферми-стекла 18, 117

- Ферми* уровня фиксация 58, 220, 244, 499, 527, 533, 556
- Фосфор аморфный 470, 481, 505
- Фотогенерация 304, 614
- Фотопотемнение 535, 536
- Франка* — *Кондона* принцип 245
- Франца* — *Келдыша* эффект 315—317

Хаббарда зоны 123, 131, 140, 141

- энергия U 124, 242, 244, 534
- — отрицательная 244, 362, 365, 534
- Халькогениды аморфные 507
- — время жизни по отношению к рекомбинации 300, 551
- — длина экранирования 536

- — дрейфовая подвижность 286, 287, 292, 539
- — заряженные дефекты 61, 104, 105, 244, 558
- — край оптического поглощения 311, 312, 318, 321, 324, 542, 568
- — магнетосопротивление 277
- — неомическая проводимость 560
- — оптические свойства 568, 569
- — отрицательная энергия Хаббарда 533
- — плотность электронных состояний 561
- — поглощение на свободных носителях 340, 577
- — приготовление 507
- — проводимость на переменном токе 98, 264, 531, 534
- — — постоянном токе 255, 276, 518
- — состояния в запрещенной зоне 526
- — структура 229, 510
- — спектры атомных остовов 566
- — — комбинационного рассеяния 513
- — стеклообразования области 229, 506 508
- — теплоемкость 350
- — теплопроводность 350
- — фиксирование уровня Ферми 58, 241, 527, 555
- — фотолюминесценция 343, 542
- — фотопотемнение 536
- — фотопроводимость 296, 552
- — ФРР 515
- — электрические свойства 310, 518
- — электропоглощение 326, 327
- — ЭПР 365, 366, 527, 534
- — эффект поля 281, 537
- — — Холла 274, 525
- — жидкие 255, 270, 271, 341, 618
- — кристаллические 550, 551, 561, 585
- Холла эффект, обусловленный поляронами 108, 109
- Цезий жидкий 215
- F-центры 306
- Черня сульфид 167
- Шера и Монтрола теория 230, 291
- Шубникова — де Гааза осцилляции 155
- Экситонная фаза 121
- Экситоны в аморфных полупроводниках 307, 320
- — — — связанные, взаимодействие с колебаниями решетки 315
- — — — уширение экситонной линии при воздействии электрическим полем 316
- — — сплавах Mg—Вг 320
- — — механизмах рекомбинации 99
- — рубине 37
- — SiO₂ 585
- Электролюминесценция 457, 542
- эффект усталости 504, 543, 548
- Электронно-дырочные капли 121, 122
- Электрон-электронное рассеяние 187
- ЯМР 222, 236

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 7. ПОЛУПРОВОДНИКИ С ТЕТРАЭДРИЧЕСКОЙ КООРДИНАЦИЕЙ АТОМОВ — АМОРФНЫЕ ГЕРМАНИЙ И КРЕМНИЙ 373

7.1. Методы получения	373
7.2. Структура аморфных Ge и Si	375
7.3. Поры, примеси и другие дефекты в аморфных Ge и Si	388
7.4. Электрические свойства аморфного германия	400
7.5. Электрические свойства аморфного кремния	419
7.6. Оптические свойства аморфного германия	434
7.7. Оптические свойства аморфного кремния	445
7.8. Плотность состояний в валентной зоне и зоне проводимости аморфных германия и кремния	457

Глава 8. МЫШЬЯК И ДРУГИЕ ТРЕХВАЛЕНТНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ . . . 470

8.1. Введение	470
8.2. Формы мышьяка и способы их получения	470
8.3. Структура аморфного мышьяка	472
8.4. Электрические свойства аморфного мышьяка	481
8.5. Оптические свойства аморфного мышьяка и плотность состояний в зонах	490
8.6. Состояния в запрещенной зоне аморфного мышьяка	499
8.7. Аморфные сурьма, фосфор и материалы на их основе	505

Глава 9. ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ И ДРУГИЕ СТЕКЛА 507

9.1. Введение	507
9.2. Структура	510
9.3. Электрические свойства халькогенидных стекол	518
9.4. Состояния в запрещенной зоне	526
9.5. Дрейфовая подвижность	539
9.6. Люминесценция	542
9.7. Фотопроводимость	552
9.8. Влияние состава стекол на темновую проводимость	554
9.9. Численные значения параметров в модели свободных связей	558
9.10. Перенос заряда в сильных полях	560
9.11. Плотность электронных состояний в валентной зоне и зоне проводимости	561
9.12. Оптические свойства	568
9.13. Эффект переключения в стеклах сложного состава	578
9.14. Оксидные стекла	584

Глава 10. СЕЛЕН, ТЕЛЛУР И ИХ СПЛАВЫ 589

10.1. Структура аморфных селена и теллура	589
10.2. Оптические свойства аморфных селена и теллура	593
10.3. Электрические свойства аморфного селена и сплавов селена с другими элементами	603
10.4. Некоторые свойства жидкого селена и сплавов Se—Te	618
Именной указатель	656
Указатель химических соединений	658
Предметный указатель	660

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛИ

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-Рижский пер., д. 2, изд-во «Мир».

Нэвилл Френсис Мотт, Эдвард Артур Дэвис
ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВАХ
т. 2

Научн. редактор В. Самсонова
Мл. научн. редактор В. Аксенова
Художник В. Казакова
Художественный редактор Л. Безрученков
Технический редактор Н. Манохина
Корректор А. Рыбальченко

ИБ № 2981

Сдано в набор 20.11.81. Подписано к печати 20.05.82. Формат 60×90/16. Бумага типографская № 1. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 9,25 б. л. Усл. печ. л. 18,50. Усл. кр.-отт. 18,50. Уч.-изд. л. 19,35. Изд. № 2/1587. Тираж 6000 экз. Зак. 1373. Цена 2 р. 60 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.