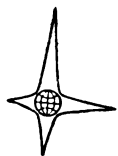


Н. М О Т Т

**Электроны
в
неупорядоченных
структурах**



ИЗДАТЕЛЬСТВО

«М И Р»

**ELECTRONS
IN DISORDERED STRUCTURES**

by

N. F. MOTT

Cavendish Laboratory, Cambridge

ADVANCES IN PHYSICS (PHIL. MAG. SUPPL.)

Vol. 16, No. 61, 49 (1967)

Н. МОТТ

Электроны в неупорядоченных структурах

Перевод с английского

А. А. ДРУГОВОЙ

Под редакцией

В. Л. БОНЧ-БРУЕВИЧА



Издательство «МИР»

Москва · 1989

Книга посвящена теории электронов в неупорядоченных системах, т. е. кристаллах с различного рода дефектами структуры, аморфных твердых телах, жидкостях. Эта новая, еще не освещенная в монографической и учебной литературе область физики имеет важное практическое значение.

В книге изложены результаты общей теории рассеяния электронов в неупорядоченной решетке, теория электрических (проводимость, термо-э. д. с., эффект Холла) и оптических свойств кристаллов с нарушениями регулярной структуры. Дан подробный критический обзор имеющихся экспериментальных исследований некристаллических твердых тел — аморфных металлов, полупроводников, стекол, жидких металлов. Специальная глава посвящена сильно легированным полупроводникам.

Книга рассчитана на широкий круг специалистов по физике и физико-химии твердого тела, как экспериментаторов, так и теоретиков, особенно на тех, кто изучает электрические и оптические свойства твердых и жидких материалов и их применения. Книга может также служить дополнительным пособием для преподавателей, аспирантов и студентов старших курсов физико-технических вузов.

Редакция литературы по физике

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Еще сравнительно недавно электронными явлениями в неупорядоченных системах занимались лишь отдельные энтузиасты; большинство же физиков — как теоретиков, так и экспериментаторов — увлечено исследовало свойства идеального кристаллического состояния. Неизбежные дефекты решетки рассматривались при этом как досадная помеха, учет которой, к сожалению, необходим в большинстве задач кинетики, но, к счастью, не играет роли при определении энергетического спектра и к тому же может быть выполнен в рамках той или иной формы теории возмущений. Теперь положение изменилось, и работы в области «собственно неупорядоченных» систем идут потоком. Причин тому, вероятно, много. Одна из них состоит в том, что к числу систем, не вполне упорядоченных, относятся не только объекты, но и субъекты теории — биологические образования, включая и физиков.

Нелишне заметить, что круг неупорядоченных систем чрезвычайно широк. В сущности, в него входит подавляющее большинство непосредственно окружающих нас веществ; материалы же, близкие к идеальным кристаллам, чаще всего встречаются на бумаге у теоретиков. Лишь сравнительно недавно их научились получать в лабораториях, и этот факт относится к числу едва ли не самых блестящих достижений современной экспериментальной физики и химии. Однако, хотя чистые кристаллические вещества получают путем, почти уникальным по трудности, «испортить» их можно легко и при том весьма различными способами. Соответственно получают чрезвычайно разнообразные системы — от жидких металлов до практически непроводящих стекол.

Отсюда обилие различных подходов, точек зрения, технических приложений, а равно и обилие очень специфичных проблем. Найти здесь какие-то более или менее общие черты трудно, а написать сколько-нибудь полный обзор, равно доступный всем заинтересованным лицам и в то же время не сводящийся к голому перечислению фактов, наверно, еще труднее. Тем большего признания заслуживает труд автора предлагаемой книги, с блеском справившегося с этой, казалось бы, совершенно невозможной задачей. Несмотря на сравнительно небольшой объем, обзор охватывает, в сущности, все актуальные направления в данной области, исключая, может быть, только органические вещества; последние, впрочем, составляют скорее самостоятельный раздел. При этом стиль изложения таков, что обзор, включая и наиболее трудные его части, доступен любому физику-экспериментатору, знакомому лишь с элементами квантовой механики. В известной мере это сделано за счет интересов теоретиков, которые не найдут здесь некоторых расчетных тонкостей и технических деталей, однако обилие идей с избытком компенсирует этот недостаток.

Имя профессора Н. Ф. Мотта в рекомендациях, видимо, не нуждается. Напомним лишь, что он известен не только оригинальными исследованиями фундаментального характера, но и книгами, по которым училось не одно поколение физиков. Большинство их переводилось на русский язык (Н. Мотт и Г. Месси, Теория атомных столкновений, ИЛ, 1951, Н. Мотт и Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950).

Для русского издания профессор Мотт любезно согласился написать предисловие, а также внес ряд изменений и дополнений (будучи органически связаны с текстом книги, они не выделялись особо при переводе).

Можно надеяться, что настоящий обзор окажется полезным научным работникам — физикам (теоретикам и экспериментаторам), а также аспирантам и студентам старших курсов.

В. Бонч-Бруевич

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Мне было очень приятно узнать, что готовится русское издание моей работы, посвященной аморфным полупроводникам. Это — большая честь для автора.

В Советском Союзе в этой области выполнены экспериментальные и теоретические исследования большой важности; они в значительной степени пробудили мой интерес к данной проблеме. В Англии также очень заинтересовались этими вопросами после того, как Займан успешно построил теорию электрического сопротивления металлов. Я думаю, мы в принципе понимаем, что происходит в металлах, где взаимодействие между электронами и ионами невелико. Вряд ли, однако, можно сказать это о полупроводниках и полуметаллах. Возникающие там математические задачи исключительно сложны, а опыты не всегда легко поддаются интерпретации. Мне кажется, мы встречаемся здесь с чрезвычайно увлекательной проблемой, исследование которой только начинается.

Н. Ф. Мотт

Кавендишская лаборатория
Кембридж
Октябрь 1967 г.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей книге будет дан обзор последних экспериментальных и теоретических работ, посвященных исследованию поведения электронов в неупорядоченных системах. Экспериментальные работы можно разделить на три основные группы.

а. Электрические и оптические свойства жидких и аморфных (или стеклообразных) полупроводников. Сюда же будут включены результаты измерения подвижности носителей заряда, инжектированных в изолирующие материалы (например, в жидкий аргон).

б. Электрические и оптические свойства жидких металлов. На эту тему в последнее время было сделано немало теоретических работ, основанных (вслед за статьей Займана [1]) на предположении о малости амплитуды электронной волны, рассеянной каждым отдельным атомом. В большинстве их используется «одноэлектронная модель» (модель невзаимодействующих электронов), хотя, как мы увидим, корреляция за счет межэлектронного взаимодействия, по видимому, может быть существенна особенно при плотностях, при которых можно ожидать перехода в непроводящее состояние.

в. Электрические и оптические свойства сильно легированных полупроводников, в которых расстояние между примесными центрами столь мало, что они взаимодействуют друг с другом. Сюда же включаются и концентрированные растворы щелочных металлов в аммиаке. Здесь можно выделить две подгруппы.

1. Поведение слабо взаимодействующих центров в материалах с некоторой долей компенсации

(например, речь может идти об акцепторах в полупроводнике n -типа). Принято считать, что проводимость в таких материалах обусловлена термически активированными перескоками от центра к центру [2, 3]; при понижении температуры она стремится к нулю.

2. Проводимость материалов, столь сильно легированных, что электронный газ в них вырожден, как в металлах; проводимость их стремится к некоторому конечному пределу при абсолютном нуле температуры.

Основная цель этой книги состоит в том, чтобы рассмотреть, как изменяется поведение некристаллических материалов по мере усиления взаимодействия электронов с ионами или, другими словами, по мере того, как происходит переход от случая «почти свободных электронов» к случаю «сильной связи». В первом предельном случае мы имеем материалы с большими длинами свободного пробега (например, жидкий натрий), во втором — материалы, которые вообще не проводят тока (например, плавленый кварц). Особенно интересны некоторые материалы промежуточного типа — например, жидкий теллур, некоторые интерметаллические соединения и ртуть при высокой температуре. Мы будем пользоваться в основном моделью невзаимодействующих электронов; однако мы добавили также краткий обзор того, что сейчас известно о переходах от металла к изолятору (дело в том, что до сих пор данные о существовании таких переходов относятся только к неупорядоченным системам).

Многие выводы этой книги зависят от того, допускает ли уравнение Шредингера для электрона в аperiодической решетке «локализованные» решения. Таким решениям отвечают дискретные значения энергии электронов; соответствующие им собственные функции экспоненциально затухают с расстоянием от некоторой точки пространства, характеризующей данное частное решение. Известно, что в одномерном случае все решения принадлежат к указанному типу. Трехмерная задача оказывается не-

обычайно трудной; по-видимому, положение можно охарактеризовать следующим образом.

а. Если в неупорядоченной системе нет больших или очень протяженных флуктуаций плотности, то локализованных состояний *может* и не быть; при этом все ограниченные решения стационарного уравнения Шредингера простираются на всю решетку.

б. Вообще говоря, низшим разрешенным уровням отвечают локализованные собственные функции; существует некоторая критическая энергия E_c , выше которой таких решений нет. В этом случае электрон, первоначально находившийся в локализованном состоянии, может путем термически активированного перескока перейти в другое локализованное состояние. Для этого волновые функции названных состояний должны перекрываться так, чтобы был возможен туннельный переход. При каждом перескоке часть энергии электрона передается фононам (или отбрасывается у них). Кроме того, электрон, термически возбуждаясь до энергии выше E_c , может перемещаться так же, как и в обычных кристаллических полупроводниках.

в. Локализованные состояния могут возникать также в областях энергии с малой плотностью состояний (заменяющих собой запрещенные зоны, существующие в неметаллических кристаллах). Состояния этого типа важны для понимания свойств жидких изоляторов и полупроводников.

У электрона, движущегося с энергией выше E_c , длина свободного пробега такая же, как и в кристаллическом полупроводнике или металле. Если длина свободного пробега намного превышает длину волны электрона, то ее можно вычислять так, как это сделано в работах [1, 4]. В противном случае теория движения электрона в неидеальной решетке еще не настолько развита, чтобы можно было что-нибудь вычислять. В дальнейшем, однако, будут приведены некоторые соображения в пользу того, что при критической энергии E_c длина свободного пробега L порядка длины волны свободного электрона, и меньше она быть не может. Значения подвижности, меньшие

$eL/(m_{\text{эфф}}v)$, т. е. меньшие $eL/\hbar k$, где $kL \sim 1$ и k — волновое число, связаны с перескоками.

В дальнейшем мы будем обращать особое внимание на материалы, значения проводимости которых лежат на границе между двумя указанными типами.

Поскольку локализованные состояния играют в дальнейшем очень существенную роль, а теория их наиболее полно разработана для одномерного случая, мы с него и начнем.

ЭЛЕКТРОНЫ В НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ ОДНОМЕРНОЙ РЕШЕТКЕ

§ 1. Введение

Насколько известно автору, мысль о том, что собственные функции уравнения Шредингера для электрона в одномерной неупорядоченной решетке локализованы, была впервые высказана Моттом и Тузом [3]. Названные авторы доказали это утверждение для конкретной модели — неупорядоченной решетки Кронига — Пенни. В работах [5—7] это доказательство было распространено на случай хаотически распределенных источников δ -образного потенциала (в дальнейшем мы будем для краткости говорить просто о хаотически распределенных δ -функциях). По-видимому, есть смысл несколько подробнее остановиться на аргументации Мотта и Туза.

Что имеют в виду, когда говорят, что состояния локализованы? Пусть уравнение Шредингера для электрона в поле неупорядоченного потенциала V имеет вид

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0. \quad (2.1)$$

Тогда все решения, отвечающие связанным состояниям в области $-\infty < x < \infty$, проходят через максимум при некотором значении $x = x_n$ и экспоненциально затухают как

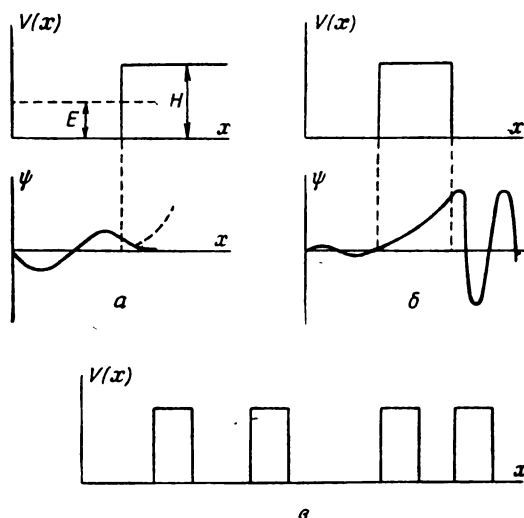
$$\exp(-\gamma|x - x_n|)$$

при стремлении $|x_n - x|$ к бесконечности. Каждой волновой функции ψ_n соответствует собственное значение энергии E_n . В бесконечной решетке спектр значений энергий E_n непрерывен; для цепочки длины l значения энергии E_n разделены интервалами, пропорциональными $1/l$.

Разумеется, может случиться, что локализованное состояние имеет два (или более) максимума (со сравнимыми весами) на расстоянии X друг от друга. В этом случае следует ожидать наличия двух состояний. В одном из них функция ψ имеет один и тот же знак в обоих максимумах, в другом — различный. Разность энергий этих состояний должна быть порядка $E \exp(-\gamma X)$. При возрастании X число конфигураций, в которых возможна такая ситуация, экспоненциально убывает.

§ 2. Сильные рассеиватели; модель Мотта и Туза

Хаотический потенциал Кронига — Пенни $V(x)$ изображен на фиг. 1, в. Рассмотрим сначала падение



Фиг. 1. Потенциалы $V(x)$ и волновые функции ψ .
 а — отдельная потенциальная ступенька; б — отдельный потенциальный барьер; в — неупорядоченные барьеры потенциала Кронига — Пенни.

электронной волны на *отдельную* потенциальную ступеньку, изображенную на фиг. 1, а. Хорошо известно, что ограниченное решение при $x < 0$ имеет вид

$\sin(kx + \eta)$; оно представлено на фигуре жирной кривой. Фаза η определяется условием экспоненциального убывания функции ψ при $x > 0$, что дает

$$k \operatorname{ctg} \eta = -\gamma, \quad \gamma = \frac{[2m(H - E)]^{1/2}}{\hbar}.$$

При всех других значениях η решение экспоненциально возрастает при $x > 0$, как показано на фиг. 1, а пунктирной линией. Рассмотрим далее отдельный барьер потенциала Кронига—Пенни, изображенный на фиг. 1, б; пусть волновая функция имеет вид $\sin(kx + \eta)$ при $x < 0$. За исключением малой области значений η , эта функция *возрастает при прохождении* через барьер. Пусть теперь барьеры расположены хаотично, как показано на фиг. 1, в, и пусть слева от них решение снова имеет вид

$$\psi = \sin(kx + \eta).$$

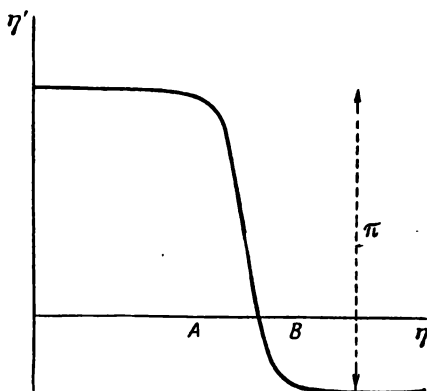
Видим, что при прохождении большинства барьеров амплитуда такого решения будет экспоненциально возрастать. Соответственно можно ожидать неограниченного ее роста с увеличением x .

На первый взгляд этот вывод не имеет смысла. Действительно, мы можем двигаться справа налево и на тех же основаниях получить решение, которое экспоненциально возрастает при уменьшении x . Ключ к разрешению этого кажущегося противоречия лежит в рассмотрении фаз. Из фиг. 1, б видно, что после прохождения через широкий барьер, в котором волновая функция ψ *возрастает*, конечная фаза η' слабо зависит от начальной фазы η . Зависимость η' от η показана на фиг. 2. В интервале AB лежат те значения η , при которых функция ψ уменьшается при прохождении барьера слева направо.

Рассмотрим теперь достаточно большое число барьеров, и пусть η_0 и η_n суть фазы волновой функции в некотором заданном интервале между барьерами и в другом интервале — справа от первого. Тогда для достаточно больших n будет существовать интервал AB значений η_0 , для которых волновая

функция ψ уменьшается, причем длина интервала AB стремится к нулю с ростом n . Более того, если η_0 не лежит в интервале AB , значения фазы η_n почти не зависят от η_0 .

Таким образом, существует одно и только одно значение η_0 , при котором функция ψ , удовлетворяющая уравнению (2.1), уменьшается при движении

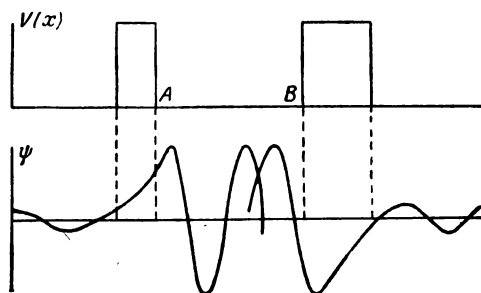


Фиг. 2. Зависимость конечной фазы η' от начальной фазы η .

вдоль оси x слева направо. При всех других значениях фазы функция ψ в конечном итоге возрастает.

Отсюда следует, что, взяв решение вида $\sin(kx + \eta_0)$ в некотором заданном интервале между барьерами, мы можем подобрать фазу η_0 так, чтобы функция ψ уменьшалась с возрастанием *или* с убыванием x , но нельзя получить и то и другое одновременно. Однако, меняя волновое число k (т. е. энергию E), мы можем найти ограниченное число решений, принадлежащих некоторым дискретным значениям энергии E и убывающих в обоих направлениях. Проще всего убедиться в этом, взяв, как показано на фиг. 3, решения, затухающие слева направо и справа налево, и потребовав, чтобы они совпадали в интервале AB . Поскольку амплитудами мы можем распоряжаться по собственному усмотрению, решения будут совпадать,

если их фазы будут одинаковыми. Однако при заданной энергии фазы в точках A и B фиксированы. Очевидно поэтому (для больших барьеров), что, меняя энергию, мы проходим ряд значений, при которых две названные фазы совпадают, а функция ψ имеет 0, 1,



Фиг. 3. Возникновение связанного состояния при должном соотношении фаз двух волн, прошедших сквозь барьеры.

$V(x)$ — потенциальная энергия.

2, ... нулей в интервале AB . Таким путем и получаются собственные функции уравнения (2.1), локализованные в интервале AB .

§ 3. Слабые рассеиватели

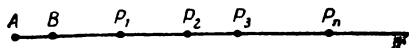
Рассуждения предыдущего параграфа применимы только к очень сильным рассеивателям. Доказательство того, что в любой одномерной решетке все состояния локализованы, было впервые дано в работах [6, 7], в которых рассматривалась цепочка случайно расположенных δ -функций. Однако прежде, чем переходить к этим работам, мы изложим соображения более общего характера; в гл. 3 они будут распространены на случай трех измерений.

Покажем сначала, что волна, падающая извне на хаотически распределенные рассеивающие центры, целиком отражается. На фиг. 4 показана цепочка

рассеивающих центров $P_1, P_2, \dots$, потенциалы которых описываются, например, δ -функциями. В интервале AB , находящемся за пределами цепочки, одно из решений уравнения Шредингера имеет вид

$$\psi = \exp(ikx - i\omega t). \quad (2.2)$$

Функция (2.2) описывает частицы, движущиеся слева направо. Обозначим через L среднюю длину свободного пробега, вычисленную обычным способом. Тогда на расстояниях порядка нескольких L вправо от точки P_1 частица с почти одинаковой вероятностью



Фиг. 4. Узлы неупорядоченной решетки.

может двигаться как направо, так и налево. Рассеяние приводит к тому, что частица «забывает» о своем первоначальном направлении движения. Таким образом, решение здесь должно иметь вид

$$[A \exp(ikx) + B \exp(-ikx)] \exp(-i\omega t), \quad (2.3)$$

где A и B — медленно меняющиеся функции x и величина $(|A|^2 - |B|^2)/|A|^2$ много меньше единицы. Однако плотность тока должна сохраняться. Поэтому для всех x

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

Следовательно, $|A|^2$ экспоненциально возрастает с ростом x как $\exp(x/L)$.

Если теперь изменить знак k в выражении (2.3), то решение будет описывать волну, падающую на центр P_n и испытывающую почти полное отражение; амплитуда прошедшей волны очень мала.

Решение (2.2) в интервале AB имеет как действительную, так и мнимую части: $\sin kx$ и $\cos kx$. Мы показали, что одна из них непременно должна возрастать, но не обязательно обе. Действительно, всегда можно выбрать одно решение $\sin(kx + \eta)$, которое будет затухать. Используя те же рассуждения, что и в

работе Мотта и Туза, можно показать теперь, что в бесконечной решетке все собственные функции непременно локализованы.

В работе [6] было детально исследовано поведение решения вблизи каждого отдельного источника δ -потенциала. Потенциал указанного вида в точке $x=0$ определяется равенствами

$$V(x) = 0, \quad \int V(x) dx = V_0 c.$$

Граничные условия, налагаемые на решение в точке $x=0$, таковы: функция ψ должна быть непрерывна, а производная $d \ln \psi / dx$ должна испытывать скачок величины $2mV_0 c / \hbar^2$. Таким образом, если решения слева и справа от точки $x=0$ суть соответственно $\sin(kx + \eta)$ и $A \sin(kx + \eta')$, то

$$\sin \eta = A \sin \eta', \quad \cos \eta - A \cos \eta' = \theta,$$

где

$$\theta = -\frac{2mV_0 c}{\hbar^2 k}.$$

Отсюда

$$A^2 = 1 - 2\theta \cos \eta + \theta^2 \quad (2.4)$$

и

$$\operatorname{tg} \eta' = \frac{\sin \eta}{\cos \eta - \theta}. \quad (2.5)$$

Интенсивность рассеяния каждым отдельным δ -потенциалом можно найти, полагая

$$\psi = \exp(ikx) + A \exp(-ikx) \quad \text{при } x < 0,$$

$$\psi = B \exp(ikx) \quad \text{при } x > 0$$

и используя указанные выше граничные условия. Таким путем легко находим

$$A = -\frac{i\theta}{2 + i\theta}.$$

Следовательно, в первом приближении по θ интенсивность рассеянной волны пропорциональна θ^2 .

Пусть δ -потенциалы распределены беспорядочно и среднее расстояние между ними равно a , тогда

средняя длина свободного пробега, вычисленная обычным методом Больцмана, будет составлять

$$L = \frac{a}{\theta^2}. \quad (2.6)$$

Если, с другой стороны, расстояния между δ -функциями распределяются вокруг значения a со среднеквадратичным отклонением Δa ($\Delta a \ll a$), то можно ожидать, что

$$L = \frac{a}{(k \Delta a)^2 \theta^2}, \quad (2.7)$$

если только значения ka не слишком близки к $n\pi$ (в последнем случае имеет место брегговское отражение).

Возвратимся теперь к формулам (2.4) и (2.5). Видно, что величина A^2 , усредненная по всем η , равна $1 + \theta^2$. Таким образом, для хаотически распределенных рассеивающих центров можно ожидать (при малых θ) возрастания модуля волновой функции $|\psi|$ в среднем на величину $1 + \frac{1}{2}\theta^2$ при прохождении каждого рассеивателя. Следовательно, огибающая $|\psi|^2$ будет возрастать как $\exp(x/L)$, причем L определяется выражением (2.6).

Аналогичное доказательство можно дать и в случае (2.7). Таким образом, величина, которую обычно вычисляют как длину свободного пробега, в данном случае характеризует длину, на которой затухает или возрастает функция ψ .

Вернемся снова к фазе, определяемой выражением (2.5). Очевидно, что после прохождения многих барьеров фаза η_n ведет себя так, как изображено на фиг. 2. Борланд показал, что при любых значениях η_0 последовательное применение этой формулы приводит, в конце концов, к значениям η_n , не зависящим от η_0 , если только не выбрано единственное начальное значение $\eta_0 = \eta_c$, при котором волновая функция ψ затухает. Те же аргументы, что и раньше, приводят теперь к выводу о существовании только локализованных собственных функций.

Подробное изложение работы Борланда можно найти в обзорных статьях Гальперина [8] и Хори [9].

До сих пор мы рассматривали ограниченные решения для бесконечной цепочки. Можно было бы, конечно, воспользоваться и циклическими граничными условиями в цепочке длины l , полагая

$$\psi(x+l) = \psi(x) \quad \text{и} \quad \psi'(x+l) = \psi'(x).$$

В длинной цепочке влияние граничных условий на вид волновых функций и на собственные значения энергии пренебрежимо мало. Интуитивно это можно обосновать тем, что незначительные изменения энергии и фазы волновой функции ψ внутри интервала AB (фиг. 3) приводят к очень большим изменениям этих величин в удаленных точках, где необходимо учитывать граничные условия.

В заключение подчеркнем, что в одномерной цепочке возможна только прыжковая проводимость. Совершая перескок между состояниями с перекрывающимися орбитами, электрон должен обмениваться энергией с термостатом, роль которого могут исполнять, например, фононы. Если величина kL велика, то передаваемая энергия будет мала, но все же конечна. Этот вопрос будет в дальнейшем рассмотрен для случая трехмерной решетки (гл. 4).

§ 4. Плотность состояний

Вычисление плотности состояний составляет одну из задач, на которую ранее всего было обращено внимание теоретиков. Здесь могут быть особенно эффективны численные расчеты на машинах [10—12]. Аналитическая трактовка была дана Фришем и Ллойдом [13]. В этих работах используется следующий факт. Пусть v — число нулей вещественной волновой функции, определенной в интервале $0 < x < l$ и удовлетворяющей там уравнению Шредингера (2.1) с циклическими граничными условиями. Пусть далее

$$K = \frac{2\pi v}{l},$$

тогда плотность состояний $n(E)$ дается выражением

$$n(E) = \frac{1/2\pi}{dE/dK},$$

и интеграл от нее (интегральная плотность) есть

$$N(E) = \int^E n(E) dE = \frac{IK}{2\pi} = \nu.$$

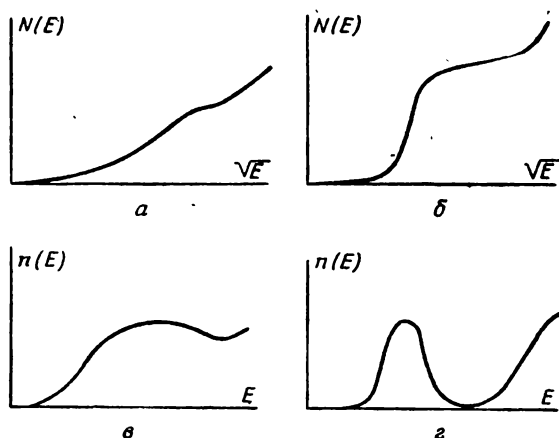
Этот результат не зависит от того, локализовано ли решение волнового уравнения или нет, и некоторые расчеты, которые мы здесь цитируем, были выполнены до установления локализованного характера волновых функций.

В работах [12, 13] были проведены вычисления для случая хаотически распределенных притягивающих потенциалов δ -образного типа. В поле изолированного δ -образного потенциала всегда существует по крайней мере одно связанное состояние. Энергию связи его можно записать в виде $-\hbar^2 K_0^2/(2m)$, рассматривая K_0 как меру «силы потенциала». Энергия электрона при этом определяется выражениями

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{и} \quad -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m}$$

соответственно для положительных и отрицательных значений. Таким образом, плотность состояний зависит от безразмерного параметра nK_0 , где n — число δ -функций на единицу длины. На фиг. 5, а и б представлена зависимость интегральной плотности N от k и κ , т. е. от $\sqrt{E}$ или $\sqrt{-E}$, для случаев $nK_0=1$, $nK_0=0,1$. На фиг. 5, в и г показана плотность $n(E)$. Обратим внимание на появление пика плотности состояний при достаточно большом разделении «атомов» (δ -функций) в пространстве. Это соответствует случаю сильной связи в периодической решетке. Впервые вопрос о сохранении запрещенных энергетических зон в неупорядоченной одномерной решетке был поднят в работах [11, 14]. При случайном распределении центров запрещенные зоны в энергетическом спектре отсутствуют: минимум на фиг. 5, г не

доходит до нуля. Однако запрещенные зоны могут существовать, если отклонения от периодичности невелики и ограничены. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим решения уравнения Шредингера, которые в



Фиг. 5. а, б — интегральная плотность состояний $N(E)$; в, г — плотность состояний $n(E) = N'(E)$, вычисленная для одномерного случая в работе [13].

а, в — высокая концентрация слабых рассеивателей; б, г — низкая концентрация сильных рассеивателей (случай сильной связи).

случае периодической цепочки с «постоянной решетки» а соответствовали бы запрещенной области энергии E . Эти решения имеют следующий вид:

$$\psi = \sin(k_0 x + \eta) \exp(\pm \gamma x). \quad (2.8)$$

Здесь $k_0 = \pi/a$, η изменяется на $\pi/2$ внутри запрещенной зоны, а γ изменяется от нуля в экстремумах зоны до максимальных значений в середине ее. Величину γ легко вычислить в первом порядке по псевдопотенциалу [15]. Ответ гласит:

$$\frac{\hbar^2 \gamma^2}{2m} = \frac{V^2 - (E - E_0)^2}{2(E + E_0)}.$$

Здесь E_0 — значение энергии в середине запрещенной зоны, $2V$ — ширина запрещенной зоны. Таким

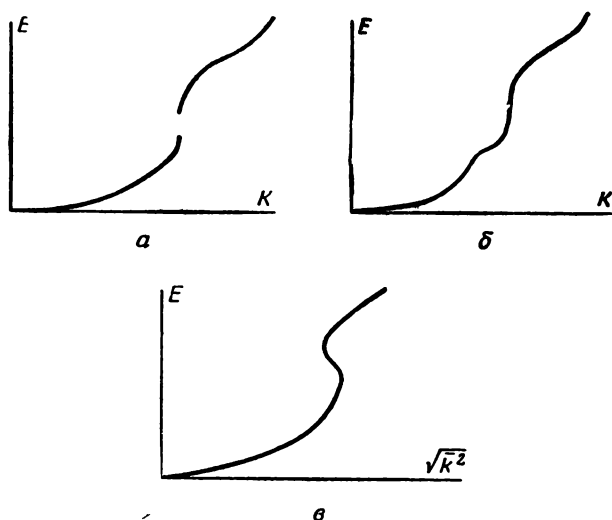
образом, приближенно имеем

$$\gamma = \frac{1/2 k_0 [V^2 - (E - E_0)^2]^{1/2}}{E_0}$$

и

$$\gamma_{\text{макс}} \sim \frac{1}{2} \frac{k_0 V}{E_0}.$$

Мы видим, что величина γ пропорциональна первому, а не второму порядку по потенциалу V в отличие от



Фиг. 6. *а, б* — зависимость энергии E от K (т. е. от числа нулей волновой функции), *в* — зависимость E от среднего значения волнового вектора k .

а — запрещенная зона остается; *б* — запрещенная зона исчезает.

обратной длины свободного пробега $1/L$. Недавно величина γ довольно подробно рассматривалась в теории поверхностных состояний [16]; в изоляторах ее можно определить экспериментально по величине туннельного эффекта [17].

Рассмотрим теперь неупорядоченную решетку, среднее межатомное расстояние в которой равно a ,

а ширина n -го интервала есть $a + \Delta a_n$. Среднеквадратичное значение Δa обозначим через $\overline{\Delta a}$. В работе [14] было отмечено, что если величина a может принимать большие значения, то даже при малых значениях Δa запрещенная зона исчезает. Состояния в запрещенной зоне, ψ -функции которых затухают быстро [как $\exp(\pm \gamma x)$], а не медленно [как $\exp(\pm x/L)$], будут локализованы в областях с большими значениями Δa . Если, однако, возможные значения Δa ограничены, то запрещенная зона может и сохраниться¹⁾. Зависимость E от K для этих двух случаев схематически представлена на фиг. 6, а и б. Впервые кривые такого вида были получены в работе [11]. В работе [19] были указаны условия, при которых запрещенная зона остается в спектре трехмерной решетки. Интересно сопоставить фиг. 6, а и б с фиг. 6, в. Кривые последнего типа содержатся в работе Эдвардса [20], посвященной одномерным решеткам. Они изображают зависимость E от среднего значения k , определяемого, например, как $\sqrt{\overline{k^2}}$, где

$$\overline{k^2} = \left\langle \int \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} dx \right\rangle. \quad (2.9)$$

Символ $\langle \rangle$ означает здесь усреднение по всем конфигурациям решетки. Форма кривых связана с тем, что в запрещенной области

$$\overline{k^2} \sim K_0^2 + \gamma^2.$$

Поскольку γ вначале возрастает, затем уменьшается с увеличением энергии, а K_0 при этом не изменяется, величина $\overline{k^2}$ ведет себя, как показано на фигуре.

¹⁾ Хироике [18] пришел к выводу, что запрещенные зоны могут существовать в гауссовых жидкостях, если величина Δa достаточно мала. Мы не считаем этот вывод правильным; он зависит от способа усреднения.

ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ В ТРЕХМЕРНОМ СЛУЧАЕ

§ 1. Введение

В этой главе мы рассмотрим решения трехмерного уравнения Шредингера

$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0 \quad (3.1)$$

и найдем соответствующую плотность состояний. Исчерпывающее решение этой задачи до сих пор не получено. Количественные расчеты основаны либо на использовании теории возмущений (см. § 2 настоящей главы), либо проводятся для низкоэнергетического хвоста, либо, наконец, ограничиваются моделью сильной связи Андерсона [21]. Последние два расчета будут рассмотрены в настоящем параграфе. Сделаем сначала несколько предположений, которые в дальнейшем будут обоснованы.

а. Внутри заданного интервала энергии состояния либо локализованы, либо не локализованы. Между ними существует *качественное* различие. Если состояния локализованы, то электрон не диффундирует из заданной области; проводимость, вычисленная по формуле Кубо — Гринвуда (гл. 4, § 6), равна при этом нулю.

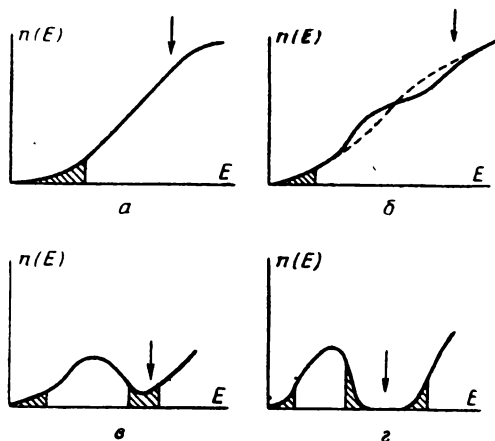
б. Существует, таким образом, критическая энергия E_c , разделяющая области с локализованными и нелокализованными состояниями (фиг. 7).

в. Для локализованных состояний волновая функция ψ убывает как $\sin(kr)\exp(-\gamma r)$, причем γ стремится к нулю, когда $E \rightarrow E_c$.

г. Для нелокализованных состояний средняя длина свободного пробега L приближается к длине волны электрона λ , когда $E \rightarrow E_c$. Величина L не может быть

меньше λ (или $\lambda/2\pi$)¹⁾.

Единственная количественная трактовка условий, необходимых для возникновения локализованных состояний, принадлежит Андерсону. Андерсон использовал по существу модель сильной связи, в которой



Фиг. 7. Предполагаемый вид плотности состояний как функции энергии в трехмерной решетке.

а — *г* — последовательное увеличение энергии взаимодействия с решеткой. Стрелки указывают положение уровня Ферми в двухвалентных металлах.

а — приближение почти свободных электронов (имеется «хвост» плотности состояний, простирающийся в область низких энергий); *б* — слабое взаимодействие; *в* — сильное взаимодействие (жидкий теллур); *г* — жидкий полупроводник.

Области энергии, в которых могут появиться локализованные состояния, заштрихованы.

единственная энергетическая зона возникает в результате размытия атомных *s*-уровней. Ширина зоны равна $2JZ$, где Z — координационное число, а J —

¹⁾ Иоффе и Регель [22] расклассифицировали полупроводники по величине подвижности на следующие три группы: 1) полупроводники, у которых подвижность $\mu > 100 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$; в этом случае длина свободного пробега L превышает длину волны $\hbar/\sqrt{2mkT/3}$; 2) полупроводники, у которых подвижность $\mu < 5 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$; эти значения подвижности можно объяснить, только если $L < a$, что названные авторы считают невозможным, и 3) полупроводники с промежуточными значениями подвижности.

интеграл перекрытия. Вместо того чтобы рассматривать случайные вариации J , обусловленные аморфной структурой вещества, Андерсон приписывает электрону в каждой ячейке случайную потенциальную энергию V , среднее значение которой есть $\langle V \rangle$. Оказалось, что если отношение $\langle V \rangle / J$ достаточно велико, то все собственные функции локализованы; при меньших значениях $\langle V \rangle / J$ это уже не так. Результаты работы [21] выражены в терминах связности решетки; по-видимому, однако, состояния становятся локализованными, когда среднее значение $\langle V \rangle$ примерно в 6 раз превышает ширину зоны. В этой модели нет никакой энергетической границы E_c между локализованными и нелокализованными состояниями.

Вычисления Андерсона можно использовать для исследования проводимости в примесной зоне, о которой речь пойдет в гл. 7, § 10 и в связи с которой уже лет десять используется предположение о локализованных состояниях и о прыжковом характере проводимости. Рассмотрим, например, германий n -типа, легированный донорами с концентрацией, достаточной для заметного перекрытия их волновых функций. В отсутствие акцепторной примеси проводимость будет либо металлического типа, либо (при меньших концентрациях примеси) будет вообще равна нулю из-за кулоновского отталкивания e^2/r_{12} между электронами. В последнем случае электроны могут двигаться, только будучи возбуждены в зону проводимости. В присутствии акцепторов, однако, часть доноров свободна и кулоновское отталкивание e^2/r_{12} не мешает электронам перемещаться непосредственно от одного центра к другому. В то же самое время заряженные акцепторы создают около доноров случайное поле и, следовательно, случайный потенциал порядка $e^2/(\kappa R)$, где R — расстояние между донором и акцептором. Будут ли существовать локализованные состояния или возникнет зона, в которой электроны будут обладать конечной длиной свободного пробега, определяется критерием Андерсона. В обычном случае, рассмотренном в работе [2], состояния оказываются локализованными (ср. гл. 7, § 10).

Обратимся теперь к рассмотрению зоны проводимости жидких металлов или изоляторов. Многие факты свидетельствуют о том, что состояния на поверхности Ферми в жидких металлах или в неупорядоченных сплавах *не* локализованы: проводимость неупорядоченных сплавов или аморфных металлических пленок не стремится к нулю с понижением температуры (см. гл. 6, § 5). Более того, длина свободного пробега электронов в зоне проводимости жидкого аргона довольно велика и подвижность не ограничена ловушками (см. гл. 6, § 2). С другой стороны, ряд авторов предполагают, что в аморфных веществах может возникать «хвост» локализованных состояний ниже дна «зоны проводимости» [23—25]. Мы согласны с этим предположением, хотя в веществах типа жидкого аргона, где «хвост» связан с флуктуациями плотности, он может и не иметь большого значения. В то же время в стеклах и в аморфных полярных веществах присутствие «хвоста» может оказаться более заметным¹⁾.

«Хвосты» функции $n(E)$ недавно рассматривались в работах [26—29]. На фиг. 7, *a* показано, что это означает. В указанных работах предполагается, что «хвост» возникает из-за флуктуаций плотности и что при сжатии дно зоны проводимости понижается. В областях сжатия в жидкости (или в твердом теле) возникают потенциальные ямы, глубина которых не ограничена, коль скоро энергия флуктуаций объема распределена по Больцману. Соответственно значения энергии электрона в этих ямах образуют «хвост» кривой $n(E)$, протяженность которого не ограничена (фиг. 7, *a*). Более того, к этим состояниям применима теорема Андерсона [21]: для низких энергетических состояний разброс глубин $\langle V \rangle$ будет велик по сравнению с интегралом перекрытия J и соответственно названные состояния будут локализованы. Поэтому существует граничная энергия E_c , разделяющая две

¹⁾ В полярных веществах поляризация решетки около ловушки всегда будет увеличивать глубину локализованного состояния (см. гл. 4, § 3).

области энергий, соответствующие локализованным и нелокализованным состояниям (фиг. 7, а).

В гл. 4 мы покажем, что вблизи указанной границы длина свободного пробега L и длина волны электрона сравнимы друг с другом. Это утверждение становится правдоподобным, если (как и в гл. 2, § 3, для одномерного случая) связать наличие или отсутствие локализованных состояний с поведением пучка электронов, падающих извне на кристалл. В случае нелокализованных состояний прохождение электронов сквозь кристалл описывается уравнением диффузии. Пусть пучок частиц (содержащий в единице объема N частиц со скоростью v) падает на пластину из неупорядоченного материала толщиной X . При этом может установиться стационарное состояние с концентрацией $N(1 - px)$ на расстоянии x от поверхности. Скорость потока равна DNp , где D — коэффициент диффузии. С другой стороны, число частиц, выходящих из пластины, будет равно $vN(1 - pX)$. Приравнявая эти две величины, мы определяем p ; при этом число выходящих частиц будет равно $vN/(1 + X/L)$ (здесь мы воспользовались равенством $D = vL$, где L — длина свободного пробега). Интуитивно можно ожидать, что такое рассмотрение потеряет смысл при $L \sim \lambda$ и что ниже дна зоны проводимости (на «хвосте») (фиг. 7, а) будет иметь место экспоненциальный спад. Постулируем, что граничная энергия E_c , разделяющая области локализованных и нелокализованных состояний, есть вместе с тем энергия, при которой линейный спад плотности частиц переходит в экспоненциальный. Более подробное изложение этих рассуждений можно найти в работе [30]¹⁾.

Наконец, надо выяснить, в какой мере неперIODичность поля приводит к отклонению плотности состояния от вида, характерного для свободных электронов,

¹⁾ Вопрос о возможности существования связанных донорных и акцепторных состояний в аморфных веществах рассматривался в работе [31]. Там рассматривалась также и одномерная задача, но авторы работы [31] не принимали во внимание то обстоятельство, что в одномерном случае все состояния локализованы.

не считая области «хвоста». Подчеркнем прежде всего, что в отличие от кристалла *одно и то же* поле ответственно здесь как за указанное отклонение, так и за конечность длины свободного пробега. Большие отклонения всегда будут связаны с малыми длинами свободного пробега.

Можно ожидать, что увеличение энергии взаимодействия электронов с ионами приведет к зависимостям n от E , типа показанных на фиг. 7, б — г. Соответствующие кривые близки к тем, что получаются в кристаллах при возрастании того же взаимодействия или, другими словами, при увеличении среднего расстояния между атомами. Кривые типа 7, б можно получить с помощью теории возмущений (см. гл. 4). Для интересующего нас здесь случая смешанных s - и p -зон переход к приближению сильной связи до сих пор не рассматривался. Тем не менее общее поведение, вероятно, сходно с описанным выше.

В связи со сказанным возникает интересная задача об условиях, при которых состояния, отвечающие минимуму энергии, оказываются локализованными. Естественно, для жидких двухвалентных металлов, ионных кристаллов и т. д. эти условия могут быть различными. Но в общем, как мы увидим, возмущение, достаточно сильное, чтобы снизить $n(E)$ на 50%, будет приводить к длине свободного пробега порядка межатомного расстояния. Меньшие значения длины свободного пробега представляются вряд ли возможными. Таким образом, очень вероятно, что локализованные состояния возникают, когда коэффициент g , определяемый как отношение $g = n(E)/n(E)_{\text{св}}$, становится меньше примерно 0,5. Мы увидим в гл. 6, § 7, что таким путем удастся правильно описать поведение жидких полупроводников.

§ 2. Вычисление плотности состояний с помощью теории возмущений

В этом параграфе мы рассмотрим методы вычисления плотности состояний в случае, когда непериодическую потенциальную энергию V можно рассматривать как малое возмущение.

В кристаллической решетке второе приближение теории возмущений дает для энергии состояния, характеризующегося волновой функцией типа $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})u(\mathbf{r})$:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} \rangle + \sum_{\mathbf{k}'} \frac{|\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle|^2}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'}}. \quad (3.2)$$

Здесь сумма берется по всем точкам $\mathbf{k}$ -пространства, в которых матричный элемент отличен от нуля. Поскольку потенциал V периодичен с периодом решетки, волновые векторы $\mathbf{k}'$ имеют вид

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{n},$$

где $\mathbf{n}$ — векторы обратной решетки. Следует отметить, что формула (3.2) не дает хорошего приближения в точках, где $|\mathbf{k}| \approx |\mathbf{k}'_{\mathbf{n}}|$, т. е. вблизи границ запрещенных зон.

В жидких или аморфных веществах формулу (3.2) можно заменить выражением

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \langle \mathbf{k} | v | \mathbf{k} \rangle + \frac{\Omega}{8\pi^3} \int \frac{|\langle \mathbf{k}' | v | \mathbf{k} \rangle|^2 a(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) d^3 \mathbf{k}'}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'}} \quad (3.3)$$

причем теперь матричный элемент $\langle \mathbf{k}' | v | \mathbf{k} \rangle$ имеет вид

$$\Omega^{-1} \int v(\mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}] d^3 \mathbf{r}.$$

Здесь $v(\mathbf{r})$ — рассеивающий потенциал одного атома, интеграл берется по атомному полиэдру объема Ω , $a(q)$ — фурье-образ бинарной функции распределения.

Если потенциал $v(\mathbf{r})$ зависит только от $|\mathbf{r}|$, то матричный элемент

$$\langle \mathbf{k}' | v | \mathbf{k} \rangle = v(q)$$

есть функция только q , где $q = |\mathbf{k} - \mathbf{k}'|$. Анималу и Хейне [32] и ряд других авторов использовали «нелокализованный» псевдопотенциал, который по-разному действует на s - и p -компоненты волновой функции;

тогда $v(q)$ зависит от E . В любом случае мы можем написать выражение (3.3) в виде

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + v(0) + \frac{\Omega}{8\pi^3} \int \frac{|v(q)|^2 a(q) d^3 q}{E_k - E_{k+q}}. \quad (3.4)$$

Плотность состояний в жидких или аморфных материалах можно вычислить с помощью выражения (3.4), по формуле (ср. [96])

$$n(E) = \frac{4\pi k^2 / 8\pi^3}{dE/dk}. \quad (3.5)$$

Заметим, что поправки к выражению, характерному для свободных электронов, связанные со слагаемым $v(0)$, оказываются одними и теми же как в жидких, так и твердых телах (при постоянном объеме). В работе [32] приведена таблица вычисленных значений $v(0)$; для ртути, например, эффективная масса получается равной 0,69.

Большинство авторов (например, Эдвардс [4]) рассматривают только член второго порядка; он был вычислен для различных потенциалов в работах [33—35]. Аналогичные вычисления для неупорядоченных сплавов были выполнены в работе [36]. Отметим, что в кристалле, несмотря на то, что величина $v(q)$ в точках обратной решетки редко превышает 1,5 эв, что соответствует ширине запрещенной зоны 3 эв, плотность состояний $n(E)$ может значительно измениться вблизи поверхности Ферми двухвалентных металлов. Например, в бериллии отношение $n(E)/n(E)_{\text{св}}$ составляет 0,45 (ссылки на соответствующие экспериментальные и теоретические работы можно найти в обзоре [37]). Неясно, так ли это в жидкостях, по крайней мере во втором приближении. Третье слагаемое в правой части (3.4) после интегрирования по углам принимает вид

$$\Delta E = \frac{m\Omega}{4\pi^2 \hbar^2 k} \int |v(q)|^2 a(q) \ln \left| \frac{2k+q}{2k-q} \right| q dq.$$

Для оценки интеграла в правой части положим

$$|v(q)|^2 a(q) = F(q)$$

и допустим, что это — функция с острым максимумом вида $A \exp[-(q - q_1)^2/\sigma^2]$. Тогда

$$\frac{d(\Delta E)}{dk} \approx -\frac{2m\Omega}{4\pi^2\hbar^2k} \int \frac{F(q) q dq}{q - 2k}.$$

Поделив это уравнение на $\hbar^2k/m$, найдем поправку к выражению для свободных электронов. Предполагая, что q_1 близко к $2k_F$, получаем

$$\frac{d\Delta E/dk}{\hbar^2k/2m} = \frac{3\sqrt{\pi}}{2} \frac{A}{E_F^2} f\left(\frac{2k - q_1}{\sigma}\right),$$

где ¹⁾

$$f(x) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-t^2) dt}{t - x} = \exp(-x^2) \int_0^x \exp(t^2) dt.$$

Вид функции $n(E)$ с учетом этой поправки показан на фиг. 7, б. Поскольку в двухвалентном металле q_1 лежит ниже поверхности Ферми, плотность состояний $n(E)$ там должна быть меньше, чем в случае свободных электронов. Что касается величины отклонения, то

$$A = |v(q_1)|^2 a(q_1);$$

это составляет примерно $2,5|v(q_1)|^2$; максимальное значение f равно приблизительно 0,5, когда $(2k - q_1)/\sigma \sim 0,8$. Таким образом, отклонение на 50% (кристаллический бериллий) возможно, если

$$\left| \frac{v(q_1)}{E_F} \right|^2 \approx 0,15.$$

В рамках второго приближения теории возмущений эта процедура неточна, ибо, как мы уже подчеркивали, невозможно порознь рассматривать влияние потенциала $v(q)$ на форму зоны и на длину свободного пробега. Эдвардс [4, 20, 39] впервые дал удовлетворительную трактовку сразу обоих эффектов. Он

¹⁾ См. книгу [38], стр. 184.

представил усредненную по всем возможным конфигурациям жидкости плотность состояний $n(E)$ в виде

$$n(E) = \int \rho(E, k) d^3k. \quad (3.6)$$

Здесь $\rho(k, E)$ — «среднеквадратичная» вероятность того, что электрон имеет энергию E и волновой вектор k [20]. Пользуясь техникой функций Грина, представляя многочастичные функции корреляции в виде произведений бинарных функций и пренебрегая нечетными членами разложения, Эдвардс [4] сумел просуммировать ряд теорий возмущений. При этом для функции $\rho(E, k)$ получается

$$\rho(E, k) = \frac{\Gamma}{\left[E - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + A(E, k) \right]^2 + \Gamma^2}. \quad (3.7)$$

Здесь величины A и Γ даются выражениями¹⁾

$$A(E, k) = \frac{1}{8\pi^3\Omega} \int \frac{|v(j)|^2 a(j) d^3j}{E - (\hbar^2/2m)(k-j)^2}, \quad (3.8)$$

$$\Gamma(E, k) = \int |v(j)|^2 a(j) \delta\left[E - \frac{\hbar^2}{2m}(k-j)^2\right] d^3j. \quad (3.9)$$

Выражение для Γ еще будет обсуждаться в главе о проводимости. Эта величина служит мерой рассеяния электронов центрами в борновском приближении и в точности совпадает с выражением, использованным Займаном (ср. гл. 4, § 2) в его теории жидких металлов.

При малых значениях Γ главный вклад в формулу (3.7) происходит от области, в которой выражение в квадратных скобках близко к нулю. Так как величина A мала сама по себе, мы можем в знаменателе формулы (3.7) положить $E = \hbar^2 k^2 / (2m)$ и переписать ρ в виде

$$\rho(E, k) = \frac{\Gamma}{[E - E_1(k)]^2 + \Gamma^2}, \quad (3.10)$$

где функция $E_1(k)$ определяется выражением (3.4). Видно при этом, что из выражения (3.6) получается прежняя формула (3.5) для плотности состояний.

¹⁾ См. работу [4], стр. 53 и 522.

Формулы (3.6) и (3.7) (без предположения о малости Γ) были недавно использованы [40] для вычисления плотности состояний в некоторых металлах.

§ 3. Изменяется ли плотность состояний при плавлении?

Некоторые данные указывают, что у ряда металлов плотность состояний $n(E)$ на поверхности Ферми мало изменяется при плавлении. Действительно, у многих металлов сдвиг Найта при плавлении не меняется (табл. 1) [41]. Сдвиг Найта зависит от произведения $n(E_F)$ и коэффициента проникновения ξ ;

Таблица 1

Изменение сдвига Найта $\Delta N/N$ при плавлении [41]

Состояние	⁷ Li	²³ Na	⁸⁷ Rb	¹³³ Cs	¹⁹⁹ Hg	²⁷ Al	¹¹⁹ Sn
Твердое	0,0261	0,116	0,662	1,46	2,45	1,69	0,73
Жидкое	0,0261	0,114	0,654	1,49	2,45	1,64	0,75

маловероятно, чтобы последний сильно изменялся. Для щелочных металлов справедливость сказанного подтверждается непосредственным расчетом [34]. Согласно Займану [42], причину этого следует искать в том, что величина $n(E_F)$ как для жидких, так и для твердых металлов близка к значению, соответствующему свободному электронному газу. Мы, однако, не уверены в том, что это объяснение исчерпывающее. Как показано в предыдущем параграфе, теория возмущений не дает оснований считать, что здесь не должно быть никаких изменений.

Имеется один металл — алюминий, зонная структура которого существенно отличается от случая свободных электронов (это следует из анализа L_{III} -линий рентгеновского излучения). Тем не менее и для него спектр излучения мало меняется при плавлении.

нии [43]. Добавим еще, что большие изменения плотности состояний трудно было бы согласовать с малой скрытой теплотой плавления.

Другой пример малого изменения плотности состояний при плавлении можно найти в работе [44], в которой исследовался электронный спиновый резонанс в литии. Принято считать, что в этом металле функция $n(E_F)$ заметно отклоняется от своего значения для свободных электронов. Как выяснилось, изменение $n(E_F)$ при плавлении составляет $1,04 \pm 0,05$.

ПРОВОДИМОСТЬ, ТЕОРИЯ**§ 1. Металлы, полупроводники и изоляторы**

Модель, иллюстрируемая на фиг. 7, позволяет перенести на непериодические структуры то объяснение различия между изоляторами, полупроводниками и металлами, которое было впервые дано Вильсоном [45] в применении к системе невзаимодействующих электронов в идеальной решетке. Если уровень Ферми лежит в незаштрихованной (на фигуре) области, то вещество представляет собой металл и сопротивление его при $T \rightarrow 0$ стремится к некоторому конечному значению. Обычная теория явлений переноса применима здесь, только если длина свободного пробега L много больше длины волны электрона λ . Если уровень Ферми при низких температурах лежит в заштрихованной области, то материал представляет собой полупроводник или изолятор. Здесь возможны два типа проводимости.

а. Возбуждение электронов в незаштрихованную область. При этом перенос носителей заряда происходит так же, как и в кристаллических полупроводниках.

б. Перескок из одного локализованного состояния в другое. Для этого всегда требуется конечная энергия активации, ибо каждому локализованному состоянию отвечают свои собственные дискретные значения энергии. Туннельные переходы также могут играть роль в рассматриваемом процессе. Здесь естественно ожидать меньших энергий активации, чем в случае «а». Таким образом, процесс «б», полностью аналогичный примесной прыжковой проводимости (см. гл. 7, § 10), должен играть главную роль при низких

температурах. Более того, по причинам, указанным ниже (см. § 3 настоящей главы), энергия активации будет уменьшаться с понижением температуры T .

Одно важное следствие этой модели было особенно подчеркнуто Губановым [24]. Именно можно ожидать, что аморфные полупроводники будут менее чувствительны к легированию, нежели кристаллические. Так, если донорная примесь меняет собственную проводимость, т. е. меняет число электронов, возбуждаемых в «нелокализованную» часть энергетического спектра, то она должна присутствовать в такой концентрации, чтобы заметно сдвинуть уровень Ферми. Конечно, если примесь увеличивает число локализованных состояний вблизи уровня Ферми, то она может способствовать существенному увеличению вероятности перескоков (ср. гл. 6, § 4).

§ 2. Слабое рассеяние

Займан [1] первый заметил, что проводимость большинства металлов можно объяснить, считая рассеяние электронной волны каждым отдельным атомом достаточно слабым. В этом случае проводимость можно вычислять в борновском приближении для рассеяния, задавая атомный псевдопотенциал и беря из опыта форму бинарной функции распределения. Рассмотрим сначала случай полной неупорядоченности. Проводимость здесь можно представить в виде

$$\sigma = \frac{Ne^2\tau}{m}, \quad (4.1)$$

где

$$\frac{1}{\tau} = N_1 v \int_0^\pi I(\theta) (1 - \cos \theta) 2\pi \sin \theta d\theta,$$

N_1 — число рассеивающих центров в единице объема, v — концентрация электронов, v — скорость электрона на поверхности Ферми (для металла). Этой формулой пользовались в течение многих лет для вычисления электропроводности сплавов малой концентрации;

при этом функция $I(\theta)$ описывала рассеяние, связанное с различием между атомами растворенного вещества и растворителя (см. работу [46], а также [47], стр. 286). Мотт и Туз [3] и ряд других авторов (ср. гл. 7, § 8) использовали эту же формулу для вычисления сопротивления сильно легированных полупроводников, связанного с неупорядоченным распределением примесных центров.

В жидкости атомы распределены нехаотично, и надо ввести бинарную функцию распределения. Впервые это было сделано в работе [48]; затем эта идея была развита Займаном; им же было выполнено и сравнение с опытом. Идея заключается в следующем.

Рассмотрим один атом и обозначим через $P(R) d^3R$ вероятность того, что любой другой атом находится на расстоянии R от данного. Интенсивность рассеяния двумя атомами, находящимися на расстоянии R друг от друга, равна

$$I(\theta) |1 + \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}', \mathbf{R})]|^2.$$

Усредняя по всем возможным расстояниям R , находим интенсивность рассеяния $I(\theta)a(q)$, где

$$a(q) = \int_0^\infty |1 + \exp[i(q, \mathbf{R})]|^2 P(r) d^3R \quad (4.2)$$

и

$$q = |\mathbf{k} - \mathbf{k}'| = 2k \sin \frac{1}{2} \theta.$$

Интегрируя далее по углам, получаем

$$a(q) = 1 + \frac{N}{V} \int [P(R) - 1] \frac{\sin qR}{qR} 4\pi R^2 dR.$$

Именно эта величина и определяется экспериментально по рассеянию рентгеновских лучей или нейтронов в жидкости. Она известна из опыта, и большинство попыток вычислить σ связано с использованием экспериментальных значений $a(q)$. В работе [49], однако, использовались теоретические значения $a(q)$, вычисленные в теории жидкости Перкуса — Йевики.

Проводимость определяется теперь по формуле (4.1), в которой следует положить

$$\frac{1}{\tau v} = \frac{1}{L} = N_i \int I(\theta)(1 - \cos \theta) a(q) 2\pi \sin \theta d\theta. \quad (4.3)$$

Займан и его сотрудники определяют затем функцию $I(\theta)$ либо по вычисленной форме псевдопотенциала $v(r)$ иона в жидкости, либо методом фаз, либо каким-нибудь другим путем. В борновском приближении

$$I(\theta) = \left| \frac{m\Omega v(q)}{2\pi\hbar^2} \right|^2,$$

где

$$v(q) = \Omega^{-1} \int v(r) \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})] d^3x. \quad (4.4)$$

Интеграл берется здесь по ячейке объема Ω .

Легко убедиться, что величина Γ , введенная Эдвардсом (гл. 3, § 2), в теории Займана равна $\hbar/\tau$.

Теория Займана развивалась далее в следующих направлениях.

а. Вычисление абсолютных значений сопротивления. Результаты оказываются очень чувствительными к положению нуля функции $v(q)$, т. е. к углу, при котором рассеяние исчезает. По этой причине абсолютные значения, вероятно, не очень важны. В работе [49] приведена таблица, из которой видно, как сильно колеблются расчетные значения сопротивления в зависимости от выбора значений $v(q)$. В работе использовались как экспериментальные, так и теоретические значения $a(q)$ [50].

б. Исследование температурной зависимости сопротивления. Здесь теория достигает, пожалуй, одного из наибольших своих успехов. В частности, она позволяет объяснить различие в поведении одновалентных и двухвалентных металлов [51]. На фиг. 8, заимствованной из работы [51], приведены типичные кривые рассеяния рентгеновских лучей для двух температур; указаны также значения $2k_F$ для металлов различной валентности. Аргументом служит величина

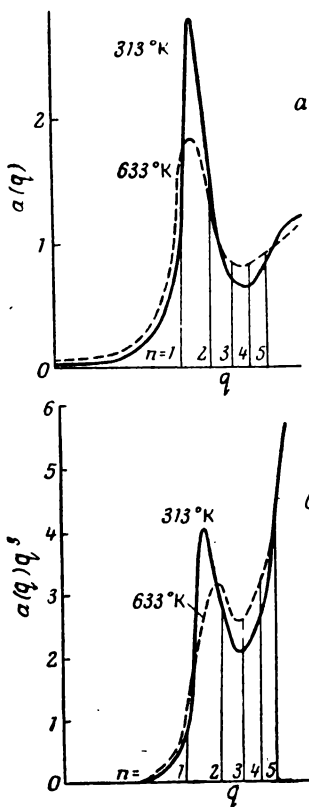
q [т. е. $4\pi \sin(\frac{1}{2})(\theta/\lambda)$]. При малых q функция $a(q)$ возрастает с температурой. Действительно, при очень

малых q она определяется только макроскопическими флуктуациями плотности и дается формулой Орнштейна — Цернике

$$a(q) = \frac{kT}{\kappa\Omega}. \quad (4.5)$$

Здесь κ — модуль объемного сжатия, Ω — атомный объем. Естественно считать, что при постоянном объеме потенциал $v(q)$ не зависит от температуры; соответственно можно ожидать, что производная $(dp/dT)_v$ будет положительна для одновалентных металлов и отрицательна для двухвалентных. Обзор экспериментальных данных можно найти, например, в работах [42, 52].

в. *Исследование жидких сплавов* [53]. Авторы рассматривают две компоненты (1 и 2), вводя для них два рассеивающих псевдопотенциала v_1 и v_2 и три различные корреляционные функции a_{11} , a_{12} и a_{22} . Расчет, выполненный в работе [53], основан на предположении о том, что все три функции a_{rs} одинаковы. Самый интересный резуль-



Фиг. 8. Типичный вид функции $a(q)$, описывающей рассеяние рентгеновских лучей в жидкости (для двух разных температур) [51].

Указаны значения $2k_F$ соответствующие n электронам, приходящимся на один атом.

тат здесь состоит в различном поведении одновалентных и многовалентных металлов. В первом случае

величина $a(q)$ такова, что интенсивность рассеяния оказывается меньше, чем при хаотическом распределении атомов; затем, как и для кристалла, сопротивление проходит через острый максимум в области, где концентрации компонент приблизительно одинаковы. В случае двухвалентных и многовалентных металлов величина $a(q)$ в существенной для рассеяния области близка к единице; при этом сопротивление оказывается гораздо ближе к аддитивному.

Только недавно были сделаны попытки отдельного вычисления величин a_{11} , a_{12} , a_{22} . Так, авторы работы [54] на основании рентгеновских измерений приходят к выводу, что в сплаве MgSn каждый атом магния стремится пребывать в окружении олова и наоборот. В работе [55] было проведено сравнение рентгеновской и нейтронной дифракционных картин для сплава CuSn. Если a_{12} не равно a_{11} (как это, например, имеет место в жидком NaCl), то для бинарного сплава вместо $a(q)$ $[v(q)]^2$ надо написать

$$c_1 a_{11} |v_1|^2 + c_2 a_{22} |v_2|^2 + 2(c_1 c_2)^{1/2} a_{12} |v_1 v_2|. \quad (4.6)$$

Для простоты примем, что $c_1 = c_2 = 1/2$, $a_{11} = a_{22} = a$, и положим

$$v_1 = v + \delta, \quad v_2 = v - \delta.$$

Тогда получим

$$a |v|^2 + a_{12} \delta^2. \quad (4.7)$$

В жидких полупроводниковых соединениях следует ожидать, что каждый атом будет окружен главным образом атомами противоположного сорта. Таким образом, функция a_{12} будет иметь максимум при $q \sim r^{-1}$, где r — межатомное расстояние. Для жидких полупроводников и интерметаллических соединений величина δ должна быть достаточно велика, чтобы в энергетическом спектре возникла запрещенная зона; таким образом, член $a_{12} \delta^2$ должен оказывать очень большое влияние на сопротивление. Он же должен отвечать и за провал в плотности состояний. Поскольку пик функции a_{12} быстро уширяется с

температурой, можно ожидать, что производная $d\sigma/dT$ будет положительной, даже если состояния не локализованы.

г. *Исследование постоянной Холла.* Ясно, что в модели почти свободных электронов постоянная Холла должна быть примерно такой же, как и для свободных электронов. Некоторые несоответствия обсуждаются в § 5 настоящей главы.

В полупроводниках или при инжекции электронов в зону проводимости аморфного вещества (например, жидкого аргона) формулы (4.3) и (4.4) сводятся к выражениям, получаемым обычным путем по методу потенциала деформации. Мы интересуемся только малыми изменениями q , так что $a(q) = kT/(\kappa\Omega)$ и $v(q) = v(0)$. Таким образом,

$$\frac{1}{L} = \frac{kT}{\kappa} \left[\frac{2mv(0)}{\hbar^2} \right]^2. \quad (4.8)$$

Легко свести это выражение к результату, получающемуся в методе потенциала деформации. Действительно, флуктуация плотности $\Delta\rho/\rho$ сдвигает дно зоны проводимости $v(0)$ на величину $v(0)(\Delta\rho/\rho)$. Сечение рассеяния электрона такой флуктуацией, охватывающей область радиусом r_0 , равно

$$\left[\frac{2m}{\hbar^2} v(0) \frac{\Delta\rho}{\rho} r_0^3 \right]^2. \quad (4.9)$$

Энергия такой флуктуации есть

$$\frac{1}{2} \kappa \left(\frac{\Delta\rho}{\rho} \right)^2 r_0^3 \sim kT. \quad (4.10)$$

Определяя отсюда $\Delta\rho$, мы получаем для сечения рассеяния величину

$$\frac{kT}{\kappa} \left[\frac{2mv(0)}{\hbar^2} \right]^2 r_0^3.$$

Поскольку $1/r_0^3$ — число центров в единице объема, отсюда при любых значениях r_0 вытекает формула (4.8) для $1/L$.

Интересно отметить в связи с этим, что наше условие появления локализованных состояний ($kL \sim 1$),

оказывается справедливым. Действительно, названное условие теперь принимает вид

$$\frac{2m}{\hbar^2} \frac{\Delta\rho}{\rho} v(0) \gtrsim \frac{1}{r^2}. \quad (4.11)$$

Таким образом, при любых температурах более крупные флуктуации создают локализованные состояния, которые и приводят к возникновению «хвоста» зоны проводимости. Когда длина волны λ электрона становится сравнимой с величиной r , определяемой условием (4.11), можно ожидать возникновения локализованных состояний. Пользуясь формулой (4.10), легко проверить, что условие (4.11) принимает вид $\lambda \sim L$, если L определяется формулой (4.8).

§ 3. Прыжковая проводимость

При вычислении прыжковой проводимости возникают две отдельные задачи:

а. Оценка (отнесенной к единице времени) вероятности перехода электрона из одного локализованного состояния в другое. Для нее можно написать

$$\nu p(R) \exp\left(-\frac{\Delta W + 1/2 W_p}{kT}\right). \quad (4.12)$$

Здесь ν — частота фонона; $p(R)$ — «туннельный» множитель, который нужно ввести, если расстояние R между локализованными состояниями достаточно велико. Так, если волновая функция ψ спадает как $\exp(-\gamma r)$, то

$$p(R) = \exp(-2\gamma R).$$

Для примесных уровней, энергия которых, отсчитанная от дна зоны проводимости, в среднем равна W ,

$$\gamma = \sqrt{\frac{2mW}{\hbar}}.$$

Величина W есть разность энергии двух уровней; с другой стороны, W_F есть энергия поляризации,

возникающей в окрестности локализованного состояния. По порядку величины она равна

$$W_p = \frac{1}{2} \frac{e^2}{r_0} \left(\frac{1}{\kappa_0} - \frac{1}{\kappa} \right), \quad (4.13)$$

где r_0 — радиус состояния, κ и κ_0 — диэлектрические проницаемости¹⁾.

б. Поскольку величины $\rho(R)$ и ΔW сильно изменяются от одного перескока к другому, проводимость на переменном и постоянном токе получается усреднением по всем перескокам:

1) проводимость на переменном токе больше, чем на постоянном, и возрастает с частотой (ср. статьи Поллака, цитируемые в гл. 7, § 10);

2) энергия активации проводимости падает с уменьшением температуры, так как при низкой температуре возможны перескоки только с малым изменением энергии ΔW , даже если R велико и $\rho(R)$ мало.

Все известные автору вычисления, касающиеся электропроводности неупорядоченных систем, относятся к задаче о проводимости по примесным зонам; обзор их дается в гл. 7, § 10.

Значительное внимание в литературе уделялось теории перескокового движения полярона. Описываемые здесь явления тесно связаны с ней. Более того, как было указано, в ионных кристаллах имеет место сильная поляризация решетки вокруг локализованного электрона; некоторые искажения ее происходят, видимо, и в неполярных веществах. Обзоры теории полярона можно найти в работах [56, 57]²⁾; полезная сводка современных результатов содержится в статье [58]. Здесь мы дадим лишь краткий обзор результатов теории.

Введем константу связи

$$\alpha = e^2 \left(\frac{1}{\kappa_0} - \frac{1}{\kappa} \right) \sqrt{\frac{m}{2\omega\hbar^3}}.$$

¹⁾ Имеются в виду соответственно высокочастотное и статическое значения. — *Прим. ред.*

²⁾ См. также работу [347]. — *Прим. ред.*

Здесь m — эффективная масса в невозмущенной решетке, ω — частота оптических фононов. Если α меньше примерно десяти, то ионы могут следовать за движением электронов и единственный эффект сводится лишь к некоторому увеличению эффективной массы ($m_{\text{эфф}}/m \approx 1 + \alpha/6$, если $\alpha \ll 1$) [57, 59—61]. Значения α , меньшие 1, наблюдаются в PbS, GaAs; в щелочно-галогидных соединениях α близко к 5.

С другой стороны, при $\alpha > 10$ теория предсказывает возникновение «полярона малого радиуса»¹⁾, т. е. захват электрона потенциальной ямой, возникающей за счет вызванной им самой поляризации окружающей среды [62, 63]²⁾. При низких температурах движение полярона не связано с энергией активации, хотя эффективная масса его очень велика. С увеличением температуры эффективная масса еще *увеличивается*, а длина свободного пробега уменьшается. При температуре порядка $1/2 \Theta_{\text{деб}}$ длина свободного пробега становится порядка межатомных расстояний; при еще более высоких температурах движение носит характер термически активированных перескоков [64]. Подвижность в этом случае равна

$$\mu = \frac{vea^2}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (4.14)$$

где ΔE — примерно половина энергии связи W_p . Каждый перескок сопровождается испусканием или поглощением фононов. Множитель $1/2$ возникает при рассмотрении любого перехода из одного поляризованного состояния в другое (например, в водных растворах при переходах типа $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$). Теоретическое рассмотрение этого вопроса можно найти в

¹⁾ В советской литературе под поляроном малого радиуса принято понимать образование, линейный размер которого порядка постоянной решетки. Возникновение поляронов большого радиуса в случае сильной связи ($\alpha \sim 7 \div 8$) также весьма заметно сказывается на ряде равновесных и кинетических характеристик вещества [347—349]. — *Прим. ред.*

²⁾ По этому поводу см. работы [350, 351], а также другие работы тех же авторов. — *Прим. ред.*

работе [65]. Напомним, что захват электрона деформацией решетки возможен и в неполярных полупроводниках. Для этого случая расчеты были выполнены Глэрумом [66] (см. также работу [67])¹⁾, который рассматривал органические полупроводники с узкими зонами и получил формулу типа (4.14), причем ΔE снова равняется половине энергии связи²⁾. Равным образом и в жидкостях возможен захват либо посредством того же самого механизма, либо в результате образования «полости», либо одновременно и тем и другим способом (см. гл. 7, § 3).

До последнего времени была некоторая неуверенность в том, какие из экспериментально наблюдаемых видов проводимости связаны с поляронными перескоками, в частности, в соединении NiO, легированном небольшим количеством лития. Еще недавно считалось, что проводимость этого вещества связана с перескоками поляронов малого радиуса, но последние эксперименты [69—71], касающиеся термо-э. д. с. (см. ниже), показали, что это, по-видимому, не так. С другой стороны, в работе [72] показано, что дырки, связанные с ионами лития Li^+ в NiO, переходят в поляронные состояния и движутся вокруг иона путем перескоков (см. также [73]).

Возможно, один из наиболее ярких примеров прыжковой поляронной электропроводности в неполярном кристалле указан в последней работе Спира

¹⁾ См. работу [352]. — *Прим. ред.*

²⁾ В работе по теории органических полупроводников Фридман [68] отметил, что, хотя ширина зоны W может быть меньше kT , энергия связи полярона оказывается еще меньше. Подвижность при этом не имеет вида, типичного для полярона малого радиуса, а изменяется пропорционально T^{-n} , где $3 > n > 1$. Рассматривая неравенство $\hbar/\tau < W$ как условие образования зоны, Фридман в сущности неявно пользуется нашим условием *отсутствия* локализованных состояний $kL \geq 1$. При этом для узких зон получается

$$\mu \geq 0,1 \left(\frac{W}{kT} \right) \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек}).$$

Меньшие значения μ должны свидетельствовать о прыжковом механизме проводимости.

и его сотрудников. В этой работе исследовалась подвижность электронов и дырок, созданных электронной бомбардировкой поверхности орторомбической серы [74—76].

Дырки обладают высокой подвижностью обычного типа, подвижность электронов мала и при 21°С составляет

$$6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек}),$$

причем энергия активации равна 0,167 эв. Согласно результатам свидетельствует о прыжковом характере движения полярона, причем энергия полярона на основании современных теорий равна 0,48 эв. Согласно Спиру, интеграл перекрытия между кольцами серы составляет около 0,05 эв; соответственно константа связи α должна быть велика (>15).

§ 4. Термо-э.д.с.

Напомним сначала некоторые полезные формулы для термо-э.д.с. Пусть мы имеем невырожденный электронный газ в одной зоне с плотностью состояний, пропорциональной $\sqrt{E}$. Тогда для α получается, [77]¹⁾

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[\ln \left(\frac{N_V}{n} \right) + r + 2 \right]. \quad (4.15)$$

Здесь

$$N_V = \left(\frac{2\pi m k T}{\hbar^2} \right)^{3/2},$$

n — число носителей в единице объема. Константа r определяется механизмом рассеяния; в частности, она равна нулю, если рассеяние происходит на акустических фононах. Если носители возбуждаются в зону с N уровней, энергия которых, отсчитанная от края зоны, равна E , то

$$n^2 = N N_V \exp \left(- \frac{E}{kT} \right);$$

¹⁾ См. также работу [353].

при этом главный член, определяющий температурную зависимость α , равен $(k/e)(E/2kT)$. Таким образом, зависимость термо-э. д. с. от обратной температуры $1/T$ должна быть приблизительно линейной.

В работе [78] рассмотрен простой случай локализованных электронов, когда из N возможных узлов с одинаковой энергией занято N_c ; локализация считается связанной с образованием поляронов малого радиуса. Тогда термо-э. д. с. равна ¹⁾

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[\ln \left(\frac{c}{1-c} \right) + \text{const} \right]. \quad (4.16)$$

Константа зависит от механизма перескоков и авторами не оценивалась ²⁾. Видно, что логарифм может принимать как положительные, так и отрицательные значения, в то время как $e < 0$ (e — заряд электрона). В гл. 7, § 11 формула (4.16) применяется к стеклообразным веществам, содержащим ионы переходных металлов.

При возбуждении электронов в узкую зону, в которой образуются поляроны малого радиуса, формула (4.15) остается в силе, если под N_v понимать число состояний в данной зоне; однако для прыжкового механизма в такой зоне значение r неизвестно.

Насколько мы знаем, перескоки между уровнями различной энергии, аналогичные перескокам при проводимости в примесной зоне, никем еще не рассматривались. В этом случае, однако, мы имеем набор энергетических уровней; поэтому, вводя при низкой температуре граничную энергию Ферми E_F , получаем ту же формулу, что и для металлов

$$\alpha = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \left[\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F}. \quad (4.17)$$

Здесь σ имеет вид $\sigma_0(E) \exp[-W(E)/kT]$, и оба множителя будут сильно зависеть от энергии E . Та-

¹⁾ В работах [79, 80] рассматривалась аналогичная задача для ионной проводимости

²⁾ $c = N_c/N$. — Прим. ред.

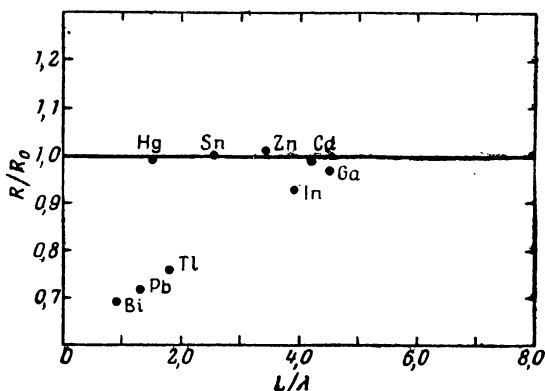
ким образом, следует ожидать появления постоянного слагаемого и слагаемого, линейно зависящего от температуры T .

§ 5. Постоянная Холла

В кристаллических металлах постоянная Холла R имеет тот же вид, что и для свободных электронов:

$$R = \frac{1}{N_{ec}}.$$

Этот результат справедлив при любой форме поверхности Ферми, если только на ней нет открытых траек-



Фиг. 9. Зависимость R/R_0 от L/λ .

Значения R получены экспериментально, значения R_0 вычислены по модели свободных электронов.

торий. В жидких металлах постоянные Холла обычно гораздо ближе к этому значению, нежели в твердых [42, 52, 81]. На фиг. 9 показаны некоторые экспериментальные данные для R , полученные в работе [82]. Они представлены в зависимости от отношения L/λ , чтобы показать, что расхождения чаще всего наблюдаются в металлах с малой длиной свободного пробега.

Разумеется, если отношение L/λ мало, то поверхность Ферми нельзя определить с какой-либо разумной

степенью точности. Совпадение значений R для свободных электронов и для металлов, у которых отношение $L/\lambda \gg 1$, часто используется для доказательства сферичности поверхности Ферми. Если, однако, L значительно превышает любое расстояние, на котором соблюдается локальный порядок, то трудно представить себе какую-либо форму поверхности Ферми, кроме сферической.

Автору известны только работы [83, 84], в которых постоянная Холла (при непрыжковом механизме проводимости) вычисляется для случая $L \sim \lambda$. Этот расчет, основанный на формуле Кубо (см. следующую главу), приводит к выводу, что уже при сферической поверхности Ферми значение R чувствительно к отклонениям плотности состояния от вида, характерного для свободных электронов. Взяв для $n(E)$ выражение, соответствующее примесной зоне, авторы приходят к выводу, что даже знак постоянной Холла может измениться, если функция $n(E)$ убывает с энергией E . Если эти результаты справедливы, то нетрудно объяснить наблюдаемые на опыте отклонения от формулы для свободных электронов. В гл. 6, § 7 при рассмотрении теллура будут указаны некоторые экспериментальные свидетельства в пользу возможной зависимости постоянной Холла от вида плотности состояний.

Опубликовано немало теоретических расчетов, в которых рассматривается прыжковая проводимость, в основном связанная с поляронами малого радиуса [85—87] и с локализованными состояниями в примесной зоне [88]. В этих работах было показано, что эффект Холла может быть достаточно заметным и что вычисление R связано с большими трудностями. В простейшем виде рассуждения сводятся к следующему. Пусть имеется n носителей в единице объема; тогда в любой момент времени магнитное поле может действовать только на те из них, которые находятся в процессе перескока; число их пропорционально $\exp[-\Delta E/(kT)]$. Из этого числа, однако, только те носители будут «чувствовать» действие магнитного поля, которым есть куда перейти: в наличии должны

быть ячейки, в которые могут происходить перескоки с сохранением энергии. Это дает еще один экспоненциальный множитель $\exp[-W/(kT)]$. Таким образом, постоянная Холла должна быть порядка

$$\frac{1}{R} = n e c \exp\left(\frac{W - \Delta E}{kT}\right). \quad (4.18)$$

Здесь n — концентрация носителей заряда. В цитированных выше работах утверждается также, что величины ΔE и W одного порядка, причем W может быть меньше ΔE , так что R может оказаться больше $1/(nec)$. В формуле (4.18) не принят во внимание «туннельный» множитель $p(R)$. Две ячейки, в которые электрон может совершить перескок, должны характеризоваться почти одним и тем же значением p ; вероятность этого, несомненно, будет порядка $p(R)$. Холловское напряжение, однако, будет определяться наиболее легкими перескоками, в то время как проводимость на постоянном токе — наиболее затрудненными. Таким образом, можно полагать, что формула (4.18) дает завышенный результат $1/R$, и фактическое значение R получится, если умножить (4.18) на коэффициент типа $\exp(-2\beta r)$, где r — межатомное расстояние; при этом $\beta < \alpha$.

Холловская подвижность равна произведению проводимости σ на постоянную Холла R . Поэтому множитель $\exp[-W/(kT)]$, входящий в выражение для R , должен привести к заметному *уменьшению* холловской подвижности, которая в данном случае не имеет ничего общего с дрейфовой.

Что касается знака R , то интуитивно кажется, что он должен быть отрицательным; однако полной ясности в теории по этому вопросу нет.

Применение этих идей к локализованным состояниям, связанным с неупорядоченностью (проводимость по примесной зоне), осложняется хаотическим распределением частот перескоков; при этом ответ должен зависеть от периода переменного поля. Эти вопросы рассматривались в работе [89], авторы которой пытались также наблюдать эффект Холла в легированном и компенсированном кремнии. Никакого

эффекта обнаружить не удалось, в результате чего был сделан вывод, что первоначальные вычисления Холстейна дают чересчур завышенные значения.

С другой стороны, в работе [90] наблюдался заметный эффект Холла в растворах натрия в аммиаке, причем при концентрациях, при которых проводимость носит, по-видимому, прыжковый характер (см. гл. 7, § 3). Вероятно, это один из немногих случаев измерения постоянной Холла в области прыжковой проводимости.

Измерения эффекта Холла для ионов в растворах были выполнены в работе [91]. Теоретическая ситуация здесь тоже неясна.

§ 6. Промежуточный случай; сильное взаимодействие с ионами, но состояния не локализованы

В этом параграфе рассматривается случай, промежуточный по сравнению с рассмотренными ранее. Именно, с одной стороны, взаимодействие электронов с ионами считается сильным, так что а) может стать существенным изменение плотности состояний по сравнению со случаем свободных электронов и б) длина свободного пробега мала; с другой стороны, состояния, отвечающие энергии Ферми, еще не локализованы. Такая теория применима к жидкостям (например, к теллуру и к жидким интерметаллическим соединениям), а также, возможно, при некоторых условиях к легированным полупроводникам.

Так как длина свободного пробега по необходимости мала, представление о поверхности Ферми здесь не имеет точного смысла из-за большой неопределенности Δk волнового числа k . В этих условиях целесообразно вычислять проводимость σ по формуле Кубо — Гринвуда [92, 93], которая при $T=0$ имеет вид

$$\sigma = \frac{2\pi e^2 \hbar^3}{m^2} \sum_n \sum_{n'} |D_{nn'}|^2 \delta(E_F - E_n) \delta(E_F - E_{n'}). \quad (4.19)$$

Здесь E_F — энергия Ферми,

$$D_{nn'} = \int \psi_n^* \frac{\partial}{\partial x} \psi_{n'} d^3x, \quad (4.20)$$

ψ_n — собственные функции уравнения Шредингера с соответствующими граничными условиями, E_n — энергия электрона в неупорядоченной решетке. Проще всего вывести эту формулу, рассматривая ее как предельный (при $\omega \rightarrow 0$) случай выражения, описывающего плотность тока, создаваемого электромагнитной волной частоты ω (см. гл. 5).

Прежде всего надо выяснить, следует ли из формулы Кубо обращение проводимости в нуль при нулевой температуре, если уровень Ферми лежит в области локализованных состояний. При этом мы должны различать:

- а) проводимость на постоянном токе;
- б) проводимость на переменном токе в предельном случае слабых полей.

Здравый смысл, равно как и опыты с проводимостью по примесной зоне дают основания считать, что проводимость на постоянном токе в описанных условиях действительно стремится к нулю при $T \rightarrow 0$. Из формулы Кубо это видно сразу. Действительно, если ψ_n и ψ_n' суть волновые функции локализованных состояний с энергией, очень близкой к уровню Ферми, то они лишь в очень редких «случаях» будут заметно перекрываться, а именно этим перекрытием и обусловлено конечное значение величины $D_{nn'}$. В некоторых работах (см., например, [94]) делается вывод, что при усреднении тока по всем возможным конфигурациям решетки такие случаи возможны; это и приводит к конечной величине тока. Такой вывод, однако, неверен [8]: при $\omega \rightarrow 0$ проводимость $\sigma(\omega)$ стремится к нулю, как ω^2 . Доказательство этого утверждения дано в гл. 5¹⁾. Итак, если состояния локализованы, то отличная от нуля плотность тока появляется лишь при конечной температуре, будучи связана со взаимодействием с фононами. Последний процесс не отражен в формуле (4.19).

Обратимся теперь к нелокализованным состояниям, которые и явятся главным предметом рассмотрения в этом параграфе. Обычная формула для

¹⁾ См. также работу [354]. — *Прим. ред.*

проводимости твердого тела в случае почти свободных электронов имеет вид

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m},$$

где τ — время релаксации; удобно переписать эту формулу в виде [1]

$$\sigma = \frac{Se^2L}{12\pi^3\hbar}, \quad (4.21)$$

где S — площадь поверхности Ферми¹⁾, а L — длина свободного пробега.

Нам предстоит показать, что при слабом взаимодействии формула (4.21) вытекает из (4.19). Покажем также, что при сильном взаимодействии, заметно изменяющем плотность состояний, формула (4.21) принимает вид

$$\sigma = \frac{Se^2Lg^2}{12\pi^3\hbar}, \quad (4.22)$$

где

$$g = \frac{n(E_F)}{n(E_F)_{св}}. \quad (4.23)$$

Эта формула не связана с теорией возмущений и должна быть справедлива, пока состояния не локализованы [37] и пока $g < 1$. При $g > 1$ (случай сильной связи) надо пользоваться формулой (4.21).

Чтобы иметь возможность делать такие утверждения, нам необходимо определить длину свободного пробега. Здесь возникают следующие возможности.

а. Это есть расстояние L , на котором две волновые функции ψ_n и $\psi_{n'}$ вида $\exp(ikx)$ (в каждой точке) остаются когерентными.

б. Это есть величина, обратная неопределенности волнового вектора k , вытекающей из фурье-разложения функций ψ .

в. Следуя Займану [95], введем комплексное волновое число

$$k = k_0 + i\gamma.$$

¹⁾ В пространстве волновых чисел. — Прим. ред.

Тогда длина свободного пробега L есть величина, обратная γ . Это справедливо до тех пор, пока энергия E не принадлежит областям, в которых состояния локализованы; в противном случае понятие длины свободного пробега ввести нельзя, и величина γ имеет другой смысл.

Понятие длины свободного пробега мы обсудим в следующем параграфе, а сейчас обратимся к методам, с помощью которых можно вывести формулы (4.21) и (4.22) из формулы Кубо — Гринвуда. Существуют два способа. Первый, предложенный Эдвардсом, сводится к следующему. Формулу (4.19) можно переписать в виде

$$\langle \int \int \sum_n \sum_{n'} \psi_n(x_1) \nabla_1 \psi_{n'}(x_1) d^3x_1 \psi_{n'}(x_2) \times \\ \times \nabla_2 \psi_n(x_2) d^3x_2 \delta(E - E_n) \delta(E - E_{n'}) \rangle,$$

где символ $\langle \rangle$ означает усреднение по всем конфигурациям атомов. Последнее выражение можно преобразовать к виду

$$\int \int \langle \sum_n \psi_n(x_1) \nabla_2 \psi_n(x_2) \delta(E - E_n) \times \\ \times \sum_{n'} \psi_{n'}(x_2) \nabla_1 \psi_{n'}(x_1) \delta(E - E_{n'}) \rangle d^3x_1 d^3x_2,$$

в котором усреднение уже предшествует интегрированию. Эту формулу в свою очередь можно переписать в виде

$$\int \int \langle \sum_n \psi_n(x_1) \nabla_2 \psi_n(x_2) \delta(E - E_n) \rangle \times \\ \times \langle \sum_n \psi_n(x_2) \nabla_1 \psi_n(x_1) \delta(E - E_n) \rangle d^3x_1 d^3x_2.$$

Эдвардс [39] рассматривал интерференцию этих двух сомножителей для случая хаотического распределения слабых рассеивателей; было показано, что ею можно пренебречь с точностью до коэффициента $(1 - \cos \theta)$. Согласно Эдвардсу, этот метод можно

обобщить на случай любых однородных распределений, если только взаимодействие остается слабым. Соответственно положим

$$\begin{aligned} \langle \sum_n \delta(E - E_n) \psi_n(x_1) \psi_n(x_2) \rangle = \\ = \int \sum_n P(R_1, R_2, \dots) \prod d^3 R_n \psi(x_1; R_1, R_2, \dots) \times \\ \times \psi^*(x_2; R_1, R_2, \dots) \delta(E - E_n), \end{aligned}$$

где P — вероятность данного распределения атомов. Если система однородна, то для любого вектора a мы имеем

$$P(R_1 + a, R_2 + a, \dots) = P(R_1, R_2, \dots).$$

Таким образом, полагая

$$\langle \sum_n \psi_n(x_1) \psi_n(x_2) \delta(E - E_n) \rangle = \rho(E; x_1, x_2),$$

мы получаем

$$\rho(E; x_1 + a, x_2 + a) = \rho(E; x_1, x_2). \quad (4.24)$$

Это означает, что функция ρ имеет вид

$$\rho(E; x_1 - x_2).$$

Обозначим фурье-образ функции $\rho(E, x)$ через $\rho(E, k)$. Получим

$$\begin{aligned} \langle \sum \sum \delta(E - E_n) \delta(E - E_{n'}) D_{nn'} D_{n'n} \rangle = \\ = \frac{\hbar^2}{m^2} \int k^2 [\rho(E, k)]^2 d^3 k, \end{aligned}$$

и, следовательно,

$$\sigma = \frac{e^2 \hbar^3}{m^2} \int [\rho(E, k)]^2 k_x^2 d^3 k. \quad (4.25)$$

Вывод этой формулы не связан с использованием теории возмущений, и результат справедлив с точностью до множителя $(1 - \cos \theta)$; он должен быть вполне

правилен для изотропного рассеяния. Равным образом для плотности состояний находим

$$n(E) = \int \rho(E, k) d^3k. \quad (4.26)$$

Если величина $\Delta k/k$ достаточно мала, можно считать, что $\rho(E, k) = \rho_0$ в области Δk вблизи k_F и $\rho(E, k) = 0$ вне ее. Тогда после интегрирования для проводимости получаем

$$\sigma = \frac{e^2 \hbar^3}{m^2} \rho_0^2 S \Delta k \frac{4k_F^2}{3}$$

и для плотности состояний имеем

$$n(E_F) = \rho_0 S \Delta k.$$

С другой стороны, пользуясь принятым выше определением g [формула (4.23)], находим

$$n(E_F) = \frac{gS/(8\pi^3)}{\hbar^2 k_F/m},$$

так что

$$\rho_0 = \frac{g/8\pi^3 \Delta k}{\hbar^2 k_F/m}.$$

Следовательно,

$$\sigma = \frac{Se^2 g^2}{12\pi^3 \hbar \Delta k}.$$

Если, как и раньше, определить длину свободного пробега равенством

$$L = \frac{1}{\Delta k},$$

то получается искомая формула (4.22).

Обобщение этого метода на интересующий нас сейчас специальный случай, когда $\Delta k/k \sim 1$, встречает затруднения. Мы можем воспользоваться здесь другим методом, предложенным в работе [37] (см. также [3]), в котором матричные элементы $D_{nn'}$ вычисляются непосредственно. Разделим весь объем Ω на элементарные объемы $\omega = L^3$, в каждом из которых

волновые функции ψ_n и $\psi_{n'}$ можно считать когерентными. Тогда внутри каждого элемента ω волновые функции ψ_n будут представлять собой набор волн, распространяющихся по всем направлениям:

$$\psi_n = \sum A_{nk} \exp(ikx).$$

Интегрируя по объему ω , имеем

$$\int \psi_{n'}^* \frac{\partial}{\partial x} \psi_n d^3x = \Omega^{-1} \sum \sum A_{nk} A_{n'k'} f(K),$$

где

$$K = k - k'$$

и

$$f(K) = \int \exp(-ik_n \cdot \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial x} \exp(ik_{n'} \cdot \mathbf{r}) d^3x,$$

$$f(K) = k_x \omega, \quad KL < 1,$$

$$f(K) = \frac{k_x}{K^3}, \quad KL > 1.$$

Если считать все фазы хаотичными, то интеграл, взятый по объему Ω , будет в $(\Omega/\omega)^{1/2}$ раз больше интеграла, взятого по объему ω , так что

$$\begin{aligned} |D_{nn'}|^2 &= \frac{1}{\Omega \omega} \frac{k_x^2}{K^6}, & KL < 1, \\ |D_{nn'}|^2 &= \frac{\omega}{\Omega} k_x^2, & KL > 1. \end{aligned} \quad (4.27)$$

Теперь надо просуммировать по всем значениям k, k' . Заменим сумму интегралами, взятыми как по поверхности Ферми, так и по направлению, перпендикулярному к ней. Это сводится к умножению на коэффициент

$$\frac{\Omega/(8\pi^3)}{(dE/dk)^2}.$$

С учетом выражения (4.27) первое интегрирование по поверхности Ферми дает

$$\int |D_{nn'}|^2 dS \approx k_x^2 \frac{\omega}{\Omega} \left(\int_0^{1/L} K dK + \int_{1/L}^{2k_F} \omega^{-2} \frac{dK}{K^6} \right).$$

Вспоминая, что $\omega = L^3$, видим, что оба слагаемых здесь порядка

$$k_x^2 \frac{L}{\Omega}.$$

Таким образом, главный вклад в D происходит от области k, k' , в которой $|k - k'| < 1/L$.

Второе интегрирование по поверхности Ферми дает просто множитель S . Таким образом,

$$\sigma = \text{const} \frac{e^2 \hbar^3}{m^2} \frac{S k^2 L \Omega}{(dE/dk)^2}. \quad (4.28)$$

Производя здесь различные сокращения и полагая $\Omega = 1$, получаем формулу (4.21).

До сих пор предполагалось, что $Lk_F \gg 1$ и $g = 1$. В противном случае интеграл по направлению, перпендикулярному поверхности Ферми, дает еще множитель g^2 . Конечно, при этом волновые функции ψ_n и $\psi_{n'}$ уже не являются плоскими волнами; результат зависит от того, больше или меньше единицы коэффициент g .

В твердых телах $g \gg 1$, например в случаях сильной связи для частично заполненной s -зоны. Тогда интеграл для $D_{nn'}$ в наиболее существенной области, где $|k - k'| < 1/L$, превращается просто в вектор скорости

$$\int \psi^* \frac{\partial}{\partial x} \psi d^3x,$$

пропорциональный групповой скорости $\partial E / \partial k$ [47]. В этом случае плотность состояний g выпадает из выражения (4.28) для проводимости. По-видимому, то же самое будет иметь место и в неупорядоченной решетке. Пусть жидкий щелочной металл расширяется. Тогда для проводимости надо пользоваться формулой (4.21); L будет уменьшаться, и, в конце концов, при $L \sim \lambda$ могут появиться связанные состояния; если они действительно появятся, то материал будет вести себя как полупроводник.

С другой стороны, в случае двухвалентных металлов, когда $g < 1$, матричный элемент D не может

заметно превышать k_x . Волновые функции в твердом теле имеют вид (2.8), представляется вероятным, что в жидкости они будут изображаться комбинациями функций того же типа, поэтому в лучшем случае

$$|D|^2 \sim k_F^2 + \gamma^2.$$

Эти соображения наводят на мысль, что при $g < 1$ множитель g^2 действительно входит в формулу для проводимости и не следует ожидать компенсирующего большого возрастания D .

§ 7. Длина свободного пробега в промежуточном случае

В § 6 настоящей главы было показано, что проводимость σ пропорциональна $e^2 S g^2 L / \hbar$, где L — длина свободного пробега. Этот результат не обусловлен теорией возмущений. Однако, согласно работе [4], во втором порядке теории возмущений

$$L = \frac{L_Z}{g^2}, \quad (4.29)$$

где L_Z вычисляется так же, как в работе Займана (см. § 3 настоящей главы). Дело в том, что величина $1/\tau$ пропорциональна g/τ_Z : вероятность рассеяния уменьшается, если плотность конечных состояний мала; с другой стороны, еще одна степень g появляется из-за того, что $L = v\tau$, а $v = (1/\hbar) (\partial E / \partial k)$ (фиг. 6). Таким образом, множитель g сокращается и во втором порядке теории возмущений получается формула (4.21).

Маловероятно, чтобы эта компенсация имела место в случае сильного взаимодействия, и действительно, расчет, выполненный в работе [96], привел к появлению поправочного члена. Однако вполне возможно, что формула Займана для σ дает правильный результат, даже если вычисленное значение L_Z оказывается меньше межатомного расстояния. Истинное значение длины свободного пробега равно L_Z/g^2 , и оно может значительно превышать L_Z до тех пор, пока нет лока-

лизованных состояний. Может быть, в этом и состоит причина удивительного согласия с опытом, полученного в работе [97] при вычислении сопротивления растворов металлов в жидких щелочно-галогидных соединениях; при этом расчетные значения L_z оказались много меньше $1/k_F$ (см. гл. 7, § 4).

Итак, можно думать, что теория типа займановской может на удивление хорошо описывать жидкие металлы и полуметаллы; при уменьшении g величина L_z возрастает, если $|v(q)|^2 a(q)$ имеет большой максимум несколько ниже $q=2k_F$. С другой стороны, вероятно, где-то вблизи предельного значения длины волны ($k_F L \sim 1$) именно множитель g^2 будет определять величину проводимости.

Если при $g=1/2$ возникают локализованные состояния и если при этом $kL \sim 1$, то минимальное значение металлической проводимости будет ориентировочно равно

$$\frac{e^2 S}{48\pi^3 k_F \hbar}. \quad (4.30)$$

Поскольку $S=4\pi k_F^2$, эта величина пропорциональна корню кубическому из концентрации электронов n и приблизительно равна $200 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Если взаимодействие будет сильнее или если в рассматриваемых двухвалентных металлах будет увеличиваться расстояние между атомами, то механизм проводимости меняется на прыжковый и тогда

$$\sigma = \frac{nve^2 a^2}{kT} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right). \quad (4.31)$$

В этом случае проводимость также зависит от $n^{-1/3}$ и с точностью до экспоненциального множителя составляет приблизительно $1000 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Поэтому вряд ли можно ожидать какого-либо разрыва в проводимости. Более того, пока орбиты нескольких состояний перекрываются, значение W будет невелико. Соответственно не следует ожидать сильной температурной зависимости проводимости, пока не возникнет что-нибудь вроде запрещенной зоны.

Эти предсказания теории обсуждаются в гл. 6.

§ 8. Проводимость, определяемая межкристаллическими барьерами

В литературе указан ряд примеров, когда подвижность электронов определяется потенциальными барьерами на границах зерен в присутствии акцепторной примеси. Такие барьеры возникают, например, в полупроводниках *n*-типа. При этом подвижность на постоянном токе будет определяться выражением типа $\exp[-H/(kT)]$, где H — высота барьера. Впервые этот механизм был предложен в работах [98, 99] для объяснения фотопроводимости пленок теллурида свинца. В дальнейшем, однако, оказалось, что, по-видимому, часть фотоэффекта обусловлена другими причинами [100]. Однако было установлено [101, 102], что этот эффект существует в поликристаллах германия *n*-типа (в частности, он был измерен в бикристалле). В этом случае высота барьера Шоттки равна примерно ширине запрещенной зоны. В работе [103] эти же соображения применялись к легированному титанату бария: барьеры исчезают при температуре ниже сегнетоэлектрической точки Кюри (объяснение этого явления можно найти в работе [104]). Известно также, что границы зерен оказывают сильное влияние на сопротивление NiO и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ¹⁾. В работах [105, 106] высказано предположение, что в селене барьеры оказываются существенными даже в монокристаллах и образуются вдоль границ субзерен или каких-либо других аналогичных образований. Эффекты такого типа, обусловленные либо барьерами Шоттки, либо флуктуациями плотности, могут иметь место и в аморфных материалах (гл. 6, § 3).

В таких материалах термо-э. д. с., по-видимому, определяется межкристаллическим веществом; сопоставление термо-э. д. с. с проводимостью приводит к выводу об очень малой подвижности. С другой стороны, постоянная Холла будет зависеть от толщины барьера. Мы будем называть барьер тонким, если электроны могут проникать сквозь него туннельным

¹⁾ В o s m a n, частное сообщение.

путем, и толстым в противном случае; тогда возможен только надбарьерный переход. При этом холловское напряжение определяется числом достаточно сильно возбужденных электронов и соответственно следует ожидать больших значений R и нормальной холловской подвижности. Наоборот, в первом случае холловское напряжение определяется объемной концентрацией электронов и холловская подвижность, видимо, будет очень низкой.

Наконец, отметим работы [107, 108]. Согласно им в некоторых полупроводниках существуют рассеиватели весьма больших размеров, довольно похожие на барьеры, о которых шла речь выше.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Исследование оптических свойств электронов в жидких и аморфных материалах концентрируется вокруг следующих основных вопросов:

- а) широкая область применимости формулы Друде в жидких металлах;
- б) отклонения от нее в полуметаллах типа теллура;
- в) исследование «хвостов», возникающих у краев полос поглощения благодаря разупорядоченности системы.

Результаты удобно интерпретировать в терминах вещественной части электропроводности на переменном токе; мнимая часть электропроводности связана с вещественной соотношением Крамерса — Кронига. Формула Друде для свободных электронов имеет вид

$$\sigma(\omega) = \frac{Ne^2\tau}{m(\omega^2 + \tau^2)}. \quad (5.1)$$

Здесь N — число свободных электронов в единице объема, τ — время релаксации. Величина $\sigma(\omega)$ должна удовлетворять правилу сумм

$$\int_0^\infty \sigma(\omega) d\omega = \frac{\pi e^2 N}{2m}. \quad (5.2)$$

Стандартная теория дисперсии Крамерса — Гейзенберга дает для $\sigma(\omega)$ следующую формулу:

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^2}{m\Omega\omega} \int_0^\infty [f(E) - f(E + \hbar\omega)] \times \\ \times n(E) n(E + \hbar\omega) |D(E, \omega)|^2 dE. \quad (5.3)$$

Здесь f — функция распределения Ферми — Дирака, и

$$D(E, \omega) = \int \psi_{E+\hbar\omega}^*(x) \frac{\partial}{\partial x} \psi_E(x) d^3x.$$

Мы следуем обозначениям работы [109]. Как отмечено в цитированной работе, при $\omega \rightarrow 0$ и $kT \ll E_F$ формула (5.3) принимает вид

$$\sigma(0) = \frac{2\pi^2 e^2 \hbar^3}{m^2 \Omega} [n(E_F)]^2 |D(E_F, 0)|^2.$$

Это выражение совпадает с формулой Кубо — Гринвуда (4.19) для проводимости на постоянном токе. Оба выражения нужно усреднить по всем конфигурациям аморфной или жидкой решетки.

В первую очередь выясним, как изменится выражение для $\sigma(\omega)$, когда начальные и конечные состояния локализованы. Конечный вклад в проводимость $\sigma(\omega)$ при этом возникает только, если энергии двух состояний, орбиты которых перекрываются, случайно различаются как раз на величину $\hbar\omega$. Естественно, в этом последнем случае коэффициент поглощения бесконечен (если пренебречь шириной линии), и, таким образом, усреднение по всем конфигурациям дает некоторый конечный результат для $\sigma(\omega)$. Однако такое поглощение возможно лишь между очень немногими парами состояний.

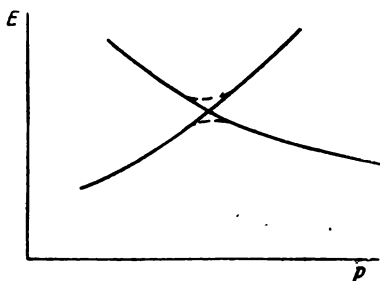
На первый взгляд могло бы показаться, что точно такие же рассуждения применимы и к проводимости на постоянном токе. Мы пришли бы при этом к выводу о существовании конечной (хотя и небольшой) проводимости, связанной с перескоками электронов между состояниями, орбиты которых перекрываются, а энергии случайно совпадают. Это, однако, неверно, ибо состояния с перекрывшимися орбитами не могут обладать одной и той же энергией. На фиг. 10 схематически представлена энергия двух таких состояний как функция некоторого параметра p , характеризующего положения атомов. В этом случае состояния смешиваются, и собственные значения энергии такой системы показаны на фиг. 10 пунктирными линиями. Если волновые функции обоих состояний убывают с

расстоянием как $\exp(-r/a)$ и расстояние между центрами локализации равно R , то энергия расщепления ΔE приблизительно равна

$$\Delta E = E_0 \exp\left(-\frac{R}{a}\right),$$

где E_0 — ширина запрещенной зоны.

Можно выяснить, как ведет себя функция $\sigma(\omega)$ при малых ω . Пусть n — число локализованных



Фиг. 10. Схематический вид энергии E как функции конфигурационного параметра p для двух локализованных состояний.

состояний с энергией E_0 в единице объема. Тогда коэффициент поглощения света частоты ω пропорционален выражению

$$N \int_{R_0}^{\infty} \exp\left(-\frac{2R}{a}\right) R^2 dR,$$

где величина R_0 определяется равенством

$$\hbar\omega \sim \Delta E.$$

Очевидно, интеграл пропорционален ω^2 . Таким образом, если начальное и конечное состояния локализованы, то при малых частотах ω

$$\sigma(\omega) = \text{const} \cdot \omega^2.$$

Гальперин [8] дал прямое доказательство обращения $\sigma(0)$ в нуль в одномерном случае. Именно он заметил, что справедливо соотношение

$$\langle n | p | n' \rangle = \frac{im}{\hbar} \langle n | x - z | n' \rangle (E_n - E_{n'}),$$

где z — любая точка. Отсюда следует

$$\sum_{n'} \frac{|\langle n | p | n' \rangle|^2}{(E_n - E_{n'})^2} = \frac{m^2}{\hbar^2} \langle n | (x - x_n)^2 | n \rangle,$$

где

$$x_n = \langle n | x | n \rangle.$$

Если состояния локализованы, то выражение $\langle n | (x - x_n)^2 | n \rangle$ конечно — иначе оно стремилось бы к нулю при возрастании объема. Введем теперь функцию

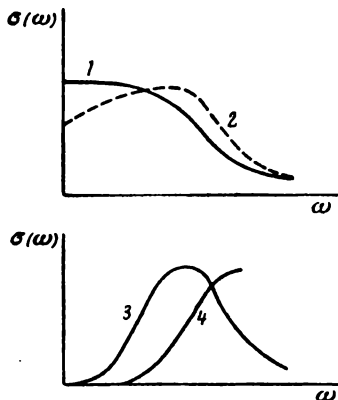
$$F(E, E + \hbar\omega) = \Omega \sum \sum |\langle n | p | n' \rangle|^2 \delta(E - E_n) \times \\ \times \delta(E + \hbar\omega - E_{n'})$$

где Ω — объем образца. Сразу видно, что интеграл $\int (F/\omega^2) d\omega$ конечен и, следовательно, F стремится к нулю при $\omega=0$. Поэтому и проводимость, определяемая формулой Кубо — Гринвуда, стремится к нулю, когда $\omega \rightarrow 0$.

В работах [96, 109] доказано, что во втором порядке теории возмущений из выражения (5.3) можно получить формулу Кубо и что коэффициент g^2 исчезает в выражении для $\sigma(\omega)$ так же, как и в статическом случае. Отклонение от формулы для свободных электронов, наблюдаемое в ртути при очень низких частотах [109], вероятно, нельзя свести к множителю g (в отличие от того, что предполагал Мотт [37]). С другой стороны, при $L \sim \lambda$, так же как и в статическом случае, множитель g^2 может влиять на коэффициент поглощения. Таким образом, можно ожидать, что функция $\sigma(\omega)$ будет иметь вид, показанный на фиг. 11. Изображенные там кривые относятся к следующим случаям:

Кривая 1. Формула Друде.

Кривая 2. Случай малой длины свободного пробега и малой плотности состояний $n(E_F)$ (так обстоит дело, например, в теллуре) (см. гл. 6). В силу правила сумм (5.2) кривая $\sigma(\omega)$ здесь должна пройти выше, чем полагалось бы по формуле Друде. Это



Ф и г. 11. Зависимость проводимости $\sigma(\omega)$ от частоты ω .

Кривая 1 — формула Друде, слабое взаимодействие; кривая 2 — сильное взаимодействие (например, жидкий теллур); кривая 3 — жидкий полупроводник с перекрывающимися волновыми функциями локализованных состояний; кривая 4 — жидкий изолятор.

может быть связано либо с тем, что $n(E)$ больше, чем для свободных электронов, либо с видом волновых функций: если волновые функции начального состояния в основном s -типа, а конечного — p -типа, то коэффициент поглощения будет возрастать.

Кривая 3. Случай, когда энергия E_F лежит в области локализованных состояний, причем центры локализации расположены достаточно близко друг к другу, так что имеется заметное перекрытие волновых функций.

Кривая 4. Изолятор (например, плавный кварц) с настоящей запрещенной зоной. Число локализован-

ных состояний, волновые функции которых перекрываются, пренебрежимо мало.

Мы не рассматривали здесь поглощение, связанное с образованием экситонов. Если конечные состояния локализованы, то это представление об экситонах, очевидно, неприменимо, хотя «хвост» поглощения и будет смещаться в сторону длинных волн из-за кулоновского притяжения между электроном и дыркой.

Наконец, стоит отметить, что в литературе описан ряд случаев, когда спектральные кривые для коэффициентов поглощения в жидких и аморфных материалах мало отличаются от таковых в кристаллах. В гл. 6, § 12 в этой связи будут рассмотрены германий и теллур. В работе [110] исследовалось поведение аморфного кварца, в работе [111] — жидкого ксенона.

НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

§ 1. Введение

Экспериментальные результаты будут обсуждаться в следующем порядке.

В § 2—4 настоящей главы мы рассмотрим материалы, заведомо неметаллические в аморфном и жидком состояниях. Мы обсудим:

а) измерения дрейфовой подвижности, связанные с инжекцией электронов в некристаллический изолятор;

б) поведение аморфных полупроводников и изоляторов;

в) поведение жидких полупроводников и изоляторов.

Эти материалы в принципе сложнее аморфных, ибо их структура, а потому и плотность состояний $n(E)$ будут изменяться с температурой. Мы ограничимся здесь собственной проводимостью. Электронная проводимость, связанная с добавкой натрия в аммиак и с избытком атомов калия в жидком KCl, рассматривается в гл. 7.

В § 5 и 6 настоящей главы будут рассмотрены аморфные и жидкие металлы, а в § 7 — вещества, занимающие промежуточное положение между металлами и изоляторами.

§ 2. Дрейфовая подвижность

Особенно интересны опыты, в которых дрейфовая подвижность измеряется непосредственно. Как мы видели, если проводимость носит прыжковый характер, то холловская подвижность трудно поддается интерпретации. Так же обстоит дело и в отсутствие пере-

скоков, если длина свободного пробега L сравнима с λ . С другой стороны, измерения дрейфовой подвижности характеризуют:

а) либо движение только с помощью перескоков (как в случае примесной проводимости);

б) либо движение в зоне проводимости (незаштрихованная область энергий на фиг. 7), когда подвижность ограничивается захватом на локализованные состояния;

в) либо движение в зоне проводимости в случае пренебрежимо малого захвата. Ниже будут рассмотрены различные примеры.

Аргон. В работе [112] измерялась подвижность μ электронов, инжектированных в жидкий аргон. Кислород образует эффективные ловушки в этом веществе, и если имеется достаточное количество ионов O_2^+ , то наблюдения дают в сущности их подвижность, а не подвижность электронов. Последнюю можно наблюдать, только если понизить концентрацию кислорода до 10^9 см^{-3} . В этом случае подвижность оказывается довольно большой [порядка $400 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$] и *убывает* с увеличением температуры. Иначе говоря, здесь нет никаких признаков захвата. С точки зрения нашего критерия образования локализованных состояний на «хвосте» ($L \sim \lambda$) это не кажется удивительным. Действительно, длина свободного пробега здесь порядка 10^{-6} см при температуре 100° К , так что, если положить (в сантиметрах)

$$L = 10^{-6} \left(\frac{T}{100} \right)^{-3/2}, \quad \lambda = 3 \cdot 10^{-7} \left(\frac{T}{100} \right)^{1/2},$$

то эти две величины сравниваются при $T = 30^\circ \text{ К}$, т. е. ниже температуры жидкого аргона. Согласно работе [112], экспериментальные данные для длины свободного пробега грубо совпадают с результатами расчета, описанного в гл. 4, § 2. В работах [113, 114] была подробно развита соответствующая теория на основе кинетического уравнения для горячих электронов; рассеяние на атомах аргона при этом вычислялось с

учетом дальнедействующего поляризационного потенциала.

В недавней работе [115] была измерена дрейфовая подвижность электронов в твердом аргоне; значения получились близкими к наблюдаемым в жидком веществе. С другой стороны, дырки оказались практически неподвижными. Теоретическое обсуждение этого вопроса можно найти в работе [114].

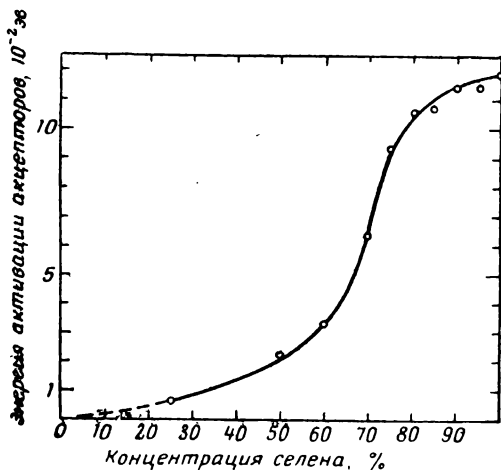
Селен. В работах [116, 117] были измерены времена пробега электронов и дырок в аморфном селене. Выяснилось, что подвижность ограничивается ловушками для электронов и дырок, причем первые расположены на 0,25 эв, а вторые — на 0,14 эв ниже дна зоны проводимости. Концентрация акцепторных ловушек для дырок была близка к 10^{20} см^{-3} , причем ловушки проявляются как в аморфном, так и в кристаллическом материале. По этой причине они скорее связаны с образованием поляронов, чем с нарушением порядка.

Халькогенидные стекла. В работе [118] электроны в названных материалах создавались бомбардировкой. Значения дрейфовой подвижности электронов и дырок оказались очень низкими — порядка $3 \cdot 10^{-7}$ для электронов и $3 \cdot 10^{-9}$ для дырок. Согласно [118], сразу после освещения ток переносится электронами, которые, однако, вскоре захватываются глубокими ловушками. Спустя некоторое время ток переносится уже только дырками, концентрация которых сравнительно велика, а подвижность мала; в конце концов, они рекомбинируют с электронами, связанными на ловушках. Концентрация глубоких ловушек оказалась равной примерно 1 на 10^4 атомов основного вещества (10^{18} см^{-3}).

§ 3. Аморфные полупроводники: теллур, германий, селен

В последние годы появилось довольно много работ, посвященных изучению свойств пленок этих материалов, полученных напылением в вакууме. Отметим, в частности, исследования Григоровичи (Бухарест), Штуке (Карлсруэ) и Тауца (Прага). В аморфных

пленках названных материалов сохраняются координационные числа, соответствующие кристаллическому состоянию [119]; в аморфном германии не было обнаружено высокого координационного числа и не наблюдалась металлическая проводимость, характерная



Фиг. 12. Энергия активации в области примесной проводимости в кристаллах Se—Te [120].

для жидкого вещества. Все указанные материалы гораздо хуже проводят ток в аморфном состоянии, нежели в кристаллическом. Именно для объяснения этого факта Баньяи [25] ввел представление о локализованных состояниях. В настоящем параграфе мы покажем, однако, что это объяснение встречается с трудностями и другие представления могут оказаться предпочтительнее.

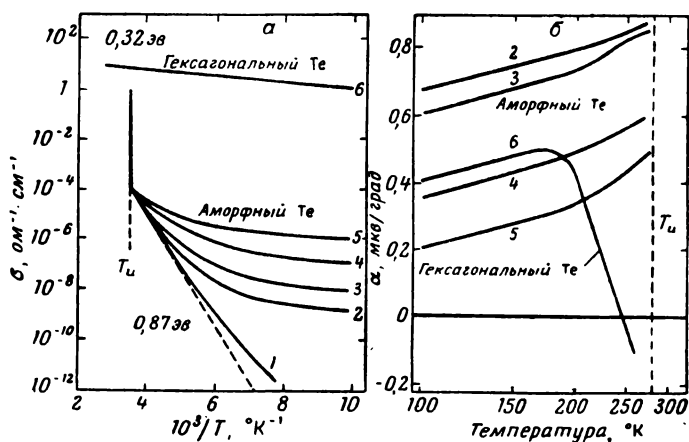
Сопоставим сначала результаты, относящиеся к селену и теллуру, которые обычно обладают проводимостью *p*-типа. Необычные свойства селена известны уже в течение многих десятилетий; в частности, это относится к зависимости сопротивления от напряженности электрического поля. В работах [105, 106] эти явления связывают с присутствием поверхностей в

кристаллах, содержащих доноры: наличие последних приводит к возникновению барьеров Шоттки, высота которых зависит от поля (ср. гл. 4, § 8). Число и высота барьеров возрастают при холодной обработке материала. В теллуре ничего подобного не наблюдается; если барьеры там все же существуют, то они должны быть значительно ниже, так как ширина запрещенной зоны составляет всего 0,32 эв [120]. В селене ширина запрещенной зоны равна 1,85 эв (или чуть больше). В области примесной проводимости энергия активации для теллура очень мала, а для селена равна приблизительно 0,1 эв. На фиг. 12 представлена энергия активации в области примесной проводимости для серии сплавов Se—Te. Зависимость проводимости от направления также более существенна в селене, чем в теллуре: отношение $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ составляет соответственно 3,3 и 1,9. В работе [121] с помощью эффекта Франца — Келдыша было показано, что в селене эффективная масса в направлении, перпендикулярном гексагональной оси, в 6,5 раз больше, чем в направлении, параллельном ей.

Обратимся теперь к аморфным пленкам теллура, исследованным в работах [120, 122] и в неопубликованной работе Штуке и Кауэра. На фиг. 13, а представлена зависимость проводимости от температуры. Видно, что проводимость аморфного материала на несколько порядков меньше, чем кристаллического, и, очевидно, состоит из «собственной» и «примесной» частей. Кривые 1—5 относятся к различным уровням легирования или к различным скоростям напыления. Штуке [120] показал также, что аморфный теллур можно легировать сурьмой, и при этом вводится столько же носителей заряда (дырок), сколько и в случае гексагонального теллура. Это показано на фиг. 14, на которой представлена зависимость проводимости от концентрации сурьмы для кристаллического и аморфного материалов. Видно, что отношение $\sigma_{\text{поликрист}}/\sigma_{\text{аморфн}}$ остается постоянным.

Отсюда следует, что концентрация любых локализованных состояний, возникающих в запрещенной

зоне вследствие неупорядоченности решетки (фиг. 7), должна здесь быть очень малой, порядка 10^{-5} на атом. В отличие от стекол, рассматривавшихся Губановым (см. ниже), эти материалы чувствительны к малым концентрациям легирующей примеси, и при 100°K



Фиг. 13. а — зависимость проводимости σ от температуры для аморфного и гексагонального теллура; б — зависимость термо-э. д. с. α от температуры для аморфного и гексагонального теллура [122].

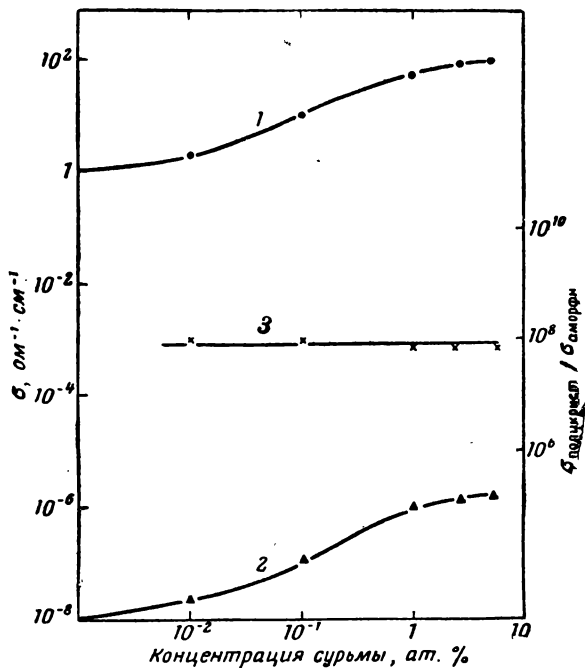
В случае термо-э. д. с. температурная шкала — логарифмическая. Кривые 1—3 соответствуют различным скоростям напыления; кривые 4, 5 — легированию сурьмой.

число «свободных» носителей заряда в них просто равно концентрации сурьмы. Значения проводимости показывают, однако, что в аморфных материалах подвижность носителей характеризуется энергией активации и эта подвижность гораздо меньше, чем в кристаллах.

Результаты, относящиеся к термо-э. д. с. α , представлены на фиг. 13, б. Из них следует, что как в аморфном, так и в поликристаллическом теллуре при низких температурах

$$\alpha = - \frac{k}{e} \frac{3}{2} \ln T + \text{const}; \quad (6.1)$$

легирование сурьмой меняет только значение константы. Поскольку (ср. гл. 4, § 4) множитель $3/2$ связан с параболической формой зоны, отсюда следует,



Фиг. 14. Зависимость проводимости теллура, легированного сурьмой, от ее концентрации при 100°K [121].

Кривая 1 — поликристалл; кривая 2 — аморфное состояние; кривая 3 — отношение $\sigma_{\text{полукрист}} / \sigma_{\text{аморф}}$.

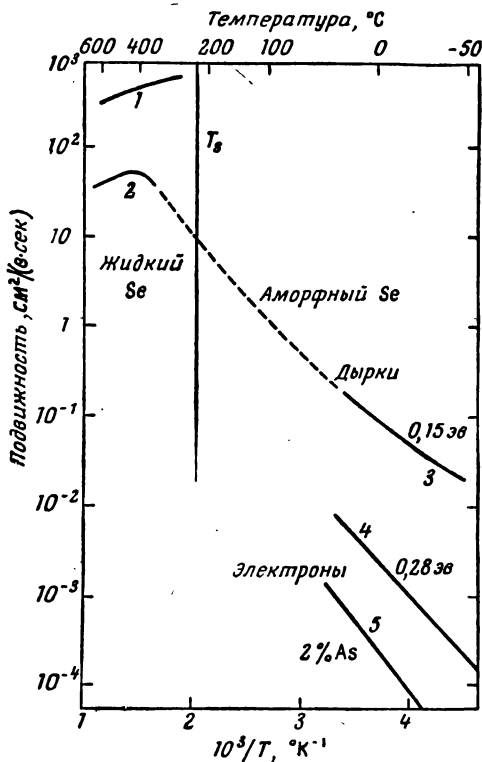
что плотность состояний вблизи потолка валентной зоны, по-видимому, не меняется существенно в аморфных материалах. Это вряд ли совместимо с образованием локализованных состояний, если только радиусы локализованных орбит не слишком велики. В последнем случае едва ли можно ожидать заметной энергии активации.

Альтернативная гипотеза для объяснения низкой подвижности состоит в привлечении идеи о барьерах Шоттки, связанных с поверхностями, которые возникают в аморфных материалах при высоких концентрациях доноров. Как показано в работах [105, 106], барьеры такого типа существуют в кристаллическом селене; в поликристаллических материалах они хорошо известны (см. гл. 4, § 8). В аморфном теллуре барьеры могут оказаться гораздо выше, чем в кристаллическом, так как ширина запрещенной зоны в первом случае много больше (см. ниже). С другой стороны, барьеры могут появиться и за счет изменений плотности.

Рассмотрим теперь величину дополнительной энергии активации для подвижности в аморфном состоянии, не анализируя пока причины, приводящие к ней. Для теллура в аморфном состоянии энергия активации в области собственной проводимости составляет $E_G = 0,87$ эв в отличие от $E_G = 0,32$ эв в кристаллическом состоянии. Однако Штуке обнаружил сдвиг края оптического поглощения на 0,4 эв в сторону больших энергий. Он связал это с увеличением ширины запрещенной зоны за счет увеличения расстояния между цепочками в аморфном состоянии; известно [123], что с повышением давления ширина запрещенной зоны в теллуре уменьшается. Если теперь «собственная» часть кривой связана с возбуждением дырок из зоны проводимости в *нелокализованную* часть валентной зоны или с *преодолением барьеров Шоттки* (буде они действительно играют роль), то ширина зоны в первом случае или высота барьера во втором случае составляет 0,15 эв.

Аморфный селен можно получить как переохлаждением, так и испарением, и (в отличие от теллура) цепочки продолжают существовать и в жидкой фазе. На фиг. 15 представлены результаты работ [117, 124], а также данные из неопубликованной работы Гобрехта и др. по дрейфовой подвижности электронов и дырок в аморфном веществе. Как и в случае теллура, подвижность здесь сильно зависит от температуры. Видно также, что между аморфным и жидким

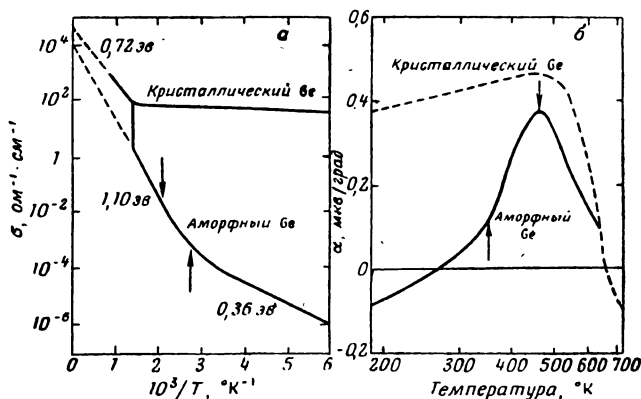
состояниями может быть, по-видимому, непрерывный переход.



Ф и г. 15. Дрейфовая подвижность электронов и дырок в жидком и аморфном селене.
Указана энергия активации.

После того как английское издание этого обзора вышло из печати, появилась работа [125], в которой была измерена температурная зависимость дрейфовой подвижности в аморфном селене. Оказалось, что подвижность контролируется ловушками, расположенными на глубине 0,2 эв. Концентрация их составляет около $5 \cdot 10^{-4}$ от эффективного числа состояний в зоне. По-видимому, есть и более глубокие ловушки,

На фиг. 16, *а* и *б* представлены данные [126] по проводимости¹⁾ и термо-э. д. с. пленок аморфного германия. Проводимость здесь ведет себя в общем так же, как и в теллуре; однако никакого сдвига края поглощения при переходе в аморфное состояние обнаружить не удалось [128]. Таким образом, здесь не имеет



Фиг. 16. *а* — зависимость проводимости σ от температуры для аморфного и кристаллического германия; *б* — зависимость термо-э. д. с. α от температуры для аморфного и кристаллического германия [126].

Указана энергия активации.

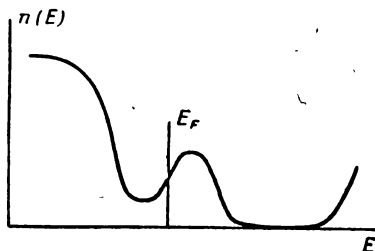
места (наблюдаемое в теллуре) заметное увеличение ширины запрещенной зоны. Можно ожидать, что в аморфном германии будет много разорванных связей; это должно привести к образованию широкой акцепторной зоны (ср. [129]), которая, вероятно, и служит главным источником подвижных дырок в области примесной проводимости. Интересно, однако, изменение знака термо-э. д. с. при низких температурах, не обнаруженное в теллуре. В последнем случае мы предполагали, что ток переносится невырожденным газом

¹⁾ В работе [127] показано, что сверхвысокий вакуум немного влияет на проводимость.

дырок и можно пользоваться формулой (см. гл. 4, § 4)

$$\alpha S = \frac{k}{e} \ln \frac{N_p}{n} + \text{const} \quad (6.2)$$

независимо от того, движутся ли носители путем перескоков или нет. (Здесь e — *положительный* заряд дырки.) Величина N_p пропорциональна $T^{3/2}$, что предопределено параболическим законом дисперсии. С другой стороны, в рассматриваемых германиевых пленках

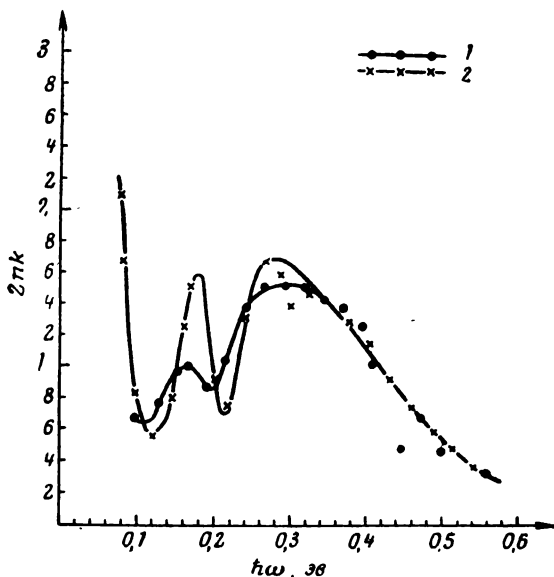


Фиг. 17. Предполагаемый вид плотности состояний в аморфном германии.

концентрация акцепторов составляет около 10^{19} см^{-3} (см. ниже). Этого вполне достаточно, чтобы стали возможны перескоки от одного акцептора к другому или в случае кристалла чтобы дырочный газ был вырожден. Если донорам отвечает отдельная зона или пик плотности состояний (фиг. 17) и если вследствие компенсации уровень Ферми расположен так, как это показано на фигуре, то изменения знака α следует ожидать независимо от степени вырождения газа и от того, локализованы состояния или нет. По-видимому, такое изменение знака свидетельствует просто о связи проводимости с примесной зоной, в которой функция $n(E)$ возрастает с энергией E в области вблизи уровня Ферми; о самом же механизме проводимости сказать ничего нельзя.

В работе [128] были изучены оптические константы аморфных пленок германия; толщина пленок менялась от 400 до 4000 Å. В области собственного поглощения (от 0,8 до 10 эв) тонкая структура спектраль-

ных кривых оказалась смазанной. На этом основании авторы приходят к выводу, что форма зон меняется незначительно, но из-за неупорядоченности нарушается правило отбора по волновому вектору k . Особый интерес, однако, представляет область инфракрасного



Фиг. 18. Инфракрасное поглощение аморфными и отожженными (кристаллическими) пленками германия [128].
1 — неотожженные; 2 — отожженные.

поглощения (0,1—0,4 эв). Соответствующие данные показаны на фиг. 18 для аморфных и отожженных (кристаллических) образцов. В случае кристаллического состояния тонкая структура связана с сохранением волнового вектора k при переходах электронов из нижней ветви валентной зоны в две верхние ветви. Следует заключить, что в аморфном материале состояния вблизи потолка валентной зоны описываются блоховскими функциями с довольно малым разбросом энергий.

Иначе говоря, электроны в аморфном образце как будто бы можно описывать вектором k , определенным достаточно хорошо, чтобы имело смысл представление о трех различных ветвях валентной зоны. Этот вывод, однако, трудно совместить с существованием локализованных состояний, между которыми возможны перескоки с разумной энергией активации. Возможно, что и в германии состояния не локализованы или локализованы очень слабо, и низкая проводимость аморфного материала связана с барьерами Шоттки. Неясно только, каким образом эти барьеры формируются. В кристаллическом германии барьеры, связанные с границами зерен, образуются только в материале n -типа [129].

Штуке¹⁾ предположил, что барьеры, особенно в теллуре, могут быть связаны с флуктуациями плотности. Например, могут существовать области, в которых все связи насыщены, и они могут быть отделены друг от друга границами, на которых это не так. Тогда вблизи указанных границ плотность будет понижена. В большинстве полупроводников (но не в германии) ширина запрещенной зоны увеличивается с уменьшением плотности, так что можно было бы ожидать, что барьеры устанавливаются как для дырок, так и для электронов (барьеры Шоттки действуют только на основные носители). Если, как можно было бы ожидать, барьеры в зоне проводимости выше, чем в валентной, то можно объяснить, почему в собственной области наблюдается проводимость p -типа. Это предположение подтверждается данными по подвижности в аморфном селене²⁾ (фиг. 15). При низких температурах важную роль может играть и туннелирование сквозь барьеры.

После опубликования английского текста этой статьи появилась работа Кларка [130], в которой исследовалась проводимость аморфного германия. В этой работе измерения были продолжены в область гораздо более низких температур, чем в работе [126], — до 25°K , где проводимость равна $10^{-11} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. За-

¹⁾ Stuke J., частное сообщение.

метим, что она гораздо больше, чем собственная проводимость кристалла при той же температуре. В указанных опытах энергия активации сильно зависела от температуры, уменьшаясь от 0,15 эв при комнатной температуре до 0,02 эв при $T=30^\circ\text{K}$. Согласно измерениям Кларка, плотность аморфного Ge на 28% больше, чем кристаллического. Это, по мнению автора, может служить доказательством существования дефектов типа вакансий. Концентрация носителей в работе [130] была принята равной приблизительно 10^{17} — 10^{18} см^{-3} . Фотопроводимость оказывается очень слабой. Все эти результаты согласуются с гипотезой о существовании барьеров неэлектростатического типа, т. е. связанных с флуктуациями плотности, а не барьеров Шоттки.

В этой же работе измерялся и эффект Холла при комнатной температуре. Знак эффекта оказался отрицательным (хотя другие опыты приводят к мысли о возможной проводимости p -типа); измеренная таким путем концентрация носителей заряда n составляла примерно 10^{18} см^{-3} , а подвижность $\mu \sim 2 \times 10^{-2}\text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$.

Рассмотрим эти данные с точки зрения формул, полученных в работе [131] для постоянной Холла в веществах, содержащих барьеры. Обозначим через R_1 и R_2 постоянные Холла для основного вещества и для вещества барьеров, а через l_1 и l_2 — линейные размеры этих областей. Тогда постоянная Холла сложного материала равна

$$\bar{R} = R_1 + c \left(\frac{l_2}{l_1} \right)^2 R_2.$$

Здесь c — константа порядка единицы. Такая модель не может объяснить отрицательный знак постоянной Холла $\bar{R}$, если только барьеры недостаточно высоки, так чтобы на их вершине была проводимость n -типа. Для таких сравнительно низких барьеров это вряд ли возможно. Представляется более вероятным, что проводимость в веществе барьеров, но (по причинам, указанным ниже) не в основном материале, имеет

прыжковую природу. Это возможно, если плотность носителей заряда в основном материале велика, так что их газ вырожден и уровень Ферми расположен выше «хвоста» локализованных состояний. Если, как обычно, прыжковой проводимости соответствует отрицательный знак постоянной Холла, то такая модель могла бы объяснить знак эффекта.

Если постоянная Холла в основном веществе дается «перескоковой» формулой типа Холстейна

$$\frac{1}{R} = n \exp\left(\frac{\Delta W - E}{kT}\right),$$

где ΔW — энергия активации для перескоков, то экспериментальные значения холловской концентрации трудно объяснить иначе, как при условии $\Delta W \sim E$. Таким образом, при комнатной температуре нужно ожидать

$$n_{\text{набл}} = \left(\frac{l_1}{l_2}\right)^2 n_{\text{бар}} \exp\left[\frac{-(W - \Delta E)}{kT}\right]$$

и, следовательно,

$$n_{\text{бар}} = \left(\frac{l_2}{l_1}\right)^2 \exp\left[\frac{-(\Delta E - W)}{kT}\right] n_{\text{набл}}.$$

При $l_2/l_1 \sim 100$ (?) и $n_{\text{набл}} \sim 10^{18}$ это дает

$$n_{\text{бар}} = 10^{16} \exp\left(\frac{\Delta E - W}{kT}\right).$$

Очевидно, W не может превышать ΔE . Соответственно если $n_{\text{бар}}$ меньше $n_{\text{осн}}$, то величины W и ΔE не могут сильно различаться.

В этой модели разница удельных сопротивлений аморфного и кристаллического легированного германия связана не столько с высотой барьеров, сколько с тем обстоятельством, что проводимость в первом случае носит прыжковый характер, так что длина свободного пробега невелика. Данные, полученные для стеклообразных веществ (см. § 4), приводят к выводу, что величина W очень мала.

Результаты опыта лучше всего согласуются с теорией, если предположить, что $W \approx 0$, $n_{\text{осн}} \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$;

отсюда следует, что $\exp[\Delta E/(kT)] \sim 10^4$ или $\Delta E \sim 0,25$ эв. Эти данные согласуются с тем типом барьера, о котором шла речь выше.

§ 4. Халькогенидные стекла

Электрические свойства этих материалов изучены довольно подробно, особенно ленинградскими физиками. В 1964 г. Коломийцем [132, 133] был написан обзор их работ; совсем недавно на английском языке появился также сборник переводных статей [134]. В этом параграфе мы остановимся на экспериментальных работах, выполненных Пирсоном и др. в лаборатории фирмы «Белл», а также на неопубликованных данных Шеффилдского университета (Оуэн) и Центральных научно-исследовательских электронных лабораторий [135].

Ленинградская школа особенно подчеркивает следующее:

а. В стеклообразных материалах величина проводимости обычно на много порядков меньше, чем в кристаллах (см., например, фиг. 11 на стр. 716 в обзоре Коломийца).

б. По-видимому, в этих материалах проводимость характеризуется одной энергией активации E , лежащей в области 1—2 эв. Это наводит на мысль о том, что мы имеем здесь дело скорее с собственной проводимостью, нежели с прыжковой, или с переходом от собственной проводимости к примесной. Эдмонд [135] заметил, что в As_2Se_3 сильное поглощение при 1,92 эв хорошо согласуется с наблюдаемой проводимостью вида $\sigma_0 \exp[-E/(kT)]$, причем $E \approx 1,1$ эв, если проводимость собственная. С другой стороны, это поглощение трудно было бы согласовать с прыжковым механизмом проводимости.

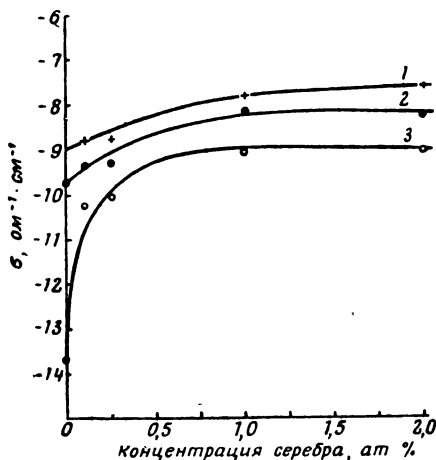
Из табл. 2, составленной Оуэном, видно, в какой степени сказанное справедливо для других стеклообразных веществ.

в. В стеклообразных материалах примеси в общем гораздо меньше влияют на проводимость, чем в кристаллах. Оуэн, однако, заметил, что примесь серебра

Таблица 2

Материал	Авторы	Энергия активации, эВ	
		прово- димость	оптиче- ское по- глоще- ние
Se	Хартке, Хартке и Ре- генсбург	1,9—2,0	1,85
S	Миллер и др.	2,5—2,7	2,4—2,6
As ₂ S ₃	Миллер и др.	1,9	2,0—2,1
As ₂ S ₅	Миллер и др.	2,1—2,3	2,2—2,4
As ₂ Se ₃	Венгель и Коломиец	1,96	1,54
Твердый As ₂ Se ₃	Эдмонд	1,81	1,63
Жидкий As ₂ Se ₃	Эдмонд	2,12	2,21
2As ₂ Se ₃ · As ₂ Te ₃	Венгель и Коломиец	1,30	1,01
	Эдмонд	1,31	1,14
As ₂ Se ₃ · 2As ₂ Te ₃	Венгель и Коломиец	0,95	0,89
	Эдмонд	1,03	0,94
AsS _{2,4} · Tl _{0,05}	Маркова	1,48	2,04
AsS _{1,8} · Tl _{0,2}		1,76	1,81
AsS _{1,75} · Tl _{0,5}		1,81	1,79
AsSe _{7,9} · Ge _{2,2}	Байдуков	1,9	1,8
AsSe · Ge _{0,2}		1,5	1,8
SbSe ₃ Ge	Борисова и Пазин	1,98	1,9
SbSe ₁₄ Ge		1,72	1,7
AsSeGa _{0,05}	Борисова и Бобров	1,5	1,5
AsSe _{1,97} Ga _{0,05}		1,5	1,6
AsSe _{2,23} Ga _{0,05}		1,7	1,7
AsSe _{4,21} Ga _{0,05}		1,8	1,7
AsSe _{2,23} Ga _{0,10}		1,7	1,5
AsS _{1,9} Ge _{0,2}	Тимофеева и Борисова	2,2 ± 0,1	2,2
AsS _{2,25} Se _{2,25} Ge _{1,5}		2,0 ± 0,1	2,0
AsS _{0,93} Se _{0,47}	Борисова и Чернова	2,1	1,9
AsS _{1,7} Se _{0,2}		2,3	2,2
AsS ₇ Se _{1,5}		4,5	2,1

действует довольно сильно¹⁾ — так же как и примесь меди [137] (см. работу Дойникова и Борисовой в сборнике [134]). Согласно работе [137], добавление меди в количестве 19 ат. % снижает энергию активации проводимости в As_2Se_3 с 1,83 до 0,87 эв. Далее



Фиг. 19. Зависимость проводимости стеклообразного As_2Se_3 от концентрации серебра [138].

Кривая 1 — переменный ток с частотой 100 кГц; кривая 2 — переменный ток с частотой 10 кГц; кривая 3 — постоянный ток.

при добавлении к As_2Se_3 5—10 ат. % Be, Mg, Ca, Zn и других металлов проводимость σ меняется при 20°С меньше чем в 10 раз. Оуэн также не обнаружил сильного влияния серебра на проводимость на переменном токе при сравнительно низких частотах (фиг. 19).

Что касается частотного эффекта, то известно, что проводимость стекла типа $\text{As}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ возрастает с ростом x ; Эдмонд заметил, что частотный эффект при этом ослабевает.

Ленинградцы считают также, что модель локализованных состояний, описанная в гл. 4, § 1, может

¹⁾ Оуэн А. Е., частное сообщение.

объяснить отсутствие проводимости примесного типа [24]. Если существует псевдозапрещенная зона ширины 1—2 эв (фиг. 7) с небольшим числом локализованных состояний внутри нее, причем часть их занята, а часть свободна, то добавление примеси, поставляющей электроны, не приводит к каким-либо изменениям, за исключением слабого сдвига уровня Ферми. Пусть центры локализации расположены столь далеко друг от друга, что перескоки невозможны. Тогда мы имеем дело с собственной проводимостью и локализованные состояния будут слабо влиять на нее. Однако с этой точки зрения трудно объяснить малость эффекта, производимого большинством примесей, вводимых в *больших* количествах. Мы считаем, что в стеклах примеси, мало влияющие на проводимость σ , используют все свои валентные электроны на образование связей с окружающими атомами или ионами, изменяя тем самым локальные координационные числа. При этом они уже не могут играть роль доноров или акцепторов.

Возрастание сопротивления в аморфном состоянии может быть вызвано теми же причинами, что и в аморфном теллуре, а именно: а) расширением решетки с последующим увеличением ширины запрещенной зоны и б) наличием барьеров в областях с аномально низкой плотностью. Последнее обстоятельство может качественно объяснить данные, представленные на фиг. 19, а именно очень низкую частоту, при которой начинается увеличение проводимости. По-видимому, медь и серебро каким-то образом снимают барьеры. Во всех этих материалах наблюдается термо-э. д. с. *p*-типа; это позволяет думать, что барьеры в зоне проводимости выше, чем в валентной зоне. Пирсон [139] предположил, однако, что отрицательный знак постоянной Холла *может быть* обусловлен наличием областей, в которых произошла кристаллизация и соответственно возросла проводимость. Мы считаем, что пока слишком мало известно о природе барьеров (если они вообще существуют), чтобы имело смысл продолжать сейчас обсуждение вопроса о постоянной Холла.

На первый взгляд могло бы показаться, что барьерную модель нельзя согласовать с вытекающим из

таблицы приблизительным равенством порога фотопроводимости и энергии активации проводимости. Однако сильная частотная зависимость позволяет предположить, что проводимость на постоянном токе определяется *либо* барьерами, *либо* прыжковым механизмом с большим значением ΔE и соответственно с большим разбросом значений ΔE . Некоторые соображения против последней гипотезы были высказаны ранее в связи с рассмотрением аморфного германия и теллура. Соответственно можно думать, что первый механизм несколько более вероятен.

По-видимому, существование барьеров можно согласовать с данными, приведенными в таблице, следующим путем. В рассматриваемых материалах наблюдается термо-Э. д. с. p -типа. Если их проводимость собственная, то это означает, что в основном веществе, находящемся между барьерами, электроны обладают меньшей подвижностью, чем дырки. Приемлемой в этой связи кажется гипотеза о локализованном характере состояний на дне зоны проводимости. В этом случае среда вокруг центра локализации была бы поляризована, что дает выигрыш энергии

$$- \frac{e^2}{2R} \left(\frac{1}{x_0} - \frac{1}{x} \right).$$

Это должно уменьшать энергию активации собственной проводимости, но не должно влиять на край поглощения. Возможно, указанный член приблизительно компенсирует влияние барьеров.

После опубликования этой статьи Мэйл [140] закончил исследование эффекта Холла и удельного сопротивления в стеклообразных и жидких соединениях типа As_2SeTe и др. Знак постоянной Холла свидетельствует о проводимости n -типа; холловская подвижность не зависит от температуры во всем исследованном диапазоне температур. Аналогичные результаты были получены в работах [141, 142] для более узкого температурного интервала.

Тот факт, что переход от стеклообразной к жидкой фазе происходит, по-видимому, непрерывно, свидетельствует, вероятно, *против* гипотезы о барьерах.

Действительно, вряд ли они могут возникать в жидкости.

Независимо от существования барьеров отрицательный знак постоянной Холла (как и в случае германия), по-видимому, наводит на мысль о прыжковом механизме проводимости. При этом перескоки могут происходить либо над барьерами, если они существуют, либо в основном веществе. Если эта гипотеза справедлива, то дальнейшие рассуждения аналогичны рассмотренным в предыдущем параграфе в связи с германием. Посмотрим, к чему приводят перескоки в основном материале. Пользуясь обозначениями, введенными в предыдущих главах [ср. (4.18)], мы получим для постоянной Холла и для проводимости следующие выражения:

$$\frac{1}{R} = n \exp \left[\frac{-(\Delta E - W)}{kT} \right],$$

$$\sigma = \frac{ne^2 v a^2}{kT} \exp \left(- \frac{\Delta E}{kT} \right).$$

Таким образом, холловская подвижность будет

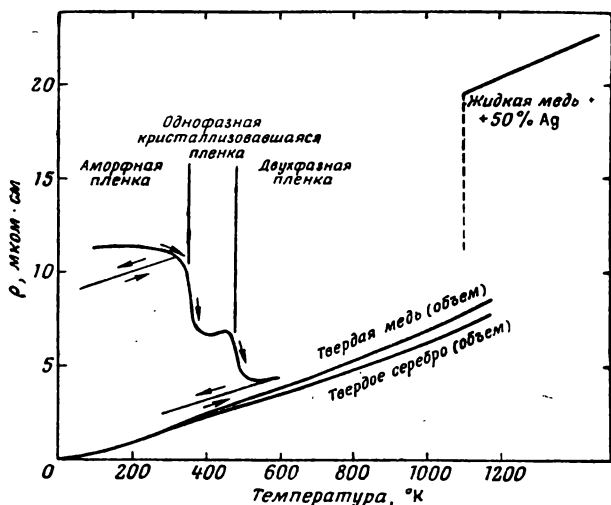
$$\mu_H = \frac{ve^2 a^2}{kT} \exp \left(- \frac{W}{kT} \right).$$

Она отнюдь не совпадает с дрейфовой. Поскольку, согласно работе [140], μ_H не зависит от температуры, можно предположить, что энергия Холстейна W очень мала и множители $\exp[-W/(kT)]$ и $1/T$ приблизительно взаимно компенсируются.

§ 5. Аморфные металлы

Метастабильные пленки ряда бинарных сплавов можно получить путем одновременного осаждения из газовой фазы двух компонент сплава на холодную подложку [143, 144]. Обычно это возможно, если атомные радиусы различаются больше чем на 10%. Пленки оказываются стабильными вплоть до температуры порядка $0,3 T_M$, где T_M — точка плавления. Результаты представляют интерес для нас, ибо из них вытекает, что сопротивление таких пленок при низких температурах близко к сопротивлению жидкого металла. Воз-

растания ρ не наблюдается; тем самым получается экспериментальное доказательство *нелокализованного* характера состояний на поверхности Ферми. На фиг. 20 представлены некоторые результаты для сплава



Фиг. 20. Зависимость удельного сопротивления ρ аморфных пленок $\text{Cu} + 50\% \text{Ag}$ от температуры [144].

Пленки получены напылением в вакууме при 80°K . Стрелками отмечено обратимое и необратимое изменение указанных характеристик, связанное с отжигом.

$\text{Cu} + 50\% \text{Ag}$. Пока еще не было попыток объяснить вид кривой $d\rho/dT$, рассматривая влияние фононов на функцию $a(q)$.

Аналогичные явления наблюдались на пленках висмута [145—147], полученных напылением в вакууме; согласно цитированным работам (см. также [148]), эти пленки — аморфные. Сопротивление их, равно как и постоянная Холла, близко к соответствующим величинам в жидкости. В аморфном висмуте и его сплавах наблюдается сверхпроводимость (ссылки на последние исследования можно найти в работе [149]). В ци-

тированных статьях приводятся также результаты для олова и других металлов.

В работе [150] с помощью быстрого охлаждения расплава была получена аморфная фаза сплава палладий—кремний с добавкой 15—23 ат. % кремния. Было измерено сопротивление (вплоть до температуры ниже 2°K) и показано, что оно мало меняется в интервале от указанного нижнего предела до 400°K .

§ 6. Нормальные жидкие металлы

Нормальным мы будем называть такой жидкий металл, в котором длина свободного пробега L велика по сравнению с межатомным расстоянием. Как было показано в гл. 4, § 2, к таким металлам применима займановская теория почти свободных электронов. Свойства таких металлов подробно рассматриваются в обзорных статьях [42, 52]. Здесь мы лишь вкратце на них остановимся.

В табл. 3 (частично заимствованной из работы [52]) приведены значения длины свободного пробега, полученные по экспериментальным данным о сопротивлении в точке плавления с помощью формулы для свободных электронов (см. гл. 4, § 4). Видно, что в большинстве металлов длина свободного пробега L велика; иногда, однако, она оказывается столь малой, что отклонения от теории свободных электронов становятся правдоподобными.

Опубликовано много работ, в которых измеряются абсолютные значения сопротивления или термо-э. д. с. для металлов и их сплавов. Далее выполняется сравнение с результатами расчетов, основанных на оценках псевдопотенциала $v(q)$ (см., например, [32]). Ссылки можно найти в уже упоминавшейся статье [49], а также в работах [42, 151—154]. Рассмотрение методов оценки фурье-образов псевдопотенциала не входит в нашу задачу; отметим только, что нуль компоненты q_0 (фиг. 33) имеет решающее значение при определении абсолютной величины ρ , особенно для двухвалентных металлов. Для ртути значения $\rho_{\text{вычисл.}}$

Таблица 3

Длина свободного пробега L в некоторых металлических жидкостях, вычисленная по экспериментальным значениям проводимости с помощью формулы (4.22); n — число электронов на атом

Металл	Li	Na	Cu	Zn	Hg	Ga
n	1	1	1	2	2	3
$L, \text{Å}$	45	157	34	13	7	17
Металл	Ge	Sn	Pb	Sb	Bi	Te
n	4	4	4	5	5	6
$L, \text{Å}$	11	10	6	4	4	0,9
Металл	InSb	GaSb	CdSb	PbTe	HgTe	
n	4	4	4	5	4	
$L, \text{Å}$	8	7	3	0,5	0,3	

вычисленные в рамках различных моделей по теоретическим значениям $v(q)$, отличаются друг от друга более чем в 2 раза.

В интерметаллических соединениях, особенно в двухвалентных металлах и т. д., т. е. в материалах, в которых величина сопротивления связана с пиком функции $a(q)$, можно видеть, как сильно значение ρ зависит от q_0 . Для этой цели надо лишь представить функцию $a(q)$ вблизи максимума в виде

$$a(q) = A \exp \left[-\frac{(q - q_1)^2}{\sigma^2} \right]$$

и вычислить интеграл

$$\int_{-\infty}^{\infty} (q - q_0)^2 \exp \left[-\frac{(q - q_1)^2}{\sigma^2} \right] dq;$$

при этом должна получиться правильная оценка величины сопротивления, если точка $q = 2k_F$ лежит справа от пика. Интеграл пропорционален

$$\sigma^3 + 2\sigma(q_1 - q_0)^2,$$

так что сопротивление удваивается, если q_0 сдвигается относительно пика ($q = q_1$) на величину $\sigma/\sqrt{2}$. Очень сильная зависимость сопротивления ртути от примесей может быть связана именно со сдвигом q_1 (ср. § 8 настоящей главы).

§ 7. Жидкие полупроводники, полуметаллы и интерметаллические соединения

В настоящем параграфе мы рассмотрим материалы, которые в кристаллическом состоянии представляют собой полупроводники или полуметаллы и характеризуются малой (ниже $1000 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) проводимостью и положительным знаком производной $d\sigma/dT$. В эту группу не входят кремний, германий и соединения 3—5 групп, так как в жидком состоянии они представляют собой нормальные металлы.

Для жидкости типична, конечно, температурная зависимость функции $a(q)$, что приводит к усложнению интерпретации электрических свойств по сравнению со случаем аморфных пленок или стекол. Положительное значение $(d\sigma/dT)_V$ не обязательно свидетельствует здесь о прыжковом или полупроводниковом механизме проводимости. Успех ранней работы Займана (см. гл. 4) состоял как раз в объяснении положительных значений $d\sigma/dT$ для двухвалентных металлов с помощью температурной зависимости $a(q)$. С другой стороны, однако, мы знаем, что если значение σ ниже критического, σ_0 , (см. гл. 4, § 6), то проводимость становится прыжковой и производная $d\sigma/dT$ непременно должна стать больше нуля. Отсутствие точных сведений о значении g , при котором проявляются локализованные состояния, не позволяет аккуратно вычислить проводимость σ . При $g = 1/2$ оценки дают значения, лежащие в интервале $200\text{—}1000 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. В табл. 4, любезно составленной для этой книги

Таблица 4

**Характеристики жидких полупроводников и полуметаллов
вблизи точки плавления**

Вещество	$\sigma, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$d\sigma/dT$	Литература
Ge	28 000	—	[170]
InSb	17 000	—	[170]
GaSb	16 000	—	[170]
AlSb	12 000	—	[170]
Tl ₃ Sb	11 900	—	[174]
Tl ₃ Bi ₅	7 200	—	[174]
CoTe ₂	6 000	—	[22]
Ni ₃ S ₂	5 200	—	[164]
NiS	5 100	—	[166]
CdSb	5 000 }	+	[167] }
	5 200 }		[173] }
ZnSb	4 200 }	+	[22] }
	5 200 }		[167] }
Co ₄ S ₃	4 100	—	[164]
Bi ₂ S ₃	3 400	—	[166]
Bi ₂ Te ₃	2 800 }	+	[167] }
	3 400 }		[22] }
Sb ₂ Te ₃	1 800 }	+	[167] }
	2 000 }		[81] }
	3 500 }		[171] }
Te	1 800 }	+	[161] }
	2 000 }		[168] }
NiTe ₂	1 400	—	[22]
SnTe	1 400	+	[165]
PbTe	1 100	+	[22]
Bi ₂ Se ₃	900	+	[22]
GaTe	700	+	[160]
HgTe	630	+	[22]
FeTe ₂	400	+	[22]
PbSe	400	+	[22]
FeS	400	+	[157]

Продолжение

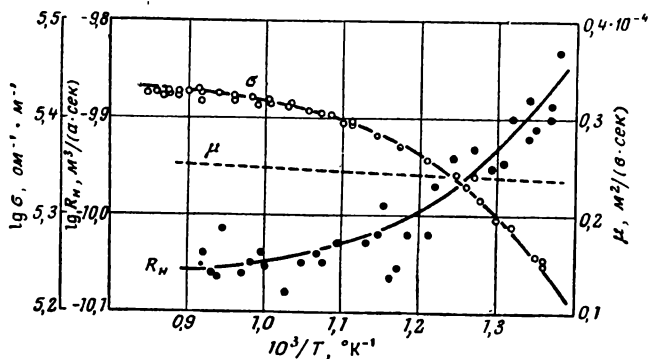
Вещество	$\sigma, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$d\sigma/dT$	Литература
TlTe	330	+	[162, 163, 174]
Cu ₂ Te	200 } 500 }	+	[22] } [165] }
Cu ₂ Se	200	+	[22]
Ag ₂ S	200	+	[164]
FeO	180	+	[159]
Ag ₂ Te	150	+	[165]
Tl ₂ Te	70	+	[162, 163]
Cu ₂ S	50	+	[164]
Te ₈ Se ₂	40	+	[161]
CdTe	40	+	[169]
ZnTe	40	+	[170]
HgSe	25	+	[22]
Tl ₂ Se ₃	1,6	+	[174]
TlSe	1,1	+	[174]
TlS	10^{-1}	+	[174]
Tl ₄ S ₃	$6,5 \cdot 10^{-3}$	+	[174]
Tl ₂ S	10^{-3}	+	[22]
Bi ₂ O ₃	$5 \cdot 10^{-5}$	+	[22]
Se	10^{-8}	+	[158, 172]

Альгайером ¹⁾, представлены данные о σ и $d\sigma/dT$ для некоторых типичных материалов из этого класса. В табл. 4 не включены данные для материалов, проводимость σ которых ниже $1000 \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, ибо у них $d\sigma/dT < 0$ [за исключением, возможно, FeS; в опытах Аргириадиса и др. [157] возникли сомнения: не меняется ли состав этого вещества при изменении температуры T].

Рассмотрим теперь подробнее некоторые из этих материалов. На фиг. 21 представлены постоянная Холла и проводимость жидкого теллура согласно ра-

¹⁾ См. также статью [30].

боте [155]. Проводимость здесь близка к граничной; постоянная Холла в 2—3 раза больше, чем можно было бы ожидать в случае 6 свободных электронов. Рентгеновские данные [156] показывают, что в жидком селене радиальная функция распределения имеет пик при 2,9 Å. Отсюда, сопоставляя это с длиной связи в



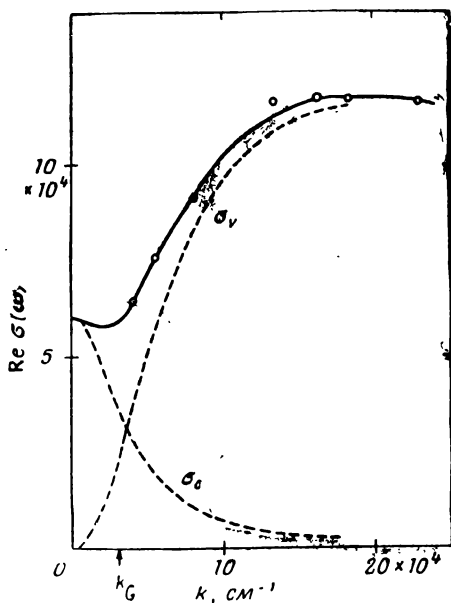
Фиг. 21. Зависимость проводимости σ и постоянной Холла R_H от температуры для жидкого теллура [155].
Указаны значения холловской подвижности.

твердом теле (2,86 Å), авторы [155] приходят к выводу о диссоциации цепочек при увеличении температуры. Поскольку проводимость жидкого теллура очень низка, можно думать, что в нем сохраняется запрещенная зона, характерная для твердого тела; при этом плотность состояний $n(E_F)$ должна быть очень мала (или равна 0). В теллуре с разорванными цепочками можно ожидать ясно выраженного минимума $n(E)$ при $E=E_F$, причем коэффициент $g=n(E_F)/n(E_F)_{св}$ должен возрастать с температурой T .

В работе [155] холловские данные интерпретируются с позиций представления о «частичной ионизации» цепочек. Неясно, однако, в какой мере осмысленно это представление в случае вырожденного электронного газа. Возможно, эти измерения следует интерпретировать эмпирически, как указывающие на то, что при малой длине свободного пробега постоянная Холла

может оказаться большой за счет малой плотности состояний вблизи энергии Ферми.

На фиг. 22 представлены результаты измерений по оптическому поглощению в жидком теллуре [175].

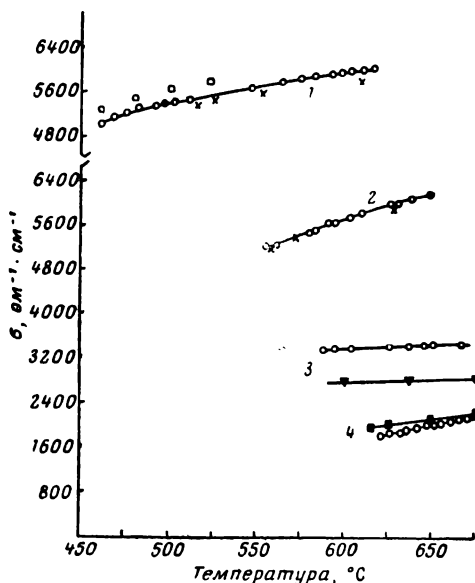


Фиг. 22. Вещественная часть высокочастотной электропроводности $\sigma(\omega)$ для жидкого теллура [175].

Их можно рассматривать как экспериментальное подтверждение идеи о малой плотности состояний вблизи энергии Ферми (ср. гл. 5 и фиг. 11).

В работе [176] была измерена магнитная восприимчивость χ твердого и жидкого теллура. После вычитания магнитной восприимчивости ионов ($-12 \cdot 10^{-6}$) результаты для $\chi_{\text{жидк}}$ оказались близкими к значениям парамагнитной восприимчивости газа свободных электронов, вычисленной по Паули в предположении, что на каждый атом приходится по 6 электронов. Сбли-

жение значений происходит постепенно в температурном интервале около 200° над точкой плавления. Дело, по-видимому, в том, что, по мере того как разрываются цепочки, плотность состояний на поверх-



Фиг. 23. Зависимость проводимости σ от температуры для некоторых жидких полупроводников [167].

Кривая 1 — CdSb; кривая 2 — ZnSb; кривая 3 — Bi₂Te₃; кривая 4 — Sb₂Te₃.

ности Ферми $N(E_F)$ приближается к значению, соответствующему газу свободных электронов.

Обратимся теперь к рассмотрению соединений. В работе [167] были измерены проводимость и постоянная Холла ряда материалов, похожих по своим свойствам на жидкий Te, а именно: CdSb, ZnSb, Bi₂Te₃, Sb₂Te₃. В смысле проводимости эти вещества ведут себя как плохие металлы, причем σ несколько растет с температурой [вероятно, в связи с исчезновением минимума $n(E)$]; результаты представлены на фиг. 23. Значения постоянной Холла, хотя и не

соответствуют числам электронов на внешних оболочках, имеют тот же порядок величины, что и в металлах, только несколько сильнее меняются с T . Теоретической интерпретации этих результатов пока не существует; заметим только, что и здесь при $L \sim \lambda$ наблюдаются существенные отклонения от значений, соответствующих свободным электронам.

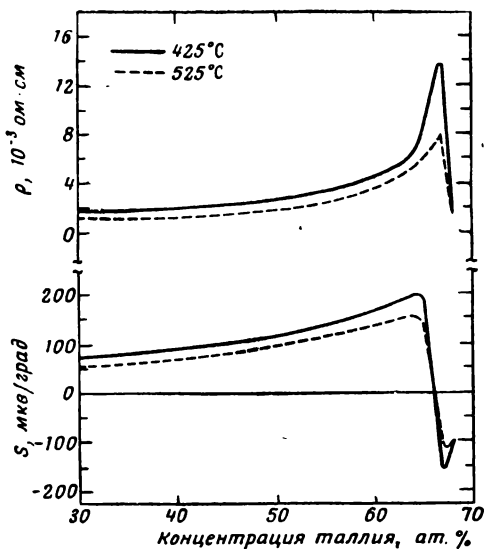
Из жидкостей, проводимости которых примерно в 10 раз меньше, в работах [161—163] были исследованы жидкие растворы таллия в теллуре. Результаты, представленные на фиг. 24, наводят на мысль, что проводимость таких соединений очень близка к границе между металлическим и неметаллическим поведением. В цитированной работе измерялась постоянная Холла в стехиометрической жидкости Tl_2Te . Оказалось, что она отрицательна и примерно в 10 раз меньше, чем в более металлических соединениях, и возрастает с температурой. Низкие значения σ и большие значения постоянной Холла, по-видимому, приводят к выводу, что функция $n(E)$ имеет глубокий минимум с локализованными состояниями вблизи энергии Ферми, соответствующей стехиометрическому составу. Это связано с членом $a_{12}(q)$, введенным в гл. 3, § 2, и гл. 4, § 6. Как было там же объяснено, эффект его будет ослабевать по мере повышения температуры.

На фиг. 25 показана температурная зависимость сопротивления. Возрастание ρ в сильно нестехиометрических составах при низких температурах T до сих пор не получило объяснения.

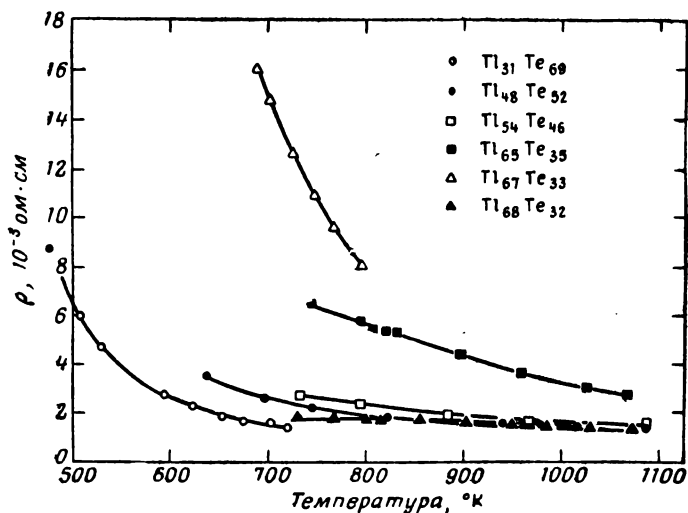
Соединения, богатые теллуrom, характеризуются проводимостью p -типа, хотя у них и больше электронов. Это наводит на мысль, что в построении валентной зоны участвуют только атомы теллура, атомы же таллия не дают вклада в ее состояния.

Альгайер сообщил автору, что соединения $Bi-Te$ ведут себя противоположным образом; у сплава Bi_2Te_3 наблюдается минимум; избыток Te приводит к проводимости n -типа.

Аналогичная картина наблюдается и в интерметаллических соединениях. В следующей таблице, состав-



Ф и г. 24. Зависимость удельного сопротивления и термо-э. д. с. от концентрации таллия для расплавленного TiTe [162, 163].
Вблизи точки, соответствующей 66% Ti , данные неточны.

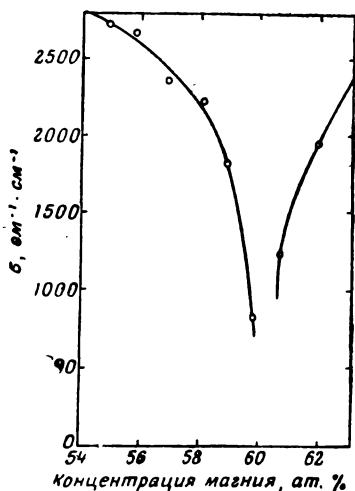


Ф и г. 25. Зависимость удельного сопротивления ρ от температуры для расплавленного TiTe [162, 163].

ленной Иоффе и Регелем [22], указаны значения ширины запрещенной зоны для некоторых кристаллов.

Кристалл	Cs ₃ Sb	Mg ₃ Sb ₂	ZnSb	CdSb	Mg ₂ Si	Mg ₂ Ge	Mg ₂ Sn
ΔE , эв	1,0	0,7	0,4	0,52	0,77	0,74	0,36

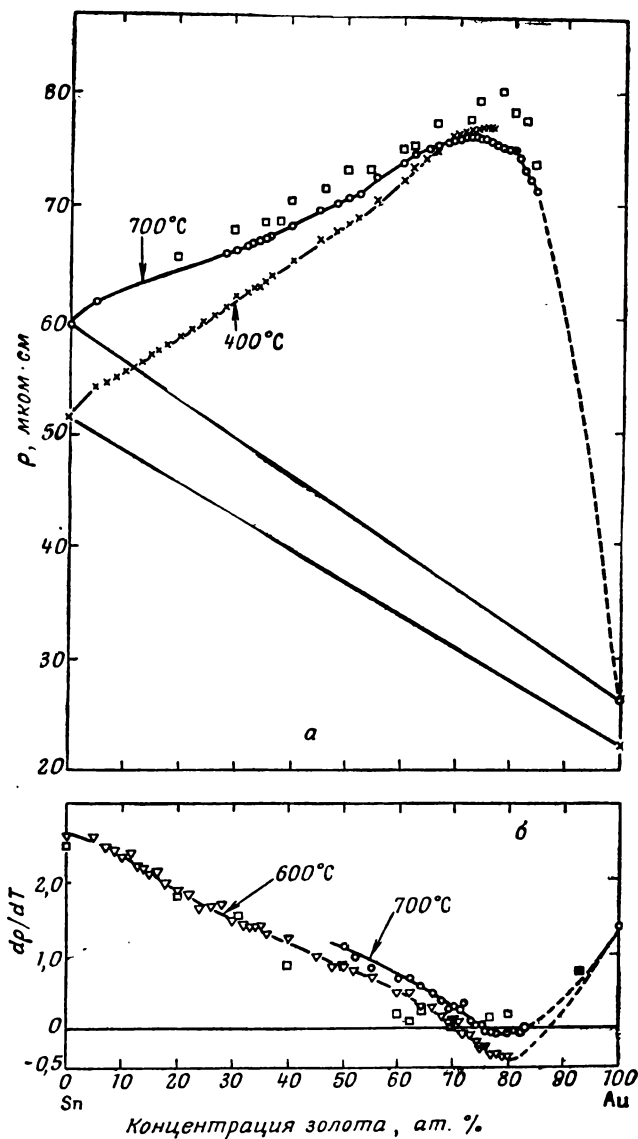
Соединение Mg_2Pb было исследовано в работе [177]. При тщательном обезгаживании здесь наблюдаются полупроводниковые свойства, причем $\Delta E = 0,1$ эв.



Фиг. 26. Зависимость проводимости σ от концентрации магния для жидкого сплава $Mg-Bi$ при $900^\circ C$ [178].

На фиг. 26 представлены результаты работы [178] для жидких соединений $Mg-Bi$. Аналогичный максимум сопротивления наблюдался [179]¹⁾ в сплавах золота с оловом (фиг. 27). Отметим изменение знака

¹⁾ Leach J. S., частное сообщение.



Ф и г. 27. а — зависимость удельного сопротивления ρ от концентрации золота для жидкого сплава Sn—Au; б — зависимость температурного коэффициента dp/dT от концентрации золота для жидкого сплава Sn—Au,

производной dp/dT вблизи максимума. Причина, ответственная за такой ход кривой, пока неясна.

Аналогичные же результаты были получены [165] для расплавленных соединений CuTe , AgTe и SnTe . Проводимость (порядка $1000 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) имеет минимум вблизи состава Cu_2Te , Ag_2Te ; в этой же области меняет знак термо-э. д. с. Мы полагаем, что это может быть связано скорее с минимумом плотности состояний, чем с наличием локализованных состояний; образование последних при таких больших значениях проводимости представляется маловероятным (ср. § 5 настоящей главы). Нечто подобное наблюдалось в работе [164] и в соединениях Cu—S и т. д., хотя здесь значения проводимости были ниже.

В работе [181] были измерены проводимость и постоянная Холла R жидких сплавов Ag—In . Минимум проводимости σ наблюдался, когда концентрация In составляла 35%; постоянная Холла при этом соответствовала 2 электронам на атом. Производная $d\sigma/dT$ была положительной.

§ 8. Ртуть

Ртуть ведет себя в ряде пунктов отлично от других жидких металлов, в частности от цинка и кадмия. Аномалии в ее поведении сводятся к следующему:

а. Температура плавления ртути (234°K) очень мала по сравнению с температурой плавления цинка (692°K) и кадмия (593°K).

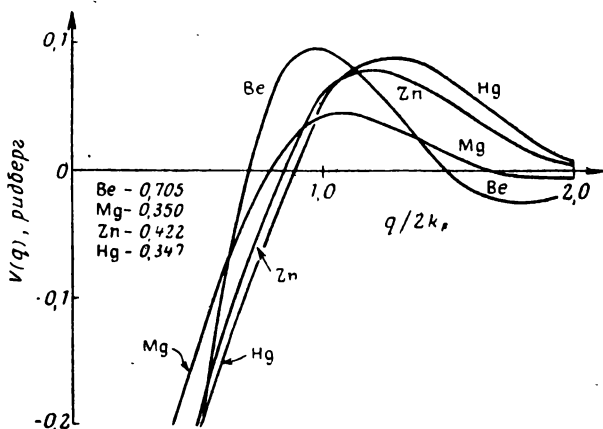
б. Добавление приблизительно 30 ат. % большинства других металлов понижает сопротивление ртути почти в 2 раза [182]. Некоторые неопубликованные результаты Лича были воспроизведены в работе [37].

в. Термо-э. д. с. аномально велика. При добавлении других металлов она сначала еще увеличивается, а потом падает до своего нормального значения [182].

г. Сопротивление ρ быстро падает с ростом давления. В работе [183] было показано, что эта аномалия исчезает при сплавлении ртути с индием.

В течение долгого времени низкую температуру плавления и малую энергию связи ртути приписывали

несколько большему, чем обычно, разделению s - и p -электронов в ее атомах [184]. Это последнее отражается, в частности, и в несколько большем отрицательном значении псевдопотенциала ртути по сравнению с цинком и кадмием (фиг. 28). Хотя эта разница



Фиг. 28. Псевдопотенциал $V(q)$ в некоторых металлах [32].

и невелика, с ее помощью, вероятно, можно объяснить различие в температурах плавления. Детальные рассуждения на эту тему будут опубликованы отдельно; суть же дела состоит в следующем. В работе [185] было предложено объяснение ромбоэдрической структуры ртути с помощью кривых, представленных на фиг. 28. Энергия кристалла была записана в виде

$$U = U_E - \sum [v(q_n)]^2 F(q_n). \quad (6.3)$$

Здесь U_E — электростатический потенциал Эвальда—Фукса, создаваемый решеткой точечных зарядов при наличии «размазанного» компенсирующего фона. Величина $F(q)$ равна

$$\sum \frac{1}{E_{k+q} - E_k},$$

где q_n — узлы обратной решетки и суммирование ведется по всем занятым состояниям. Для кубической

ртути нуль функции $v(q)$, т. е. q_0 должен лежать совсем близко к узлу q_{111} ; в этом случае ширина запрещенной зоны должна быть мала, а поверхность Ферми очень близка к сферической. При ромбоэдрической структуре потенциал U_E увеличивается, и так как $|v(q)|^2$ возрастает на прежних гранях (111), то второй член в правой части (6.3) будет уменьшаться. Изменение U_E будет порядка 0,1 эв, и так как величина q_0 лежит вблизи $2k_F$, где производная $F'(q)$ обращается в бесконечность, то скорость изменения второго слагаемого исключительно велика. В результате второе слагаемое превышает U_E , что и приводит к общему понижению энергии на 0,01 эв¹⁾.

Возвращаясь теперь к температуре плавления, заметим, что можно было бы, конечно в принципе, вычислить энергию твердого и жидкого состояний по формулам типа (6.3) и из них определить энергию и температуру плавления. Для этого, однако, надо было бы очень точно знать величину $a(q)$ (ср. [152]). С другой стороны, оценку температуры плавления можно получить с помощью эмпирической формулы Линдемана

$$M\Theta^2 = \text{const} \frac{T_M}{r^2}.$$

Здесь r — межатомное расстояние, Θ — характеристическая температура. Отсюда следует, что температура T_M определяется тем же фактором жесткости, что и энергия коротковолновых фононов. Вычисляя Θ по модели Эйнштейна, мы получаем

$$M \left(\frac{k\Theta}{h} \right)^2 = p,$$

где px — упругая сила, возникающая при смещении атома на величину x . Для эвальдовского слагаемого имеем

$$\frac{k\Theta}{h} = \left(\frac{4e^2}{Ma^3} \right)^{1/2},$$

где $4\pi a^3/3$ — атомный объем. Подставляя сюда числа,

¹⁾ Weaire D., частное сообщение.

характерные для кадмия, находим $\Theta = 210^\circ \text{K}$, в то время как опыт дает $\Theta = 172^\circ \text{K}$. По-видимому, второе слагаемое, которое должно снизить значение Θ , сравнительно мало; для ртути, однако, оно гораздо больше. Это слагаемое ($\Delta\rho$) легко вычислить. Мы получаем

$$\Delta\rho = \sum F(q_n) |v(q_n)|^2 q_n^2 - \frac{\Omega}{8\pi^3} \int F(q) |v(q)|^2 q^2 dq.$$

Первый член здесь для кубической ртути должен быть мал, так как $v(q_{111}) \sim 0$. Второй член отрицателен и очень чувствителен к выбору величин q_0 . Действительно, положим $v(q) = A(q - q_0)$ и $F(q) = 1$. Тогда интеграл будет приблизительно равен

$$A^2 \int q_0 (q - q_0)^2 q^4 dq = \frac{A^2 q_0^7}{100}. \quad (6.4)$$

Видно, что 10%-ная разница в значениях q_0 для кадмия и ртути может изменить интеграл (6.4) в 2 раза. Численные оценки показывают, что таким путем легко объяснить разницу в температурах плавления этих двух металлов.

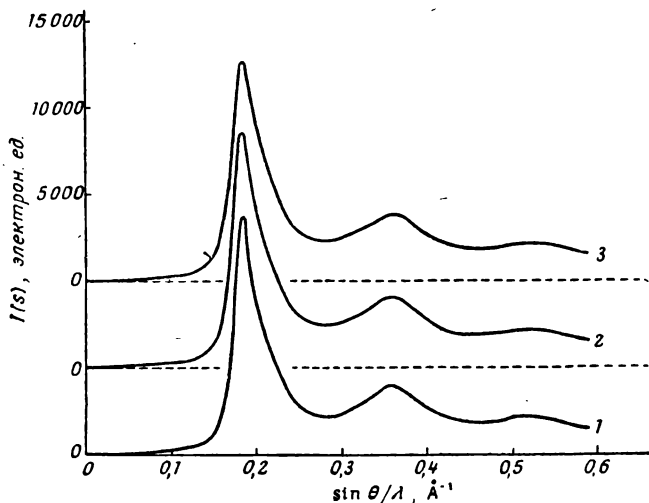
Обратимся теперь к аномальным электрическим свойствам ртути. Автор [37] пытался их объяснить, пользуясь следующими гипотезами.

1. Плотность состояний кристаллической ртути аномально низка ($g \sim 0,7$). Так же обстоит дело в бериллии, но в отличие от бериллия величина $v(q)$ здесь меньше нуля на краях зон и $|v|$ возрастает с удельным объемом. Сдвиг Найта (гл. 3) свидетельствует о том, что никаких изменений при плавлении не происходит.

2. Прежний вывод о том, что коэффициент g сокращается и не влияет на проводимость при столь больших отклонениях от единицы, уже не имеет силы.

В дальнейшем, однако, появились опыты по эффекту де Гааза — ван Альфена в ртути [187], а также вычисления по методу ортогонализированных плоских волн [188]. Таким путем удалось определить вид поверхности Ферми ртути; оказалось, в частности, что оценки энергетических щелей, выполненные Анималу

и Хейне, приблизительно правильны. Так, величина $v(q_{111})$ мала и потому значение g у кристаллической кубической ртути должно быть очень близким к единице. Несколько меньшего значения (в настоящее время еще не вычисленного) можно ожидать для ртути



Фиг. 29. Экспериментальные значения функции рассеяния для жидкой ртути [189].

Кривая 1 — 36° С; кривая 2 — 10° С; кривая 3 — 27° С.
Величина q_0 лежит при 0,2; $2k_F$ соответствует 0,22 Å.

с ромбоэдрической структурой. Из этого следует, что аномальные электрические свойства жидкой ртути, по-видимому, должны быть связаны с некоторыми искажениями структуры жидкости (подобными тем, что имеют место в кристаллах).

В работе [189] были измерены значения $a(q)$ для жидкой ртути. Оказалось, что по сравнению с некоторыми другими металлами пик $a(q)$ смещен немного вправо, а слева имеется плечо (фиг. 29). Согласно Хейне и Виеру, это вызвано той же причиной, что и появление ромбоэдрической структуры: второй член

в формуле (3.4) уменьшается настолько, что нарушается структура, причем так, что величина $a(q)$ становится малой вблизи нуля $v(q)$.

В связи со сказанным возникает соблазн приписать аномальные свойства ртути именно этой аномальной ее структуре. Тогда можно ожидать, что добавление какого-нибудь металла с еще меньшим значением q_0 приведет к быстрому возрастанию эвальдовского слагаемого по сравнению с членом, содержащим $[v(q)]^2$, и аномалия исчезнет. В работе [153], посвященной измерению $a(q)$ в соединениях Hg — In, ничего похожего, однако, не было обнаружено. Правда, там не было замечено плечо функции $a(q)$.

С другой стороны, аномальные свойства ртути могли бы быть связаны с аномальным сдвигом пика $a(q)$ влево. Согласно тому, что мы уже знаем, это должно было бы привести:

- а) к увеличению сопротивления (по Займану);
- б) к уменьшению плотности состояний вблизи энергии Ферми E_F .

Может оказаться, однако, что п. «а» уже достаточен для объяснения наблюдаемых эффектов, и предположения о большой аномалии плотности состояний не требуется. В недавних [190] весьма тщательных измерениях $\sigma(\omega)$ не удалось обнаружить никаких эффектов, подобных наблюдаемым в теллуре (фиг. 23).

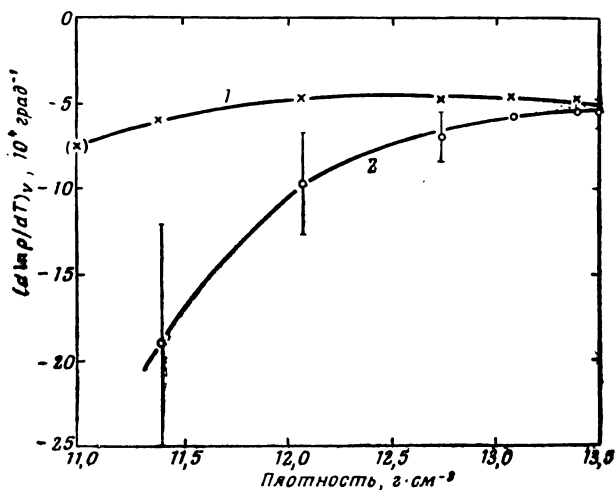
Предложенное объяснение согласуется со значительным возрастанием проводимости σ при увеличении давления. При расширении решетки точка $2k_F$ приближается к q_0 и соответственно возрастает тенденция ртути (как кристаллической, так и жидкой) к отклонению от плотно упакованной структуры. [Действительно, $F'(2k_F)$ обращается в бесконечность.] Неясно, однако, как объяснить поведение термо-э. д. с., если только q_0 не будет быстро меняться с энергией.

§ 9. Жидкие металлы при высоких температурах и давлениях

Обзор ранних работ по проводимости ртути при высоких температурах был дан Моттом [37]. Последние измерения описаны в работах [191—194].

Особенно интересные результаты получаются, если представить сопротивление как функцию объема; при этом видно, что происходит, когда неупорядоченная решетка расширяется.

Заметим прежде всего, что у ртути производная $d \ln \rho / d \ln T$ больше нуля и равна приблизительно 0,2.



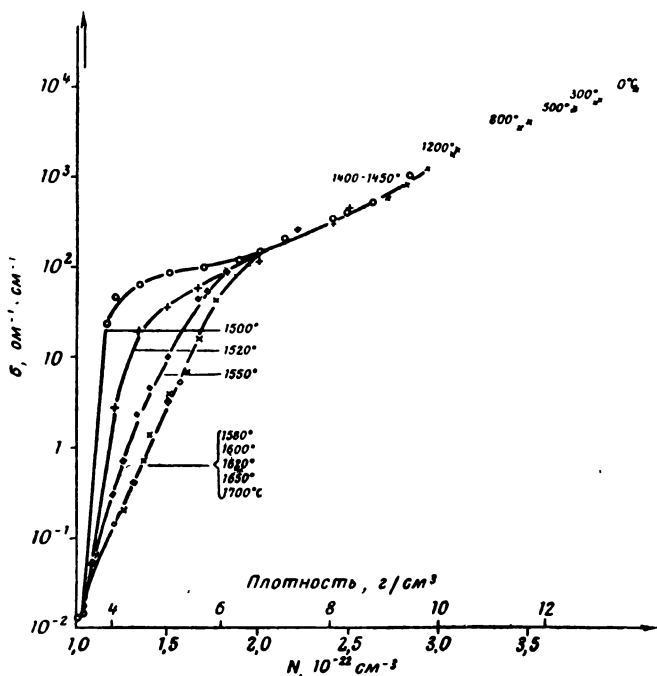
Ф и г. 30. Производная $(d \ln \rho / d T)_V$ как функция плотности ртути в области высоких температур [193].

Кривая 1 — $(d\rho/dT)/\rho$; кривая 2 — $(d\rho/dT)/\rho_0$.

Согласно работе [51], это связано с уширением первого пика функции $a(q)$ и типично для двухвалентных металлов. На фиг. 30 представлена кривая $(d \ln \rho / d T)_V$ [194]. Видно, что ее значения невелики — во всяком случае в рассматриваемом диапазоне. Поэтому представляется разумным построить кривую зависимости ρ от V и предположить, что наблюдаемые большие изменения связаны с изменением объема, а не температуры T . На фиг. 31 представлены результаты [193], обработанные таким способом.

Пытаясь интерпретировать эти результаты, заметим прежде всего, что при расширении решетки нуль

q_0 отодвигается дальше вправо от максимума $a(q)$. Соответственно сопротивление (по теории Займана) возрастает, а плотность состояний на поверхности



Ф и г. 31. Зависимость проводимости σ от плотности ртути [192].

Ферми падает. Если оправдано наше предположение о том, что локализованные состояния возникают, когда $g \approx 1/2$, а длина свободного пробега близка к межатомному расстоянию (3 Å), то ясно, что еще до того, как это произойдет, сопротивление может уменьшиться в 10—20 раз. Видно, что для этого линейное расширение должно составить 12%. По нашим оценкам проводимость порядка от 10^3 до $10^2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ связана с локализованными состояниями.

Весьма удивительно поведение ртути вблизи критической точки, когда сопротивление, по-видимому, возрастает с температурой при постоянном объеме. Согласно вычислениям предыдущего параграфа, можно думать, что при смещении атома из его положения посередине между соседями возникает отрицательная упругая сила. В этом случае в жидкости могла бы наблюдаться тенденция к образованию цепочек, разрушающихся при нагревании. В результате проводимость могла бы, вероятно, сильно возрасти.

Наименьшее из измеренных значений проводимости равно $2 \cdot 10^{-2} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Сопоставим его с формулой типа

$$\frac{ve^2}{akT} \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right),$$

где предэкспоненциальный множитель составляет примерно $1000 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Видим, что

$$\exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right) = 2 \cdot 10^{-5}.$$

Следовательно, при изменении температуры на 100° сопротивление должно изменяться всего в 2—3 раза. В действительности никаких изменений вообще не наблюдается. Величина ΔW должна быть близка к 1,1 эв. Межатомные расстояния на 50% больше, чем при комнатной температуре. Пользуясь функцией $v(q)$, полученной Анималу и Хейне, можно установить, что в кубической ртути, расширенной до этой степени, величина энергетической щели в плоскости (111) приблизительно равна 5 эв. Поэтому неудивительно, что в обычной жидкости ширина запрещенной зоны порядка 2 эв, что, по-видимому, вытекает из указанного выше значения ΔW .

СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ**§ 1. Введение**

Здесь будут рассмотрены следующие вопросы.

а. Проводимость по примесной зоне (иногда говорят просто — примесная проводимость). Имеется в виду непосредственный переход электронов от одного примесного центра к другому, возможный только при наличии компенсации, т. е. в условиях, когда образец содержит как донорные, так и акцепторные примеси. Этот тип проводимости всегда связан с термической активацией, но не обязательно носит прыжковый характер. О нем уже упоминалось в гл. 3; подробно этот механизм проводимости будет обсуждаться в § 10 настоящей главы.

б. Поведение вырожденного электронного газа, который образуется при заметном перекрытии волновых функций примесных центров.

В нескольких работах автора этой книги рассматривался переход от металла к изолятору, на котором мы и остановимся в первую очередь. Примером такого перехода может служить исчезновение проводимости при $T=0$ с уменьшением концентрации примеси в некомпенсированном полупроводнике. Несколько случаев перехода от металла к изолятору наблюдалось при изменении объема *кристалла* с давлением. Почти все экспериментальные данные, свидетельствующие о таких переходах, были получены в неупорядоченных системах — легированных полупроводниках, металл-аммиачных растворах и т. д. Переходы, вызванные изменением давления, наблюдались только в материалах, проводимость которых связана с *d*-зонами (например, V_2O_3) [195]. Это одна из причин, оправдывающих включение данной темы в

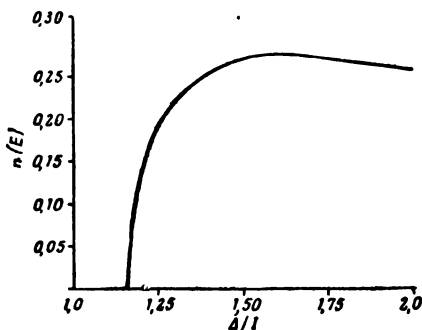
настоящую книгу; цель наша состоит в том, чтобы выяснить, какие осложнения возникают из-за некристаллической структуры вещества.

Даже в кристаллических структурах природа этих переходов еще не совсем ясна. Резюмируем данные, имеющиеся к настоящему времени. Еще в работах Вервея и Де Бура [196, 197] впервые было обращено внимание на то, что зонная теория кристаллов неприменима к кристаллическим материалам типа NiO, у которых d -зона не заполнена и которые тем не менее не обладают металлическими свойствами. Дискуссия была продолжена Моттом [198], рассмотревшим электрические свойства цепочки одноэлектронных атомов. При этом было показано, что когда при нулевой температуре изменяется атомный объем, происходит резкий переход из неметаллической фазы, в которой отсутствуют свободные носители, в металлическую с высокой плотностью последних. Впоследствии эти идеи были развиты в ряде работ [198—201].

Еще раньше Вигнер [202] предложил аналогичную идею «кристаллизации» газа свободных электронов на фоне равномерного размазанного положительного заряда. Кон [203] доказал, что при достаточно низкой плотности упорядоченная («кристаллическая») цепочка тока переносить не может. Хаббард [204—206] исследовал природу этого перехода в серии статей, посвященных корреляции в узких зонах. Эффект связывался им с расщеплением d -зоны, к которому приводит учет названной корреляции. При этом *не было* обнаружено разрыва в числе свободных носителей заряда n , но, вероятно, это связано с пренебрежением кулоновским взаимодействием электронов, находящихся на соседних атомах. На самом деле, результат Хаббарда (выходящий за пределы исходной работы Мотта) состоит в том, что плотность состояний на уровне Ферми непрерывно стремится к нулю при приближении к точке перехода (фиг. 32).

В первоначальных работах Мотта предполагалось, что аналогичный переход должен иметь место и в двухвалентных металлах. Очевидно, в этих веществах при больших межатомных расстояниях первая

и вторая зоны будут разделены энергетической щелью. В Ca, Sr, Yb щель появится также при сжатии. Предполагалось, что здесь должен происходить переход первого рода, так как число свободных носителей не может уменьшиться без спаривания. В последнее



Фиг. 32. Зависимость плотности состояний от параметра Δ/I вблизи точки перехода от металла к изолятору [205, 206].

Δ — ширина запрещенной зоны; I — энергия взаимодействия.

время такой «экситонный изолятор» неоднократно подвергался исследованию, особенно в Советском Союзе, а также в работах Кона и его сотрудников (ср. [207—210]; указаны, разумеется, не все работы). Кон считает, что при $T=0$ проводящая и непроводящая фазы разделены бесконечным рядом переходов второго рода — как в двухвалентных, так и в одновалентных кристаллах [210].

Что касается вигнеровской кристаллизации, то представлению об однородном фоне положительного заряда ближе всего соответствует легированный и компенсированный полупроводник, в котором концентрации акцепторов N_A и доноров N_D почти одинаковы и достаточно велики. Варьируя разность $N_D - N_A$, можно было бы в принципе наблюдать вигнеровскую кристаллизацию $N_D - N_A$ электронов в зоне проводимости. Из всех до сих пор наблюдавшихся явлений ближе всего к ней стоит, по-видимому, скачок

проводимости Fe_3O_4 (магнетит) [211]; недавно обзор результатов, касающихся этого вещества, был дан Калленом [212]. Ионы железа располагаются в эквивалентных узлах, причем при низкой температуре половина их находится в состоянии Fe^{2+} , другая половина — в состоянии Fe^{3+} ; материал при этом представляет собой собственный полупроводник. При $T=90^\circ\text{K}$ проводимость σ скачком меняется примерно в 100 раз, приближаясь к значению $100\text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

Самые прямые свидетельства о переходе от металла к изолятору связаны с исследованием концентрации, при которой наступает металлическая проводимость в легированных кристаллах германия и кремния [3, 200]. Оказалось, что такой переход наступает при условии

$$n^{1/3}a_H \approx 0,2, \quad (7.1)$$

где a_H — боровский радиус в кристалле

$$a_H = \frac{\hbar^2 \kappa}{m_{\text{эфф}} e^2}. \quad (7.2)$$

Если энергия не изотропно зависит от κ , то эта формула требует некоторой модификации. Какой именно — пока не исследовано ¹⁾.

Интересуясь областью металлической проводимости неупорядоченных веществ, мы должны прежде всего спросить, к чему приводит спад плотности состояний, показанный на фиг. 32. Автор настоящей книги [37] высказал предположение, что проводимость неупорядоченных *одновалентных* металлов можно описывать формулой (4.22), причем коэффициент g должен уменьшаться с увеличением объема. Так может обстоять дело, например, в парах цезия; другие примеры указаны далее в этой главе.

В изолирующем состоянии роль разупорядоченности вряд ли существенна, если только электроны не изымаются из некоторых центров (например, в результате компенсации). В последнем случае дырки могут

¹⁾ В ряде статей оценивается соответствующий радиус для одновалентных атомов, например, в случае перехода от жидкости к пару [213, 214].

оказаться в локализованных состояниях, соответственно чему появится проводимость в примесной зоне.

В этой главе мы рассмотрим сначала переходы с участием электронов d -зоны (V_2O_3); в этом случае формулы (7.1) и (7.2), очевидно, неприменимы. Затем мы обратимся к металл-аммиачным растворам и к некоторым другим примерам движения электронов в полярных жидкостях и, наконец, рассмотрим переходы в d -зонах легированных полупроводников. Во многих задачах названного типа приходится иметь дело с материалами, которые характеризуются двумя диэлектрическими проницаемостями κ и κ_0 . Заранее неясно, какое именно значение κ надо подставить в формулу (7.2). В работах [215—217] вычисляется эффективный радиус орбиты электрона, захваченного положительно заряженным центром; согласно [215], он дается формулой (7.2) с заменой $\kappa_{эфф}$ на

$$\frac{1}{\kappa_{эфф}} = \frac{1}{\kappa} + \frac{5}{16} \left(\frac{1}{\kappa_0} - \frac{1}{\kappa} \right). \quad (7.3)$$

Множитель $5/16$ связан здесь с предположением о водородоподобном характере волновой функции и с использованием вариационного принципа. Автору известен только один случай, когда это равенство используется при описании переходов от металла к изолятору, — это работа Сиенко [218], посвященная исследованию раствора натрия в аммиаке (ср. § 7 настоящей главы). Ниже будут указаны случаи, когда применение равенства (7.3) не обосновано.

Наконец, в этой главе мы рассмотрим подвижность в вырожденном газе и проводимость, связанную с перескоками в примесной зоне.

§ 2. Переходы от металла к изолятору в стехиометрических окислах с d -зонами

Много работ было посвящено исследованию соединения V_2O_3 — окисла, для которого характерна проводимость, связанная с d -зоной. Как и в окисле VO , здесь наблюдается скачок проводимости приблизительно на пять порядков при температуре около

200° К. Обзор работ на эту тему был дан Морином [219] (см. также книгу Хэнни [220]). Температура перехода понижается с давлением; наблюдались и переходы под давлением [195]. Теория таких переходов рассматривалась в ряде работ [221—226]. Было показано, что *когда скоро существует d-зона*, в которой возможна металлическая проводимость, переход к изолятору может быть вызван тремя различными причинами:

1) расщеплением зоны, связанным с антиферромагнитным упорядочением; впервые в общем виде эта идея была предложена Слэтером [227], а в применении к данному конкретному веществу — Морином [228];

2) корреляцией — как и в случае перехода от металла к изолятору, рассмотренном Моттом и Хаббардом;

3) деформацией решетки.

Согласно работам [221—226], в случае V_2O_3 наиболее вероятна последняя возможность. Гипотеза Морина [228] об антиферромагнитном упорядочении в цитированных работах подвергалась критике на том основании, что сам факт магнитного упорядочения сомнителен; если все же постулировать эту возможность, то соответствующая скрытая теплота оказывается гораздо меньше наблюдаемой на опыте. Для объяснения перехода предполагается, что ширина запрещенной зоны зависит от концентрации свободных носителей заряда, уменьшаясь при возрастании ее. Тогда при некоторой температуре T_i запрещенная зона вообще исчезнет. Таким путем, однако, удалось объяснить только примерно десятикратное изменение числа носителей заряда в точке перехода. По этой причине авторы полагают, что ниже точки перехода образуются поляроны малого радиуса, и проводимость носит прыжковый характер¹⁾. В металлах возникновение поляронов невозможно из-за экранировки свободными электронами.

¹⁾ Согласно современной теории поляронов, при достаточно низких температурах эта возможность маловероятна,

Ширина запрещенной зоны в рассмотренной теории составляет около $5\text{--}8 kT_i$, что приблизительно равно $0,1 \text{ эв}$. Эффективная масса $m_{\text{эфф}}$ в металлической фазе порядка $50 m$, длина свободного пробега — около $2 \text{ \AA}$.

По-видимому, представление об узкой запрещенной зоне и узкой примесной зоне дает естественное и, пожалуй, единственное не натянутое объяснение рассматриваемых переходов, управляемых температурой образца. В трактовке Мотта [200] переходы, происходящие под влиянием температуры, представляют собой довольно редкое явление. Удивительно, однако, что металлическая проводимость вообще существует при таких больших значениях эффективной массы $m_{\text{эфф}}$. Длина экранирования при $m_{\text{эфф}}/m \approx 50$ очень мала, а межионное расстояние никак не совпадает с теоретическим значением в точке перехода (7.1). Возможно, объяснение состоит в следующем. В окисле V_2O_3 на каждый атом ванадия приходится по два электрона. Если проводимость металлическая, то надо показать, что корреляция достаточно мала и наряду с ионами V^{2+} возможно образование ионов V^{3+} и V^+ . С такой же задачей мы встречаемся и в теории ферромагнетизма переходных металлов. Из вычислений [205, 206, 229] следует, что изменение числа носителей заряда в d -оболочке требует затраты очень большой электростатической энергии ($\sim 10 \text{ эв}$). Делались предположения, что эта энергия существенно уменьшается благодаря экранированию s -электронами; сводку результатов можно найти в обзорах [230—232]. В названных работах используется то обстоятельство, что в свободных атомах, например никеля, энергии состояний $3d^8 4s^2$, $3d^9 4s$ и $3d^{10}$ почти одинаковы. Наша гипотеза состоит в том, что так же обстоит дело и с $2p$ -зоной в окислах. Эта точка зрения новая; она, по-видимому, необходима для объяснения металлической проводимости в V_2O_3 и в аналогичных материалах.

§ 3. Металл-аммиачные растворы

На эту тему существует обширная литература, входящая еще к прошлому веку. В последнее время по-

явились обзор [233], сообщения «Коллоквиума Weyl», проходившего в Лилле в 1963 г. [234], и статьи [235, 236]. Мы кратко останавливаемся на этих вопросах по двум причинам. Во-первых, металл-аммиачные растворы дают нам один из наиболее известных примеров перехода от металла к изолятору; во-вторых, в разбавленных растворах такого типа электроны, по-видимому, окружены полостями, что составляет резкое отличие от поведения их в большинстве жидких полупроводников или металлов.

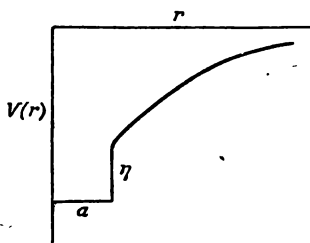
Разбавленные растворы (например, натрия в аммиаке) почти полностью диссоциированы. Электроны, находящиеся в растворе, дают спектр поглощения с пиком вблизи энергии, равной 0,8 эв (при -70°C), и с длинным «хвостом», простирающимся в видимую область (с ним и связан голубой цвет раствора в проходящем свете). Наблюдаемое на опыте расширение объема можно объяснить, предполагая, что радиус полости, окружающей электрон в растворе, составляет около 3 Å. Считается, что полоса поглощения связана с s — p -переходами электронов в таких центрах; эти же представления, видимо, позволяют интерпретировать и результаты опытов по электронно-спиновому резонансу [237].

Теоретическая трактовка поведения электронов в полостях была дана в ряде работ [238, 239]. В них, однако, не было подчеркнуто, что полость может образоваться только, если энергия электрона в «зоне проводимости» аммиака с хаотически ориентированными диполями *положительна* (за нуль принята энергия покоящегося электрона в свободном пространстве); в результате расширения жидкости энергия электрона понижается. На этот факт было обращено внимание в работе [240], посвященной «пузырькам», создаваемым электронами в жидком гелии. Его удобно выразить с помощью представления о «длине рассеяния» l , описывающей взаимодействие электронов с атомами гелия. Тогда энергия электрона в зоне проводимости равна

$$\eta = \frac{2\pi\hbar^2 l}{m\Omega},$$

где Ω — атомный объем. В цитированной работе приведены соображения в пользу того, что в гелии и неоне величина η положительная, а в аргоне — отрицательная. Эти результаты согласуются с прямыми вычислениями зонной структуры [241]. Электроны не образуют пузырьков в аргоне (см. гл. 6, § 2), а в гелии и неоне не наблюдается эффект Рамзауэра. В гелии I и гелии II наблюдаются интересные эффекты, связанные с нулевыми колебаниями и с явлением сверхтекучести. Мы, однако, не будем их здесь рассматривать (см. [238, 242, 243]).

Возвращаясь к изучению полостей в аммиаке, заметим, что вид соответствующей потенциальной ямы, вероятно, близок к изображенному на фиг. 33. За пределами поло-



Фиг. 33. Потенциальная энергия электрона в полости (в аммиаке или в воде).

сти радиуса a , которая, как предполагают, содержит электрон, вещество поляризовано; напряженность электрического поля там составляет $e^2/(\kappa r^2)$, а потенциальная энергия электрона есть $-e^2(1/\kappa_0 - 1/\kappa)/r$. Энергия системы складывается из:

- 1) потенциальной энергии электрона $-\left[\eta + e^2/(\kappa_0 a)\right]$;
- 2) энергии поляризации аммиака $1/2 e^2/(\kappa_0 a)$;
- 3) кинетической энергии электрона $\hbar^2/(2ma^2)$;
- 4) поверхностной энергии полости $4\pi\gamma a^2$;

здесь γ — коэффициент поверхностного натяжения. Радиус a определяется из условия минимальности суммы этих величин. Однако учет зависимости диэлектрической проницаемости от поля может потребовать внесения некоторой поправки (ср. [239]). Отметим, что размер полости не зависит от величины η ; однако система стабильна относительно перехода в полярное состояние (без полости), только если $\eta > 4\pi\gamma a^2$. Воспользуемся для оценки экспериментальным значением γ (32 эрг/см²) и предположим, что радиус равен 4 Å. Тогда указанное неравенство будет удовлетворяться при $\eta > 0,3$ эв ([238], стр. 236).

В работе [244] было отмечено, что спектр поглощения ионов иода в NH_3 имеет максимум при $h\nu = 4,0$ эв; разница $4,0 - 0,8$ эв близка к энергии электронного сродства иода, что и следовало ожидать в предположении, что положение уровня $2p$ определяется кулоновской частью поля. В воде оба максимума сдвинуты на $0,8$ эв в сторону больших энергий. Можно думать, что

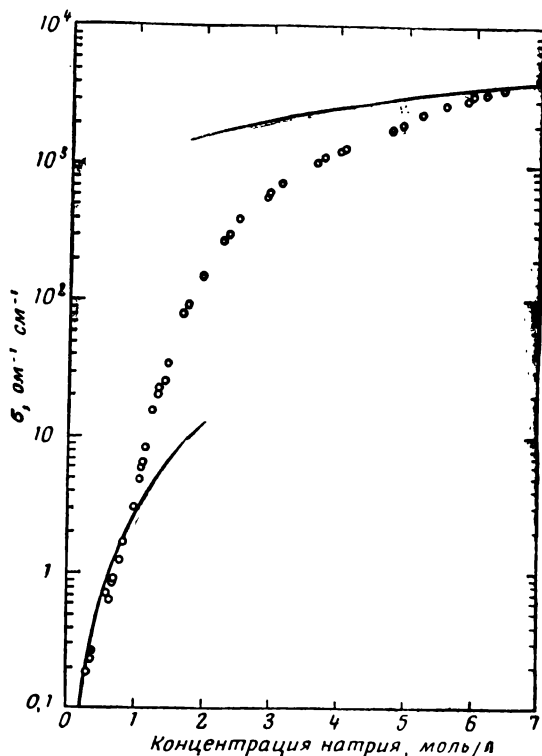
$$\eta_{\text{вода}} - \eta_{\text{аммиак}} = 0,8.$$

Тогда зоне проводимости воды должна отвечать положительная энергия, равная по крайней мере $1,1$ эв.

Обратимся теперь к рассмотрению подвижности электронов. При малых концентрациях электроны, несомненно, движутся как тяжелые ионы, таща за собой поляризационные облака. Однако уже некоторое время как известно, что подвижность электрона, находящегося в растворе, больше, чем предсказывается законом Стокса для поляризованных молекул, окруженных полостью предполагаемого размера [245]. Вероятно, отдельные молекулы аммиака вращаются и движутся сквозь полость [246]. Однако количественная картина явления пока отсутствует.

Имеются веские основания предполагать, что при высоких концентрациях возникают какие-то диамагнитные образования. Наиболее прямое доказательство состоит в уменьшении числа свободных спинов, определяемого из данных по парамагнитному резонансу или по парамагнитной восприимчивости [237]. В работе [247] обсуждался вопрос о типах названных образований. В частности, речь шла о парах электронов, захваченных полостью. Такая система была бы подобна F' -центру в кристалле NaCl . Еще со времени ранней работы Крауса известно, что в этой области проводимость растворов падает приблизительно в 3 раза; следовательно, должны возникать и нейтральные образования (Na , Na_2). В работе [248] было замечено, что в указанных условиях уменьшается приращение объема, приходящегося на один растворенный атом,

При более высоких концентрациях, однако, наблюдается быстрое возрастание проводимости с ростом



Фиг. 34. Проводимость концентрированных натрий-аммиачных растворов [249, 250].

Кружками обозначены экспериментальные данные; сплошные кривые (теоретические) вычислены способом, указанным автором.

концентрации, как показано на фиг. 34. Полагают, [249, 250], что это связано с перескоками. Если это так, то проводимость должна описываться формулой типа

$$\sigma = \frac{\nu e^2}{RkT} \exp\left(-\frac{2R}{a}\right) \exp\left(-\frac{\Delta W}{kT}\right).$$

Арнольд и Петерсон показали, что при этом достигается хорошее согласие с опытом, если положить $a=2,54 \text{ \AA}$, частоту ν относить скорее к электронам, чем к фононам, величиной ΔW пренебречь. Мы думаем, однако, что перескоки в полярной жидкости должны требовать некоторой энергии активации. Фактически полученные Краусом значения $d\sigma/dT$, на которые ссылаются авторы, имеют острый максимум при рассматриваемых концентрациях; соответствующая энергия активации, однако, составляет только около $0,15 \text{ эв}$. Это должно соответствовать *добавочной* поляризации вокруг дважды заряженного центра, которая должна разрушиться прежде, чем электрон сможет совершить перескок; довольно странно, что эта величина столь мала.

Нам кажется, что эти данные следует описывать, подставляя в качестве ν частоту фононов и вводя больцмановский множитель. Это означает, что согласие с опытом можно получить, только если значение a превышает $2,54 \text{ \AA}$. Тогда экспериментальные данные можно было бы объяснить увеличением параметра a по мере того, как концентрация c возрастает, приближаясь к точке перехода от металла к изолятору.

Постоянная Холла в этой области, по данным работы [90], очень быстро возрастает с уменьшением концентрации. Поскольку очень сильная зависимость проводимости от концентрации представляет собой веский аргумент в пользу прыжкового механизма переноса, это означает, что постоянная Холла здесь должна быть велика ¹⁾.

При более высоких концентрациях происходит переход в металлическое состояние. Он неоднократно рассматривался в рамках теории автора [90, 200, 235]. В этом случае очень трудно сделать какие-либо коли-

¹⁾ Томпсон сообщил мне (март, 1967 г.) о некоторых сомнениях, касающихся этих результатов. Более поздние его результаты (октябрь, 1967 г.) состоят в следующем: при концентрации меньше 4 мол.% значение $1/R$ сначала становится меньше, чем для свободных электронов, а затем вновь приближается к последней величине. При концентрации меньше 1,7 мол.% измерения провести не удалось.

чественные оценки ввиду неопределенности модели с «неметаллической» стороны перехода и большой диэлектрической проницаемости. Однако Сиенко [218] в обзоре, посвященном скачку растворимости при переходе от металла к неметаллу, пришел к выводу, что формулы (7.1) и (7.2) хорошо описывают точку перехода, если для диэлектрической проницаемости использовать выражение (7.3). С другой стороны, Томпсон¹⁾ обнаружил недавно, что при увеличении температуры концентрация, при которой происходит переход, *понижается* [хотя при этом понижается и κ , а потому и радиус, определяемый формулой (7.3)]. Причина этого состоит в том, что в неметаллическом состоянии центры заряжены отрицательно, а энергия поляризации уменьшается при больших κ . При низких температурах состояние электрона в растворе становится более устойчивым.

Особый интерес представляют наблюдения Кайзера и Томпсона [90]. Согласно им, значения холловской подвижности в металлическом состоянии вблизи точки перехода таковы, что соответствующая длина свободного пробега оказывается меньше размеров молекул. Этот вопрос рассматривался в работе [37] на основе модели Хаббарда (см. § 1 настоящей главы). Если проводимость дается формулой (4.22) и если величина g уменьшается по мере приближения к точке перехода, кажущиеся значения L вполне могут оказаться меньше длины волны электрона.

В работе [252] описаны измерения проводимости (кристаллического) соединения $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$. Она оказалась металлической, причем при гелиевой температуре $\rho \approx 0,3 \cdot 10^{-6} \text{ ом} \cdot \text{см}$.

§ 4. Металлы в расплавленных щелочно-галогидных соединениях

Названные материалы дают нам еще один пример системы, в которой концентрация электронов может меняться. Свойства их исследовались, в частности,

¹⁾ Thompson J. C., частное сообщение.

в работах [253—255]. В области, где концентрация металла велика, сопротивление линейно (с большим коэффициентом) возрастает с концентрацией галогена. Результаты удалось успешно интерпретировать [97, 256] на основе теории Займана. Однако использованная в работе [97] экстраполяция в область низких концентраций металла, при которой вычисленная длина свободного пробега оказывается много меньше длины волны электрона, вряд ли может быть правильной¹⁾. Проводимость падает примерно до $10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, когда концентрации галогена и металла становятся примерно одинаковыми. Длина свободного пробега при этом порядка a . При более низких концентрациях металла следует ожидать образования локализованных состояний. При этом, однако, должно возникать нечто вроде поляронов, и это обстоятельство может оказаться более существенным при определении энергии активации для перескоков, нежели разность энергий, связанная с нарушением порядка.

При низких концентрациях металла (например, в растворе KF при 900°C) проводимость начинает быстро расти от значения, соответствующего ионному механизму переноса ($4 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), коль скоро концентрация становится больше $2 \div 3$ мол.%. В работе [257] была вычислена проводимость в этой области. Электроны рассматривались как локализованные на ионах калия, и перенос тока относился на счет перескоков. При этом для подвижности получены значения около $0,1 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$, что находится в согласии с экспериментальными данными.

§ 5. Вольфрамовые бронзы

Рассмотрим теперь движение электронов в d -зоне кристаллического полупроводника в условиях, когда они поставляются хаотически распределенными доно-

¹⁾ Соображения, развитые в настоящей книге, наводят на мысль, что фактически проводимость рассматриваемых соединений носит прыжковый характер. Тогда согласие теории [97] с опытом следовало бы считать чисто случайным.

рами (в этом состоит отличие данной задачи от рассмотренной в § 2 настоящей главы). Примером таких систем могут служить вольфрамовые бронзы. Эти вещества представляют собой нестехиометрические соединения типа M_xWO_3 , где M — обычно щелочной металл, а параметр x может изменяться в пределах от 0 до 1. Из этих веществ можно приготовить достаточно большие монокристаллы, пригодные для электрических измерений. Интерес, проявляемый к этим соединениям, связан с переходом от металла к изолятору, который наблюдается при $x \approx 0,1$, хотя, как будет видно ниже, неясно, имеем ли мы здесь дело с переходом обычного типа.

В работе [258] дан обзор свойств WO_3 . Диэлектрические проницаемости этого вещества κ_0 и κ равны соответственно 6,25 и 1000. Энергию связи электрона на доноре авторы пишут в виде

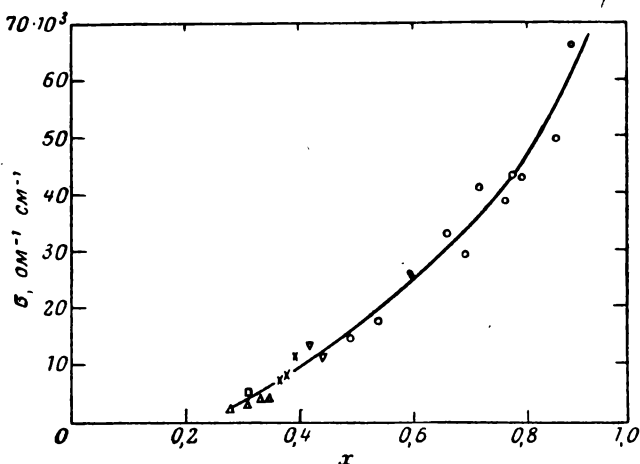
$$I_D = \frac{m_{эфф} e^4}{2\hbar^2 \kappa_{эфф}},$$

причем $\kappa_{эфф}$ определяется формулой (7.3). Согласно работе [258], опыты со слабо легированным WO_3 дают $I_D = 0,04$ эв, откуда следует, что $m_{эфф}/m = 1,2$. Несмотря на то что проводимость связана с d -зоной, эффективная масса, по-видимому, невелика.

Обзор электрических свойств бронз можно найти в работе [259]. Проводимость серии бронз представлена на фиг. 35. Видно, что в металлической области ($x > 0,24$) она достаточно велика и слабо зависит от кристаллической структуры бронзы и конкретной природы щелочного металла. На фиг. 36, также позаимствованной из работы [259], представлена температурная зависимость сопротивления бронз с малыми значениями x . Характер зависимости такой же, как и в обычном полупроводнике, причем $\sigma \sim \exp[-\Delta E/(kT)]$ и $\Delta E = 1/30$ эв. Эти данные согласуются с результатами уже упоминавшейся работы [258].

Как исследование механизма рассеяния, так и высокая проводимость и результаты измерения плотности состояний (см. ниже) позволяют предположить,

что проводимость рассматриваемых материалов не связана с узкой зоной, а эффективная масса $m_{\text{эфф}} \approx 1,5m$. Диэлектрическая проницаемость $\kappa_0 \approx 6,2$ [260]; следовательно, значения боровского радиуса лежат



Ф и г. 35. Зависимость проводимости металлических вольфрамовых бронз M_xWO_3 от параметра x при $T = 300^\circ \text{K}$ [259].

Символом М обозначен щелочной металл.

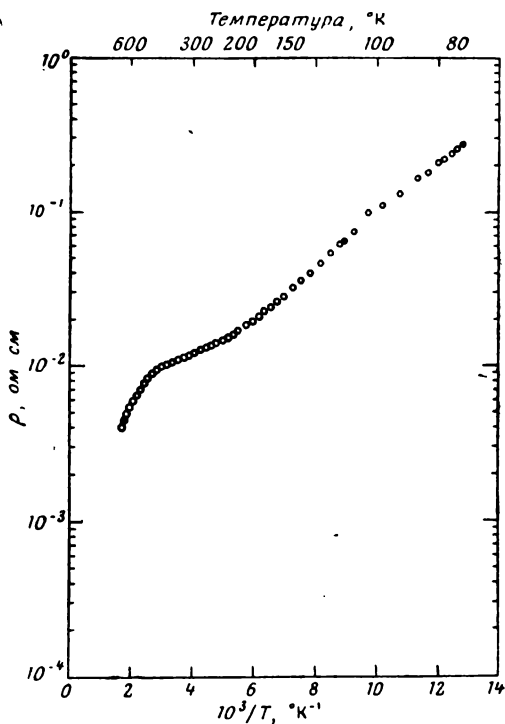
здесь в пределах 2—3 Å; то же относится к радиусу экранирования.

В работе [261] была измерена постоянная Холла в бронзах при $x > 0,5$; авторы пришли к выводу, что концентрация носителей там отвечает одному электрону на атом натрия.

Для объяснения переходов в вольфрамовой бронзе были предложены две теории. В одной из них предполагается [262], что мы имеем здесь обычный переход от металла к изолятору. При этом из стандартного критерия (7.1) следует, что переход происходит при значении $x = 0,1$, что не слишком отличается от наблюдаемого значения $x = 0,25$. Другая теория [263] основана на иных предпосылках. Именно, пусть атомы щелочного металла расположены в определенных

узлах и атомные радиусы невелики. Сделаем следующие предположения:

а) любая группа атомов, в которой все соседние ячейки заполнены, представляет собой металл;



Фиг. 36. Зависимость удельного сопротивления тетрагонального соединения $\text{Li}_{0.097}\text{WO}_3$ от температуры [259].

б) любой незаполненный узел ведет себя как макроскопическая-полость; влиянием границ можно пренебречь;

в) ток не проходит, пока нет контакта между группами.

Последнее условие приводит, согласно работе [264] (см. также [265]), к исчезновению электропро-

водности при $x < 0,2$. Если указанный критерий правилен, то возникает недоуменный вопрос: почему электроны не могут «туннелировать» от одной группы атомов к другой? Не исключено, что это обусловлено электрической нейтральностью групп. Действительно, в таких условиях переход электрона был бы связан с образованием двух заряженных групп и, следовательно, с энергией активации электростатического происхождения (за счет сил изображения). По порядку величины эта энергия составляет $e^2/(\kappa_0 r_0)$, где r_0 — размер группы. Аналогичная модель использовалась и для вычисления энергии активации, наблюдаемой при прохождении тока через системы металлических микрочастиц, осажденных на непроводящую подложку [266—269]¹⁾.

Аргументы Фукса в пользу его модели сводятся к следующему.

1) Для различных значений x при $x > 0,5$ были измерены значения удельной теплоемкости электронов [270] и их парамагнитной восприимчивости [271]. Обе величины оказались линейно зависящими от x .

2) В работе [272] было измерено время спин-решеточной релаксации T_1 для ядер ^{23}Na . Оказалось, что оно не зависит от x . Это позволяет предположить, что локальная плотность состояний не зависит от x .

Модель Фукса (если она вообще справедлива) приемлема, очевидно, только в тех случаях, когда боровский радиус a_H сравним с межатомным расстоянием. Это условие особенно хорошо соблюдается в веществах с узкими зонами.

В заключение отметим, что в некоторых вольфрамовых бронзах была обнаружена сверхпроводимость [273].

¹⁾ В работе [269] было подвергнуто сомнению исходное представление [266] о том, что ток в рассматриваемой системе может идти, только если в пленке появляются заряженные «островки», причем для этого необходима энергия активации. Автору настоящей книги это представление кажется правильным. Должно существовать некоторое критическое расстояние между частицами, при котором пленка перестает вести себя как сплошная металлическая среда и становится своего рода полупроводником.

§ 6. Титанаты и танталаты

Эти материалы отличаются от вольфрамовых бронз тем, что в них концентрация электронов может быть велика при низких температурах и при небольшом количестве доноров. В работе [274] исследовалась восстановленная окись SrTiO_3 . При соблюдении правильного стехиометрического соотношения ион титана в этом соединении теряет все четыре валентных электрона. В процессе восстановления образуется газ свободных электронов; если концентрация их превышает примерно $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, то газ оказывается вырожденным: проводимость его при низких температурах стремится к некоторому конечному значению. С другой стороны, эффективная масса, определенная по данным о проводимости, постоянной Холла и термо-э. д. с., равна приблизительно $10m$. Таким образом, в рассматриваемых материалах в отличие от вольфрамовых бронз проводимость связана с довольно узкой зоной. Высокочастотная диэлектрическая проницаемость здесь не может быть большой, так как кристалл прозрачен и ширина запрещенной зоны составляет $3,15 \text{ эв}$ [275]. С другой стороны, статическая диэлектрическая проницаемость очень велика; например, при комнатной температуре она равна 220 ([276], стр. 91; см. также работу [277], в которой измерялись как частотная, так и температурная зависимости ϵ). При низких температурах подвижность в сильно легированных образцах велика [$\sim 1000 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$]; соответственно длина свободного пробега должна быть порядка $500 \text{ \AA}$, т. е. много больше расстояния между центрами.

В настоящей книге, как и в работе [278], используются неопубликованные результаты Кана, Фредерикса и Бехера касательно расчета зонной структуры рассматриваемого вещества. Названные авторы пришли к выводу о существовании узкой зоны проводимости, связанной с $3d$ -уровнями атома титана. Эти результаты были кратко доложены на Парижской конференции по физике полупроводников [279].

В работах [278, 280] изучалось поведение восстановленного окисла KTaO_3 . Задача состояла в том, чтобы посмотреть, как меняются свойства материала при замене титана таллием. Концентрация носителей заряда изменялась от $3 \cdot 10^{17}$ до 10^{19} см^{-3} ; электронный газ был вырожден во всей этой области. Показатель преломления на высоких частотах здесь равен 2,3; статическая же диэлектрическая проницаемость очень велика (4500 при $T \rightarrow 0$ и примерно 200 при комнатной температуре). Подвижность μ имеет большие значения, чем в титанатах, что видно из табл. 5.

Таблица 5

$N, \text{ см}^{-3}$	μ (при 4° K), $\text{см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$	Сечение рассеяния $\times 10^{-18}$, см^2
$3,5 \cdot 10^{17}$	23 000	850
$2,4 \cdot 10^{18}$	11 000	136
$1,3 \cdot 10^{19}$	3 400	47

Вероятно, это связано с большим перекрытием орбит у ионов таллия.

Наличие вырождения электронного газа в этих слабо легированных, узкозонных полупроводниках могло бы свидетельствовать о существенной роли большой (статической) диэлектрической проницаемости: поле заряженных ионов эффективно нейтрализуется. Нам это представляется загадочным. Действительно, пусть электрон движется столь медленно, что окружающая среда поляризуется, т. е. возникает полярон малого радиуса. Тогда, разумеется, притяжение между ионом и электроном будет $\sim e^2/(\epsilon r^2)$. При этом, однако, будет велика эффективная масса. Следовательно, условия образования металлической фазы не выполняются. Эта проблема требует дальнейшего исследования. Козн обратил внимание автора на то, что взаимодействие между электронами, обусловленное связью их с фононами, может привести к понижению свободной энергии металличе-

ского состояния. При этом она может стать меньше свободной энергии системы поляронов¹⁾.

В восстановленной окиси SrTiO_3 при концентрации носителей в интервале 10^{18} — 10^{21} см^{-3} наблюдается сверхпроводимость. Температура перехода лежит в области 0,1—0,5° К [283, 284]. Теоретическую трактовку этого вопроса можно найти в работе [285].

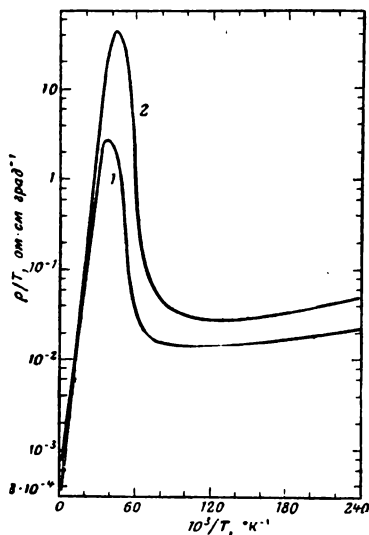
После опубликования настоящей книги появилась работа [286], в которой были описаны измерения холловской подвижности в соединении SrTiO_3 , легированном ниобием. Температура в этих опытах менялась от 1,6 до 550° К, концентрация примеси была меньше 10^{17} см^{-3} . Авторы считают, что они не получили никаких результатов, свидетельствующих о существовании связанных электронных состояний, даже при самых низких температурах и при концентрации ниобия, равной $2,7 \cdot 10^{17}$ см^{-3} . Однако, они полагают, что в восстановленных материалах существуют двухзарядные кислородные вакансии с энергией активации, равной 0,08 эв.

§ 7. Проводимость, связанная с d -зонами в ферромагнитных полупроводниках

В работе [287] исследовалась низкотемпературная проводимость EuS , легированного лантаном. Каждый атом лантана поставляет один электрон; концентрация лантана менялась в интервале от 1 до 10%. Полученные результаты представлены на фиг. 37. Авторы приходят к выводу, что при низких температурах они измеряют проводимость по примесной зоне, связанную с наличием компенсации. Природа последней пока неизвестна. Те же эффекты наблюдаются и при высоких температурах (выше точки Кюри). Сильное возрастание удельного сопротивления ρ , наблюдаемое при прохождении через точку Кюри,

¹⁾ Интересно отметить, что довольно высокие концентрации лития (20 ат.%) в NiO явно не приводят к металлической проводимости [70, 281, 282]. С увеличением концентрации энергия активации падает примерно от 1,8 до 0,2 эв, выходя в конце концов на насыщение.

авторы приписывают заметному сужению зоны при уменьшении намагниченности; это сужение в свою очередь приводит к уменьшению радиуса электронных орбит на ловушках. Этот эффект был предсказан в работе [288], авторы которой рассматривали



Фиг. 37. Зависимость отношения ρ/T от обратной температуры $1/T$ для двух соединений EuS ; легированных лантаном [287].

Кривая 1 — $\text{La}_{0,05}\text{Eu}_{0,95}\text{S}$ при $26,3^\circ\text{C}$; кривая 2 — $\text{La}_{0,1}\text{Eu}_{0,9}\text{S}$ при $22,5^\circ\text{C}$.

сужение зоны как результат взаимодействия электронов с магнонами (того же типа, что и взаимодействие электронов с фононами в теории поляронов). Однако теории, применимой в области температур выше точки Кюри, пока, по-видимому, не существует.

Аналогичные эффекты наблюдались в работе [289] для серии кристаллов $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Se}$. Атомы европия и гадолиния обладают одинаковыми $4f$ -оболочками, но у европия есть еще 2 внешних электрона ($5d+6s$), а у гадолиния — 5. Таким образом, за проводимость ответственны x электронов, поставляемых каждым

атомом селена в $5d$ -зону. Как указано в [289], последние данные Мольнара показывают, что ниже точки Кюри металлические свойства продолжают сохраняться вплоть до значений $x=0,01$; при $x=0,05$ из холловских данных следует, что концентрация носителей составляет $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Согласно последним неопубликованным данным Экса, $\kappa=9,52$, а $\kappa_0=4,87$. При этих сравнительно небольших значениях диэлектрической проницаемости металлические свойства наблюдаются как и у материалов, рассмотренных в предыдущем параграфе, при удивительно низких концентрациях электронов.

В обзоре [77] приведено много примеров аналогичного влияния точек Кюри и Нееля на сопротивление окислов переходных металлов (см. [70]).

§ 8. Подвижность электронов в полупроводниках с вырожденным электронным газом

По этому вопросу существует обширная литература. Желая связать его с теорией сопротивления металлов, подчеркнем, что теорией Займана [1] можно воспользоваться, если сделать следующие предположения:

а. Значения энергии в экстремумах зон проводимости и валентной даются выражениями вида $E = \hbar^2 k^2 / 2m_{\text{эфф}}$; обычно это неверно.

б. При рассмотрении рассеяния можно ограничиться борновским приближением. Так как распределение центров почти хаотическое, в формуле Займана следует положить $a(q)=1$. Это как раз тот случай, для которого [39] формула Кубо — Гринвуда точно сводится к займановскому выражению (с учетом лишь членов не выше второго порядка по $|V|^2$).

Рассматриваемая задача, естественно, связана с рассеянием ионизованными примесями в полупроводнике с невырожденным электронным газом; последнее впервые было изучено в работе [290], где оно трактовалось как обычное резерфордское рассеяние с обрезами на малых углах. Несколько иной подход был дан в работах [291, 292], в которых поле данного иона

представлялось в виде интеграла Фурье. В вырожденных полупроводниках происходит экранировка поля хаотически распределенных примесных центров, и (по крайней мере, в борновском приближении) теории Займана — Эдвардса и Брукса — Херринга должны быть эквивалентны.

Теория Мотта [293], описывающая рассеяние экранированным потенциалом в вырожденном газе, была развита в работах [294, 295] и использована там для описания вырожденных полупроводников. В частности, Мэнсфилд получил для подвижности следующее выражение:

$$\mu = \frac{3eh^3}{16\pi^2 e^2 m^2 f(x)},$$

где

$$f(x) = \ln(1+x) - \frac{x}{1+x}$$

и

$$x = \frac{\hbar^2 \kappa}{m_{\text{эфф}} e^2} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{1/3}.$$

Вещество можно считать металлом, если $x > 4$. В этом случае

$$f(x) \sim \ln x + O(x^{-2})$$

и подвижность μ должна зависеть от концентрации n как $1/\ln x$. Иначе говоря, следует ожидать медленного уменьшения подвижности с ростом n :

$$\mu \sim \frac{1}{\ln(4x/x_{\text{кр}})}.$$

Согласно работе [295], наблюдаемые (в InSb) значения подвижности убывают с ростом концентрации быстрее, чем следует из этой формулы. Мотт и Туз [3] использовали просто неэкранированный кулоновский потенциал, обрезанный на половине расстояния между центрами. Сравнив результаты расчета с экспериментальными данными Фритцше для германия n -типа, названные авторы получили согласие с опытом в том отношении, что длина свободного пробега

оказалась порядка расстояния между центрами (так что здесь нельзя говорить о *слабом* рассеянии). Тем не менее теория предсказывает более слабое падение подвижности с концентрацией, чем это наблюдается на опыте. Была высказана мысль, что здесь существенную роль может играть атомный остов примесного центра. Если сечение рассеяния не зависит от концентрации n , то следует ожидать соотношения вида

$$\mu = \frac{e\tau}{m} = \frac{eL}{mv}.$$

В этом случае

$$\mu \sim n^{-1/2}.$$

Автору известны только расчеты [296—299], в которых не ограничиваются борновским приближением. В этих работах вычисляется сдвиг фазы s -волны.

Недавно этот вопрос был вновь рассмотрен (с учетом экспериментальных исследований) в работе [300]. Она содержит исследование электропроводности металлов, подвергнутых деформации. Последняя приводит к расщеплению трех вырожденных зон, так что появляется возможность изучать электропроводность, обусловленную электронами только одной зоны. В отношении InSb автор этой работы приходит к выводу (в согласии с Мэнсфилдом, Моттом и Тузом и др.), что сопротивление недеформированного материала значительно (в 10 раз) больше, нежели предсказывается любой из существующих теорий; при более высоких концентрациях это расхождение существенно уменьшается (остается множитель ~ 2) и становится гораздо менее заметным, если образцы деформировать. Этому явлению можно дать следующее (очень предварительное) объяснение. В области концентраций, близких к точке перехода в неметаллическое состояние, происходит предсказанное Хаббардом ([205], фиг. 32) уменьшение плотности состояний $N(E_F)$. По этой причине в выражение для проводимости необходимо ввести множитель g^2 .

Согласно работе [301], электросопротивление вырожденного германия n -типа описывается формулой,

содержащей слагаемое, пропорциональное T^2 . Авторы приписывают его рассеянию электронов на электронах ([302]¹), обзор содержится в работе [230]). Эффект связан с наличием нескольких минимумов энергии в зоне проводимости; он исчезает, когда минимумы разделяются в результате деформации [300].

При рассмотрении полупроводниковых соединений необходимо учитывать статическую поляризацию решетки (смещение ионов), используя, например, самосогласованный квазистатический метод Симпсона [216] [формула (7.3)], основанный на приближении Борна—Оппенгеймера. Автору настоящей книги неизвестны соответствующие количественные расчеты, однако при больших значениях κ можно ожидать сильной экранировки, связанной с поляризацией. Этот эффект обнаруживается при измерении подвижности в PbS, PbSe и PbTe [303, 304]. В этих соединениях диэлектрическая проницаемость κ очень велика, примесное рассеяние мало и подвижность может достигать значений $\sim 800\,000\text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$. При этом подвижность убывает приблизительно как $n^{1/3}$, свидетельствуя о том, что электростатическое поле центров не играет роли и существенны только поля атомных остовов. Ранее (см. § 6 настоящей главы) мы уже обращали внимание на высокие значения подвижности, наблюдавшиеся в работе [278] в KTaO_3 — другом веществе с очень большой статической диэлектрической проницаемостью. Их можно объяснить аналогичным путем.

§ 9. Магнетосопротивление в вырожденных зонах

Сопротивление многих полупроводников, содержащих вырожденный электронный газ, уменьшается в слабых магнитных полях. Впервые этот эффект наблюдался Фриче и Ларк-Горовицем [305] и исследовался в работах [306, 307]. Теоретическое его объяснение впервые было предложено Тоязава [308—310]. Последний основывался на идее Иосиды [311], со-

¹) См. также работу [355]. — Прим. ред.

гласно которой локализованные магнитные моменты приводят к отрицательному магнетосопротивлению. Если в газе действительно существуют локализованные моменты, то дальнейшие рассуждения элементарны. В самом деле, сечение рассеяния магнитной примесью будет зависеть от относительной ориентации спинов примеси и электрона проводимости. Поскольку токи, создаваемые электронами проводимости с двумя направлениями спина, параллельны, сопротивление при намагниченности M дается выражением

$$\rho = \text{const} \left(\frac{1}{1 + \alpha M} + \frac{1}{1 - \alpha M} \right)^{-1},$$

$$\rho = \text{const} (1 - 2\alpha^2 M^2 \dots).$$

Пусть теперь мы имеем систему хаотически распределенных центров. В ней будут существовать и такие области, в которых имеются локализованные магнитные моменты, равные одному или нескольким магнетонам Бора. (Они возникают так же, как и локализованные моменты в d -оболочках атомов марганца, растворенных в меди.) Таким образом, мы приходим к объяснению исследуемого эффекта. При дальнейшем увеличении напряженности магнитного поля может преобладать обычное положительное магнетосопротивление.

Считается, что локализованные моменты находятся в областях с малой концентрацией, так же как и в случае марганца в меди [312]. Если это правильно, то эффект должен исчезать при высоких концентрациях, что и наблюдается в сильно легированном кремнии n -типа [313]. В германии [314], однако, последний эффект не был обнаружен.

При самых низких температурах наблюдалась аномальная температурная зависимость сопротивления [314]. Это явление было приписано [306] эффекту Кондо, обусловленному локализованными моментами.

§ 10. Проводимость по примесной зоне

Этот термин имеет несколько значений. В настоящем параграфе мы будем связывать его с движением

электрона от одного примесного центра к другому в условиях, когда перекрытие волновых функций соседних центров уже достаточно велико, чтобы было возможно туннелирование, но еще недостаточно велико, чтобы произошел переход в металлическое состояние. Указанный процесс возможен *только* при наличии компенсации. Обычно (но не всегда) он носит прыжковый характер и всегда требует энергии активации.

Явление, позднее отождествленное с проводимостью по примесной зоне, впервые наблюдалось в работах [315—317]¹⁾. На необходимость компенсации впервые было обращено внимание Конвелл [318] и Моттом [199]. В работах [319—321] роль компенсации была продемонстрирована экспериментально. Мотт [199] впервые подчеркнул, что рассматриваемый процесс требует энергии активации. Природа ее может быть различной; она исследовалась рядом авторов [3, 322—326].

При низких концентрациях состояния электронов будут, несомненно, локализованными и движение будет иметь прыжковый характер. При этом возможны два случая.

а. Очень малая компенсация. Мы имеем при этом небольшое число дырок на донорах (или электронов на акцепторах), связанных с ближайшими неосновными носителями заряда. Энергия связи равна

$$\Delta E = \frac{e^2}{\kappa R},$$

где R — расстояние между двумя центрами: $R^3 \sim \sim 1/N_{\text{макс}}$. Число свободных носителей в этом случае пропорционально $\exp[-1/2 \Delta E/(kT)]$. Поскольку подвижность связана с перескоками, выражение для нее также будет содержать энергию активации. Этот случай рассмотрен в работе [199].

б. Средняя компенсация. Эта возможность рассмотрена Миллером и Абрагамсом и, вероятно, чаще

¹⁾ Представление о примесной зоне было введено еще в работе [356], в которой экспериментально исследовалась электропроводность карбонунда. — *Прим. ред.*

всего реализуется на опыте. Все центры при этом необходимо рассматривать на равных основаниях. Разность энергии ΔE между соседними центрами будет определяться хаотически распределенными электрическими полями, создаваемыми заряженными центрами обоих типов. Обозначим через K степень компенсации, тогда, согласно Миллеру и Абрагамсу, при малых K

$$\Delta E = \frac{e^2}{\kappa_0 R} (1 - 1,35K^{1/3}),$$

где

$$R = \left(\frac{4\pi N_{\text{maj}}}{3} \right)^{-1/3}.$$

При больших значениях K разность энергии ΔE убывает, стремясь при $K \sim 1/2$ к плоскому минимуму $[0,285 e^2/(\kappa_0 R)]$.

Для частоты перескоков между двумя состояниями с разностью энергии ΔE получается [2, 324]¹⁾

$$\frac{1}{\tau} = 2 \cdot 10^{12} \left(\frac{R}{a} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{2R}{a} \right) \text{th} \frac{\Delta E}{kT}.$$

Здесь a — боровский радиус каждого из состояний. Видно, что частота перескоков сильно меняется от одной пары состояний к другой. Это связано как с наличием экспоненциальных множителей в гиперболическом тангенсе, так и с «туннельным» множителем $\exp(-2R/a)$. При вычислении проводимости на постоянном токе важно выбрать наиболее легкий путь для каждого носителя; в сущности величина проводимости определяется наиболее трудным участком. Наблюдаемое ее значение представляет собой результат некоторого усреднения. На два обстоятельства следует обратить здесь особое внимание [2, 324]:

а) логарифм сопротивления пропорционален не R , а $R^{3/2}$;

б) в принятом приближении кажущаяся энергия активации ΔE не убывает с температурой T в противоположность тому, что следовало бы ожидать в случае хаотических перескоков.

¹⁾ Ср. работу [327], стр. 1751.

В работе [89] была измерена постоянная Холла в Ge и Si в области прыжковой проводимости по примесной зоне. Холловскую разность потенциалов наблюдать не удалось, что, по-видимому, требует некоторого пересмотра процедуры усреднения, принятой в теории Хольстейна [88].

Следующий результат, вытекающий из процедуры усреднения, состоит в том, что проводимость на переменном токе оказывается больше, чем на постоянном, и *возрастает* с частотой. Это явление было подробно исследовано как экспериментально, так и теоретически в работах [327—330].

Вернемся теперь к так называемой «промежуточной области», расположенной между металлической областью и областью, описанной выше. Как указано в работе [331], экспериментальные результаты Д'Альтроя и Фаня [332], полученные с германием при $4,2^\circ \text{K}$, свидетельствуют об *уменьшении* проводимости с частотой в микроволновой области спектра. Это позволяет предположить, что ситуация, рассмотренная выше в п. «а», может возникнуть и без локализации состояний в примесной зоне (за счет неупорядоченности). Другими словами, электроны или дырки в примесной зоне могут в этом случае перемещаться и без перескоков и их движение можно характеризовать обычной длиной свободного пробега. При этом наблюдаемая энергия активации связана с необходимостью отрыва носителя (дырки в образцах *n*-типа) от ближайшего отрицательно заряженного акцептора.

Отметим, что это явление, вероятно, может наблюдаться и в случае *слабой* компенсации, а также при концентрациях примеси, соответствующих как раз точке перехода (с неметаллической стороны).

Интересные результаты, подтверждающие факт существования занятых и незанятых локализованных состояний, вытекают из измерений в инфракрасной области. В работах [333—335] был выполнен тщательный теоретический анализ оптического поглощения, связанного с переходами между двумя локализованными состояниями, волновые функции которых перекрываются. Это явление наблюдалось в опытах [336].

§ 11. Стекла и расплавы, содержащие ионы переходных металлов

Электронная проводимость в этих материалах по своему характеру очень близка к проводимости по примесной зоне. Необходимо, конечно, чтобы ионы переходных металлов находились в двух состояниях, например V^{4+} и V^{5+} или Fe^{2+} и Fe^{3+} . В отличие от магнетика Fe_3O_4 в стеклах ионы могут находиться на достаточно больших расстояниях друг от друга; в этом случае туннелирование невозможно и проводимость сильно уменьшается. Далее в отличие от проводимости по примесной зоне энергия активации для перескоков здесь, вероятно, связана в основном с образованием поляронов. Член, пропорциональный $e^2/\kappa R$, будет мал, так как статическая диэлектрическая проницаемость κ в рассматриваемых материалах сравнительно велика. Таким образом, следует ожидать зависимости вида

$$\sigma = \nu c (1 - c) \frac{e^2}{RkT} e^{-2\alpha R} e^{-W/kT},$$

где ν — фононная частота; R — среднее расстояние между ионами; c и $(1 - c)$ — концентрации ионов двух разных валентностей; $\alpha = \sqrt{2mH/\hbar}$; H — энергия, необходимая для перехода d -электрона в валентную зону. Энергия активации W складывается из двух слагаемых. Одно из них описывает энергию поляризации, равную половине энергии полярона, а именно:

$$\frac{1}{4} \frac{e^2}{r_0} \left(\frac{1}{\kappa_0} - \frac{1}{\kappa} \right). \quad (7.4)$$

Второе слагаемое (порядка $e^2/\kappa R$) имеет минимум при $c = 1/2$. Через r_0 в формуле (7.4) обозначен радиус сферы, содержащей ион (и выбираемой несколько произвольно).

Для термо-э. д. с. в работе [78] было получено следующее выражение (ср. гл. 4, § 4):

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[\frac{\Delta S}{k} - \ln \left(\frac{c}{1-c} \right) \right]. \quad (7.5)$$

Здесь ΔS — изменение конфигурационной энтропии

при появлении электрона в данном узле. Эта величина численно не оценивалась. Если еѹ пренебречь, то знак α будет отвечать проводимости n -типа, коль скоро $c < 1/2$; при этом под c понимается концентрация ионов с подвижным электроном, например Fe^{2+} . В формуле (7.5) не принято во внимание уширение уровней, связанное с «хаотическим» членом $e^2/(\kappa R)$. Как мы уже видели в гл. 4, § 4, это может привести к увеличению постоянного слагаемого и к появлению дополнительного члена, пропорционального T .

Численное значение величины H можно грубо оценить по положению «переносной» (связанной с переходами электронов) полосы поглощения ионов переходных металлов в стеклах [337]. При этом получается примерно 3—4 эв. Соответственно коэффициент $2\alpha \approx \approx 18 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, если два иона удалены друг от друга, например, на расстояние 10^{-7} см , то $\exp(-2\alpha R) \approx 10^{-8}$.

Вернемся снова к экспериментальным данным. Ванадиевые стекла исследовались в ряде работ [338—343]. В частности, в опытах [342] исследовались стекла, в которых содержание V_2O_5 менялось от 50 до 90%; в качестве других составляющих использовались BaO и P_2O_5 . При комнатной температуре значения термо-э. д. с. оказались в прекрасном соответствии с теоретической формулой (7.5); при низких температурах они несколько меньше, чем предсказывает теория. В табл. 6 приведены значения энергии активации W для проводимости σ и значения высокочастотной диэлектрической проницаемости κ_0 для разных образцов: Наблюдаемая корреляция между W и κ_0 , а также порядок величины W дают все основания считать, что мы имеем здесь дело с образованием поляронов, энергия которых соответствует формуле (7.5). Статическая

Таблица 6

W , эв	0,295	0,33	0,392	0,418	0,443
κ_0	4,05	3,72	3,35	3,22	3,15

диэлектрическая проницаемость сильно зависит от температуры и изменяется от 15 до 50.

При высоких температурах наблюдается, однако, некоторое уменьшение энергии активации. Вероятно, это связано с тем, что энергия активации различна для разных пар ионов. В стеклах расположение ионов, конечно, не хаотично. Интересен вопрос о «туннельном» множителе. Бэнкс¹⁾ построил график зависимости $\lg \rho$ от корня кубического из отношения концентраций кислорода и ванадия. Как и ожидалось, получилась довольно хорошая прямая линия. Видимо, эти результаты будут вскоре опубликованы.

В работе [344] описаны измерения термо-э. д./с. и проводимости в стеклах, содержащих фосфат железа; величина c (отношение Fe^{2+}/Fe) изменялась в пределах от 0,12 до 0,85. В интервале 150—350°С значения термо-э. д. с. не зависят от температуры и приблизительно описываются формулой (7.5); в частности, α меняет знак при возрастании c . Величина ΔS , однако, в этом случае не равна нулю. Сопротивление при 200°С возрастает на шесть порядков по мере того, как концентрация FeO уменьшается от 55 до 5%. Несомненно, это связано с «туннельным» множителем. Любопытно, однако, что при 55% FeO наблюдаемый результат согласуется с формулой (7.5) без этого множителя. График зависимости сопротивления от состава имеет широкий минимум вблизи точки $c \approx 0,5$. При 200°С этот минимум по крайней мере в 10 раз ниже, чем получалось бы из одной лишь зависимости ρ от $[c(1 - c)]^{-1}$. Возможно, что этот эффект обусловлен наличием случайных полей (как в задаче о проводимости по примесной зоне). Тогда простая выкладка по формуле Миллера и Абрагамса [2] показывает, что $e^2/\kappa R \sim 0,2$ эв. Эта величина кажется довольно разумной, ибо значения статической диэлектрической проницаемости лежат в интервале от 10 до 20. Таким образом, значительная доля энергии активации перескоков (скажем, 20%) может быть связана с хаотически распределенными полями.

¹⁾ Banks P. B., частное сообщение.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор хотел бы с благодарностью отметить помощь ряда своих коллег, с которыми он обсуждал вопросы, рассматриваемые в настоящей работе. Автор особенно признателен Р. С. Альгайеру, П. Б. Бэнксу, Дж. Бушу, М. Л. Когену, Н. Касеку, С. Ф. Эдварсу, Т. Е. Фаберу, Б. И. Гальперину, В. Хейне, А. Е. Оуэну, А. Б. Пиппарду, М. Поллаку, Д. Штуке, Я. Тауцу, Дж. С. Томпсону, Дж. М. Займану.

ЛИТЕРАТУРА¹⁾

1. Ziman J. M., Phil. Mag., **6**, 1013 (1961).
Теория электрических свойств жидких металлов. I. Одно-
валентные металлы.
2. Miller A., Abrahams E., Phys. Rev., **120**, 745 (1960).
Примесная проводимость при низких концентрациях.
3. Mott N. F., Twose W. D., Adv. Phys., **10**, 107 (1961).
[Имеется перевод: Усп. физ. наук, **79**, вып. 4, 691 (1963).]
Теория примесной проводимости.
4. Edwards S. F., Proc. Roy. Soc., A **267**, 518 (1962).
Электронная структура жидких металлов.
5. Borland R. E., Proc. Phys. Soc., **78**, 926 (1961).
Существование запрещенных зон в одномерных жидкостях.
6. Borland R. E., Proc. Roy. Soc., A **274**, 529 (1963).
Природа электронных состояний в неупорядоченных одно-
мерных системах.
7. Borland R. E., Bird N. E., Proc. Phys. Soc., **83**, 23
(1964).
Расчет плотности электронных состояний и степени локали-
зации в одномерном жидком металле.
8. Halperin B. I., Adv. Chem. Phys., в печати.
Свойства частицы в одномерной системе со случайным по-
тенциалом.
9. Hori J., Progr. Theor. Phys., Suppl., No. 36, 3 (1967).
Фазовая теория неупорядоченных систем.
10. James H. M., Ginzburg A. S., Journ. Phys. Chem., **57**,
840 (1953).
Зонная структура неупорядоченных сплавов и примесных
полупроводников.
11. Landauer R., Helland J. C., Journ. Chem. Phys., **22**,
1655 (1954).
Электронная структура одномерных неупорядоченных це-
почек.
12. Lax M., Phillips J. C., Phys. Rev., **110**, 41 (1958).
Одномерные примесные зоны.
13. Frisch H. L., Lloyd S. P., Phys. Rev., **120**, 1175 (1960).
Электронные уровни в одномерной неупорядоченной ре-
шетке.

¹⁾ Литература, отмеченная звездочкой, добавлена редактором перевода. — Прим. ред.

14. Mackinson R. E. B., Roberts A. P., Proc. Phys. Soc., **79**, 222 (1962).
Локализованные электронные состояния в одномерных жидкостях.
15. Sommerfeld A., Bethe H., в книге, Handbuch der Physik, Bd. 24—2, 1933, S. 333. (Имеется перевод: Зоммерфельд А., Бете Г., Электронная теория металлов, ОНТИ, Л.—М., 1938.)
16. Heine V., Phys. Rev., **A 138**, 1689 (1965).
Теория поверхностных состояний.
17. Lewicki G., Mead C. A., Phys. Rev. Lett., **16**, 939 (1966).
Исследование закона дисперсии электронов с помощью опытов по туннельному эффекту.
18. Hiroike K., Phys. Rev., **A 138**, 422 (1965).
Запрещенные зоны в одномерной жидкости.
19. Taylor P. L., Proc. Phys. Soc., **88**, 753 (1966).
Запрещенные зоны в неупорядоченных системах.
20. Edwards S. F., Phil. Mag., **6**, 617 (1961).
Электронная структура неупорядоченных систем.
21. Anderson P. W., Phys. Rev., **109**, 1492 (1958).
Отсутствие диффузии в некоторых неупорядоченных решетках.
22. Goffe A. F., Regel A. R., в книге Progress in Semiconductors, vol. 4, London, 1960, p. 237.
Некристаллические, аморфные и жидкие электронные полупроводники.
23. Fröhlich H., Proc. Roy. Soc., **A188**, 521 (1947).
К теории электрического пробоя в твердом теле.
24. Губанов А. И., Квантовоэлектронная теория аморфных и жидких полупроводников, Изд. АН СССР, Л.—М., (1963).
25. Banyai L., в книге Physique des Semi-conducteurs, Paris, 1964, p. 417.
К теории электропроводности аморфных полупроводников.
26. Лифшиц И. М., Усп. физ. наук, **83**, вып. 4, 617 (1964).
О структуре энергетического спектра и квантовых состояниях неупорядоченных конденсированных систем.
27. Бөңч-Бруевич В. Л., ФТТ, **5**, 1952 (1964).
К теории сильно легированных полупроводников.
28. Halperin B. I., Lax M., Phys. Rev., **148**, 722 (1966).
Хвосты примесных зон в случае сильного легирования.
I. Методы, основанные на подсчете числа минимумов.
29. Halperin B. I., Lax M., Phys. Rev., **153**, 802 (1967).
Хвосты примесных зон в случае сильного легирования.
II. Поправки более высокого порядка.
30. Mott N. F., Allgaier R. S., Phys. Status Solidi, **21**, 343 (1967).
Локализованные состояния в неупорядоченных решетках.
31. Moorjani K., Feldman C., Rev. Mod. Phys., **36**, 1042 (1964).
Электрические свойства аморфных полупроводников.

32. Animalu A. O. E., Heine V., *Phil. Mag.*, **12**, 1246 (1965).
Модельный экранированный потенциал для 25 элементов.
33. Watabe M., Tanaka M., *Progr. Theor. Phys.*, **31**, 525 (1964).
Замечание об электронных состояниях в жидких металлах.
34. Lackmann-Cyrot F., *Phys. Kondens. Materie*, **3**, 75 (1964).
Изменение сдвига Найта в щелочных металлах при плавлении.
35. Schneider T., Stoll E., *Adv. Phys.*, **16**, 731 (1967).
Соотношения между динамикой решетки простых металлов и свойствами жидкостей.
36. Jones H., *Proc. Roy. Soc.*, **A 294**, 405 (1966).
Электроны в почти периодических полях.
37. Mott N. F., *Phil. Mag.*, **13**, 989 (1966).
Электрические свойства жидкой ртути.
38. Thompson W. B., *An Introduction to Plasma Physics*, p. 184.
Введение в физику плазмы.
39. Edwards S. F., *Phil. Mag.*, **3**, 1020 (1958).
Новый метод вычисления электропроводности металлов.
40. Ballentine L. E., *Can. Journ. Phys.*, **44**, 2533 (1966).
Расчет электронной структуры жидких металлов.
41. Knight W. D., Berger A. G., Heine V., *Ann. Phys.*, **8**, 173 (1959).
Ядерный резонанс в твердых и жидких металлах: сравнение электронных структур.
42. Ziman J. M., *Adv. Phys.*, **16**, 551 (1967).
Электронные явления переноса в чистых жидких металлах.
43. Catterall J. A., Trotter J., *Phil. Mag.*, **8**, 897 (1963).
Спектр мягкого рентгеновского излучения (серия L_{23}) в жидком алюминии.
44. Enderby J. E., Titman J. M., Wignall G. D., *Phil. Mag.*, **10**, 633 (1964).
Электронная парамагнитная восприимчивость жидкого и твердого лития.
45. Wilson A. H., *Proc. Roy. Soc.*, **A133**, 458 (1931); **A134**, 277 (1931).
Теория электронных полупроводников. I; Теория электронных полупроводников. II.
46. Nordheim L., *Ann. Phys.*, **9**, 641 (1931).
Электронная теория металлов.
47. Mott N. F., Jones H., *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Oxford University Press, 1936.
48. Bhatia A. B., Krishnan K. S., *Proc. Roy. Soc.*, **A194**, 185 (1948).
Диффузное рассеяние электронов, находящихся на поверхности Ферми в одновалентных металлах, и его связь с электрическим сопротивлением.
49. Ashcroft N. W., Lekner J., *Phys. Rev.*, **145**, 83 (1966).
Структура и удельное сопротивление жидких металлов.

50. Percus J. K., Yevick G. J., Phys. Rev., **110**, 1 (1958).
Коллективные координаты в классической статистической механике.
51. Bradley C. C., Faber T. E., Wilson E. G., Ziman J. M., Phil. Mag., **7**, 865 (1962).
Теория электрических свойств жидких металлов. II. Многочувствительные металлы.
52. Cusack N. E., Rep. Progr. Phys., **26**, 361 (1963).
Электронные свойства жидких металлов.
53. Faber T. E., Ziman J. M., Phil. Mag., **11**, 153 (1965).
Теория электрических свойств жидких металлов. III. Сопротивление бинарных сплавов.
54. Steeb S., Entress H., Zs. Metallk., **57**, 803 (1966).
Распределение атомов и удельное электрическое сопротивление жидкого сплава Mg—Zn.
55. Enderby J. E., North D. M., Egelstaff P. A., Phil. Mag., **14**, 961 (1966).
Парциальные структурные факторы жидкого сплава Cu—Sn.
56. Fröhlich H., Adv. Phys., **3**, 325 (1954).
Электроны в полях решетки.
57. Fröhlich H., в книге Polarons and Excitons, ed. by C. G. Kuper and G. D. Whitfield, Edinburgh, 1963.
Введение в теорию поляронов.
58. Jortner J., Kestner N. P., Rice S. A., Cohen M. H., Journ. Chem. Phys., **43**, 2614 (1965).
Исследование свойств избыточного электрона в жидком гелии. I. Взаимодействие электрона с атомом гелия.
59. Brown F. C., в книге Polarons and Excitons, ed. by C. G. Kuper and G. D. Whitfield, Edinburgh, 1963, p. 323.
Эксперименты, связанные с поляронами.
60. Langreth D. C., Kadanoff L. P., Phys. Rev., **A133**, 1070 (1964).
Расчет подвижности полярона по теории возмущений.
61. Mahan G. D., Phys. Rev., **142**, 366 (1966).
Подвижность поляронов.
62. Ландау Л., Phys. Zs. Sow. Un., **3**, 664 (1933).
О движении электронов в кристаллической решетке.
63. Mott N. F., Curney R. W., Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford, 1940. (Имеется перевод: Мотт Н. Ф., Герни Р. В., Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950).
64. Holstein T., Ann. Phys., **8**, 343 (1959).
Движение полярона. II. Полярон «малого радиуса».
65. Mott N. F., Watts-Tobin R. J., Electrochim. Acta, **4**, 79 (1961).
Поверхность раздела металла и электролита.
66. Glarum S. H., Journ. Phys. Chem. Solids, **24**, 1577 (1963).
Подвижность электронов в органических полупроводниках.
67. Toyozawa Y., в книге Polarons and Excitons, ed. by C. G. Kuper and G. D. Whitfield, Edinburgh, 1963, p. 211.
Автолокализация электрона в поле акустических фононов.

68. Friedman L., Phys. Rev., A133, 1668 (1964).
Явления переноса в органических полупроводниках.
69. Springthorpe A. J., Austin I. G., Austin B. A., Sol. State Comm., 3, 143 (1965).
Прыжковая проводимость в кристаллах $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ при низких температурах.
70. Austin I. G., Springthorpe A. J., Smith B. A., Turner C. E., Proc. Phys. Soc., 90, 157 (1967).
Явления переноса в монокристаллах NiO и CoO.
71. Bosman A. J., Crevescoeur C., Phys. Rev., 144, 763 (1966).
Механизм электропроводности в окиси никеля, легированной литием.
72. Snowden D. P., Saltsburg H., Phys. Rev. Lett., 14, 497 (1965).
Прыжковая проводимость в NiO.
73. Appel J., Phys. Rev., 141, 506 (1966).
Замечания о вероятности перескоков дырочных поляронов в NiO.
74. Adams A. R., Gibbons D. J., Spear W. E., Sol. State Comm., 2, 387 (1964).
Явления прыжкового переноса электронов в орторомбических кристаллах серы.
75. Adams A. R., Spear W. E., Journ. Phys. Chem. Solids, 25, 1113 (1964).
Перенос заряда в орторомбических кристаллах серы.
76. Gibbons D. J., Spear W. E., Journ. Phys. Chem. Sol., 27, 1917 (1966).
Явления прыжкового переноса и захвата электронов в орторомбических кристаллах серы.
77. Jonker G. H., van Houten S., в книге Halbleiterprobleme VI, ed. by F. Sauter, Braunschweig, 1961, p. 118.
Полупроводящие свойства окислов переходных металлов.
78. Heikes R. R., Ure R. W., Thermoelectricity, New York, 1961, p. 81.
79. Howard R. E., Lidiard A. B., Discuss. Faraday Soc., 23, 113 (1957).
Термо-э. д. с. ионных кристаллов.
80. Howard R. E., Lidiard A. B., Phil. Mag., 2, 1462 (1957).
Термо-э. д. с. кристаллов с ионной проводимостью.
81. Busch G., Tièche Y., Phys. Kondens. Materie, 1, 78 (1963).
Удельное сопротивление и эффект Холла в металлах и полупроводниках.
82. Greenfield A. J., Phys. Rev., A135, 1589 (1964).
Постоянная Холла в жидких металлах.
83. Banyai L., Aldea A., Phys. Rev., 143, 652 (1966).
Теория эффекта Холла в неупорядоченных системах; примесная проводимость. I.

84. Aldea A., Phys. Status Solidi, **22**, 377 (1967).
Теория эффекта Холла в неупорядоченных системах. Примесная проводимость. II.
85. Friedman L., Holstein T., Ann. Phys., **21**, 494 (1963).
Исследования движения полярона. III. Холловская подвижность полярона малого радиуса.
86. Фирсов Ю. А., ФТТ, **5**, 2149 (1963).
Теория эффекта Холла в полупроводниках с малой подвижностью.
87. Schakenberg J., Zs. Phys., **185**, 123 (1965).
Постоянная Холла в случае поляронов малого радиуса.
88. Holstein T., Phys. Rev., **124**, 1329 (1961).
Эффект Холла при примесной проводимости.
89. Amitay M., Pollak M., Int. Conf Phys. Semicond. (Kyoto 1966), Journ. Phys. Soc. Japan, Suppl., **21**, 549 (1966).
Экспериментальное исследование эффекта Холла в области перескоков.
90. Kyser D. S., Thompson J. C., Journ. Chem. Phys., **42**, 3910 (1965).
Измерение эффекта Холла в металл-аммиачных растворах.
91. Laforgue-Kantzer D., Electrochim. Acta, **10**, 585 (1965).
Магнетоэлектрический эффект в растворах минеральных кислот.
92. Kubo R., Can. Journ. Phys., **34**, 1274 (1956).
Общая формула для тензора проводимости.
93. Greenwood D. A., Proc. Phys. Soc., **71**, 585 (1958).
(Имеется перевод в сб. «Вопросы квантовой теории необратимых процессов», стр. 208, ИЛ, 1961.)
Кинетическое уравнение в теории электропроводности металлов.
94. Day G., Proc. Phys. Soc., **87**, 223 (1966).
Оценка проводимости одномерной неупорядоченной цепочки.
95. Ziman J. M., Proc. Phys. Soc., **88**, 387 (1966).
Распространение волн в системе сфер. I. Метод Грина в теории металлов.
96. Faber T. E., Adv. Phys., **15**, 547 (1967).
Теория электрической проводимости жидких металлов.
97. Wilson E. G., Phys. Rev. Lett., **10**, 432 (1963).
Электропроводность металла, растворенного в расплавленной соли.
98. Gibson A. F., Proc. Phys. Soc., **B64**, 60 (1951).
Чувствительность и время ответа фотопроводящих ячеек сульфида свинца.
99. Smith R. A., Jones F. E., Chasmar R. P., The Detection and Measurement of Infra-Red Radiation, Oxford, University Press, 1957. (Имеется перевод: Смит Р. А., Джонс Ф. Е., Чесмер Р. П., Обнаружение и измерение инфракрасного излучения, М., ИЛ, 1959.)

100. Woods J. E., Phys. Rev., **106**, 235 (1957).
Исследование фотопроводимости пленок сульфида свинца путем измерения удельного сопротивления и постоянной Холла.
101. Mueller R. K., Journ. Appl. Phys., **32**, 635 (1961).
Ток через границы зерен в германии *n*-типа. I.
102. Mueller R. K., Journ. Appl. Phys., **32**, 640 (1961).
Ток через границы зерен в германии *n*-типа. II.
103. Jonker G. H., Solid State Electronics, **7**, 895 (1964).
Некоторые свойства полупроводящего титаната бария.
104. Heuwan g W., Zs. angew. Phys., **16**, 1 (1963).
Поведение комплексного сопротивления холодного проводника BaTiO_3 как подтверждение модели запирающего слоя.
105. Stuke J., Phys. Status Solidi, **6**, 441 (1964).
О механизме электропроводности гексагональных монокристаллов селена.
106. Stuke J., в книге Recent Advances in Selenium Physics, ed. by European Selenium-Tellurium Committee, 1965, p. 35.
Влияние пластической деформации на электрические и фотоэлектрические свойства монокристаллов гексагонального селена.
107. Weisberg L. R., Journ. Appl. Phys., **33**, 1817 (1962).
Явления аномальной подвижности в некоторых полупроводниках и изоляторах.
108. Bube R. H., MacDonald H. E., Phys. Rev., **128**, 2062 (1962).
Температурная зависимость фотохолловского эффекта в высокоомном арсениде галлия. I. Униполярный случай.
109. Faber T. E., в книге Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys (Paris Conference 1965), ed. by F. Abelès, Amsterdam, 1966, p. 259.
Оптические свойства жидких металлов.
110. Phillip p H. R., Sol. State Comm., **4**, 73 (1966).
Оптические переходы в кристаллическом и расплавленном кварце.
111. Beaglehole D., Phys. Rev. Lett., **15**, 551 (1965).
Исследование экситонов в жидком и твердом ксеноне методом отражения.
112. Schnyders H., Rice S. A., Meyer L., Phys. Rev. Lett., **15**, 187 (1965).
Подвижность электронов в жидком аргоне.
113. Cohen M. H., Lekner J., Phys. Rev., в печати.
Теория горячих электронов в газах, жидкостях и твердых телах.
114. Lekner J., Phys. Rev., **185**, 130 (1967).
Движение электронов в жидком аргоне.
115. Miller L. S., Spear W. E., Physics Lett., в печати.
116. Spear W. E., Proc. Phys. Soc., **B70**, 669 (1957).
Измерение времени пролета носителей заряда в пленках аморфного селена.

117. Spear W. E., Proc. Phys. Soc., **B76**, 826 (1960).
Подвижность дырок в селене.
118. Hirsch J., Journ. Phys. Chem. Solids, **27**, 1385 (1966).
Простая амбиполярная модель проводимости, вызванной электронной бомбардировкой в аморфном трисульфиде мышьяка.
119. Richter H., Breitling G., Zs. Naturforsch., **A13**, 988 (1958).
Структура аморфного германия и кремния.
120. Stuke J., в печати.
Новые работы по механизму проводимости селена.
121. Stuke J., Weiser G., Phys. Status Solidi, **17**, 343 (1966).
Эффект Франца — Келдыша в тригональном и аморфном селене.
122. Keller H., Stuke J., Phys. Status Solidi, **8**, 831 (1965).
Электрические и оптические свойства аморфного теллура.
123. Blum F. A., Deaton B. C., Phys. Rev., **137**, 1410 (1965).
Свойства элементов группы VI B под давлением. II. Переход от полупроводника к металлу в теллуре.
124. Hartke J. L., Phys. Rev., **125**, 1177 (1962).
Дрейфовая подвижность электронов и дырок и ток, ограниченный пространственным зарядом, в пленках аморфного селена.
125. Blakney R. M., Grunwald H. P., Phys. Rev., **159**, 664 (1967).
Явления прилипания в аморфном селене.
126. Grigorovici R., Croitoru N., Dévényi A., Teleman E., в книге Physique des Semiconducteurs, Paris, 1964, p. 423.
Зонная структура и электропроводность аморфного Ge.
127. Suhrmann R., Kruel M., Wedler G., Zs. Phys., **173**, 71 (1963).
Электрическое сопротивление и работа выхода чистых пленок германия, полученных напылением в сверхвысоком вакууме.
128. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A., Phys. Status Solidi, **15**, 627 (1966).
Оптические свойства и электронная структура аморфного германия.
129. Heine V., Phys. Rev., **A145**, 593 (1966).
Сдвиги фаз и условие локальной нейтральности в полупроводниках.
130. Clark R. C., Phys. Rev., **154**, 750 (1967).
Электрические и оптические свойства аморфного германия.
131. Volger J., Phys. Rev., **79**, 1023 (1950).
Замечание о холловском напряжении поперек неоднородного проводника.
132. Коломиец Б. Т., Phys. Status Solidi, **7**, 359 (1964).
Стеклообразные полупроводники. I.
133. Коломиец Б. Т., Phys. Status Solidi, **7**, 713 (1964).
Стеклообразные полупроводники. II.

134. Химия твердого тела, под ред. З. И. Борисовой, Изд. Ленинградского университета, 1965.
135. Edmond J. T., Central Electricity Research Lab. (RD/L/N 12/66), (1966).
Электропроводность As_2Se_3 , As_2Se_2Te и аналогичных материалов.
136. Adams P. D., Leach J. S., Phys. Rev., **156**, 178 (1967).
Удельное сопротивление жидких сплавов свинец — олово.
137. Данилов А. В., Мюллер Р. Л., ЖПХ, **35**, 2012 (1962).
Электропроводность системы $AsSe_{1,5}$ —Cu в стеклообразном состоянии.
138. Owen A. E., Clare N., Frank S., Report to Sheffield Conference on low mobility semiconductors, 1966.
Электрические свойства некоторых халькогенидных стекол.
139. Pearson A. D., Journ. Electrochem. Soc., **111**, 753 (1964).
Аномальный знак постоянной Холла и термо-э. д. с. в полупроводящих стеклах.
140. Male J. C., Brit. Journ. Appl. Phys., в печати.
Холловские измерения в полупроводниковых халькогенидных стеклах и жидкостях.
141. Коломиец Б. Т., Назарова Т. Ф., ФТТ, **2**, 174 (1960).
О роли примесей в проводимости стеклообразного соединения As_2SeTe_2 .
142. Ивкин Е. Б., Коломиец Б. Т., Лебедев Э. А., Изв. Акад. наук СССР, **28**, 1288 (1964).
Измерение подвижности носителей тока в стеклообразных халькогенидных полупроводниках.
143. Mager S., Widmer H., d'Heurle F. M., Nowick A. S., Appl. Phys. Lett., **3**, 201 (1963).
Тонкие пленки метастабильных сплавов Cu—Co и Cu—Ag, приготовленные в вакууме.
144. Mager S., Journ. Vac. Sci. Techn., **2**, 35 (1965).
Метастабильные пленки сплавов.
145. Buckel W., Hilsch R., Zs. Phys., **138**, 109 (1954).
Влияние конденсации при низких температурах на электрическое сопротивление и сверхпроводимость различных металлов.
146. Buckel W., Zs. Phys., **138**, 136 (1954).
Электронограммы тонких металлических пленок при низких температурах.
147. Barth N., Zs. Phys., **142**, 58 (1955).
Сверхпроводимость и электрическое сопротивление напыленных пленок висмута.
148. Richter H., Steeb C., Naturwiss., **45**, 461 (1958).
Обработка электронограмм методом анализа Фурье.
149. Shier J. S., Ginsberg D. M., Phys. Rev., **147**, 384 (1966).
Сверхпроводимость и сплавы аморфного висмута.
150. Duwez P., Willens R. H., Crewdson R. C., Journ. Appl. Phys., **36**, 2267 (1965).
Аморфная фаза сплавов палладия с кремнием.

151. Animalu A. O. E., Adv. Phys., **16**, 605 (1967).
Зависимость сопротивления, термо-э. д. с. и закона дисперсии фононов в жидкой ртути от давления.
152. Harrison W. A., Pseudopotentials in the Theory of Metals, New York, 1966. (Имеется перевод: Харрисон В., Псевдопотенциалы в теории металлов, изд-во «Мир», М., 1968.)
153. Halder N. C., Metzger R. J., Wagner C. N. J., Journ. Chem. Phys., **45**, 1259 (1966).
Распределение атомов и электрические свойства жидких сплавов ртути с таллием.
154. Greenfield A. J., Phys. Rev. Lett., **16**, 6 (1966).
Экспериментальное доказательство несостоятельности основной формулы для сопротивления жидких металлов.
155. Tiéche Y., Zareba A., Phys. Kondens. Materie, **1**, 402 (1963).
Об электрических свойствах расплавленного теллура.
156. Buschert R., Geib I. G., Lark-Horovitz K., Phys. Rev., **98**, 1157 (1955).
Структура жидкого теллура.
157. Argyriades D., Derge G., Pound G. M., Trans. Metallurg. Soc. AIME, **215**, 909 (1959).
158. Borelius G., Gullberg K., Ark. Mat. Astr. Fys., **A31**, No. 17 (1944).
159. Chipman J., Inouye H., Tomlinson J. W., Trans. Faraday Soc., **49**, 796 (1953).
160. Чижевская С. Н., Глазов В. М., ЖНХ, **7**, 1933 (1962).
Исследование взаимодействия между галлием и теллуrom в расплавленном состоянии.
161. Cutler M., Mallon C. E., Journ. Chem. Phys., **37**, 2677 (1962).
Исследование термоэлектрических свойств полупроводниковых растворов теллура и селена.
162. Cutler M., Mallon C. E., Journ. Appl. Phys., **36**, 201 (1965).
Термоэлектрические свойства жидких полупроводниковых растворов таллия и теллура.
163. Cutler M., Mallon C. E., Phys. Rev., **144**, 642 (1966).
Электронные свойства жидких полупроводниковых растворов таллия и теллура.
164. Dancy E. A., Derge G. J., Trans. Metallurg. Soc. AIME, **227**, 1034 (1963).
Электропроводность расплавленных систем Co—S, Ni—S, Cu—S и Ag—S.
165. Dancy E. A., Trans. Metallurg. Soc. AIME, **233**, 270 (1965).
Электропроводность и термо-э. д. с. расплавленных систем Cu—Te, Ag—Te и Sn—Te.
166. Делимарский Ю. К., Великанов А. А., ЖНХ, **3**, 1075 (1958).
Электропроводность расплавленных сульфидов олова, сурьмы, висмута и никеля.

167. Enderby J. E., Walsh L., *Phil. Mag.*, **14**, 991 (1966).
Электрические свойства некоторых жидких полупроводников.
168. Epstein A. S., Fritzsche H., Lark-Horovitz K., *Phys. Rev.*, **107**, 412 (1957).
Электрические свойства теллура в точке плавления и в жидком состоянии.
169. Глазов В. М., Чижевская С. Н., *ДАН СССР*, **154**, 193 (1964).
Исследование физико-химических свойств расплавов теллуридов цинка и кадмия.
170. Глазов В. М., Чижевская С. Н., *ФТТ*, **3**, 2694 (1961).
Исследование электропроводности германия и соединений $As^{III}Sb$ в области плавления и жидкого состояния.
171. Губская Г. Ф., Евфимовский И. В., *ЖНХ*, **7**, 1615 (1962).
Изучение электропроводности системы $Sb-Te$ в твердом и жидком состояниях.
172. Henkels H. W., Maczuk J., *Journ. Appl. Phys.*, **24**, 1056 (1953).
Электрические свойства жидкого селена. I.
173. Miller E., Paces J., Komarek K. L., *Trans. Metallurg. Soc. AIME*, **230**, 1557 (1964).
174. Stoneburner D. F., *Trans. Metallurg. Soc., AIME*, **233**, 153 (1965).
175. Hodgson J. N., *Phil. Mag.*, **8**, 735 (1963).
Оптические свойства жидкого теллура.
176. Urbain G., Ubelacker E., *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **262**, 699 (1966).
Исследование магнитной восприимчивости теллура.
177. Busch G., Moldovanova M., *Helv. Phys. Acta*, **35**, 500 (1962).
Полупроводниковые свойства Mg_2Pb .
178. Ilshner B. R., Wagner C., *Acta Met.*, **6**, 712 (1958).
Электропроводность жидких сплавов магний — висмут.
179. Roll A., Uhl E., *Zs. Metallk.*, **50**, 159 (1959).
Электрическое сопротивление расплавленных металлов. IV.
Электрическое сопротивление жидких сплавов $Au-Zn$, $Au-Pb$ и $Ag-Pb$.
180. Peck W. F., Dewald J. F., *Journ. Electrochem. Soc.*, 561 (1964).
Эффект Холла в полупроводниковых стеклах.
181. Busch G., Güntherodt H. J., *Helv. Phys. Acta*, **39**, 198 (1966).
Постоянная Холла, удельное сопротивление и электронная структура жидких сплавов $Ag-In$.
182. Cusack N., Kendall P., Fielder M., *Phil. Mag.*, **10**, 871 (1964).
Явление электронного переноса в жидких сплавах.

183. Bradley C. C., *Phil. Mag.*, **14**, 953 (1966).
Влияние давления на удельное сопротивление и термо-э. д. с. жидких сплавов ртути — индий.
184. Wigner E. P., Seitz F., *Solid State Physics*, **1**, 97 (1955).
Качественный анализ сил сцепления в металлах.
185. Heine V., Weaire D., *Phys. Rev.*, **152**, 603 (1966).
Структура двух- и трехвалентных металлов.
186. Myszkowski A., *Journ. Phys. Chem. Solids*, **28**, 105 (1967).
Двухцентровые электронные состояния в германии и кремнии *n*-типа.
187. Brandt G. B., Rayne J. A., *Phys. Rev.*, **148**, 644 (1966).
Эффект де Гааза — ван Альфена в ртути.
188. Keeton S. C., Loucks T. L., *Phys. Rev.*, **152**, 548 (1966).
Электронная структура ртути.
189. Rivlin V. G., Waghorne R. M., Williams G. I., *Phil. Mag.*, **13**, 1169 (1966).
Структура жидкой ртути.
190. Smith N. V., *The optical properties of liquid metals*, Ph. D. Thesis, Cambridge, 1966.
191. Кикоин И. К., Сенченков А. П., Гельман Е. В., Корсунский М. М., Наурзаков С. П., *ЖЭТФ*, **49**, 124 (1965).
Электропроводность и плотность металлического (ртутного) пара.
192. Franck E. U., Hensel F., *Phys. Rev.*, **147**, 109 (1966).
Металлическая проводимость ртути в надкритическом состоянии при высоком давлении.
193. Hensel F., Franck E. U., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **70**, 1154 (1966).
Электрическая проводимость и плотность ртути в надкритическом состоянии при высоких давлениях.
194. Postill D. R., Ross R. G., Cusack N. F., *Adv. Phys.*, **16**, 493 (1967).
Уравнение состояния и удельное сопротивление жидкой ртути при повышенных температурах и давлениях.
195. Austin I. G., *Phil. Mag.*, **7**, 961 (1962).
Влияние давления на переход от металла к изолятору в V_2O_3 .
196. Verwey E. J., De Boer J. H., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. Belg.*, **55**, 531 (1936).
Расположение катионов в нескольких окислах с кристаллическими структурами типа шпинели.
197. De Boer J. H., Verwey E. J. W., *Proc. Phys. Soc.*, **49**, 59 (1937).
Полупроводники с частично и полностью заполненными зонами.
198. Mott N. F., *Proc. Phys. Soc.*, **A62**, 416 (1949).
Основы электронной теории металлов, и особенно переходных металлов.

199. Mott N. F., Can. Journ. Phys., **34**, 1356 (1956).
О переходе к металлической проводимости в полупроводниках.
200. Mott N. F., Phil. Mag., **6**, 287 (1961).
Переход в металлическое состояние.
201. Anderson P. W., Solid State Physics, **14**, 99 (1963).
Теория магнитного обменного взаимодействия: обмен в изоляторах и полупроводниках.
202. Wigner E., Trans. Faraday Soc., **34**, 678 (1938).
Влияние взаимодействия электронов на энергетические уровни электронов в металлах.
203. Kohn W., Phys. Rev., **133**, 171 (1964).
Теория изолирующего состояния.
204. Hubbard J., Proc. Roy. Soc., **A276**, 238 (1963).
Корреляция между электронами в узких зонах. I.
205. Hubbard J., Proc. Roy. Soc., **A277**, 237 (1964).
Корреляция между электронами в узких зонах. II. Случай вырожденных зон.
206. Hubbard J., Proc. Roy. Soc., **A281**, 401 (1964).
Корреляция между электронами в узких зонах. III. Улучшенное решение.
207. Келдыш Л. В., Копаев Ю. В., ФТТ, **6**, 2791 (1964).
Возможная неустойчивость полуметаллического состояния из-за кулоновского взаимодействия.
208. Jérôme D., Rice T. M., Kohn W., Phys. Rev., **158**, 462 (1967).
Экситонный изолятор.
209. Kohn W., Phys. Rev. Lett., **19**, 439 (1967).
Экситонные фазы.
210. Kohn W., в печати
Переходы Мотта и Вигнера.
211. Verwey E. J. W., Наауман P. W., Physica, **8**, 979 (1941).
Электронная проводимость и точка перехода в магнетике (Fe_3O_4).
212. Callen E., Phys. Rev., **150**, 367 (1966). Магнитные свойства (Fe_3O_4).
213. Meyer A., Nestor C. W., Young W. H., Phys. Rev., **A138**, 1591 (1965).
Электрическое сопротивление паров металлического лития.
214. Meyer A., Young W. H., Phys. Rev., **A139**, 401 (1965).
Псевдопотенциальная теория металлического лития.
215. Simpson J. H., Proc. Roy. Soc., **197**, 269 (1949).
Распределение заряда и энергетические уровни локализованных электронов в ионных твердых телах.
216. Simpson J. H., Phys. Rev., (1967).
Энергетическая диаграмма F -центров.
217. Пекар С. И., Дейген М. Ф., ЖЭТФ, **18**, 481 (1948).
Квантовые состояния и оптические переходы электрона в поляроне и в центре окраски кристалла.

218. Sienko M. J., в книге *Solutions Méta-Ammoniac*, ed. by G. Lepoutze and M. J. Sienko, New York, 1963, p. 23.
К вопросу о сосуществовании жидких фаз в металл-аммиачных системах; некоторые результаты исследования поверхностного напряжения в этих растворах выше точки затвердевания.
219. Morin F. J., *Journ. Bell. Syst. Techn.*, **37**, 1047 (1958).
Окислы переходных металлов с незаполненными $3d$ -оболочками.
220. Hannay N. B. (ed.), *Semiconductors*, New York, 1959.
[Имеется перевод: Хенней Н. Б. (ред.), Полупроводники, М., 1962.]
221. Adler D., Feinleib J., *Phys. Rev. Lett.*, **12**, 700 (1964).
Теория перехода от полупроводника к металлу в V_2O_3 .
222. Feinleib J., Paul W., в книге *Physics of Solids at High Pressures*, ed. by C. T. Tomizuka and R. M. Emrick, New York, 1965, p. 571.
Переход от полупроводника к металлу в V_2O_3 .
223. Adler D., Brooks H., в книге *Physics of Solids at High Pressures*, ed. by C. T. Tomizuka and R. M. Emrick, New York, 1965, p. 567.
Теория перехода от полупроводника к металлу.
224. Adler D., Brooks H., *Phys. Rev.*, **155**, 826 (1967).
Теория перехода от полупроводника к металлу.
225. Feinleib J., Paul W., *Phys. Rev.*, **155**, 841 (1967).
Переход от полупроводника к металлу в V_2O_3 .
226. Adler D., Feinleib J., Brooks H., Paul W., *Phys. Rev.*, **155**, 851 (1967).
Переходы от полупроводника к металлу в соединениях переходных металлов.
227. Slater J. C., *Phys. Rev.*, **82**, 538 (1951).
Магнитные эффекты и уравнение Хартри — Фока.
228. Morin F. J., *Phys. Rev. Lett.*, **3**, 34 (1959).
Окислы, у которых при температуре Нееля происходит переход от металла к изолятору.
229. Kanamori J., *Prog. Theor. Phys.*, **30**, 275 (1963).
Корреляция между электронами и ферромагнетизм переходных металлов.
230. Mott N. F., *Adv. Phys.*, **13**, 325 (1964).
Электроны в переходных металлах.
231. Mott N. F., *Int. Conf. Magnetism* (Nottingham, 1964), 1965, p. 67.
Теория магнетизма переходных металлов.
232. Herring C., в книге *Magnetism*, IV, ed. by G. T. Rado and H. Suhl, New York, 1966, Ch. 9.
Обменное взаимодействие между зонными электронами.
233. Das T. P., *Adv. Chem. Phys.*, **4**, 303 (1962).
Структура и свойства металл-аммиачных растворов.
234. Lepoutre G., Sienko M. J. (eds.), *Solutions Métal-Ammoniac* (Colloque Weyl, 1963), New York, 1964.

235. Thompson J. C., в книге *Adv. Chem. Ser.*, No. 50, *Solvated Electrons*, 1965, p. 96.
Процессы проводимости в концентрированных металл-аммиачных растворах.
236. Jortner J., Rice S. A., *Adv. Chem.*, **50**, 7 (1965).
Теоретическое исследование электронов в растворе.
237. Catterall R., Symons M. C. R., в книге *Solutions Métal-Ammoniac Propriétés Physicochimiques (Colloque Weyl, 1963)*, ed. by G. Lepoutre and M. J. Sienko, New York, 1964, p. 277.
Влияние добавок электролита на электронный спиновый резонанс в растворах щелочных металлов в нашатырном спирте.
238. Jortner J., Rice S. A., Wilson E. G., в книге *Solutions Métal-Ammoniac Propriétés Physicochimiques (Colloque Weyl, 1963)*, ed. by G. Lepoutre and M. J. Sienko, New York, 1964, p. 222.
Теория и модели связанных электронов в растворах.
239. O'Reilly D. E., *Journ. Chem. Phys.*, **41**, 3736 (1964).
Спиновые плотности в аммиачных растворах щелочных металлов.
240. Jortner J., Rice S. A., Kestner N. R., в книге *Modern Quantum Chemistry*, P. 2, New York, 1965, p. 133.
Электроны в жидкостях.
241. Mattheiss L. F., *Phys. Rev.*, **A133**, 1399 (1964).
Энергетические зоны в твердом аргоне.
242. Kuper C. G., *Phys. Rev.*, **122**, 1007 (1961).
Теория отрицательных ионов в жидком гелии.
243. Clark R. C., *Phys. Lett.*, **16**, 42 (1965).
Автолокализация электронов в жидком гелии II.
244. Blandamer M. J., Catterall R., Shields L., Symons M. C. R., *Journ. Chem. Soc.*, 4357 (1964).
Нестабильные промежуточные соединения. XXIV. Электроны в растворе: ограниченная модель.
245. Berns D. S., *Adv. Chem. Ser.*, **50**, 82 (1965).
Электрические явления переноса в металл-аммиачных и металл-аминовых растворах.
246. Evers E. C., Longo F. R., *Journ. Phys. Chem.*, **70**, 426 (1966).
Проводимость разбавленных растворов лития в нашатырном спирте при -71°C .
247. Arnold E., Patterson A., *Journ. Chem. Phys.*, **41**, 3089 (1964).
Электронные процессы в растворах щелочных металлов в нашатырном спирте. I. Модель с двумя диамагнитными агентами.
248. Orgell C. W., Filbert A. M., Evers E. C., в книге *Solutions Métal-Ammoniac (Colloque Weyl, 1963)*, ed. by G. Lepoutre and M. J. Sienko, New York, 1964, p. 67.
Расширение объема, связанное с образованием разбавлен-

- ных растворов натрия и калия в нашатырном спирте при $T = -45^{\circ}\text{C}$.
249. Arnold E., Patterson A., в книге *Solutions Métal-Ammoniac Propriétés Physicochimiques* (Colloque Weyl, 1963), ed. by G. Lepoutre and M. J. Sienko, New York, 1964, p. 160. Вычисление проводимости растворов натрия в нашатырном спирте.
250. Arnold E., Patterson A., *Journ. Chem. Phys.*, **41**, 3098 (1964).
Электронные процессы в растворах щелочных металлов в нашатырном спирте. II. Электропроводность.
251. Inouye H., Tomlinson J. W., Chipman J., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 796 (1953).
Электропроводность расплавов вюстита.
252. McDonald W. J., Thompson J. C., *Phys. Rev.*, **150**, 602 (1966).
Сопротивление и магнетосопротивление $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$.
253. Bronstein H. R., Bredig M. A., *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 2077 (1958).
Электропроводность растворов щелочных металлов в их расплавленных галоидах.
254. Bronstein H. R., Bredig M. A., *Journ. Phys. Chem.*, **65**, 1220 (1961).
Электропроводность растворов металлов в их расплавленных галоидах. II. Натрий — иодид натрия, калий — иодид калия, калий — фторид калия.
255. Bronstein H. R., Dworkin A. S., Bredig M. A., *Journ. Chem. Phys.*, **37**, 677 (1962).
Сопротивление растворов соли в жидких металлах. II. Фторид и бромид калия в калии.
256. Shimoji M., Ichikawa K., *Phys. Lett.*, **20**, 480 (1966).
Электропроводность металлов, растворенных в расплавленных солях.
257. Rice S. A., *Discuss. Faraday Soc.*, **32**, 181 (1961).
К вопросу о природе электропроводности смесей расплавленных солей с металлами.
258. Crowder B. L., Sienko M. J., *Journ. Chem. Phys.*, **38**, 1576 (1963).
Исследования твердой трехокиси вольфрама и их значение для теории вольфрамовых бронз.
259. Shanks H. R., Sidles P. H., Danielson G. C., *Adv. Chem. Ser.*, **39**, 237 (1963).
Электрические свойства вольфрамовых бронз.
260. Sawada S., Danielson G. C., *Phys. Rev.*, **113**, 1008 (1959).
Показатель преломления WO_3 в оптической области.
261. Ellerbeck L. D., Shanks H. R., Sidles P. H., Danielson G. C., *Journ. Chem. Phys.*, **35**, 298 (1961).
Удельное сопротивление кубических натриево-вольфрамовых бронз,

262. Mackintosh A. R., Journ. Chem. Phys., **38**, 1991 (1963).
Модель электронной структуры металлических вольфрамовых бронз.
263. Fuchs R., Journ. Chem. Phys., **42**, 3781 (1965).
Электронные свойства вольфрамовых бронз.
264. De Gennes P. G., Lafore P., Millot J. P., Journ. Phys. Chem. Solids, **11**, 105 (1959).
Случайные скопления в неупорядоченных твердых растворах.
265. Domb C., Sykes M. F., Phys. Rev., **122**, 77 (1961).
Размеры скоплений в неупорядоченных смесях и процессы флуктуирования.
266. Gorter C. J., Physica, **17**, 777 (1951).
Возможное объяснение возрастания удельного сопротивления тонких металлических пленок при низких температурах и слабых полях.
267. Neugebauer C. A., Webb M. B., Journ. Appl. Phys., **33**, 74 (1962).
Механизм электронной проводимости в ультратонких металлических пленках, полученных испарением в вакууме.
268. Neugebauer C. A., в книге Physics of Thin Films, **2**, 1, ed. by G. Hass and R. E. Thun, New York, 1964.
Явления структурной неупорядоченности в тонких металлических пленках.
269. Herman S. D., Rhodin T. N., K. Appl. Phys., **37**, 1594 (1966).
Электрическая проводимость между металлическими микрочастицами.
270. Vest R. W., Griffel M., Smith J. F., Journ. Chem. Phys., **28**, 293 (1958).
Теплоемкость натриево-вольфрамовых бронз в области от 1,8 до 4,3° К.
271. Greiner J. D., Shanks H. R., Wallace D. C., Journ. Chem. Phys., **36**, 772 (1962).
Магнитная восприимчивость кубической натриево-вольфрамовой бронзы.
272. Fromhold A. T., Narath A., Phys. Rev., **A136**, 487 (1964).
Изучение зоны проводимости металлического соединения Na_xWO_3 методом нестационарного ядерного магнитного резонанса; релаксация Na^{23} .
273. Bierstedt P. E., Bither T. A., Darnell F. J., Sol. State Comm., **4**, 25 (1966).
Сверхпроводимость некоторых новых гексагональных вольфрамовых бронз.
274. Frederikse H. P. R., Thurber W. R., Hosler W. R., Phys. Rev., **A134**, 442 (1964).
Перенос электронов в титанате стронция.
275. Gandy H. W., Phys. Rev., **113**, 795 (1959).
Спектры пропускания титаната стронция, подвергнутого термической обработке.

276. Megaw H. D., *Ferroelectricity in Crystals*, 1957.
277. Barker A. S., *Phys. Rev.*, **145**, 391 (1966).
Температурная зависимость частот поперечных и продольных оптических колебаний и заряды ионов в SrTiO_3 и BaTiO_3 .
278. Wemple S. H., *Phys. Rev.*, **A137**, 1575 (1965).
Явления переноса в монокристаллах танталата калия с недостатком кислорода (KTaO_3).
279. Kahn A. H., Leyendecker A. J., в книге *Physique des Semiconducteurs*, Paris, 1964, p. 33.
Энергетические зоны в SrTiO_3 и связанных с ним полупроводниковых окислах.
280. Wemple S. H., Jayaraman A., DiDomenico M. *Phys. Rev. Lett.*, **17**, 142 (1966).
Доказательство рассеяния электронов ферроэлектрической модой колебаний из экспериментов, связанных с давлением, в полупроводниках типа ABO_3 .
281. Ксендзев Я. М., Ансельм Л. Н., Васильева Л. Л., Латышева В. М., *ФТТ*, **5**, 1537 (1963).
Исследование подвижности носителей заряда в NiO с примесью Li.
282. Koide S., *Journ. Phys. Soc. Japan*, **20**, 123 (1965).
Электрические свойства монокристаллов $\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}$.
283. Schooley J. F., Hosler W. R., Cohen M. L., *Phys. Rev. Lett.*, **12**, 474 (1964).
Сверхпроводимость в полупроводниковом соединении SrTiO_3 .
284. Schooley J. F., Hosler W. R., Amber E., Becker J. H., Cohen M. L., Koonce C. S., *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 305 (1965).
Зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние от концентрации носителей.
285. Cohen M. L., *Phys. Rev.*, **A134**, 511 (1964).
Сверхпроводимость в многодоменных полупроводниках и полуметаллах.
286. Tuffe O. N., Chapman P. H., *Phys. Rev.*, **155**, 796 (1967).
Подвижность электронов в полупроводящем титанате стронция.
287. Heikes R. R., Chen C. W., *Physica*, **1**, 159 (1964).
Доказательство существования примесных зон в EuS , легированном лантаном.
288. Wolfram T., Callaway J., *Phys. Rev.*, **127**, 1605 (1962).
Обменное изменение d -зон в ферромагнетиках.
289. Methfessel S., *Zs. angew. Phys.*, **18**, 414 (1965).
Обменное взаимодействие через электроны проводимости в полупроводниках — лантанидах.
290. Conwell E., Weisskopf V. F., *Phys. Rev.*, **77**, 388 (1950).
Теория примесного рассеяния в полупроводниках.
291. Brooks H., *Phys. Rev.*, **83**, 879 (1951).
Рассеяние ионизованными примесями в полупроводниках.

292. Debye P. P., Conwell E. M., Phys. Rev., **93**, 693 (1954).
Электрические свойства *n*-германия.
293. Mott N. F., Proc. Cambr. Phil. Soc., **32**, 281 (1936).
Электрическое сопротивление разбавленных твердых растворов.
294. Dingle R. B., Phil. Mag., **46**, 831 (1955).
Рассеяние электронов и дырок заряженными донорами и акцепторами в полупроводниках.
295. Mansfield R., Proc. Phys. Soc., **B69**, 76 (1956).
Примесное рассеяние в полупроводниках.
296. Гуляев Ю. В., ФТТ, **1**, 422 (1959).
К вопросу о рассеянии носителей тока на примесных центрах.
297. Csavinszky P., Phys. Rev., **126**, 1436 (1962).
Рассеяние ионизованными примесями в вырожденных полупроводниках. Применение вариационной техники в рамках метода парциальных волн.
298. Csavinszky P., Phys. Rev., **131**, 2033 (1963).
Рассеяние ионизованными примесями в вырожденных полупроводниках.
Комбинированный подход с использованием как вариационной техники, так и техники теории возмущений в рамках метода парциальных волн.
299. Csavinszky P., Phys. Rev., **135**, AB3 (1964).
Рассеяние ионизованными примесями в вырожденных полупроводниках.
Комбинированный подход с использованием как вариационной техники, так и техники теории возмущений в рамках метода парциальных волн. Поправка.
300. Katz M. J., Phys. Rev., **A140**, 1323 (1965).
Проводимость сильно легированного германия; зависимость ее от температуры и механических напряжений.
301. Katz M. J., Koenig S. H., Lopez A. A., Phys. Rev. Lett., **15**, 828 (1965).
Температурная зависимость удельного сопротивления вырожденного *n*-германия при низких температурах.
302. Baber W. G., Proc. Roy. Soc., **A158**, 383 (1937).
Вклад межэлектронных столкновений в электрическое сопротивление металлов.
303. Allgaier R. S., Scanlon W. W., Phys. Rev., **111**, 1029 (1958).
Подвижность электронов и дырок в PbS, PbSe и PbTe в интервале температур от комнатной до 4,2° К.
304. Allgaier R. S., Houston B. B., Int. Conf. Phys. Semicond. (Exeter 1962), Institute of Physics and the Physical Society, 1962, p. 172.
Исследование подвижности в полупроводниках с очень высокой концентрацией носителей.
305. Fritzsche H., Lark-Horovitz K., Phys. Rev., **99**, 400 (1955).
Электрические свойства антимонида индия *p*-типа при низких температурах.

306. Sasaki W., Journ. Phys. Soc. Japan, **20**, 825 (1965).
Отрицательное магнетосопротивление при металлической примесной проводимости n -типа.
307. Sasaki W., Yamapouchi C., Hato yama G. M., Int. Conf. Semicond. Phys. (Prague 1960), Czechoslovak Academy of Sciences, 1961, p. 159.
Явление отрицательного магнетосопротивления в полупроводниках.
308. Toyozawa Y., Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, 579 (1962).
Локализованные спины и отрицательное магнетосопротивление в случае примесной проводимости при высоких концентрациях.
309. Toyozawa Y., Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, 986 (1962).
Теория локализованных спинов и отрицательного магнетосопротивления при металлической примеси.
310. Toyozawa Y., Int. Conf. Phys. Semicond. (Exeter, 1962), The Institute of Physics and The Physical Society, 1962, p. 104.
Локализованные спины и отрицательное магнетосопротивление в случае примесной проводимости при высоких концентрациях.
311. Yosida K., Phys. Rev., **107**, 396 (1957).
Аномальное электрическое сопротивление и магнетосопротивление, связанные с $s-d$ -взаимодействием в сплавах Cu—Mn.
312. Anderson P. W., Phys. Rev., **124**, 41 (1961).
Локализованные магнитные состояния в металлах.
313. Balkanski M., Geismar A., Sol. State Comm., **4**, 111 (1966).
Явления переноса в сильно легированном кремнии n -типа.
314. Sasaki W., De Bruyn Ouboter R., Physica, **27**, 877 (1961).
Электрические свойства n -Ge с примесной проводимостью.
315. Hung C. S., Phys. Rev., **79**, 727 (1950).
Теория удельного сопротивления и эффекта Холла при очень низких температурах.
316. Hung C. S., Gleissman J. R., Phys. Rev., **79**, 726 (1950).
Удельное сопротивление и эффект Холла в германии при низких температурах.
317. Hung C. S., Gleissman J. R., Phys. Rev., **96**, 1226 (1954).
Удельное сопротивление и эффект Холла в германии при низких температурах.
318. Conwell E. M., Phys. Rev., **103**, 51 (1956).
Проводимость по примесным зонам в германии и кремнии.
319. Fritzsche H., Phys. Rev., **115**, 336 (1959).
Пьезосопротивление германия n -типа.
320. Fritzsche H., Journ. Phys. Chem. Sol., **6**, 69 (1958).
Удельное сопротивление и эффект Холла в германии, легированном сурьмой, при низких температурах.

321. Fritzsche H., Phys. Rev., **119**, 1899 (1960).
Влияние сдвиговой деформации на примесную проводимость в германии *n*-типа.
322. Kasuya T., Journ. Phys. Soc. Japan, **13**, 1096 (1958).
Теория примесной проводимости. I.
323. Kasuya T., Koide S., Journ. Phys. Soc. Japan, **13**, 1287 (1958).
Теория примесной проводимости. II.
324. Miller A., Abrahams E., Int. Conf. Phys. Semicond. (Prague, 1960), Czechoslovak Academy of Sciences, 1961, p. 218.
Примесная проводимость при низких концентрациях.
325. Mycielsky J., Phys. Rev., **125**, 46 (1962).
Двухфононные переходы при примесной проводимости в полупроводниках.
326. Mycielsky J., Phys. Rev., **125**, 1975 (1962).
Скорость однофононных переходов при примесной проводимости.
327. Pollak M., Geballe T. H., Phys. Rev., **122**, 1742 (1961).
Низкочастотная прыжковая проводимость в кремнии.
328. Sewell G. L., Phys. Rev., **129**, 597 (1963).
Модель термически активированных перескоков в твердом теле.
329. Pollak M., Phys. Rev., **133**, A564 (1964).
Приближенная трактовка прыжковой проводимости на переменном токе.
330. Pollak M., Phys. Rev., **138**, A1822 (1965).
Температурная зависимость прыжковой проводимости на переменном токе.
331. Pollak M., Int. Conf. Phys. Semicond. (Exeter, 1962), The Institute of Physics and the Physical Society, 1962, p. 86.
Некоторые аспекты нестационарной проводимости в зонах и процессы перескока.
332. D'Altroy F. A., Fan H. Y., Phys. Rev., **103**, 1671 (1956).
Влияние нейтральной примеси на микроволновую проводимость и диэлектрическую проницаемость германия при низких температурах.
333. Blinowski J., Mycielski J., Phys. Rev., **A136**, 226 (1964).
Теория поглощения электромагнитных волн путем перескоков в кремнии и германии *n*-типа. I.
334. Blinowski J., Mycielski J., Phys. Rev., **A140**, 1024 (1965).
Теория поглощения электромагнитных волн путем перескоков в кремнии и германии *n*-типа. II.
335. Blinowski J., Phys. Rev., **147**, 547 (1966).
Дихроизм, индуцированный в германии *n*-типа при сильном сжатии в направлении [111] при 0° K.
336. Milward R. C., Neuringer L. J., Phys. Rev. Lett., **15**, 664 (1965).

- Поглощение в далекой инфракрасной области, связанное с фотонно-активированными перескоками в n -Si.
337. Bates T., в книге *Modern Aspects of the Vitreous State*, vol. 2, ed. by J. D. Mackenzie (Butterworths), 1962, p. 195. Теория поля лигандов и спектр поглощения ионов переходных металлов в стеклах.
338. Denton E. P., Rawson H., Stanworth J. E., *Nature*, **173**, 1030 (1954).
Ванадиевые стекла.
339. Baynton P. L., Rawson H., Stanworth J. E., *Nature*, **178**, 910 (1956).
Стекла на основе окислов молибдена, вольфрама и урана.
340. Baynton P. L., Rawson H., Stanworth J. E., *Journ. electrochem. Soc.*, **104**, 237 (1957).
Полупроводниковые свойства некоторых ванадиевых стекол.
341. Munakata M., *Solid State Electronics*, **1**, 159 (1960).
Электропроводность стекол, обогащенных ванадием.
342. Nester H. H., Klingery W. D., *Intern. Conf. Glass (Brussels)*, 1963, p. 106.
Электропроводность стекол из окислов ванадия.
343. Roe D. W., *Journ. electrochem. Soc.*, **112**, 1005 (1965).
Новые стеклообразные соединения, обладающие электронной проводимостью.
344. Hansen K. W., *Journ. elektrochem. Soc.*, **112**, 994 (1965).
Полупроводниковые свойства стекол из фосфатов железа.
345. Engell H. J., *Techn. Mitt. Krupp*, **24**, 1 (1966).
Цели и пути металлургического исследования.
346. Schulman J. H., Compton W. D., *Colour Centres in Solids*, 1963.
- 347*. Пекар С. И., *Исследования по электронной теории ионных кристаллов*, М., 1952.
- 348*. Тябликов С. В., *ЖЭТФ*, **21**, 16 (1950).
- 349*. Тябликов С. В., *ЖЭТФ*, **26**, 377 (1951).
- 350*. Клиньер М. И., *ДАН СССР*, **142**, 1065 (1962); *ФТТ*, **4**, 3086 (1962); *Phys. Status Solidi*, **2**, 1062 (1962).
- 351*. Ланг И. Г., Фирсов Ю. А., *ЖЭТФ*, **43**, 1843 (1962); **45**, 378 (1963); *ФТТ*, **5**, 2799 (1963).
- 352*. Дейген М. Ф., *ЖЭТФ*, **26**, 293, 300 (1954).
- 353*. Ансельм А. И., *Введение в теорию полупроводников*, М., 1962.
354. Бонч-Бруевич В. Л., в книге «Проблема многих тел и физика плазмы», труды Новосибирского симпозиума 1965 г., изд-во «Наука», М., 1967, стр. 32.
- 355*. Ландау Л. Д., Померанчук И. Я., *ЖЭТФ*, **7**, 379 (1937).
- 356*. Курчатов И., Костина Т., Русинов Л., *Sov. Phys.*, **7**, 129 (1935).
- 357*. Догонадзе Р. Р., Черненко А. А., Чизмадзе Ю. А., *ФТТ*, **3**, 3720 (1962).
- 358*. Нагаев Э. Л., *ФТТ*, **4**, 413 (1962).

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие к русскому изданию	7
Г л а в а 1. Введение	9
Г л а в а 2. Электроны в неупорядоченной одномерной решетке	13
§ 1. Введение	13
§ 2. Сильные рассеиватели; модель Мотта и Туза . .	14
§ 3. Слабые рассеиватели	17
§ 4. Плотность состояний	21
Г л а в а 3. Плотность состояний в трехмерном случае . . .	26
§ 1. Введение	26
§ 2. Вычисление плотности состояний с помощью теории возмущений	31
§ 3. Изменяется ли плотность состояний при плавлении?	36
Г л а в а 4. Проводимость; теория	38
§ 1. Металлы, полупроводники и изоляторы	38
§ 2. Слабое рассеяние	39
§ 3. Прыжковая проводимость	45
§ 4. Термо-э. д. с.	49
§ 5. Постоянная Холла	51
§ 6. Промежуточный случай; сильное взаимодействие с ионами, но состояния не локализованы	54
§ 7. Длина свободного пробега в промежуточном случае	62
§ 8. Проводимость, определяемая межкуристаллическими барьерами	64

Глава 5. Оптические свойства	66
Глава 6. Некристаллические материалы. Экспериментальные данные	72
§ 1. Введение	72
§ 2. Дрейфовая подвижность	72
§ 3. Аморфные полупроводники: теллур, германий, селен	74
§ 4. Халькогенидные стекла	87
§ 5. Аморфные металлы	92
§ 6. Нормальные жидкие металлы	94
§ 7. Жидкие полупроводники, полуметаллы и интерметаллические соединения	96
§ 8. Ртуть	106
§ 9. Жидкие металлы при высоких температурах и давлениях	111
Глава 7. Сильно легированные полупроводники	115
§ 1. Введение	115
§ 2. Переходы от металла к изолятору в стехиометрических окислах с d -зонами	119
§ 3. Металл-аммиачные растворы	121
§ 4. Металлы в расплавленных щелочно-галогидных соединениях	127
§ 5. Вольфрамовые бронзы	128
§ 6. Титанаты и танталаты	133
§ 7. Проводимость, связанная с d -зонами в ферромагнитных полупроводниках	135
§ 8. Подвижность электронов в полупроводниках с вырожденным электронным газом	137
§ 9. Магнетосопротивление в вырожденных зонах	140
§ 10. Проводимость по примесной зоне	141
§ 11. Стекла и расплавы, содержащие ионы переходных металлов	145
Литература	149

Н. Мотт

Электроны в неупорядоченных структурахРедактор *Е. И. Майкова*Художник *С. А. Бычков*Художественный редактор *П. Ф. Некунда*Технический редактор *Т. А. Мирошина*

Сдано в производство 17/IX 1968 г.

Подписано к печати 29/1 1969 г.

Бумага тип. № 3 84×108¹/₃₂ = 2,69 бум. л. 9,03 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 8,13.

Изд. № 2/4521. Цена 56 к. Зак. 1443.

Тем. план 1969 г. изд-ва «Мир» пор. № 53

ИЗДАТЕЛЬСТВО „МИР“

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой
 Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР,
 Измайловский проспект, 29