

Н. МОТТ, Э. ДЭВИС

**ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
В НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВАХ**





ELECTRONIC PROCESSES
IN NON-CRYSTALLINE
MATERIALS

by

N. F. MOTT

*Cavendish Professor of Physics
in the University of Cambridge*

and

E. A. DAVIS

*Royal Society Mr. and Mrs. John Jaffe
Donation Research Fellow
Cavendish Laboratory, University of Cambridge*

CLARENDON PRESS
OXFORD 1971

Н. МОТТ, Э. ДЭВИС

**ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
В НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВАХ**

Перевод с английского

под редакцией проф. Б. Т. Коломийца

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
МОСКВА 1974

Д4
19063

74-5677a

В книге, одним из авторов которой является известный физик-теоретик Н. Мотт, рассматриваются электрические, оптические и магнитные свойства некристаллических веществ, теория для которых была развита лишь в последнее десятилетие.

В первых шести главах содержится обзор теории в отношении к жидким металлам и полуметаллам, к полупроводникам, к примесной проводимости и смежным проблемам, включая переход металл — изолятор в некристаллических системах. Последние главы посвящены детальному обзору некристаллических полупроводников, включая германий и кремний, халькогенидные стекла и селен, и интерпретации их свойств в аспекте моделей, предложенных в книге.

Книга будет полезна для широкого круга научных работников, инженеров, а также преподавателей и студентов высших учебных заведений.

М $\frac{20403-055}{041(01)-74}$ 55-74

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА РУССКОГО ИЗДАНИЯ

Последние 10—15 лет отличаются интенсивным развитием экспериментальных и теоретических исследований в области некристаллических веществ. Достаточно упомянуть, что, например, в 1970 г. было опубликовано более 350 научных статей, имеющих непосредственное отношение к указанной проблеме. Все эти статьи опубликованы в самых разнообразных по своему направлению журналах и практически во всех странах мира, где ведутся исследования в области физики твердого тела, и в частности физики полупроводников. Столь большое внимание к некристаллическим веществам связано как с общим интересом к неупорядоченным системам, так и с непрерывно возрастающим использованием этих материалов в технике.

В 1963 г. появилась книга А. И. Губанова «Квантово-электронная теория аморфных полупроводников», сыгравшая существенную роль в развитии теоретических и экспериментальных исследований в нашей стране и за рубежом. Однако, как это следует из ее названия, она посвящена главным образом теоретическим вопросам. Монографии же, объединяющей обширный теоретический материал и еще более обширный в области эксперимента, до последнего времени не существовало. Пробел этот, хотя и не в полной мере, впервые восполняется книгой Мотта и Дэвиса, и в этом ее несомненное достоинство.

Один из авторов, проф. Н. Мотт,— крупный английский физик-теоретик, известный советским читателям-физикам по многим оригинальным работам и ряду монографий, изданных в русском переводе. В свое время проф. Н. Мотт возглавлял за рубежом теоретические исследования в области неупорядоченных систем. Его перу принадлежит цикл фундаментальных работ в этом направлении, в том числе и обзор «Электроны в неупорядоченных структурах», переведенный на русский язык в 1967 г.

Круг вопросов, которые авторы стремились охватить в книге, исключительно широк. Равное место в нем занимают как обзор теоретических построений для электронов в неупорядоченных системах, базирующихся в основном на одноэлектронном подходе (гл. 2—3), так и довольно подробный анализ электрических и оптических явлений (гл. 7), а также анализ структуры, свойств

и способов получения ряда конкретных материалов (гл. 8—10). Весьма уместно в книгу включены главы, посвященные много-частичным эффектам — поляронам, фононам и фазовым переходам «металл — диэлектрик», а также перескоковой проводимости (гл. 4—6), которые хотя и рассматриваются в основном для кристаллических тел, тем не менее имеют непосредственное отношение к проблемам движения носителей заряда в собственно неупорядоченных системах. В книге нашел отражение огромный фактический материал, подкрепленный обширной библиографией оригинальных работ.

Надо сказать, что в настоящее время в физике неупорядоченных систем, пожалуй, как ни в какой другой области физики твердого тела, существует огромное разнообразие различных подходов и методов и нет какой-либо общепринятой точки зрения, способной объяснить большую совокупность экспериментальных данных. Это обусловлено, с одной стороны, многообразием и с другой — спецификой возникающих здесь проблем. Во всяком случае, попытка обобщить и связать известные данные теории и эксперимента представляет чрезвычайно сложную задачу, и следует признать, что она решена Н. Моттом и Э. Дэвисом довольно успешно.

При этом, естественно, авторам не удалось избежать и некоторых недостатков, наиболее ощутимых для физиков-теоретиков. Так, наряду с очень «физичными» рассуждениями хотелось бы видеть в книге более строгое изложение теорий. Это касается, в частности, вопросов природы электронных состояний в полностью неупорядоченных полупроводниках, явлений переноса, эффекта Холла и др. Без внимания остались математически более сильные теории, в то время как теория Займана, применимая, строго говоря, лишь к жидким щелочным металлам, рассматривается весьма подробно. Более детального анализа заслуживают явления перехода «металл — диэлектрик» в неупорядоченных материалах и, в частности, под действием сильного электрического поля (так называемый эффект переключения). В соответствующей же главе авторы останавливаются в основном на переходе такого типа в кристаллах.

Отмеченные недостатки не умаляют большой ценности книги, в которой довольно полно отражено состояние исследований некристаллических материалов на конец 1970 г. Однако, поскольку с того времени появилась весьма обширная литература, касающаяся как теории и эксперимента, так и многих технических применений неупорядоченных материалов, представлялось целесообразным привести в советском издании данной книги ряд дополнительных ссылок на наиболее важные и интересные работы, выполненные в 1971—1972 гг. как в нашей стране, так и за рубежом. В этот дополнительный список литературы не включены

весьма интересные работы, представленные на IV Международной конференции по аморфным и жидким полупроводникам (Анн-Арбор, США, 1971 г.) и на Международной конференции по этой же проблеме, проводившейся в Софии в 1972 г. Соответствующие труды читатель может найти в *Journal of Non-Crystalline Solids*; 8—10 (1972) и в Трудах Софийской конференции, изданных Болгарской Академией наук. Большая библиография по фотоэлектрическим явлениям в стеклообразных полупроводниках содержится в обзоре Б. Т. Коломийца и В. М. Любина, опубликованном в *Physica Status Solidi* (a), том 17, 1973.

Что касается работ советских авторов, то дополнительный перечень литературы охватывает более длительный период, а именно начиная приблизительно с 1965 г. Это продиктовано тем, что авторы книги ссылаются на монографию А. И. Губанова, выпущенную в 1963 г. (английский перевод был издан в 1965 г.) и обзор Б. Т. Коломийца по халькогенидным стеклообразным полупроводникам, опубликованный в *Physica Status Solidi* в 1964 г., а более поздние обширные теоретические и экспериментальные исследования, проведенные в СССР, к сожалению, не нашли должного отражения в книге.

Дополнительная библиография, приводимая в данном издании книги, разумеется, не претендует на исчерпывающий характер. В связи с обилием литературы в нее включены ссылки лишь на наиболее интересные работы. Дополнительная библиография приводится в конце книги, вслед за основным списком цитированной авторами литературы, и разделена на части, соответствующие отдельным главам книги.

Мы искренне признательны проф. Н. Мотту, любезно написавшему предисловие к русскому изданию его книги.

Перевод выполнен А. И. Губановым (гл. 1—4), О. В. Константиновым (гл. 5—7) и Т. Ф. Мазец (гл. 8—10 и приложения).

Б. Коломиец

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Я очень рад предпослать несколько вступительных слов к русскому изданию книги «Электронные процессы в некристаллических веществах», написанной д-ром Э. Дэвисом и мной. С особым удовольствием я узнал, что эта книга будет издана в Советском Союзе, поскольку именно советские ученые внесли огромный вклад в наши представления о популярной в настоящее время области физики — физике неупорядоченных систем. Мне хотелось бы особо отметить работы проф. Б. Т. Коломийца и его сотрудников, которые установили одно из самых существенных свойств некристаллических полупроводников, а именно то, что эти материалы не поддаются легированию примесями и ведут себя как собственные полупроводники. Эти работы послужили стимулом к развитию большого количества как прикладных, так и теоретических исследований. Первой монографией, посвященной неупорядоченным системам, явилась, как известно, книга А. И. Губанова «Квантово-электронная теория аморфных проводников»; она сыграла наиболее важную роль в интерпретации экспериментальных фактов и показала теоретикам всего мира, какое множество данных еще ждет своего объяснения.

Мы с д-ром Дэвисом надеемся, что наша попытка изложить основы физики некристаллических веществ окажется полезной не только для решения чисто научных проблем, но и для многих технических приложений в области электроники твердого тела.

Невилл Мотт

Кэмбридж,
20 ноября 1972 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ К АНГЛИЙСКОМУ ИЗДАНИЮ

Десять лет назад наше теоретическое представление об электронах в некристаллических телах находилось в зачаточном состоянии. Разделение веществ на металлы, полупроводники и диэлектрики основывалось на зонной теории, которая исходит из предположения, что вещество является кристаллом. Согласно зонной теории, диэлектрик — это вещество, имеющее энергетическую щель между зоной проводимости и валентной зоной, а прозрачным является тот диэлектрик, у которого эта щель больше энергии кванта видимого света. Обычное натриевое стекло — прозрачный диэлектрик; следовательно, должна существовать щель. Однако даже сейчас мы еще не знаем, как рассчитать эту щель, но представления, которыми следует пользоваться, достаточно ясны.

Заметной вехой на пути исследования этой проблемы послужило количественное объяснение электрических свойств жидких металлов, выдвинутое Займаном в 1960 г. Это была теория слабой связи, в которой влияние каждого атома на электрон рассматривалось как малое. Успех теории стимулировал исследование вопроса о том, что произойдет в случае сильного взаимодействия, которое должно возникать при наличии энергетического зазора.

Ключевыми моментами оказались принцип Иоффе и Регеля [257], согласно которому средняя длина свободного пробега не может быть меньше расстояния между атомами, и представление о локализации, введенное Андерсоном в его статье «Отсутствие диффузии в некоторых хаотических решетках», опубликованной в 1958 г. [18]. В некотором смысле изложение нашей книги сконцентрировано вокруг этих двух вопросов. На этой основе мы разработали качественную теорию, и поскольку добиться математической строгости в данном вопросе отнюдь не легко, мы, колеблясь, делали догадки при анализе тех проблем, которые в настоящее время еще не решены. Наша цель — предложить модели, которые можно сравнить с экспериментом. Мы выбрали экспериментальные результаты, также имея в виду сравнение с нашей теорией и нашими догадками. Так, например, приводится достаточно полная сводка данных, полученных к октябрю 1970 г. об электрических и оптических свойствах некоторых аморфных

полупроводников, в частности кремния, германия, халькогенидных стекол и селена.

Гораздо меньше говорится о проводимости стекол, содержащих ионы переходных металлов, так как, по нашему мнению, этот вопрос больше подходит для книги о поляронах. Глава о проводимости по примесям не является исчерпывающей; она включена потому, что проводимость по примесям — это наиболее полно исследованный процесс проводимости в хаотическом поле. Мы довольно мало касаемся явления переключения, опасаясь, что все сказанное слишком быстро устареет.

В заключение авторы с удовольствием благодарят своих многочисленных коллег, которые интересуются некристаллическими веществами и которые помогли написать эту книгу. Особенно мы благодарны д-ру Т. Е. Фаберу за предоставление некоторых таблиц из его готовящейся книги, а также д-ру Р. С. Алгайеру за таблицу в приложении.

Кэмбридж,
октябрь 1970 г.

*Н. Мотт
Э. Дэвис*

ГЛАВА 1

ВВЕДЕНИЕ

Предметом настоящей книги являются те свойства некристаллических веществ, которые обусловлены движением электронов, в частности электропроводность и оптическое поглощение. К некристаллическим веществам относятся жидкие металлы и полупроводники, стекла и аморфные напыленные пленки. С некристаллическими телами тесно связано также описанное в настоящей книге явление проводимости по примесям в полупроводниках, когда электрон движется прямо (посредством туннельного эффекта) от одного атома примеси или точечного дефекта к другому. Независимо от того, является ли среда, окружающая примесные атомы, кристаллической или нет, атомы примеси распределены хаотически, так что проводимость по примесям представляет собой простой пример движения электронов в неперiodическом силовом поле.

Книга начинается с описания двух теоретических представлений, необходимых для объяснения этих явлений. В гл. 2 приведена теория невзаимодействующих электронов в жесткой некристаллической системе атомов. Под жесткой системой мы понимаем модель, в которой пренебрегают влиянием фононов и искажений решетки типа поляронов, вызываемых электронами. Для многих явлений, описанных в настоящей книге, это закономерно; например, сопротивление жидкого металла определяется главным образом рассеянием электронов вследствие неупорядоченного расположения атомов, а сопротивление неупорядоченного сплава обычно рассчитывается без учета энергии, которая может быть передана атому при рассеянии электрона (см. § 1).

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

распределения Ферми. Плотность состояний в принципе может быть определена экспериментально, например, по фотоэмиссии (7.7.1). Согласно имеющимся опытным данным, ход плотности состояний в жидком или некристаллическом теле, вообще говоря, не сильно отличается от соответствующего хода в кристалле, за исключением того, что тонкая структура может быть смазана и в запрещенной энергетической зоне в полупроводниках могут появиться локальные состояния. На фиг. 2.1 показаны возможные типы функции плотности состояний.

С другой стороны, описание состояний индивидуального электрона, применяемое в кристаллах, не всегда пригодно для некристаллических тел. Если в кристаллическом теле пренебречь влиянием фононов, то каждый электрон описывается волновой функцией Блоха

$$\psi = u(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (1.1)$$

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

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

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

В случае некристаллических тел возможны два варианта. В первом варианте средняя длина свободного пробега велика, так что $kL \gg 1$. Это имеет место в большинстве жидких металлов и в зоне проводимости жидких инертных газов. Тогда волновой вектор \mathbf{k} все еще является хорошим квантовым числом, и поверхность Ферми еще можно определить. Поскольку жидкость или аморфное твердое тело не имеют выделенных осей симметрии, поверхность Ферми должна быть сферической. Действительно, при большой длине свободного пробега функция плотности состояний может быть найдена из модели свободных электронов. Это будет показано в гл. 3, посвященной проблеме жидких металлов и другим аналогичным проблемам.

Если же в жидком или аморфном теле атомный потенциал (или псевдопотенциал) достаточно велик, то он должен вызывать силь-

ное рассеяние, что приводит к малой длине свободного пробега ($kL \sim 1$)¹).

С нашей точки зрения, в этом заключается наиболее существенное различие между теориями кристаллических и некристаллических тел. В последнем случае часто получается, что электроны обладают энергиями, для которых $kL \sim 1$. Как мы увидим в следующих главах, это имеет место для носителей тока в большинстве аморфных и жидких полупроводников. При таких условиях правило отбора для \mathbf{k} ²) нарушается при оптических переходах (см. 2.11, 7.6.2). Имеется много данных, что в этом случае коэффициент Холла R_H меньше значения, предсказанного обычной формулой ($R_H = 1/nec$), и даже может иметь не тот знак (см. 2.12).

Иоффе и Регель [257] впервые подчеркнули, что значения L , при которых $kL < 1$, не имеют смысла. Это заставляет ожидать, что при достаточно сильном взаимодействии носителя тока с атомами должно произойти нечто новое. Губанов [216]³) и Баньяи [42] впервые предположили, что вблизи краев зоны проводимости и валентной зоны в большинстве некристаллических тел состояния *локализуются*; понятие локализации будет играть большую роль в настоящей книге. Локализованные состояния не представляют собой ничего необычного; это просто «ловушки», и наиболее прямое доказательство их существования в аморфных телах получено измерениями времени переноса инжектированных носителей тока (см. 7.4.3). Если температурная зависимость дрейфовой подвижности описывается активационным законом, то можно сделать вывод о существовании роли ловушек. Новым в случае аморфных тел является то, что может иметь место непрерывная плотность состояний $N(E)$, причем в некотором интервале энергий все состояния являются ловушками, иными словами, локализованы, и подвижность при нуле температуры обращается в нуль, даже если волновые функции соседних состояний перекрываются.

Эти представления получили общее признание в теории проводимости по примесям в легированных и компенсированных полупроводниках, которую полностью поняли лишь в начале 1960-х годов. Атомы примеси в этих веществах находятся в случайных положениях, и, кроме того, вблизи каждого атома электрон подвержен действию случайного потенциала, что обсуждается в гл. 6. Наше понимание локализации в этом случае бази-

¹) Это не обязательно так. В идеальном кристалле может иметься энергетическая щель, и тем не менее $L \rightarrow \infty$. В случае слабого нарушения ближнего порядка в аморфном теле значение L все еще велико, что подтверждается экспериментально (см., например, [566]) и теоретически (Губанов [565], гл. 6—8).— *Прим. перев.*

²) Согласно этому правилу, $\mathbf{k} - \mathbf{k}' \pm \mathbf{q} = 0$, если \mathbf{k} и \mathbf{k}' — волновые векторы до и после перехода, а \mathbf{q} — волновой вектор света.

³) Точнее, Губанов [565].— *Прим. перев.*

руется на работе Андерсона [18], которая является центральной для нашей темы и обсуждается в гл. 2. В случае проводимости по примесям всякий раз, когда электрон движется от одного центра к другому, он испускает или поглощает фотон; процессы с поглощением фотона и определяют скорость движения электрона. В результате проводимость характеризуется энергией активации и имеет вид

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

она стремится к нулю при низких температурах¹⁾. Назовем этот вид переноса заряда *термически активированными перескоками*, или просто перескоками. Они также ответственны за проводимость на переменном токе $\sigma(\omega)$ при частоте ω , пропорциональную $\omega^{0,8}$. При этом процессе электрон перескакивает между парами локализованных состояний, каждый раз поглощая или испуская фотон.

Распространение идеи локализованных состояний на некристаллические полупроводники несколько рискованно, но представляется весьма вероятным, что такие состояния в большинстве случаев действительно существуют вблизи краев зоны проводимости и валентной зоны. Если это так, то можно определить энергию E_C , которая отделяет область энергий, где электроны локализованы, от области, в которой они не локализованы. Эта энергия впервые была введена Моттом [365], и представление о ней обсуждается в гл. 2. Для энергий, лежащих по одну сторону от E_C , перенос заряда возможен только путем термически активированных перескоков, включающих взаимодействие с фотонами, так что подвижность стремится к нулю с температурой. В области энергий по другую сторону от E_C даже при абсолютном нуле температуры может происходить диффузия, и коэффициент диффузии не содержит энергии активации. Поскольку подвижность μ связана с коэффициентом диффузии D соотношением $\mu = eD/kT$, то произведение μT является конечным, когда $T \rightarrow 0$. Мы полагаем, что при $T = 0$ произведение μT обнаруживает разрыв при $E = E_C$ (см. гл. 2). Это приводит нас к понятию *скачка подвижности* (см. фиг. 2.17). За исключением случая низких температур, носители заряда во многих некристаллических полупроводниках находятся в нелокализованных состояниях в интервале энергий порядка kT выше E_C ; справедливо это или нет при заданной температуре, зависит от интервала энергий локализованных состояний у края зоны.

В гл. 2 выводятся формулы для термо-э.д.с. Поскольку эффект Холла оказывается аномальным, наиболее надежным методом

¹⁾ При очень низких температурах предсказана и обнаружена в некоторых случаях (см. гл. 2, 6, 8) зависимость вида $\exp(-\text{const}/T^{1/4})$.

определения того, являются ли носители тока электронами или дырками, служит измерение термо-э. д. с.

Гл. 4 посвящена фононным эффектам. Последние могут быть трех видов.

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

б) Как мы видели, фононы, обмениваясь энергией с электроном, могут делать возможным его перескок из одного локализованного состояния в другое, как, например, в случае проводимости по примесям.

в) Фононы могут захватываться электроном и образовывать *полярон малого радиуса*. Такие процессы, как образование полярона, при котором захватывается несколько фононов, так что взаимодействие между электроном и фононом нельзя считать малым возмущением, играют роль в проводимости по примесям и в других явлениях во всех полярных полупроводниках. Поэтому в гл. 4 описано поведение поляронов в кристаллических полупроводниках с узкими зонами как введение к родственным проблемам в некристаллических телах.

В гл. 5 рассмотрен переход металл — диэлектрик как в кристаллах, так и в некристаллических веществах. Для включения этой главы имеются две причины.

а) В полупроводниках с узкими зонами в случае проводимости по примесям корреляционные эффекты, обусловленные отталкиванием между парой электронов на одном и том же атоме, часто играют существенную роль и предсказания одноэлектронной теории становятся качественно неверными.

б) Многие исследования перехода металл — диэлектрик связаны с измерением проводимости по примесям, и потому их можно понять только в рамках теории, рассматривающей движение электронов в неперiodическом поле.

Переход металл — диэлектрик представляет собой существенно многоэлектронный эффект, а теория многих тел или по крайней мере учет взаимодействия между электронами существенны во многих других проблемах. В частности, вводя локализованные состояния, мы сталкиваемся с тем, что благодаря члену e^2/r_{12} энергия ионизации и электронное сродство для того же состояния неодинаковы. Поэтому во многих случаях, вероятно, лучше определять квантовомеханические состояния как занятые однократно, а не дважды. Именно таким образом рассматривается проводимость по примесям в гл. 6. Фактически применение теории многих тел к предмету настоящей книги едва началось.

Последние четыре главы содержат подробное описание свойств ряда некристаллических полупроводников, а также попытку описать их в рамках моделей, выдвинутых в настоящей книге.

ГЛАВА 2

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

2.1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящей главе вводятся некоторые теоретические понятия и формулы, связанные с рассмотрением электронных процессов в некристаллических телах, особенно электропроводности и оптического поглощения. Там, где это не оговорено особо, обсуждение ведется в рамках того же приближения, которое обычно используется в зонной теории кристаллов, причем взаимодействие e^2/r_{12} между электронами учитывается лишь постольку, поскольку оно может быть включено в усредненное поле Хартри — Фока.

Как отмечено в гл. 1, существует одно понятие, которое одинаково применимо как к кристаллическим, так и к некристаллическим телам. Это — плотность электронных состояний, обозначаемая $N(E)$ и определяемая так, что $N(E) dE$ — число состояний в единице объема для электрона системы с заданным направлением спина и с энергией в интервале между E и $E + dE$. Эта функция существует независимо от природы состояний. Тогда при температуре T число электронов в интервале энергий dE для каждого направления спина равно

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

где $f(E)$ — функция распределения Ферми

$$f(E) = \frac{1}{[e^{(E-\zeta)/kT} + 1]}.$$

Уровень Ферми ζ является функцией T и стремится к предельному значению E_F , когда $T \rightarrow 0$. Энергия E_F отделяет заполненные состояния от незаполненных.

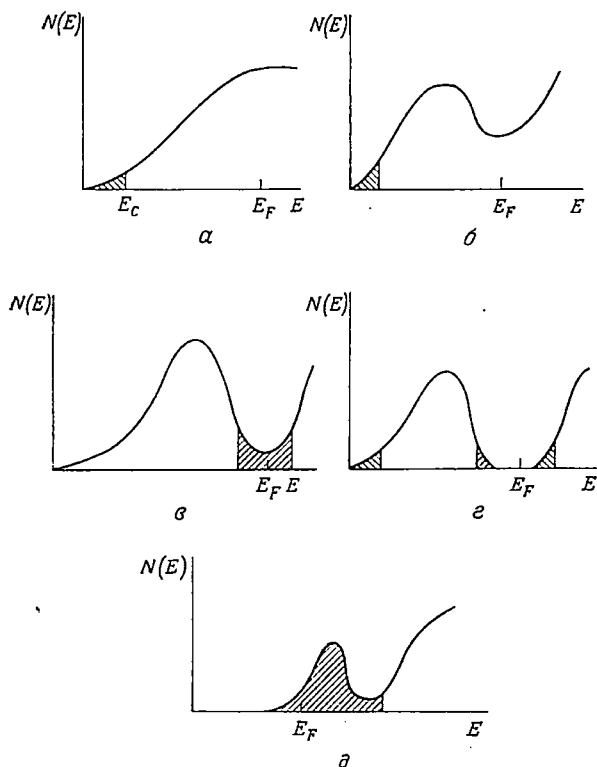
Как мы отметили в гл. 1, зависимость $N(E)$ следует рассматривать для двух различных случаев. В первом случае рассеяние электронов каждым атомом мало и электроны описываются волновыми функциями, каждая с достаточно хорошо определенным волновым числом k . Средняя длина свободного пробега L велика, и неточность Δk , вытекающая из соотношения $L\Delta k \sim 1$, такова, что $\Delta k/k \ll 1$. При этом условии энергия E каждого электрона в первом приближении является параболической функцией k , так что

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

поверхность Ферми сферическая и плотность состояний электронов для каждого направления спина дается формулой для свободных электронов

$$N(E) = \frac{4\pi k^2}{8\pi^3} \frac{dE}{dk} = \frac{km}{2\pi^2 \hbar^2} \cdot \quad (2.1)$$

Эти условия обычно выполнены в жидких металлах и будут обсуждаться в следующей главе, где мы увидим, что m — не обязательно масса свободного электрона.



Ф и г. 2.1. Плотность состояний в некристаллических веществах.

E_F — уровень Ферми при температуре абсолютного нуля; локализованные состояния заштрихованы.

a — жидкий или аморфный металл; $б$ — полуметалл; $в$ — полуметалл с глубокой псевдощелью; $г$ — диэлектрик или собственный полупроводник; $д$ — примесная зона в сильно компенсированном полупроводнике n -типа.

Другой случай — взаимодействие велико, так что $\Delta k/k \sim 1$, и средняя длина свободного пробега мала ($kL \sim 1$); величина L не может быть меньше, как впервые заметили Иоффе и Регель [257]. Ниже в этой главе будет показано, что при сильном взаимодействии имеется вероятность локализации состояний. Этот случай проиллюстрирован на фиг. 2.1.

В любом случае плотность состояний $N(E)$, являющаяся непрерывной функцией E , сохраняет смысл, но только при $\Delta k/k \sim \sim 1$ возможны сильные отклонения от модели свободных электронов¹⁾. Некоторые из видов зависимости $N(E)$ показаны на фиг. 2.1, а позднее мы увидим, что случаи б, в и г на фиг. 2.1 соответствуют $\Delta k/k \sim 1$ (т. е. локализации) в областях, где отклонение $N(E)$ от значения для свободных электронов велико. В следующих разделах такие виды зависимости обосновываются.

В настоящей главе мы рассматриваем математический формализм, пригодный для расчета электрических свойств в случае, когда $\Delta k/k \sim 1$ или когда $a\Delta k \sim 1$, где a — расстояние между атомами. Случай большой длины свободного пробега, относящийся к жидким металлам, рассмотрен в гл. 3; при этом справедливо уравнение Больцмана. Однако, когда длина свободного пробега мала, необходим иной подход. Оптическое поглощение, обусловленное всеми электронами с энергиями вплоть до E , следует оценить с помощью элементарных методов квантовой механики и таким образом получить $\sigma(\omega)$ — проводимость при частоте ω . Вычислим ее для жесткой системы при $T = 0$ и для состояний, заполненных до уровня Ферми E ; результат обозначим $\sigma_E(\omega)$. Проводимость $\sigma_E(\omega)$ связана с коэффициентом поглощения α соотношением

$$\alpha = \frac{4\pi\sigma_E(\omega)}{n_0}, \quad (2.2)$$

где n_0 — вещественная часть показателя преломления.

Проводимость на постоянном токе при нулевой температуре для системы с состояниями, заполненными до энергии E , определяется как

$$159 \quad \sigma_E(0) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \sigma_E(\omega). \quad (2.3)$$

Это формула Кубо — Гринвуда (Гринвуд [205]), и ее вывод, как мы увидим, элементарен. Формула (2.3) существенна для понимания локализованных состояний.

2.2. ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ

Здесь мы еще раз обсудим понятие локализованных состояний, рассматривая проводимость на постоянном токе для системы с состояниями, заполненными до значения E_F . При низких температурах можно различить два предельных случая.

а) Ситуации, в которых проводимость определяется свойствами электронов с энергиями вблизи E_F . Так обстоит дело в металлах, кристаллических или жидких; это также случай проводимости

¹⁾ Это не совсем так, ибо уже во многих кристаллах даже при $\Delta k = 0$ плотность состояний отличается от функции для свободных электронов. — Прим. перев.

по примесям при низких температурах (гл. 6) независимо от того, происходит ли движение электронов путем термически активированных перескоков или нет.

б) Ситуации, когда подвижность электронов с энергиями вблизи уровня Ферми E_F равна нулю или пренебрежимо мала или когда $N(E)$ равна нулю. В этом случае ток переносится возбужденными электронами так же, как в собственном полупроводнике.

В этой главе обсуждаются примеры обоих типов проводимости, но пока мы ограничимся случаем «а». Может существовать область энергий, в которой величина $N(E)$ конечна, но состояния локализованы и подвижность электрона с такой энергией равна нулю при $T = 0$. При этих энергиях проводимость $\sigma_E(0)$ обращается в нуль, что может служить критерием локализации электронов с энергией E . Возможны и другие критерии локализации. Согласно одному из них, все собственные функции одноэлектронного уравнения Шредингера экспоненциально затухают в пространстве вне области, в которой собственная функция локализована, как это показано на фиг. 2.3. Точнее, любые собственные функции, которые не затухают указанным образом, встречаются настолько редко, что вносят в $\sigma_E(0)$ вклад, стремящийся к нулю, когда число атомов стремится к бесконечности. Иными словами, можно сказать, следуя Андерсону [18], что состояния локализованы, если электрон с энергией $E \pm dE$, помещенный в объем V , достаточно большой, чтобы удовлетворить принципу неопределенности, не диффундирует из области локализации. Мы считаем оба определения эквивалентными.

В случае «б» (собственный полупроводник) представление о локализации также важно; мы увидим, что для нелокализованных состояний величину $\sigma_E(0)$ можно считать равной $eN(E)kT\mu$, где μ — подвижность носителей с энергией E , если пренебречь взаимодействием с фононами. В случае локализованных состояний μ обращается в нуль при $T = 0$. При конечных температурах подвижность в основном обусловлена взаимодействием с фононами и на несколько порядков меньше, чем для нелокализованных (распространенных) состояний.

В этих утверждениях следует подчеркнуть один пункт, который подробно рассмотрен ниже в этой главе. Дело в том, что для любой модели некристаллической системы, например жидкости, возможно множество конфигураций; совокупность всех таких конфигураций назовем ансамблем. Любую величину, получаемую из квантовой механики, которую нужно сравнивать с опытом, следует усреднить по всем конфигурациям ансамбля. Результаты такого усреднения $\sigma_E(0)$ запишем как $\langle \sigma_E(0) \rangle$. Мы говорим, что состояния с энергией E локализованы, если

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

Это не означает, что величина σ равна нулю для всех конфигураций ансамбля; например, одна из возможных конфигураций жидкости — идеальный кристалл, и в нем нет состояний, локализованных в том смысле, как описано выше, но мы утверждаем, что для совокупности N атомов может существовать область энергий электрона такая, что доля конфигураций, для которых величина σ не равна нулю, стремится к нулю при $N \rightarrow \infty$. Другими словами, математическое ожидание σ стремится к нулю. Итак, определим локализацию следующим образом: для ферми-газа невзаимодействующих электронов с энергией Ферми E выполняется соотношение

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \langle \sigma_E(0) \rangle = 0.$$

2.3. ФОРМУЛА КУБО — ГРИНВУДА

Выведем теперь формулы для величин $\sigma(\omega)$ и $\sigma(0)$. Предположим, что собственные функции электрона с энергией E в непериодическом поле суть $\psi_E(x, y, z)$ и нормализованы на один электрон в объеме Ω . Предположим далее, что на электрон действует переменное поле $F \cos \omega t$, так что потенциальная энергия равна $ex \cdot F \cos \omega t$. Тогда вероятность того, что электрон в единицу времени перейдет из состояния с энергией E в любое из состояний с энергией $E \pm \hbar\omega$, равна

$$\frac{1}{4} e^2 F^2 \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) |x_{E \pm \hbar\omega, E}|_{\text{ср}}^2 \Omega N (E \pm \hbar\omega). \quad (2.4)$$

Матричный элемент $x_{E'E}$ имеет вид

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

а индекс «ср» в (2.4) означает усреднение по всем состояниям с энергией вблизи $E' = E \pm \hbar\omega$. Удобно записать¹⁾

$$x_{E \pm \hbar\omega, E} = \frac{\hbar}{m\omega} D_{E \pm \hbar\omega, E}, \quad (2.5)$$

где

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

Таким образом, (2.4) принимает вид

$$\left(\frac{\pi e^2 \hbar \Omega}{2m^2 \omega^2} \right) F^2 |D|_{\text{ср}}^2 N (E \pm \hbar\omega). \quad (2.6)$$

¹⁾ Формула (2.5) справедлива лишь в том случае, если ψ — собственные функции осциллятора с собственной частотой ω . В действительности же функции ψ совсем иные. Поэтому приведенный здесь вывод выражения (2.6) вызывает возражения. Корректный вывод формулы для проводимости можно найти в работах Кубо и др. [642] или Гринвуда [205]. — *Прим. перев.*

Введем теперь проводимость на частоте ω , обозначаемую $\sigma(\omega)$ и определенную так, что величина $\sigma(\omega)^{1/2} F^2$ равна средней скорости потери энергии в единице объема. Чтобы найти $\sigma(\omega)$, нужно умножить выражение (2.6) на $N(E) f(E) dE$ — число занятых состояний в единице объема в интервале энергий dE , на $1 - f(E + \hbar\omega)$ — вероятность того, что состояние с энергией $E + \hbar\omega$ свободно, на $\hbar\omega$ — энергию, поглощенную при каждом квантовом переходе, и на 2 для учета двух направлений спина. Интегрируя по всем энергиям, находим

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^2 \Omega}{m^2 \omega} \int \{f(E) [1 - f(E + \hbar\omega)] - f(E + \hbar\omega) [1 - f(E)]\} |D|_{\text{ср}}^2 N(E) N(E + \hbar\omega) dE. \quad (2.7)$$

Второй член в фигурных скобках содержит энергию, испускаемую при переходах вниз. Усредним теперь $|D|^2$ по всем начальным и конечным состояниям. Выражение в фигурных скобках сводится к

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

так что выражение (2.7) принимает вид

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^3 \Omega}{m^2} \int \frac{[f(E) - f(E + \hbar\omega)] |D|_{\text{ср}}^2 N(E) N(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} dE. \quad (2.8)$$

При $T = 0$ формула (2.8) упрощается:

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^3 \Omega}{m^2} \int \frac{|D|_{\text{ср}}^2 N(E) N(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega} dE. \quad (2.9)$$

Нижний предел интегрирования $E_F - \hbar\omega$ — наименьшая энергия электрона, способного поглотить квант; верхний предел равен E_F .

Чтобы получить проводимость на постоянном токе, возьмем предел $\sigma(\omega)$ при $\omega \rightarrow 0$. При $T = 0$ он зависит только от подынтегрального выражения при $E = E_F$. Определим $\sigma_E(0)$ как

$$\sigma_E(0) = \frac{2\pi e^2 \hbar^3 \Omega}{m^2} |D_E|_{\text{ср}}^2 [N(E)]^2, \quad (2.10)$$

где

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

Индекс «ср» означает усреднение по всем состояниям E и по всем состояниям $E' = E$. При $T = 0$ проводимость $\sigma(0)$ равна

$$\sigma(0) = [\sigma_E(0)]_{E=E_F}.$$

При конечной температуре

$$\sigma(0) = - \int \sigma_E(0) \frac{df}{dE} dE. \quad (2.11)$$

Назовем это выражение формулой Кубо — Гринвуда.

Теперь необходимо показать, что если рассеяние мало и средняя длина свободного пробега L велика, полученные формулы приводят к выражению, выведенному с помощью кинетического уравнения, а именно

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} = \frac{S_F e^2 L}{12\pi^3 \hbar}, \quad (2.12)$$

где $S_F = 4\pi k_F^3$ — площадь поверхности Ферми. Метод доказательства предложен Моттом [371]. Предположим, что применима модель свободных электронов и что существует такая длина свободного пробега, что $k_F L \gg 1$. Если определить объем v , равный объему сферы радиусом L , так, что

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

то фазы волновых функций в этих объемах не будут коррелированы. Таким образом, если определить δ как

$$\delta = \int^v \psi_{\mathbf{k}}^* \frac{\partial}{\partial x} \psi_{\mathbf{k}} d^3x, \quad (2.13)$$

то величина D будет равна сумме Ω/v вкладов, равных δ , но со случайными знаками. Поэтому можно записать ¹⁾

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

Для оценки величины δ запишем

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

и, полагая

$$|\mathbf{k} - \mathbf{k}'| = 2k \sin \frac{1}{2} \theta \approx k\theta,$$

где θ — угол рассеяния, приближенно получим $\delta = kv/\Omega$, если $kL\theta < 1$, в противном случае $\delta = 0$. Таким образом,

$$|D|_{\text{ср}}^2 = \left(\frac{\Omega}{v}\right) \left(\frac{k^2 v^2}{\Omega^2}\right) \int^{1/kL} \frac{2\pi\theta}{4\pi} d\theta = \frac{\pi L}{3\Omega}.$$

Подставляя (2.1) для $N(E)$, находим,

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

¹⁾ Последнее выражение справедливо только при $\Omega \gg v$. При достаточно большом L и большой концентрации n электронов (в металлах или сильно легированных полупроводниках) это условие не выполняется. Например, при $L = 10^{-8}$ см и $n = 2,5 \cdot 10^{17}$ см⁻³ $\Omega \approx v$. — *Прим. перев.*

что совпадает с (2.12) с точностью до множителя 2. Нельзя надеяться получить правильный числовой множитель таким грубым методом.

Средняя длина свободного пробега зависит от механизма рассеяния; методы ее вычисления обсуждаются в следующей главе.

Эдвардс [150], исходя из предположения о слабо рассеивающих потенциалах, также вывел формулу Больцмана на основе формализма Кубо — Гринвуда. Он непосредственно доказал, что формула (1.2) с величиной $I(\theta)$, определяемой в борновском приближении, следует из формулы (2.10).

Распространение этого метода на проводимость при частоте ω дает формулу Друде

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma(0)}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \left(\tau = \frac{L}{u} \right). \quad (2.14)$$

Таким образом, оказывается, что проводимость обусловлена оптическими переходами с нарушением правила отбора по k ; это возможно вследствие конечной длины свободного пробега и вытекающей отсюда неопределенности k . Мы не будем выводить эту формулу, но отметим, что если k_1 и k_2 — волновые векторы до и после рассеяния, то приведенный выше метод пригоден только при условии $(k_1 - k_2)L \ll 1$. В этом случае

$$k_1 - k_2 \approx \frac{dk}{dE} \hbar \omega = \frac{\omega}{u},$$

где u — скорость у поверхности Ферми, так что вывод перестает быть справедливым, если $\omega \tau \sim 1$. При $\omega \tau \gg 1$ интеграл (2.13) для δ следует умножить на $1/(k_1 - k_2)L$, откуда ясно, почему в знаменателе формулы Друде появляется член $\omega^2 \tau^2$.

2.4. ОТСУТСТВИЕ ПРОВОДИМОСТИ В СЛУЧАЕ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ; ЗАКОН ω^2

В предыдущем разделе мы воспользовались формулой (2.1) Кубо — Гринвуда для вычисления проводимости в характерном для металла случае, когда плотность состояний конечна при энергии Ферми и $kL \gg 1$. Рассмотрим теперь противоположный случай, когда потенциальная энергия $V(x, y, z)$ уже не является малым возмущением в уравнении Шредингера

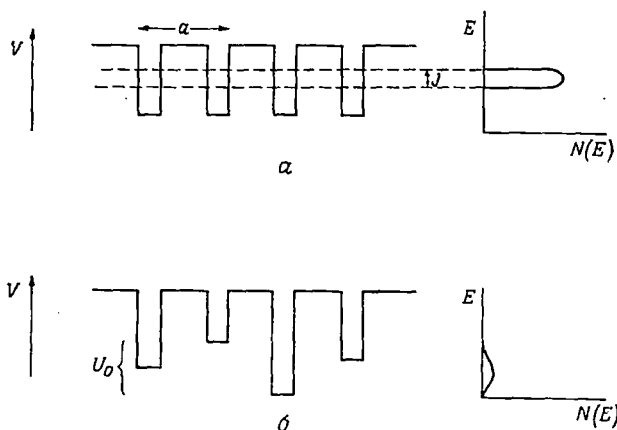
$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0.$$

Предельный случай — приближение сильной связи, при котором кристаллическая решетка потенциальных ям создает узкую полосу уровней, как показано на фиг. 2.2, а. Это имеет место в случае d -зоны переходного металла или доноров, создающих металлическую примесную зону в полупроводнике (гл. 6). Пусть ямы

настолько удалены друг от друга, что перекрытие атомных волновых функций $\varphi(r)$ соседних ям мало. Если индекс n означает n -ю яму, а \mathbf{R}_n — ее радиус-вектор, то блоховская волновая функция для электрона в кристалле имеет вид

$$\psi_h(x, y, z) = \sum_n \exp(ik \cdot \mathbf{R}_n) \varphi(r - \mathbf{R}_n). \quad (2.15)$$

Предположим, что функции φ сферически симметричны (s -функции). Тогда, если W_0 — энергетический уровень электрона в изолированной яме, то энергия электрона в простой кубической



Ф и г. 2.2. a — потенциальные ямы кристаллической решетки; b — потенциальные ямы решетки Андерсона.

В обоих случаях показана плотность состояний.

решетке, соответствующая волновой функции (2.15), равна

$$E = W_0 + W_h,$$

где

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

Здесь I — интеграл перекрытия, определяемый как

$$I = \int \varphi^*(r - a_n) H \varphi(r - a_{n+1}) d^3x, \quad (2.16)$$

где H — гамильтониан. Интеграл перекрытия будет встречаться в нашей книге много раз. Его точное выражение зависит от формы ям, но для нашей цели достаточно записать его в виде

$$I = e^{-\alpha R} I_0. \quad (2.17)$$

Здесь α определяется так, что $e^{-\alpha r}$ пропорциональна волновой функции электрона в изолированной яме ($\alpha = \sqrt{2m_0 W_0 / \hbar}$); $I_0 \approx \approx a^3 v_0 D_0$, где D_0 — глубина ямы, а v_0 — объем, в котором потен-

циальная энергия каждой ямы отлична от нуля, R — расстояние между ямой и ее ближайшим соседом ($R = a$ для простой кубической решетки).

Эффективная масса m^* на дне зоны равна

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2Ia^2}, \quad (2.18)$$

и ширина зоны J определяется как

$$J = 2zI,$$

где z — координационное число.

Рассмотрим, что произойдет с этой энергетической зоной в случае непериодической потенциальной энергии. Непериодический потенциал можно создать двумя способами:

а) смещая каждый центр на случайное расстояние, как, например, при колебаниях решетки, или нарушая дальний порядок (позиционное или пространственное разупорядочение);

б) добавляя случайную потенциальную энергию $1/2 U$ к каждой яме так, что энергетический уровень для электрона в яме становится $W_0 + 1/2 U$.

Запишем

$$\langle U^2 \rangle = U_0^2,$$

так что U_0 дает меру беспорядка. Получающаяся потенциальная энергия V изображена на фиг. 2.2, б. Назовем ее *потенциалом Андерсона* [18]. Он и будет рассмотрен в настоящем разделе, а случай \mathcal{A} отложим до 2.7.1.

Если потенциал U_0 мал, его действие приводит к возникновению средней длины свободного пробега L . Последняя может быть оценена из формулы (2.4) (борновское приближение). Используя теорию возмущений, находим

$$\frac{1}{L} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{1}{2} U_0 \right)^2 \frac{a^3 N(E)}{u}, \quad (2.19)$$

где энергию E и скорость u следует взять на уровне Ферми; a^3 — атомный объем. Используя формулу (2.1) для $N(E)$, получаем

$$\frac{1}{L} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 a^3 \left(\frac{1}{2} U_0 \right)^2. \quad (2.20)$$

Эта формула получается обычными методами теории столкновений [380]; иначе можно записать

$$\frac{a}{L} = \frac{(U_0/I)^2}{16\pi}. \quad (2.21)$$

¹⁾ Строго говоря, смещение уровня не равно добавке потенциальной энергии к яме; связь между ними гораздо сложнее и зависит от формы ямы, но это не влияет на последующие рассуждения авторов. — *Прим. перев.*

Мы уже ссылались на правило Иоффе и Регеля, согласно которому при $kL < 1$ средняя длина свободного пробега не имеет смысла. В середине зоны $ka \sim 1$, и в нашем случае из этого правила следует, что величина a равна наименьшей возможной длине

свободного пробега. При таких условиях знак вещественной волновой функции ψ будет меняться случайным образом от ямы к яме. Ожидаемый вид волновой функции показан на фиг. 2.3, а. Из формулы (2.21) следует, что это может иметь место, когда величина $U_0/I \sim 7$, т. е. $U_0/J \sim 7/12$ при $z = 6$.

Чтобы узнать, что произойдет, когда U_0 превзойдет это значение, рассмотрим пару ям на расстоянии R друг от друга с энергиями, смещенными от среднего значения на U_a, U_b . Как известно, две волновые функции для пары электронов в этих состояниях равны

$$\psi_1 = A\varphi_a + B\varphi_b;$$

$$\psi_2 = B\varphi_a - A\varphi_b.$$

Значения A, B и энергии E_1 и E_2 можно найти, минимизируя интеграл энергии; результаты получаются довольно громоздкими (см., например, [351]), но нам требуется упомянуть только следующие предельные случаи:

Фиг. 2.3. Форма волновой функции в модели Андерсона.

а — случай $L \approx a$; б — момент, предшествующий локализации ($E \gtrsim E_C$); в — момент начала локализации ($E \lesssim E_C$); г — сильная локализация.

Пунктиром показаны огибающие.

а) если $|U_a - U_b| \ll I$, то $A \sim B$ и $E_1 - E_2 \approx 2I$ и не может быть меньше $2I$;

б) если $|U_a - U_b| \gg I$, то

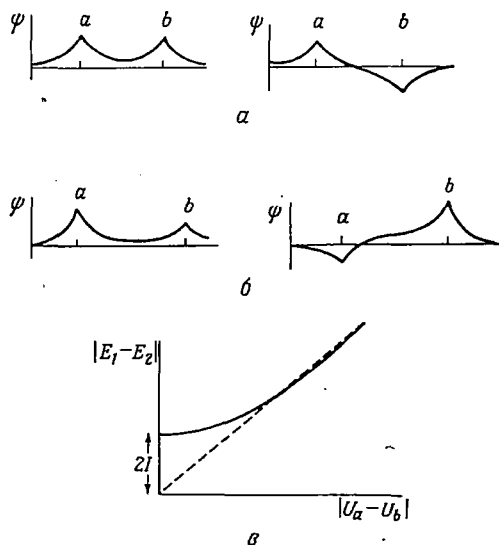
$$\frac{A}{B} \approx \frac{|U_a - U_b|}{2I}. \quad (2.22)$$

На фиг. 2.4 показаны волновые функции в обоих случаях, а также $E_1 - E_2$ в зависимости от $|U_a - U_b|$.

Полученные для двух ям результаты позволяют предположить, что в случае бесконечной системы будут возникать хаотические флуктуации амплитуды (и фазы) функции ψ при переходе от ямы к яме и что по мере возрастания величины U_0/J эти флуктуации усиливаются (фиг. 2.3, в). Несомненно, это имеет место. Однако если значение U_0/J очень велико, интуитивно ясно, что волновая функция изолированной ямы будет слабо возмущена всеми другими ямами и, следовательно, будет спадать экспоненциально с расстоянием (фиг. 2.3, в и г). Возникает существенный вопрос: происходит ли это в действительности, и если да, то при каком значении U_0/J ? Кроме того, если отношение U_0/J достаточно велико, то происходит ли это со всеми волновыми функциями системы или только с некоторыми?

Первый подход к этой проблеме содержится в важной работе Андерсона [18]. Более позднее обсуждение работы Андерсона можно найти у Займана [558], Андерсона [19] и Таулеса [503]. Андерсон

принимает потенциал, изображенный на фиг. 2.2, б, и ставит следующую задачу. Допустим, что в момент времени $t = 0$ электрон помещен в одну из ям. Что произойдет при $t \rightarrow \infty$? Имеется ли конечная вероятность того, что электрон диффундирует на большое расстояние при абсолютном нуле температуры, или вероятность найти электрон на большом расстоянии r убывает как $\exp(-2ar)$ и в таком случае диффузии нет? Андерсон нашел, что диффузии нет, если U_0/J больше некоей константы, которая зависит от координационного числа z и которая при $z = 6$ приблизительно равна пяти (см. подпись к фиг. 2.5). Это означает, что если $U_0/J > 5$, то волновые функции всех электронов системы будут типа показанных на фиг. 2.3, в, т. е. экспоненциально убывающими с расстоянием r от ямы n^1).



Фиг. 2.4. Четные и нечетные волновые функции для двух ям.

а — случай $U_a = U_b$; б — случай $U_a < U_b$ и $U_b - U_a \gg 2I$; в — график разности энергий двух состояний.

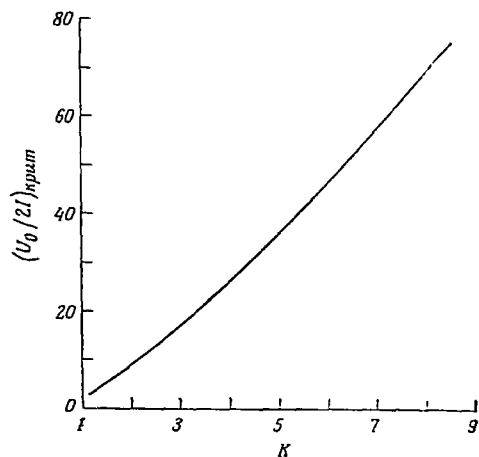
¹) Это справедливо только в приближении ближайших соседей, т. е. если пренебречь интегралами перекрытия между более далекими ямами. — Прим. перев.

Функция начального состояния имеет вид

$$\sum a_m \psi_m,$$

и коэффициенты a_m экспоненциально убывают с расстоянием между ямами m и n .

Другое и, возможно, более ясное истолкование условия Андерсона состоит в следующем. Возьмем электрон, локализованный в начальном состоянии в большом объеме радиусом Δx с энергией, заданной настолько точно, насколько это позволяет принцип неопределенности. Тогда если E лежит в центре зоны, то при выполнении условия $U_0/J > 5$ диффузия отсутствует, а в случае невыполнения амплитуда волновой функции электрона будет стремиться к нулю с возрастанием времени t .



Фиг. 2.5. Критическая величина $U_0/2I$, взятая из работы Андерсона [18].

В этой работе величина K связана с координационным числом z , а именно $K = 4,5$ для простой кубической решетки. В данной книге мы полагаем K пропорциональным z . Если используется величина K по Домбу [132], то критическая величина $U_0/2I$ должна быть равна 4,0 для решетки алмаза, 5,5 — для простой кубической решетки, 6,4 — для объемноцентрированной кубической решетки и 7,5 — для гранецентрированной кубической решетки.

Критическое значение U_0/J слабо зависит от координационного числа z . На фиг. 2.5 изображен график Андерсона для $U_0/2I$. При $z = 6$ величина U_0/J приблизительно равна пяти; опытные данные, которые будут приведены ниже, показывают, что для хаотического распределения центров это значение находится в удивительном согласии с экспериментом.

В некоторых более поздних работах [365, 371], посвященных локализации Андерсона, внимание сосредоточено на величине $\sigma(0)$. В отсутствие диффузии проводимость σ также должна обращаться в нуль для всех энергий в зоне. Можно исследовать σ_E для любой энергии E в зоне и поставить вопрос, обращается ли σ_E в нуль или нет. Чтобы получить результат, имеющий физический смысл, нужно вычислить среднее значение σ_E по всем конфигурациям ансамбля, т. е. при всех значениях U_i для каждой ямы i , таких, что $\langle U^2 \rangle = U_0^2$. Это среднее обозначено $\langle \sigma_E(0) \rangle$. Очевидно, при некоторых конфигурациях, а именно тех, в которых все или большая часть значений U малы, величина σ не обращается в нуль.

Возникает вопрос, дают ли такие состояния конечный вклад в случае бесконечного числа ям или они дают вклад, стремящийся экспоненциально к нулю для больших N . Этот вопрос был подробно исследован Моттом [371]. Использованный метод включал оценку проводимости при частоте ω , $\sigma(\omega)$, и было показано, что при всех конфигурациях, кроме той части, которая дает исчезающий вклад при $N \rightarrow \infty$, величина $\langle \sigma(\omega) \rangle$ ведет себя, как ω^2 при малых ω , и поэтому $\langle \sigma(0) \rangle$ обращается в нуль.

В качестве предварительной оценки рассмотрим две достаточно удаленные друг от друга ямы a и b , для которых величины U_a и U_b почти равны. Волновая функция будет иметь вид, показанный на фиг. 2.4, a , пока для любой ямы c , лежащей между a и b , выполняется неравенство $|U_c - U_a| \ll |U_b - U_a|$. Оценим вклад, который вносят в $\langle \sigma(\omega) \rangle$ ямы a и b . Если нижнее состояние занято, а верхнее свободно и если оба состояния различаются по энергии на $\hbar\omega$, то вероятность того, что в единицу времени поле $F \cos \omega t$ вызовет переход из одного состояния в другое, равна [ср. с (2.4)]

$$\frac{1}{4} F^2 \left(\frac{2\pi e^2}{\hbar} \right) |x_{ab}|^2 n(E_b).$$

Здесь $n(E) dE$ — средняя по ансамблю вероятность того, что E , энергия электрона в яме, лежит в интервале dE . Величина $n(E)$ порядка $1/U_0$. Поэтому, если в единице объема содержится N центров и состояния заполнены до уровня E_F и если $\hbar\omega/U_0 \ll 1$, то проводимость $\langle \sigma(\omega) \rangle$ определяется выражением

$$\frac{\pi e^2}{\hbar} (\hbar\omega)^2 [n(E_F)]^2 N^2 \int |x|^2 4\pi R^2 dR,$$

где R — расстояние между двумя ямами, а x следует вычислять при $E = E_F$. Нижний предел интеграла определяется условием, что для малых значений $\hbar\omega$ две ямы должны быть достаточно удалены, чтобы резонансная энергия $2I$ ($=2I_0 \exp(-\alpha R)$) не превышала $\hbar\omega$. Минимальное расстояние, обозначаемое R_ω , таким образом, равно

$$R_\omega = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{2I_0}{\hbar\omega}. \quad (2.23)$$

При таких расстояниях, когда отношение B/A [выражение (2.22)] не мало, величина x_{ab} имеет порядок R , хотя для больших расстояний, когда $B/A \approx 2I/|U_a - U_b|$, x_{ab} убывает экспоненциально с расстоянием. Следовательно, заметный вклад в интеграл обусловлен объемом между сферами радиусом R_ω и $R_\omega + \alpha^{-1}$. Поэтому находим, что

$$\langle \sigma(\omega) \rangle \approx \left(\frac{4\pi^2 e^2}{\hbar} \right) (\hbar\omega)^2 N^2 n^2 \frac{4\pi R_\omega^4}{\alpha}. \quad (2.24)$$

Поскольку $Nn = N(E)$ — плотности состояний, последнее выражение можно записать как

$$\langle \sigma(\omega) \rangle \approx \left(\frac{\pi e^2}{\hbar} \right) [N(E_F)]^2 \alpha^{-5} (\hbar\omega)^2 \left[\ln \left(\frac{I_0}{\hbar\omega} \right) \right]^4. \quad (2.25)$$

Этот вид формула Кубо — Гринвуда (2.14) принимает в случае локализованных состояний. Величина $\langle \sigma(\omega) \rangle$ стремится к нулю вместе с ω . Все матричные элементы D в (2.9) стремятся к нулю, как это можно видеть из (2.5), поскольку x стремится к конечному значению¹⁾.

Чтобы сделать приведенное доказательство строгим, нужно исследовать влияние на две рассмотренные ямы всех остальных ям. Следует показать, что число конфигураций ансамбля, для которых две волновые функции не локализованы в смысле фиг. 2.3, соответствует доле общего числа, стремящейся к нулю, при $N \rightarrow \infty$. Этот вопрос был исследован Моттом [371]. Присутствие всех остальных ям, конечно, всегда влияет на скорость убывания волновых функций в пространстве, так что α в выражении (2.17) не будет равно значению для изолированной ямы. В частности, α должно стремиться к нулю при стремлении U_0/J к критическому значению Андерсона, при котором начинается диффузия.

Формулу (2.25) удобно записать, полагая $N(E_F) = N/U_0$, т. е.

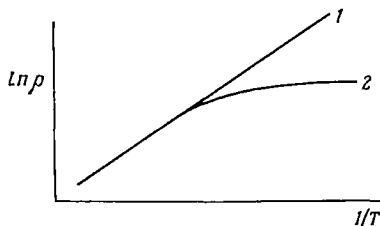
$$\langle \sigma(\omega) \rangle = \left(\frac{\pi^2 e^2}{\hbar} \right) N^2 \left(\frac{\hbar\omega}{U_0} \right)^2 \alpha^{-5} \left[\ln \left(\frac{I_0}{\hbar\omega} \right) \right]^4. \quad (2.26)$$

Пока величина kT не станет сравнимой с U_0 , проводимость σ не должна изменяться с температурой. Танака и Фэн [491] первыми получили «закон ω^2 » на модели этого рода — они рассматривали случай, когда $kT > U_0$. При этом нашу формулу следует умножить на U_0/kT . Дальнейшее упоминание об этой формуле имеется в 2.11 и в гл. 6.

Из приведенных рассуждений следует важный вывод, что $\langle \sigma(0) \rangle$ обращается в нуль, если отношение U_0/J достаточно велико. Конечно, $\sigma(0)$ обращается в нуль не при всех конфигурациях ансамбля, а только для доли, которая стремится к 100% при $N \rightarrow \infty$. Допуская, что результаты, полученные на модели Андерсона, применимы к реальным телам, можно ожидать, что в тонкой пленке возникнут «проводящие каналы», обусловленные статистическими флуктуациями, и сопротивление будет зависеть от толщины пленки, как показано на фиг. 2.6.

¹⁾ Это не очень убедительно; более того, ссылка на выражение (2.5) вообще не имеет смысла [см. примечание переводчика к формуле (2.5)]. — *Прим. перев.*

В литературе велась обширная дискуссия относительно пригодности подхода Андерсона (см. [371, 19]). Были приведены другие, совсем отличные соображения [153, 100, 386]. Авторы

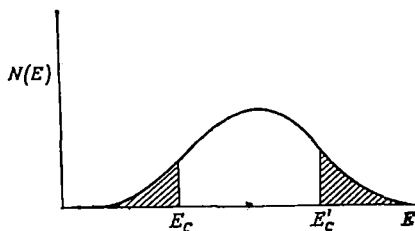


Ф и г. 2.6. Зависимость удельного сопротивления ρ от $1/T$ для толстой (1) и тонкой (2) пленок (схематично).

указанных работ вычислили подвижность в системе беспорядочно расположенных «жестких» рассеивателей и получили резкое падение подвижности при критической плотности.

2.5. СЛУЧАИ, КОГДА СОСТОЯНИЯ ЛОКАЛИЗОВАНЫ В ОДНОЙ ОБЛАСТИ ЭНЕРГИЙ И НЕ ЛОКАЛИЗОВАНЫ В ДРУГОЙ

Такое положение может иметь место в случае электрона в поле потенциальной энергии, изображенной на фиг. 2.2, б, если критерий Андерсона не выполнен, а также во многих других случаях,



Ф и г. 2.7. Плотность состояний в модели Андерсона, когда состояния в центре зоны не локализованы.

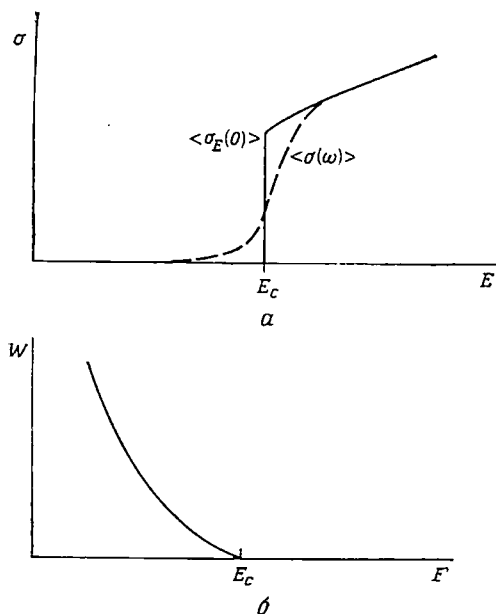
Локализованные состояния заштрихованы. Величины E_C и E'_C отделяют области энергии, где состояния локализованы и не локализованы.

обсуждаемых ниже. Величина $\langle \sigma_E(0) \rangle$ будет тогда конечна для значений энергии E в середине зоны, но может обращаться в нуль у ее краев, если там плотность состояний падает (см. [365, 371]). В этом случае критическая энергия E_C должна разделять две области, а именно:

$$\langle \sigma_E(0) \rangle \begin{cases} = 0 & (E < E_C), \\ \neq 0 & (E > E_C). \end{cases} \quad (2.27)$$

На фиг. 2.7 это показано для плотности состояний, получающейся при потенциале Андерсона. Другие примеры будут приведены ниже.

Мы можем лишь умоглядно рассуждать о поведении величины $\langle \sigma \rangle$ и волновых функций в окрестности энергии E_C . Мотт [368—371] предположил, что при значениях E , чуть меньших



Фиг. 2.8. *a* — проводимость $\langle \sigma_E(0) \rangle$ в зависимости от E при $T = 0$ в модели Андерсона.

Пунктирной линией показана функция $\langle \sigma(\omega) \rangle$ для малых ω или $\langle \sigma(0) \rangle$ для малых T .
b — энергия активации перескоков W в зависимости от E .

ния далеки друг от друга, то перекрытие орбиталей мало и вероятность перескоков также мала; с другой стороны, чем дальше электрон может туннелировать, тем из большего числа состояний он может сделать выбор и тем больше вероятность найти состояние с приблизительно той же энергией. Предположим поэтому, что, когда E стремится к E_C снизу, энергия активации перескока W стремится к нулю как величина, кратная $U_0 \alpha'^3$. Энергия W схематически показана на фиг. 2.8, *b*. Мы вернемся к этому вопросу в 2.9.

При значениях E , несколько больших E_C , волновые функции, как мы полагаем, должны иметь вид, показанный на фиг. 2.3, *b*; знак волновой функции на каждой яме также случаен, но волно-

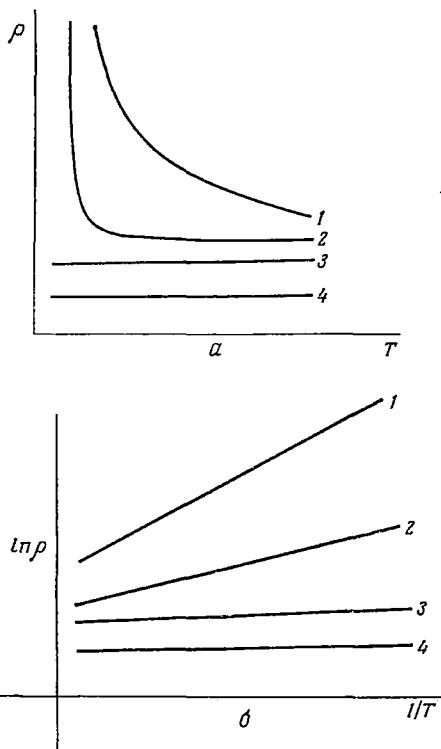
E_C , волновая функция имеет вид, показанный на фиг. 2.3, *a*; волновая функция на какой-либо яме будет иметь случайный знак и случайную амплитуду, но ее огибающая, показанная пунктиром, экспоненциально убывает как $e^{-\alpha'r}$, а $\alpha' \rightarrow 0$ при $E \rightarrow E_C$. При таких волновых функциях каждая локализованная орбиталь перекрывается со многими другими. Если состояния локализованы, электрон может двигаться, только перескакивая из одного состояния в другое и обмениваясь при этом энергией с фононами. Процессами, определяющими скорость движения, будут, конечно, те, в которых электрон получает энергию от фононов. В этой книге повсеместно будет использоваться соотношение, что если состоя-

вая функция распространяется по всей решетке. Назовем такую волновую функцию *распространенной*. Если волновая функция действительно имеет такой вид, то величина $\langle \sigma(0) \rangle$ конечна. Следовательно, имеется разрыв $\langle \sigma_E(0) \rangle$ при $E = E_C$, как показано на фиг. 2.8, а. В случае $\sigma(\omega)$ или проводимости при конечных значениях T разрыва нет, и следует ожидать, что функция будет иметь вид, показанный на фиг. 2.8, а пунктиром. Такие примеры приведены в различных частях книги.

Следует подчеркнуть, что не было дано формального доказательства наличия разрыва $\langle \sigma(0) \rangle$, и некоторые авторы думают иначе [100]. Этот вопрос обсуждался Моттом [371]. Мы полагаем, что экспериментальные данные, которые будут обсуждаться в книге, убедительно свидетельствуют в пользу разрыва.

На фиг. 2.9 представлен температурный ход проводимости согласно рассмотренной модели для значений E_F , лежащих выше и ниже критического значения E_C . В гл. 6 (фиг. 6.15) приведены примеры, взятые из исследования проводимости по примесям.

Дадим теперь численную оценку величины $\langle \sigma(0) \rangle$ для случая, когда E лежит чуть выше E_C . Неожиданным результатом нашей модели, как мы увидим ниже, является то, что значение параметра разупорядочения U_0 , при котором $L \sim a$, значительно меньше, чем требуется для локализации. Это означает, что при значениях E , близких к E_C , будут иметь место значительные флуктуации как амплитуды, так и фазы ψ от ямы к яме. В последующем анализе мы этим пренебрежем, что может привести к известной ошибке.



Фиг. 2.9. Зависимость удельной проводимости от температуры в модели Андерсона.
 а — зависимость ρ от T ; б — зависимость логарифма σ от $1/T$.
 1 и 2 — для E_F в диапазоне энергий, где состояния локализованы ($E < E_C$), 3 и 4 — для $E > E_C$.

Будем исходить из формулы (2.10) и предположим, что между волновыми функциями в каждой яме существует случайное соотношение фаз. Тогда

$$D = N^{1/2} \delta,$$

где $N = \Omega/a^3$ — число ям в объеме Ω , а

$$\delta = \int \psi_1 \frac{\partial}{\partial x} \psi_2 d^3x;$$

здесь интегрирование проводится по одной яме. Трудность задачи заключается в оценке величины δ . Примем, что она равна значению для перфоидической решетки (т. е. для $U_0 = 0$). Тогда величина δ близка к величине вектора тока, так что (см. конец гл. 2)

$$\delta \approx \left(\frac{m}{m^*}\right) \frac{\hbar a^3}{\Omega}, \quad (2.28)$$

где m^* — эффективная масса в перфоидической решетке, а k — волновое число¹⁾. Таким образом,

$$|D|^2 = \frac{\Omega}{a^3} \left(\frac{m}{m^*}\right)^2 \frac{k^2 a^6}{\Omega^2}.$$

Примем, что $k = \pi/a$, так что

$$|D|^2 \approx \left(\frac{m}{m^*}\right)^2 \frac{\pi^2 a}{\Omega}.$$

Подставляя это выражение в (2.10), находим

$$\sigma_E(0) = \left(\frac{2\pi^3 e^2 \hbar^3 a}{m^{*2}}\right) \{N(E_F)\}^2. \quad (2.29)$$

Если записать $\hbar^2/2m^*a^2 = I$ и $N(E) = 1/a^3 U_0$, получим

$$\sigma_E(0) = \left(\frac{8\pi^3 e^2}{\hbar a}\right) \left(\frac{I}{U_0}\right)^2. \quad (2.30)$$

Значение U_0 , при котором происходит переход Андерсона, равно

$$U_0 \sim 5J = 60I$$

при координационном числе $z = 6$. Это значит, что для энергии E , лежащей в середине зоны, металлическая проводимость в момент

¹⁾ Лучшее приближение, возможно, получается, если вместо (2.28) записать

$$\delta^2 = \frac{1}{3} \left[\left(\frac{m}{m^*}\right) k_F \frac{a^3}{\Omega} \right]^2.$$

Множитель $1/3$ происходит от усреднения k^2 по всем направлениям. Если теперь использовать для $N(E)$ формулу (2.1) для свободных электронов, проводимость свободного газа электронов совпадает с (2.12) при $L \approx a$, за исключением того, что множитель $12 \pi^3$ заменяется на $24 \pi^2$.

ее появления равна

$$\sigma_0 = 0,06 \frac{e^2}{\hbar a} \quad (2.31)$$

[для координационного числа $z = 6$; для других координационных чисел выражение (2.31) следует умножить на $(6/z)^2$]. При $a = 4 \text{ \AA}$ величина σ_0 составляет около $350 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Мотт [371] доказал, что выражение (2.31) дает минимальную металлическую проводимость, когда E становится больше порогового значения E_C , и для других случаев, только вместо a следует использовать расстояние a_E между локализованными состояниями, так что

$$\sigma_0 = 0,06 \frac{e^2}{\hbar a_E} \quad (2.31a)$$

Величину a_E можно определить следующим образом. Предположим, что разброс энергий ям U_0 в «хвосте» зоны тот же, что и всюду. Любое уменьшение плотности состояний обусловлено увеличением среднего расстояния между ямами, достаточно глубокими, чтобы создавать состояния в хвосте зоны. Таким образом, можно записать

$$N(E) = \frac{1}{a_E^3 U_0} \quad (2.32)$$

что позволяет определить величину a_E .

Если величина a_E определена таким образом, можно получить оценку значения E_C , при котором происходит локализация, а именно [371]

$$\alpha (a_E - a) = \ln \frac{5J}{U_0} \quad (2.33)$$

Если локализация происходит в середине зоны, правая часть этого уравнения равна нулю. Если, например, $J = U_0$, то

$$a_E = a + a^{-1} \ln 5,$$

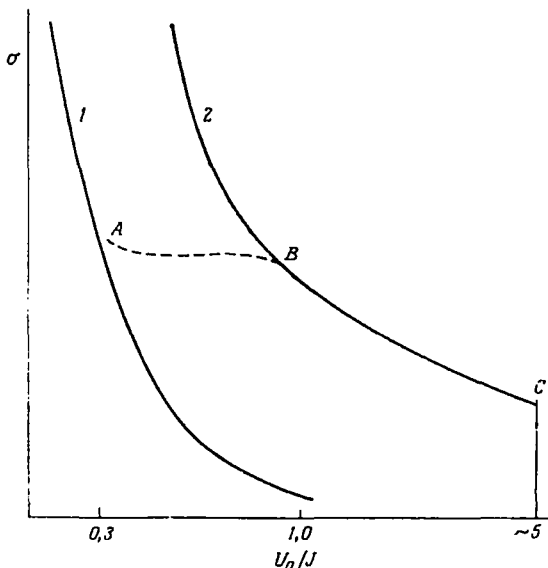
и $N(E_C)$ можно определить из (2.32).

При изложенном выше выводе выражения для σ_0 было сделано слишком много приближений, чтобы можно было рассчитывать получить надежные значения. Но приведенные в этой книге многочисленные данные свидетельствуют в пользу того, что наблюдается минимальная металлическая проводимость порядка предсказанной величины. Этот вопрос подробнее обсуждается в 2.7 и в гл. 6.

Для значительной области параметра I/U_0 имеем $L \sim a$. Согласно элементарным вычислениям, когда справедливо борновское приближение, для состояний в середине зоны Андерсона получаем

$$\sigma = \frac{16\pi}{3} \frac{e^2}{\hbar a} \left(\frac{I}{U_0} \right)^2 \quad (2.34)$$

и $L/a = 16\pi (I/U_0)^2$. При $U_0/I \cong \sqrt{16\pi} \sim 7$ можно ожидать, что σ остается постоянной при возрастании U_0/I , пока, как это видно из (2.30), отношение U_0/I не достигнет величины порядка $\sqrt{8\pi^3} \sim 16$; после этого σ уменьшается с $(I/U_0)^2$, пока не начнется локализация. На фиг. 2.10 показан ожидаемый вид зависимости. В 3.17 мы опишем, как с помощью измерения ЯМР в некоторых жидкостях можно различить три упомянутые области.



Фиг. 2.10. Зависимость удельной проводимости в модели Андерсона от U_0/J при $T = 0$.

1 — приближение Борна, 2 — формула (2.30); AB — промежуточная область.

В качестве еще одной интересной особенности отметим, что при $L \sim a$ нельзя ожидать пригодности формулы Друде. Величина τ в (2.14) в любом случае должна быть малой; однако, согласно приведенному здесь выводу, эта формула применима только в случае $L \gg a$. Проводимость $\langle \sigma(\omega) \rangle$ нелокализованных состояний будет определяться функциями $N(E)$ и $N(E + \hbar\omega)$, усредненными по всем возможным переходам, и может как возрастать, так и убывать с ω (ср. 3.15 и 7.6.5).

2.6. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ И МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

Модель Андерсона, описанная в предыдущем разделе, непосредственно применима к проводимости по примесям, а это явление рассматривается в гл. 6. Большая часть этой книги, однако,

основана на допущении, что некоторые из представлений, выведенных из упомянутой модели, особенно представления о локализованных состояниях, энергии E_C и минимуме металлической проводимости $\sigma_0 = 0,06e^2/\hbar a_E$, могут применяться к аморфным и жидким полупроводникам. Однако, прежде чем описывать эти более общие проблемы, мы должны установить, до какой степени адекватно приближение невзаимодействующих электронов (Хартри — Фока) для нашей задачи.

В приближении Хартри — Фока энергия состояния, полученного из одноэлектронного уравнения Шредингера, не зависит от того, занято ли состояние двукратно или однократно. Для металлов и вообще в случае нелокализованных волновых функций это приближение удовлетворительно. Однако как только появляются локализованные состояния, это приближение становится несправедливым, так как вследствие кулоновского отталкивания e^2/r_{12} между электронами энергия, требуемая для удаления первого электрона из дважды занятого состояния, меньше, чем для удаления второго. Таким образом, необходимо учитывать, что энергия состояния зависит от того, занято ли оно двукратно или однократно. Другими словами, сродство к электрону и потенциал ионизации не равны друг другу.

В случае рассмотренной нами в гл. 6 проводимости по примесям имеет место сильная локализация; разность $\epsilon_1 - \epsilon_2$ между потенциалом ионизации ϵ_1 и электронным сродством ϵ_2 велика. Следовательно, в этом случае мы будем иметь только однократно занятые центры. Последние вносят вклад в парамагнетизм, хотя, если волновые функции этих центров перекрываются, между ними возникает связь, по-видимому приводящая к антиферромагнетизму. Об этой связи известно мало.

В случае слабой локализации, как показано на фиг. 2.3, *в*, разность между электронным сродством и потенциалом ионизации должна быть мала. Число однократно занятых состояний при этом мало и возникает сильная связь между их спинами. Детального исследования магнитных свойств такой системы не производилось, но по мере того, как локализация становится слабее, следует ожидать постепенного появления спинового парамагнетизма Паули, не зависящего от температуры. Некоторые рассуждения по этому вопросу приведены в 6.9.

Можно сделать еще один важный вывод относительно локализованных состояний. Энергетические уровни зависят от того, занято ли электроном данное состояние или свободно. Числа заполнения окружающих состояний благодаря обменным силам также зависят от заполнения данного состояния. Влияние этих многочастичных эффектов на процессы переноса еще предстоит исследовать.

2.7. ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ

До сих пор мы рассматривали простейший возможный неперриодический потенциал, а именно модель Андерсона — кристаллическую систему ям случайной глубины. Теперь применим введенные понятия к другим системам. Начнем с плотности состояний. Как отмечено выше, если воспользоваться моделью невзаимодействующих электронов, понятие плотности состояний $N(E)$ пригодно как для кристаллических, так и для некристаллических тел. В предыдущем разделе мы видели, что, если состояния локализованы, волновые функции неодинаковы для двух направлений спина, но плотность состояний, усредненная по большому числу атомов, будет той же самой. Было установлено также, что в некоторых областях энергии волновые функции локализованы, а в других областях нет. В настоящем разделе мы рассмотрим плотность состояний, а также факторы, влияющие на нее, и приведем некоторые дальнейшие соображения относительно условий, при которых происходит локализация состояний. Имеется мало точных доказательств, и поэтому мы будем обобщать то, что можно извлечь либо из теоретических расчетов, основанных на приближениях, либо из экспериментальных наблюдений.

2.7.1. БЕСПОРЯДОЧНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕНТРОВ В ПРОСТРАНСТВЕ

Одной из простейших является задача о беспорядочной системе центров, каждому из которых соответствует атомная функция s -типа. Отличие от модели Андерсона заключается в том, что при этом нет случайного потенциала, зато узлы расположены в объеме хаотически. Случай слабого рассеяния, когда центры расположены вплотную друг к другу, рассматривается в гл. 3, посвященной жидким металлам. В настоящем разделе подход опять основан на приближении сильной связи. Такое рассмотрение мы применим к примесной зоне полупроводников без компенсации и, следовательно, без случайного потенциала; хотя, если концентрация не лежит достаточно далеко в сторону металла от перехода металл — неметалл (гл. 5.6), трактовка, пренебрегающая корреляционным членом e^2/r_{12} , приведет к ошибочным результатам.

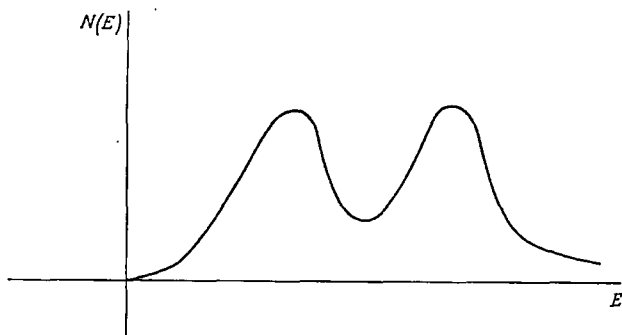
Лифшиц [320] рассмотрел эту задачу, разделив центры на пары таким образом, чтобы расстояние между атомами в каждой паре было возможно малым по сравнению со средним расстоянием между парами. Результаты такого рассмотрения показывают следующее:

а) зона расширяется, причем ее ширина равна максимальному расстоянию между уровнями четного и нечетного состояний пары атомов;

б) если среднее расстояние между атомами достаточно велико, плотность состояний обнаруживает минимум в середине примесной зоны (фиг. 2.11). Это объясняется следующим. Если E — энергия электрона в изолированном состоянии, то энергия электрона в поле пары атомов имеет вид

$$E \pm I,$$

где I — энергетический интеграл перекрытия (как в $H_{2\frac{1}{2}}$) для двух атомов. Доказано, что, если среднее расстояние достаточно велико, плотность состояний в центре понижается. Вольф и др.



Фиг. 2.11. Плотность состояний в примесной зоне по Лифшицу.

[545] измерили величину $N(E_F)$ в примесной зоне p -кремния методом туннелирования сквозь барьер и обнаружили минимум плотности состояний, который можно интерпретировать, как описано выше¹⁾.

Мотт [368] привел качественное истолкование условий локализации в этом случае. Он нашел, что, если волновая функция спадает как $\exp(-ar)$, величина aR должна быть больше восьми (R^{-3} — число центров в единице объема). Это условие может потерять силу, если зона содержит один электрон на атом, так как тогда вещество может стать непроводящим из-за члена e^2/r_{12} раньше, чем наступит локализация, обусловленная разупорядочением (гл. 5). Если число электронов меньше одного на атом, как это имеет место в полупроводниках при наличии компенсации, то появляется хаотическое поле (гл. 6).

Плотность состояний и условия локализации в случае, когда каждый центр создает случайный потенциал, уже обсуждались.

¹⁾ Другое объяснение заключается в том, что для значений R , приближающихся к переходу металл — неметалл, плотность состояний должна быть мала для одного электрона на центр вблизи уровня Ферми, а значит и в середине зоны; в 6.13 таким путем объясняется магнетосопротивление сильно легированных полупроводников [545].

Пока еще не сделано попытки рассмотреть комбинированный эффект хаотического распределения и случайной потенциальной энергии, хотя последняя, вероятно, важнее ¹⁾.

2.7.2. ЖИДКОСТИ, СТЕКЛА И АМОРФНЫЕ ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

С теоретической точки зрения эти вещества выдвигают более трудные проблемы, чем примесная зона, так как единственная информация, которая обычно имеется относительно их структуры, это бинарная функция распределения (гл. 3), которая достаточна для определения $N(E)$, только если рассеяние на каждом атоме мало. Вычисление $N(E)$ при этих условиях (т. е. для жидких металлов) приведено в гл. 3. Кроме того, были произведены подробные расчеты хвоста у нижнего края s -зоны (фиг. 2.12, *a*), вызванные тепловыми флуктуациями плотности [223, 320, 563]. Мотт [365] отметил, что такие флуктуации вызывают появление небольшого числа глубоких потенциальных ям как в кристаллах, так и в жидкостях и что состояния в них локализованы.

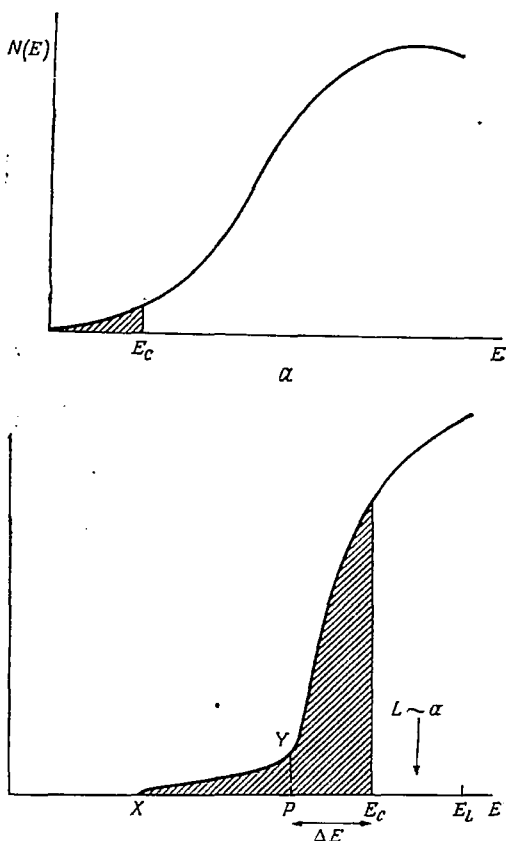
Предположение о том, что у краев зоны проводимости (или валентной зоны) аморфных или жидких полупроводников существует область локализованных состояний, не связанных с тепловыми флуктуациями, высказали Фрелих [190] и Баньяи [42] ²⁾. Теперь это общепринято; вероятно, наиболее прямое подтверждение тому дают измерения дрейфовой подвижности инжектированных носителей. Обзор опытов с дрейфовой подвижностью в аморфном кремнии и в аморфном селене приведен в гл. 8 и 10. Мотт [368] отметил, что можно ожидать различия между зонами проводимости в случае, когда отдельные атомы на дне зоны имеют волновые функции s -типа (жидкие металлы, жидкий аргон или щелочно-галогенидные соединения) и в случае, когда они p - или d -типа (германий, халькогениды). В первом случае мы исходим из *сферической* поверхности постоянной энергии в кристаллическом состоянии. В некристаллическом состоянии, если средняя длина свободного пробега достаточно велика, чтобы можно было ввести понятие поверхности постоянной энергии, эта поверхность также должна быть сферической, так что нет качественного различия между волновыми функциями в кристалле и в некристалле. Среднюю длину свободного пробега можно вычислить по теории возмущений, как это сделано в гл. 3.

Если волновые функции не обладают такой симметрией (например, в зоне проводимости и в валентной зоне германия), эффек-

¹⁾ Для случая жидкостей (стекло) одновременный учет разупорядочения в расположении и случайного потенциала, правда совсем другим методом, осуществлен Губановым [216] (гл. 4 и 5). — *Прим. перев.*

²⁾ Следует подчеркнуть, что это ловушки, обычно пустые, а не доноры.

тивная масса m^* в кристалле зависит от направления и энергетические поверхности не сферические. Если средняя длина свободного пробега L в некристаллическом состоянии достаточно велика, чтобы можно было говорить об эффективной массе m^* , то эта масса не должна зависеть от направления. Чтобы осуществить такое изменение, взаимодействие с решеткой вблизи дна зоны должно быть велико, так что либо средняя длина свободного пробега будет мала, либо произойдет локализация¹⁾. На фиг. 2.12 показано различие между этими двумя случаями. В случае s -состояний, как, например, в зоне проводимости жидкого аргона, имеется просто тепловой «хвост» локализованных состояний; во всех других случаях ожидается область локализованных состояний и энергия E_C , разделяющая локализованные и нелокализованные состояния; энергия E_C может иметь такое значение, что плотность состояний $N(E_C)$ уже весьма велика²⁾. Возможен



Ф и г. 2.12. Плотность состояний в зоне проводимости.

а — случай, когда дно зоны образовано волновыми функциями s -типа (как в жидком аргоне); б — предполагаемая форма, когда состояния имеют p - или d -тип, как в германии или стекле. XU — «хвост» плотности состояний, образованный за счет флуктуаций плотности; область локализованных состояний между p и E_C может быть широкой (0,2 эВ). Между E_C и E_L длина волны $\lambda \approx a$.

¹⁾ Эффективная масса в аморфном теле может обладать локальной анизотропией, будучи анизотропной в среднем по образцу [614, 659]. В этом случае также нет качественного различия волновых функций в кристаллическом и аморфном состояниях. — Прим. перев.

²⁾ В случае аморфного германия на опыте не обнаружена большая концентрация локализованных состояний [135, 647]. По-видимому, ее скорее можно ожидать в аморфных полупроводниках с цепочечной или слоистой структурой [607]. — Прим. перев.

также хвост локализованных состояний, обусловленный флуктуациями плотности или координационного числа. В настоящей книге сделано допущение, что существует такая энергия E_C в зоне проводимости и соответствующая энергии E_V в валентной зоне аморфных тел. Воспользуемся также формулой типа (2.29) для оценки $\sigma(E_C)$ со стороны нелокализованных состояний и выведем из нее выражение для подвижности в полупроводниках. Это допущение нуждается в дальнейшем теоретическом подтверждении, но в его пользу имеется много опытных данных.

Аргументы, приводящие к этому несколько умозрительному заключению, таковы [371]:

а) в кристаллическом состоянии вблизи края зоны, где состояния не имеют симметрии s -орбиталей, уравнение Шредингера имеет решения вида e^{ikx} и (x) и вида $e^{\pm vx}$ и $(x) \sin(kx + \eta)$;

б) предполагается, что для аморфного состояния можно построить функции типа Ванье, используя все собственные значения в некотором достаточно широком интервале ΔE . Минимизируя полную энергию, определим распределение этих состояний в пространстве. Благодаря множителю $\exp(\pm vx)$ в кристаллических волновых функциях следует ожидать, что и в аморфном теле волновые функции экспоненциально убывают с расстоянием;

в) можно применить критерий Андерсона в виде

$$a_E^3 N(E) B = \frac{1}{5}. \quad (2.35)$$

Здесь величина B порядка ширины зоны. Если левая часть меньше $1/5$, состояния Ванье суть собственные функции. В противном случае из них следует составить функции, распространенные по всему образцу^{1, 2)}.

Итак, в зоне существует энергия E_C и ее положение определяется из уравнения

$$a_E^3 N(E_C) B \sim \frac{1}{5}.$$

При энергиях, соответствующих локализованным состояниям, проводимость осуществляется за счет термически активированных перескоков. При энергиях, соответствующих нелокализованным состояниям, можно надеяться, что для проводимости спра-

¹⁾ Несколько иную модель использовал Штерн [474], чтобы сделать количественную оценку для кремния; он нашел, что E_C лежит между 0,1 и 0,2 эВ от края зоны. Подобную же оценку для валентной зоны халькогенидов сделал Мотт [371].

²⁾ Приведенная аргументация нам кажется неубедительной. В частности, непонятно, что за величина a_E в выражении (2.35); она определяется через U_0 из (2.32), но что представляет собой U_0 для аморфного тела? Модель Андерсона применима для твердого раствора, но не для аморфных тел. — *Прим. перев.*

ведливо выражение (2.31) с величиной $a_{\text{в}}$, возможно вдвое превышающей межатомное расстояние.

Мотт [368] также привел доказательства того, что в валентной зоне или в зоне проводимости плотность состояний вблизи края зоны зависит линейно от E , если волновые функции не обладают симметрией s -орбиталей и если не учитывать влияние структурных дефектов. Доказательство проводится следующим образом. Предположим, что мы имеем дело с p -состояниями. Допустим, что ориентация узловой плоскости, проходящей через каждый атом, меняется случайным образом от атома к атому. Если теперь рассмотрим два атома и такое состояние, что оба узла волновой функции на плоскости перпендикулярны соединяющей их линии, то интеграл $\int \psi^* H \psi d^3x$ по этим двум атомам будет иметь наименьшее возможное значение. Мы полагаем, что он дает приближенное значение энергии локализованного состояния. Если обе узловые плоскости ориентированы так, что их нормали лежат в телесном угле $d\omega$ под углами θ к линии, соединяющей атомы, то число конфигураций равно

$$d\omega_1 d\omega_2 = \sin \theta_1 d\theta_1 \sin \theta_2 d\theta_2$$

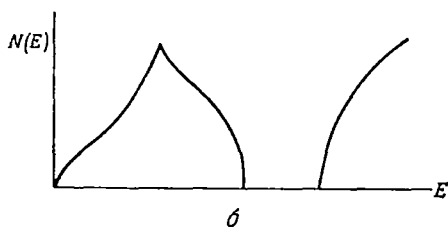
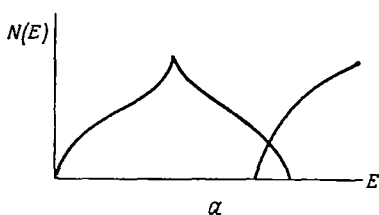
и энергия пропорциональна $\theta_1^2 + \theta_2^2$. Записывая $\theta_1^2 = x$, $\theta_2^2 = y$, замечаем, что число конфигураций с энергиями E , $E + dE$ равно площади между линиями $x + y = E$, $x + y = E + dE$, которая пропорциональна $E dE$.

2.8. ПРОВОДНИКИ И ДИЭЛЕКТРИКИ

В теории Блоха — Вильсона для кристаллических тел разрешенные значения энергии электрона разделяются на зоны. В диэлектрике или собственном полупроводнике полностью заполненная валентная зона не перекрывается со свободной зоной проводимости. Имеется зона запрещенных энергий, в которой плотность состояний равна нулю, и уровень Ферми лежит в этой зоне. В полуметалле перекрытие зон мало и плотность состояний около уровня Ферми может быть низкой (фиг. 2.13, а).

Задачи вычисления плотности состояний в некристаллическом веществе при условиях, когда можно ожидать появления энергетического зазора, еще не решена. Мы полагаем, однако, что во многих случаях плотность состояний, за исключением второстепенных деталей, в основном определяется эффективным потенциалом атома и его ближайших соседей, как это было бы в приближении сильной связи, а не структурой всей системы. Рассмотрим поэтому валентную зону и зону проводимости, обе с «хвостами», которые могут перекрываться или не перекрываться друг с другом. Если они перекрываются (фиг. 2.14), плотность состояний имеет минимум, который назван *псевдоцелью*.

Необходимо, наверное, подчеркнуть, что в некристаллических прозрачных веществах, таких, как стекло или вода, плотность состояний должна иметь настоящую щель, а не псевдощель и в зазоре должно быть очень мало локализованных состояний,



Ф и г. 2.13. Плотность состояний в двухвалентном кристаллическом веществе.

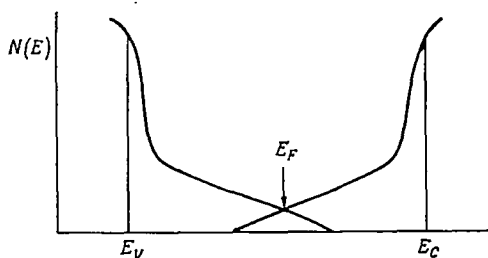
а — металл или полуметалл с перекрывающимися зонами; б — полупроводник.

Фиг. 2.13. Плотность состояний в двухвалентном кристаллическом веществе. а — металл или полуметалл с перекрывающимися зонами; б — полупроводник.

если они вообще имеются. Поскольку большинство теорий неметаллических веществ приписывают щель кристаллической структуре, были сделаны некоторые высказывания [279, 559] относительно того, как эта щель может появиться в некристаллическом теле¹⁾. В приближении сильной связи, однако, щель не зависит существенно от дальнего порядка. Если E_1 и E_2 — энергии атомных состояний, из которых образуются зоны, то щель не может быть меньше, чем

$$E_2 - E_1 - z(J_1 + J_2),$$

где z — координационное число (максимальное), а J_1 и J_2 — максимальные интегралы



Ф и г. 2.14. Плотность состояний в валентной зоне и зоне проводимости аморфного неметалла с перекрывающимися «хвостами».

ковалентных веществ, таких, как Si, вычисления Уэйра [534] и Хейне [236] показывают, что щель должна появиться, если нет свободных валентных связей.

¹⁾ Значительно раньше доказательство зонной структуры электронного спектра в одномерной и трехмерной моделях жидкости или аморфного тела предложил Губанов [599, 600] (см. также [216], гл. 4 и 5). — Прим. перев.

Поставим теперь вопрос: является ли вещество диэлектриком или проводником, если $N(E_F) \neq 0$? Согласно теории невзаимодействующих электронов Блоха — Вильсона, кристалл может вести себя как диэлектрик, только если $N(E_F)$ обращается в нуль, как показано на фиг. 2.13, б. В некристаллических телах, однако, ситуация иная. В предыдущем разделе мы привели аргументы в пользу того, что состояния в «хвостах» зоны проводимости или валентной зоны локализованы, и без большой натяжки можно предположить, что то же самое имеет место и когда «хвосты» обеих зон перекрываются, а величина $N(E_F)$ мала.

В качестве гипотезы примем, что если псевдощель достаточно глубока, то состояния локализованы. Если это так, вещество будет непроводящим при $T = 0$, даже если $N(E_F)$ не равно нулю. Диэлектрик в нашей модели — это вещество, для которого либо $N(E_F)$ обращается в нуль, либо при E_F состояния локализованы. Для определения глубины псевдощели, необходимой для того, чтобы состояния были локализованы, можно воспользоваться выражением (2.35). В гл. 3 оно записано в другой форме, а именно следующим образом. Введем фактор g , полагая

$$g = \frac{N(E_F)}{N(E_F)_{\text{своб}}}.$$

Чтобы осуществлялась локализация, величина g должна быть порядка 0,3. К этому вопросу мы вернемся в гл. 3.

Итак, если E_F лежит в псевдощели, возможны три варианта.

а) Фактор $g > 0,3$. Тогда вещество ведет себя как металл в том смысле, что σ стремится к конечному значению при $T \rightarrow 0$. Этот случай мы обсудим подробнее в гл. 3; минимум металлической проводимости σ , по-видимому, приблизительно тот же, что и для модели Андерсона, т. е. $\sim 350 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

б) Фактор $g < 0,3$, но не слишком мал. Тогда проводимость при низких температурах осуществляется термически активированными перескоками, но при более высоких температурах носители тока возбуждаются в нелокализованные состояния.

в) Фактор g мал или равен нулю. Множитель $\exp(-2\alpha R)$, описывающий туннелирование между локализованными состояниями, делает маловероятными термически активированные перескоки, так что большая часть тока переносится электронами, возбуждаемыми в зону проводимости (или дырками — в валентную зону). В этом случае вещество — собственный полупроводник. Однако пока фактор g не равен фактически нулю, процесс «б», подобный проводимости по примесям, будет превалировать при очень низких температурах.

Поэтому для понимания процесса проводимости важно знать, как плотность состояний отличается от таковой для кристалла. Она, конечно, зависит от координационного числа и при измене-

нии последнего может существенно меняться. Например, для аморфного германия, являющегося полупроводником, сохраняется координационное число 4, характерное для кристалла, и остается энергетическая щель, а жидкий германий с более высоким координационным числом является металлом. Кроме того, многие аморфные вещества (халькогениды, германий) отличаются от кристаллов еще и в другом отношении. Как впервые указали ученые ленинградской школы, в частности проф. Б. Т. Коломпец, проводимости таких веществ относительно нечувствительны к примесям; в противоположность кристаллам стекла и многие аморфные пленки нельзя легировать. Этот вопрос мы более подробно обсудим в главах, посвященных упомянутым веществам. Объяснения, предлагаемые различными авторами [219, 365], сводятся к тому, что стеклообразные вещества могут перестраиваться таким образом, что все валентные электроны будут участвовать в связях. Так, расположение атома фосфора в кристаллическом германии [показано на фиг. 2.15, б;

при этом пятый электрон не образует валентной связи. Предполагается, что в аморфном германии атом фосфора окружен пятью атомами германия (фиг. 2.15, а)¹⁾. Как мы увидим в следующей главе, такая структура может быть разрушена при высоких температурах в жидком состоянии; координационное число при этом возрастает, и вещество становится металлом.

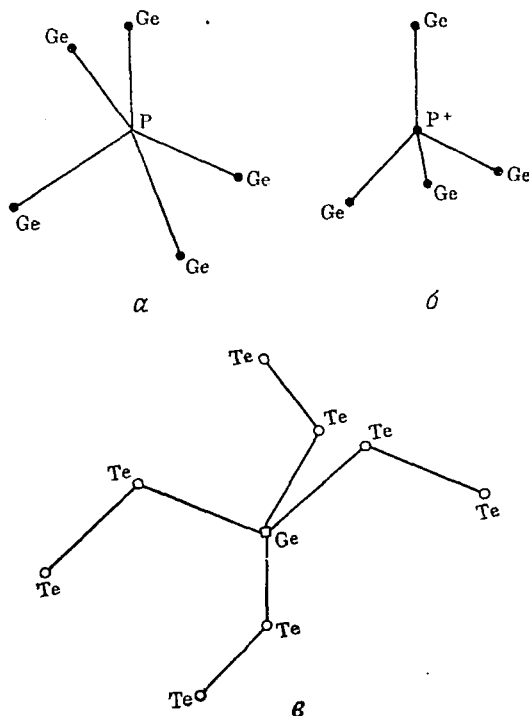
Ф и г. 2.15. Предполагаемое положение атома фосфора.

а — в аморфном германии; б — в кристаллическом германии; в — конфигурация Ge—Te по Адлеру и др. [7].

при этом пятый электрон не образует валентной связи. Предполагается, что в аморфном германии атом фосфора окружен пятью атомами германия (фиг. 2.15, а)¹⁾.

Как мы увидим в следующей главе, такая структура может быть разрушена при высоких температурах в жидком состоянии; координационное число при этом возрастает, и вещество становится металлом.

¹⁾ Точно такое же объяснение впервые предложил Губанов [216, 597].— Прим. перев.



Имеется экспериментальное подтверждение того, что описанная модель пригодна для аморфного сплава $\text{Te}_{30}\text{Ge}_{11}$. Бетс, Биненшток и Овшинский [52] определили радиальную функцию распределения нескольких сплавов, включая упомянутый, и пришли к заключению, что цепи теллура связаны атомом Ge, который, таким образом, имеет четыре соседних атома Te. Предполагаемая модель показана на фиг. 2.15, в. Адлер и др. [7] интерпретировали результаты Сентурии, Хьюса и Адлера [453] по ЯМР и пришли к аналогичному выводу.

Итак, в стеклообразных веществах нельзя ожидать появления примесной зоны, обусловленной атомами примеси, типа показанной на фиг. 2.1, д. С другой стороны, согласно некоторым данным, многие стеклообразные вещества имеют *глубокие* зоны локализованных уровней, обусловленные структурными дефектами и лежащие вблизи середины запрещенной зоны. Это вытекает из оценок плотности состояний на уровне Ферми. Можно предположить, что свободные связи образуют акцепторы, а внедренные атомы металла — доноры, но в меньшем числе.

Не все аморфные вещества ведут себя таким образом. Так, проводимость аморфного Mg_3V_2 весьма чувствительна к избытку одного из компонентов (ср. п. 13.16.2). Стекла, содержащие ионы ванадия V^{5+} и V^{4+} , являются проводниками; электрон иона V^{4+} не участвует в валентной связи. С другой стороны, стекла, содержащие Cu^+ и Cu^{2+} , по-видимому, могут быть в проводящем и непроводящем состояниях ([140], см. также гл. 6); это можно связать с такой перестройкой стекла, при которой дырка иона Cu^{2+} принимает участие в связи.

2.9. ПРОВОДИМОСТЬ, ЗАВИСЯЩАЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Механизмы проводимости как некристаллических, так и кристаллических тел можно разделить на два класса.

а) Ток зависит от подвижности электронов с энергией на уровне Ферми (или вблизи него). Этот класс включает металлы и сильно легированные кристаллические полупроводники, проводимость которых стремится к конечному значению при низких температурах. Сюда относятся также различные случаи прыжковой (или перескоковой) проводимости, как, например, проводимость по примесям в кристаллических полупроводниках и низкотемпературная проводимость в аморфных веществах, которую мы считаем аналогичным процессом, обусловленным структурными дефектами.

б) Проводимостью $\sigma_E(0)$ при $E \sim E_F$ мала по сравнению с проводимостью электронов, заброшенных в зону проводимости. Как и в случае «а», носители тока могут перемещаться перескоками или без перескоков.

2.9.1. ПРОВОДИМОСТЬ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ ЭЛЕКТРОНАМИ С ЭНЕРГИЯМИ ВБЛИЗИ УРОВНЯ ФЕРМИ

В случае проводимости класса «а», если состояния локализованы, допустим, что вероятность p перескока электрона из одного локализованного состояния в другое состояние с большей энергией содержит следующие множители:

а) фактор Больцмана $\exp(-W/kT)$, где W — разность энергий в обоих состояниях;

б) множитель $\nu_{\text{фон}}$, зависящий от спектра фононов; если W/\hbar больше максимальной частоты $\omega_{\text{макс}}$ фонона, то с хорошим приближением $\nu_{\text{фон}} \sim \omega_{\text{макс}}$ и, значит, $\nu_{\text{фон}}$ лежит в интервале $10^{12} - 10^{13} \text{ с}^{-1}$; в остальных случаях $\nu_{\text{фон}}$ может иметь значение в широком интервале (4.3), хотя величина $\sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$ оказывается наиболее подходящей для проводимости по примесям в германии;

в) множитель, зависящий от перекрытия волновых функций; если перекрытие мало вследствие удаленности локализованных состояний друг от друга, этот множитель равен $\exp(-2\alpha R)$, как и в случае проводимости по примесям; в случае значительного перекрытия этот множитель будет порядка единицы (ср. 4.7).

Только электроны с энергиями в интервале порядка kT около уровня Ферми следует считать принимающими участие в процессе проводимости. Число таких электронов равно $N(E_F) kT$. Для электронов с более низкими энергиями в среднем требуется большая энергия активации, чтобы перескочить в свободное состояние. Таким образом, коэффициент диффузии равен ¹⁾

$$pR^2N(E_F)kT,$$

и, согласно соотношению Эйнштейна, проводимость определяется как

$$\sigma \approx \left(\frac{e^2}{kT} \right) pR^2N(E_F)kT \approx e^2 pR^2N(E_F), \quad (2.36)$$

где

$$p = \nu_{\text{фон}} e^{-2\alpha R - W/kT};$$

R — расстояние, покрываемое при каждом перескоке (фиг. 2.16).

Рассмотрим теперь величину W — среднюю энергию активации перескоков. Она обратно пропорциональна плотности состояний. При сильной локализации, как, например, в случае проводимости по примеси, электрон переходит не далее чем к ближайшему соседу; таким образом,

$$W \approx \frac{1}{R^3N(E)}. \quad (2.37)$$

¹⁾ Заметим, что p есть вероятность перескока электрона в единицу времени на определенный атом; иначе следовало бы ввести коэффициент $1/6$. Два последних множителя в (2.36) дают долю электронов, способных перемещаться.

В случае слабой локализации, когда величина $1/\alpha'$, введенная в 2.6, больше, чем расстояние R между центрами локализации,

$$W \approx \frac{\alpha'^3}{N(E)}, \quad (2.38)$$

и при этом, поскольку электрон имеет богатый выбор центров, к которым он может перескочить, следует умножить p на

$$\varphi \approx \frac{1}{\alpha'^3 R^3} \gg 1.$$

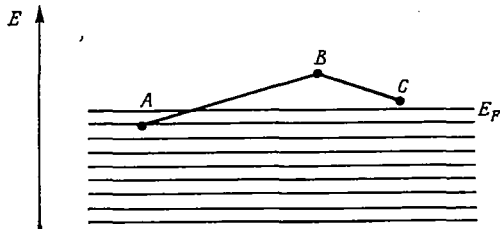
Если E_F лежит на расстоянии ΔE от E_C , разумно предположить, что

$$\alpha' \approx \sqrt{\frac{2m\Delta E}{\hbar^2}},$$

так что

$$W \approx \frac{\left(\frac{2m\Delta E}{\hbar^2}\right)^{3/2}}{N(E)} \quad (2.39)$$

Поэтому можно ожидать, что величина W будет вести себя так, как показано на фиг. 2.8, б, т. е. W изменяется как $(\Delta E)^{3/2}$.



Ф и г. 2.16. Механизм перескоковой проводимости.

Показаны два перескока: от A к B и от B к C .

При низких температурах величина W не будет постоянной. Она постоянна только в том случае, если множитель $\exp(-2\alpha'R)$ достаточно мал, чтобы обеспечить перескок электрона только к ближайшему центру. При низких температурах электрон имеет большую вероятность перескочить к более удаленному центру, так как при большем выборе центров разность энергий может быть меньше. Как показал Мотт [366], на расстояниях меньше R от заданного атома число состояний с энергиями между W и $W + \Delta W$ равно

$$\left(\frac{4\pi}{3}\right) R^3 N(W) dW.$$

Отсюда следует, что при больших R средняя разность ΔW между энергиями состояний вблизи уровня Ферми дается выражением

$$\Delta W = 3/4\pi R^3 N(E_F). \quad (2.40)$$

Рассматривая скачки носителей тока с энергиями вблизи E_F , следует различать две области T .

а) Область высоких температур. Здесь множитель $\exp(-2\alpha R)$ обеспечивает перескок электрона лишь на малое расстояние, т. е. к одному из ближайших центров. В модели Андерсона величина W порядка ширины зоны, но меняется при смещении уровня Ферми. Согласно вычислениям Миллера и Абрахамса [350, 351] (см. также гл. 6), величина W будет минимальной, когда зона заполнена наполовину. Энергия активации не зависит от температуры.

б) Область низких температур. Здесь W определяется выражением (2.40) и частота перескоков равна

$$\nu_{\text{фон}} \exp \left\{ -2\alpha R - \left[\left(\frac{4\pi}{3} \right) R^3 N(E_F) kT \right]^{-1} \right\}.$$

Наиболее вероятны скачки при таком значении R , что

$$2\alpha = 9/4\pi R^4 N(E_F) kT,$$

откуда получаем для частоты перескоков

$$\nu_{\text{фон}} \exp \left(-\frac{B}{T^{1/4}} \right), \quad B \approx 2,1 \left[\frac{\alpha^3}{kN(E_F)} \right]^{1/4}. \quad (2.41)$$

Таким образом, мы ожидаем, что логарифм проводимости пропорционален $T^{-1/4}$. Примеры такого поведения приведены в гл. 6 и 8 как для аморфных, так и для кристаллических веществ (с беспорядочным распределением центров). Адкинс, Фрик и Гамильтон [5] наблюдали аналогичную зависимость в аморфном углероде.

Обратимся теперь к ситуации, когда состояния при $E = E_F$ не локализованы и величина $\langle \sigma \rangle$ при $T = 0$ конечна. Это имеет место для ряда систем. Упомянем здесь проводимость по вырожденным примесным зонам в кристаллических полупроводниках и сошлемся на работу Катлера и Ливи [114], посвященную Se_2S_3 (гл. 6). Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что, как только состояния делокализуются, проводимость имеет приблизительно то же значение (2.31)¹⁾, что и вычисленная по модели Андерсона, а именно $\langle \sigma \rangle_{E=E_C} \sim 0,06e^2/\hbar a_E$. У нас нет теоретической модели, которая позволяла бы с уверенностью предсказать

¹⁾ Это весьма удивительно, особенно если принять во внимание тот факт, что в двух приведенных примерах величины a_E различаются приблизительно в 15 раз.

такой результат, и поскольку в модели Андерсона значение $\langle \sigma \rangle_{E=E_C}$ несколько зависит от координационного числа, никогда нельзя ожидать точного согласия с опытом. Однако, если допустить применимость метода Андерсона к системам, подобным двум упомянутым выше, где можно менять концентрации электронов, так что E_F смещается из области, где состояния локализованы, в область, где они не локализованы, и, значит, пересекать критическую энергию E_C , можно ожидать, что при $T = 0$ величина $\langle \sigma \rangle$ меняется скачком до приведенного выше конечного значения. При таких температурах, когда kT порядка энергии скачка W , также следует ожидать резкого изменения $\langle \sigma \rangle$, поскольку ниже E_C проводимость зависит от фоновой частоты $\nu_{\text{фон}}$. Тесно связанная с ним проблема скачка подвижности обсуждается в следующем разделе.

Наконец, мы приняли повсюду в этой главе, что корреляционный член e^2/r_{12} несуществен. Как будет показано в гл. 5, при низкой концентрации электронного газа может произойти локализация, вовсе не связанная с беспорядком. Более подробное обсуждение этого эффекта отложим до гл. 5.

2.9.2. АМОΡФНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ; СКАЧОК ПОДВИЖНОСТИ

Рассмотрим теперь случай, когда величина $\langle \sigma_E \rangle$ пренебрежимо мала при $E = E_F$ и ток переносится электронами (или дырками), возбужденными в зону проводимости (или валентную зону). Введем подвижность μ и подчеркнем то существенное обстоятельство, что как локализованные, так и нелокализованные состояния в зоне могут проводить ток.

Рассмотрим сначала вклад, вносимый в проводимость носителями тока с нелокализованными волновыми функциями. Согласно (2.11), он равен

$$\sigma = - \int \langle \sigma_E(0) \rangle \frac{\partial f}{\partial E} dE,$$

и поскольку в полупроводнике $f = e^{-(E-E_F)/kT}$, это дает

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \frac{(E_C - E_F)}{kT} \right], \quad (2.42)$$

где

$$\sigma_0 = \langle \sigma(0) \rangle_{E=E_C}.$$

Здесь σ_0 — ранее вычисленная величина порядка $350 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $z = 6$. Подвижность можно определить только тогда, когда известна величина $N(E_C)$. Поскольку число электронов с энергиями выше E_C равно

$$N(E_C) kT \exp \left[- \frac{(E - E_C)}{kT} \right],$$

подвижность μ_c при E_c равна

$$\left[\frac{\sigma(0)}{eN(E)} kT \right]_{E=E_c}.$$

Чтобы получить порядок величины, полагаем, что ширина зоны определяется выражением $B = \hbar^2/mR^2$, что дает значение порядка 1 эВ, и затем принимаем $N(E_c) = 0,2/R^3B$; коэффициент 0,2 выбран для того, чтобы энергия E_c лежала на несколько десятых электронвольта выше края зоны. Тогда находим $\mu_c = 0,3e\hbar/mkT \approx \approx 12 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при комнатной температуре, но возможно и другое значение. Эта формула позволяет нам записать подвижность в форме, характерной для диффузионного движения:

$$\mu_c = \frac{1}{6} \frac{ev_{эл}R^2}{kT}, \quad (2.43)$$

где $v_{эл}$ — электронная частота, которая зависит от принятого значения $N(E_c)$, но по порядку величины равна

$$v_{эл} \sim \frac{2\hbar^2}{mR^2} \approx 3 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}.$$

Другой вывод формулы типа (2.43) см. в работе Коэна [100].

При $E \ll E_c$ проводимость осуществляется перескоками; пренебрегая множителем $e^{-2\alpha R}$, можно записать

$$\mu_{\text{перескок}} = \frac{1}{6} v_{\text{фон}} \left(\frac{eR^2}{kT} \right) \exp \left(-\frac{W}{kT} \right), \quad (2.44)$$

при $v_{\text{фон}}$ — фононная частота, обсуждаемая в гл. 4. Величина $v_{\text{фон}}$ по порядку не выше 10^{12} с^{-1} . Вблизи E_c можно принять $W \ll kT$. Таким образом, можно ожидать падение подвижности в 10^3 раз, когда энергия E проходит значение E_c (или E_v в валентной зоне). Это падение подвижности названо скачком подвижности и впервые описано Коэном¹⁾. Если на фиг. 2.12 $\Delta E \ll 5kT$, следует ожидать, что при комнатной температуре ток переносится электронами (или дырками) в *делокализованных* состояниях.

Как впервые указал Штуке [481—483], для многих полупроводящих стекол график зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ хорошо описывается прямой в значительном интервале температур, и тогда²⁾

$$\sigma = Ce^{-E/kT}. \quad (2.45)$$

Величина C часто лежит в пределах 10^3 — $10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Обзор экспериментальных данных приведен в гл. 7. Для объяснения этой величины следует допустить, что уровень Ферми закреплен

¹⁾ На конференции в 1968 г. (См. также [101, 368].)

²⁾ Впервые на этот вид зависимости указал проф. Б. Т. Коломиец с сотрудниками в серии статей для стекол различного состава (см. [636—638]).—
Прим. перев.

на своем значении E_F , соответствующем нулю температуры. Так будет в случае, если вещество является истинным собственным полупроводником и кривые плотности состояний в зоне проводимости и в валентной зоне имеют одинаковую форму вблизи краев зон, или, иначе (см. 2.10), когда вблизи середины запрещенной зоны плотность состояний велика, например, вследствие структурных дефектов. Электроны забрасываются в состояния с энергией больше E_C (фиг. 2.17). Тогда проводимость имеет вид (2.42). Другой вариант объяснения формулы (2.45) состоит в допущении, что $E_C - E_F$ меняется линейно с температурой,

$$E_C - E_F = E(0) - \gamma T;$$

при этом также получается линейная зависимость $\ln \sigma$ от $1/T$ вида (2.45), причем

$$E = E(0)$$

и

$$C = \sigma_0 e^{\gamma/k},$$

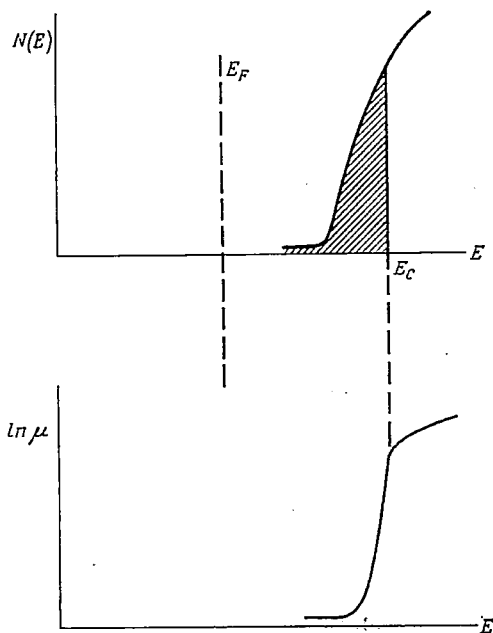
$$\sigma_0 = \langle \sigma(0) \rangle_{E=E_C}.$$

Если подвижность на границе падает приблизительно в 1000 раз, а ток при комнатной температуре переносится электронами в нелокализованных состояниях, то, как мы видели, ΔE — интервал энергий, в котором состояния локализованы, — не может быть больше, чем приблизительно 0,2 В.

В действительности во всем температурном интервале следует ожидать три составляющие проводимости, т. е.

$$\sigma = C \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) + C_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + C_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right). \quad (2.46)$$

Здесь $C \approx 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; эта величина уже обсуждалась. Второй член обязан электронам, возбужденным на край зоны, и для него $C_1 \approx 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $E_1 = E - \Delta E + \Delta W$; последний член обусловлен перескоковой проводимостью электронов с энергией,



Ф и г. 2.17. Скачок подвижности, показывающий резкое падение подвижности при $E < E_C$.

близкой к E_F , так что $C_2 \ll C_1$ и $E_2 \ll E_1$; при очень низких температурах $\exp(-E_2/kT)$ следует заменить на $\exp(-\text{const} \cdot T^{-1/4})$.

На фиг. 7.7 в гл. 7 схематически представлено ожидаемое поведение σ , а в следующих главах даны некоторые примеры.

Величина γ имеет важное значение. В принципе она может быть определена по изменению ширины оптической запрещенной зоны с температурой или из измерений термо-э. д. с. (гл. 7). Величина γ может быть частично связана с тепловым расширением, но в веществах, в которых щель обусловлена структурой, кристаллической или аморфной, зазор может меняться с возрастанием T даже при постоянном объеме. Более подробно этот вопрос обсуждается в гл. 3.

Следует заметить, что независимое от T значение C может встречаться и в кристаллических полупроводниках. Для этих веществ число электронов в зоне проводимости или в валентной зоне в единице объема равно

$$2 \left(\frac{2\pi m^* kT}{\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-E/kT};$$

подвижность μ равна $e\tau/m^*$. Можно записать $\tau = L/v$, $^{3/2}m^*v^2 = kT$ и $L \approx a (J/kT)$, где J составляет несколько электронвольт. Таким образом, в случае решеточного рассеяния

$$\mu = \frac{eaJ}{\sqrt{m^*} (kT)^{3/2}}.$$

Коэффициент в проводимости поэтому имеет вид

$$C = \frac{(2\pi)^{3/2} e^2 a J m}{\hbar^3}$$

и не содержит T . Более того, он того же порядка, что и в случае носителей тока у скачка подвижности в аморфных полупроводниках. Это сходство случайно: большая эффективная плотность состояний у скачка подвижности приблизительно компенсирует уменьшение подвижности.

Следует подчеркнуть, что подвижность $\mu(E_C)$, которая может быть выведена из σ_0 в выражении (2.43), не совпадает с дрейфовой подвижностью, определяемой при инжекции электронов или дырок в аморфный полупроводник. Если инжектировать электроны в вещество с высоким сопротивлением и если глубоких ловушек мало и они влияют слабо, то при низких температурах следует ожидать перескоки между локализованными состояниями, тогда как при более высоких температурах дрейфовая подвижность определяется захватом на ловушках.

Представляет интерес теоретическая оценка интервала энергий ΔE . Мотт [371] предположил для халькогенидных стекол, селена, теллура и других веществ, в которых π -орбитали образуют

валентную зону, что в формуле (2.33) можно принять $U_0 \approx J$. Это дает значение ΔE порядка 0,1 эВ.

2.9.3. ТЕРМО-Э. Д. С.

В этом разделе мы дадим сводку формул, необходимых для интерпретации термо-э. д. с. Последнюю можно выразить через σ_E . В 2.2 мы ввели σ_E для разупорядоченной решетки при нуле температуры и показали, что при конечной температуре

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

Можно также обобщить эту формулу на случай перескоковой проводимости. Если p есть вероятность того, что электрон за единицу времени перескочит в другой узел, то можно записать

$$\sigma_E = e^2 p R^2 N(E_F),$$

и формула для σ сводится к (2.36). В этом случае термо-э. д. с. S можно найти из уравнения [116]

$$S\sigma = \frac{k}{e} \int \sigma_E \frac{E - E_F}{kT} \frac{\partial f}{\partial E} dE. \quad (2.47)$$

Доказательство следующее. Если F — поле, то ток dj , переносимый электронами с энергиями от E до $E + dE$, равен

$$dj = -\sigma_E \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right) F dE.$$

Свободная энергия, переносимая этим током, равна $-(E - E_F)dj/e$, что дает

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

Интегрируя это выражение, получаем полный поток тепла, переносимый электронами, равный $j\Pi$, где Π — коэффициент Пельтье, так что

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

Поскольку $S = \Pi/T$, отсюда следует формула (2.47).

Теперь легко вывести следующие формулы. Если подвижность такова, что ток переносится электронами с энергиями, близкими к E_F , получим известную формулу для металлов

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \left[\frac{d(\ln \sigma)}{dE} \right]_{E=E_F} \quad (2.48)$$

независимо от того, осуществляется ли проводимость перескоками или нет. В случае перескоковой проводимости, когда σ имеет вид

$\sigma_3 \exp(-W/kT)$, S дается выражением

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k}{e} \left[kT \frac{d(\ln \sigma)}{dE} - \frac{dW}{dE} \right]_{E=E_F}. \quad (2.49)$$

Применение этой формулы к сульфиду церия (гл. 6), к аморфному Mg — Bi (гл. 3) и к стеклам, содержащим ионы переходных металлов (гл. 6), обсудим ниже. Следует подчеркнуть, что полученные формулы справедливы только при $kT \ll E_F$.

Если в параболической зоне находится невырожденный электронный газ, то

$$S = - \left(\frac{k}{e} \right) \frac{3}{2} \ln T + \text{const}. \quad (2.50)$$

Если kT больше ширины зоны, то

$$S = \left(\frac{k}{e} \right) \ln \frac{c}{1-c}, \quad (2.51)$$

где c — отношение числа электронов к числу атомов. Формулу (2.51) вывели Хейкс и Юр [234]. Она находится в согласии с экспериментом для стекол, содержащих ионы ванадия V^{4+} и V^{5+} (гл. 6).

Для полупроводников, в которых можно ввести понятие средней длины свободного пробега L , получим обычную формулу

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

где $r = d(\ln \tau)/d(\ln E)$, а τ — время релаксации. В случае аморфных полупроводников, если величина σ_E принимается равной нулю при $E < E_C$, а при $E > E_C$ ведет себя как $\sigma_0 + \alpha E$, то можно найти [116]

$$S = \frac{k}{e} \left(\frac{E_C - E_F}{kT} + 1 + \text{Члены порядка } T \right). \quad (2.52)$$

В случае многих видов проводимости некристаллических веществ, как, например, проводимость в примесной вырожденной зоне, средняя длина свободного пробега оказывается порядка расстояния между атомами и проводимость должна зависеть от E как $[N(E_F)]^2$ [формула (3.16)]. Поэтому можно ожидать, что для термо-э. д. с. хорошо выполняется соотношение

$$S \approx \frac{2\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \frac{d[\ln N(E)]}{dE}. \quad (2.53)$$

Таким образом, заполненная наполовину примесная зона должна дать нулевое или малое значение термо-э. д. с. В случае перескоковой проводимости [формула (2.49)], поскольку величина σ_0 пропорциональна $N(E)$, первый член в (2.49) будет иметь ана-

логичный вид. Следовательно, термо-э. д. с., обусловленная примесной проводимостью по донорам, будет p -типа, если компенсация K меньше, чем $\sim 1/2$ (гл. 6). Изменение знака термо-э. д. с. при низких температурах — обычное явление, которое может быть интерпретировано как изменение механизма проводимости от переноса заряда возбужденными носителями (либо в нелокализованных, либо в локализованных состояниях) к проводимости по какой-либо зоне дефектов. Примеры приведены в гл. 6—8.

2.10. ПЕРЕСКОКОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

Мы уже рассмотрели при нулевой температуре величину $\sigma(\omega)$ — проводимость при частоте ω . Она вычислена с помощью формулы Кубо, удобной для расчета оптических переходов между занятыми и свободными уровнями в веществе. При низких частотах величина $\sigma(\omega)$ обычно выводится другими методами, основанными на уравнении Больцмана. Так, например, если ток переносится электронами в нелокализованных состояниях, проводимость при частоте ω дается формулой Друде

$$\sigma(\omega) = \frac{Ne^2\tau/m}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (2.54)$$

где N — эффективное число свободных электронов в единице объема, а τ — время релаксации. Следует подчеркнуть, что, пока обмен энергиями с фононами не играет существенной роли (которую он играет в случае перескоков), формула (2.54) должна следовать из формулы Кубо — Гринвуда (2.10). Мы видели также, что формула Друде справедлива только при $kL \gg 1$; ее, конечно, нельзя применять к свободным носителям вблизи критической энергии E_c [371].

Если состояния локализованы, проводимость осуществляется перескоками и $\sigma(0)$ стремится к нулю с T ; мы уже видели, что при абсолютном нуле величина $\sigma(\omega)$ пропорциональна ω^2 . Следует ожидать, что проводимость будет зависеть от частоты, если вещество неоднородно в макроскопическом смысле. Например, если вещество с проводимостью σ_0 содержит области с пониженной проводимостью σ_B , которые занимают долю f объема тела, то элементарный расчет показывает, что при $\omega < 16\pi^2\sigma_0\sigma_B$ проводимость пропорциональна σ_B , а при $\omega_0 > \sigma_0$ проводимость равна σ_0 . Внутри интервала $4\pi\sqrt{\sigma_0\sigma_B} < \omega < \sigma_0$ проводимость растет с частотой пропорционально ω^2 . Фольгер [525] дал обзор таких механизмов.

2.10.1. ДЕБАЕВСКАЯ ПОТЕРЯ ЭНЕРГИИ ПРИ ПЕРЕСКОКОВОЙ ПРОВОДИМОСТИ

В этом разделе мы покажем, как вычислять проводимость и угол потерь, обусловленные термически активированными пере-скоками из одного локализованного состояния в другое. Это служит примером дебаевской теории потери энергии, имеющей следующую схему [192].

Допустим, что вещество содержит n узлов в единице объема, в каждом из которых диполь D имеет два возможных положения с энергиями W_1, W_2 , так что

$$\Delta W = W_1 - W_2.$$

Если диполь составляет угол θ с полем F , поляризация, производимая полем, может быть вычислена и равна

$$\frac{FD^2 \overline{\cos^2 \theta} / kT}{1 + e^{\Delta W / kT}},$$

и величина $\overline{\cos^2 \theta}$, усредненная по всем направлениям, равна $1/3$. Тогда, согласно исследованиям Дебая, если τ — среднее время перехода из верхнего состояния в нижнее, то

$$\sigma(\omega) = \frac{nD^2}{3kT} \frac{1}{1 + \exp(\Delta W / kT)} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (2.55)$$

В аморфных телах мы имеем дело с ситуациями, в которых $\sigma(\omega)$ следует усреднить по некоторому интервалу значений ΔW . Если вблизи $\Delta W = 0$ имеется $N(W) dW$ пар с ΔW в интервале dW , то, поскольку

$$\int_0^1 (1+x)^{-1} dx = \ln 2,$$

находим

$$\sigma(\omega) = \frac{0,2nN(W) D^2 \omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (2.56)$$

Возможно, следует усреднить также по τ . Предположим, что процесс релаксации включает переход электрона через барьер высотой U , так что

$$\frac{1}{\tau} = \nu_{\text{фон}} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right),$$

а $B(U) dU$ — число барьеров высотой от U до $U + dU$. Тогда

$$\frac{d\tau}{\tau} = \frac{dU}{kT},$$

так что среднее от $\omega^2 \tau / (1 + \omega^2 \tau^2)$ равно

$$kT \omega^2 \int B(U) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} d\tau.$$

Если величина $B(U)$ постоянна, это дает

$$\frac{1}{2} \pi k T B(U) \omega$$

и

$$\sigma(\omega) \approx 0,3nN(W) B(U) D^2 k T \omega. \quad (2.57)$$

Проводимость пропорциональна T и ω .

Большинство процессов, в которых σ усредняется по некоторому интервалу значений τ , дают значение $\sigma(\omega)$, приблизительно пропорциональное ω . В случае некристаллических тел наиболее важный из таких процессов — это термически активированные перескоки электронов между локализованными состояниями. Мы уже обсуждали вклад этого процесса в проводимость на постоянном токе и вернемся к нему в гл. 6. Если два центра с энергиями, отличающимися на ΔW , находятся на расстоянии R друг от друга, то вклад в σ дается выражением (2.56) с $D = eR$; если это выражение усреднить по всем ΔW , оно дает (2.57). Здесь τ — среднее время туннелирования, облегченного фононом:

$$\frac{1}{\tau} = v_{\text{фон}} e^{-2\alpha R}.$$

Заметные вклады в проводимость дают центры с энергиями, отличающимися приблизительно на kT или меньше от уровня Ферми, так что, если в единице объема содержится n центров, то

$$\sigma(\omega) = 0,2n^2 D^2 [N(W)]^2 kT \int \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} 4\pi R^2 dR.$$

Полагая

$$\frac{d\tau}{\tau} = 2\alpha dR,$$

видим, что основной вклад в интеграл дают значения R вблизи критического радиуса R_ω , где $\omega\tau \approx 1$. Величина R_ω определяется выражением

$$R_\omega = \left(\frac{1}{2\alpha} \right) \ln \left(\frac{v_{\text{фон}}}{\omega} \right). \quad (2.58)$$

Таким образом,

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi}{3} (\ln 2) e^2 k T n^2 [N(W)]^2 \alpha^{-5} \left[\ln \left(\frac{v_{\text{фон}}}{\omega} \right) \right]^4 \omega, \quad (2.59)$$

что можно записать в виде

$$\sigma(\omega) \approx 2,5e^2 \left(\frac{n}{U_0} \right)^2 \omega k T \alpha^{-5} \left[\ln \left(\frac{v_{\text{фон}}}{\omega} \right) \right]^4. \quad (2.60)$$

Следует заметить, что эта формула выведена при двух допущениях.

а) $kT \ll F_F$. В своем известном исследовании Поллак и Джеболл [421] имели дело с проводимостью по примесям при очень малой компенсации, так что в этом случае выражение (2.60) несправедливо. Следует умножить (2.60) на E_F/kT , тогда $\sigma(\omega)$ не будет зависеть от T , не считая зависимости $\nu_{\text{фон}}$ от T (гл. 4).

б) Резонансная энергия I двух центров, удаленных на расстояние R_ω друг от друга, меньше kT . Поллак [417] рассмотрел случай очень низких температур, когда это условие не выполняется; $\sigma(\omega)$ всегда стремится к нулю вместе с температурой.

В случае проводимости по примесям в германии величина $\nu_{\text{фон}}$ порядка 10^{12} с^{-1} и множитель $[\ln(\nu_{\text{фон}}/\omega)]^4$ в области частот около 10^4 Гц пропорционален $\omega^{-0,2}$, так что $\sigma \sim \omega^{0,8}$; такая зависимость часто наблюдается на опыте. С другой стороны, возможны значительно меньшие или большие значения $\nu_{\text{фон}}$ (4.2), и тогда проводимость пропорциональна меньшим степеням ω .

Интересно сравнить формулу (2.60) с (2.25), описывающей проводимость (пропорциональную ω^2), обусловленную оптическими переходами; следует ожидать, что вторая формула ($\sigma \sim \omega^2$) дает преобладающий вклад при высоких частотах. Оба вклада равны, когда

$$\frac{kT}{\hbar\omega} = \left[\frac{\ln(I_0/\hbar\omega)}{\ln(\nu_{\text{фон}}/\omega)} \right]^4.$$

Температура перехода весьма чувствительна к $\nu_{\text{фон}}$; более подробно этот вопрос обсуждается в гл. 4. Следует отметить, что проводимость (2.60), так же как и (2.25), содержит множитель $(N/U_0)^2$, пропорциональный квадрату плотности состояний на поверхности Ферми. Поллак [420] определял таким образом плотность состояний для различных проводящих стекол и получил высокие значения N/U_0 порядка $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$, такие же, какие следуют из других данных [186]. Это заставило Дэвиса и Мотта [122] предположить, что многие стекла имеют вблизи середины запрещенной зоны дефектную зону, возможно обусловленную оборванными связями. Подчеркнем, что хвосты зоны проводимости и валентной зоны, о которых говорится в работе Коэна, Фрицше и Овшинского [101], считаются ловушками, обусловленными флуктуациями полей, плотности или состава [473]. Если имеется пик плотности состояний, он должен быть обусловлен какими-то более специфичными дефектами, как, например, оборванными связями. Более подробно этот вопрос обсуждается в гл. 7.

2.11. ОПТИЧЕСКИЕ МЕЖЗОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Для локализованных или нелокализованных состояний вблизи энергий E_C или E_V можно принять, что $\Delta k/k \approx 1$, так что обычные правила отбора для межзонных оптических переходов нарушают-

ся. Это не обязательно при поглощении квантов с несколько большей энергией. Влияние данного обстоятельства на спектр поглощения германия обсуждается в гл. 8.

Межзонные переходы вблизи края поглощения, где $\Delta k/k \approx 1$ и правила отбора нарушаются, рассматривали Тауц [492], Дэвис и Мотт [122] и Хиндли [245]. Метод, изложенный в 2.5, можно применить к формуле (2.9). Если подынтегральное выражение в (2.9) оценить в интервале $d\omega$ между состояниями $E = E_V$ и $E = E_C$, то вклад в $\sigma(\omega)$ равен $(d\omega/\omega) \sigma_{\text{опт}}$, где $\sigma_{\text{опт}}$ точно равна минимальной металлической проводимости σ_0 , вычисленной в 2.5 ($\approx 350 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), за исключением того, что матричные элементы D , которые теперь соответствуют межзонным переходам, будут порядка $\pi/a\Omega^{1/2}$, а не $\pi(m/m^*)/a\Omega^{1/2}$ [ср. выражение (2.28)]. Мы приходим к выводу, что во всяком случае по порядку величины $\sigma_{\text{опт}} \approx \sigma_0$. Дэвис и Мотт интерпретируют спектр поглощения многих проводящих стекол, полагая:

а) что вероятность перехода между локализованными состояниями мала;

б) что плотности состояний вблизи «хвоста» линейно зависят от E . Они приходят к заключению, что

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0 (\hbar\omega - E_0)^2}{\hbar\omega\Delta E}, \quad (2.61)$$

где ΔE — ширина области локализованных состояний, показанная на фиг. 2.11. Эту формулу мы применим в гл. 7 и последующих главах.

2.12. ЭФФЕКТ ХОЛЛА

Многие авторы теоретически изучали эффект Холла в случае перескоковой проводимости, обусловленной либо андерсоновской локализацией, либо образованием полярона [173, 181, 250, 449]. Эти расчеты показывают, что холловская подвижность μ_H должна быть больше подвижности μ_0 , входящей в проводимость, и иметь меньшую энергию активации. Простейшее доказательство следующее. Поперечная подвижность μ_{xy} , ответственная за эффект Холла, обусловлена квантовомеханической интерференцией амплитуд переходов по различным путям. Как подробно показали Холстейн и Фридман [248], это требует тепловой флуктуации, которая делает совпадающими по энергии по крайней мере три узла; наименьшую энергию, требуемую для этого сверх энергии связи, обозначим η_3 . С другой стороны, обычная подвижность μ_{xx} , входящая в проводимость, в присутствии приложенного электрического поля требует совпадения по энергиям только двух узлов с энергией, обозначенной η_2 . Таким образом,

$$\mu_H = \frac{\mu_{xy}}{\mu_{xx}} \sim \exp \left[-\frac{\eta_3 - \eta_2}{kT} \right].$$

Вероятность совпадения по энергиям трех узлов, конечно, меньше, чем двух узлов, поэтому $\eta_3 > \eta_2$. С другой стороны, вероятность тройного совпадения больше, чем вероятность двух некоррелированных двухузельных совпадений, значит, $\eta_3 < 2\eta_2$. Причиной является то, что вероятность тройного совпадения энергий больше квадрата вероятности двойного совпадения. Подробный расчет дает $\eta_3 = 4\eta_2/3$. Таким образом,

$$\mu_H \sim \exp\left(-\frac{1/3\eta_2}{kT}\right) \quad (2.62)$$

и

$$R_{H\text{нес}} = \frac{\mu_H}{\mu_0} \sim \exp\frac{2\eta_2}{3kT}. \quad (2.63)$$

Изложенное выше справедливо в пределе высоких температур $kT \gg \hbar\omega$, когда колебания решетки можно рассматривать классически. Оно также применимо в том предельном случае, когда перекрытие атомных волновых функций в соседних узлах достаточно мало (неадиабатический режим в случае образования поляронов малого радиуса, ср. гл. 4). В случае больших значений перекрытия (адиабатический режим [154]) все еще справедливо, что энергия активации холловской подвижности меньше энергии активации подвижности, входящей в проводимость; в действительности в некоторых случаях она может приближаться к нулю. Однако величина холловской подвижности может быть сравнима или даже меньше, чем подвижность проводимости.

Эффект Холла наблюдался при поляронных перескоках (гл. 4), но попытки обнаружить его при перескоковой проводимости по примесям до сих пор не увенчались успехом [16]. Однако Катлер и Ливи [114] наблюдали эффект Холла в CeS, причем выражение (2.63) оказалось приблизительно справедливым (гл. 6).

Для условия, когда средняя длина пробега мала, но проводимость осуществляется скачками, пока нет общепринятой теории¹⁾. Эксперименты показывают, что:

а) если $kL \approx 1$, холловская подвижность в полупроводниках на один или два порядка величины меньше подвижности проводимости;

б) эффект Холла часто имеет тот же знак, что и для электронов, даже если ток переносится дырками в валентной зоне;

в) если ток переносится электронами у уровня Ферми, величина R_H несколько больше чем $1/\text{нес}$.

В жидком теллуре величина R_H в 2—3 раза больше значения, получающегося, если принять шесть электронов на атом (гл. 3). При проводимости по примесям с «металлической» концентра-

¹⁾ См. обсуждение Баньяи и Алдеа [43], Алгайера [12], Бёра и Хайзлина [58], Бёра [57].

цией постоянная Холла также не далека от значения, ожидаемого при числе электронов, определенном по эффекту Холла при высоких температурах (гл. 6), хотя и не имеет аномального знака. В жидких сплавах теллур — таллий, подробно исследованных Катлером и Эндерби (гл. 3), в области составов, более богатых теллуrom, чем соединение TeTi_2 , имеется термо-э. д. с. p -типа и проводимость больше чем $100 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, так что почти во всей зоне проявляется металлическая проводимость. Однако постоянная Холла отрицательна, и число носителей тока, определенное из нее, слишком мало, если предположить, что число дырок пропорционально содержанию Te , избыточному по сравнению с его количеством в TeTi_2 .

Обращаясь к явлениям, при которых ток переносится возбужденными носителями, находим, что во многих халькогенидных стеклах термо-э. д. с. соответствует проводимости p -типа, а из соображений предыдущих разделов вытекает, что подвижность носителей в нелокализованных состояниях порядка $10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \times \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Измерения, однако, показывают, что эффект Холла отрицателен, а подвижность порядка $0,1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [341] (см. также гл. 7) ¹⁾.

Фольгер [525] дал формулу для постоянной Холла R_H в веществе, где проводимость ограничивается барьерами. Она имеет вид

$$R_H = R_{H1} + c \left(\frac{l_2}{l_1} \right)^2 R_{H2},$$

где R_{H1} — постоянная Холла для основного вещества, R_{H2} — для вещества, из которого состоят барьеры, а l_1, l_2 — линейные размеры обеих областей.

¹⁾ Фридман [480] применил методы, развитые Холстейном и Фридманом [248] для термически активированных перескоков, к рассматриваемому здесь случаю, а именно к случаю, когда нет термической активации, но фаза волновой функции меняется случайным образом от узла к узлу. Он нашел, что постоянная Холла обычно отрицательна даже для веществ p -типа и что в случае полупроводника

$$\frac{\mu_H}{\mu_0} \approx \frac{kT}{I} \approx 10^{-2},$$

где I определяется выражением (2.16). Это обусловлено тем, что μ_H вблизи скачка подвижности не зависит от температуры, тогда как величина μ_0 пропорциональна $1/T$. Если ток переносится электронами с энергиями около E_F , такого расхождения нет. Постоянная Холла пропорциональна $1/N(E_F)$, и если существует псевдощель, то в хорошем приближении

$$R_H \approx \frac{C}{necg},$$

где величина g определена в 2.8, а C , вероятно, составляет около 0,75; Штрауб и др. [479] предложили эту формулу (с $C = 1$) для сильно легированных полупроводников, хотя они не дали ее вывода. Аналогичную поправку к обычной формуле Холла для металлов предложил Займан [557], используя совершенно иные соображения, не основанные специально на малой длине свободного пробега.

2.13. ОДНОМЕРНЫЕ ЗАДАЧИ

Задача об электроне, движущемся в одном направлении в некотором непериодическом поле, рассмотренная в этой главе, до сих пор не нашла практического применения. Это, однако, одна из первых задач, которую следует рассмотреть как потому, что она представляет самостоятельный интерес, так и ради той информации о свойствах жидкостей, которую можно из нее извлечь. Одномерная задача, однако, сильно отличается от трехмерной; некоторые из этих различий описал Мотт [365], а критический обзор дал Гальперин [222]. Здесь мы приведем только краткую сводку¹⁾.

В ранних работах [182, 259, 304, 312] обсуждалась плотность состояний — величина, поддающаяся машинным расчетам. Если функция ψ представляет собой некоторое решение уравнения Шредингера, заданное в области $0 < x < l$ с циклическими граничными условиями, то квантовое число ν можно считать числом нулей функции. Если записать

$$k = \frac{2\pi\nu}{l},$$

то плотность состояний равна

$$N(E) = \frac{l}{2\pi(dE/dk)}.$$

В случае системы рассеивателей, разделенных расстояниями $a \pm \delta$, если δ подчиняется, например, гауссовому распределению, энергетическая щель заменяется псевдощелью. Вопрос о том, может ли существовать щель даже в хаотической решетке, рассмотрели Ландауэр и Хелланд [305], Мэйкинсон и Робертс [340] и Гальперин [222]. В результате оказалось, что щель может существовать, если ограничить максимальное значение δ , но если такого ограничения нет, как, например, при гауссовом распределении, величина $N(E)/l$ при бесконечном l нигде не обращается в нуль. Подобная же теорема может быть верна и в трех измерениях²⁾.

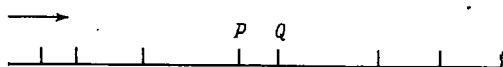
Наконец, подходим к вопросу о локализации. Мотт и Туз [381], используя хаотическую модель Кронига — Пенни, первыми выдвинули аргументы в пользу того, что *все* состояния в одномерной решетке локализованы. Борланд [62] рассмотрел систему беспорядочно расположенных рассеивателей и доказал для этой модели, что, если учесть все конфигурации ансамбля, ожидаемая доля

¹⁾ Аналитическую теорию одномерной модели аморфного тела в отличие от трехмерной задачи рассмотрел Губанов [216, 596, 598].— *Прим. перев.*

²⁾ В силу существенного топологического различия одномерной и трехмерной систем такое перенесение результатов на трехмерные тела не очевидно (Губанов [216, 598]).— *Прим. перев.*

числа нелокализованных состояний стремится к нулю при $l \rightarrow \infty$, причем под локализованной волновой функцией понимается функция, убывающая экспоненциально в пространстве. Этот удивительный результат справедлив для всех энергий электрона и для любой величины рассеивающего потенциала, как бы слаб он ни был. Гальперин [222] подробно исследовал математическую строгость доказательства.

Из тех же самых аргументов, что и в трехмерном случае, должно следовать, что $\langle \sigma_E(0) \rangle$ обращается в нуль для всех значений E в пределе, когда $E = E_C$. Гальперин ([222], стр. 173) считает это не доказанным строго, так как аргументы Борланда не дают, что скорость затухания экспоненциальной волновой



Ф и г. 2.18. Беспорядочное расположение рассеивателей в одном измерении.

функции не зависит от l и не стремится к нулю при $l \rightarrow \infty$. По-видимому, локализованные волновые функции не зависят от того, что происходит на большом расстоянии, поэтому весьма вероятно, что $\langle \sigma_E(0) \rangle$ всегда обращается в нуль.

Ландауэр [304] рассмотрел проводимость конечной одномерной системы и нашел, что она конечна, но стремится экспоненциально к нулю при $l \rightarrow \infty$. Коэн [100] и Эконому [147] приходят к подобному заключению. То же самое, мы полагаем, должно наблюдаться также и в трехмерном случае, если состояния локализованы (2.4).

В оставшейся части этого раздела элементарным и нестрогим путем мы покажем, как получаются эти результаты. Рассмотрим волну e^{ikh} , падающую на беспорядочную систему рассеивателей, изображенную на фиг. 2.18; среднюю длину свободного пробега L можно вычислить известными методами. На расстоянии, в несколько раз большем L , волновая функция должна иметь вид

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

где $|A| \approx |B|$. Но согласно условию сохранения тока,

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

Если $|A|$ и $|B|$ приблизительно равны, это условие выполняется только для больших значений $|A|$ и $|B|$. Отсюда следует, что решение уравнения, пропорциональное e^{ikh} , слева от системы экспоненциально *возрастает* с x как $e^{x/L}$.

Рассмотрим теперь действительные решения вида $\sin(kx + \eta)$ слева от системы. В общем случае такое решение *возрастает* с x , однако анализ Борланда показал, что имеется одно значение η ,

при котором ψ экспоненциально убывает. Тогда решение соответствует пучку электронов, падающих на систему и полностью отражающихся, как от потенциальной ступеньки.

Локализованные состояния получаются следующим образом. На заданном отрезке PQ бесконечной одномерной решетки любое решение имеет вид $\sin(kx + \eta)$. Мы можем выбрать η однозначно так, что ψ будет экспоненциально убывать для значений x справа от PQ ; пусть это значение будет η_1 . Мы можем выбрать η так, что ψ будет экспоненциально убывать при убывании x слева от PQ ; пусть это значение равно η_2 . Вообще $\eta_1 \approx \eta_2$. Но существуют такие квантованные значения энергии E , что $\eta_1 = \eta_2$. Оба решения сшиваются, и мы получаем связанное решение с функцией ψ , непрерывной везде. Это и есть требуемое локализованное состояние, причем локализация происходит в окрестности PQ .

ГЛАВА 3

ЖИДКИЕ МЕТАЛЛЫ, ПОЛУМЕТАЛЛЫ И ПОЛУПРОВОДНИКИ

3.1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящей главе прежде всего рассматриваются жидкие металлы. Однако при обсуждении будут затронуты другие системы, такие, как аморфные металлические пленки, жидкие инертные газы с инжектированными электронами и сильно легированные полупроводники, у которых рассеяние каждым центром сравнительно мало, и средняя длина свободного пробега может быть велика. В гл. 2 были исследованы системы, в которых естественно было исходить из приближения сильной связи и узких зон, так что влияние атомов нельзя было считать малым возмущением; мы нашли тогда, что в некристаллических веществах при известных условиях волновые функции локализуются и потому проводимость осуществляется термически активированными перескоками. При увеличении ширины зоны или уменьшении беспорядка и случайных полей достигается такое положение, когда волновые функции на уровне Ферми уже не локализованы, а распространяются по всему объему, так что проводимость остается конечной при $T = 0$. Мы привели некоторые оценки величины проводимости в момент, когда такое состояние только что наступило. В этой главе мы будем исходить из противоположного предельного случая. Волновые функции электронов опишем плоскими волнами, а рассеяние атомами будем считать малым. Когда рассеяние на атомах возрастает, существенно оценить, дают ли эти два описания проводимости результаты, согласующиеся друг с другом в промежуточной области.

Влияние атома на волновую функцию электрона проводимости в металле, конечно, не всегда мало. В натрии, например, волновые функции имеют две сферические узловые поверхности вокруг каждого атома, подобно атомным волновым функциям $3s$.

Возможность рассматривать сопротивление жидких металлов по теории возмущений зависит от использования псевдопотенциалов, или модельных потенциалов. При этом условие ортогональности функции ψ волновым функциям внутренних оболочек, ведущее к возникновению узловых сфер, заменяется добавкой отталкивающего потенциала остова. Его можно выбрать так, чтобы получить правильные значения энергий атомных состояний или фазовых сдвигов. Если фазовые сдвиги малы, можно пользо-

ваться теорией возмущений. В противном случае фазовые сдвиги в принципе можно использовать для определения рассеяния каждым атомом, но правильные численные результаты можно тогда получить, только применяя теорию многократного рассеяния. Несмотря на усиленную разработку теории [39, 48, 310, 311, 440], насколько нам известно, численный расчет влияния многократного рассеяния на сопротивление не был произведен.

Заметим, что в случае *кристаллических* тел применимость теории возмущений для вычисления удельного сопротивления не связана с заменой истинного потенциала псевдопотенциалом. Начнем с рассмотрения периодического поля, в котором потенциальная энергия электрона равна $V(x, y, z)$. Решения уравнения Шредингера имеют вид волны Блоха $e^{ikx}u_k(x, y, z)$, и вблизи поверхности Ферми, например в полуметаллах, эти решения и соответствующие им поверхности постоянной энергии могут быть совсем не такими, как для свободных электронов. Однако рассеяние электронов, а значит и электросопротивление, обусловлено фононами. Поэтому рассеивающий потенциал имеет вид

$$\sum_n (a_n \cdot \text{grad } V_n),$$

где V_n — потенциал вблизи атома n , а a_n — смещение этого атома, вызванное рассматриваемым фононом. Это смещение мало, за исключением области очень высоких температур. Матричный элемент, описывающий рассеяние из состояния k в состояние k' , равен

$$\sum_n a_n \cdot \int \psi_k^* \cdot \text{grad } V_n \psi_k d^3x. \quad (3.1)$$

Если функции V заменить псевдопотенциалами, а волновые функции ψ — плоскими волнами и если принять потенциал метода ППВ (присоединенных плоских волн)¹⁾ так, что V равен нулю на границе атомной ячейки, то (3.1) можно заменить на

$$\sum_n a_n \cdot \int V_n \text{grad} (\psi_k^* \psi_k) d^3x = \sum_n (a_n \cdot \mathbf{q}) \int V_n e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3x,$$

где

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}.$$

Только если потенциал мал, так что ψ_k можно заменить на $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$, мы можем выразить сопротивление через матричные эле-

¹⁾ В оригинале — «muffin tin potential». Этот потенциал сферически симметричен внутри каждой из сфер, вписанных в атомные ячейки, и равен нулю вне сфер. — *Прим. перев.*

менты V_n . В данной главе мы будем иметь дело именно с этим случаем.

Во многих теоретических работах по жидким металлам, так же как в теории сопротивления разупорядоченных сплавов, пренебрегается изменением энергии электрона при его рассеянии. Как показала работа Грина и Кона [203], посвященная жидкому натрию, в этом нет необходимости, и в случае сплавов такое пренебрежение может привести к ошибкам (см. 4.2). В следующем разделе мы все же воспользуемся этим приближением, которое в случае жидких металлов, по-видимому, приводит лишь к очень малым погрешностям.

3.2. РАССЕЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ БЕСПОРЯДОЧНО РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ СИЛОВЫМИ ЦЕНТРАМИ; ВЫРОЖДЕННЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Рассеяние вырожденного электронного газа хаотически распределенными силовыми центрами служит примером явления, для которого просто создать теорию. Такую модель можно в принципе применить к вырожденному газу электронов, рассеиваемых центрами n -типа в сильно легированных полупроводниках. Каждому центру можно приписать дифференциальное сечение рассеяния $I(\theta)$; $I(\theta) d\omega$ — эффективное сечение рассеяния одним центром на угол θ в телесном угле $d\omega$. Проводимость σ можно записать в виде

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (3.2)$$

Здесь n — число электронов в единице объема, а время релаксации τ дается выражением

$$\frac{1}{\tau} = N_c v \int_0^\pi I(\theta) (1 - \cos \theta) 2\pi \sin \theta d\theta, \quad (3.3)$$

где N_c — число центров в единице объема, а v — скорость электрона на уровне Ферми. Эта формула хотя и применялась для расчета сопротивления разупорядоченных сплавов начиная с 1934 г. [388], однако не была строго выведена, пока Эдвардс [150] не получил ее из формулы Кубо — Гринвуда (ср. 2.3).

Если потенциальная энергия $V(r)$ электрона в поле центра мала, функцию $I(\theta)$ можно получить из борновского приближения, записав

$$I(\theta) = |f(\theta)|^2,$$

где

$$f(\theta) = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int V(r) e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})} d^3x.$$

Здесь, как и ранее, $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$, а \mathbf{k}, \mathbf{k}' — волновые векторы до и после столкновения. Последнее выражение после выполнения интегрирования по углам дает

$$f(\theta) = \frac{2m}{\hbar^2} \int_0^{\infty} V(r) \frac{\sin[2kr \sin(1/2\theta)] r^2 dr}{2kr \sin(1/2\theta)}. \quad (3.4)$$

Если применять эти формулы к сильно легированным полупроводникам, то к периодическому потенциалу решетки следует добавить потенциал экранированного кулоновского поля, который можно записать в виде

$$V(r) = -\frac{e^2}{\kappa r} \exp(-\gamma r). \quad (3.5)$$

Здесь κ — диэлектрическая постоянная среды. Это истинный потенциал, а не псевдопотенциал, и поскольку он недостаточно велик, чтобы создать узлы волновой функции, можно надеяться, что борновское приближение будет удовлетворительным. Эта теория была тщательно проверена [271, 299, 347, 365, 381]. Для легированных кремния и германия получены следующие результаты.

а) При больших концентрациях, пользуясь формулой (см. 3.14)

$$\sigma = \frac{Se^2L}{12\pi^3\hbar}, \quad (3.6)$$

где S — площадь поверхности Ферми, и, выводя среднюю длину свободного пробега L из сравнения с опытом, находим, что L порядка расстояния между центрами. Следовательно, рассеяние не мало, и применимость борновского приближения (3.4) сомнительна; оно ведет к значениям L , приблизительно вдвое большим, чем наблюдаемые.

б) Для меньших концентраций n электронов в единице объема наблюдаемая проводимость убывает с n быстрее, чем это предсказывает расчет, и вблизи перехода металл — неметалл (гл. 5) расхождение может быть 10-кратным, причем кажущаяся средняя длина свободного пробега становится меньше расстояния между центрами. Это, возможно, обусловлено погрешностью борновского приближения, но расхождение такого рода встречается и в других системах (жидкий цезий при высокой температуре, натрий, растворенный в жидком аммиаке). В гл. 5 показано, что резкое убывание σ обусловлено приближением к переходу металл — неметалл, когда нужно ввести в (3.6) множитель g^2 , где g — отношение истинной плотности состояний к ее значению для свободных электронов (см. последнюю главу, а также 3.14). Другим фактором, который может способствовать расхождению теории и опыта, является возможное существование магнитных моментов центров (гл. 6).

Холловская подвижность в таких системах рассматривается в гл. 6; обычно она приблизительно такая же, как и подвижность проводимости.

Катц, Кениг и Лопец [272] сообщили, что в выражении для электрического сопротивления вырожденного n -германия имеется член, пропорциональный T^2 , который они приписали рассеянию электронов на электронах (см. работу Бейбера [35], обзор Займана [554], а также работы Мотта [363] и Гартмана [232] по изменению этого эффекта в некоторых полуметаллах, например Bi). Член с T^2 обусловлен многодолинной структурой зоны проводимости и обращается в нуль, когда энергии долин становятся различными при механическом напряжении кристалла. В полупроводниковых соединениях с большими диэлектрическими постоянными следует ожидать, что потенциал (3.5) очень мал и, следовательно, подвижность велика. Алгайер, Скэнлон [15] и Хаустон [14] в своих исследованиях, посвященных PbS , PbSe и PbTe , нашли подвижности порядка $8 \cdot 10^5 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Другие примеры рассмотрены в гл. 6.

3.3. УДЕЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ; ТЕОРИЯ ЗАЙМАНА [555]

Если рассеивающими центрами являются атомы жидкого металла (или аморфной металлической пленки), то они не распределены полностью хаотически; амплитуда функции, рассеиваемой на двух атомах, равна

$$[1 + \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R})] f(\theta), \quad (3.7)$$

где \mathbf{R} — радиус-вектор между атомами, а \mathbf{q} , как и ранее, равно $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$. Таким образом, если пренебречь многократным рассеянием, проводимость дается выражением (3.6), где

$$\frac{1}{L} = \frac{1}{v\tau} = N \int S(\mathbf{q}) (1 - \cos \theta) I(\theta) 2\pi \sin \theta d\theta. \quad (3.8)$$

Здесь N — число атомов в 1 см^3 , а $S(\mathbf{q})$ — структурный фактор, определяемый как

$$S(\mathbf{q}) = N^{-1} \int [1 + \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R})]^2 P(R) d^3X.$$

Здесь $P(R)$ — парная функция распределения, $P(R) d^3X$ — вероятность того, что второй атом находится в объеме d^3X на расстоянии R от данного атома. Пользуясь для $f(\theta)$ борновским приближением и следуя Фаберу и Займану [164], можно записать удельное сопротивление ρ в виде

$$\rho = \frac{3\pi}{\hbar e^2 v_F^2 \Omega} \int_0^{2k_F} \frac{|v(\mathbf{q})|^2 S(\mathbf{q}) q^3 d\mathbf{q}}{4k_F^4}, \quad (3.9)$$

где

$$v(q) = \int V(r) e^{iq \cdot r} \frac{d^3x}{\Omega},$$

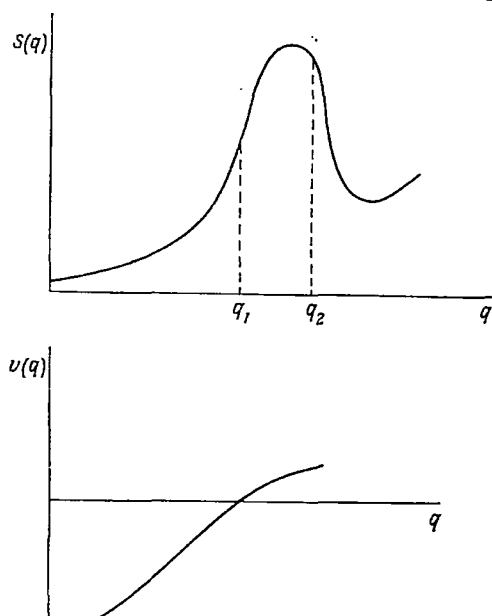
а интеграл берется по объему Ω .

На фиг. 3.1 схематически показан ход функций $S(q)$ и $v(q)$. Возможность применения теории возмущений основана на том, что величина $v(q)$ мала в области, где $S(q)$ велико¹⁾.

Таким образом, теория рассеяния электронов в жидком металле идентична теории рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов в жидкости. На то, что сопротивление жидких металлов

можно вычислить таким путем, впервые указали Кришнан и Бхатия [53]. Займан [555] развил эту идею, воспользовавшись для $V(r)$ атомным псевдопотенциалом, и провел подробное сравнение с экспериментом. Одно из наиболее успешных применений теории Займана — это исследование температурной зависимости сопротивления, рассмотренной также Бхатия и Кришнаном; различие между одновалентными и двухвалентными металлами было объяснено наблюдаемым на опыте поведением структурного фактора $S(q)$.

Из фиг. 3.2, построенной Нортон, Эндерби и Эгельштаффом [389] на основании их измерений рассеяния нейтронов, можно получить $S(q)$ для жидкого свинца при различных температурах. Видно, что у одновалентных металлов сопротивление определяется левой стороной



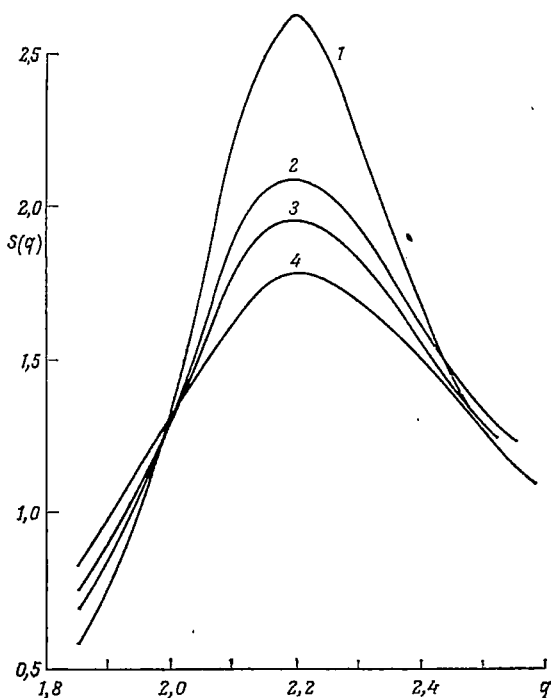
Фиг. 3.1. Структурный фактор $S(q)$ и псевдопотенциал $v(q)$ для жидкого металла.

Величины q_1 и q_2 дают значение $2k$ для одновалентного и двухвалентного металлов.

кого свинца при различных температурах. Видно, что у одновалентных металлов сопротивление определяется левой стороной

¹⁾ Приведенное обоснование теории возмущений несостоятельно, ибо если $v(q)$ не мало, то независимо от величины $S(q)$ борновское приближение непригодно, и следует учитывать многократное рассеяние. В случае кристалла $S(q) = 0$ почти при любом q , и тем не менее, если $v(q)$ велико, волновые функции (волны Блоха) существенно отличаются от плоских волн. — Прим. перев.

пика, поскольку $v(q)$ проходит через нуль вблизи $q = 2k_F$ (фиг. 3.1), по-видимому, значительно ниже максимума $S(q)$. Наблюдается¹⁾, что сопротивление одновалентных жидких металлов



Ф и г. 3.2. Функция $S(q)$ для жидкого свинца, полученная из данных по нейтронному рассеянию при различных температурах [389].

1 — при 340° С; 2 — при 600° С, 3 — при 780° С, 4 — при 1100° С.

при постоянном объеме пропорционально абсолютной температуре. Это указывает на то, что величина $S(q)$ также пропорциональна T в том интервале, где $|v(q)|^2$ имеет заметное значение²⁾. Для очень малых q структурный фактор $S(q)$ дается формулой Орнштейна — Цернике

$$S(q) = \frac{kT}{\beta\Omega_0}, \quad (3.10)$$

¹⁾ См., например, Лиен и Сивертсен [318]; для Na и K они наблюдали линейную зависимость ρ от T при постоянном объеме в интервале температур порядка 200 К.

²⁾ Пропорциональность между сопротивлением жидких металлов и температурой T может означать, что сопротивление в основном обусловлено рассеянием на фононах. В пользу этого свидетельствует тот факт, что сопротивление большинства металлов меняется при плавлении не больше чем в два раза (см. [216], гл. 1). — *Прим. перев.*

где β — объемный модуль, а Ω_0 — атомный объем. Эта формула описывает вклад от макроскопических колебаний плотности и справедлива как для жидких, так и для твердых тел. Но формула перестает быть верной вблизи $q = 2k_F$ даже для одновалентных металлов, что подтверждается фиг. 3.2. Было высказано много противоречивых мнений по вопросу о том, можно ли объяснить линейную зависимость ρ от T экспериментальными значениями $S(q)$. Гринфильд и Уайзер [204, 544] получили для жидкого натрия, что вычисленное из наблюдаемых значений $S(q)$ значение $d(\ln \rho)/dT$ равно половине истинного значения. Мы полагаем, что наблюдаемая линейная зависимость ρ от T обусловлена тем фактом, что для реальных одновалентных металлов величина $|\nu(q)|^2$ обращается в нуль вблизи $q = 2k_F$ (см. 3.4).

3.4. АБСОЛЮТНАЯ ВЕЛИЧИНА УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

В табл. 3.1 (частично заимствованной у Кьюсака [111]) приведены некоторые значения средней длины свободного пробега

Таблица 3.1

	Li	Na	Cu	Zn	Hg	Pb	Bi	Te	PbTe	HgTe
Валентность	1	1	1	2	2	4	5	6	5	4
$L, \text{ \AA}$	45	157	34	13	7	6	4	0,9	0,5	0,3
$k_F, \text{ \AA}^{-1}$	1,1	0,89	1,33	1,56	1,34	1,54	1,63	1,60	1,69	1,65
$E_F, \text{ эВ}$	4,6	3,0	6,6	9,2	6,9	9,0	10,0	9,7	10,9	10,3

в металлах, вычисленные с помощью формулы для свободных электронов:

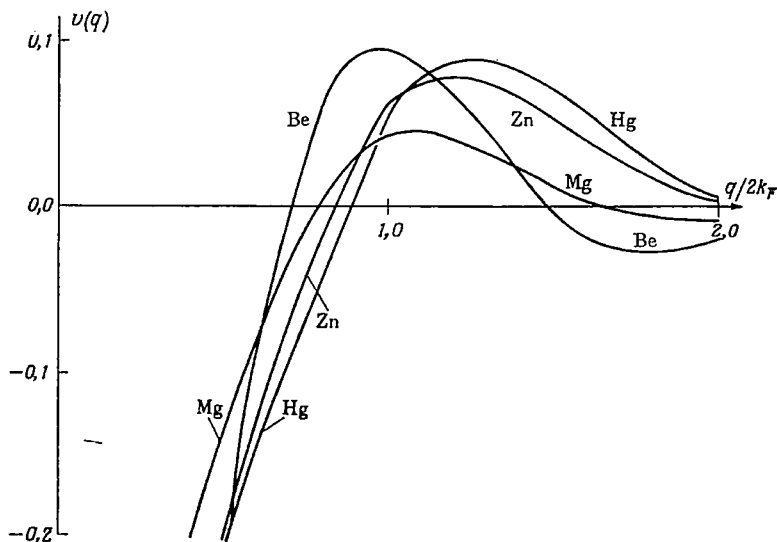
$$\sigma = \frac{ne^2L}{\hbar k_F}, \quad k_F = \frac{mv_F}{\hbar} = (3\pi^2n)^{1/3},$$

где n — число валентных электронов в единице объема, а m — масса свободного электрона. Заметим, что $kL \gg 1$ для большинства нормальных металлов, но не для теллура и некоторых жидких сплавов. Поэтому к большинству жидких металлов может быть применена теория возмущения Займана¹⁾.

¹⁾ Условие $kL \gg 1$ вовсе не означает, что электроны приближенно описываются плоскими волнами. Так, например, в кремнии, германии и соединениях AIII BV значение L весьма велико, но спектр и волновые функции электронов совсем не такие, как у свободных электронов. — *Прим. перев.*

Однако следует заметить, что использование борновского приближения не свободно от критики; $v(q)$ при $q = 0$ обязательно равно $2/3 E_F$, а эта величина не мала. Значение L велико только потому, что, как мы увидим ниже, величина $S(q)$ мала для малых q .

Трудность использования теории для получения численных значений проводимости σ заключается в ненадежном знании как $S(q)$, так и в особенности $v(q)$, а также в сомнительной пригодности борновского приближения. На фиг. 3.3 показаны некоторые



Ф и г. 3.3. Псевдопотенциалы $v(q)$ (в ридбергах) для некоторых металлов [25].

значения $v(q)$, вычисленные Анималу и Хейне [25]. Все кривые проходят через нуль в окрестности максимума $S(q)$, и благодаря этому проводимость весьма чувствительна к положению кривой $v(q)$, как это особо показано вычислениями Эшкрофта и Лекнера [29], использовавших различные виды функций $v(q)$.

Обращение в нуль величины $v(q)$ означает, конечно, что при определенном угле θ рассеяние отсутствует, причем амплитуда рассеяния, соответствующая сдвигам фаз функций s - и p -типа, имеет вид $A + B \cos \theta$. В борновском приближении величины A и B вещественны, но это не так, если взять точные сдвиги фаз, и поэтому удовлетворительное приближение для удельного сопротивления можно получить только в случае, если справедливо борновское приближение, а сдвиги фаз действительно малы¹⁾.

¹⁾ Некоторые вычисленные значения для щелочных металлов можно найти у Эшкрофта [28].

С другой стороны, сдвиги фаз η_l для отдельного атома должны удовлетворять правилу сумм Фриделя

$$\frac{2}{\pi} \sum (2l + 1) \eta_l = z,$$

где z — валентность. Из этого уравнения можно вывести соотношение (если считать все η_l малыми) [228, 235]

$$v(0) = \frac{2}{3} E_F.$$

Следует заметить [235], что правильно было бы взять точные значения сдвигов фаз, вычислить $I(\theta)$ и подставить в формулу (3.8). В соответствии с правилом Фриделя рассеяние на малые углы никогда не является малым и теория многократного рассеяния дала бы поправки, сравнимые с основной величиной. Теория возмущений справедлива только потому, что величина $S(q)$ мала при малых q , а величина $v(q)$ мала при больших q .

Аналогичные соображения позволяют установить различие между одновалентными и многовалентными металлами. В случае одновалентных металлов величина $S(q)$ мала приблизительно до $q = 2k_F$, так что удельное сопротивление мало по сравнению с тем, которое было бы, если бы атомы были распределены хаотически. В многовалентных металлах величины обоих сопротивлений сравнимы.

Обзор попыток получить детальное согласие между теорией и экспериментом приведен в работе Фабера [162]. Особо упомянем расчеты удельного сопротивления кристаллического и жидкого натрия, выполненные Грином и Коном [203] и Хасегавой [233]¹⁾. Авторы обеих работ нашли, что как в твердом теле, так и в жидкости вычисленное удельное сопротивление равно половине наблюдаемого. Дарби и Марч [118], однако, получили удовлетворительное согласие для твердого тела, учтя существенное изменение упругих констант с объемом.

3.5. УДЕЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ЖИДКИХ СПЛАВОВ

Фабер и Займан [164] (см. также [162]) распространили теорию Займана на жидкие сплавы. Для полного описания бинарного сплава требуется знать три различные парные корреляционные функции $S_{11}(q)$, $S_{22}(q)$ и $S_{12}(q)$, представляющие собой фурье-преобразование вероятности того, что атом сорта 1 или 2 находится

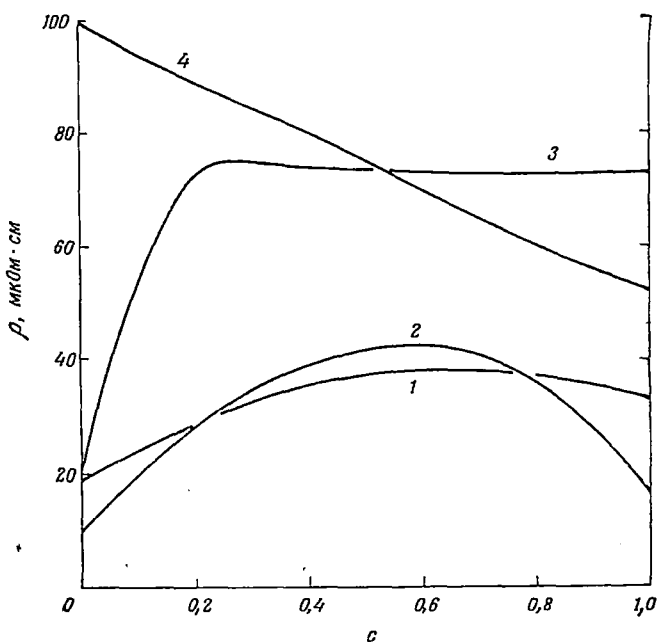
¹⁾ Эти авторы используют динамический структурный фактор, получаемый из дифракции нейтронов, который учитывает тот факт, что в жидкости, как и в твердом теле, соударения являются неупругими. Не ясно, насколько существенна такая корреляция.

ся на заданном расстоянии от другого атома того же или противоположного сорта. Анализ Фабера и Займана основан на допущении, что эти величины идентичны, и для многих сплавов такое допущение позволяет удовлетворительно объяснить экспериментальные данные. При концентрации c одного из компонентов теория дает удельное сопротивление $\rho = \rho' + \rho''$, где

$$\rho' = \left(\frac{3\pi N}{\hbar e^2 \Omega v_F^2} \right) \langle (1-c) S |v_1(q)|^2 + c S |v_2(q)|^2 \rangle,$$

$$\rho'' = \left(\frac{3\pi N}{\hbar e^2 \Omega v_F^2} \right) \langle c(1-c)(1-S) |v_1(q) - v_2(q)|^2 \rangle.$$

Знак $\langle \rangle$ означает среднее, сильно смещенное в сторону больших q ($q \approx 2k_F$, но $q < 2k_F$). Мы увидим, что второй член ρ'' , вероятно, мал в случае многовалентных металлов, так как в существенной



Ф и г. 3.4. Зависимость удельного сопротивления жидких сплавов ρ (в мкОм·см) от концентрации [164].

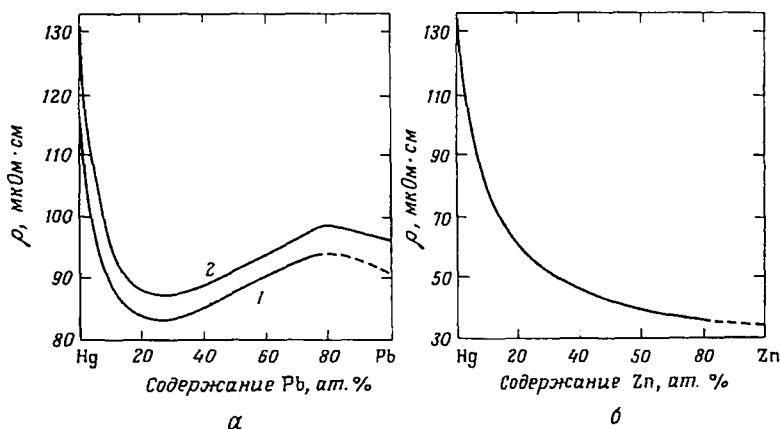
1 — Ag — Au при 1200° C; 2 — Na — K при 100° C; 3 — Cu — Sn при 1200° C; 4 — Pb — Sn при 400° C.

области рассеяния $S \approx 1$. Таким образом, основной вклад вносит величина ρ' и интенсивности волн, рассеянных атомами сорта 1 и 2, следует просто сложить. Из фиг. 3.4 (заимствованной у Фабера и Займана) следует, что это справедливо для сплава Pb — Sn.

С другой стороны, для одновалентных металлов $S \ll 1$, и основной вклад вносит ρ'' . Существенную роль играет интерференция волн, рассеянных различными атомами, точно так же, как в твердых сплавах, и получаются кривые типа изображенных на фиг. 3.4 для Ag — Au и Na — K.

Теоретическое объяснение кривой для Cu — Sn требует знания трех независимых парциальных структурных факторов, которые можно получить, комбинируя данные по дифракции рентгеновских лучей и нейтронов [157]. Эндерби и Хоу [156] показали, что таким путем можно получить хорошее согласие с опытом.

Поведение сплавов ртути (амальгамы) обычно описывается кривыми, показанными на фиг. 3.5: удельное сопротивление резко



Ф и г. 3.5. Удельное сопротивление некоторых жидких амальгам в зависимости от состава [4].

а — Hg — Zn; б — Hg — Pb.

падает с ростом концентрации; Мотт [364] дает сводку опытных данных, но предложенное им объяснение, возможно, некорректно. До настоящего времени нет полностью признанного объяснения, но Эванс [160] высказал предположение, что из-за близости заполненной зоны $5d$ к уровню Ферми имеет место необычно большой сдвиг фазы d и что его величина весьма чувствительна к энергии. В результате величина $v(q)$ везде отрицательна и не меняет знак в противоположность тому, что показано на фиг. 3.3. В случае двухвалентного металла величина $S(q)$ может быть больше единицы в существенной области значений q (фиг. 3.1), так что ρ'' может быть отрицательным. Если в этой области значений величины $v_1(q)$ и $v_2(q)$ имеют противоположные знаки, ρ резко падает с ростом c .

3.6. ТЕРМО-Э.Д.С.

Как было отмечено в гл. 2, в случае веществ, проводимость которых обусловлена электронами с энергиями вблизи E_F , можно пользоваться «металлической» формулой для термо-э. д. с., которую запишем в виде

$$S = \left(\frac{\pi^2}{3} \right) \left(\frac{k}{e} \right) \left(\frac{kT}{E_F} \right) \xi,$$

где

$$\xi = \left[\frac{d(\ln \sigma)}{d(\ln E)} \right]_{E=E_F}.$$

Займан [555] и Бредли и др. [65] применили эту формулу к жидким металлам, воспользовавшись выражением (3.9) для σ ; они нашли

$$\xi = 3 - 2\eta, \quad (3.11)$$

где

$$\eta = \frac{[|\nu(q)|^2 S(q)]_{q=2k_F}}{\langle \nu^2 S(q) \rangle},$$

а символ $\langle \quad \rangle$, как и прежде, означает усреднение по q , введенное в указанных работах. Для большинства металлов сравнение с опытом дает значения η , близкие к единице, так что термо-э. д. с. отрицательна (n -типа). Это обусловлено тем, что фурье-компонента рассеивающего потенциала $\nu(q)$ для большинства жидких металлов проходит через нуль вблизи $2k_F$; другими словами, вероятность рассеяния на угол 180° мала и убывает с ростом E . Это не обязательно имеет место, например при рассеянии ионами Na^+ в растворе $\text{Na} - \text{NH}_3$; в 3.14, 3.15 и в гл. 5 мы рассмотрим случаи, когда ξ имеет отрицательное значение¹⁾.

Формула (3.11) не может дать величину ξ больше 3; для ртути экспериментальное значение ξ равно 5. Бредли и др. [65] и авторы последующих работ [163] приписывают это нарушению допущения о том, что рассеивающий потенциал $\nu(q)$ не зависит от энергии. Эванс [160] связывает этот эффект со сдвигом фазы d .

Если средняя длина свободного пробега имеет минимальное значение ($k_F L \approx 1$, так что $L \approx a$) и σ определяется выражением (см. 3.14)

$$\sigma = \frac{S e^2 g^2 a}{12\pi^3 \hbar},$$

где S — площадь поверхности Ферми, а $g = N(E_F)/N(E_F)_{\text{св}}$, то единственные множители, которые изменяются с E , — это S и g^2 .

¹⁾ В твердых телах модель почти свободных электронов также может дать термо-э. д. с. любого знака [435].

При таких условиях можно ожидать, что (см. 2.9.3)

$$\xi = 2 \left[\frac{d(\ln N(E_F))}{d(\ln E)} \right]_{E=E_F},$$

так что термо-э. д. с. зависит от плотности состояний. Более подробно мы рассмотрим эту ситуацию в 3.14.

3.7. ЭФФЕКТ ХОЛЛА

Для большинства жидких металлов измерения постоянной Холла R_H , интерпретированной с помощью формулы

$$R_H = \frac{1}{nec}, \quad (3.12)$$

дают значения n , числа электронов в единице объема, равные действительному их числу, если считать все валентные электроны свободными. Некоторые данные приведены в табл. 3.2¹⁾, откуда

Таблица 3.2

Значения n_0/z , полученные из эффекта Холла в жидких металлах

Металл	z	n_0/z ; $n_0 = n \times \text{Атомный объем}$
Na	1	0,98
Cu	1	1,00
Ag	1	1,02; 1,97
Au	1	1,00
Zn	2	1,01; 1,01; 1,00; 1,00
Cd	2	0,99; 0,98; 0,96; 1,04
Hg	2	0,99; 0,98; 1,00; 1,00; 1,00; 0,98; 0,96; 1,20; 1,22
Al	3	1,00
Ga	3	0,97; 0,99; 1,00; 1,04
In	3	0,93; 1,00; 0,98; 1,04; 0,95; 0,80
Tl	3	0,96; 0,76
Ge	4	1,00
Sn	4	1,00; 1,00; 1,00; 1,00; 0,98; 1,07
Pb	4	0,88; 0,88; 0,88; 0,73; 0,38
Sb	5	0,92; 1,14
Bi	5	0,95; 0,95; 0,69; 0,60
Te	6	3,3 (убывает при нагревании)

видно, что для ряда металлов с малой длиной свободного пробега имеются отклонения. Причина этого неизвестна, и фактически

¹⁾ Эта таблица заимствована у Фабера [136], который дает ссылки на источники (см. также приложение, стр. 414).

у нас нет количественной теории, применимой к случаю, когда $k_F L \approx 1$ (см. 2.13). Однако последняя работа Фридмана [180], обсужденная в 2.12, дает качественное описание того, как могут возникать значения R_H , большие, чем это дает формула (3.12), как, например, у теллура, а в 2.13 указывается на то, что это является общим свойством многих жидкостей, в которых средняя длина свободного пробега мала.

3.8. ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ

Во втором порядке теории возмущений энергия электрона с волновым числом k равна

$$E = E_k + v(0) + \frac{\Omega}{8\pi^3} \int \frac{|v(q)|^2 S(q) d^3q}{E_k - E_{k+q}}, \quad (3.13)$$

где

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Плотность состояний для жидкого или аморфного тела можно оценить по формуле [162]

$$N(E) = \frac{4\pi k^2}{8\pi^3 (dE/dk)}$$

[ср. (2.1)]. Эти формулы неточны, так как нельзя рассчитывать изменение E , обусловленное членом $|v(q)|^2$, не учитывая в то же время рассеяние. Эдвардс [151, 152] и Фабер [163] рассматривают оба фактора совместно.

Если известна зависимость E от k , можно вычислить плотность состояний, и таким путем ряд авторов рассматривали изменение плотности состояний, обусловленное последним членом в (3.13) (см. работы [40, 365]). Мы полагаем, что для реальных жидких металлов этот эффект мал. Еще раз подчеркнем, что существенных отклонений от поведения свободных электронов можно ожидать, *только* если $\Delta k/k \approx 1$. Этот случай будет рассмотрен в 3.14.

Член $v(0)$, если $v(q)$ есть функция только от q , добавит к E лишь константу. Однако следует помнить, что *малый* потенциал $v(q)$ обусловлен заменой большого потенциала малым псевдопотенциалом, а это не всегда возможно. В качестве полезного приближения можно считать $v(0)$ и $v(q)$ функциями E . Мы уже видели, что для объяснения термо-э. д. с. жидкой ртути требуется, чтобы величина $v(q)$ убывала с ростом E . Анималу и Хейне [25] построили для этого металла зависящий от энергии псевдопотенциал, при котором $v(0)$ *убывает* с ростом E , так что эффективная масса меньше, чем $\sim 0,7m$.

Вообще говоря, полезно различать, как это сделали многие авторы, члены, зависящие от структуры (и значит, от $S(q) |v(q)|^2$), и члены, зависящие от первой степени потенциала ¹⁾.

Таким образом, если $V(r)$ обладает резонансом (виртуальное связанное состояние, см. [179]), то при резонансной энергии величина $N(E)$ имеет острый максимум независимо от структуры. В приближении сильной связи, на котором основано рассмотрение в гл. 2, положения зон определяются атомными энергетическими уровнями, а ширина зон — интегралом перекрытия и координационным числом z . Плотность состояний зависит от первой степени потенциала и никак не может быть получена из теории возмущений, если пользоваться величиной $v(q)$, не зависящей от энергии.

3.9. СДВИГ НАЙТА ²⁾

В табл. 3.3 показано изменение сдвига Найта K при плавлении ряда металлов. У некоторых металлов это изменение мало.

Таблица 3.3

Изменение сдвига Найта при плавлении (по Фабери [163])

Металл	Li	Na	Rb	Cs	Cu	Cd	Hg	In	Sn	Bi	Tc
$\frac{K_{\text{жидк}}}{K_{\text{жидк}} - K_{\text{тв}}} \cdot 10^2$	0,026	0,116	0,662	1,46	0,25	0,8	2,45	0,75	0,73	1,40	0,38
	0	+2	+1	-2	+5	24	0	-1	-3	80	100

Поскольку величина K пропорциональна плотности состояний $N(E_F)$ на поверхности Ферми, малое изменение K указывает на то, что в этих металлах $N(E_F)$ меняется незначительно. Отсюда не обязательно следует, что величина $N(E_F)$ такая же, как у свободных электронов, а то, что влияние $v(0)$ одинаково в жидком и твердом состояниях. Но это означает либо то, что влияние зонной структуры у всех этих металлов в твердом состоянии мало, либо то, что член $S(q) |v(q)|^2$ приводит к такому же изменению $N(E_F)$, как и соответствующий член в кристалле. Согласно расчетам Баллентейна и др., показавшим, что в жидкости этот член мал, кажется весьма вероятной первая возможность для *этих специфических металлов*. Этот вопрос рассмотрен Займаном

¹⁾ См., например, работу Хема [226], который рассматривает эффективную массу в приближении, названном им «сферическим».

²⁾ Сдвиг Найта — это сдвиг резонансной частоты ядерного парамагнитного резонанса, вызванный взаимодействием электронов с магнитным моментом ядра. Существовало, что сдвиг Найта пропорционален $|\psi(0)|^2$ — электронной плотности в точке нахождения ядра. — *Прим. перев.*

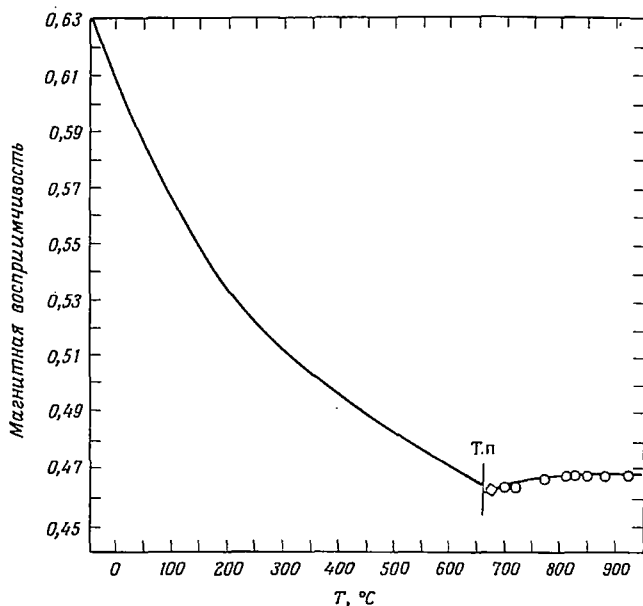
[556]. Было бы особенно интересно провести сравнение с металлом, в котором, по-видимому, имеет место сильное изменение $N(E_F)$ при плавлении (например, в Be, Ca).

Займан [556] составил график зависимости наблюдаемого сдвига Найта для большого числа жидких металлов от плотности состояний свободных электронов и показал, что эти значения ложатся близко к прямой линии; отсюда он сделал вывод, что плотность состояний мало отклоняется от ее значения для свободных электронов.

В 3.17 мы рассмотрим некоторые другие случаи, когда плотность состояний определенно меньше ее значения для свободных электронов и возрастает с T ; это явление отражается в сдвиге Найта.

3.10. ИЗМЕНЕНИЕ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ

Измерения магнитной восприимчивости дают еще один способ оценки изменения плотности состояний вблизи точки плавления, если принять, что вклад спинов электронов дается выражением Паули $2\mu_B^2 N(E_F)$. В обзоре Кьюсака ([111], стр. 378) показано, что изменение магнитной восприимчивости велико для таких



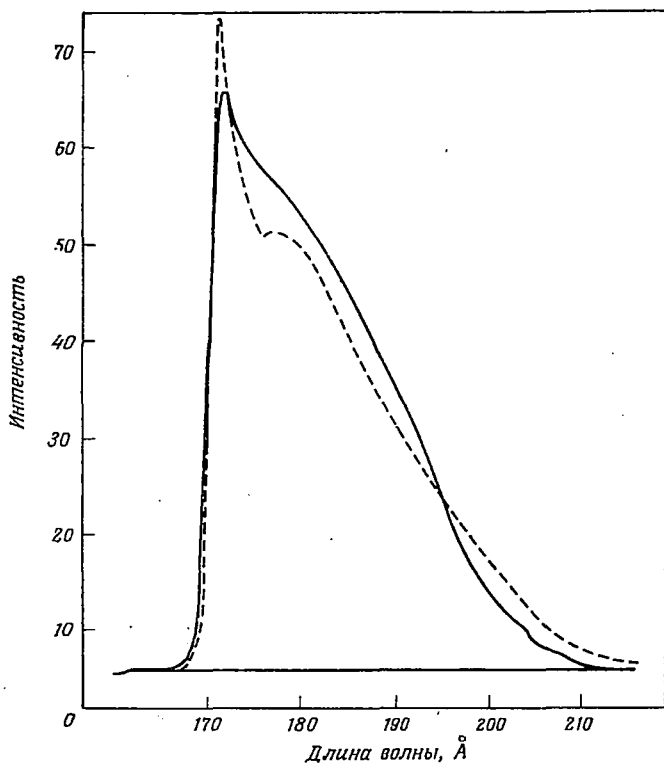
Ф и г. 3.6. Магнитная восприимчивость (10^{-6} ед. СГСМ·Гс $^{-1}$) алюминия при различных температурах с переходом через точку плавления.

На фигуре точка плавления обозначена вертикальной чертой.

металлов, как Вi, у которого меняется координационное число, однако это изменение мало для щелочных металлов. По последним данным Коллинга ([104] и неопубликованные работы), магнитная восприимчивость алюминия при плавлении изменяется всего на несколько процентов, но перед плавлением резко падает с температурой (фиг. 3.6). Причина такого падения непонятна. У Mg изменение при плавлении также ничтожно, но по некоторым сообщениям у цинка наблюдается уменьшение на 20%. Коллингс отмечает, что это, вероятно, обусловлено спиновым членом Паули, пропорциональным $N(E_F)$; другие члены также могут меняться при плавлении [505].

3.11. РЕНТГЕНОВСКИЙ СПЕКТР ИЗЛУЧЕНИЯ

Эмиссионные полосы мягких рентгеновских лучей часто имеют структуру. До последнего времени полагали, что эти полосы

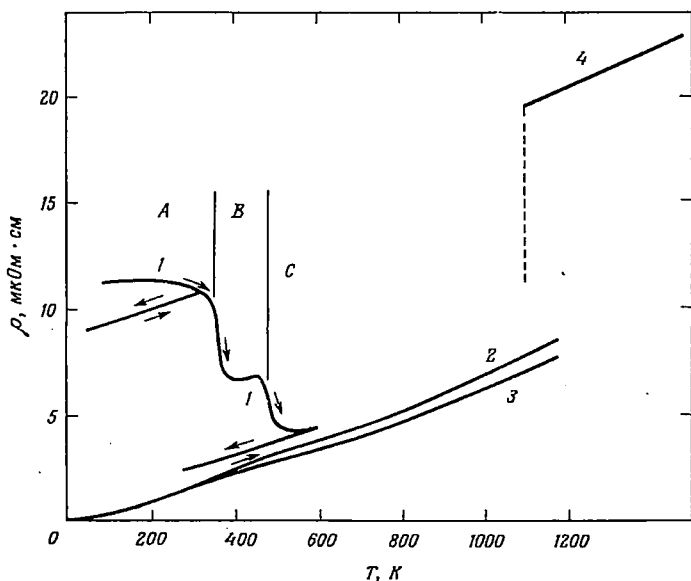


Ф и г. 3.7. Рентгеновский спектр твердого (пунктирная линия) и жидкого (сплошная линия) алюминия [82].

обусловлены зонным спектром, и в некоторых случаях это, возможно, так и есть. Например, устойчивая структура, обнаруженная у полосы L_{II} в Al в жидкой фазе Кеттроллоу и Троттером [82], приводилась в качестве свидетельства того, что член $|\nu(q)|^2$ вызывает в жидком состоянии почти такой же эффект, как и в кристаллическом (фиг. 3.7). Однако работа Руле, Гаворе и Нозьера [439] выяснила, что пик у границы Ферми может быть вызван многочастичным эффектом, который должен быть одинаков в жидкости и в твердом теле. В свете этих последних исследований пока еще нельзя считать доказанным, что рентгеновский спектр может дать надежное предсказание изменения $N(E_F)$ при плавлении.

3.12. АМОРФНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ; ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН

Структуру аморфных пленок сплавов, таких, как, например, осажденные из жидкого состояния сплавы Fe — P — C и Pd — Si,



Фиг. 3.8. Температурная зависимость удельного сопротивления [336]. 1 — пленка состава Cu + 50% Ag, напыленная при 80 K; 2 — массивный твердый образец Cu; 3 — массивный твердый образец Ag; 4 — расплавы Cu + 50% Ag. Вертикальные прямые на кривой 1 отделяют области: A — аморфная пленка; B — однофазная кристаллическая пленка; C — двухфазная пленка. Удельное сопротивление аморфных пленок Cu + 50% Ag обнаруживает обратимый и необратимый характер благодаря отжигу.

осажденный электролитически Ni — P и напыленные Cu — Mg и Ag — Cu, рассмотрел Вагнер [527]. Он сделал общее заключе-

ние, что упорядочение здесь несколько больше, чем в жидкостях, но ширина дифракционных линий такая же.

Согласно Мейдеру, Видмеру, Дерлю и Новику [336, 337], аморфные сплавы обычно можно осаждать на холодной подложке, если атомные радиусы компонентов различаются больше чем на 10%. Такие пленки стабильны вплоть до $\sim 0,3T_{пл}$, где $T_{пл}$ — точка плавления. На фиг. 3.8 показаны данные измерений для сплава $Cu + 50\% Ag$, напыленного на подложку при 80 К. Из фиг. 3.8 видно, что удельное сопротивление пленки приблизительно в 2 раза меньше, чем жидкости. Ссылки на данные измерения пленок из аморфного висмута можно найти у Мотта [365].

Следует упомянуть, что в противоположность сравнительно малому удельному сопротивлению аморфных пленок, согласно измерениям Эндрюса, Уэста и Робертсона [20], вклад границ зерен в удельное сопротивление Cu и Al составляет $\sim 3 \cdot 10^{-12} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Казен [268] получил для алюминия $1,35 \cdot 10^{-12} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Если принять, что толщина прослойки между зернами составляет $3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, это соответствует удельному сопротивлению прослойки порядка $10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, что приблизительно в 10 раз больше удельного сопротивления меди в точке плавления. Следовательно, границы зерен ведут себя так, как будто они разупорядочены больше, чем жидкость¹⁾.

3.13. ЭЛЕКТРОНЫ, ИНЖЕКТИРОВАННЫЕ В ЖИДКИЕ ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ

Ряд исследований был проведен с переносом электронов в твердых и жидких инертных газах. Так, Миллер, Хоу и Спир [352] создавали носители тока импульсами электронов с энергией 40 кэВ и измеряли дрейфовую подвижность. Аналогичные работы выполнили Галперн, Лекнер, Райс и Гомер [225] и Шнайдерс, Райс и Мейер [450]. На фиг. 3.9 показаны дрейфовые скорости для твердого и жидкого криптона при 113 К. Видно, что при слабых полях подвижность в жидкости велика ($2000 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Это соответствует большой длине свободного пробега порядка нескольких сотен атомных расстояний. Очевидно, нет заметного захвата носителей локализованными состояниями.

В 2.4 мы предположили, что локализованные состояния не появляются, если на дне зоны волновые функции обладают симметрией s -типа²⁾.

¹⁾ Высокое сопротивление границ зерен может быть обусловлено контактной разностью потенциалов между зернами и прослойками. — Прим. перев.

²⁾ Дырка, инжектированная в инертный газ (например, Ag), может образовывать что-то вроде полярона, т. е. молекулу Ag_2^+ , которая имеет малую подвижность.

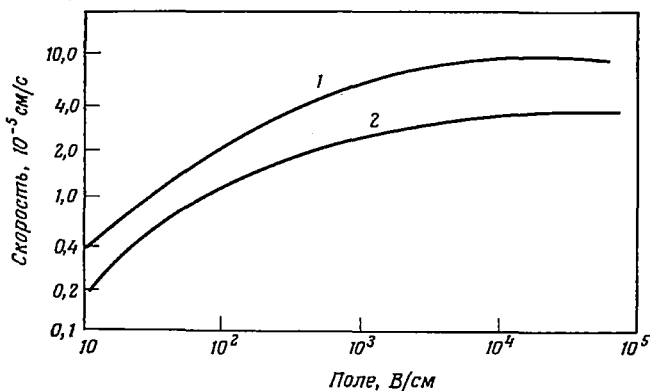
Чтобы вычислить подвижность как в жидкости, так и в твердом теле, можно воспользоваться понятием *деформационного потенциала*. Если E_0 — изменение потенциала на дне зоны проводимости, отнесенное к единичному расширению, то для средней длины свободного пробега получим

$$\frac{1}{L} = N \int S(q) l^2 (1 - \cos \theta) 2\pi \sin \theta d\theta,$$

где $l = \Omega m E_0 / 2\pi \hbar^2$ назовем длиной рассеяния. Для $S(q)$ можно воспользоваться формулой (3.10) Орнштейна — Цернике, так что $1/L = 4\pi l^2 kT / \beta$, где β — объемный модуль. Подвижность μ равна $e\tau/m = eL/\sqrt{mkT}$, так что ее можно представить в виде

$$\mu = \frac{e\beta}{4\pi l^2 kT} \cdot \frac{1}{\sqrt{mkT}}. \quad (3.14)$$

Поразительной особенностью данных, приведенных на фиг. 3.9, является то, что подвижности в жидком и твердом состоянии относятся как объемные модули β для обоих состояний, так что l и m



Ф и г. 3.9. Дрейфовые скорости электронов в зависимости от поля [352].

1 — в твердом криптоне; 2 — в жидком криптоне. Толщина пленок 185—585 мкм.

оказываются одинаковыми в жидкости и твердом теле. Это служит еще одним подтверждением того, что в случае зоны, построенной главным образом из s -орбиталей, зонная структура слабо меняется при плавлении.

В твердом аргоне эффективная масса приблизительно равна $0,5m$, поэтому следует учесть, что в жидком аргоне мы очень далеки от приближения почти свободных электронов. Если при вычислении $N(E)$ исходить из (3.13), следует допустить сильную зависимость $\nu(0)$ от E . Большое значение подвижности обеспечено малой величиной $S(q)$. Длина рассеяния сравнима с a . Лекнер [315, 316] детально рассмотрел величину l ; интересен результат, что l проходит через нуль при расширении газа.

В случае жидких инертных газов имеются убедительные доказательства в пользу существования экситонных состояний (см. [427]). Поскольку дно зоны проводимости искажено мало, это не удивительно. В тех случаях, когда у краев зон существует значительная область локализованных состояний, сомнительно, можно ли наблюдать линейчатый экситонный спектр, хотя экситонные состояния все же должны существовать [122].

3.14. ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ НА ПРОВОДИМОСТЬ

Обычная формула для проводимости газа свободных электронов имеет вид

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

где n — число электронов в единице объема, а τ — время релаксации. Удобно выразить τ через среднюю длину свободного пробега L ; если v — скорость электрона на поверхности Ферми, а k_F — его волновое число, то

$$\tau = \frac{L}{v} = \frac{m^*L}{\hbar k_F}$$

и

$$n = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{k_F}{2\pi} \right)^3,$$

так что

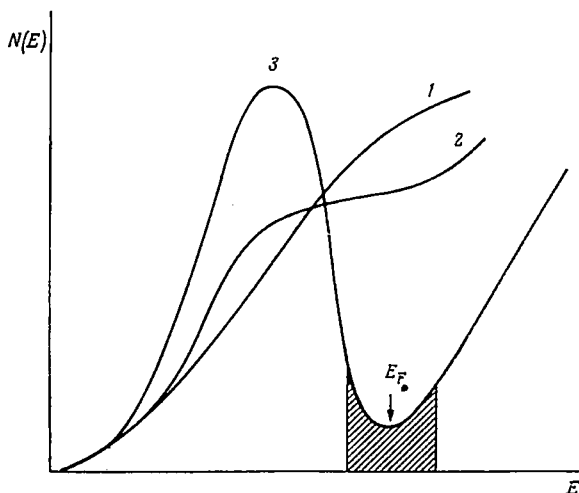
$$\sigma = \frac{S_F e^2 L}{12\pi^3 \hbar}, \quad (3.15)$$

где S_F — площадь поверхности Ферми, равная $4\pi k_F^2$.

Существенным выводом из формулы (3.15) является то, что, пока энергия определяется формулой для свободных электронов $E = \hbar^2 k^2 / 2m^*$, или, в более общем случае, не зависит от направления, проводимость при заданном L не зависит от эффективной массы m^* , а значит и от плотности состояний при $E = E_F$. Это заключение справедливо, пока средняя длина свободного пробега велика ($k_F L \gg 1$), но его следует согласовать с формулами (2.10), (2.29) для проводимости, которые содержат $[N(E_F)]^2$. В этих формулах, если $m^* > m$, m^* сокращается по следующей причине. Матричный элемент D [формула (2.29)] содержит m^* в знаменателе; таким образом, независимо от того, больше ли длина L , чем a , или сравнима с a , величина D обратно пропорциональна m^* . Напротив, плотность состояний свободных электронов [выражение (2.1)] пропорциональна m^* . Следовательно, m^* сокращается.

Ситуация меняется, когда $N(E)$ меньше его значения для свободных электронов из-за псевдощели, которая, например,

возникает при увеличении расстояния между атомами в двухвалентном металле. Рассматриваемая плотность состояний показана на фиг. 3.10. Как и в гл. 2, предполагаем, что в области энергий, соответствующих псевдощели, можно построить сравнительно небольшой набор функций типа Ванье, из линейных комбинаций которых можно получить распространенные по всему объему или локализованные функции. Эффективная масса не является понятием, имеющим безусловный смысл, поскольку $\Delta k/k \approx 1$, и наш



Ф и г. 3.10. Слабая псевдощель в плотности состояний.

1 — кривая для свободных электронов; кривые 2 и 3 соответствуют увеличивающимся расстояниям между атомами. Локализованные состояния заштрихованы. E_F — уровень Ферми для двухвалентных металлов.

матричный элемент δ [формула (2.28)] можно принять равным $\sim (a^3/\Omega)/a$. Как и в гл. 2, вводим отношение

$$g = \left[\frac{N(E)}{N(E)_{\text{св}}} \right]_{E=E_F}. \quad (3.16)$$

Мы полагаем, что все сказанное справедливо, когда $g < 1$, если под L понимать расстояние, на котором «забывается» фаза. Но интересный результат, полученный Эдвардсом ([152]; см. также [163]), показывает, что, если kL не равно приблизительно 1, введение множителя g не изменяет вычисленного значения σ . Если L вычислять в первом приближении теории возмущений, учитывая изменение плотности состояний из-за псевдопотенциала $v(q)$, то получаем

$$L = \frac{L_{\text{Займан}}}{g^2},$$

где величина $L_{\text{Займан}}$ дается выражением (3.7) и равна средней длине свободного пробега, вычисленной в предположении, что $N(E) = N(E)_{\text{св}}$. Поэтому множитель g^2 сокращается.

С другой стороны, когда L уменьшается до наименьшего возможного значения, а именно до расстояния a между атомами, теория возмущений более непригодна для вычислений средней длины свободного пробега, и можно записать

$$\sigma = \frac{S_F e^2 a g^2}{12\pi^3 \hbar}. \quad (3.17)$$

Поскольку

$$S_F = 4\pi k^2 = \frac{4\pi (3\pi^2)^{2/3}}{a^2},$$

в случае одного электрона на атом это дает

$$\sigma \approx \frac{e^2 g^2}{3a\hbar}. \quad (3.18)$$

Если $a \approx 3 \text{ \AA}$ и $g = 1$, $\sigma = 1500 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. В случае двухвалентного металла эту величину следует умножить на $2^{2/3}$, что дает $\sigma = 2500 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Величина (3.18) пропорциональна g^2 . В гл. 2 мы видели, что локализация происходит, когда $\sigma \approx 0,06e^2/a\hbar$ для модели Андерсона; так что, если считать эту формулу применимой в более общем случае, условие локализации принимает вид $g^2 \approx 0,2$ (т. е. $g \approx 0,45$).

Из этих формул ясно, почему использование выражения (3.15) для вычисления средней длины свободного пробега по наблюдаемой проводимости может привести к столь малым значениям L как $0,04 a$. Если такая процедура ведет к значениям L/a , значительно меньшим единицы, как, например, для жидкого теллура, мы считаем, что это получается в результате пренебрежения множителем g^2 .

3.15. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Формула Друде

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma(0)}{1 + \omega^2 \tau^2},$$

где $\tau = L/v_F$ — время релаксации, хорошо удовлетворяется в случае большинства жидких металлов; расхождения с опытом, особенно обусловленные d -зоной, лежащей не очень глубоко ниже уровня Ферми, обсуждал Фабер [161, 163]. Множитель g , введенный в предыдущем разделе, сокращается в формуле для σ при конечном ω так же, как и при $\omega = 0$. Можно ожидать отклонений от формулы, только если $kL \approx 1$ и величина g порядка 0,5. В этом

случае, однако, τ лежит в интервале 10^{-15} — 10^{-16} с, а в гл. 2 мы привели соображения, по которым множитель $1 + \omega^2\tau^2$ тогда отсутствует.

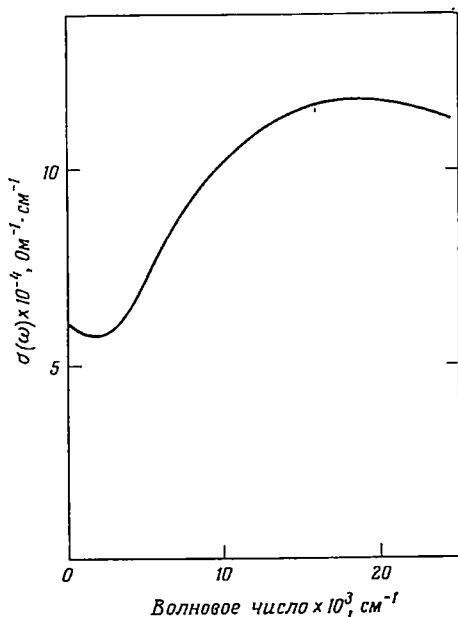
Данные Ходгсона [246] о коэффициенте поглощения жидкого теллура (фиг. 3.11) Мотт [365] приводит в качестве примера того, что может произойти в случае, если плотность состояний конечна при $E = E_F$, но достаточно мала для того, чтобы множитель $[N(E_F)]^2$ в формуле для проводимости на постоянном токе (см. 2.11) сделал величину $\sigma(0)$ значительно меньше, чем $\sigma(\omega)$ для переходов через псевдощель. Случай теллура более подробно обсуждается в 3.17.

3.16. ЖИДКИЕ И АМОРФНЫЕ ПОЛУМЕТАЛЛЫ

3.16.1. РТУТЬ ПРИ МАЛОЙ ПЛОТНОСТИ

Обратимся теперь к изучению жидких и аморфных систем, в которых, по-видимому, существует глубокая псевдощель, так что либо $k_F L \approx 1$, либо состояния локализованы.

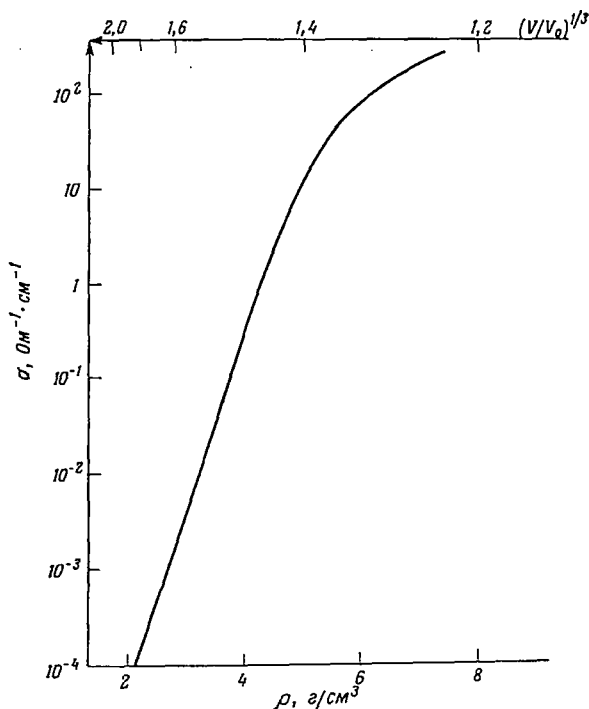
В ртути средняя длина свободного пробега при комнатной температуре и нормальном давлении уже мала ($\sim 7 \text{ \AA}$). Удельное сопротивление резко убывает с ростом давления, поэтому возрастание удельного сопротивления с температурой [424] связано главным образом с тепловым расширением. При возрастании температуры, пока средняя длина свободного пробега не уменьшится настолько, что $k_F L \approx 1$, указанное поведение может быть объяснено теорией Займана, особенно если учесть сокращение множителя g^2 , рассмотренное в предыдущем разделе. Но как и в случае любого другого двухвалентного металла, можно ожидать разделение s -зоны (валентной зоны) и p -зоны (зоны проводимости) при достаточном расширении, независимо от того, является ли вещество кристаллическим или нет. В последнем случае разделению зон предшествует образование псевдощели, как показано на фиг. 2.1, и можно применить формулы (3.17) или (3.18). Это под-



Фиг. 3.11. Зависимость проводимости жидкого теллура $\sigma(\omega)$ от частоты.

тверждается работой Хензела и Франка [238], посвященной удельному сопротивлению паров ртути вблизи критической точки. На фиг. 3.12 показана зависимость проводимости от объема.

Видно, что после линейного расширения приблизительно на 30% по сравнению с жидкостью проводимость падает до значения $\sim 200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; затем падение происходит значительно быстрее. Мотт [364] предположил, что перегиб при $\sim 200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ соответствует минимальной электропроводности, имеющей место непосредственно перед началом локализации. В гл. 2, пользуясь



Фиг. 3.12. Удельная проводимость σ ртути при 1550°C в зависимости от плотности [238].

V — объем; V_0 — молярный объем.

моделью Андерсона, мы нашли для этой величины значение $0,06e^2/\hbar a_E$, т. е. $350 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, если $a_E \approx 4 \text{ \AA}$. Таким образом, значение $\sim 200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ является разумным для ртути при такой плотности, если a_E — расстояние между локализованными состояниями, которое несколько больше среднего расстояния между атомами. Если величина $200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ является правильной оценкой, то из формулы (3.17) следует $g \approx 1/3,5$ — значение g , при котором начинается локализация.

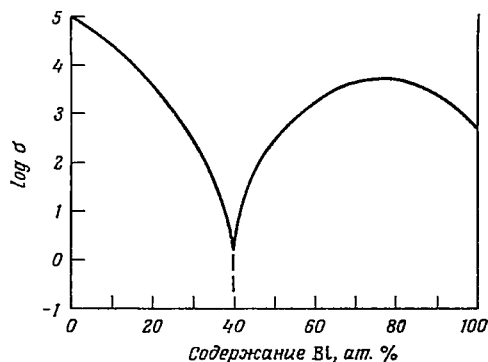
При малых значениях g должна иметься зона локализованных состояний с уровнем Ферми в середине, как показано на фиг. 3.10. В твердом теле, по крайней мере при низких температурах, проводимость тогда осуществляется перескоками; сомнительно, чтобы перескоки происходили в жидкости, так как поле ионов непрерывно меняется и диффузия электронов может происходить с той же скоростью, что и диффузия ионов. Во всяком случае, подвижность будет мала. Поэтому при рассматриваемых температурах мы ожидаем, что ток переносится электронами (или дырками), возбужденными до края подвижности.

Следует ожидать, что, как только образуется зона локализованных состояний, величина E в формуле $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT)$ будет быстро возрастать, возможно, как $\sqrt{a - a_0}$. На фиг. 3.12 показан линейный ход величины σ с $1/a^3$ в значительном интервале; было бы интересно произвести более подробную проверку этого предсказания.

При малых плотностях зона проводимости играет роль вакуума между атомами, валентная зона стягивается в атомный уровень $6s^2$ ртути, а ширина запрещенной зоны стремится к потенциалу ионизации ртути. Тогда кривая зависимости проводимости от объема выпрямляется.

3.16.2. АМОРФНЫЕ СПЛАВЫ МАГНИЯ С ВИСМУТОМ

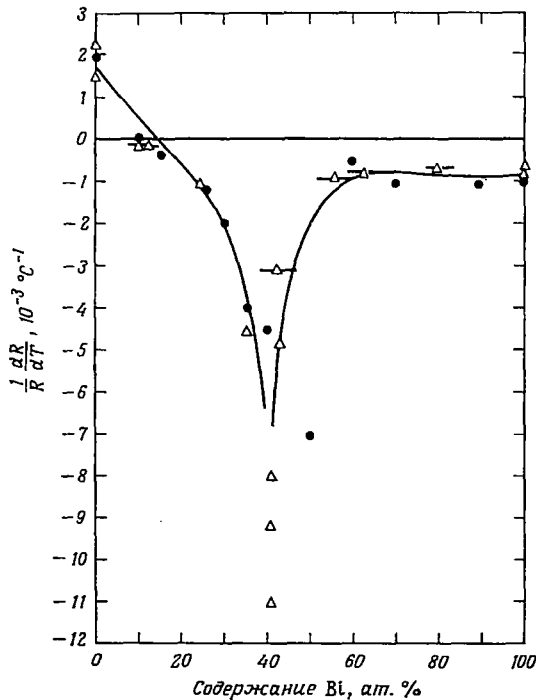
Феррье и Херрелл [171] исследовали аморфные пленки этих сплавов. Ранее [256] было известно, что жидкие сплавы Mg — Bi обнаруживают минимум проводимости при составе Mg_3Bi_2 . Обусловлена ли проводимость при этом составе перескоками, для жидкости нельзя определить по температурному коэффициенту удельного сопротивления, так как плотность состояний, по видимому, является функцией температуры. В случае напыленных пленок проводимость обнаруживает еще более глубокий минимум, чем в случае жидкости, как показано на



Фиг. 3.13. Логарифм проводимости (в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) в зависимости от состава для аморфных пленок Mg — Bi [171].

фиг. 3.13. Сразу можно заметить контраст между таким поведением и поведением халькогенидных стекол, у которых проводи-

мость не зависит от состава ¹⁾. Представление, что какие-либо дополнительные неспаренные электроны принимают участие в образовании связей, здесь не годится. Действительно, Феррье и Херрелл интерпретировали свои результаты с помощью жесткой зонной модели с плотностью состояний, не зависящей от состава,



Фиг. 3.14. Температурный коэффициент сопротивления аморфного сплава Mg — Vi [171].

ния не обязательно означает перескоковую проводимость. Если проводимость чувствительна к энергии, для проводимости при температуре T можно записать [379]

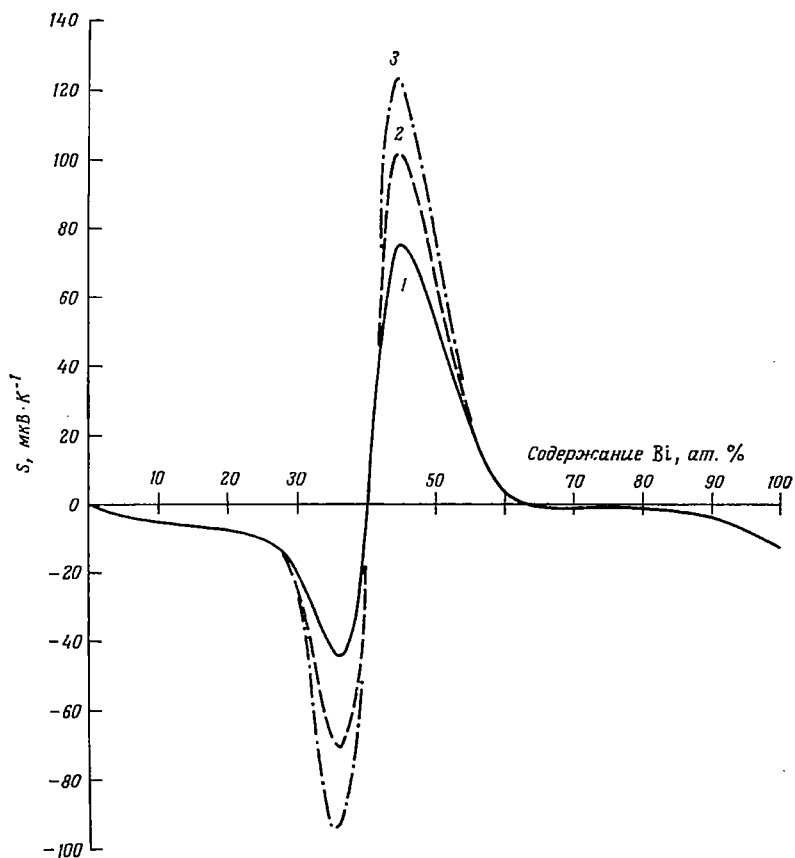
$$\sigma(T) = \sigma(0) + \frac{1}{6} \pi^2 (kT)^2 \sigma''(0) + \dots \quad (3.19)$$

Если рассеяние быстро убывает с ростом энергии, как это может иметь место вблизи E_C , следует ожидать, что σ возрастает.

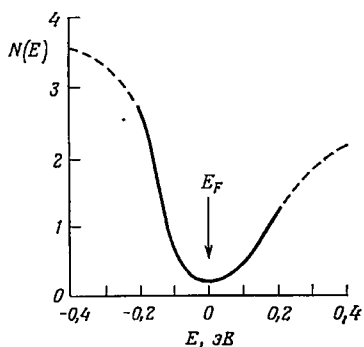
¹⁾ Многочисленными исследованиями была установлена большая зависимость проводимости халькогенидных стекол от химического состава. В то же время во всех отдельных системах наличие или отсутствие минимумов или максимумов с изменением состава не наблюдалось (Коломиец [284]).—
Прим. ред.

как это обычно имеет место, например, в теории магнитных сплавов.

На фиг. 3.14 показан температурный коэффициент удельного сопротивления. Он меняет знак при большом содержании магния, где $\sigma \approx 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что близко к значению, которое мы ожидаем, если уровень Ферми E_F лежит вплотную к E_C со стороны нелокализованных состояний. В области большого содержания висмута температурный коэффициент удельного сопротивления не меняет знак, но значения проводимости слишком велики, чтобы она была обусловлена перескоками. Небольшой положительный коэффициент удельного сопротивления



Ф и г. 3.15. Термо-э.д.с. S аморфного сплава Mg — Bi [171].
 1 — при 100 К; 2 — при 150 К; 3 — при 200 К.



Ф и г. 3.16. Плотность состояний на атом (в эВ^{-1}) для аморфного сплава Mg — Bi, согласно экспериментальным данным Феррье и Херрелла [171].

На фиг. 3.15 показана термо-э. д. с. Сравнивая график с формулой (2.53), можно вычислить $d \ln \sigma / dE$. Поскольку величину $d \ln \sigma / dc$, где c — концентрация, можно получить из измерений (фиг. 3.13), величина dE/dc известна, и отсюда можно получить плотность состояний. Результаты показаны на фиг. 3.16.

3.17. ЖИДКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ И ПОЛУМЕТАЛЛЫ

Жидкие полупроводники впервые подробно рассмотрены в обзоре Иоффе и Регеля [257] и в книгах Губанова [216] и Глазова, Чижевской и Глаголевой [199]. С нашей точки зрения, нет существенного различия в теориях электропроводности жидких и твердых некристаллических тел; жидкости в одном отношении сложнее, поскольку у них структурный фактор $S(q)$ и плотность состояний могут меняться с температурой, тогда как изменение $S(q)$ вследствие колебаний решетки в аморфных твердых телах, вероятно, много меньше. В случае некристаллических твердых тел обычно предполагается, что большой отрицательный температурный коэффициент сопротивления означает либо термически активированные перескоки, либо возбуждение до края подвижности. В случае жидкостей это не так. Как мы видели, в большинстве жидких металлов зависимость сопротивления от температуры, которая может быть любого знака, обусловлена изменением $S(q)$ с T ; тем более это должно иметь место в случае полуметаллов и полупроводников.

Как и для аморфных веществ, можно предположить следующую общую классификацию жидких проводников.

а) Типичные металлы, $\sigma > 5000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; средняя длина свободного пробега такова, что $k_F L > 1$. Применима теория Займана, и величина dp/dT обычно положительна, однако в случае некоторых двухвалентных металлов она отрицательна. Постоянная Холла равна $R_H = 1/nes$.

б) Жидкости промежуточного типа, у которых $k_F L \approx 1$, так что проводимость лежит в области $3000\text{--}5000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и обусловлена неактивированной диффузией. Мы полагаем, что здесь проводимость дается формулой (3.17) с g в пределах $0,3\text{--}1$, а термо-э. д. с. зависит от $d \ln N(E)/dE$, как это поясняется в 3.6. При повышении температуры можно ожидать сглаживание псевдощели (ниже мы предлагаем модель, позволяющую понять, как это происходит в жидких сплавах теллур — селен). В то же время величина L ($\sim 1/k_F$) остается постоянной, так что σ пропорциональна g^2 . Поскольку сдвиг Найта K пропорционален g , проводимость σ пропорциональна K^2 . Пример такого поведения (в случае теллура) показан на фиг. 3.21. Если $kL \approx 1$, из работы Фридмана [180] следует, что постоянная Холла обычно отрица-

тельна и может быть больше ($\sim 1/\text{несг}$) значения для свободных электронов.

в) Полуметаллы или полупроводники с узкой запрещенной зоной, которые в жидкой фазе, по-видимому, имеют глубокую псевдощель (σ лежит в пределах $1-100 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$). В таких веществах всегда действуют два конкурирующих механизма проводимости, создающие параллельные токи; это перескоковая проводимость, осуществляемая электронами с энергиями в пределах kT от уровня Ферми, и проводимость зонных электронов, возбужденных до энергий выше скачка подвижности, где подвижность по крайней мере в $100-1000$ раз больше. Преобладание того или иного механизма зависит от определяющих их констант, но если $\sigma \approx 1 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, то проводимость, по-видимому, обеспечивается первым механизмом.

В жидкостях, поскольку атомы находятся в постоянном движении и положения локализованных состояний непрерывно меняются, возможно, что, даже когда состояния локализованы (в данный момент), проводимость скорее обусловлена диффузией (как в случае электронов в пустых узлах в аммиаке), чем перескоками.

г) Полупроводники, в которых перескоковая проводимость для энергий, близких к E_F , пренебрежимо мала, так что ток переносится возбужденными электронами с энергиями чуть выше E_C или дырками с энергиями чуть ниже E_V . Полупроводники могут быть собственными или примесными; в обоих случаях электронная проводимость дается выражением

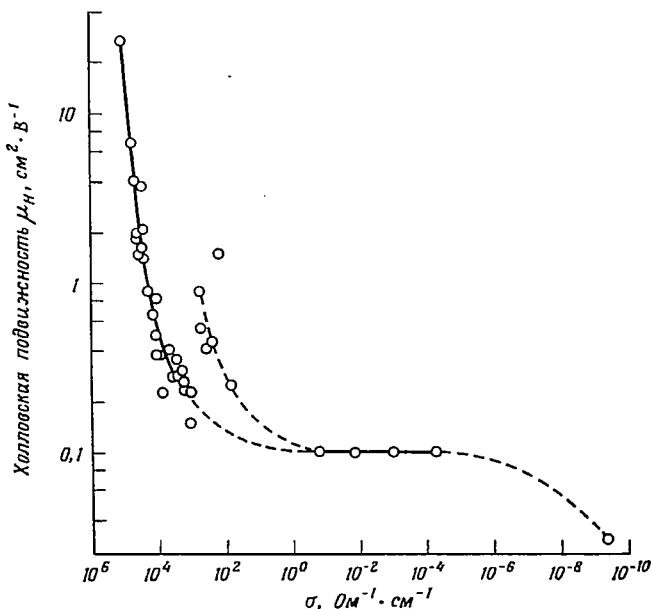
$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-\frac{E_C - E_F}{kT} \right],$$

где σ_0 равна $0,06 e^2/\hbar a_E$, а $\mu \approx 0,1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Мы отметили, что в жидких металлах структурный фактор $S(q)$ может меняться с температурой, а в жидких полупроводниках, где влияние координационного числа на плотность состояний может быть велико, сама величина $N(E)$ также может меняться с температурой. В некоторых веществах, как, например, в жидком сплаве $\text{Te} - \text{Se}$ и в некоторых стеклах состава $\text{Ge} - \text{As} - \text{Te}$, при повышении температуры, по-видимому, происходит переход от класса «г» к классу «б», сопровождающийся резким возрастанием проводимости до значений порядка $10^3 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ или больше. Такие переходы мы обсудим ниже.

Следует также отметить, что у проводников класса «г» существует различие между проводимостью у края зоны, где волновые функции электронов имеют сферическую симметрию (как в зоне проводимости жидкого аргона) и проводимостью в зонах, где функции другого типа. В первом случае возможна зона параболической формы и $kL \gg 1$; во втором случае состояния на дне зоны локализованы (см. 2.5).

Мотт и Алгайер [12, 365, 376] опубликовали таблицы свойств жидких полупроводников. Таблицу в приложении д-р Алгайер составил специально для настоящей книги ¹⁾. Из этой таблицы следует, что практически у всех жидкостей с проводимостью ниже $3000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ величина $d\sigma/dT$ положительна. Это, по-видимому,



Ф и г. 3.17. Холловская подвижность μ_H ряда жидкостей в зависимости от их проводимости [13].

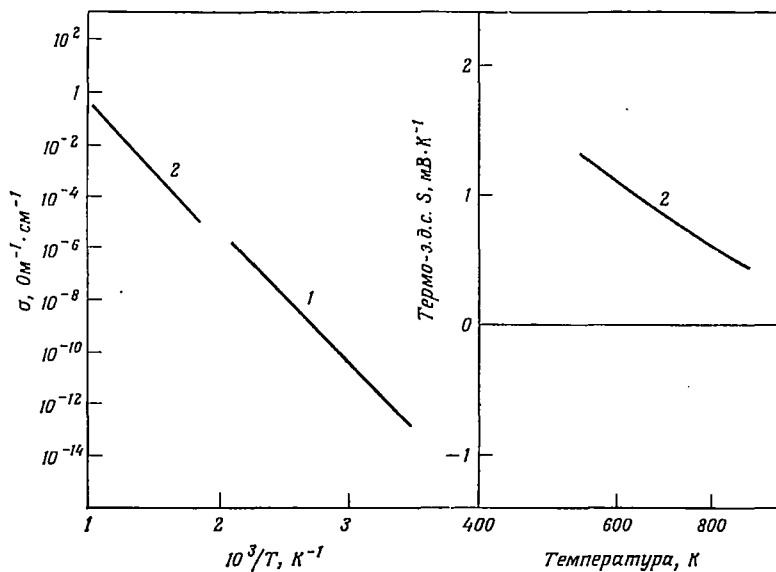
относится к веществам как класса «б», так и класса «в». Причиной, по нашему мнению, является то, что при повышении температуры псевдощель заполняется и $[N(E_F)]^2$ растет. Таблица также дает малые значения $\mu_H \approx 0,1$ для целого ряда жидкостей класса «г» с малой длиной свободного пробега, как это показано на фиг. 3.17 (по Алгайеру [13]).

3.17.1. ПОЛУПРОВОДНИКИ КЛАССА «Г»; СЕЛЕН

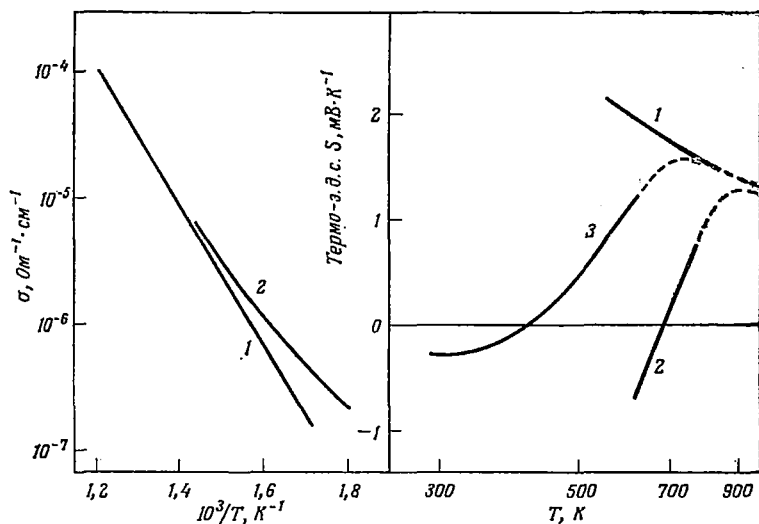
У таких веществ, если $E_C - E_F$ меняется с температурой по закону $E - \gamma T$, можно ожидать проводимость вида

$$\sigma = C \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (3.20)$$

¹⁾ Жидкие переходные металлы, хотя их проводимость порядка $10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, вероятно, относятся к классу «б» с $L \sim a$. Причина большой проводимости заключается в том, что d -зона вносит существенный вклад в S_F и при $L \sim a$ это заметно отражается и на проводимости [373].



Ф и г. 3.18. Проводимость σ и термо-э.д.с. S аморфного (1) и жидкого (2) As_2Se_3 в зависимости от температуры [482].



Ф и г. 3.19. Проводимость σ и термо-э.д.с. S аморфного и жидкого селена в зависимости от температуры [482].
1 — чистый селен; 2 — 0,59% Sb; 3 — 1,5% Bi.

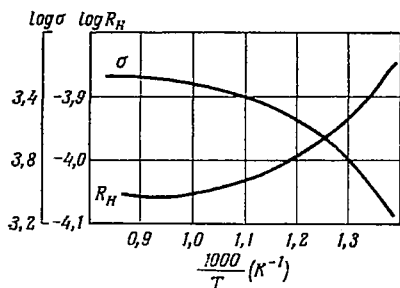
где $C = \sigma_0 \exp(\gamma/k)$, а термо-э. д. с. (см. 2.9.3)

$$S = \frac{k}{e} \left[\frac{E}{kT} - \frac{\gamma}{k} + 1 \right]. \quad (3.21)$$

Из фиг. 3.18 для As_2Se_3 и из фиг. 3.19 для селена, заимствованных у Штуке [482], следует, что эти вещества относятся к классу «г». Величина термо-э. д. с. не столь велика, как она должна бы быть, если E взять из наклона кривых зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$. Возможно, это обусловлено тем, что как электроны, так и дырки участвуют в токе, и в этом случае S , конечно, меньше, чем по формуле (3.21). Такое предположение подтверждается тем фактом, что, как это показано на фиг. 3.19, в селене с малой добавкой Sb или Si величина S меняет знак при низкой температуре. Штуке [483] полагает, что при этом возникают глубокие доноры. Согласно другому предположению, эти элементы образуют перекрестные связи между цепями, что расширяет полосу локализованных состояний в валентной зоне, причем ее дно смещается в сторону запрещенной зоны, а расстояние между E_F и E_V возрастает (см. также 10.1).

3.17.2. ТЕЛЛУР

Эта жидкость — полуметалл класса «б». Зависимости от температуры постоянной Холла и проводимости жидкого теллура показаны на фиг. 3.20. Проводимость имеет величину порядка $2000 \text{ Ом}^{-1} \times$



Фиг. 3.20. Проводимость σ (в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и постоянная Холла R_H (в $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) жидкого теллура в зависимости от $1/T$ [504].

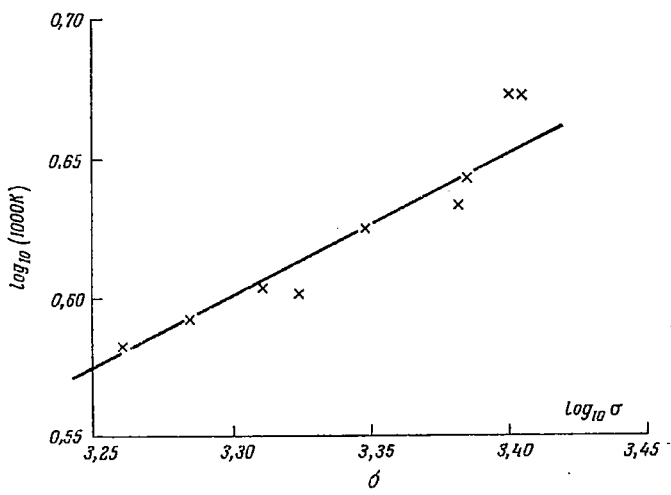
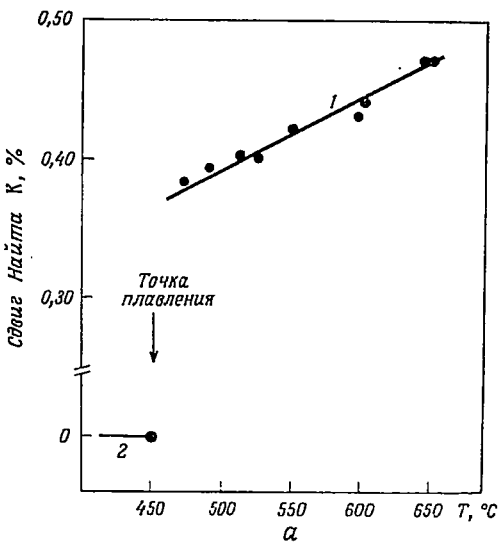
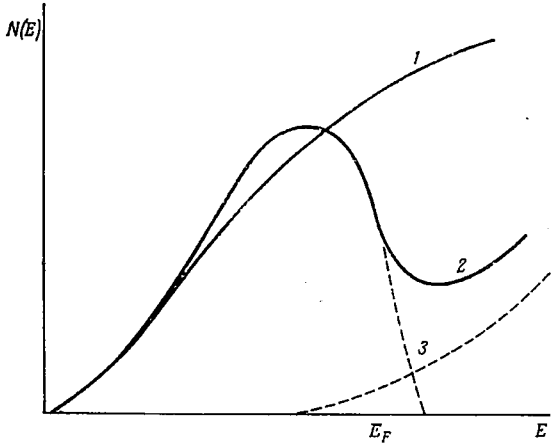
$\times \text{см}^{-1}$ и возрастает с температурой. Указанное значение несколько меньше того ($5000 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), которое следовало бы ожидать при $g = 1$ (без псевдощели) и шести электронах на атом, так что, вероятно, в точке плавления жидкий металл имеет провал плотности состояний с $g^2 \sim 0,4$ на уровне Ферми (фиг. 3.21), а при повышении температуры $g \rightarrow 1$. Как мы видели из фиг. 3.11, оптические свойства также свидетельствуют в пользу существования псевдощели. Поскольку термо-э. д. с. положительна, уровень Ферми

не должен лежать в минимуме плотности состояний, а должен быть смещен к валентной зоне. В следующем разделе мы укажем причины такого поведения.

Кабан и Фруадево [76] измерили сдвиг Найта в жидком теллу-ре в зависимости от T . Поскольку длина свободного пробега мала

Ф и г. 3.21. Предполагаемая плотность состояний для жидкого теллура и сплавов Те — Se.

1 — высокие температуры; 2 — промежуточные температуры; 3 — низкие температуры.

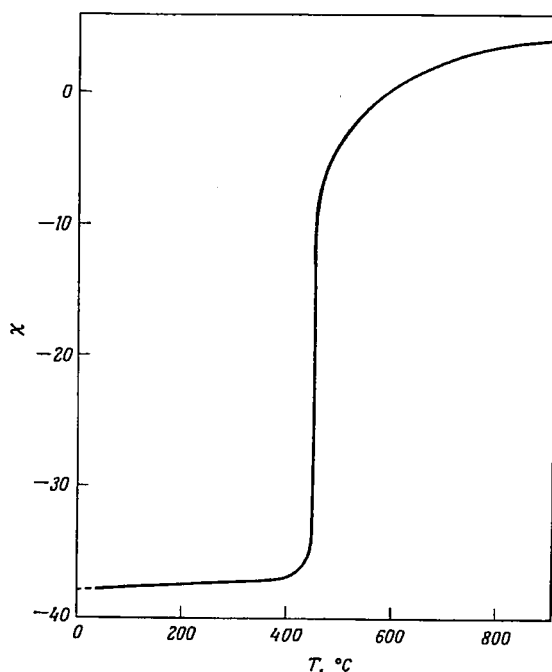


Ф и г. 3.22. *a* — сдвиг Найта *K* для жидкого теллура [76].

1 — жидкая фаза; 2 — твердая фаза.
b — график зависимости $\lg(1000K)$ от $\lg \sigma$, показывающий, что $\sigma \sim K^2$.
 Сплошная линия соответствует теоретически вычисленному наклону.

($kL \sim 1$), так что в этом случае $\sigma \sim g^2$, и проводимость должна быть пропорциональна квадрату сдвига Найта K . Это следует из графика зависимости σ от K^2 , построенного нами на фиг. 3.22, б.

Постоянная Холла в 2 или 3 раза больше, чем это следует из формулы $R_H = 1/nec$, где n соответствует шести электронам



Ф и г. 3.23. Магнитная восприимчивость χ (в $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$) твердого и жидкого теллура [516].

Величина χ , соответствующая теории Паули для свободных электронов, показана верхней границей рамки чертежа.

на атом; однако R_H убывает с ростом температуры, что свидетельствует о металлизации вещества.

Урбен и Юбелакер [516] измерили магнитную восприимчивость твердого и жидкого теллура; результаты измерений показаны на фиг. 3.23. Из них следует, что если вычесть восприимчивость ионов, то величина разности приближается к значению восприимчивости свободных электронов при шести электронах на атом, вычисленному по теории Паули. Мы полагаем, что это также указывает на постепенное приближение к его значению для свободных электронов ($g = 1$) при повышении температуры.

Кабан и Фридель [75] обсудили структуру жидкого теллура; эти же авторы, а также Мотт [372] рассмотрели зонную структуру этого вещества.

3.17.3. ЖИДКИЕ СПЛАВЫ ТЕЛЛУР — СЕЛЕН

Эти сплавы исследовал Перрон [409]; его данные о проводимости и термо-э. д. с. приведены на фиг. 3.24 и 3.25. В принципе эти данные можно объяснить с помощью формул (3.20) и (3.21), считая, что щель подвижности $E_F - E_V$ уменьшается с ростом температуры и постепенно исчезает, поэтому величина γ должна быть очень велика. При значениях σ больше $100 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ следует допустить, что мы имеем дело с металлической проводимостью, т. е. σ пропорциональна $[N(E_F)]^2$ (и значит, порядка g^2) и псевдощель заполняется при повышении температуры.

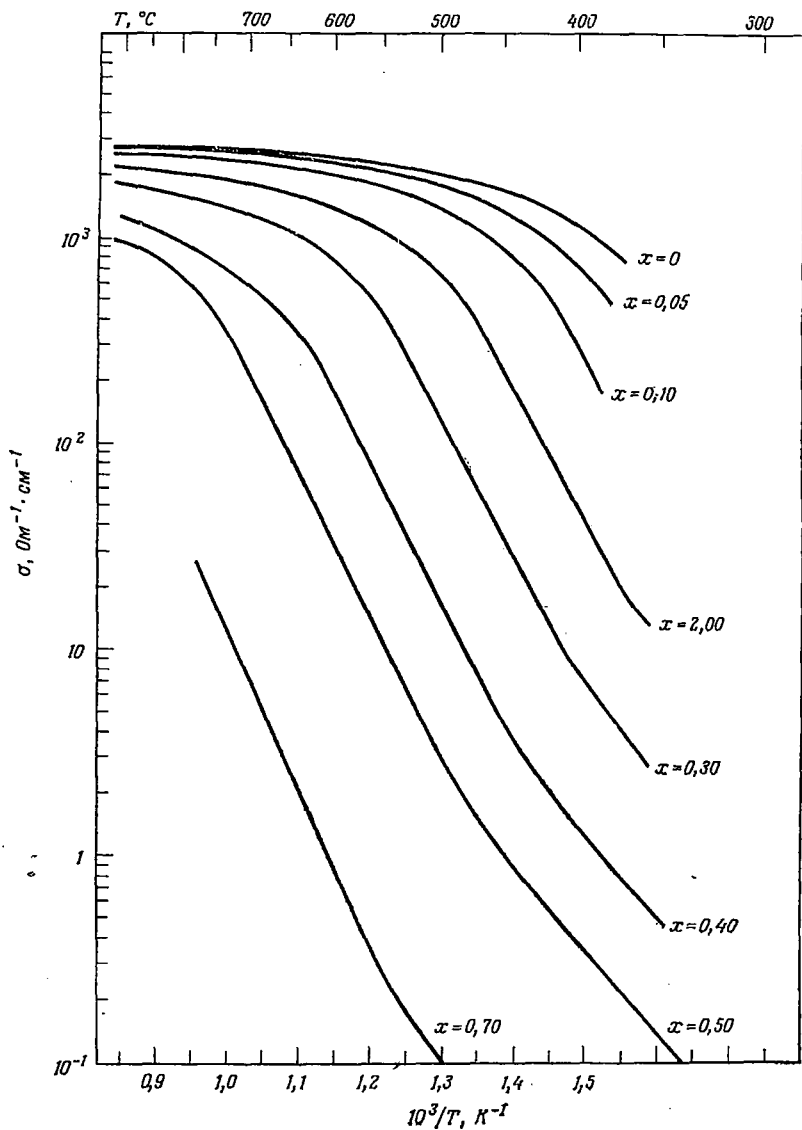
Однако при количественном объяснении встречаются трудности. Резкое возрастание σ (имеющее место также у некоторых жидких стекол, рассмотренных в гл. 8) не отражается на величине термо-э. д. с. Предполагают, что это возрастание связано с увеличением координационного числа [75], и поскольку оно не обнаруживается в S , его следует приписать росту σ_0 . Чтобы понять это явление, следует рассмотреть более подробно очень быстрое изменение ширины запрещенной зоны (большое значение γ), характерное для жидкостей. К этому вопросу мы вернемся в гл. 7, где приведены значения γ , полученные из оптических данных. Обычно как в кристаллах, так и в некристаллических телах запрещенная зона сужается с повышением температуры. Значительный эффект наблюдается при постоянном объеме (см. 7.6) вследствие сближения радиусов первой и второй координационных сфер.

Мы полагаем, что в валентной зоне $\text{Te} - \text{Se}$ и халькогенидных стекол полоса локализованных состояний может быть узкой, что приводит к малым значениям σ_0 ; однако, когда валентная зона и зона проводимости сближаются, величина σ_0 может возрасти на порядок.

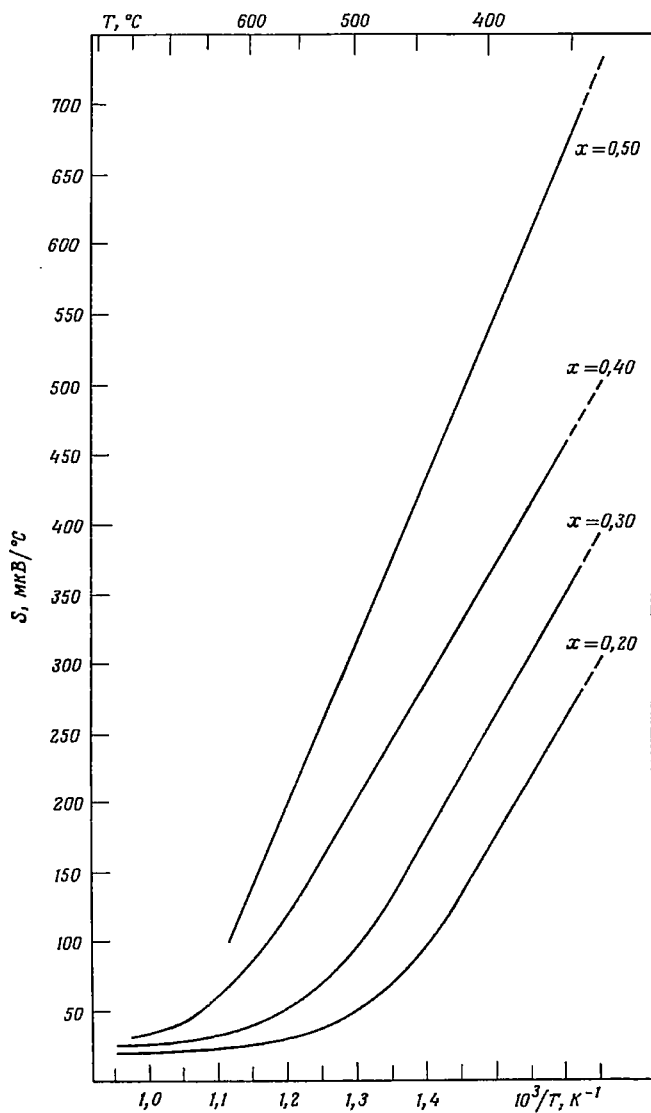
3.17.4. ЖИДКИЕ СПЛАВЫ ТЕЛЛУРА С МЕТАЛЛАМИ

Эти сплавы широко исследовали Катлер и Меллон [115], Катлер и Филд [113], Эндерби и Симмонс [158], Регель [429] и другие. Обнаружены максимумы удельного сопротивления при определенных составах, например TeTl_2 , Te_2In_3 . Катлер [112] привел термодинамическое доказательство в поддержку гипотезы, что молекулы этих составов могут возникать и частично диссоциировать при повышении температуры. Избыток любого из компонентов может растворяться в жидкости, состоящей из этих молекул.

Мы интерпретируем свойства таких веществ следующим образом. Ион Te^{2-} в молекуле (например, молекуле TeTl_2) имеет замкнутую оболочку. Следовательно, волновые функции атомов Te у дна зоны проводимости обладают симметрией s -типа. Тогда

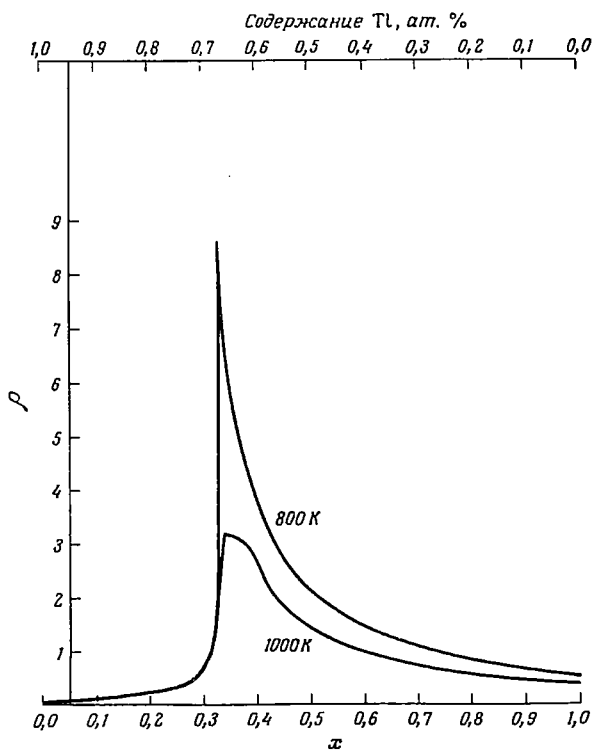


Ф и г. 3.24. Удельное сопротивление жидких сплавов Se — Te в зависимости от температуры [409].
 x — концентрация теллура.



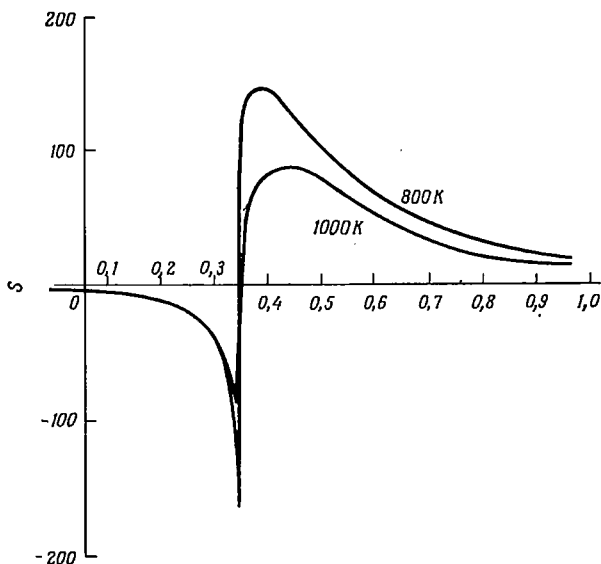
Ф и г. 3.25. Термо-э.д.с. S жидких сплавов Se — Te [409].

плотность состояний в зоне проводимости должна подчиняться параболическому закону и значительной области локализованных состояний не будет (гл. 2). Действительно, существует заметное различие между поведением сплава в области, богатой Tl по сравнению с TeTl_2 , и в области, богатой Te. На фиг. 3.26 показано удельное сопротивление ρ этих сплавов в зависимости от состава

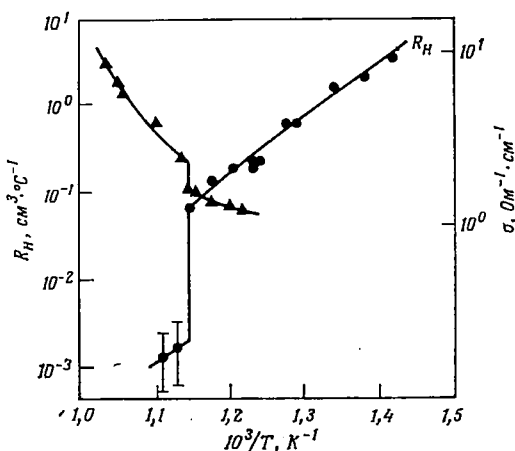


Ф и г. 3.26. Удельное сопротивление ρ жидких сплавов Te — Tl при 800 и 1000 К в зависимости от состава [112].
x — концентрация теллура.

при 800 и 1000 К. Видно, что у составов, богатых таллием, величина ρ не зависит от T , они обладают электрическими свойствами металла. Катлер и Филд показали, что добавка других металлов приводит к тому же результату и также что атом металла отдает все свои валентные электроны вырожденному газу электронов. Это противоположно тому, что происходит в области, богатой теллуrom. Мы считаем причиной такого различия то, что «молекула» TeTl_2 является диполем, причем ион металла сольватирован. Последнее обстоятельство обеспечивает энергию, требуемую для повышения энергии электронов до зоны проводимости жидкого



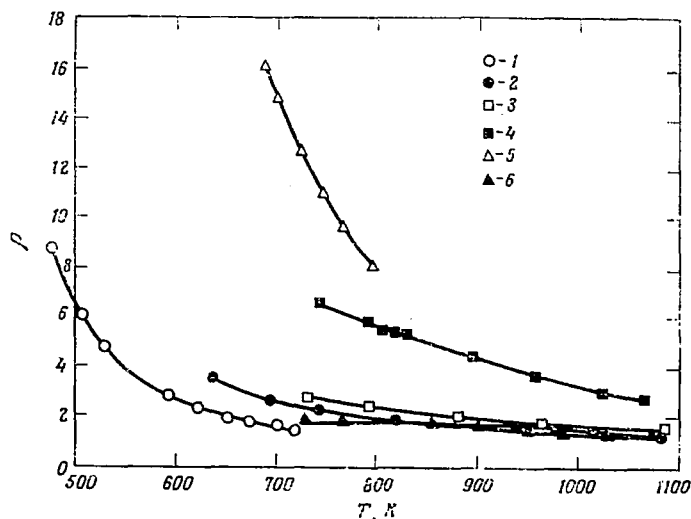
Ф и г. 3.27. Термо-э.д.с. жидкого $\text{Te} - \text{Tl}$ в зависимости от концентрации Te .



Ф и г. 3.28. Проводимость σ и постоянная Холла R_H для Sb_2Se_3 при переходе через точку плавления [429].

TeTl_2 . Поле вокруг иона Tl^{3+} будет поэтому слабым, и вырожденный газ электронов будет обладать такими же свойствами, как электроны в концентрированных металл-аммиачных растворах, описанных в гл. 5.

На фиг. 3.27 показана термо-э. д. с. в рассматриваемой системе в зависимости от концентрации. Из графика следует, что в области, богатой Те, сплав является проводником p -типа. С другой стороны, при любой концентрации Те знак постоянной Холла соответствует проводимости n -типа. По соображениям, приведенным в 2.12, мы не полагаем, что отсюда можно сделать какой-либо



Ф и г. 3.29. Зависимость сопротивления ρ от температуры для сплавов Те — Тl, богатых теллуром [115].

1 — $Tl_{31}Te_{69}$; 2 — $Tl_{48}Te_{52}$; 3 — $Tl_{54}Te_{46}$; 4 — $Tl_{61}Te_{39}$; 5 — $Tl_{67}Te_{33}$; 6 — $Tl_{78}Te_{22}$.

вывод относительно того, являются ли носители тока электронами или дырками. В качестве доказательства того, насколько мало информации можно извлечь из эффекта Холла, Регель и др. [429] отметили, что у некоторых веществ с проводимостью $1-10 \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ изменение проводимости при плавлении мало, а величина R_H изменяется на два порядка величины; в качестве примера на фиг. 3.28 приведены данные для Sb_2Se_3 . Это, по-видимому, подтверждает наше высказывание о том, что формулу $R_H = 1/nec$ нельзя применять в случае малой длины свободного пробега или перескоковой проводимости ¹⁾.

¹⁾ Эндерби и Коллингс [155] выдвинули иную гипотезу, а именно что сплавы, богатые Те, являются металлами, как это показывает эффект Холла, и что термо-э.д.с. p -типа обусловлена неким резонансным рассеянием, которое быстро возрастает с ростом энергии. Нам кажется, что трудно принять такое объяснение. Проводимость порядка $4 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ является наименьшей возможной для металла; если мы имеем дело с металлическим проводником, средняя длина свободного пробега должна быть очень малой, и резкая зависимость от энергии неправдоподобна.

На фиг. 3.29 (заимствованной у Катлера и Меллона [115]) представлена температурная зависимость удельного сопротивления жидких сплавов $\text{Te} - \text{Tl}$ при концентрации теллура, большей, чем у TeTl_2 . Хотя температура меняется в широких пределах, при величине проводимости больше $200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ эти вещества следует отнести к классу «б» (металлическому) и предположить, что проводимость пропорциональна величине $[N(E_F)]^2$, которая поэтому должна возрастать с температурой.

Возникает вопрос, почему эти вещества обладают термо-э. д. с. p -типа, и значит, E_F лежит в нижней части энергетической псевдощели, как показано на фиг. 3.21. Одним из возможных объяснений является то, что с ростом температуры зона проводимости расширяется больше, чем валентная зона, образованная из p -орбиталей, не принимающих участия в связи. Другое возможное объяснение, предложенное Катлером, заключается в том, что оборванные цепи вносят незаполненные орбитали и тем самым добавляют новые состояния к валентной зоне. В подтверждение этой модели Катлер [112] указывает, что при заданной температуре, если принять, что сплавы образуют цепи теллура, имеющего на концах атомы таллия, проводимость пропорциональна числу связей $\text{Te} - \text{Te}$.

Сдвиг Найта K должен обнаружить переход между проводимостями типа «а», «б» и «в». Займан [557] указал, что у обычных металлов класса «а» величина K приблизительно пропорциональна $[N(E_F)]_{\text{св}}$. В жидких полуметаллах, у которых псевдощель заполняется при повышении температуры, следует ожидать проводимость типа «б» или «в». В случае типа «б» сдвиг Найта должен быть пропорционален g , а проводимость $-g^2$, так что должна наблюдаться пропорциональность между K^2 и σ (см. также 3.17.2). В своих двух работах Уоррен [532, 533] исследовал сдвиг Найта жидких In_2Te_3 и Ga_2Te_3 . Принимая g равным единице при высоких температурах, он смог получить g из значений K при низких температурах. Он нашел, что в этой области величина K^2/σ постоянна. Кроме того, когда g становится меньше $1/3$, наблюдается более быстрое падение σ , которое он приписывает началу локализации.

В области диффузионного движения (класс «б») скорость релаксации ядер намного больше, чем это следует из соотношения Корринги. Уоррен считает, что скорость релаксации зависит от времени, которое электрон проводит на каждом атоме (в наших обозначениях $1/\nu_{\text{эл}}$, гл. 2), и тем самым непосредственно связана с проводимостью (см. также [372]).

ГЛАВА 4

ФОНОНЫ И ПОЛЯРОНЫ

4.1. ВВЕДЕНИЕ

Колебания решетки (фононы) влияют на электрические и оптические свойства некристаллических веществ различным образом. Мы будем рассматривать следующие эффекты.

а) Рассеяние электронов фононами, дающее вклад в электросопротивление таким же образом, как и в кристалле.

б) Термически активированные перескоки; электрон может перескочить из одного локализованного состояния в другое, имеющее иную энергию, только обмениваясь энергией с колебаниями решетки.

в) Образование поляронов или, в случае локализованных состояний, искажение решетки вокруг центра, на котором локализован электрон. Это в некоторой степени может иметь место независимо от того, является ли вещество полярным или нет, но в случае захваченных электронов в германии и кремнии эффект мал.

г) Влияние образования полярона на явления переноса.

4.2. РАССЕЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ФОНОНАМИ

Насколько нам известно, не существует теории рассеяния электронов фононами в аморфных полупроводниках или металлах¹⁾. В аморфных полупроводниках влияние фононного рассеяния мало, поскольку средняя длина свободного пробега, вероятно, порядка постоянной решетки вследствие разупорядочения. Это влияние может быть существенным в некристаллических твердых металлах (обсуждение аморфных металлов см. в гл. 3). Однако фононное рассеяние определяет скорость потери энергии электронами, инжектированными в зону проводимости полупроводника, а эта величина имеет важное значение при рассмотрении переключения, фототоков и тому подобных явлений. Известно, что электрон в сплаве при рассеянии на примеси может испытывать как упругие, так и неупругие соударения. Панова, Жернов и Кутайцев [400], а также Каган и Жернов [265] наблюдали резко выра-

¹⁾ Особенности рассеяния электронов фононами в аморфных телах и их влияние на явления переноса рассмотрел Губанов [216, 713, 714].— *Прим. перев.*

женный максимум удельного сопротивления сплавов Mg — Pb при 55 К; при более низкой температуре нет достаточного числа электронов выше уровня Ферми для того, чтобы неупругие соударения были заметны. В некристаллическом полупроводнике электрон с энергией вблизи E_C рассеивается каждые 10^{-15} — 10^{-16} с и эти соударения могут быть упругими или неупругими. Вероятность того, что в единицу времени электрон отдаст квант энергии $\hbar\omega$ фонону с частотой ω , обычно не больше ω ($\sim 10^{12}$ с $^{-1}$), если только натяжение связей невелико [502]. Поэтому скорость потери энергии часто порядка $\hbar\omega^2$, где ω — характеристическая частота решетки.

Хиндли [245] выполнил вычисления по указанной схеме. Он нашел, что вероятность испускания электроном фонона имеет порядок ω , средней частоты фонона. Это легче всего увидеть, рассматривая переход из слабо локализованного состояния радиусом r в нелокализованное состояние. Матричный элемент фононного поля того же типа, что и при рассмотрении оптических переходов (см. 2.11), а именно

$$\int \psi_i^* \frac{\partial}{\partial x} \psi_f d^3x.$$

В работе Хиндли, так же как в 2.5, считается, что фаза меняется случайным образом от атома к атому, так что интеграл содержит члены $(r/a)^3$ со случайными знаками и, следовательно, пропорционален $(r/a)^{3/2}$. Однако нормирующий множитель в ψ_i пропорционален $(r/a)^{-3/2}$, так что r сокращается; тот же результат остается справедливым для нелокализованных состояний.

Эта качественная оценка имеет отношение к вопросу, могут ли в аморфном полупроводнике возникнуть горячие электроны. Предположим, что электроны находятся в нелокализованных состояниях, описанных в гл. 2, выше скачка подвижности. Примем, что подвижность μ по порядку величины составляет 10 см 2 ·В $^{-1}$ ·с $^{-1}$. Скорость дрейфа есть μF , значит, скорость накопления энергии равна $e\mu F^2$, за время $1/\omega$ приобретает энергию $e\mu F^2/\omega$. Если величину F измерять в В/см, эта энергия равна $10^{-11}F^2$ эВ. Таким образом, поле, превышающее 10^5 В/см, сообщает электрону между двумя столкновениями с фононами энергию больше энергии фонона, так что при таких полях не исключено возникновение горячих электронов. Более того, поскольку подвижность должна возрастать с энергией, как только возникают горячие электроны, они ускоряются и приводят к образованию лавины (см. 7.9).

4.3. ТЕРМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫЕ ПЕРЕСКОКИ

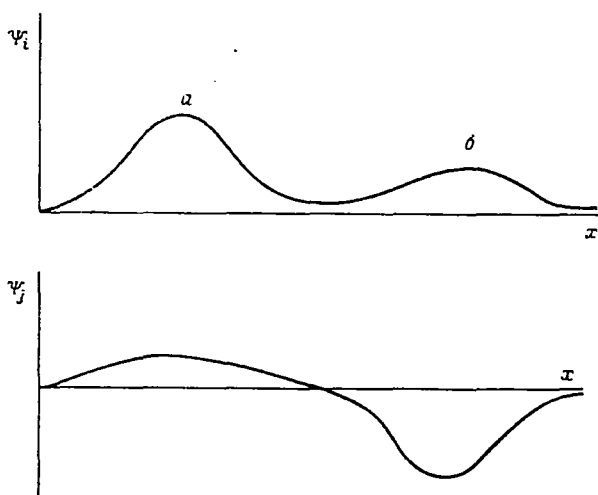
Рассмотрим теперь процесс, посредством которого электрон может перескочить между двумя локализованными состояниями

с энергиями, различающимися на W_D , причем электрон обменивается этой энергией с колебаниями решетки. Следует рассмотреть два несколько различных случая:

а) энергия W_D меньше $\hbar\omega_0$, где ω_0 — наибольшая частота фононов в твердом теле;

б) энергия W_D больше $\hbar\omega_0$, так что в процессе участвует несколько фононов.

Первый случай относится к легированному и компенсированному германию и впервые был рассчитан Миллером и Абрахамсом [350]. Расчет обмена энергией с фононами элементарен. Пусть ψ_i и ψ_j — ортогональные волновые функции двух узлов, как



Ф и г. 4.1. Две ортогональные волновые функции пары примесных центров a и b .

Энергия E_a меньше E_b .

показано на фиг. 4.1. Будем использовать понятие деформационного потенциала E_1 [45], определенного так, что изменение потенциальной энергии электрона за счет расширения η равно ηE_1 . Вычислим вероятность того, что за единицу времени электрон перескочит из состояния i в состояния j , пользуясь обычной формулой (гл. 2):

$$\frac{2\pi}{\hbar} |H_{ij}|^2 N(E), \quad (4.1)$$

где $N(E)$ — конечная плотность состояний, а H_{ij} — матричный элемент взаимодействия между электроном и фононом. Если q — волновое число фонона, то

$$N(E) = \frac{1}{8\pi^3} 4\pi\Omega q^2 \frac{dq}{dE},$$

где Ω — объем; поскольку энергия фонона E равна

$$E = \hbar\omega = \hbar qs,$$

это дает

$$N(E) = \frac{1}{2\pi^2} \frac{\Omega q^2}{\hbar s}. \quad (4.2)$$

Здесь s — скорость продольной звуковой волны при данном значении q .

Чтобы определить H , рассмотрим твердое тело с плотностью ρ_0 ; уравнение Шредингера для нормальных мод имеет вид

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

где X — безразмерное расширение, а $\varphi(X)$ — осцилляторная волновая функция. Член H , описывающий взаимодействие с фононом с волновым числом q , имеет вид

$$XF_1 e^{iq \cdot r},$$

и, поскольку функции Ψ_i, Ψ_j ортогональны, если $|\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)| \ll 1$ в объеме, где обе волновые функции отличны от нуля,

$$\int \Psi_i^* e^{iq \cdot r} \Psi_j d^3x \approx iq \cdot \mathbf{r}_{ij}.$$

Для X можно записать

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

где n_q — число фононов в данном состоянии.

Таким образом, число переходов в единицу времени равно

$$\frac{E_1^2 q^5}{2\pi \hbar \rho_0 s^2} |r_{ij}|^2 n_q, \quad (4.3)$$

что можно переписать в виде

$$\frac{E_1^2 \omega^5}{2\pi \hbar \rho_0 s^7} |r_{ij}|^2 n_q, \quad (4.4)$$

где

$$n_q = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \quad (4.5)$$

Если два центра a и b сильно удалены друг от друга, как в случае проводимости по примесям при малой концентрации их, функции Ψ_i, Ψ_j можно записать в виде (ср. 2.4).

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

где $2I$ — расстояние между уровнями при $W_D = 0$, а W_D соответствует $\hbar\omega$. Для I можно записать

$$I = I_0 e^{-\alpha R},$$

где I_0 — энергетический параметр каждой из потенциальных ям, а R — расстояние между ними.

Таким образом, матричный элемент r_{ij} равен

$$\frac{RI}{W_D},$$

а вероятность перехода определяется как

$$\frac{E_i^2 W_D^3 I_0^2 R^2}{2\pi \hbar^6 \rho_0 s^7} e^{-2\alpha R} n_q. \quad (4.6)$$

Выражение (4.6) справедливо только в том случае, если оно без множителя n_q дает значение, меньшее частоты фонона ω , иначе его следует заменить на ωn_q . Это выражение также требует условия $qR \ll 1$, которое не выполняется в случае проводимости по примесям в легированных кремнии и германии; поэтому Миллер и Абрахамс приняли, что

$$\int \psi_i^* e^{iq \cdot r} \psi_j d^3x \approx \frac{I}{W_D},$$

и тогда (4.6) принимает вид

$$\frac{E_i^2 W_D I_0^2}{2\pi \hbar^4 \rho_0 s^5} e^{-2\alpha R} n_q. \quad (4.7)$$

Для данного явления множитель в скобках по порядку величины равен 10^{12} с^{-1} , но это случайно, а не потому, что такое значение имеет частота колебаний.

Если W_D больше максимальной энергии фонона $\hbar\omega_0$, то для того чтобы осуществился переход, требуется участие более чем одного фонона. Нам неизвестны какие-либо расчеты перескоковой проводимости при $W_D > \hbar\omega_0$, но в случае сильно локализованных состояний, особенно в полярных полупроводниках, искажение решетки вокруг локализованного состояния вызывает добавку к энергии активации перескока, и следует учитывать многофононные процессы. Мы опишем природу этого искажения в следующем разделе.

Расчет Кубо [301] множителя C , входящего в выражение для вероятности $C \exp(-E/kT)$ ионизации за единицу времени центра, в котором электрон связан с энергией W , аналогичен расчету перескока между двумя локализованными состояниями с применением многофононной теории.

4.4. ИСКАЖЕНИЕ РЕШЕТКИ ВОКРУГ ЗАХВАЧЕННОГО ЭЛЕКТРОНА

Электрон донорного центра в кремнии или германии описывается волновой функцией большого радиуса; искажение решетки электроном мало, и им обычно пренебрегают. Иначе обстоит дело в случае электронов в глубоких ловушках, особенно в полярных решетках, например в пустых анионных узлах. Так, в щелочногалогидных соединениях удаление электрона из F -центра приводит к смещению окружающих ионов, причем выделяется значительная энергия [378]. Если радиус локализованного состояния мал, то незаконно пренебрегать искажением решетки.

Простой и удобный путь создания такой теории состоит в том, чтобы рассмотреть энергию двухатомной молекулы в зависимости от некоторой конфигурационной координаты q , за которую можно принять расстояние между ядрами (фиг. 4.2). Если принять, что энергия имеет минимум при $q = 0^1$, то для малых q можно считать энергию равной Aq^2 . Если на молекулу поместить электрон или дырку, то обусловленное этим изменение энергии будет равно $-Bq$. Полная энергия запишется как

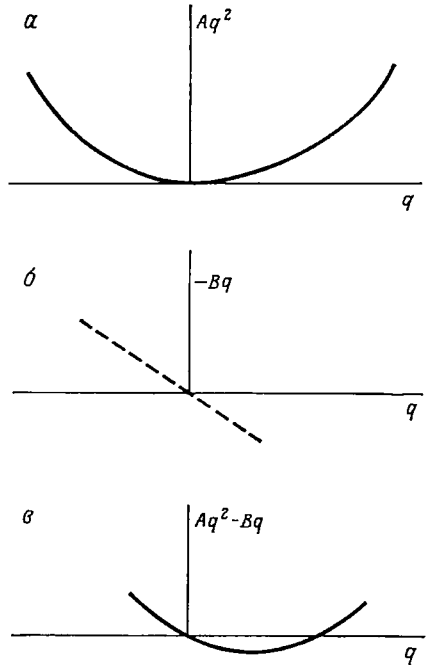
$$Aq^2 - Bq$$

и имеет минимум при $q = q_0$, где

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

Энергия электрона ($-Bq$) понижается на Bq_0 ; для искажения решетки требуется энергия, равная

$$Aq_0^2 = \frac{1}{2} Bq_0,$$



Ф и г. 4.2. Энергия электрона в зависимости от конфигурационного параметра q .

¹⁾ В этом случае q — отклонение от равновесного расстояния между ядрами. — Прим.перев.

и энергия всей системы понижается на $1/2 Bq_0$. Обозначим эту энергию, обусловленную поляризацией, через W_p .

Полученный результат имеет важное значение при рассмотрении спектров поглощения. Если выполняется принцип Франка —

Кондона, то энергия $h\nu$ кванта излучения с частотой ν , требуемая для отрыва электрона от центра локализации, всегда больше (на $1/2 Bq_0$), чем полная энергия E в экспоненте $\exp(-E/2kT)$, являющейся множителем, например, в выражении для проводимости.

В случае полярных решеток тот же самый результат можно получить следующим путем. Рассмотрим нейтральную ловушку (локализованное состояние), которая может захватить электрон

в радиусе r_0 порядка постоянной решетки. Внесем электрон в ловушку. Тогда прежде, чем сместятся окружающие ионы, потенциальная энергия другого электрона на расстоянии r будет

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

где κ_{∞} — высокочастотная диэлектрическая постоянная. После смещения ионов потенциальная энергия делается равной

$$\frac{e^2}{\kappa r}.$$

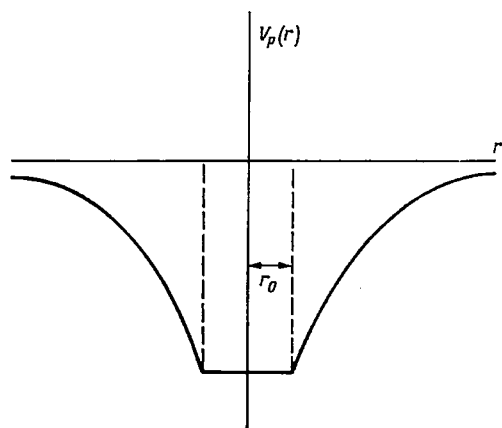
Следовательно, электрон создает для себя потенциальную яму, описываемую выражениями

$$\begin{aligned} V_p(r) &= -\frac{e^2}{\kappa_p r} \quad (r > r_0), \\ V_p(r) &= -\frac{e^2}{\kappa_p r_0} \quad (r < r_0), \end{aligned} \quad (4.8)$$

где

$$\frac{1}{\kappa_p} = \frac{1}{\kappa_{\infty}} - \frac{1}{\kappa}. \quad (4.9)$$

Эта яма показана на фиг. 4.3.



Ф и г. 4.3. Потенциальная яма, образующаяся за счет поляризации ионной решетки вокруг захваченного электрона.

Энергия электрона понижается на $e^2/\kappa_p r_0$. В то же время энергия поляризации окружающей среды равна

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

Таким образом, энергия системы понижается на W_p , где

$$W_p = \frac{1}{2} \frac{e^2}{\kappa_p r_0}. \quad (4.10)$$

В практических случаях величина W_p может быть порядка половины электронвольта.

4.5. ПЕРЕХОДЫ ОТ ОДНОГО ЛОКАЛИЗОВАННОГО СОСТОЯНИЯ К ДРУГОМУ В ПОЛЯРНОЙ РЕШЕТКЕ

Вернемся к случаю, рассмотренному в 4.3, а именно к случаю двух локализованных состояний с энергиями, отличающимися на W_D , и с перекрывающимися волновыми функциями, но на этот раз учтем поляризацию решетки. Величина W_p может быть порядка 0,5 эВ, а W_D — значительно меньше. Мы будем следовать рассуждениям Остина и Мотта [32].

Используя обозначения предыдущего раздела, будем считать q_1 и q_2 конфигурационными координатами двух молекул, расположенных в узлах с разностью энергий W_D . Тогда мы утверждаем, что если электрон способен перескочить от одной молекулы к следующей, то энергии электрона в любом из положений без учета энергии искажения решетки должны быть одинаковы, т. е.

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

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

$$A \left(q_2 + \frac{W_D}{B} \right)^2 + A (q_0 - q_2)^2 \quad (4.11)$$

и имеет минимум при

$$q_2 = \frac{1}{2} q_0 - \frac{W_D}{2B}.$$

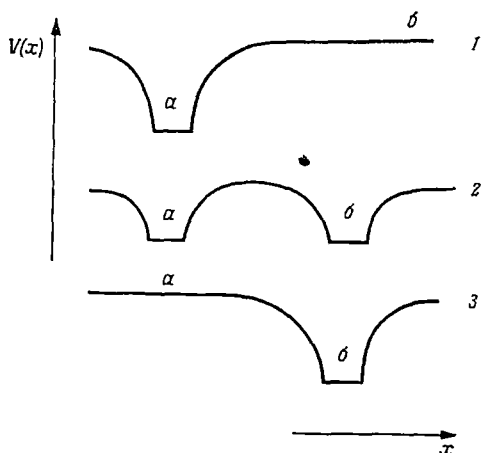
Подставляя это выражение в (4.11), находим, что минимальная энергия, необходимая для создания конфигурации такого рода, равна

$$W = W_H + \frac{1}{2} W_D + \frac{W_D^2}{16W_H}, \quad (4.12)$$

где

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

Отсюда следует, что вероятность перескока в единицу времени из одного узла в другой будет содержать экспоненциальный множитель вида $\exp(-W/kT)$ с W , задаваемым выражением (4.12). В практических случаях $W_H \gg W_D$ и последним членом в (4.12) можно пренебречь.



Ф и г. 4.4. Потенциальные ямы пары ионов α и β в процессе перескока.

1 — перед перескоком; 2 — термически активированное состояние, когда электрон может двигаться; 3 — после перескока.

Электрон захвачен потенциальной ямой, как показано на фиг. 4.4, 1. Чтобы электрон совершил переход, термические флуктуации должны обеспечить равенство глубин потенциальных ям. Если величина W_D равна нулю или пренебрежимо мала, очевидно, что наименьшая энергия активации, которая может привести к такой конфигурации, будет иметь место при условии, если глубина обеих ям равна половине глубины первоначальной ямы. Энергия, необходимая для создания такой конфигурации, состоит из следующих слагаемых:

Энергия повышения уровня электрона в яме α (см. фиг. 4.4), W_p .

Энергия поляризации, выделяемая в яме β , $W_p - \frac{1}{4} W_p = \frac{3}{4} W_p$.

Энергия образования ямы β , $\frac{1}{4} W_p$.

Эти слагаемые дают полную энергию активации $\frac{1}{2} W_p$. Если $W_D \neq 0$, можно воспользоваться формулой (4.12).

Проведенный анализ приводит к важному результату, что член W_H в выражении для энергии активации перескока приблизительно равен половине энергии поляризации W_p . Это справедливо только для модели, в которой электрон одной молекулы не влияет на значение q другой молекулы. Однако, например, в полярных веществах, в которых две поляризационные ямы перекрываются и могут влиять друг на друга, это не выполняется. В таком случае процесс можно представить следующим образом. Первоначально электр-

В случае полярных решеток, если расстояние R , которое проходит электрон, невелико по сравнению с r_0 , формула

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

более не пригодна и должна быть заменена на [32]

$$W_H = \frac{e^2}{4\kappa_p} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{R} \right). \quad (4.13)$$

Это обусловлено уже упомянутой причиной; ямы перекрываются, и энергия, необходимая для создания промежуточной конфигурации, показанной на фиг. 4.4, 2, уменьшается.

Обратимся теперь к предэкспоненциальному множителю выражения для вероятности перескока в единицу времени из узла a в узел b . Для случая $W_D = 0$ детальное исследование произвели Холстейн и Эмин [154, 249] в работе, посвященной поведению поляронов; обобщение для случая, когда $W_D \neq 0$, произвел Шнакенберг [449]¹⁾. Мы различаем два случая.

а) Адиабатический случай, при котором в течение времени порядка 10^{-12} с, пока существует активированное состояние (фиг. 4.4), электрон совершает несколько перескоков туда и обратно между двумя ямами. При этом, как показывает анализ, скорость перескоков можно записать в виде

$$p \exp \left(-\frac{W}{kT} \right), \quad (4.14)$$

где величина p равна частоте ω_0 оптического фона (в простой используемой модели дисперсии нет).

б) Неадиабатический случай, когда вероятность того, что электрон переходит из одной ямы в другую в течение одного колебания решетки, мала. В этом случае при $T > \frac{1}{2}\Theta$ вероятность перескока дается выражением (4.14) с

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

Здесь I — разность энергий четного и нечетного состояний (фиг. 4.1) в неискаженной решетке. В практических случаях величина p , вероятно, не слишком отличается от

$$p \approx \omega_0 e^{-2\alpha R}, \quad (4.15)$$

где $e^{-\alpha R}$ описывает затухание волновой функции электрона в одном из локализованных состояний, если учесть влияние поляризационной ямы (фиг. 4.4). Чтобы получить подвижность, сле-

¹⁾ Алдеа [9] дал обобщение анализа Шнакенберга на случай проводимости по примесям на переменном токе.

дует выражение (4.15) умножить на e/kT и каким-то способом усреднить по W_H ; этот вопрос будет рассмотрен в гл. 6.

Описанные результаты получены путем вычисления вероятности одновременного испускания и поглощения фононов. Будем предполагать, что фононы не взаимодействуют друг с другом, т. е. пренебрежем ангармоничными членами в силовых постоянных, ответственными за теплопроводность. Если эти члены достаточно велики, то в выражениях (4.14) и (4.15) правильное писать kT/\hbar вместо ω_0 , как в теории скоростей химических реакций. Связь между теорией скоростей химических реакций и описываемой здесь теорией еще не исследована [73]. Абсолютное значение p не зависит существенно от того, какой теорией пользоваться, но это определяет температурный ход p .

4.6. ПЕРЕСКОКИ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Когда температура падает ниже $1/2\Theta_D$, энергия активации уменьшается от $W_H + 1/2W_D$ до значительно меньшего значения W_D . Это можно объяснить различными способами. Можно сказать, что нулевая энергия создает активированное состояние, показанное на фиг. 4.4, 2. Шнакенберг нашел, что для предэкспоненциального множителя можно воспользоваться формулами предыдущего раздела, но с множителем $e^{-2\gamma}$, где

$$\gamma = \frac{W_H}{1/2\hbar\omega_0}.$$

В качестве α следует взять множитель, описывающий туннельный переход между двумя ямами, представленными на фиг. 4.4. При промежуточных температурах величину W_H следует заменить на [32]

$$\frac{W_H \operatorname{th}(1/4\hbar\omega_0/kT)}{1/4\hbar\omega_0/kT} \approx W_H \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\hbar\omega_0}{4kT} \right)^2 \dots \right]. \quad (4.16)$$

При $T \approx 1/2\Theta$ энергия перескоков падает на 8%, при $T \approx 1/4\Theta$ — на 30%.

Подробные формулы приведены в оригинальной статье Шнакенберга [449] и в обзоре Остина и Мотта [32]. В гл. 6 эти формулы применяются к проводимости по примесям в полярных веществах типа NiO и к проводимости в стеклах, содержащих ионы переходных металлов.

4.7. ПОЛЯРОНЫ В КРИСТАЛЛАХ

До сих пор мы рассматривали сильно локализованные состояния, в которых радиус состояния r_0 определяется в первую очередь беспорядком, как, например, вокруг вакансии, и не очень зависит

от поляризации или какого-либо другого искажения окружающей среды. Противоположный случай — электрон в кристаллической решетке. В полярной решетке каждый электрон искажает свое окружение; до некоторой степени это имеет место в молекулярном кристалле и вообще в любом кристалле. В большинстве теорий, например при вычислении средней длины свободного пробега или в теории сверхпроводимости, влияние искажения решетки считается малым и рассматривается как возмущение. Настоящий раздел посвящен другому случаю.

Рассмотрим задачу для ионной решетки. Как и в случае локализованного состояния, введем расстояние r_p от электрона, вне которого среда полностью поляризована. До смещения ионов потенциальная энергия другого электрона в поле рассматриваемого электрона была бы равна

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

а после смещения ионов

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

так что, как и в случае выражения (4.8), электрон сам себе «копает» потенциальную яму, описываемую выражениями

$$\begin{aligned} V_p(r) &= -\frac{e^2}{\kappa_p r} & (r > r_p), \\ V_p(r) &= -\frac{e^2}{\kappa_p r_p} & (r < r_p). \end{aligned} \quad (4.17)$$

Но в отличие от случая состояния, локализованного вследствие беспорядка, здесь следует определить r_p , минимизируя кинетическую энергию электрона, которую он имеет в сфере радиусом r_p . В первом приближении эта энергия равна

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

где m^* — эффективная масса в неискаженной решетке. Потенциальная энергия электрона равна $-e^2/\kappa_p r_p$, энергия поляризации есть $1/2 e^2/\kappa_p r_p$, и полная энергия, следовательно, определяется как

$$\frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* r_p^2} - \frac{e^2}{2\kappa_p r_p}. \quad (4.18)$$

Минимизируя выражение (4.18), получаем

$$r_p = \frac{2\pi^2 \hbar^2 \kappa_p}{m^* e^2}$$

и

$$W_p = \frac{e^2}{4\kappa_p r_p}. \quad (4.19)$$

В этот расчет можно внести всевозможные поправки. Конечно, не существует резкого радиуса полярона; Фрёлх [191] и Оллок [11] произвели самосогласованные вычисления с экспоненциально убывающей волновой функцией¹⁾. При этом энергия полярона

получена равной $-W_p$, где

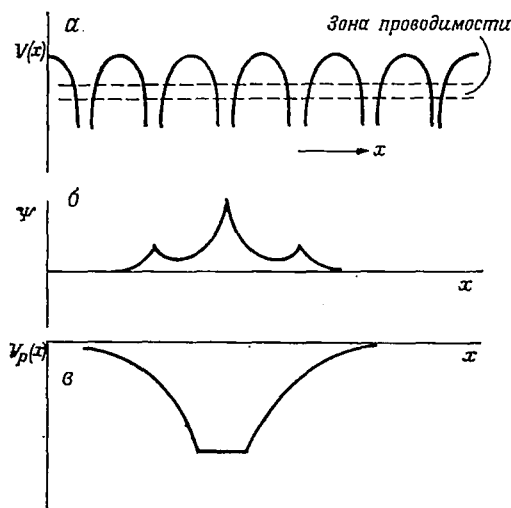
$$W_p = 0,1\alpha^2\hbar\omega_0 = \frac{m^*e^4}{20\kappa_p^2\hbar^2}; \quad (4.20)$$

здесь α — константа связи, равная

$$\alpha = \frac{e^2}{\kappa_p} \left(\frac{m^*}{2\hbar^3\omega_0} \right)^{1/2}. \quad (4.21)$$

Таким образом, из (4.18) и (4.19) эффективный радиус полярона равен

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



Фиг. 4.5. *a* — потенциальная энергия электрона в идеальной решетке; *б* — волновая функция полярона большого или промежуточного радиуса; *в* — поляризационная яма.

что меньше приведенного выше значения. Если $m^* = m$ и $\kappa_p = 10$, $r_p = 25\text{\AA}$.

Произведенный расчет неверен, если значение r_p сравнимо с расстоянием между ионами в твердом теле или меньше его. В этом случае полярон называется поляроном малого радиуса. Очевидно, это может иметь место только в случае, если эффективная масса m^* в ненарушенной решетке значительно больше m , а потому можно пользоваться приближением сильной связи и считать зоны узкими. Эта ситуация иллюстрируется на фиг. 4.5. Естественно, что радиус поляризационной ямы должен превышать радиус иона или атома, на котором находится электрон. Тогда радиус иона является грубым приближением к r_p . Расчеты Богомолова, Кудинова и Фирсова [59], в которых поляризационная яма выражается через нормальные моды колебаний решетки, дают

$$r_p = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6N} \right)^{1/3}, \quad (4.22)$$

¹⁾ Понятие полярона впервые ввел Пекар [723]. В дальнейшем, значительно раньше цитируемых выше авторов, он создал развернутую теорию поляронов, включая и решение самосогласованной задачи с экспоненциально убывающей волновой функцией, а также расчет подвижности поляронов, квантовомеханическое рассмотрение движения ионов и т. д. [724]. — Прим. перев.

где N — число ям в единице объема. Формулы, которые мы использовали для локализованных состояний, в этом случае применимы; энергия полярона равна $-W_p$, где

$$W_p = \frac{1}{2} \frac{e^2}{\kappa_p r_p}. \quad (4.23)$$

Между поляроном малого и большого радиусов нет четкого различия. Обсуждение промежуточного случая можно найти в разных обзорах [27, 32, 306].

4.8. ДВИЖЕНИЕ ПОЛЯРОНА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

При низких температурах полярон как большого, так и малого радиуса движется по кристаллической решетке, перенося с собой свою поляризационную яму; он ведет себя точно, как тяжелая частица при рассеянии на примесях или колебаниях решетки. Более того, при большой плотности поляроны могут образовать вырожденный газ (см. 4.13). Существенно знать эффективную массу m_p . В теории поляронов большого радиуса, развитой Фрелихом [191] и Олкоком [11]¹⁾,

$$m_p = 0,02m^*\alpha^4, \quad (4.24)$$

где α дается формулой (4.21). Заметим, что эффективная масса содержит ω_0^{-2} и, значит, пропорциональна M (массе иона). Это обусловлено тем, что вне радиуса r_p ионы движутся адиабатически со скоростью, пропорциональной скорости полярона. Внутри этого радиуса ионы не могут следовать за движением электрона; появляются динамические члены, которые можно вычислить, применяя к взаимодействию теорию возмущений. Эти члены пропорциональны меньшей степени α и исследовались многими авторами (см. [27]); они несущественны для приложений, рассмотренных в этой книге.

Практически приближение поляронов большого радиуса может оказаться непригодным при увеличении массы в 2—3 раза. В предельном случае полярона малого радиуса и в адиабатическом приближении можно записать

$$\frac{m_p}{m} = \frac{\hbar}{2\omega_0 m R^2} \exp \gamma', \quad (4.25)$$

где R — расстояние между центрами, а

$$\gamma' = \frac{W_H}{1/2 \hbar \omega_0}. \quad (4.26)$$

¹⁾ См. также работы Фейнмана, Хеллуарта, Иддингса и Платцмана [172] и Торнберга и Фейнмана [502].

Здесь W_H — энергия скачка, определенная выражением (4.13). Это выражение может служить разумным приближением для поляронов промежуточного радиуса, пока $W_H > \frac{1}{2}\hbar\omega_0$, но при увеличении r_p из формулы (4.13) следует, что W_H стремится к нулю, и при $W_H \sim \frac{1}{2}\hbar\omega_0$ предпочтительнее формула типа (4.24). Для веществ, подобных TiO_2 , однако, величина γ' может быть равна пяти. Предэкспоненциальный множитель в (4.25) в противоположность множителю в (4.24) содержит массу иона в степени $\frac{1}{2}$. Это обусловлено тем, что следует учесть нулевые колебания, осуществляющие возбужденное состояние, показанное на фиг. 4.2, б и позволяющее электронам туннелировать. Теперь нельзя считать, что поляризационная яма движется адиабатически от одного узла к другому. В случае окислов переходных металлов, к которым теория усиленно применялась, экспоненциальный множитель совсем мал (2—3), несмотря на член, пропорциональный $M^{1/2}$. Это объясняется большим значением R ($\sim 4 \text{ \AA}$) в (4.25). Таким образом, значение γ' порядка 4 приведет к массе полярона m_p порядка $100m$.

Исследования Холстейна и Эмина [154, 249] показали, что полярон малого радиуса сильно рассеивается оптическими фононами, и при температуре порядка $\frac{1}{2}\Theta_D$ средняя длина свободного пробега полярона с тепловой энергией имеет порядок постоянной решетки. При температурах выше $\frac{1}{2}\Theta_D$ заряд переносится термически активированными перескоками, и формулы в 4.3 пригодны, если положить $W_D = 0$. Следовательно, подвижность имеет вид

$$\mu = \frac{e}{kT} p R^2 \exp\left(-\frac{W_H}{kT}\right), \quad (4.27)$$

где p дается выражением (4.15).

4.9. ЭНЕРГИЯ, НЕОБХОДИМАЯ ДЛЯ ОСВОБОЖДЕНИЯ НОСИТЕЛЯ ТОКА ИЗ ДОНОРНОГО ЦЕНТРА

Существенно помнить, что полярон на расстоянии R от заряженного центра имеет потенциальную энергию $e^2/\kappa R$, если $R > r_p$, где κ — статическая диэлектрическая постоянная. Поэтому в веществах типа TiO_2 , где $\kappa \sim 100$, взаимодействие будет слабым и можно различать два случая поляронов малого радиуса.

а) Если радиус $\hbar^2\kappa/m_p e^2$ велик по сравнению с R (расстоянием ближайшего иона металла от центра), полярон можно описать водородоподобными волновыми функциями, и энергия, необходимая для удаления его из центра, равна $e^4 m_p / 2\hbar^2 \kappa^2$. Это, вероятно, получается только при $\kappa \gg 100$, как, например, в SrTiO_3 (гл. 5).

б) Если указанное неравенство не выполняется, носитель тока следует считать находящимся в металлическом узле решетки, ближайшем к донору, так что энергия, необходимая для его удаления,

равна $e^2/\kappa R$, где R — расстояние между двумя узлами. Вероятно, это хорошее приближение для NiO и TiO₂.

Если радиус полярона не мал, т. е. $r_p \gtrsim R$, то следует воспользоваться формулой типа

$$E = \frac{m^* e^4}{2\hbar^2 \kappa_{\text{эфф}}^2},$$

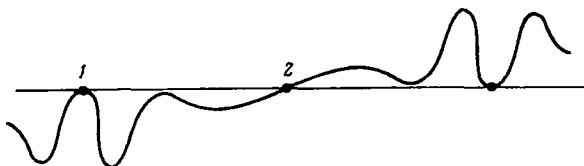
где $\kappa_{\text{эфф}}$ — некоторое среднее величин κ и κ_{∞} . В свете современной теории поляронов этот вопрос требует дальнейшего исследования; пока формула Симпсона [461]

$$\frac{1}{\kappa_{\text{эфф}}} = \frac{1}{\kappa} + \frac{5}{16} \left(\frac{1}{\kappa_{\infty}} - \frac{1}{\kappa} \right) \quad (4.28)$$

является полезным приближением. Приведенные формулы мы обсудим подробнее в гл. 5 в связи с переходом металл — неметалл.

4.10. ПРИМЕРЫ ПЕРЕСКАКИВАЮЩИХ ПОЛЯРОНОВ

Теория поляронов интенсивно применялась к полупроводниковым окислам переходных металлов. Здесь считают, что d -электрон переходит от одного металлического иона к другому через орбитали $2p$ ионов кислорода (фиг. 4.6). Эффективная масса m^*



Ф и г. 4.6. Волновая функция электрона ψ в окислах переходных металлов (схематично).

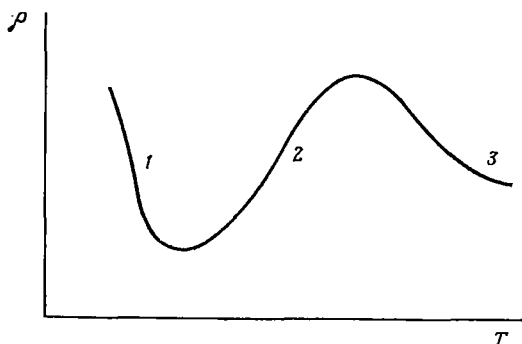
1 — функция $3d$ металла; 2 — функция $2p$ кислорода.

в неискаженной решетке несколько больше m , что дает ширину зоны ~ 1 эВ. Подробно исследован случай слегка восстановленного TiO₂ (Богомолов и др. [59]; обзор см. в работе Остина и Мотта [32]).

На фиг. 4.7 схематически показана температурная зависимость проводимости. Диэлектрическая постоянная κ составляет около 100, и если принять энергию, необходимую для освобождения электрона из центра, равной $e^2/\kappa R$, почти все электроны будут свободны уже при 100 К. При дальнейшем повышении температуры удельное сопротивление возрастает, так как увеличивается рассеяние электронов фононами. Однако при 300 К средняя длина свободного пробега сравнима с расстояниями между металлическими ионами, так что при более высоких температурах

вступают в действие перескоки и удельное сопротивление падает. По оценке Богомолова и др. энергия активации W равна 0,13 эВ, а эффективная масса $m_p \sim 100 m$.

Перескоки могут происходить также и в молекулярной решетке; из-за сравнительно слабой связи между молекулами инжектированный электрон, движущийся от молекулы к молекуле,



Ф и г. 4.7. Температурная зависимость удельного сопротивления TiO_2 (схематично).

1 — не все доноры отдали электроны; 2 — все электроны свободны, рассеяние возрастает; 3 — перескоки поляронов.

в ненарушенной решетке имеет узкую энергетическую зону. Поэтому электрон может вызвать искажение решетки, и ожидается перескоковая проводимость, за исключением области низких температур. Перескоковый механизм движения носителей тока, создаваемых в жидкой и твердой сере, установили Гош и Спир [197], которые приписали его перескокам от одного кольца S_8 к другому. Эти авторы нашли значение $W_H = 0,24$ эВ для электронов. Они указывают, что перекрытие дырочных орбиталей значительно больше, чем электронных, поэтому дырочная проводимость выше (см. также [88]).

4.11. ТЕРМО-Э.Д.С., ОБУСЛОВЛЕННАЯ ПОЛЯРОНАМИ

В примесных компенсированных полупроводниках проводимость пропорциональна $\exp(-E/kT)$, а термо-э. д. с. S изменяется как $(k/e)(E/kT + \text{const})$, причем оба значения E — энергии ионизации донора — одинаковы. Если, однако, проводимость обусловлена поляронами малого радиуса и область температур такова, что происходят термически активированные перескоки, то проводимость пропорциональна

$$\exp\left[-\frac{(E + W_H)}{kT}\right].$$

Существенно, что W_H не входит в выражение для термо-э. д. с. Различные авторы использовали это обстоятельство, чтобы определить, имеют ли место термически активированные перескоки в данном веществе. Так, например, Босман и Кревекёр [63] показали, что энергия активации в NiO равна энергии, полученной из термо-э. д. с. и из проводимости; они пришли к заключению, что проводимость обусловлена зонным механизмом или что величина W_H мала. Кревекёр и де Вит [107] провели аналогичные измерения для MnO; у этого вещества энергия активации, полученная из проводимости, больше, чем полученная из термо-э. д. с. По-видимому, имеют место перескоки поляронов, по крайней мере до температур ниже $1/2\Theta$.

Обобщим результаты многочисленных работ, посвященных окиси никеля, легированной литием [32, 64]. Ион Ni^{3+} , примыкающий к Li^+ , является поляроном малого радиуса; он не обладает кубической симметрией, так как оба иона притягиваются друг к другу и смещаются. Совершая перескоки вокруг иона лития, полярон ведет себя как тяжелая частица с массой порядка $100m$.

Энергия, необходимая для удаления его от Li^+ , равна $\sim e^2/\kappa a$. Однако свободный носитель намного легче ($\sim 6m$); согласно формуле (4.25), это соответствовало бы значению W_H , немного большему чем $1/2\hbar\omega$. Поэтому кажется, что несферические поляроны тяжелее сферических, как это и следует ожидать из формулы (4.13). Кревекёр и де Вит указали, что вблизи иона Mn^{4+} в MnO может возникнуть ян-теллеровское искажение, которое может обуславливать перескоковые процессы в этом веществе.

4.12. АНДЕРСОНОВСКАЯ ЛОКАЛИЗАЦИЯ ПОЛЯРОНОВ

В разделе 4.4 мы рассмотрели случай, когда разупорядочение решетки ведет к сильно локализованному состоянию с радиусом r_0 , и вычислили окружающую поляризацию. В некоторых некристаллических веществах, возможно, лучшим приближением будет сначала вычислить эффективную массу полярона, а затем исследовать, насколько велико должно быть искажение, чтобы вызвать слабую андерсоновскую локализацию с радиусом локализации r_0 , большим чем r_p . Так, например, если эффективная масса полярона равна $20m$, можно ожидать зону шириной 0,05 эВ, и в случае наполовину заполненной зоны локализация произойдет, если разброс энергий в модели Андерсона (гл. 2) больше 0,5 эВ. Босман и ван Дааль [64] рассмотрели связь между локализацией такого рода и проводимостью на переменном токе окислов переходных металлов.

4.13. ВЫРОЖДЕННЫЙ ГАЗ ПОЛЯРОНОВ

Известно, что в металлах взаимодействие с фононами может значительно увеличить эффективную массу электронов у поверхности Ферми (в кристаллической ртути, например, в 2 раза) [364]. При расчете этого эффекта взаимодействие между электронным газом и фононами считается возмущением. Если энергия полярона малого радиуса больше энергии Ферми, лучшим приближением, возможно, будет считать металл вырожденным газом поляронов малого радиуса. Это, конечно, допустимо только в том случае, если число носителей тока мало по сравнению с числом атомов. Мотт [369] и Зайнамон [561] рассмотрели таким путем вырожденный газ в легированном титанате стронция, а Мотт [369] обсудил возможность того, что VO_2 , Ti_2O_3 и V_2O_3 выше точки перехода являются полуметаллами с тяжелыми носителями тока, которые следует рассматривать как поляроны. Более подробно этот вопрос обсуждается в гл. 5.

4.14. ПОЛЯРОНЫ В ЖИДКОСТЯХ

Электрон в зоне проводимости полярной жидкости типа воды или аммиака образует вокруг себя полярон большого радиуса, причем потенциальная энергия электрона в поляризационной яме такова, как это показано на фиг. 4.4, 1 и дается формулой (4.17). Примером может служить разбавленный раствор натрия или лития в аммиаке. Металл диссоциирует на сольватированные катионы и «сольватированные электроны». Объем раствора увеличивается приблизительно на объем трех молекул аммиака на каждый электрон; Джортнер [263] первый установил, что каждый электрон создает для себя полость. Общепризнанной причиной этого [84] является то, что в любой области жидкости, где поляризация быстро изменяется в пространстве, энергия велика; *дефект Бьеррума*, в котором две молекулы воды имеют противоположно направленные диполи, обладает энергией 0,34 эВ. Поэтому, если имеется сильная поляризация, энергия снижается при образовании полости.

Сольватированные электроны в своих полостях создают линию поглощения в инфракрасном спектре с «хвостом», простирающимся в красную область спектра; это обуславливает синий цвет разбавленных растворов. Проводимость разбавленных растворов обязана электронам, движущимся вместе с их гидратационными оболочками, совсем так же, как движутся тяжелые ионы в жидкости.

ГЛАВА 5

ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ — НЕМЕТАЛЛ

5.1. ВВЕДЕНИЕ

В предшествующем обсуждении авторы, как правило, пренебрегали взаимодействием между электронами, которое учитывалось лишь как усредненная величина в смысле приближения Хартри — Фока. В этом приближении потенциальная энергия электрона $V(x, y, z)$ определяется полем ионов и усредненным полем всех прочих электронов. В случае кристалла потенциал V является периодической функцией с периодом решетки, а решения одноэлектронного уравнения Шредингера являются функциями Блоха

$$\psi_k = e^{ik \cdot r} u_k(x, y, z).$$

Собственные значения энергии W_k образуют зоны, как было описано в гл. 2. Если в веществе какая-либо зона при абсолютном нуле температуры заполнена частично, то такое вещество будет металлом; сопротивление идеального кристалла стремится к нулю с понижением температуры; в случае сплавов оно стремится к конечному пределу. Если же все зоны либо целиком заполнены, либо пусты, то кристалл оказывается неметаллом и сопротивление его стремится к бесконечности при понижении температуры. Такая классификация веществ на металлы и неметаллы была впервые произведена Вильсоном [541].

Рассмотрим двухвалентный элемент, который кристаллизуется в гранецентрированную или объемноцентрированную кубическую решетку. Такое вещество должно быть неметаллом, если только не происходит перекрытия валентной зоны и зоны проводимости, как это имеет место в двухвалентных металлах. Если представить себе, что постоянная решетки значительно увеличивается, то ширины обеих зон будут уменьшаться и перекрытие в какой-то момент исчезнет, вещество при этом станет неметаллом. За счет теплового расширения можно достичь увеличения постоянной решетки всего лишь на несколько процентов. Значительно более широкий диапазон изменения межатомных расстояний может быть осуществлен в веществах, имеющих некристаллическую структуру, а именно в парах ртути вблизи критической точки, как это было описано в гл. 3. В некоторых двухвалентных металлах перекрытие зон может уменьшаться с уменьшением постоянной решетки, так что при высоких давлениях вещество становится

полупроводником. Такое поведение наблюдалось у стронция и иттербия [264]. Мы будем называть переход от металла к веществу с неметаллическим поведением *переходом Вильсона* ¹⁾.

К этому же классу можно отнести переходы несколько иного типа, которые также происходят в кристалле с симметрией, приводящей к возникновению пустой и заполненной зон, способных перекрываться. Если изменяются параметры кристалла (даже без изменения его объема), то происходит переход от состояния с перекрытием зон к состоянию без перекрытия. Такая ситуация возникает, например, в оксидах переходных металлов, подобных Ti_2O_3 или VO_2 , которые будут рассмотрены в 5.10. Характерной их особенностью является растянутый по температуре переход металл — полупроводник, который возникает при наложении давления. Другим примером является $SbTe$, в котором Яяраман и др. [261] наблюдали аналогичный растянутый переход. Он был связан с тем, что при сжатии решетки уровни $4f$ перекрывались с зоной проводимости. Подобный переход наблюдался Дрикамером и др. [143] в иоде под давлением 160 кбар. В обоих материалах при высоком давлении наблюдался непрерывный рост сопротивления с температурой, скачкообразных изменений плотности кристалла или его структуры не происходило.

Уже более тридцати лет известны примеры кристаллов, которые, согласно одноэлектронной модели, должны быть металлами, а на самом деле оказываются изоляторами. Еще в 1937 г. на конференции в Бристолье Де-Бур и Вервей [124] указали, что в окиси никеля, кристаллизующейся в простой решетке типа каменной соли, каждый ион никеля подвергается действию кубического поля кристалла. Последнее расщепляет $3d$ -зону никеля на две подзоны, имеющие четыре и шесть состояний в расчете на один

¹⁾ Вблизи перехода в неметаллическое состояние у металла наблюдается температурная зависимость сопротивления, пропорциональная T^2 . Как впервые показал Бейбер ([35], см. также [363, 555]), подобного типа вклад в сопротивление переходного металла возникает благодаря электронно-дырочному рассеянию; он описывается выражением

$$\rho = \text{const} \frac{\hbar a}{e^2} \frac{T^2}{T_0^2},$$

где T_0 — температура вырождения дырок d -зоны. Отметим, что вклад такого типа будет существовать при любой сферической ферми-поверхности, однако подобный эффект максимален при наличии на ферми-поверхности карманов тяжелых дырок или электронов, или для того случая, когда энергии Ферми малы, как это можно ожидать вблизи перехода. Тем не менее нельзя утверждать, что наличие в сопротивлении большого слагаемого, пропорционального T^2 , однозначно свидетельствует в пользу того, что данное вещество является металлом с двумя слабо перекрывающимися зонами. Зависимость $\rho \sim T^2$ может быть связана также с рассеянием электронов на магнонах (см. работу Мотта [363]), или на парамагнонах (Шримпф, Шиндлер и Миллс [452]).

ион, так что восемь d -электронов никеля никоим образом не могут образовать зонной структуры изолятора. Согласно модели взаимодействующих электронов, чистая окись никеля должна быть металлом, тогда как фактически она является типичным антиферромагнитным диэлектриком и сохраняет неметаллические свойства как выше, так и ниже точки Нееля. На той же конференции Пайерлс отметил, что подобное поведение может быть обусловлено кулоновским отталкиванием электронов, которое необходимо учитывать более точно, чем это делается в приближении Хартри — Фока. Мотт [360] показал, что правильный учет этого взаимодействия действительно приводит к возможности описания диэлектрических свойств в системе, имеющей не полностью заполненную электронами зону. Для цепочки атомов или ионов было показано, что если эта зона достаточно узка, то такая цепочка будет изолятором. Если ширина зоны возрастает, например, за счет уменьшения периода цепочки, то следует ожидать, что в некоторый момент возникнет резкий переход изолятор — металл. Такой переход мы будем называть *переходом Мотта*. Переходу Мотта посвящена обширная литература, часть которой будет реферирована в этой главе.

Переходы металл — неметалл были включены в настоящую книгу, посвященную некристаллическим веществам, потому что различие свойств некристаллических и кристаллических материалов проявляется наиболее сильно, когда разрешенные энергетические зоны узки. Это обстоятельство было продемонстрировано в гл. 2. Многие явления, в частности проводимость по примесям, невозможно понять даже качественно, если не учитывать межэлектронного взаимодействия и неперIODичности поля, в котором электроны движутся.

5.2. ИЗОЛЯТОРЫ МОТТА — ХАББАРДА

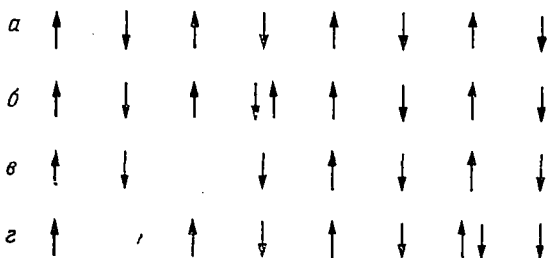
Чтобы понять, почему антиферромагнитные окислы, подобные NiO , могут быть неметаллами, рассмотрим одномерную периодическую цепочку из N одноэлектронных атомов (типа атома водорода), так что электрон в каждом атоме находится в состоянии $1s$ (фиг. 5.1, *a*). Предполагается, что атомы удалены достаточно далеко друг от друга и перекрытие атомных волновых функций мало, хотя и конечно. Обозначим энергию ионизации атома через I , а электронное сродство через E . Предположим, что на j -й атом помещен лишний электрон, как это показано на фиг. 5.1, *b*. Волновая функция системы электронов с j -м лишним дается определителем Слэтера

$$\Psi_j(q_1, q_2, \dots, q_{N+1}).$$

Здесь q_n обозначают координаты n -го электрона, включая спин. Лишний электрон может двигаться по кристаллу, поэтому собственные функции системы должны иметь форму

$$\sum_j \exp(ik \cdot a_j) \Psi_j. \quad (5.1)$$

Суммирование здесь производится по половине атомов антиферромагнитной цепочки, поскольку электрон может находиться только



Фиг. 5.1. Электронные спины цепочки водородоподобных атомов.

a — антиферромагнитная цепочка, все атомы которой являются нейтральными; b — та же цепочка, в которой атом с номером j содержит лишний электрон; v — на атоме i отсутствует электрон (имеется дырка); z — лишний электрон на атоме j и дырка на атоме i .

на тех атомах, спины которых антипараллельны его спину. Энергии $W(k)$ состояний (5.1) будут образовывать узкую зону, ширину которой обозначим через $2J$. В приближении сильной связи для одномерного случая энергия $W(k)$ имеет вид

$$W(k) = -2J \cos ka, \quad (5.2)$$

где k — волновой вектор, а J — интеграл перекрытия волновых функций j и $j+2$,

$$J = \int \Psi_j^* H \Psi_{j+2} dq_1, \dots, dq_{N+1}.$$

Обобщение на трехмерный случай может быть проведено так же, как это делается в разд. 2.4.

Аналогично можно удалить электрон с атома i , так что остается дырка, как это можно видеть на фиг. 5.1, v . Обозначим волновую функцию такого состояния через

$$\Psi'_i(q, \dots, q_{N-1}).$$

Вследствие движения дырки собственная функция с волновым вектором k' будет иметь вид

$$\sum_i \exp(ik' \cdot a_i) \Psi'_i. \quad (5.3)$$

Как и для электрона, энергия дырки будет лежать в зоне, ширину которой обозначим через $2J'$.

Рассмотрим теперь ситуацию, отраженную на фиг. 5.1, *г*, где электрон взят с атома *i* и помещен на достаточно удаленный атом *j*. Если удаление этих атомов друг от друга предельно велико, то энергия ε , необходимая для образования такого состояния, будет иметь вид

$$\varepsilon = I - E.$$

Если же учесть конечные значения ширины электронной и дырочной зон, то энергия ε будет лежать в пределах

$$I - E \pm J \pm J'$$

в зависимости от значений волновых векторов \mathbf{k} и \mathbf{k}' . Пока минимальное значение ε положительно, можно ожидать, что материал будет собственным полупроводником и число носителей будет зависеть от температуры как $\exp(-1/2\varepsilon/kT)$. При $T \rightarrow 0$ проводимость будет стремиться к нулю. Однако с уменьшением параметра цепочки *a* величины *J*, *J'* возрастают, и когда атомы сблизятся настолько, что энергия активации носителей тока ε обратится в нуль, вещество будет вести себя как металл.

Это элементарное описание перехода металл — изолятор требует уточнения в нескольких отношениях. Прежде всего нужно доказать, что состояние, показанное на фиг. 5.1, *а*, действительно описывает изолятор; в теории невзаимодействующих электронов оно характеризует металл. Качественные соображения в пользу этого были высказаны Моттом [361, 362], а формальное доказательство дано Коном [282]. Теория Хаббарда [253] и дальнейшие вытекающие из нее работы, описывающие изоляторное состояние, будут рассмотрены в разд. 5.4. В работе Хаббарда была впервые получена цель в энергетическом спектре квазичастиц. Минимальную энергию ε_2 , необходимую для возбуждения системы и определяемому соотношением

$$\varepsilon_2 = I - E - J - J', \quad (5.4)$$

будем называть *целью Мотта — Хаббарда*.

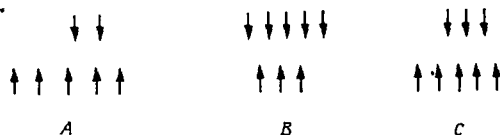
Изоляторные свойства состояния, которое возникает при больших удалениях атомов друг от друга и иллюстрируется фиг. 5.1, *а*, требуют некоторых дальнейших пояснений. Изоляторные свойства возникают только тогда, когда на атом приходится целое число электронов. «Лишние» электроны или дырки могут, как уже упоминалось, перемещаться без тепловой активации; в этом отношении изоляторные свойства цепочки отличаются от изоляторных свойств неупорядоченной системы (см. 2.4).

Изоляторные свойства обсуждаемого состояния часто связывают с расщеплением зоны антиферромагнитной сверхрешетки, в результате чего возникают две подзоны: одна пустая и одна заполненная. В следующем разделе мы опишем такой подход. Далее следует подчеркнуть, что число состояний для электрона

с любой проекцией спина, определяемых формулой (5.1) и иллюстрируемых фиг. 5.1, б, равно $N/2$, так как только половина атомов доступна для электрона с данной проекцией спина, а именно те, у которых электроны имеют противоположное направление спина.

Распространим теперь эту модель на случай антиферромагнитных соединений переходных металлов, в которых каждый ион содержит не один s -электрон, а несколько d -электронов в состояниях, полный спин которых определяется правилом Хунда. Рассмотрим окись никеля. В этом случае щель Мотта — Хаббарда велика¹⁾, однако материал становится примесным полупроводником p -типа при легировании примесью Li_2O ; ион Li^+ замещает ион Ni^{2+} и образуется ион Ni^{3+} для сохранения электронейтральности. Эта дырка способна двигаться по кристаллу (гл. 4). Волновая функция движущейся дырки имеет вид (5.3)²⁾.

Имеется, правда, и различие между окисью никеля и цепочкой атомов, электроны которых находятся в s -состояниях; эта разница



Фиг. 5.2. Спировые конфигурации ионов Ni^{2+} в окиси никеля (NiO).

На узле А находится носитель (ион Ni^{3+} , соответствующий дырке).

иллюстрируется фиг. 5.2. Электрон может перескочить с узла С на узел А без изменения энергии кристалла. Если же, однако, он перескочит с узла С на узел В, то оставшийся на месте В ион Ni^{3+} будет находиться в состоянии с четырьмя спинами вниз и тремя вверх. Это состояние, согласно правилу Хунда, должно быть возбужденным состоянием; соответствующую энергию возбуждения мы обозначим через ΔE . Как отметили Брикман и Райс [67], можно избежать такого изменения энергии электрона проводимости, если построить состояния, содержащие антисимметричные орбитальные волновые функции и симметричные спиновые функции. Однако наличие антиферромагнитной решетки приведет к расщеплению зоны на две подзоны с числом состояний $N/2$ для каждого направления спина. В случае невырожденного s -состояния верхняя подзона отсутствует.

¹⁾ Край спектра оптического поглощения, наблюдаемый в NiO при 3,8 эВ, связан, по-видимому, с возбуждением электрона иона никеля из состояния $3d^8$ в полосу $4s$; истинная же щель Мотта — Хаббарда, а именно энергия, необходимая для образования иона Ni^{3+} из иона Ni^{2+} , вероятно, должна быть значительно больше (см. [382]).

²⁾ Эффективная масса дырки очень сильно возрастает за счет образования полярона (см. гл. 4).

Последнее заключение не сохраняет силы, если носитель влияет на ориентацию спинов соседних атомов. Это важное обстоятельство подробно обсуждается в гл. 4 и 6 (см. также [67, 125, 385]). Мы будем различать два случая.

а) Область больших значений параметра решетки a , когда вещество находится далеко от перехода в изоляторном состоянии. В этом случае интеграл перекрытия J (между ближайшими соседями) будет мал, а члены, описывающие связь между моментами подрешеток и определяющие температуру Нееля, будут более высокого порядка малости $J^2/(I - E)$. Носитель ориентирует моменты атомов, расположенных вблизи него, параллельно своему спину в области с радиусом r_p . Носитель будет свободно перемещаться по решетке и при этом он никогда не попадет в области, где спины окружающих атомов антипараллельны его собственному. В разд. 6.11 приведена оценка радиуса r_p , который оказывается порядка $a (I/J)^{1/5}$.

В случае невырожденных состояний, таких, как s -орбитали, ситуация оказывается несколько иной. Как было отмечено в работе Нагаока [385], в этом случае моменты атомов в спиновом поле, возникающем вблизи лишнего электрона, оказываются антипараллельными его спину.

б) Окрестность перехода металл — неметалл ($a \sim a_0$). На примере одномерной решетки атомов, имеющих электрон в s -состоянии, можно убедиться, что при $a \sim a_0$ энергии J , $I - E$ и антиферромагнитная константа связи имеют одинаковый порядок величины. Поэтому при $a \sim a_0$ не следует ожидать заметного влияния носителя на спины окружающих его атомов.

5.3. ЗОННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОЛЯТОРОВ МОТТА — ХАББАРДА

Слэтер [462] впервые дал следующее описание антиферромагнитного диэлектрика. Рассмотрим кристаллическую решетку из одноэлектронных атомов, находящихся в s -состояниях. Предположим, что при больших значениях параметра решетки a возникает антиферромагнитное упорядочение спинов, результатом которого является расщепление s -зоны. Тогда, если расщепление достаточно велико, нижняя подзона будет заполненной, а верхняя — пустой, и вещество будет неметаллом.

Следует отметить, что вещество типа NiO остается неметаллом и выше температуры Нееля, однако это возражение против предложенной модели нельзя считать неоспоримым. Выше температуры Нееля электрон по-разному взаимодействует с атомами, спины которых ориентированы вверх или вниз (относительно его спина), хотя такие атомы и распределены в кристалле случайным образом. Ситуация напоминает случай неупорядоченного сплава, и энерге-

тическая щель сохранится¹⁾). При этом следует использовать модель, в которой выше температуры Нееля сохранялось бы спиновое упорядочение, в отличие от модели для хрома, в которой такое упорядочение не сохраняется. Как обсуждается в 5.5, гамилтониан Хаббарда позволяет установить, что в случае $W/J_0 \gg 1$ при температурах выше точки перехода сохраняется спиновое упорядочение. Это несправедливо для случая хрома, где антиферромагнетизм возникает благодаря особой форме поверхности Ферми [430].

За последние годы в работах Слэтера [463] и сотрудников модель антиферромагнитного диэлектрика была распространена на окислы переходных металлов (см. работы Вильсона [542] для MnO и [543] для NiO). Последнюю работу мы обсудим ниже, напомнив предварительно результаты расчетов зонной структуры для кристаллов, построенных из атомов инертных газов. Зона проводимости и валентная зона у этих материалов должны были бы в принципе описываться волновыми функциями типа (5.1), (5.3), а энергетическая щель должна стремиться к величине $I - E$ по мере неограниченного возрастания межатомного расстояния. Тем не менее оказалось, что экспериментальные значения ширины запрещенной зоны твердого аргона хорошо согласуются с результатами расчетов Матисса [346], выполненных в рамках обычной зонной теории, в которой кристаллический потенциал одинаков для валентной зоны и зоны проводимости. Поэтому можно было бы ожидать, что зонная теория даст удовлетворительные результаты и для окислов переходных металлов, что, как мы увидим, не подтвердилось.

Рассмотрим сначала окись магния [542] и сульфид европия [91, 92], у которых заполнены наполовину $3d$ - и $4f$ -зоны соответственно. В цитированных выше работах предполагалось, что потенциал взаимодействия электрона с ионом металла зависит от взаимной ориентации моментов электрона и иона. Из работы [91] следует, что расщепление $4f$ -зоны не зависит от того, какой характер имеет спиновое упорядочение решетки, ферро- или антиферромагнитный; расщепление оказалось приблизительно равным разности потенциалов для двух взаимных ориентаций спинов. Аналогичным образом для окиси никеля Вильсон [543] рассмотрел четыре состояния e_g , которые отщепляются от $3d$ -зоны, и показал, что зона, которая образована этими состояниями, расщепляется зависящим от спина кристаллическим полем на заполненную зону с двумя электронами на атом и незаполненную зону. Это расщепление, однако, очень невелико.

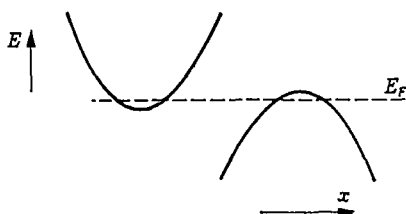
Такой результат нельзя получить для окиси кобальта, в которой имеется только один электрон в зоне e_g . Указанная проблема

¹⁾ Такой случай диэлектрического сплава был рассмотрен Великим, Киркпатриком и Эренрайхом [521].

обсуждалась Моттом и Зайнамоном [382]. В окиси кобальта орбитальные состояния электронов не заполнены и существует ферромагнитное упорядочение; это приводит к перестройке орбитальных волновых функций, и из различных линейных комбинаций d -функций можно построить пакеты, образующие сверхрешетку с периодом, большим, чем период антиферромагнитной решетки. В результате вновь возникает расщепление зоны и образуются заполненная и пустая зоны.

5.4 ПОВЕДЕНИЕ ВБЛИЗИ ТОЧКИ ПЕРЕХОДА

По мере уменьшения постоянной решетки a происходит, как мы уже обсуждали, увеличение ширины зон J и J' , и при некотором значении $a = a_0$ энергия ε_2 , определяемая согласно (5.4), обращается в нуль. Непосредственное применение этой схемы к задаче о проводимости по примесям было дано Нисимурой [387]. Нам представляется, что такой подход должен быть во многих отношениях



Ф и г. 5.3. Перекрывание зоны проводимости и валентной зоны в полуметаллах.
 E_F — энергия Ферми.

удовлетворительным для описания перехода. Если в модели учтена энергия $I - E$, а также ширины зон J , J' и энергия антиферромагнитного упорядочения, то по мере удаления от перехода в металлическую область в веществе будет возрастать число носителей типа (5.1) и (5.3), которые ведут себя подобно электронам и дыркам. Вблизи перехода количество носителей будет невелико, и их можно рассматривать как вырожденный газ невзаимодействующих квазичастиц, вполне аналогичный электронно-дырочному газу в теории свободных электронов. Таким образом, вблизи перехода на металлической стороне материал подобен полуметаллу¹⁾. Две зоны, описываемые формулами (5.1) и (5.3), могут перекрываться, как это показано на фиг. 5.3, и перекрывание возрастает по мере уменьшения межатомного расстояния.

¹⁾ Мы понимаем под полуметаллом материал, в котором при $T = 0$ имеется малое число электронов и равное ему число дырок; типичным примером может служить висмут.

Ниже о этой главе мы увидим, что нельзя считать решенным вопрос в том, действительно ли происходит непрерывный рост числа носителей с ростом величины $(a_0 - a)$, как это следует из обсуждаемой модели. Исходная гипотеза Мотта [360, 362] приводила к заключению о том, что этот переход имеет разрывный характер. В более поздних работах, в частности в работе Кона [283], предполагалось, что возможен и другой случай; аргументы в пользу такого случая мы обсудим ниже.

При изучении металлического состояния возникает вопрос об упорядочении спинов носителей. В модели предполагается существование антиферромагнитного дальнего порядка, по крайней мере в некоторой области вблизи перехода. Однако по мере уменьшения величины a система должна в некоторый момент приобрести свойства нормального металла, подобного нагретому, в котором отсутствует дальний магнитный порядок. Возникает вопрос: при каком значении a это происходит и будет ли переход разрывным или непрерывным? Определенного ответа на этот вопрос нет и все последующие рассуждения по этому поводу носят умозрительный характер.

Едва ли приходится сомневаться в том, что существует определенная область с магнитным порядком на металлической стороне перехода металл — неметалл. Если антиферромагнитная связь сильна, как это должно быть в идеальном случае цепочки водородоподобных центров, то магнитное упорядочение должно существовать в широкой области значений параметра a и будет исчезать скорее всего непрерывным образом. Можно полагать, что так обстоит дело в примесных полупроводниках. Весьма важным является вопрос о том, является ли исчезновение магнитного порядка переходом первого или второго рода. В теории Ландау [303] предполагается, что это переход второго рода. Ландау принимает во внимание, что энергия E должна быть четной функцией магнитного момента M

$$E = AM^2 + BM^4 + \dots$$

Магнитный момент обращается в нуль, когда параметр A меняет знак, так что вблизи перехода величина M изменяется как $(-A/B)^{1/2}$, т. е. пропорционально $(a - a_0)^{1/2}$. Однако благодаря влиянию членов более высокого порядка фазовый переход может стать и переходом первого рода. Наше неявное заключение [382] состоит в том, что возможны оба рода фазовых переходов в зависимости от вида функции плотности состояний, т. е. мы допускаем, что переход металл — изолятор может быть переходом первого рода.

В предыдущем обсуждении мы пренебрегали дальнедействующими кулоновскими силами между электроном и дыркой. Во многих работах, последовавших за работой Мотта [360], подчеркива-

лось, что если учесть такое взаимодействие, то очень малые концентрации свободных электронов и дырок окажутся невозможными, поскольку неэкранированное кулоновское взаимодействие типа $-e^2/\kappa r_{12}$ всегда приводит к образованию связанной пары, аналогичной позитронию. По этой причине требуется модификация модели Нисимуры, в которой число носителей непрерывно стремится к нулю по мере приближения к переходу. Как мы увидим в 5.8, вблизи перехода могут возникать многие сложные явления. Однако они могут быть замаскированы, если вблизи перехода происходит разрывное изменение параметра решетки и кристаллической структуры.

Если не касаться этих усложнений, то необходимо подчеркнуть следующие выводы:

а) На металлической стороне перехода ожидается существование антиферромагнитной решетки с сильной антиферромагнитной связью. Благодаря перекрытию орбиталей наблюдаемый момент атома может быть меньше, чем момент свободного иона.

б) Вблизи перехода на металлической стороне должна иметь место малая концентрация носителей обоих знаков, так что из постоянной Холла может получиться существенно меньшая концентрация, чем в действительности. Плотность состояний на поверхности Ферми $N(E_F)$ также должна быть очень мала в точке перехода.

в) На металлической стороне перехода должно существовать спиновое упорядочение вплоть до некоторого критического значения параметра решетки a_1 , меньшего, чем параметр решетки a_0 при переходе металл — неметалл.

г) Если намагниченность исчезает в процессе перехода первого рода, то возможно, что переход металл — неметалл будет переходом первого рода.

5.5. ГАМИЛЬТониан ХАББАРДА

Хаббард [253] ввел следующий гамильтониан:

$$\sum_i \{J_0 (c_{i\uparrow}c_{j\uparrow}^\dagger + c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow}) + w (n_{i\uparrow}n_{i\downarrow})\},$$

где J_0 — ширина энергетической зоны электронов без учета корреляции (т. е. J_0 не совпадает с величинами J и J' , которые использовались в предыдущих параграфах). Оператор c_i уничтожает электрон на атоме в положении i ; состояние j является ближайшим соседом для i . Оператор числа электронов имеет вид

$$n_{i\uparrow} = c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow}.$$

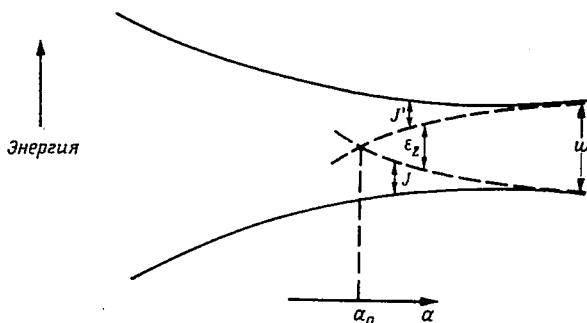
Суммирование проводится по всем положениям атомов. Учет корреляции содержится в предположении о том, что если на одном

атоме находится два электрона, то энергия системы возрастает на величину w . Хаббард описал поведение такой модели на языке квазичастиц, энергетические зоны которых как функции межатомного расстояния a построены на фиг. 5.4. Расстояния между крайними зонами, изображенными пунктиром, соответствуют энергиям возбуждения пары квазичастиц. При $a = a_0$ энергия (щель Хаббарда) обращается в нуль; при этом оказывается, что

$$\frac{J_0}{w} = 1,15. \quad (5.5)$$

Хаббард нашел также, что плотность состояний обращается в нуль в точке перехода, как это показано на фиг. 5.5.

Гамильтониан Хаббарда исследовался в большом числе последующих работ ¹⁾. Обзоры более поздних даны Доунаком [133], а также Моттом и Зайнамоном [382]. Большинство этих работ связано в первую очередь с условиями существования ферромагнетизма [217, 218, 266, 385]. Отношение Хаббарда (5.5) было вычислено с точностью до нескольких процентов Кемени, Кароном [277]



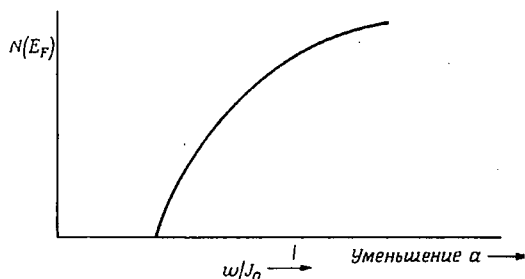
Ф и г. 5.4. Края зон квазичастиц в модели Хаббарда.

ϵ_z — энергия щели. Подзоны с шириной J и J' имеют число состояний, соответствующее одному электрону на атом. Показано, что с уменьшением постоянной решетки возникает перекрытие зон; при этом предполагается, что на металлической стороне перехода еще сохраняется дальний магнитный порядок.

и Праттом [80]. Херринг [241] составил обзор работы Хаббарда, в котором проводится утверждение о неправомочности заключения, будто плотность состояний на поверхности Ферми обращается в нуль в точке перехода, поскольку ферми-поверхность должна соответствовать одному электрону на атом. С нашей точки зрения, обращение в нуль возможно, поскольку в работе Хаббарда не доказано, что возникает антиферромагнитное состояние, как это было сделано в работе Нагаока. На самом деле исследования гамильтониана Хаббарда не выявили связи между возникновением магнитного порядка и переходом металл — неметалл.

¹⁾ Ссылки на них см. в Rev. Mod. Phys., 40, 673 (1968).

Бринкман и Райс [68] исследовали степень корреляции, существующей перед возникновением магнитного порядка, и нашли, что она высока: только 5—10% атомов заполнены двумя электронами.



Ф и г. 5.5. Зависимость плотности состояний на уровне Ферми от постоянной решетки a в модели Хаббарда.

Благодаря этому проводимость кристалла будет низкой и поскольку площадь ферми-поверхности не изменяется [329], Бринкман и Райс пришли к заключению о том, что эффективная масса носителей возрастает вследствие корреляции.

5.6. ВЛИЯНИЕ ДАЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИХ СИЛ

Ни модель Нисимуры, ни модель Хаббарда не учитывают влияния дальнедействующих кулоновских сил, которое было отправной точкой для первоначального подхода Мотта [360, 361, 367]. Для случая примесного полупроводника мы учтем взаимодействие электрона и дырки в виде члена $-e^2/\kappa r_{12}$, где κ — диэлектрическая проницаемость чистого полупроводника. Как мы уже обсуждали, свободная пара носителей типа показанной на фиг. 5.1, s не может существовать в основном состоянии, поскольку потенциальная энергия $V(r)$ на больших расстояниях r ведет себя как

$$V(r) \sim -\frac{e^2}{\kappa r}, \quad (5.5)$$

благодаря чему возникает возможность образования связанного состояния электрона и дырки с энергией связи порядка $m^*e^4/2\hbar^2\kappa^2$. Следовательно, малая концентрация свободных носителей оказывается невозможной; концентрация n должна быть конечной. Кулоновское взаимодействие заменится экранированным потенциалом

$$V(r) \approx -\frac{e^2}{\kappa r} \exp(-\gamma r),$$

а концентрация электронов и константа экранирования γ должны быть настолько велики, чтобы в экранированной яме не помещалось связанное состояние. Используя распределение Томаса —

Ферми, можно получить выражение для константы экранирования

$$\gamma^2 = \frac{4m e^2 (3n/\pi)^{1/3}}{\hbar^2 \kappa}.$$

Условие отсутствия связанных состояний в экранированной потенциальной яме ¹⁾ имеет следующий вид [362]²⁾:

$$\gamma a_H > 1, 0 \dots,$$

где a_H — боровский радиус

$$a_H = \frac{\hbar^2 \kappa}{m^* e^2}.$$

Отсюда получается следующее выражение для числа атомов в единице объема, при котором происходит переход металл — неметалл:

$$n^{1/3} a_H \sim 0,25. \quad (5.6)$$

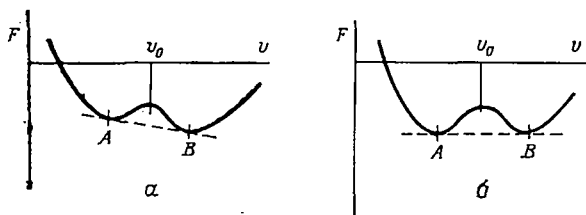
Этот результат очень близок к величине, вытекающей из формулы Хаббарда (5.4) [369]. Он хорошо согласуется с экспериментальными данными для концентрации доноров, при которой происходит переход в легированных полупроводниках, как это показано в гл. 6. Приведенный выше вывод очевидным образом предсказывает разрывное изменение концентрации носителей n , когда a проходит через значение, соответствующее переходу. Согласно моделям Хаббарда и Нисимуры, изменение концентрации должно быть непрерывным. Однако можно получить и непрерывное изменение концентрации в приведенном выводе, если допустить, что в точке перехода диэлектрическая проницаемость κ обращается в бесконечность. Как мы увидим ниже, это возможно.

При экспериментальном определении поведения кристалла вблизи точки перехода могут возникнуть трудности. Дело в том, что при $T = 0$ можно изменять параметр решетки кристалла только за счет изменения давления, и может оказаться, что энергия перехода металл — неметалл велика, как это показано на фиг. 5.6, *a*, где двум фазам соответствуют два минимума на кривой зависимости свободной энергии от объема. Переход будет происходить только при таком давлении, когда оба минимума окажутся на одной горизонтали (фиг. 5.6, *b*), и при этом весь интервал значений удельного объема между точками *A* и *B* окажется недоступным для наблюдения. Ситуация может осложниться также изменением кристаллической структуры при переходе.

¹⁾ В любой одномерной яме имеется связанное состояние. Поэтому можно считать, что существование одномерного металла невозможно. Это заключение подтверждается анализом Либа и Ву [317].

²⁾ В работе Гультена и Лаурикайнена [254] получено значение 1,19 вместо 1,0.

Лифшиц и Каганов [320] рассматривали аналогичную задачу, а именно возникновение новых электронных «карманов» на поверхности Ферми, которое может происходить при уменьшении объема системы. Они нашли, что свободная энергия зависит от объема как $(v - v_0)^{5/2}$. Эта зависимость также может быть иллюстрирована фиг. 5.6; здесь возможно равновесие двух фаз ниже критической точки. В этом случае переходы без разрыва можно наблюдать



Ф и г. 5.6. Зависимость свободной энергии от удельного объема для неметалла.

а — при давлении, равном нулю; *б* — при давлении, при котором происходит фазовый переход; v_0 — значение удельного объема, при котором возникает переход металл — неметалл.

только при температурах выше критической точки. С другой стороны, как мы обсуждали в 5.1, существует много случаев перехода Вильсона, когда разрывное поведение отсутствует.

Во всяком случае, проблема непрерывного изменения v или a интересна с теоретической точки зрения и ее можно исследовать на примере примесного полупроводника. В настоящее время неизвестно, будет ли в этой модели происходить разрывное изменение концентрации n как функции a или нет. Кон [283] предложил модель, в которой при изменении a не происходит разрывного изменения n . Однако модель Кона приводит к возникновению вблизи точки перехода бесконечной последовательности переходов второго рода, благодаря чему n [и ϵ_2 , определяемая согласно (5.4)] непрерывно обращается в нуль. Мотт и Дэвис [377] указали, что в этой модели возможно обращение в нуль диэлектрической восприимчивости χ на неметаллической стороне перехода, вследствие чего концентрация n на металлической стороне будет равна нулю в непосредственной близости от перехода. Мы обсудим этот вопрос ниже.

При переходе может происходить изменение параметра решетки или ее структуры, поэтому модель жесткой решетки будет определено справедлива только в случае примесных полупроводников с большой диэлектрической проницаемостью, аналогичных германию. В этом случае параметр a изменяется за счет изменения концентрации доноров. Силы, действующие на решетку со стороны электронов в примесной зоне, несомненно, будут пренебрежимо малы; имеется, однако, дополнительная сложность, связанная со

случайным распределением положений атомов примеси. Этот пример мы рассмотрим в 5.10.

5.7. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ВИГНЕРА

Прежде чем рассматривать переход, обсудим работу Вигнера [540], в которой изучался электронный газ, погруженный в «желе», т. е. в однородный континуум равномерно распределенного положительного заряда. Вигнер предсказал, что при малой плотности электронного газа происходит его кристаллизация, при которой электронный газ переходит в непроводящее состояние. В этом состоянии каждый электрон описывается локализованной волновой функцией типа $\exp\{-r/r_0\}$, где $r_0^3 \sim 1/n$. Решетка, которую образуют локализованные электроны, антиферромагнитна. Перекрывание узельных волновых функций мало, так что вклад члена e^2/r_{12} в случае вигнеровского кристалла меньше, чем в случае металла. С другой стороны, однако, вследствие локализации возникает член кинетической энергии, по порядку величины равный $\hbar^2 \pi^2 / m r_0^2$. Оценка концентрации n , при которой происходит кристаллизация, является довольно грубой [362]:

$$n^{1/3} a_H = 0,08.$$

Для вигнеровского «кристалла» можно установить следующие свойства. В приближении Хартри — Фока система подобна изолятору Мотта — Хаббарда; волновые функции электронов с противоположными проекциями спина показаны на фиг. 5.7. Потенциальная энергия электрона в центре каждой ямы имеет величину $1/2 \alpha r^2$, где

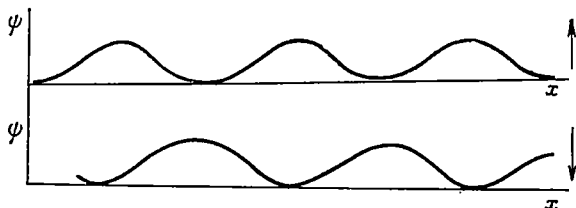
$$\alpha = \frac{4\pi}{3} \rho e,$$

здесь ρ — плотность заряда «желе». Свободные носители возникают лишь в результате активационного процесса, энергия которого E порядка $\hbar^2 / 2e^2 / n$. Когда температура kT поднимается до величины порядка E , то происходит определенная разновидность фазового перехода системы в состояние невырожденного электронного газа. Более детально теория этого явления не разработана.

Кристаллизация Вигнера не наблюдалась на опыте, поскольку трудно получить материал, обладающий свойствами желе. Им мог бы быть в принципе германий с высокой концентрацией доноров и акцепторов, почти компенсирующих друг друга, так что параметр компенсации K близок к единице, $1 - K \ll 1$. Этот материал будет хорошим приближением к пределу желе, если расстояние между центрами мало по сравнению с боровским радиусом a_H .

В кристаллах с неравными концентрациями носителей обоих знаков возникает явление, близкое к вигнеровской кристалли-

зации. Известным примером служит Fe_3O_4 . В его решетке присутствуют в равном количестве двух- и трехзарядные ионы железа, расположенные в узлах с октаэдрическим окружением. Носителями тока являются электроны на узлах с двухзарядными ионами Fe^{2+} . Их можно рассматривать как узлы с Fe^{3+} , на которых присутствуют лишние электроны. Спины электронов параллельны друг другу и антипараллельны спином электронов, находящихся в узлах с тетраэдрическим окружением, так что Fe_3O_4 является ферримагнетиком. Ниже 119 К материал находится в полупроводниковой фазе с энергией активации 0,15 эВ вблизи перехода; при



Ф и г. 5.7. Волновые функции в приближении Хартри — Фока, которые предполагаются для описания электронов с двумя противоположными направлениями спина в кристалле Вигнера.

этом места расположения ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} упорядочены. Выше температуры перехода эти места неупорядочены, а проводимость, как у плохого металла (порядка $250 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Следует подчеркнуть, что энергия упорядочения есть энергия кулоновского взаимодействия между соседями $e^2/\kappa a$, а не хаббардовская внутриатомная энергия корреляции w . Высокотемпературная фаза имеет структуру кубической шпинели, однако ниже точки перехода возникает малое искажение порядка 0,05 %, приводящее к структуре орторомбической симметрии. Искажение обычно возникает тогда, когда плотность заряда электронов приобретает периодичность, отличную от периодичности решетки.

Теория перехода Вигнера разработана довольно слабо. Можно, однако, рассмотреть картину кристаллизации на основе представлений об энергетических запрещенных полосах, возникающих на плоскостях в k -пространстве, которые рассекают его на зоны, причем поверхность Ферми простирается из одной зоны в другую. В этой картине вигнеровская кристаллизация становится неотличимой от волн спиновой плотности, рассматриваемых Оверхаузером [394], или, что то же, от антиферромагнетика, период которого не совпадает с периодом решетки, как это наблюдается в хроме. Здесь остается открытым вопрос о том, будет ли установление волн спиновой плотности (или плотности заряда), которое может возникнуть при увеличении параметра решетки, переходом первого или второго рода. Пенн и Коэн [407] считают, что возмущение,

возникающее вначале, должно быть ферромагнитным, однако в реальной решетке антиферромагнетизм представляется более вероятным. Некоторые примеры будут рассмотрены в 5.10. Мы предлагаем в качестве догадки следующую картину изменений, которые происходят при уменьшении плотности электронов. Сначала устанавливается волна спиновой плотности типа оверхаузеровской. Ее амплитуда возрастает с a . Волновое число таково, что плотности, на которых существуют разрывы энергии, разделяют k -пространство на две зоны, причем ферми-поверхность проходит через обе зоны. С ростом a разрывы энергий возрастают, а концентрации электронов и дырок все более и более убывают, как это имеет место вблизи переходов Мотта.

5.8. ЭКСИТОННЫЙ ИЗОЛЯТОР

Как отмечалось в 5.1, переход металл — неметалл для кубического двухвалентного металла будет иметь место, если какой-либо параметр, влияющий на ширину запрещенной зоны (например, постоянная решетки), изменяется непрерывно. Мы назвали такой переход переходом Вильсона в соответствии с вильсоновской классификацией [541] твердых тел на проводники и изоляторы в духе модели невзаимодействующих электронов.

Вблизи перехода на металлической стороне концентрации электронов и дырок будут малы. Мотт [362] указал, что это невозможно; кулоновское притяжение электронов и дырок, энергия которого равна $-e^2/\kappa r$, приведет к образованию пар с энергией связи

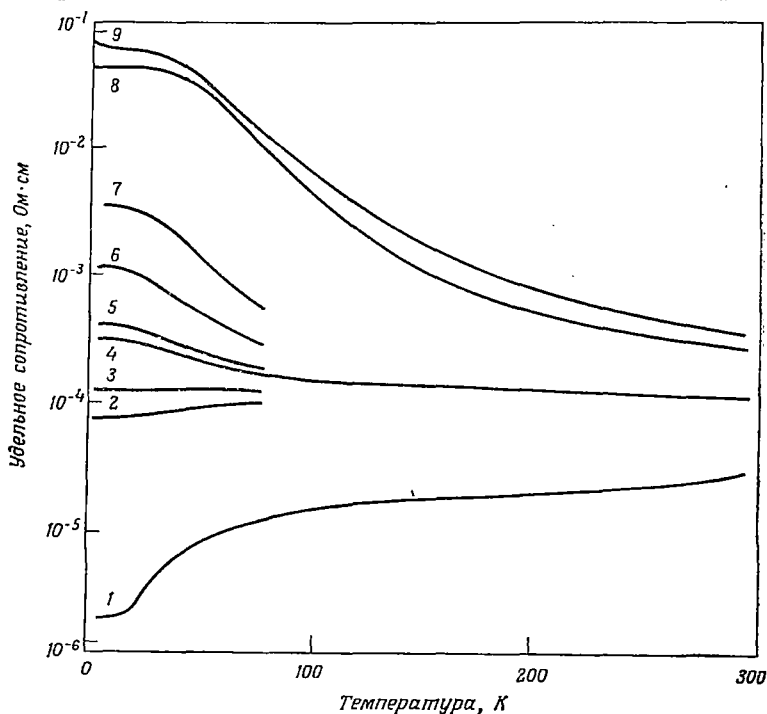
$$E \sim \frac{m^*e^4}{2\hbar^2\kappa^2}. \quad (5.7)$$

Мотт высказал соображение, что переход в такой системе будет сопровождаться скачком концентрации. Состояние, в котором существует небольшое перекрытие двух зон, т. е. состояние, которое могло бы соответствовать полуметаллу, если бы не образование электронно-дырочных пар, называется *экситонным изолятором*. Оно весьма интенсивно изучалось теоретически. Как впервые отметил Нокс [280], аналогичная ситуация может возникнуть в полупроводнике с конечной шириной запрещенной зоны ΔE , если ΔE окажется меньше, чем энергия связи экситона (5.7). В этом случае экситоны будут образовываться спонтанно.

Эти концепции были детально разработаны Келдышем и Копаевым [275], Де Клуазо [127], Коном [283], Гальперином и Райсом [224] и другими. Названные авторы изучили бозе-конденсацию экситонов, т. е. электронно-дырочных пар, которые образуют неметаллическую систему, называемую *экситонным изолятором*. Не давая детального обзора этих исследований, отметим только два обстоятельства.

а) Различие между экситонным изолятором и аналогичными явлениями, возникающими при переходе Мотта, невелико, если только в переходе Мотта не происходит разрывного исчезновения спинового порядка. В случае экситонного изолятора ширина запрещенной зоны определяется кристаллической структурой; при переходе Мотта — это щель Хаббарда. В обоих случаях вблизи перехода имеется небольшое число электронов и дырок, и следует ожидать сходных процессов конденсации.

б) Утверждение о разрывном поведении концентрации окажется неверным, если только можно доказать, что диэлектрическая



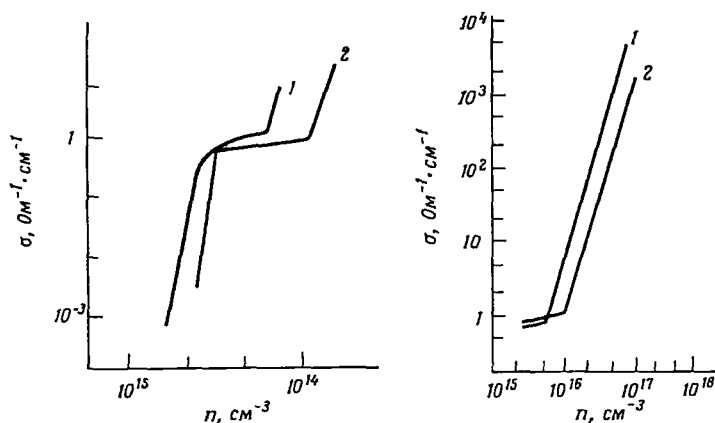
Ф и г. 5.8. Зависимость удельного сопротивления иттербия с границентрированной кубической решеткой от температуры при различных давлениях. Кривая 1 соответствует нормальному давлению; кривые 2—9 — давлению 9,6; 10,8; 13,9; 15,1; 17,4; 19,7; 27,8; 32,5 кбар.

проницаемость обращается в бесконечность в точке перехода. Как мы увидим в следующем разделе, такой эффект возможен.

Наблюдать экситонный изолятор, по-видимому, трудно. Как упоминалось в 5.1, Жюльен и Жером [264] исследовали двухвалентные металлы (Sr, Ba, Yb), у которых под давлением, вероятно, появляется энергетическая щель между валентной зоной и зоной проводимости (см. 5.1). Для этих веществ Маквон и др. нашли,

что сопротивление при 4,2 К возрастает от $\sim 10^{-6}$ до 10^{-1} Ом·см, когда давление повышается примерно до 30 кбар (фиг. 5.8). Кривая зависимости сопротивления от температуры при нормальном давлении имеет горизонтальный участок в области низких температур. Здесь носители тока образуют, по-видимому, вырожденный электронный газ, обусловленный ионизацией посторонних примесей. Различные проявления экситонных эффектов невозможно наблюдать, пока материал не будет надлежащим образом очищен. Диэлектрическая проницаемость решетки, вероятно, очень велика, поэтому требуется высокая степень чистоты.

Рогачев [437] получил экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что в германии может наблюдаться металлическая



Ф и г. 5.9. Зависимость проводимости освещенного германия от концентрации электронно-дырочных пар (из работы [437]).

Кривая 1 — для 1,7 К; 2 — для 4,2 К.

Два рисунка соответствуют различному выбору масштаба на осях координат.

проводимость в тех случаях, когда путем оптического возбуждения создается высокая концентрация электронов и дырок. Результаты приведены на фиг. 5.9. Переход, который имеет место при $n \approx 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, возникает при несколько меньших концентрациях, чем это можно было ожидать. Рогачев полагает, что линия рекомбинационного излучения, связанная с экситоном, сохраняет свою форму при концентрациях электронов вплоть до $n \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$. В этой связи представляется вероятной аналогия с примесной зоной, «погруженной» в зону проводимости (см. 6.5). Электроны «примесной» зоны в данном случае обусловлены не примесями, а дырками. Можно предположить, что на горизонтальной части кривой (фиг. 5.9) электронно-дырочный газ невырожден даже при температуре 4 К. Тогда частота столкновений электронов с дырками будет пропорциональна концентрации n , а проводимость не

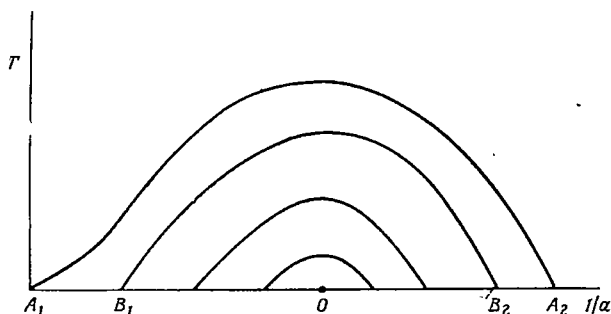
будет зависеть от n . При более высоких концентрациях наступает вырождение, и зависимость сопротивления от температуры должна быть пропорциональна T^2 согласно формуле Бейбера

$$\sigma = \left(\frac{ne^2}{mv_F A_0 n} \right) \left(\frac{E_F}{kT} \right)^2,$$

где A_0 — сечение столкновения; если оно не зависит от концентрации n , то проводимость пропорциональна E_F^2/v_E , т. е. n . Как видно из кривой на фиг. 5.9, проводимость в действительности растет быстрее, что может быть связано с уменьшением A_0 при увеличении концентрации.

5.9. МОДЕЛЬ КОНА ДЛЯ ПЕРЕХОДА МОТТА

Как мы уже видели, из простой модели перехода, в которой пренебрегается влиянием дальнедействующих кулоновских сил, вытекает необходимость существования области *малых* значений концентрации вблизи точки, где щель Хаббарда обращается в нуль.



Ф и г. 5.10. Фазовая диаграмма вблизи перехода металл — неметалл, соответствующая теории Кона.

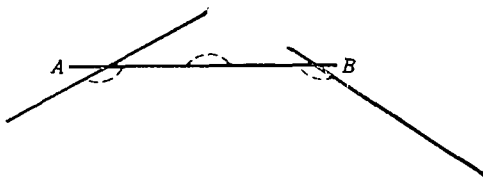
Состояние электронов описывается функцией (5.1), а состояние дырок — функцией (5.3). Следовательно, любые выводы относительно эффектов конденсации в случае двухвалентных металлов или полуметаллов, у которых электрические свойства зависят от кристаллической структуры, будут справедливы и для другого случая, а именно для перехода металл — неметалл в цепочке одновалентных атомов (переход Мотта).

Как для перехода Мотта, так и для любого другого перехода металл — неметалл Кон [283] предположил, что существует бесконечная последовательность фазовых переходов второго рода, сходящаяся к точке перехода металл — неметалл, как это показано на фиг. 5.10. При нулевой температуре эти переходы происходят в точках A_2 , B_2 и т. д. без разрыва по концентрации. При этом

лишь возникают все новые типы волн спиновой или зарядовой плотности, амплитуды которых равны нулю вблизи соответствующего порога и возрастают с увеличением межатомного расстояния a . Волновой вектор каждой волны также изменяется с a . Эти переходы существуют и на изоляторной стороне, проявляясь как флуктуации спиновой плотности, спектр которых имеет характер зон. Энергии зон определяются из условия минимума энергии. Следствием их существования является щель в энергетическом спектре электронов, внутри которой лежит уровень Ферми.

Физической причиной возникновения бесконечного ряда волн является конденсация. Она эквивалентна установлению определенных волн спиновой и зарядовой плотности. Отсюда следуют два вывода.

а) Переход должен сопровождаться увеличением диэлектрической проницаемости κ , поскольку появление очень малой энергетической щели ΔE в электронном спектре действительно приводит



Ф и г. 5.11. Ферми-поверхность вблизи перехода.

На линии AB имеется энергетическая щель, возникающая благодаря волне спиновой плотности; пунктирная кривая изображает ферми-поверхность.

к увеличению κ . Поэтому возрастает критическое значение параметра $h^2 \kappa / m^* e^2$ и оказываются разрешенными меньшие значения концентрации свободных электронов.

б) Переход должен сопровождаться уменьшением m^* .

При дальнейшем увеличении a ширина щели возрастает и число носителей уменьшается до тех пор, пока не появится новая волна зарядовой плотности с другим значением волнового вектора q_2 . Этот процесс повторяется до бесконечности. Вблизи точки перехода ферми-поверхность будет «огорожена» очень большим числом плоскостей в импульсном пространстве, вдоль которых имеются разрывы энергии, как это показано на фиг. 5.11. Мотт и Дэвис [377] отметили, что оптические переходы через эти щели будут иметь место при очень малых значениях энергии фотона, вследствие чего диэлектрическая проницаемость κ достигает большой величины. В этой же работе Мотта и Дэвиса высказаны соображения в пользу того, что величина κ стремится к бесконечности, когда a стремится к значению 0 на фиг. 5.10. Однако строгого доказательства этого утверждения нет. Если бы оно было верным, то это привело бы к опровержению другого утверждения, также впервые высказан-

ного Моттом [360], о том, что концентрация должна изменяться при переходе разрывным образом. Это обстоятельство уже обсуждалось ранее в 5.3. Если $\kappa \rightarrow \infty$ в точке перехода, то это означает также, что успешное описание перехода с помощью формулы (5.6) является случайным [369]. Металл вблизи перехода *нельзя* считать нормальным металлом. Он обладает магнитным порядком и низкой плотностью состояний на поверхности Ферми. Однако эти особенности, как и многие другие, весьма трудно наблюдать экспериментально. Как показано на фиг. 5.6, свободная энергия вблизи точки перехода может находиться в такой области, где существуют две фазы. Кроме того, должно возникнуть искажение решетки, если только имеются периоды спиновой плотности, не кратные периоду решетки. По обоим причинам следует ожидать, что переход металл — неметалл будет переходом первого рода; один пример такого перехода будет описан в следующем разделе.

Модель Кона существенным образом связана с предположением о том, что все переходы металл — неметалл являются переходами второго рода. Если это не так, то, как подчеркнули Бринкман и Райс [68], должна быть справедлива первоначальная модель Мотта, в которой считалось, что переход является переходом первого рода из состояния антиферромагнитного изолятора в состояние нормального металла (при условии сильной корреляции).

5.10. ОКИСЛЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

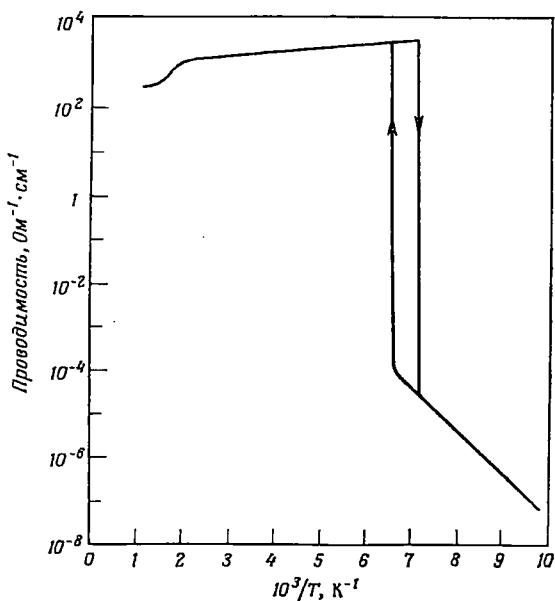
У некоторых оксидов и сульфидов переходных металлов при изменении температуры наблюдается переход металл — неметалл. Так обстоит дело у V_2O_3 и VO_2 , Ti_2O_3 и NiS ; ссылки имеются в обзоре Адлера [6] и в трудах конференции в Сан-Франциско ¹⁾. На фиг. 5.12 показано поведение V_2O_3 . В этом веществе происходит уменьшение объема примерно на один процент, когда температура, возрастая, проходит через точку перехода. Остин [30] впервые показал, что температура перехода понижается с увеличением давления, а Маквон и Райс обнаружили, что под давлением 23 кбар V_2O_3 остается металлическим вплоть до самых низких температур. На фиг. 5.13 приведены результаты этих авторов, показывающие зависимость сопротивления металла от температуры при высоких давлениях.

Все подобные материалы имеют кристаллические структуры (аналогичные рутилу или корунду), содержащие два или более атомов металла на элементарную ячейку, так что в основной зоне Бриллюэна имеется не более одного электрона на атом. Здесь мы встречаемся с ситуацией, обсуждавшейся в 5.1; если не учитывать спинового упорядочения и корреляционной энергии (член

¹⁾ Rev. Mod. Phys., 41 (1968).

e^2/r_{12}), то материал при любом числе d -электронов может быть либо неметаллом, у которого зоны или заполнены или пусты, либо металлом с перекрывающимися зонами.

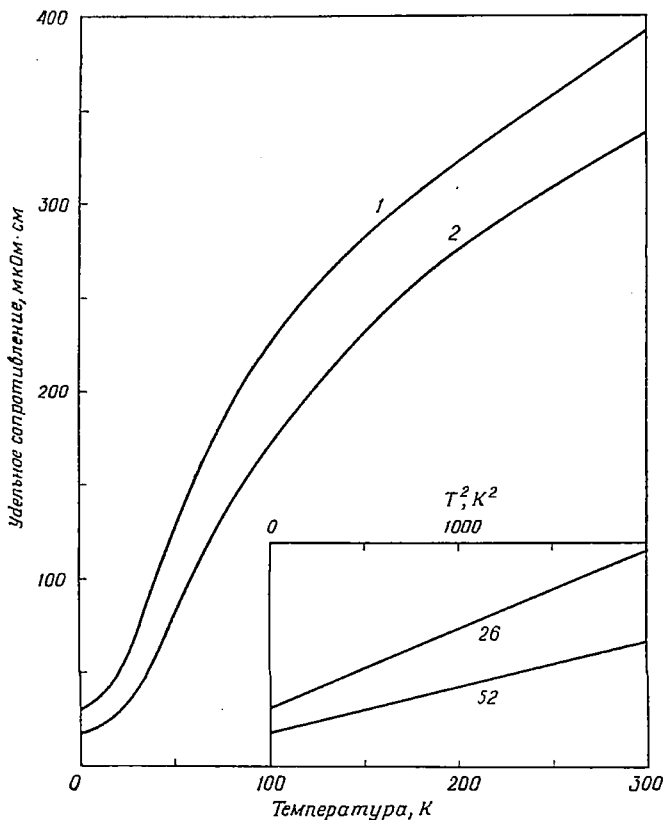
Обсудим теперь окислы Ti_2O_3 и VO_2 , у которых отсутствует спиновое упорядочение в неметаллическом состоянии и, как известно, происходит изменение постоянной решетки при прохождении



Ф и г. 5.12. Температурная зависимость проводимости монокристаллического образца V_2O_3 .

через точку перехода. Вследствие этого можно думать, что переход является переходом Вильсона; он связан с изменением параметров решетки и возникает благодаря тому, что металлическая фаза имеет более высокую энтропию, чем неметаллическая. На основе таких представлений дается описание особенностей Ti_2O_3 в работе Ван-Зандта, Хонига и Гудинафа [519]. Энтропия металла достаточно высока лишь при большой величине эффективной массы электрона, поэтому электронный газ в металле будет невырожденным или почти невырожденным. Мотт [369] предположил, что увеличение массы обусловлено поляронным эффектом и что эффективная масса (m_p) является величиной порядка $10 m$ в противоположность величине порядка m для неискаженной решетки. Пол [402] считает, что увеличение энтропии металла связано с наличием мягкой фононной моды в металлической фазе, хотя такая точка зрения подвергается сомнению [382].

Как уже отмечалось, переход металл — неметалл в V_2O_3 может быть инициирован давлением. На фиг. 5.13 представлены зависимости сопротивления от температуры при таких давлениях, когда металлическая фаза стабильна вплоть до самых низких температур. При низких температурах сопротивление возрастает



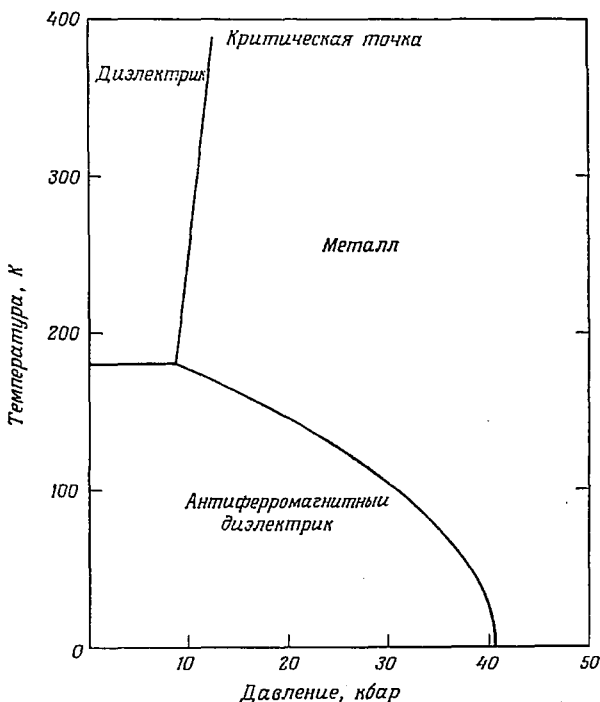
Ф и г. 5.13. Температурная зависимость удельного сопротивления V_2O_3 при давлениях 26 кбар (кривая 1) и 52 кбар (кривая 2).

В нижнем правом углу показана зависимость сопротивления от T^2 .

пропорционально T^2 , а при высоких происходит насыщение. Удивительным является сходство с иттербием (при атмосферном давлении). Мы считаем, что в обоих случаях действует один и тот же механизм: сопротивление обусловлено электронно-дырочным рассеянием, которое приводит к квадратичной зависимости Бейбера при низких температурах и к не зависящему от температуры участку при высоких температурах, когда электронный газ невырожден. Эти результаты показывают также, что эффективная масса

велика, хотя и неизвестно, имеет ли она поляронное происхождение.

Полупроводниковая фаза V_2O_3 является антиферромагнитной, с моментом электрона, равным $1,2 \mu_B$ [355]. В этом отношении V_2O_3 отличается от VO_2 и Ti_2O_3 . В металлической фазе V_2O_3 отсутствует дальний магнитный порядок. На этом основании Маквон, Райс и Ремейка классифицировали переход в V_2O_3 как переход Мотта. Эти авторы обнаружили также, что при образовании сплавов $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ добавление примеси хрома или титана действует как положительное или отрицательное изменение давления. В сплаве, содержащем несколько процентов хрома, можно наблюдать температуру Нееля, при которой вещество переходит из состояния



Ф и г. 5.14. Фазовая диаграмма вещества $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ при $x = 0,0375$ (из работы [260]).

антиферромагнитного изолятора в обычный изолятор, не обладающий дальним магнитным порядком (фиг. 5.14). Точка Нееля лежит ниже 200 K ; нам представляется поэтому, что обсуждаемый переход не есть переход Мотта, для которого температура Нееля должна быть значительно выше. Зайнамон и Мотт [562] предлагают для объяснения сделать следующие допущения.

а) Нарушается правило Хунда, и один электрон на каждый атом ванадия попадает в заполненную зону.

б) Второй электрон может находиться в одной из двух зон, если не учитывать корреляцию. Пусть ΔW есть величина энергии щели между этими зонами, а w — энергия Хаббарда, которая выделяется при образовании магнитного упорядочения; будем считать, что w лишь немного больше ΔW . При этом зоны будут перекрываться, несмотря на то что член J_0 в уравнении (5.5) значительно меньше, чем энергия w .

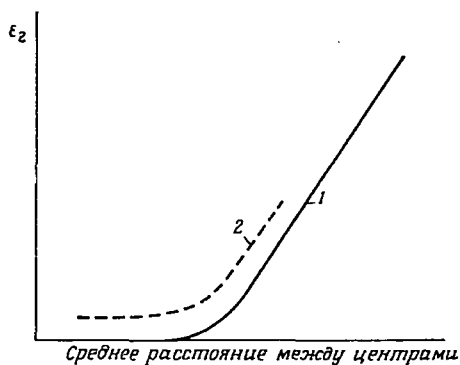
Зайнамон и Мотт [562] предложили также и другое возможное допущение. В таких веществах, как V_2O_3 и Ti_2O_3 , при $T = 0$ оказывается малым энергетическое различие между магнитной и немагнитной фазами. Переход из одной фазы в другую произойдет, если изменить параметр решетки. При этом переход будет переходом первого рода и магнитное упорядочение исчезает разрывным образом [382]. Данные по V_2O_3 определенным образом свидетельствуют в пользу такой картины, поскольку изменения объема и параметров кристалла являются следствием изменений электронной структуры. Резюмируя, мы считаем, что металлический V_2O_3 является полуметаллом со слегка перекрывающимися зонами и поляронным увеличением эффективной массы носителей; образование магнитного порядка приводит к появлению энергетической щели.

5.11. ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ — НЕМЕТАЛЛ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМАХ

Как мы уже видели, в кристаллах под давлением, по-видимому, невозможно наблюдать переходы, совершающиеся при непрерывном изменении расстояния между атомами и не осложненные искажениями решетки. Однако такие переходы можно изучать в легированных полупроводниках, где среднее расстояние, например, между донорами можно изменять путем вариации состава. Если боровский радиус $h^2\kappa/me^2$ гораздо больше постоянной решетки (как это имеет место в германии), то любые искажения, вызываемые в решетке электронами проводимости, будут малы. Следует однако, иметь в виду необходимость учета случайного распределения центров.

Рассмотрим случай высокой концентрации доноров, хаотически распределенных в решетке и обладающих одним электроном на атом. Этот случай будет подробно изучен в следующей главе; вблизи перехода металл — неметалл примесная зона отделена щелью от зоны проводимости, и концентрация, при которой происходит переход, удовлетворительно описывается формулой (5.6). Пусть теперь среднее расстояние a между центрами возрастает. В случае регулярного (кристаллического) расположения центров

влияние члена e^2/r_{12} приведет к образованию антиферромагнитной решетки и появлению запрещенной зоны, в результате чего материал станет подобен полуметаллу. Мотт и Дэвис [377] предположили, что при случайном расположении доноров член e^2/r_{12} вызовет случайные флуктуации спиновой или зарядовой плотности, которые будут увеличиваться с ростом параметра a . В приближении Хартри — Фока эти флуктуации приведут к появлению случайного потенциала $V(x, y, z)$, в поле которого движется каждый электрон. Другими словами, на атомах примеси возникают локализованные спины еще при малых значениях параметра a в металлической области, задолго до перехода металл — неметалл. Благодаря эффектам корреляции потенциал, действующий на электрон, зависит от взаимной ориентации его спина и локализованного



Фиг. 5.15. Зависимость энергии активации ϵ_2 от среднего расстояния между центрами a для малых компенсаций (кривая 1).

Кривая 2 соответствует сильной компенсации (из работы [121]); масштабы по осям см. из фиг. 6.6.

того значения a , когда возникает проводимость при $T=0$. Формулы из 3.14 будут применимы и в этом случае. Более того, если рассматривать такой переход, как переход Андерсона, то поведение проводимости как функции a можно описать соотношением (2.39), и мы ожидаем, что энергия активации ϵ_2 как функция от $(a - a_0)$ (где a_0 — значение a в точке перехода) будет описываться зависимостью вида

$$\epsilon_2 = \text{const} (a - a_0)^{3/2}. \quad (5.8)$$

Эта зависимость предсказывает непрерывное нарастание энергии активации проводимости от нулевого значения в точке перехода. Такое поведение оказалось в согласии с экспериментально наблюдаемым для легированного германия. На фиг. 5.15 представлены

моменты. При определенном значении параметра a этот случайный потенциал становится настолько большим, что оказывается возможной локализация электрона с энергией на уровне Ферми (локализация Андерсона). При несколько больших значениях a будет существовать конечная энергия активации ϵ , однако никакого разрыва ϵ_2 как функции a не будет.

Для такой модели можно предполагать, что щель Хаббарда превратится в псевдощель; плотность состояний на поверхности Ферми $N(E_F)$ будет малой величиной [$\sim 0,3 N(E_F)_{\text{своб}}$] для

результаты измерений Дэвиса и Комптона [121] на германии n -типа. Энергия активации, как и ожидалось, обращается в нуль в точке перехода. Эти результаты будут обсуждаться ниже, в гл. 6.

Пунктирная кривая описывает поведение ϵ_2 для сильно компенсированных образцов. Тот факт, что эта кривая не идет вдоль осей абсцисс на металлической стороне перехода, мы также обсудим в гл. 6. Можно полагать, что этот факт связан с андерсоновской локализацией электронов на уровне Ферми в хвосте зоны вследствие случайных полей доноров и акцепторов. Так, для значения параметра компенсации $K = 0,8$ примесная зона заполнена всего лишь на 20%, что может привести к локализации на уровне Ферми, даже если отсутствует локализация в середине зоны.

Весьма важно получить экспериментальные свидетельства существования локализованных спинов в металлической фазе. В этой связи ниже будут обсуждаться отрицательное магнетосопротивление сильно легированных полупроводников (гл. 6) и результаты по магнитному резонансу в металл-аммиачных растворах (см. 5.14).

5.12. ПРОВОДИМОСТЬ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМ ВБЛИЗИ ТОЧКИ ПЕРЕХОДА

Если неупорядоченная система находится вблизи точки перехода металл — неметалл, то следует ожидать, что щель Хаббарда превратится в псевдощель, как это было описано в 3.14. Андерсоновская локализация возникает при $g \sim 0,3$, тогда минимальная металлическая проводимость будет иметь вид

$$\sigma = \frac{Se^2ag^2}{12\pi^3\hbar},$$

где a — расстояние между центрами. Для примесных полупроводников следует заменить e^2 на e^2/κ . Поскольку выражение (5.6) справедливо для любого перехода металл — неметалл, то можно заменить в нем концентрацию n на a^{-3} и получить минимальную металлическую проводимость легированного полупроводника

$$\sigma_{nn} = \frac{2m^*e^4g^2}{6\hbar^3\kappa}.$$

Эту же величину можно вычислить другим способом, используя формулу (2.31) для минимальной проводимости вблизи перехода Андерсона, что дает

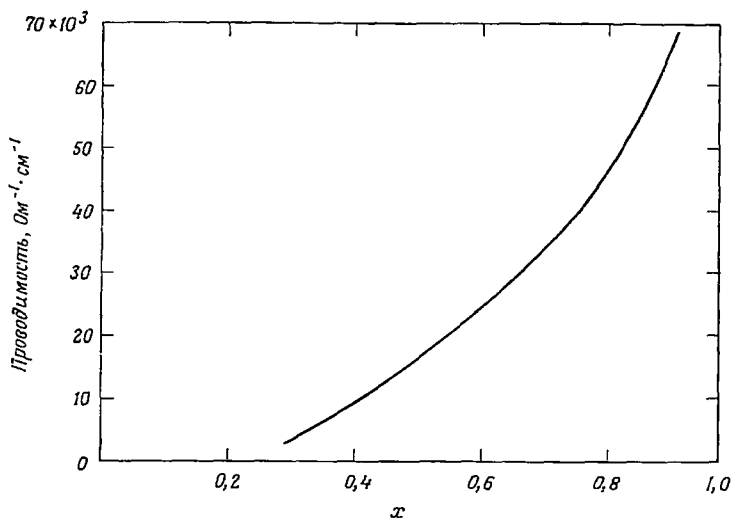
$$\sigma = \frac{0,06e^2}{\hbar a} = \frac{0,06m^*e^4}{\hbar^3\kappa}. \quad (5.9)$$

Последнее значение меньше и является более надежным. Оно было вычислено для координационного числа, равного шести. Отношение $(J/U_0)^2$, при котором происходит переход Андерсона, чувствительно к координационному числу. Для случая хаотического

распределения примесей в настоящее время отсутствуют расчеты, позволяющие определить эффективное координационное число. В гл. 6 изложены соображения в пользу правильности формул этого параграфа для случая хаотического распределения.

5.13. МАТЕРИАЛЫ С ВЫСОКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ; ПЕРЕХОДЫ В ЛЕГИРОВАННЫХ ТИТАНАТАХ

Переход металл — неметалл наблюдается в легированном или восстановленном SrTiO_3 и в подобных ему веществах, а также в вольфрамовых бронзах типа Na_xWO_3 , когда изменяется содержание натрия x . Такие переходы наблюдаются и в металл-аммиачных растворах. Возникает вопрос, применима ли в этих случаях



Ф и г. 5.16. Зависимость электропроводности M_xWO_3 от x при $T = 300 \text{ К}$. М — щелочной металл (из работы [454]).

формула (5.6), и если она применима, то какую величину диэлектрической проницаемости следует использовать — статическую (κ) или высокочастотную (κ_∞). По этому поводу в 4.9 были высказаны определенные рекомендации; если только не образуется полярон малого радиуса, то следует использовать некоторую комбинацию из κ и κ_∞ , которая дается формулой (4.28). В случае материалов с высокой статической диэлектрической постоянной эффективная проницаемость будет приблизительно равна $2,5 \kappa_\infty$. Как показано ниже, это значение в грубом приближении согласуется с экспериментальными данными по металл-аммиачным растворам. Согласно имеется и в случае вольфрамовых бронз, для которых на фиг. 5.16

представлены результаты Шенкса, Сидлса и Даниельсона [454], иллюстрирующие переход вблизи $x = 0,2$. Диэлектрическая проницаемость материала имеет значение $\kappa_{\infty} = 6,2$. Анализ, проведенный Макинтошем [331], показал, что переход при $x = 0,2$ можно описать теоретически, если только принять значительно большую величину κ_{∞} . При этом статическая диэлектрическая постоянная имеет еще гораздо более высокое значение. Измерения ядерного магнитного резонанса показывают, что атом натрия теряет электрон, который преимущественно пребывает на окружающих атомах переходных металлов. Тем не менее перекрытие волновой функции электрона с ионом натрия оказывается еще достаточно большим, и в потенциал притяжения входит величина κ_{∞} .

Если образуются поляроны малого радиуса и энергия взаимодействия электрона с донором имеет вид $-e^2/\kappa r$, то нет оснований ожидать возникновения перехода металл — неметалл.

Это утверждение относится к первому случаю, рассмотренному в 4.9, а именно к тому, в котором энергия связи равна $e^2/\kappa R$. Такой случай осуществляется, по-видимому, в окиси никеля, легированной литием, и в восстановленной двуокиси титана TiO_2 . Если же, однако, боровский радиус $\hbar^2\kappa/me^2$ оказывается больше R , то можно представить себе водородоподобные орбитали поляронов малого радиуса. Такая система будет претерпевать переход в состоянии вырожденного полярного газа, когда достигнется условие

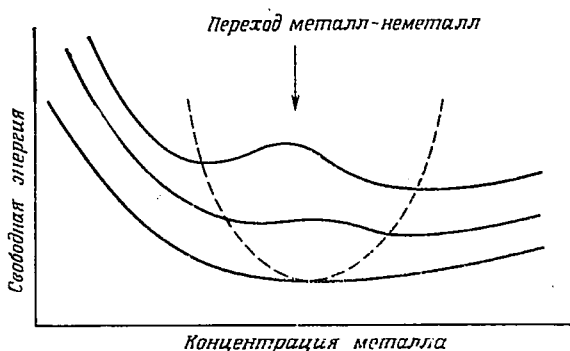
$$n^{1/3} \left(\frac{\hbar^2\kappa}{m_p e^2} \right) \sim 0,25.$$

Этот случай осуществляется, несомненно, в $KTaO_2$, $SrTiO_3$ и ряде других материалов, которые имеют металлическую проводимость при концентрациях электронов выше $\sim 10^{17}$ см⁻³. Экспериментальные данные приведены в работе Вемпла [538], а теоретический анализ — в работе Мотта [369]; Зайнамон [561] описал возникновение сверхпроводимости в такой модели. Еще раз напомним: в этой модели, с одной стороны, величины κ и m_p должны быть настолько велики, чтобы взаимодействие электрона с донором имело вид $e^2/\kappa r$, но, с другой стороны, величина m_p должна быть достаточно мала, чтобы боровский радиус $\hbar^2\kappa/m_p e^2$ был больше постоянной решетки.

5.14. МЕТАЛЛ-АММИАЧНЫЕ РАСТВОРЫ

В гл. 4 обсуждались свойства разбавленных растворов, в которых электроны и ионы металлов пространственно разделены и каждый электрон образует вокруг себя полость, поляризуя окружение. С другой стороны, при высоких концентрациях металла раствор приобретает металлические свойства, и его проводимость приближается к проводимости жидкого натрия. Уже давно было уста-

новлено, что здесь имеет место та разновидность перехода Мотта, которая описывалась в настоящей главе [362, 501]. Как было найдено в работе Спенко [457], концентрация, при которой происходит переход, может быть рассчитана по формуле (6.5), если диэлектрическую проницаемость определять из соотношения (4.28). Переход можно наблюдать только при достаточно высоких температурах, поскольку существует щель растворимости, показанная на



Ф и г. 5.17. Свободная энергия металл-аммиачного раствора (из работы [84]).

Пунктирной кривой показана щель растворимости

фиг. 5.17 пунктирной кривой. Очевидно, что только для кривых свободной энергии, подобных изображенным на фиг. 5.17 сплошной линией, можно получить щель растворимости.

Природа перехода в металл-аммиачных растворах обсуждалась в работах Коэна и Томпсона [102] и Кеттролла и Мотта [84]. Если рассматривать проблему перехода с точки зрения, развиваемой в настоящей главе, то мы придем к заключению, что на металлической стороне перехода имеется небольшое число полостей, содержащих внутри себя два электрона, а проводимость обусловлена лишними электронами, которые движутся по однократно заряженным полостям. Пустые полости схлопываются. С этой точки зрения проблема проводимости обсуждалась в работе Кеттролла и Мотта. Один из наиболее существенных моментов этой работы, как и работы Коэна и Томпсона, заключается в том, что на металлической стороне перехода существуют полости, вследствие чего электроны движутся в сравнительно узкой зоне, подобной примесной зоне в легированном полупроводнике.

Акривос и Мотт [3] рассмотрели данные, полученные по ядерному резонансу в металл-аммиачных растворах вблизи точки пере-

хода. В твердом теле линия ЯМР чрезвычайно сильно уширяется случайно распределенным магнитным моментом¹⁾.

Уширение линии ЯМР в жидкости существенно меньше, так как за время прецессии происходит многократное изменение конфигурации моментов, благодаря чему случайное магнитное поле усредняется до исчезающе малой величины. В этих условиях сдвиг Найта определяется плотностью состояний на уровне Ферми, как это было описано в 3.17. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что величина $N(E_F)$ уменьшается по мере приближения к переходу, как этого и следует ожидать на основании модели псевдощели, развитой в 5.11. Следствия, которые вытекают из экспериментов по электронному спиновому резонансу и подтверждают эту модель, обсуждаются в работе Кеттролла [83].

¹⁾ Во время написания этой книги еще не было известно, имеется ли температура Нееля у некристаллического ансамбля спинов с антиферромагнитной связью. В работах Симпсона [460] и Кобе и Хэндрича [281] были сделаны расчеты на основе предположения о существовании антиферромагнитного порядка. С другой стороны, в экспериментах Сандфорса и Голкомба [485] на кремнии, легированном фосфором, не было обнаружено уширения линии ЯМР, обусловленного спинами на изоляторной стороне перехода металл — неметалл, вплоть до температуры 1,3 К. Отсюда следует, что температура Нееля, если она существует, должна быть ниже этой величины.

ГЛАВА 6

ПРОВОДИМОСТЬ ПО ПРИМЕСЯМ И ПРИМЕСНЫЕ ЗОНЫ

6.1. ВВЕДЕНИЕ

Ханг и Глейссман [255] впервые обнаружили новый механизм проводимости в легированных германии и кремнии, который доминирует при низких температурах и который теперь известен под названием проводимости по примесям. На фиг. 6.1 представлены экспериментальные зависимости сопротивления примесного германия p -типа от температуры, полученные Фрицше и Кузвасом [187]. Можно видеть, что в области низких температур эти зависимости обладают следующими особенностями:

а) они имеют вид

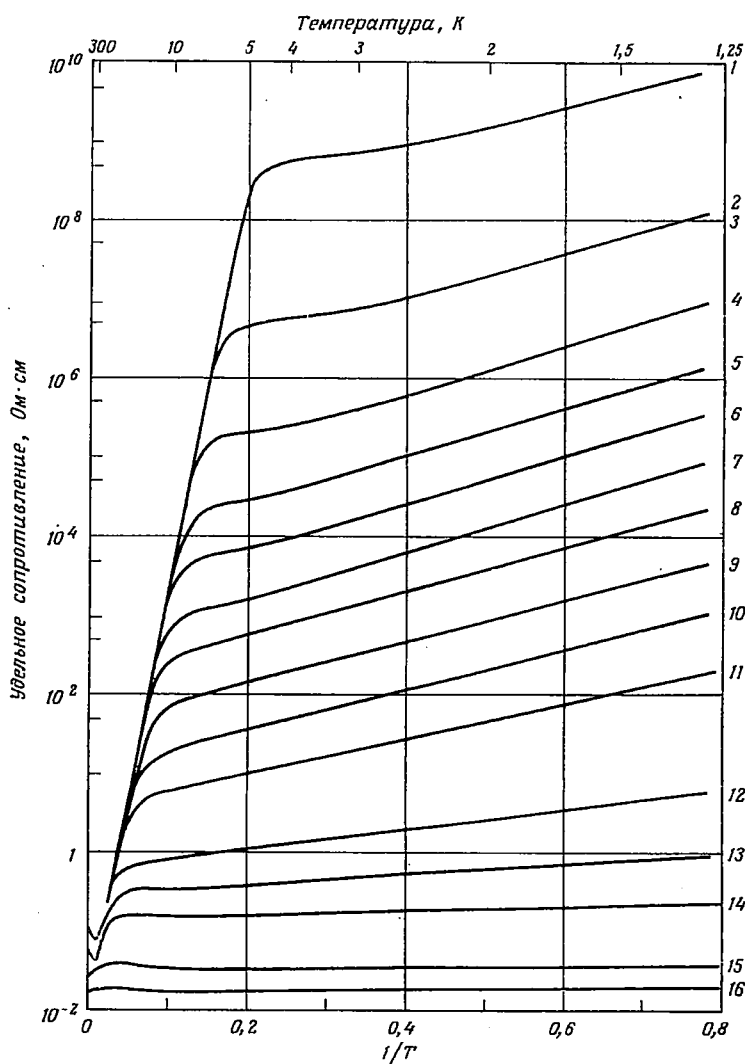
$$\sigma = \sigma_3 \exp\left(\frac{-\varepsilon_3}{kT}\right),$$

где энергия активации ε_3 обычно на порядок меньше, чем энергия ионизации донора или акцептора (ε_1);

б) коэффициент σ_3 сильно зависит от концентрации доноров или акцепторов.

Именно такие зависимости проводимости от температуры и связываются с механизмом проводимости по примесям, который иллюстрируется схемами на фиг. 6.2 и 6.3. Предполагается, что электроны туннелируют от одного примесного центра к соседнему центру не занятому электроном. Такие центры могут существовать только в *компенсированном* материале, т. е. в материале, содержащем акцепторы¹⁾, поскольку мы рассматриваем здесь столь низкие значения концентрации доноров N_D , что материал всегда находится далеко от перехода металл — неметалл, на полупроводниковой стороне. Необходимость существования компенсации была впервые подчеркнута в теоретических работах Коввелла [105] и Мотта [361] как основное условие возникновения механизма проводимости по примесям, что было экспериментально подтверждено в работах Фрицше [183—185]. Все акцепторы являются отрицательно заряженными ионами, в то время как доноры частично заряжены и частично нейтральны. Перенос тока обусловлен туннелированием электронов с нейтральных (заполненных) доноров на заряженные

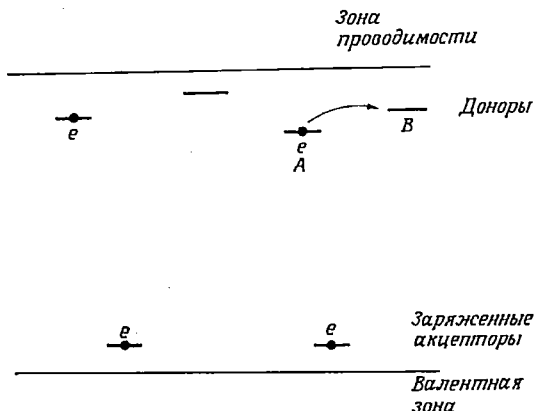
¹⁾ Если N_D есть концентрация доноров, а N_A — акцепторов, то для полупроводника n -типа $N_A < N_D$. Степень компенсации K равна отношению N_A/N_D .



Ф и г. 6.1. Удельное сопротивление компенсированного германия *p*-типа (из работы [187]).

Кривые 1—16 соответствуют следующим концентрациям акцепторов (в см⁻³): 1— $7,5 \cdot 10^{14}$; 2— $1,4 \cdot 10^{15}$; 3— $1,5 \cdot 10^{15}$; 4— $2,7 \cdot 10^{15}$; 5— $3,6 \cdot 10^{15}$; 6— $4,9 \cdot 10^{15}$; 7— $7,2 \cdot 10^{15}$; 8— $9 \cdot 10^{15}$; 9— $1,4 \cdot 10^{16}$; 10— $2,4 \cdot 10^{16}$; 11— $3,5 \cdot 10^{16}$; 12— $7,3 \cdot 10^{16}$; 13— $1,0 \cdot 10^{17}$; 14— $1,5 \cdot 10^{17}$; 15— $5,3 \cdot 10^{17}$; 16— $1,35 \cdot 10^{18}$.

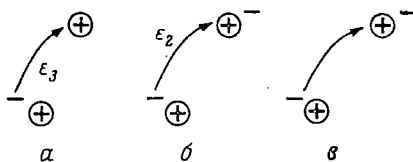
(незаполненные) (фиг. 6.3). Обычно считается, что разброс энергетических уровней доноров связан со случайными электрическими полями заряженных акцепторов и имеет порядок величины $e^2/\kappa R_A$, где R_A — среднее расстояние между акцепторами, однако мы увидим, что и заряженные доноры также могут играть роль. Благодаря



Ф и г. 6.2. Энергетические уровни в легированном и компенсированном полупроводнике n -типа.

Перенос носителей осуществляется путем перескока (термически активированного туннелирования) электрона с занятого центра A на пустой центр B .

разбросу уровней электрон может перемещаться от одного центра к другому, только поглощая или испуская фононы. При низких температурах будут преобладать процессы, проходящие с поглощением фононов, что приводит к возникновению активационной



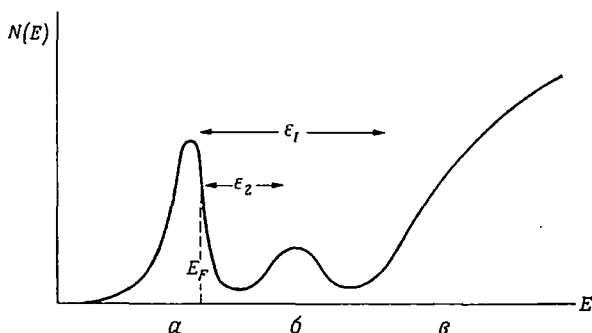
Ф и г. 6.3. Положения в решетке донорных центров (отмеченных плюсом в кружке).

a — перескок с энергией активации ε_3 ; b — возбуждение электрона в зону ε_2 ; c — движение в зоне ε_2 ; стрелка обозначает лишний электрон.

зависимости с энергией активации ε_3 , которая имеет порядок величины среднего разброса энергетических уровней доноров. Аналогичная картина справедлива и для компенсированного полупроводника p -типа, у которого $N_A > N_D$.

Выше, в гл. 5, мы отмечали, что проводимость по примесям может иметь место обычно только на изоляторной стороне перехода

металл — неметалл, когда центры достаточно удалены друг от друга. С другой стороны, существует некоторое перекрытие волновых функций электрона на этих центрах, благодаря которому происходит туннелирование. Вследствие туннелирования может образоваться зона, соответствующая перемещению электрона по занятым донорным центрам. Однако вдали от перехода металл — неметалл, на изоляторной стороне, величина щели Мотта — Хаббарда e^2/r_{12} , обусловленная отталкиванием электронов, находящихся на одном атоме, будет больше ширины зоны. Другими словами, энергия ε_2 , необходимая для перемещения электрона с одного донора на соседний, где уже находится другой электрон, оказывается значительно больше ширины зоны. Щель ε_2 отделяет зону,



Ф и г. 6.4. Плотность состояний электронов в полупроводнике n -типа. Показано расщепление примесной зоны на зону ε_3 (а) и зону ε_2 (б); ν — зона проводимости. Положение уровня Ферми показано для степени компенсации $K < 0,5$.

соответствующую движению по занятым центрам [зона ε_2 , с законом дисперсии (5.2)], от обсуждавшейся выше примесной зоны, которая соответствует перескокам электрона на пустые центры. Плотность состояний схематически изображена на фиг. 6.4, где представлены обе примесные зоны; каждая из них содержит *одно* состояние в расчете на один донорный центр. В компенсированном полупроводнике уровень Ферми расположен в нижней зоне, где перенос электрона происходит путем перескоков с энергией активации ε_3 , мы назовем эту зону «зоной ε_3 ». Обозначим через ε_1 энергию активации электрона с уровня Ферми в зону проводимости. В веществах, исследованных экспериментально [121, 185], энергии ε_2 и ε_3 настолько сильно различаются, что не могут быть измерены на одном и том же образце.

Характер проводимости в зоне ε_2 будет различным в зависимости от того, выполняется или нет условие Андерсона. Если оно выполняется, то перенос электронов будет осуществляться перескоками, если же нет, то волновые функции будут делокализованными, и перенос будет иметь обычный зонный характер. Как пока-

зал Поллак [417], именно такой случай имел место в материалах, на которых Д'Алтрой и Фэн [117] провели измерения высокочастотной проводимости.

Обсудим происхождение энергии активации для перескоков ϵ_3 . Если бы центры были расположены в узлах кристаллической решетки, то зона ϵ_3 имела бы ширину J , которую можно рассчитать на основе приближения сильной связи, как это сделано в гл. 5. Хаотическое расположение примесных центров приводит, как было показано в гл. 2, к дополнительному уширению зоны. Однако наиболее важное следствие случайного распределения центров заключается в появлении случайного потенциала U_0 (ср. 2.4), обусловленного наличием заряженных акцепторов. Уширение, обусловленное учетом этого фактора, показано на фиг. 6.2. Как установлено Тузом [381, 513], эта ситуация представляет собой простой пример локализации Андерсона, отличающейся от его исходной модели (гл. 2) только тем, что центры расположены беспорядочно. Согласно Андерсону, при $U_0 > 5J$ все состояния в примесной зоне должны быть локализованными. Возникает вопрос, во всех ли случаях выполнение этого условия приводит к андерсоновской локализации на неметаллической стороне перехода металл — неметалл. В 6.3 будут представлены соображения, позволяющие считать, что это действительно так во всех интересующих нас случаях; поэтому далее мы будем считать условие $U_0 > 5J$ критерием локализации.

Заметим, однако, что существует случай, когда проводимость *не будет* иметь перескокового характера, даже если ширина зоны J мала. Так обстоит дело при очень малой степени компенсации K . В этом случае свободные носители (дырки в нижней подзоне на фиг. 6.4) будут захвачены заряженными акцепторами с энергией связи порядка $e^2/\kappa R_D$. Материал в этом случае подобен узкозонному примесному полупроводнику и проводимость не будет носить перескоковый характер, если только случайные флуктуации доноров не приведут к возникновению локализации дырок. Рассмотренная выше модель узкозонного примесного полупроводника была впервые предложена Моттом [361] для объяснения энергии активации ϵ_3 , когда андерсоновская локализация еще не была понята. Насколько нам известно, экспериментальные подтверждения реализации такой модели отсутствуют. Наиболее прямым доказательством было бы наблюдение термо-э. д. с., которая должна быть равна $(k/e) \epsilon_3/2kT$ для такой модели, тогда как для термически активированных перескоков она должна быть постоянной при низких температурах (см. 2.9.3). Другое доказательство можно получить, изучая высокочастотную проводимость [417].

Модель термически активированных перескоков была впервые рассмотрена в работах Туза [513] и Миллера и Абрахамса [350, 351]. Большинство экспериментальных результатов, относящихся

к проводимости по примесям, несомненно, описывается этой моделью, и ниже она будет рассмотрена.

6.2. МОДЕЛИ ТУЗА И МИЛЛЕРА И АБРАХАМСА

В теории Миллера и Абрахамса предполагается сильная локализация носителей, так что волновые функции локализованных состояний почти совпадают с функциями изолированных центров и перекрытие считается малым. Расчет содержит три этапа.

а) Вычисление вероятности p перехода носителя с одного центра на другой. Переход между этими центрами происходит с участием фононов, поскольку существует разность W_D энергий этих центров. Такая задача рассматривалась в разделах 2.9.1 и 4.3. Ответ может быть получен с помощью выражения (4.7), если положить $I_0 = 1/2 e^2 \alpha / \kappa$ и считать, что $k\Theta \gg W_D \gg kT$. Это дает

$$p = \frac{E_1^2 W_D}{2\pi \rho_0 s^5 \hbar^4} \left(\frac{e^2 \alpha}{2\kappa} \right)^2 \exp \left(-2\alpha R - \frac{W_D}{kT} \right). \quad (6.1)$$

Здесь s — скорость звука, E_1 — деформационный потенциал, ρ_0 — плотность, R — расстояние между центрами. Волновая функция центра предполагалась сферически симметричной, убывающей с расстоянием как $\exp(-\alpha r)$. Радиус центра $1/\alpha$ гораздо больше постоянной решетки ($1/\alpha \sim 50 \text{ \AA}$). Преэкспоненциальный множитель в (6.1) для германия составляет около 10^{12} с^{-1} . Как указывалось в гл. 4, этот множитель получен из теории довольно приближенно и его численное значение может варьироваться в широких пределах. Кроме того, может оказаться, что несправедливы предположения, положенные в основу сделанных приближений.

б) Усреднение подвижности по всем значениям разности энергий донорных уровней W_D . В результате усреднения получается энергия активации перескоков ε_3 .

В работе Миллера и Абрахамса предполагается, что электроны перескакивают только на ближайший центр, поскольку множитель $\exp(-2\alpha R)$ очень сильно убывает с расстоянием. В этом случае, согласно (2.37), имеем $W_D \sim [N(E_F) R_D^3]^{-1}$. В разд 2.9.1 подчеркивалось, что такое допущение не справедливо для предельно низких температур; в этом случае наиболее вероятны переходы на центры, где минимальна величина разности W_D , хотя такие центры и более удалены. В этой области температур, согласно теории, величина $\ln p$ пропорциональна $T^{-1/4}$. В германии и кремнии такой зависимости не наблюдалось, однако ее получили на EuO (см. 6.12), а также на аморфных материалах, которым посвящены гл. 7 и 8.

Предполагая, что перескоки происходят только на ближайший центр, для случая малых значений параметра компенсации K , Миллер и Абрахамс получили следующее выражение для энергии

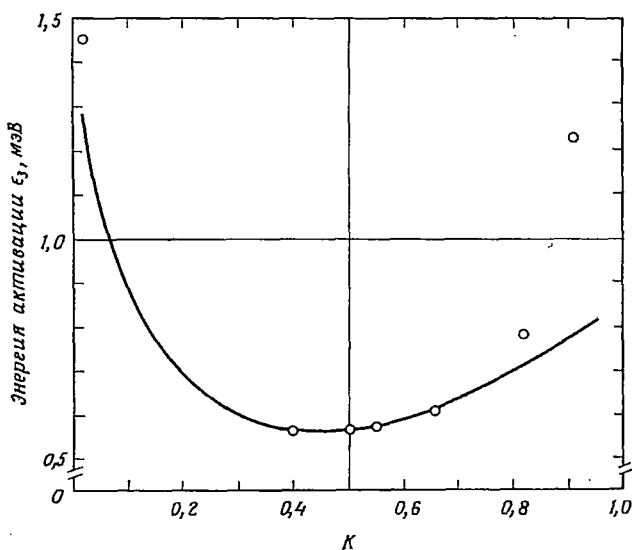
активации перескоков ¹⁾:

$$\varepsilon_3 = \frac{e^2}{\kappa} \left(\frac{1}{R_D} - \frac{1,35}{R_A} \right), \quad (6.2)$$

где R_D и R_A — средние расстояния между донорами и акцепторами определенные так, что

$$\frac{4\pi}{3} R_D^3 N_D = 1, \quad \frac{4\pi}{3} R_A^3 N_A = 1.$$

Расчет энергии активации ε_3 для значений параметра K , не малых по сравнению с единицей, представляет собой более сложную задачу. Результаты расчета, выполненного Миллером и Абрахамсом, показаны на фиг. 6.5 сплошной линией ²⁾. Как показано в следующем разделе, в случае малой величины перекрытия энер-



Ф и г. 6.5. Зависимость энергии активации ε_3 от степени компенсации K , рассчитанная на основании соотношения (6.2) при $N_D = 2,66 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (сплошная кривая).

Кружками отмечены экспериментальные точки [381].

¹⁾ Это выражение ошибочно. Правильная формула, полученная в работе Шкловского, Эфроса и Янчева [765], имеет вид

$$\varepsilon_3 = 0,615 \frac{e^2}{\kappa} \left(\frac{1}{R_D} - \frac{0,3}{R_A} \right).$$

Вопросы перескоковой проводимости по примесям в полупроводниках обсуждаются в недавно опубликованном обзоре Шкловского [762]. — Прим. перев.

²⁾ Этот расчет нам представляется также неправильным. Обсуждение этого вопроса дано в обзоре Шкловского [762]. — Прим. перев.

гия активации ε_3 возрастает с уменьшением расстояния между центрами (R_D на фиг. 6.6 и R_A на фиг. 6.7).

в) Следующий этап расчета состоит в вычислении проводимости на основе выражения для вероятности перескока p , которое дается формулой (6.1). Как и в разд. 2.9.1, мы считаем, что только доля электронов, равная $R_D N(E_F) kT$, принимает участие в проводимости. Для не слишком больших и не слишком малых значений параметра K плотность состояний на поверхности Ферми $N(E_F)$ можно считать приблизительно равной $(W_D R_D^3)^{-1}$, где W_D — средний энергетический разброс уровней доноров (см. фиг. 6.2). Таким образом, коэффициент диффузии равен

$$\frac{1}{6} p R_D \frac{kT}{W_D}. \quad (6.3)$$

Множитель kT/W_D представляет собой долю электронов, эффективно участвующих в процессах перескока. Пользуясь соотношением Эйнштейна, нетрудно получить проводимость

$$\sigma = \frac{1/6 e^2 p}{W_D R_D} = \frac{e^2 E_1^2}{12 \pi \rho_0 s^5 \hbar^4 R_D} \left(\frac{e^2 \alpha}{2\kappa} \right)^2 \exp \left(-2\alpha R_D - \frac{\varepsilon^3}{kT} \right). \quad (6.4)$$

В расчетах имеется еще один этап. Множитель $\exp(-\alpha R)$ очень сильно зависит от R и окончательное усреднение представляет собой вычисление сопротивления сильно разветвленной цепи большого числа сопротивлений. Этот расчет был сделан по-разному в работах Туза и Миллера и Абрахамса. Их основной результат состоит в том, что множитель $\exp(-2\alpha R)$ следует заменить на $\exp\{-1,09(\alpha R)^{3/2}\}$. Этого не содержится в работе Туза¹⁾.

6.3. ПРОВОДИМОСТЬ ПО ПРИМЕСЯМ В КРЕМНИИ И ГЕРМАНИИ

На этих материалах было проведено много измерений. В отношении сопоставления теории с экспериментом здесь имеются два преимущества: хорошо известная структура зон и отсутствие усложнений, связанных с наличием двух предельных значений диэлектрической проницаемости ε_0 и ε_∞ .

Вплоть до 1960 г. эксперименты с германием и кремнием проводились на образцах, легированных подходящими примесями. Однако для количественного сравнения с теорией желательно, чтобы концентрация основных носителей была постоянной, а изменялась компенсация K или, наоборот, была постоянной компенсация, а изменялась концентрация основных носителей. Такие условия были впервые реализованы Фрицше и Куэвасом [187] посредством введения примесей путем облучения медленными ней-

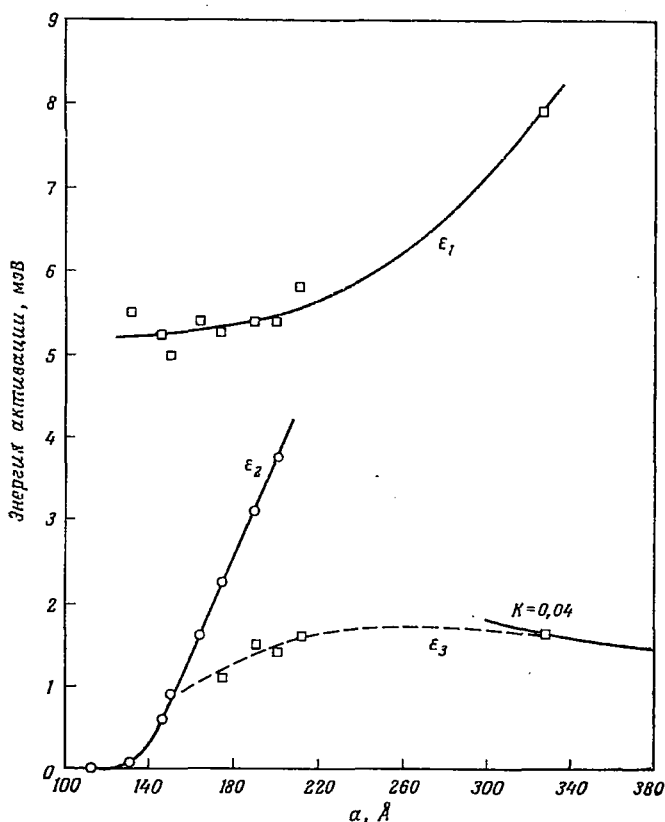
¹⁾ В обзоре Шкловского приведено правильное выражение этого экспоненциального множителя. Оно отличается как от формулы Туза, так и от формулы Миллера и Абрахамса, хотя ближе к формуле Туза. — *Прим. перев.*

тронами, которые вызывают радиоактивные превращения атомов германия. Количество различных примесей определяется сечением захвата нейтрона и схемой распада различных изотопов германия; таким образом можно реализовать постоянство компенсации K . Результаты, приведенные на фиг. 6.1, были получены именно таким путем.

Анализируя эти результаты, запишем проводимость в виде

$$\sigma = \sigma_1 e^{-\varepsilon_1/kT} + \sigma_2 e^{-\varepsilon_2/kT} + \sigma_3 e^{-\varepsilon_3/kT}, \quad (6.5)$$

где $\sigma_1 \gg \sigma_2 \gg \sigma_3$ и $\varepsilon_1 > \varepsilon_2 > \varepsilon_3$. Здесь, как и ранее, величина ε_1 есть энергия переброса электрона в зону проводимости, ε_2 — энергия переброса в зону ε_2 (см. фиг. 6.4) и ε_3 — энергия активации перескоковой проводимости в примесной зоне ε_3 . Имеется несколько аспектов сравнения теории с экспериментом. На фиг. 6.6,

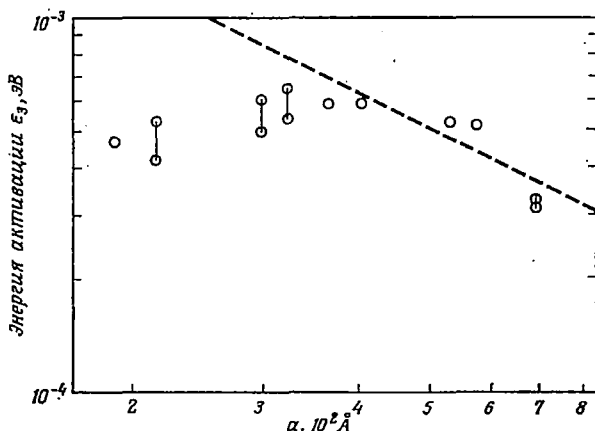


Ф и г. 6.6. Зависимость энергий активации ε_2 и ε_3 от среднего расстояния между донорами в германии n -типа [121].

Энергия активации для $K = 0,04$ рассчитана Миллером и Абрахамсом [350].

взятой из работы Дэвиса и Комптона [121], показана зависимость от концентрации величин ε_1 , ε_2 и ε_3 .

а) Возникает вопрос, действительно ли величина ε_2 пропорциональна R_D^{-1} (т. е. $N_D^{1/3}$), когда $K \ll 1$ ($K = \text{const}$), как это дается формулой (6.2). Для низких концентраций такая зависимость существует, как это можно видеть на фиг. 6.7 [381], однако при высоких концентрациях зависимость ε_3 от концентрации гораздо слабее. С нашей точки зрения, это расхождение можно связать либо



Ф и г. 6.7. Зависимость энергии активации, соответствующей данным, приведенным на фиг. 6.1, от среднего расстояния между донорами.

Пунктирная прямая построена по формуле (6.2) [381].

с приближением к переходу Андерсона (при котором величина ε_3 должна обратиться в нуль), либо с ростом диэлектрической проницаемости благодаря высокой концентрации центров¹⁾. Ниже мы увидим, что переходы Мотта и Андерсона, согласно теории, должны происходить примерно при тех же значениях концентрации, при которых наблюдается нарушение закона $\varepsilon_3 \sim R_D^{-1}$.

б) Изменяется ли $\ln \sigma_3$ как $-2\alpha R$ или как $-\text{const } R^{3/2}$? Здесь экспериментальные данные не дают определенного ответа; формула Туза согласуется с экспериментом не хуже, чем формула Миллера и Абрахамса²⁾ [187].

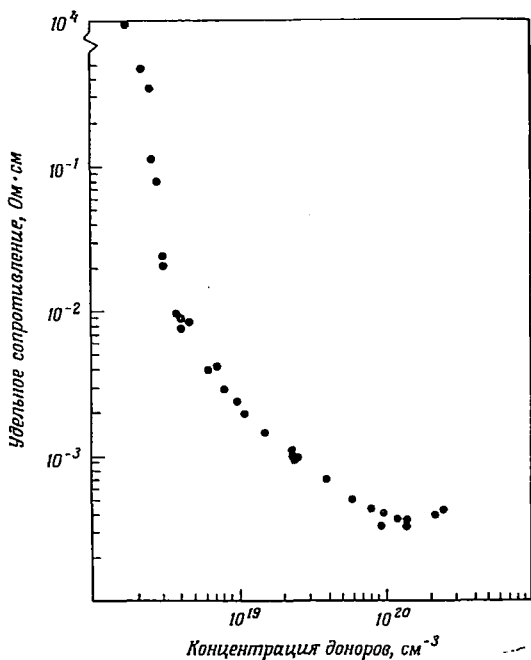
в) Действительно ли величина ε_3 зависит от компенсации K так, как это предсказывается теорией Миллера и Абрахамса? Кривая на фиг. 6.5 в некотором отношении подтверждает такое согласие³⁾.

¹⁾ С этой причиной, по-видимому, связано также уменьшение ε_1 [81, 377].

²⁾ Вывод Туза ($\ln \sigma_3 \sim -2\alpha R$) ошибочен, поэтому нам представляется неправомерным это сопоставление. — Прим. перев.

³⁾ В примечании к этой кривой мы уже упоминали, что расчет зависимости ε_3 от K , данный Миллером и Абрахамсом, неверен. — Прим. перев.

Особенно интересно поведение ϵ_3 как функции R вблизи перехода металл — неметалл, который можно определить по тому признаку, что ϵ_2 обращается в нуль в точке перехода, как это видно на фиг. 6.6. Следует обратить внимание также на фиг. 6.8, где показана зависимость сопротивления кремния, легированного фосфором, от концентрации фосфора. Эта зависимость построена Александром и Голкомбом [10] по результатам Яманоути, Мицугути и Сасаки [549].



Ф и г. 6.8. Зависимость удельного сопротивления Si : P от концентрации доноров при 4,2 К [10].

в) Энергия активации ϵ_3 обращается в нуль при тех значениях концентрации, при которых возникает переход Мотта. Следует ожидать, что ϵ_3 обращается в нуль, когда не соблюдается условие локализации Андерсона, оценку для которого можно получить следующим образом. Используем выражение для ширины зоны в упорядоченном кристалле

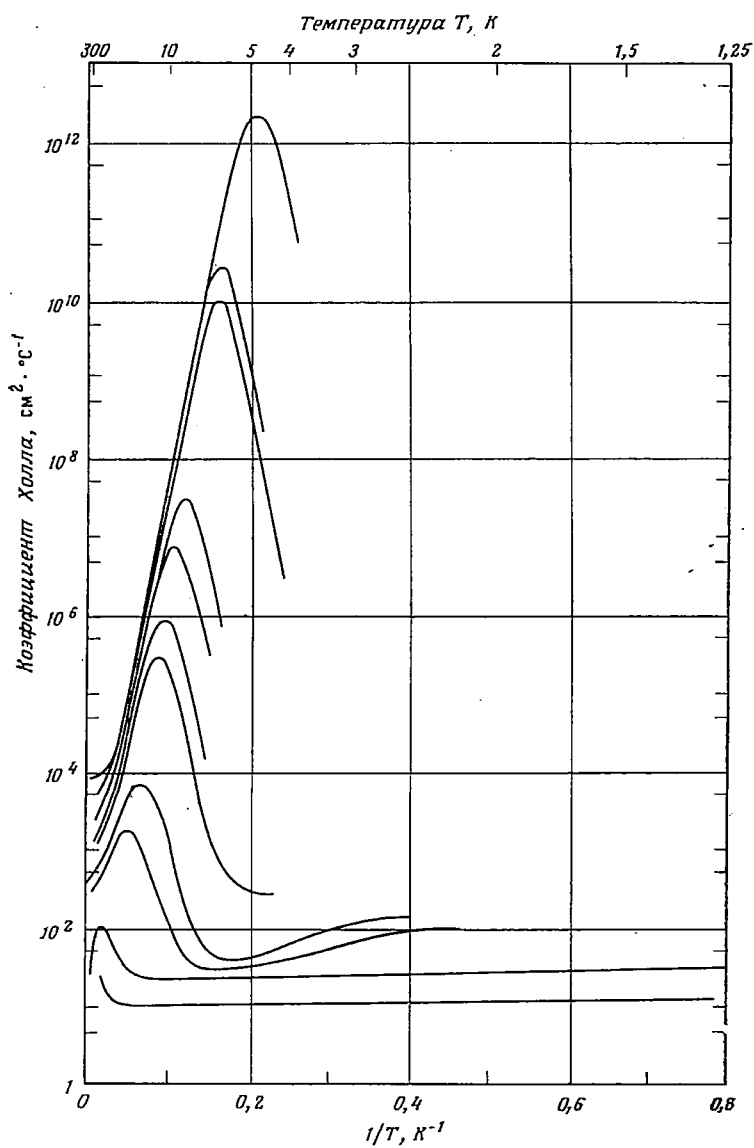
$$J = 2z \left(\frac{e^2 \alpha}{\kappa} \right) e^{-\alpha R}.$$

Положим, что разброс энергетических уровней доноров $U_0 = 0,3 e^2 / \kappa R$. Тогда условие локализации $U_0 \sim 5J$ для координа-

Следует отметить такие особенности.

а) Величина ϵ_2 под- ходит к нулевому значению непрерывно. Это обстоятельство было об- суждено в 5.11.

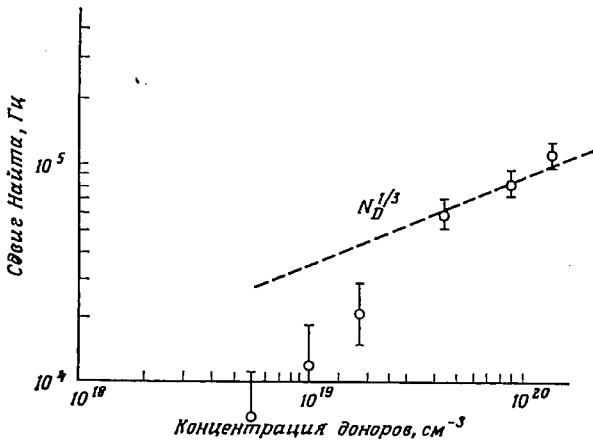
б) Концентрация электронов n , при кото- рой происходит пере- ход, очень слабо зави- сит от степени компен- сации K . Некоторые со- ображения по этому по- воду были высказаны Моттом и Дэвисом [377]. Предполагалось, что при компенсации возникают сферические p -области, причем рельеф потенци- ала делает их недоступ- ными для электронов. Поэтому при заданной плотности доноров кон- центрация электронов n слабо зависит от степени компенсации K .



Ф и г. 6.9. Зависимость коэффициента Холла германия *p*-типа от $1/T$ для образцов, данные по которым приведены на фиг. 6.1 [187].

ционного числа $z = 6$ принимает форму $1/\alpha R \sim 200 e^{-\alpha R}$, т. е. $\alpha R \sim 9$; $n^{1/3} a_H \sim 0,1$. Это условие дает меньшее значение концентрации n , чем критерий (5.6) для перехода Мотта, поэтому переход Андерсона может наблюдаться в вырожденном электронном газе только при большой величине параметра компенсации K (см. 6.4).

г) Формула (5.6) вполне удовлетворительно дает значение концентрации для перехода металл — неметалл. Согласно таблице, приведенной в работе Александра и Голкомба [10], параметр $n^{1/3} a_H$ изменяется от 0,2 до 0,25 для материалов Si : P; Ge : Sb; Ge : As; Ge : P. Согласие несколько хуже для материалов p -типа, где переход гораздо сильнее зависит от индивидуальных свойств



Ф и г. 6.10. Зависимость сдвига Найта линии ЯМР в Si : P при 1,6 К от концентрации доноров [10].

акцептора. Аналогичные выводы были сделаны в работе Антонова и др. [26] для кремния, где переход металл — неметалл наступает только при концентрациях около $3 \cdot 10^{18}$ см⁻³ в случае электронного кремния и примерно при тех же значениях в случае дырочного. Близкие значения критической концентрации для легированного кремния были получены Александром и Голкомбом [10] ($3 \cdot 10^{18}$ для Si : P и $5 \cdot 10^{18}$ для Si : As).

д) Имеется много данных, свидетельствующих о том, что при переходе металл — неметалл примесная зона отделена щелью от зоны проводимости (или валентной зоны) и смыкается с последней только лишь при концентрациях, на порядок больших. Так, в работе Мотта и Туза [381] указано, что резкий максимум на кривой зависимости коэффициента Холла от T^{-1} , показанный на фиг. 6.9, может быть связан с наличием щели между примесной зоной и зоной проводимости. Многие данные приведены в обзоре Алек-

сандера и Голкомба. По-видимому, наиболее убедительным свидетельством является найтовский сдвиг сигнала ЯМР в кремнии, показанный на фиг. 6.10. Сдвиг Найта пропорционален $N(E_F) |\Psi(0)|^2$, где $\Psi(0)$ — амплитуда волновой функции электрона на ядре кремния. Уменьшение сдвига Найта в изолированной примесной зоне можно объяснить, если вспомнить, что $N(E_F) \sim \exp(\alpha R)$, а

$$|\Psi(0)|^2 \sim \exp(-2\alpha R).$$

Рогачев и Саблина [438] пришли к аналогичным выводам, исследуя излучательную рекомбинацию в кремнии, легированном мышьяком.

6.4. ТЕРМО-Э. Д. С.

Термо-э. д. с. описывается общей формулой (2.47), справедливой как при наличии, так и при отсутствии перескокового механизма проводимости

$$S_\sigma = -\frac{k}{e} \int (E - E_F) \sigma_E \frac{\partial f}{\partial E} dE. \quad (6.6)$$

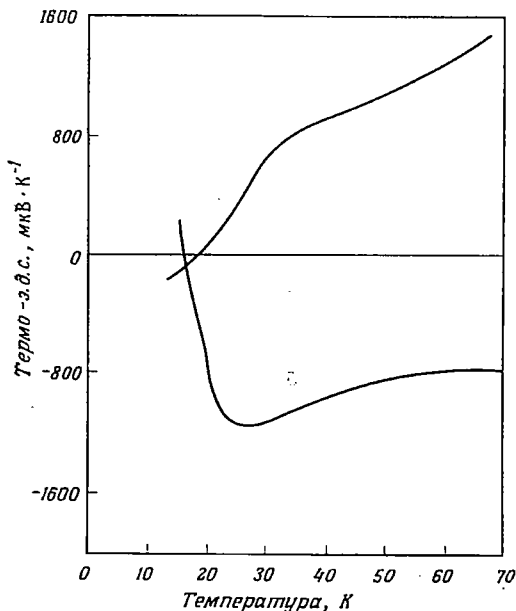
Для вырожденного электронного газа термо-э. д. с. принимает вид

$$S_\sigma = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \left\{ \frac{d(\ln \sigma)}{dE} \right\}_{E=E_F}. \quad (6.7)$$

При концентрациях, соответствующих металлической проводимости, термо-э. д. с. пропорциональна температуре, тогда как в перескоковой области она имеет вид $A + BT$. В любом случае термо-э. д. с. в основном определяется плотностью состояний (см. 3.16), поэтому в перескоковой области знак термо-э. д. с. положителен, что соответствует дырочной проводимости при достаточно малой компенсации, когда $K < 0,5$. В этом диапазоне параметра компенсации следует ожидать изменения знака термо-э. д. с., когда температура понижается до такого значения, при котором проводимость по примесям становится преобладающей. Этот эффект наблюдали Джеболл и Халл [195], результаты которых приведены на фиг. 6.11. Аналогичное явление наблюдалось в NiO (см. 6.7) в области проводимости по примесям, а также в аморфном германии (как будет описано в гл. 8).

В металлической области знак термо-э. д. с. отрицателен, что соответствует электронам. При небольшой степени компенсации термо-э. д. с. будет мала, поскольку уровень Ферми находится вблизи середины зоны, и величина $d\sigma/dE$ будет близка к нулю. При низких температурах термо-э. д. с. пропорциональна T , когда же с повышением температуры в проводимости начнут доминировать электроны, возбужденные в зону проводимости, термо-

э. д. с. станет обратно пропорциональна температуре. При дальнейшем повышении температуры снимается вырождение электронного газа и термо-э. д. с. станет практически не зависящей от температуры ($S \sim \ln T + \text{const}$). Результаты Фистуля [174] и Бринсона и Дунстана [69] соответствуют таким представлениям, хотя в этих работах не было проведено сравнение с теорией.



Фиг. 6.11. Температурная зависимость термо-э.д.с. для образцов кремния, содержащих 10^{18} см $^{-3}$ доноров или акцепторов. Видно изменение знака термо-э.д.с. при низких T [195].

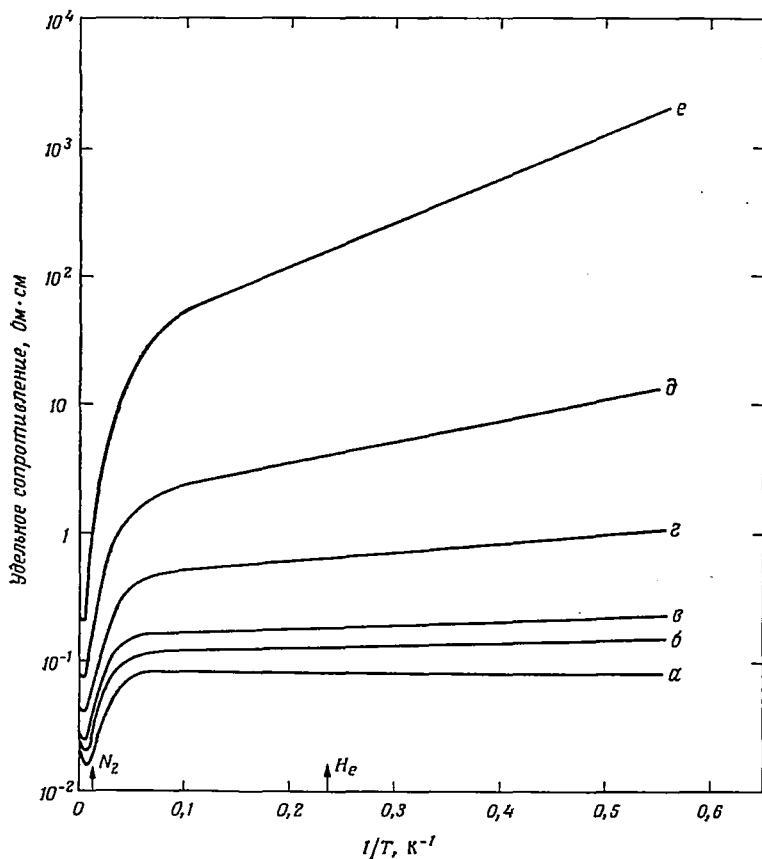
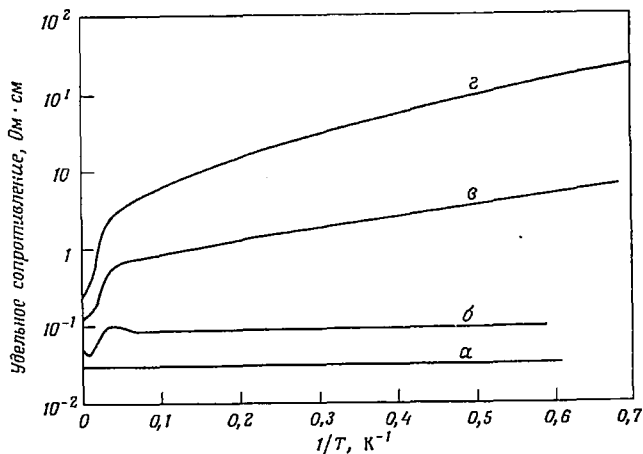
6.5. АНДЕРСОНОВСКАЯ ЛОКАЛИЗАЦИЯ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СТОРОНЕ ПЕРЕХОДА МЕТАЛЛ — НЕМЕТАЛЛ

Как можно видеть на фиг. 5.15, весьма далеко от перехода на его металлической стороне существует конечная энергия активации, если только компенсация K достаточно высока. Мотт и Дэвис [377] предположили, что такое поведение обусловлено состояниями в «хвосте» примесной зоны или даже зоны проводимости, которые являются локализованными, и при достаточно большой степени компенсации

уровень Ферми проходит через эти состояния. При увеличении K должна увеличиваться эффективная амплитуда случайного поля, и, следовательно, будет расширяться область энергий, в которой состояния являются локализованными. Этот эффект наглядно демонстрируется фиг. 6.12, где даны зависимости логарифма сопротивления от обратной температуры для вырожденного германия p -типа (из работы [188]). Концентрация акцепторов $N_A \sim 2,5 \cdot 10^{17}$ соответствует значению, весьма близкому к переходу металл — неметалл. На фиг. 6.13 показаны аналогичные результаты, полученные Дэвисом и Комптоном [124]. Интересно сравнить численно эти значения с величиной минимальной металлической проводимости, полученной теоретически в гл. 2 и равной $\sim 0,06 e^2/h a_E$. Если величина K не слишком велика, то радиус a_E будет близок к величине среднего расстояния между центрами, которая в данном случае равна $1,6 \cdot 10^{-6}$ см. Таким обра-

Ф и г. 6.12. Температурная зависимость удельного сопротивления германия p -типа с $N_A = 2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при различных значениях параметра компенсации K [188].

$\alpha - K = 0$; $\delta - K = 0,33$;
 $\epsilon - K = 0,7$;
 $z - K = 0,8$.



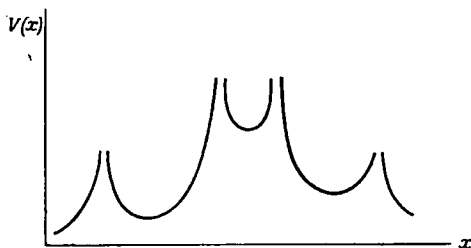
Ф и г. 6.13. Температурная зависимость удельного сопротивления германия n -типа с $N_D = 1,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при различных значениях параметра компенсации K [121].

$\alpha - K = 0,08$; $\beta - K = 0,2$; $\gamma - K = 0,26$; $\delta - K = 0,46$; $\epsilon - K = 0,83$.

зом, теоретическая величина минимального значения проводимости составляет $10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что хорошо согласуется с наблюдаемой величиной плато кривой сопротивления при низких температурах и малых K .

6.6. ЛОКАЛИЗАЦИЯ АНДЕРСОНА В СУЛЬФИДЕ ЦЕРИЯ И МОНООКСИ ВАНАДИЯ

Экспериментальные результаты, полученные Катлером и Ливи [114] на сульфиде церия, представляют собой, как это было отмечено Катлером и Моттом [116], особенно простой пример локализации Андерсона. Материал с составом Ce_2S_3 является изолятором, однако добавление дополнительного количества церия приводит к быстрому возрастанию проводимости, по-видимому, благодаря



Ф и г. 6.14. Кривые потенциальной энергии, предполагаемые для электрона в зоне проводимости сульфида церия [116].

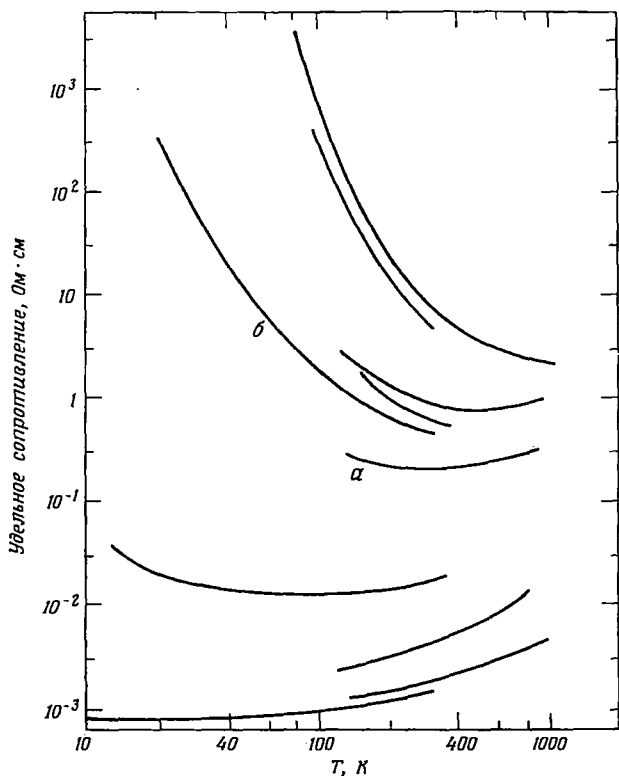
d -электронам церия. Состав Ce_2S_3 не образует идеального кристалла; его решетка такая же, что и решетка Ce_3S_4 . Избыточные атомы серы в Ce_2S_3 заполняют случайно расположенные вакансии церия. Поэтому d -электроны вещества с составом $\text{Ce}_{2+2x}\text{S}_{3-3x}$ будут испытывать воздействие случайного потенциала, связанного не с донорами, а с отрицательными точечными дефектами. Электроны будут двигаться в случайном поле, изображенном на фиг. 6.14. Такое поле замечательно тем, что локализация в нем будет иметь место при малых концентрациях электронов. Поэтому представляются естественными экспериментальные зависимости, построенные на фиг. 6.15. Отчетливо прослеживается переход Андерсона от металлической проводимости к перескоковой. Минимальная металлическая проводимость, по-видимому, порядка $10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

На фиг. 6.16 представлены результаты тех же авторов [114, 116] по термо-э. д. с. Наблюдалась зависимость от T типа $A + BT$,

¹) При расчете теоретического значения по формулам разд. 2.9.1 требуется знать величину a_D . Мотт [371] принял эту величину равной среднему расстоянию между электронами, что привело к прекрасному согласию с экспериментом.

которая предсказывается теорией (см. 2.9.3) для перескокового предела. Холловская подвижность в перескоковой области имеет энергию активации порядка $\frac{1}{3}W_D$ в согласии с выводами теории Холстейна и Фрийдмана, описанной в гл. 2.

Другим примером вещества, проводимость которого также описывается на основе представлений о переходе Андерсона, является окись ванадия VO. При высоких значениях концентраций

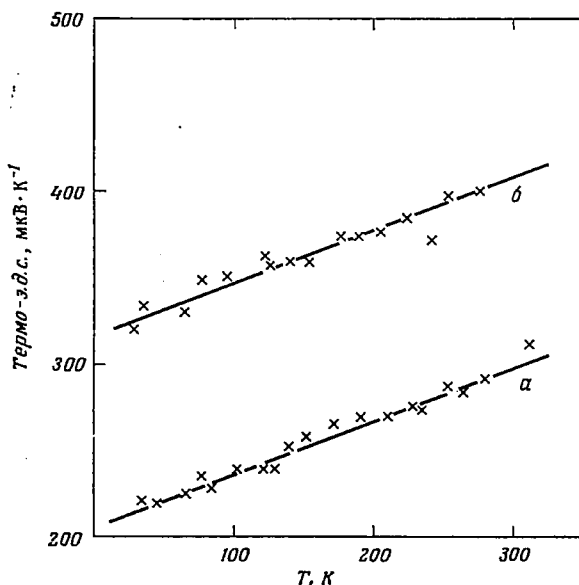


Ф и г. 6.15. Температурная зависимость удельного сопротивления сульфида церия при различных составах [116].

Кривой б соответствует наименьшая концентрация электронов.

вакансий обоих знаков ($\sim 15\%$) он сохраняет свою прежнюю кубическую решетку. В кубическом поле три электрона ванадия заполняют наполовину зону t_{2g} . В работе Бануса и Рида [41] было показано, что этот материал не является антиферромагнетиком, поэтому щель Хаббарда не может возникнуть. Однако проводимость описывается активационным законом с энергией активации порядка 10^{-2} эВ, которая зависит от относительной концентрации вакансий

ванадия и кислорода. Расчеты Норвуда и Фрая [390] показали, что вследствие большой эффективной массы в центре зоны имеется очень высокая плотность состояний. Мотт и Зайнамон [382] предположили, что случайное поле, связанное с вакансиями, приводит к возникновению локализации Андерсона при энергии, равной



Ф и г. 6.16. Типичный вид температурной зависимости термо-э. д. с. для двух образцов сульфида церия [116].

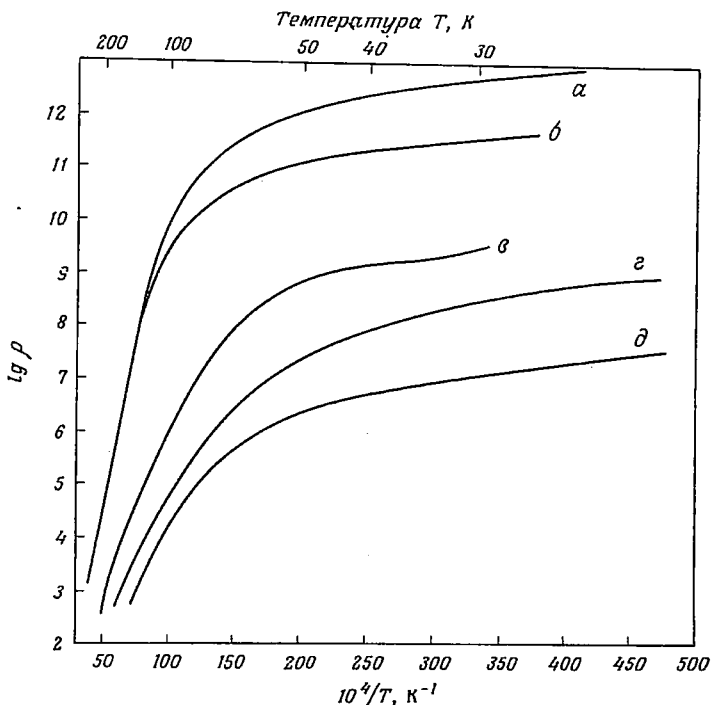
энергии Ферми, так что проводимость будет осуществляться путем перескоков. Термо-э. д. с. при переходе к вырожденному случаю меняет знак и имеет порядок величины, согласующийся с теоретическим значением (6.7), если считать энергию Ферми равной нескольким десяткам электронвольт. Отметим, что при достаточно низких температурах величина $\ln \sigma$ пропорциональна $T^{-1/2}$. Мотт [374] детально обсуждал это явление, а также тот факт, что, согласно наблюдениям, лишь один атом из десяти обладает магнитным моментом свободного атома. Такие свойства могли быть у вещества с двумя перекрывающимися зонами Хаббарда, но в интересующем нас веществе отсутствует дальний антиферромагнитный порядок.

6.7. ПРОВОДИМОСТЬ ПО ПРИМЕСЯМ В ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

В излагавшейся выше теории проводимости по примесям пренебрегалось деформацией решетки, возникающей вблизи примесных центров. Следует подчеркнуть, что это допущение справед-

ливо лишь тогда, когда радиусы центров значительно превосходят постоянную решетки, в противном случае следует учитывать деформацию решетки. При этом становится существенной полярионная энергия активации перескоков W_H как для ионного, так и для ковалентного кристалла.

Одним из наиболее понятных примеров полярионного эффекта в проводимости по примесям служит окись никеля, как это было

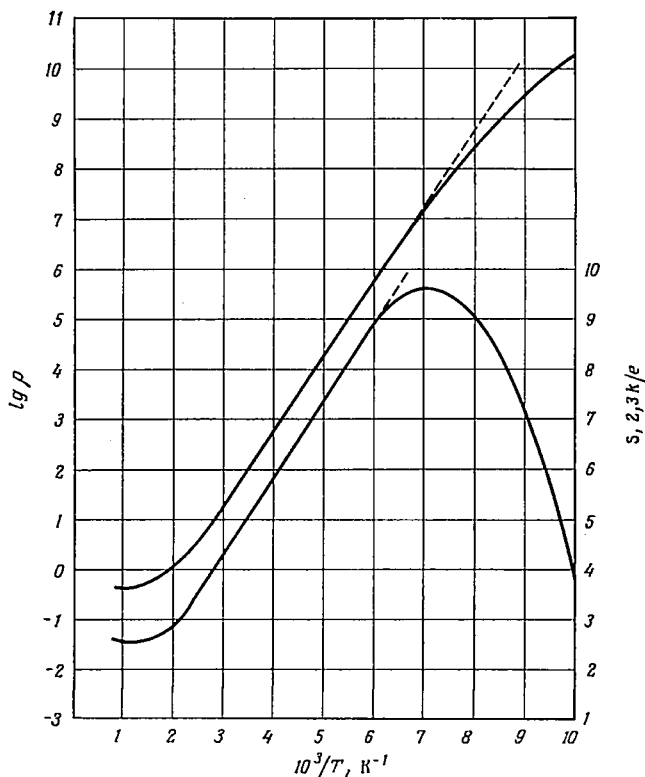


Ф и г. 6.17. Температурная зависимость логарифма удельного сопротивления (удельное сопротивление в Ом·см) для окиси никеля, легированной литием, $Li_xNi_{1-x}O$.

Значения параметра x для различных кривых следующие: α — 0,002; β — 0,003; γ — 0,018; δ — 0,026; ϵ — 0,032.

показано в работах Босмана и Кривекёра [63], Спрингторпа, Остина и Смита [471]. Некоторые из полученных этими авторами результатов приведены на фиг. 6.17. Проводимость кристалла обусловлена примесью лития, который образует акцепторные центры Li^+ , замещающие ионы Ni^{2+} в решетке. Лишняя дырка при этом находится на ионе Ni^{3+} , расположенном по соседству с ионом лития. В кристалле имеются доноры неизвестной природы, по которым эта дырка может перемещаться путем перескоков. Энергия акти-

вации перескоков сильно зависит от температуры, изменяясь от 0,2—0,4 эВ при высоких температурах до $\sim 0,004$ эВ или менее того при температуре 10 К. Высокотемпературная величина, несомненно, связана с поляронным членом (\bar{W}_H), который уменьшается до нуля при $T/\Theta \rightarrow 0$ (согласно теории, изложенной в гл. 4).



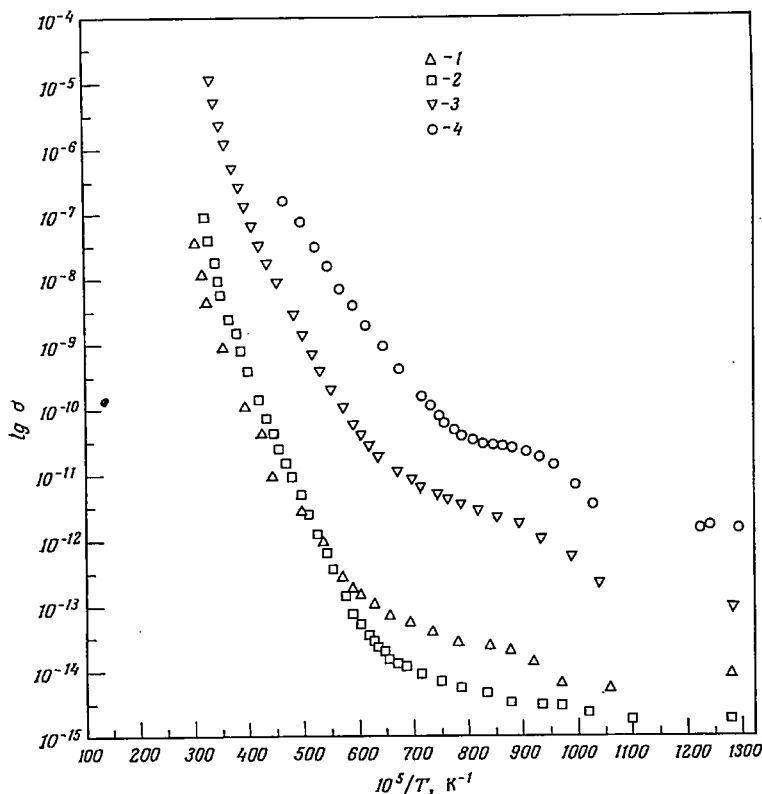
Ф и г. 6.18. Температурная зависимость термо-э. д. с. (правая шкала) и логарифма удельного сопротивления (левая шкала; сопротивление в Ом·см) для NiO, легированной 0,088% Li₂O [63].

При низких температурах следует ожидать преобладания механизма Миллера и Абрахамса с энергией активации ε_3 , величина которой по оценке должна составлять около 0,03 эВ. Измеренное значение энергии активации оказывается гораздо меньше. В работе [32] обсуждаются причины такого расхождения; наиболее вероятно, что начинает играть роль механизм, приводящий к закону $T^{-1/4}$.

На фиг. 6.18 показана температурная зависимость термо-э. д. с. Термо-э. д. с. меняет знак в области преобладания проводимости по примесям. Причины этого обсуждались в 6.4; они являются общими как для ионных, так и для ковалентных веществ.

6.8. ПРОВОДИМОСТЬ В СТЕКЛАХ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Многие стекла, содержащие ионы переходных металлов, например ванадия или железа, являются полупроводниками. Было установлено, что проводимость таких стекол, вообще говоря, определяется присутствием ионов с зарядом больше единицы, таких,



Ф и г. 6.19. Температурная зависимость логарифма удельной электропроводности в ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) для некоторых ванадиево-фосфатных стекол.

1 — молекулярное отношение $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{P}_2\text{O}_5$ равно 1 : 3; 2 — молекулярное отношение 1 : 1; 3 — 6 : 1; 4 — 7 : 1 [447].

как V^{4+} , V^{5+} или Fe^{2+} и Fe^{3+} . Электрон переходит от одного такого иона к другому, подобно тому как это происходит в окиси никеля, описанной выше. Следует отметить и важное отличие: в кристалле различные узлы, по которым может перемещаться электрон, идентичны, а различие в энергии электрона на этих узлах, приводящее к уширению Миллера — Абрахамса W_D , связано только с расстоянием от данного узла до заряженного примесного центра. В стек-

лах же окружение двухзарядного иона может быть различным. Здесь могут осуществляться две возможности. Одна из них заключается в том, что в процессе охлаждения стекла всегда возможна конфигурация атомов, окружающих ион V^{4+} , которая обеспечит образование ковалентных связей электрона на ионе V^{4+} . Эта ситуация иллюстрируется фиг. 2.15. Другая возможность реализуется в ванадиево-фосфатных стеклах, а также в стеклах, содержащих Cu^+ и Cu^{2+} , которые исследовались Дрейком и Сканланом [140]. Здесь в зависимости от скорости охлаждения стекла могут возникнуть как проводящее, так и непроводящее состояния.

Проводимость ванадиевых стекол описывается следующей формулой:

$$\sigma = c(1-c) \left(\frac{e^2}{RkT} \right) \exp \left(\frac{-2\alpha R - W}{kT} \right). \quad (6.8)$$

Здесь R — среднее расстояние между ионами, c и $(1-c)$ — относительные доли ионов V^{4+} и V^{5+} , обратный радиус α^{-1} состояния $\Psi \sim \exp(-\alpha r)$ относится к волновой функции электрона на ионе V^{4+} , а $W = W_H + 1/2 W_D$, где W_H — поляронный вклад и W_D — вклад Миллера и Абрахамса. Детальное обсуждение этой формулы проведено в работе Остина и Мотта [32]. Отметим две особенности. Величина W_H весьма велика при комнатной температуре ($\sim 0,4$ эВ) и стремится к нулю при понижении температуры, как это можно видеть из фиг. 6.19. Поведение проводимости стекол похоже на проводимость по примесям в окиси никеля. Причина уменьшения энергии активации в стеклах та же самая, что и в ионных кристаллах (см. 6.7). Другая особенность состоит в очень малом значении энергии активации W_D при низких температурах. Зависимость $\ln \rho$ от $1/T$ выглядит почти горизонтальной. Имеется и другое доказательство малости энергии активации. Как мы видели в 2.9.3, при $W_D \ll kT$ термо-э. д. с. дается формулой Хайкса:

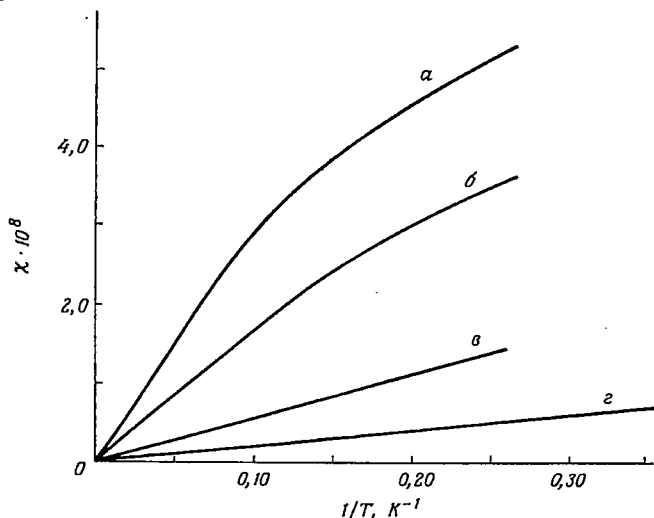
$$S = \left(\frac{k}{e} \right) \ln \left\{ \frac{c}{1-c} \right\}. \quad (6.9)$$

Ванадиевые стекла хорошо подчиняются этой закономерности. Причины, приводящие к малой величине энергии активации при низких температурах, не ясны.

6.9. МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

Электроны в зоне проводимости обладают диамагнетизмом Ландау; электроны на донорных или акцепторных состояниях или в примесных зонах тоже диамагнитны. В работе Сайто и др. [441] рассмотрен магнетизм электронов на металлической стороне перехода металл — неметалл. Здесь мы не будем обсуждать эту работу, упомянем лишь, что спиновой парамагнетизм Паули мал по сравнению с диамагнетизмом Ландау.

В работе Сондера и Стивенса [465] была измерена магнитная восприимчивость донорных центров в кремнии n -типа при концентрациях, соответствующих неметаллическому состоянию. Парамагнитный вклад показан на фиг. 6.20. Видно, что при концентрациях $n > 5 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$ возникают отклонения от линейного закона



Ф и г. 6.20. Температурная зависимость парамагнитного вклада в магнитную восприимчивость для легированного полупроводника вблизи перехода металл — неметалл [465].

Различные кривые соответствуют концентрациям примесей (см $^{-3}$): а — $3,5 \cdot 10^{18}$; б — $2,5 \cdot 10^{17}$; в — $5,7 \cdot 10^{17}$; г — $5 \cdot 10^{18}$.

($\chi^{-1} = kT/n\mu^2$), которые связаны, по-видимому, с перекрытием волновых функций электронов на центрах. Переход металл — неметалл происходит при концентрации $n \sim 4 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$. Необходимо подчеркнуть, что вблизи перехода перекрытие велико и следует ожидать больших отклонений от закона Кюри.

6.10. ЭФФЕКТ ХОЛЛА

Как утверждалось в 2.13, для перескокового режима проводимости следует ожидать, что коэффициент Холла R_H будет больше чем $(nes)^{-1}$ [16]. На фиг. 6.9 показан коэффициент Холла для концентраций, соответствующих металлической стороне перехода металл — неметалл. Наблюдаемая величина R_H не отличается от $(nes)^{-1}$. Это обстоятельство согласуется с другими данными, описанными в 2.12. Знак коэффициента Холла соответствует дыркам для материалов p -типа.

В работе Сасаки [444] были измерены холловские подвижности для случая, рассмотренного в 6.5.

6.11. МАГНИТНЫЕ ПОЛЯРОНЫ

Если атомы полупроводника обладают магнитными моментами, то носитель, движущийся в зоне проводимости или в валентной зоне, будет взаимодействовать с моментами атомов, причем это взаимодействие должно носить ферромагнитный характер. Наименьшей энергии будет соответствовать состояние, в котором спин носителя параллелен спинам атомов. Подобного рода взаимодействие впервые рассмотрел Зинер [553], предположивший, что может существовать косвенное обменное взаимодействие d -электронов ферромагнитного металла через посредство электронов проводимости, причем спины последних благодаря этому оказываются слегка поляризованными. Мы будем различать две существенно разные ситуации.

а) Носитель находится в обычной зоне проводимости или в валентной зоне и взаимодействует с моментами локализованных состояний. Квантовые числа этих состояний отличны от квантовых чисел зонных состояний. Примером может служить EuS и подобные ему материалы. Обычно считается, что в этих веществах дно зоны проводимости имеет симметрию $6s$ -состояния, тогда как механическим моментом обладает незаполненная $4f$ -оболочка; это будет обсуждено ниже.

б) Носитель взаимодействует с моментами других носителей, находящихся в той же зоне. Пример — дырки в антиферромагнетике NiO . В 5.2 было описано движение дырок через перемещения заряда иона Ni^{3+} . Аналогичный пример представляют ионы V^{4+} и V^{2+} в V_2O_3 .

Влияние электронного газа на образование дальнего магнитного порядка впервые изучалось в работе Де-Женна [125] для веществ типа сульфида европия, легированного сульфидом гадолиния. Оказалось, что возможно образование как ферромагнитной, так и спиральной структур. В работах Уайта и Вулси [539], Бринкмана и Райса [67] и Мотта и Зайнамона [382] рассматривалось влияние спинов на эффективную массу и было найдено, что это влияние, вообще говоря, мало. Исключение составляют состояния в «хвосте» зоны. В этой связи мы рассмотрим носители в антиферромагнитном кристалле, таком, как NiO при нулевой температуре. Введем взаимодействия между спином носителя и спиновой системой J_1 и взаимодействие J_2 — между моментами в спиновой системе. Предположим, что $J_1 \gg J_2$. Будем считать, что носитель ориентирует спины в сферической области радиусом R . Нетрудно заключить аналогично тому, как это делалось для поляронов в гл. 4, что кинетическая энергия носителя равна $\hbar^2\pi^2/2mR^2$. Будем называть носитель вместе с поляризованным им спиновым кластером «магнитным поляроном». Полная энергия его равна

$$\frac{\hbar^2\pi^2}{2mR^2} + \frac{4\pi}{3} \frac{R^3}{a^3} J_2 - J_1. \quad (6.10)$$

Минимизируя ее по R , находим

$$R^5 = \frac{\hbar^2 \pi a^3}{4mJ_2}. \quad (6.11)$$

При этом полная энергия (6.10) равна

$$\frac{5\hbar^2 \pi^2}{6m} \left(\frac{4mJ_2}{\hbar^2 \pi a^3} \right)^{2/5} - J_1. \quad (6.12)$$

Спиновый полярон может образоваться только в том случае, если величина (6.12) отрицательна; при этом внутри кластера все моменты будут ориентированы параллельно спину носителя. Если же энергия (6.12) положительна, то влияние обменного взаимодействия приводит к малым поправкам.

Для оценки эффективной массы спинового полярона мы будем считать, следуя Де-Женну, что угол отклонения спинов среды θ , обусловленный спином носителя, плавно стремится к нулю, когда r/R становится больше единицы. Тогда при смещении полярона на одну постоянную решетку возникает следующая добавка к энергии:

$$\prod_r \cos \theta_{r, r+1}, \quad (6.13)$$

где $\theta_{r, r+1}$ есть изменение угла отклонения, возникающее при смещении носителя на постоянную решетку. Можно ожидать, что $\theta_{r, r+1} \sim a/R$, тогда величина (6.13) по порядку равна $\prod(1 - a^2/2R^2)^{(R/a)^3}$ и при больших R сводится к $\text{const } e^{-\gamma R/a}$, где γ — некоторая постоянная порядка единицы, которую мы здесь не предполагаем вычислять. Если считать, что величина $\text{const } e^{-\gamma R/a}$ пропорциональна $\hbar^2/m_p a^2$, где m_p — масса полярона, то масса m_p оказывается пропорциональной $e^{\gamma R/a}$. Таким образом, влияние спинов на эффективную массу велико и последняя может оказаться значительно больше массы свободного электрона. Мы считаем, однако, что образование спинового полярона в идеальной решетке само по себе не приводит к перескоковому механизму проводимости.

При температурах выше точки Кюри (или Нееля) спиновый полярон будет перемещаться с помощью диффузионного механизма. Последний мы представляем себе качественно следующим образом. Некоторый спин на периферии полярона по истечении времени τ (время релаксации спиновой волны) изменит свою поляризацию на обратную. Каждый такой акт переворота полярон будет воспринимать как диффузионное перемещение на малое расстояние $(a/R)^3 R$, так что коэффициент диффузии будет равен $D \approx 1/6 a^6 / R^4 \tau$. Используя соотношение Эйнштейна, получаем следующее выражение для подвижности:

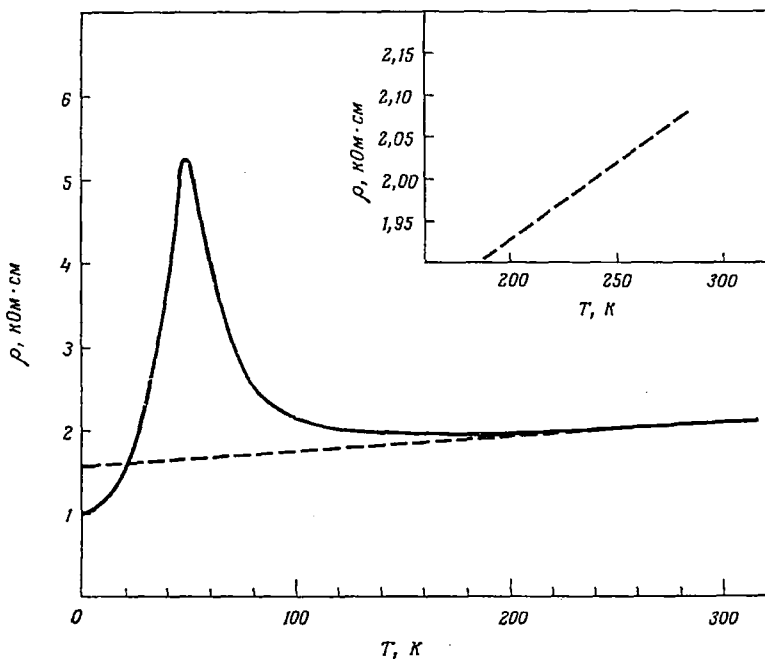
$$\mu \approx \frac{1/6 e a^6}{R^4 \tau k T}.$$

Подвижность быстро убывает с ростом радиуса полярона.

Другой подход к движению полярона, основанный на представлениях о движении доменной стенки, был развит в работе Касуя, Янасе и Такеда [270].

6.12. МАГНИТНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Полупроводники EuS и EuSe являются ферромагнетиками со слабой связью между спиными $4f$ -оболочки ионов европия; их температура Кюри (T_c) очень низка, в гелиевом интервале температур.

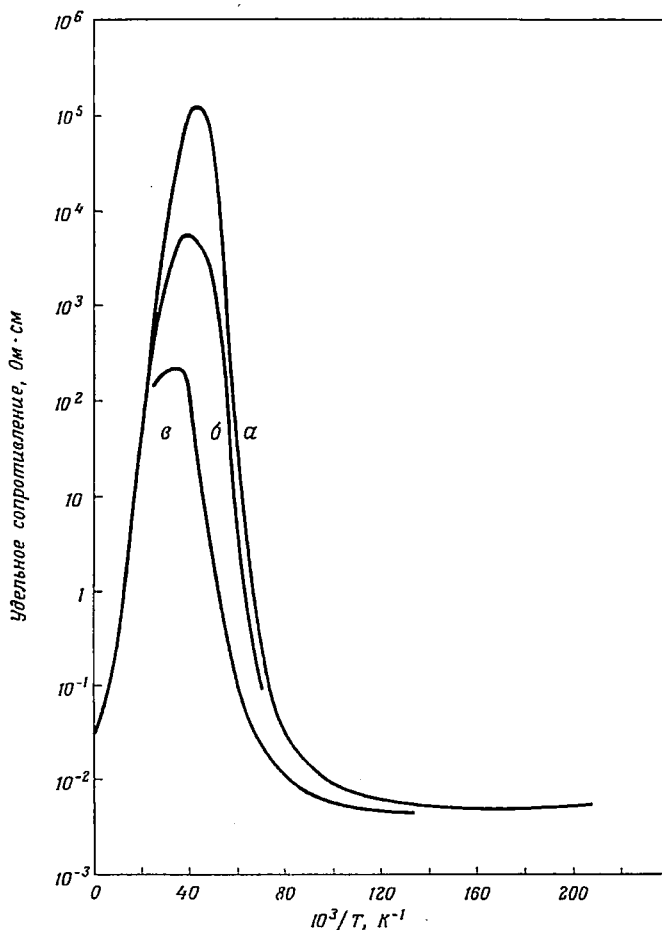


Фиг. 6.21. Температурная зависимость удельного сопротивления ($\text{k}\Omega\cdot\text{см}$) для $\text{Eu}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{S}$ [524].

В правом углу — высокотемпературный участок в увеличенном масштабе.

Они становятся примесными при легировании их сульфидом гадолиния или лантана (GdS , LaS). При этом происходит замещение двухвалентного металла трехвалентным. Зона проводимости (на своем дне) обладает симметрией $6s$, и подвижность электрона в такой зоне высока, порядка $10^3 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [349]. При легировании величина T_c сильно возрастает. Мы уже упоминали в 5.2 об этом примере сильного косвенного обмена $6s - 4f$ при очень слабом прямом обмене $4f - 4f$. Поэтому можно ожидать сильного рассеяния электронов проводимости на флуктуациях намагниченности вблизи температуры Кюри. Именно здесь будет достигаться

условие максимальной интенсивности рассеяния, заключающееся в том, что длина волны флуктуации порядка дебройлевской длины волны электрона [126]. На фиг. 6.21 показана зависимость сопротивления от температуры, полученная Мольнаром и Касуя [524]

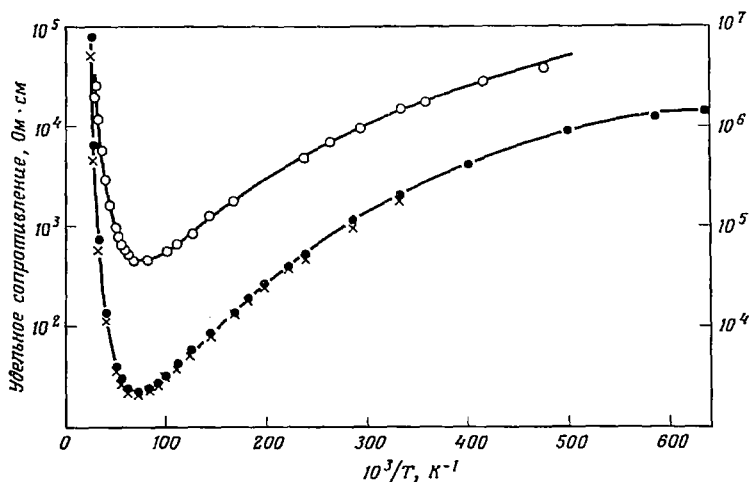


Фиг. 6.22. Температурная зависимость удельного сопротивления $\text{Eu}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{S}$ при различных значениях магнитного поля [349].
 α — $H = 0$; β — $H = 5$ кЭ; γ — $H = 14$ кЭ.

на веществе $\text{Eu}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{S}$. Вещество обладает металлическим характером проводимости, однако вблизи температуры Кюри возникает сильное рассеяние, благодаря которому длина пробега уменьшается примерно в 5 раз.

При более низких концентрациях (0,01% Gd или 0,05% La) возникает новое интересное явление, которое представлено кривой

на фиг. 6.22. При низких температурах проводимость вещества имеет металлический характер; концентрация носителей соответствует металлической стороне перехода Мотта. Однако вблизи температуры Кюри сопротивление возрастает на семь порядков.

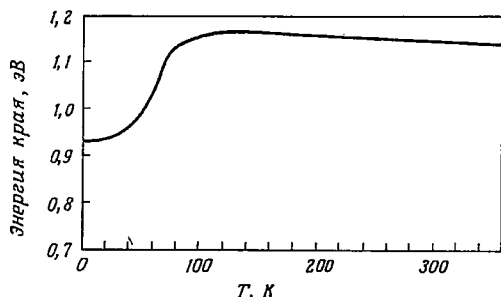


Ф и г. 6.23. Температурная зависимость удельного сопротивления EuO , легированного избытком Eu [523].

При низких температурах имеется участок $\rho \sim T^{1/4}$. Правая шкала относится к верхнему графику. Нижняя кривая описывает удельное сопротивление образца после термообработки.

Невозможно представить, чтобы это было связано со спиновым рассеянием. Касуя и Янасе [269] интерпретируют этот эффект как возникновение локализации электронов на примесных центрах по мере приближения температуры к точке Кюри (со стороны низких температур). Локализованные состояния образуются благодаря поляризации спинов $4f$ -электронов окружающих атомов. Плотность локализованных состояний весьма высока, хотя энергия их выше, чем для нелокализованных. Вследствие энтропийного выигрыша при достаточно высоких температурах свободная энергия локализованных состояний окажется ниже, и они начнут заполняться. Когда температура станет выше точки Кюри, то благодаря флуктуациям намагничивания произойдет сильная хаотизация энергии на различных узлах, и перенос носителей будет определяться перескоковым механизмом. Большая энергия активации обусловлена тем, что электрон перескакивает с узла, где он поляризовал окружение, на соседний пустой узел, спин которого ориентирован случайно. Этот спиновый беспорядок устраняется при включении магнитного поля, благодаря чему у магнитных полупроводников очень велико отрицательное магнетосопротивление (фиг. 6.22).

Как обнаружил Пенни [408] (см. также [526]), фотопроводимость чистого селенида европия имеет ту же температурную зависимость, что и темновая проводимость селенида европия, легированного гадолинием. Характер темновой проводимости при больших концентрациях гадолиния дает серьезные основания полагать, что спиновые поляроны дают неактивационный вклад в проводимость кристалла. Это согласуется с нашими теоретическими представлениями и находится в соответствии со свойствами NiO (гл. 4). Весьма вероятно, что фотоэлектроны в EuSe движутся по примесной зоне, образованной вакансиями анионов. Радиус спинового полярона намного больше постоянной решетки, но значительно меньше расстояния между примесями, так что для описания полярона применима теория Касуя — Янасе.



Ф и г. 6.24. Температурная зависимость края оптического поглощения кристалла EuS [177]. Видно магнитное красное смещение. Край определен при коэффициенте поглощения $\alpha \sim 800 \text{ см}^{-1}$. Магнитное поле равно 2 кЭ.

На фиг. 6.23 показана аналогичная температурная зависимость темного сопротивления окиси EuO, легированной примесью Eu. В ферромагнитной области ($10^3/T > 100$) проводимость осуществляется с помощью перескоков, поскольку логарифм сопротивления пропорционален $T^{-1/4}$, как это следует ожидать для проводимости по примесям.

Эффект, который не зависит от наличия примесей, — это генерация экситонов при поглощении света в линии $4f - 5d$. Энергия перехода падает на 0,05 эВ, когда температура становится ниже точки Кюри, поскольку при этом возбужденный светом электрон имеет спин, параллельный спинам $4f$ -электронов. Этот эффект демонстрируется графиком на фиг. 6.24.

6.13. МАГНЕТОСОПРОТИВЛЕНИЕ

В полупроводниках и нормальных металлах величина ($\rho - \rho_0$) ρ возрастает в слабых магнитных полях пропорционально H^2 . Для металлических сплавов справедливо правило Колера, согласно которому при изменении остаточного сопротивления сплава ρ_0 относительная величина магнетосопротивления $\Delta\rho/\rho_0$ остается универсальной функцией аргумента H/ρ_0 . Пишард [414] дал объяснение этому правилу, указав, что электрон между последовательными столкновениями проходит малую часть орбиты в магнитном

поле, так что при этом

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \text{const} \left(\frac{eHL}{mv} \right)^2,$$

где v — скорость Ферми электрона в металле (или средняя скорость в полупроводнике); L — длина свободного пробега. Согласно этой формуле, магнетосопротивление примесных зон (металлической области проводимости) должно быть малым, поскольку длина свободного пробега L мала. По этой же причине магнетосопротивление не наблюдалось в аморфных полупроводниках, описанных в следующей главе. Перенос тока в них обусловлен электронами с энергией выше уровня E_c , отделяющего локализованные состояния от делокализованных (см. 2.9.2).

В случае вырожденных материалов с узкими зонами (в частности, с примесной зоной) можно предложить следующую общую причину возникновения магнетосопротивления. Магнитное поле увеличивает или уменьшает (в зависимости от направления спина) энергию Ферми на величину $\pm\mu_B H$, где μ_B — магнетон Бора. Если проводимость электронов $\sigma(E)$ при $T = 0$ определяется их граничной энергией, то в присутствии магнитного поля проводимость примет вид

$$\frac{1}{2} \{ \sigma(E + \mu_B H) + \sigma(E - \mu_B H) \}$$

т. е.

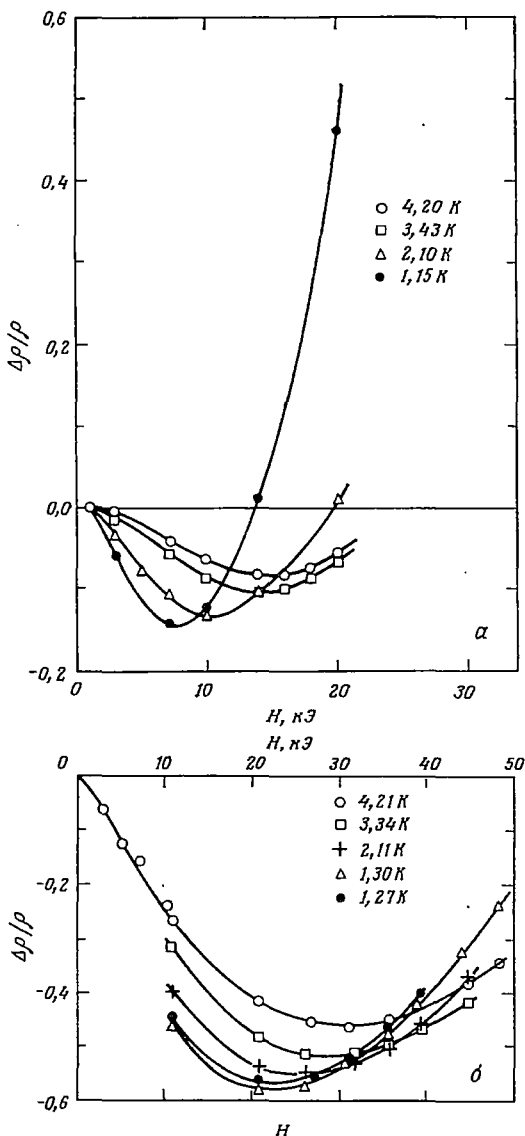
$$\delta\sigma = \frac{1}{2} \sigma''(E_F) (\mu_B H)^2. \quad (6.14)$$

Эта формула должна быть применима как к обычной проводимости, так и к перескоковой. В последнем случае ее не сопоставляли с экспериментальными данными. Магнетосопротивление, к которому приводит проводимость (6.14), обычно положительно, хотя можно указать несколько причин, благодаря которым знак (6.14) может измениться. Так, для области сильных магнитных полей Хробоcek, Проховский и Сладек [96] нашли, что при концентрациях, соответствующих перескоковому режиму, энергия активации ϵ_3 может возрастать с увеличением магнитного поля. Они связывают этот факт с переворотом спина носителя при перескоке. Хробоcek и Трыльский [97] теоретически изучили влияние сильного магнитного поля на вероятность перескока и обсудили зависимость положительного магнетосопротивления в германии n -типа от ориентации магнитного поля. Кроме отмеченной причины, всегда существует причина, обсуждавшаяся в последнем параграфе, посвященном магнитным полупроводникам. Электрон, находящийся в локализованном состоянии, ориентирует спины электронов, занимающих состояния по соседству, с которыми достаточно велики перекрытия орбиталей. При перескоке электрон оказывается в со-

стоянии, где спины окружающих электронов не имеют ориентации, вследствие чего энергия активации ε_3 возрастает на величину $\Delta\varepsilon_3$. Включение магнитного поля приводит к уменьшению $\Delta\varepsilon_3$. Детали такого механизма не разработаны, но мы полагаем, что он является важным для низкотемпературной проводимости аморфных веществ (7.4.7).

Другой эффект, существенный в Ge, InSb и других веществах, где велик радиус донорного центра, — это уменьшение области локализации волновой функции донорного состояния в сильном магнитном поле. Такой эффект был впервые предсказан Яфетом, Кейсом и Адамсом [547]. Связанное с ним увеличение энергии ионизации донора ε_1 наблюдалось Кейсом и Сладеком [278] в антимониде индия. Магнитное поле может вызвать переход металл — неметалл [47, 144, 221, 548].

Говоря о проводимости по примесной зоне в металлической области, мы можем отметить, что отрицательное магнетосопротивление в таком случае наблюдается очень часто. Типичная кривая магнетосопротивления показана на фиг. 6.25 [10]. Эффект наиболее



Фиг. 6.25. Магнетосопротивление кремния, легированного фосфором, в металлической области.

Верхний график соответствует $N_D - N_A = 4,43 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, нижний — $N_D - N_A = 8,02 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

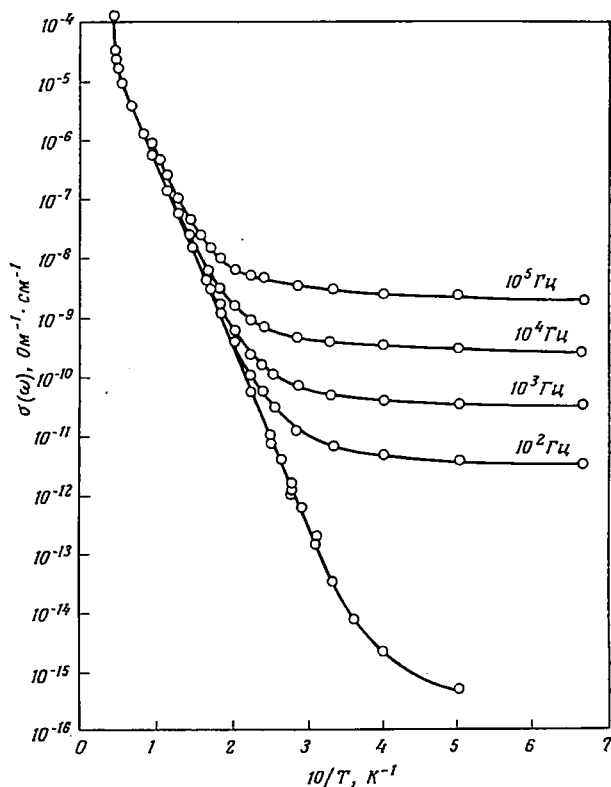
ярко выражен вблизи перехода металл — неметалл, на металлической стороне. Он велик только до тех пор, пока примесная зона не слилась с зоной проводимости. Тойодзава [507] впервые предположил, что этот эффект обусловлен наличием локализованных спинов. Он считал, что локализованные спины возникают на тех донорах, вокруг которых концентрация доноров уменьшена за счет флуктуаций. Отрицательное магнетосопротивление возникает вследствие рассеяния, зависящего от спина. Дальнейшее развитие этих идей было дано в работе Сасаки [443].

Мы также считаем, что отрицательное магнетосопротивление связано со спинами, однако полагаем, что эти спины не связаны с флуктуациями плотности. В соответствии с 5.4 должно существовать спиновое упорядочение на *любом* доноре при концентрациях, значительно превышающих пороговое значение для перехода металл — неметалл. Ввиду наличия спинового упорядочения плотность состояний соответствует двум перекрывающимся зонам Хаббарда, так что уровень Ферми лежит в псевдощели, если только компенсация не слишком велика. В псевдощели величина $\sigma''(E_F)$ положительна, что приводит к отрицательному магнетосопротивлению. В работе Мотта и Зайнамона [382] было дано именно такое объяснение в отличие от концепции рассеяния, зависящего от спина. В случае сравнительно низких концентраций изменение знака $\Delta\rho/\rho$ в более сильных полях, несомненно, обусловлено сокращением радиуса донорных состояний и связанным с этим уменьшением ширины зон Хаббарда. В случае высоких концентраций образование псевдощели в перекрывающихся зонах Хаббарда представляется невозможным; малое отрицательное магнетосопротивление, которое наблюдается в этом диапазоне концентраций, по-видимому, вызвано быстрым ростом подвижности при увеличении энергии (что и приводит к положительной σ'' , см. замечание на стр. 197).

6.14. ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА

В гл. 2 было установлено, что проводимость $\sigma(\omega)$, а следовательно, и коэффициент поглощения света α должны изменяться как $\omega^2 \{\ln(I_0/\hbar\omega)\}^4$ в пределе низких частот и низких температур. Насколько нам известно, пока еще не было выполнено экспериментов при достаточно низких частотах и температурах, чтобы проверить эту формулу. В работах Камминга и др. [110] и Блиновского и Мицельского [56] были даны более сложные формулы для коэффициента поглощения, которые применимы при частотах, при которых коэффициент поглощения проходит через максимум, и в таком интервале температур, где $\sigma(\omega)$ еще уменьшается с температурой. Эти формулы сравнивались с экспериментом, выполненным Танака и Фэном [491] и Милвордом и Нейринджером [353].

Прямые оптические переходы, наблюдавшиеся в этих работах, существенно отличались от потерь дебаевского типа, возникающих при термически активированных перескоках, которые обсуждались в 2.10. Дебаевские потери впервые наблюдались Поллаком и Джеболлом [421] в кремнии *n*-типа. Некоторые результаты приведены на фиг. 6.26. Теория, которая была дана этими авторами



Ф и г. 6.26. Температурная зависимость удельной электропроводности на переменном токе для кремния *n*-типа при малой степени компенсации [421].

и развита в последующих работах Поллака [417, 418], весьма сходна с изложенной в 2.10, за исключением предположения о случайном распределении энергий. Для малых компенсаций это допущение несправедливо и расчет становится более сложным. Тем не менее основные результаты сохраняют силу, в частности выражение

$$\sigma_{\omega} = \sigma - \sigma_{\infty} = A\omega^s,$$

где σ_{\sim} — проводимость на переменном токе, σ_{\sim} — проводимость на постоянном токе; показатель степени s близок к 0,8, величина A не зависит от температуры, за исключением случая предельно низких температур. Так же, как и в гл. 2, основной процесс является процессом дебаевского типа, и главный вклад в поглощение дают пары центров, для которых разность энергетических уровней W_D порядка kT , а расстояние R между ними такое, что

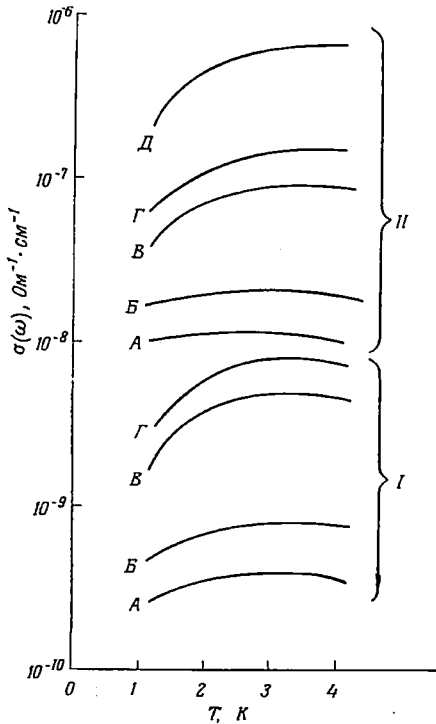
$$v_{\text{фон}} e^{-2\alpha R} \sim \omega.$$

Теория предсказывает, что частотная зависимость проводимости имеет вид

$$\sigma(\omega) \sim \omega \left\{ \ln \left(\frac{v_{\text{фон}}}{\omega} \right) \right\}^4.$$

Этот вывод подтверждается экспериментальной зависимостью $\sigma(\omega) \sim \omega^{0,8}$, которая наблюдается на германии и кремнии, где $v_{\text{фон}} \sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$. Однако величина v_p , как было показано в 4.2, очень чувствительна к ряду физических параметров. Так, если вокруг центра возникает сильная поляризация, то при низких температурах $v_{\text{фон}}$ будет содержать множитель $e^{-2\gamma}$ (см. 4.6), а при высоких, когда $T > \Theta/2$, — множитель $\exp(-W_H/kT)$.

Обсудим теперь температурную зависимость. В гл. 2 предполагалось, что компенсация не мала и что тепловая энергия kT мала по



Ф и г. 6.27. Температурная зависимость проводимости (на переменном токе) различных образцов германия p -типа при высокой компенсации для двух частот: 10^3 Гц (I) и 10^5 Гц (II) [200].

сравнению с шириной зоны. Поэтому доля электронов, способных совершать перескоки, была пропорциональна kT , причем доля пустых мест, куда они могли попадать, также была пропорциональна kT . Кроме того, при использовании соотношения Эйнштейна величина kT появлялась в знаменателе выражения для проводимости, так что окончательно $\sigma \sim kT$. Следует отметить, что в работе Поллака и Джеболла [421] степень компенсации K была мала и «дырки» были поэтому невырождены. Отсюда сле-

дует, что одна степень kT выпадает, поэтому σ не зависит от T^1).

Голин [200] измерял проводимость p -германия на переменном токе; его работа отличалась от работы Поллака и Джеболла в том отношении, что компенсация K была велика ($K \approx 0,4$). В этом случае величина $\sigma(\omega)$ должна быть пропорциональна T . Некоторые результаты приведены на фиг. 6.27.

¹⁾ При очень низких температурах следует ожидать резкого падения σ с температурой, $\sigma \sim T^2$ [417].

Замечание автора при корректуре. В работе Вольфа и др. [545] изучался энергетический спектр полупроводников методом туннельного барьера. Было получено наиболее прямое доказательство существования псевдощели, возникающей при перекрытии двух зон; модель псевдощели использовалась в 6.14 для объяснения отрицательного магнетосопротивления. В работе Мотта [374] обсуждался вопрос о том, может ли существовать псевдощель в отсутствие магнитного порядка.

НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

7.1. ВВЕДЕНИЕ

Одна из главных целей настоящей книги состоит в том, чтобы использовать теоретические представления, изложенные в предыдущих главах, для объяснения свойств аморфных полупроводников. В этой главе мы опишем несколько экспериментальных методик, которые применяются для измерения параметров таких полупроводников, а также результаты измерений и модели, предложенные для интерпретации этих результатов. Более детальное описание свойств отдельных веществ будет дано в трех последних главах.

Изучение ряда физических явлений часто дает достаточную информацию об аморфном полупроводнике, и на это мы обращаем внимание в настоящей главе. Однако для некоторых изученных материалов интерпретация таких явлений была проведена несколько поспешно. По мере проведения более тщательных измерений становится ясно, что каждый аморфный полупроводник, так же как и кристаллический, обладает своими индивидуальными свойствами, в связи с чем и возникают новые схемы обобщения свойств аморфных полупроводников.

В этой главе содержатся разделы, посвященные получению веществ и их классификации, изучению их структуры, электрическим измерениям, фотопроводимости, оптическому поглощению, эффектам в сильных электрических полях. Мы также дадим краткий обзор основных представлений, развитых в гл. 2.

7.2. ПОЛУЧЕНИЕ АМОРФНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ
И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

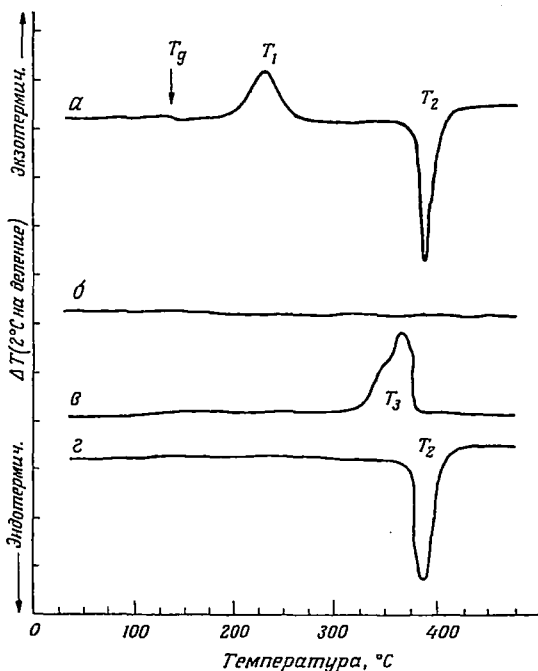
Существует два обычных способа получения аморфных твердых тел: а) нанесение на подложку путем распыления и б) охлаждение расплава ¹⁾.

Первым способом изготавливаются тонкие пленки, а вторым — объемные образцы. Если материал возможно получить в аморфной

¹⁾ К другим методам изготовления относятся электролитическое осаждение из растворов и облучение кристаллических материалов высокоэнергетичными частицами (нейтронами и ионами).

фазе охлаждением из расплава, то обычно его можно получить также и распылением. «Щель толщин», существующая между образцами, изготовленными распылением и охлаждением, может быть сужена или даже перекрыта путем использования различных способов уточнения образцов, например травления. Существуют, однако, различия в структуре у материалов, полученных различными способами, так что при сравнении их свойств следует соблюдать известную осторожность.

Вещества, полученные охлаждением расплава, обычно называют *стеклами*. Они имеют более высокую стойкость по отношению



Ф и г. 7.1. Записи дифференциального теплового анализа $\text{Ge}_{16}\text{Te}_{82}\text{Sb}_2$ [189].
 а — нагрев со скоростью 25 К/мин; б — быстрое охлаждение; в — медленное охлаждение; з — нагрев.

к кристаллизации, чем аморфные вещества, полученные путем напыления. Благодаря такой стойкости в ряде случаев удается перекрыть весь интервал температур размягчения, вплоть до жидкого состояния без появления каких-либо признаков фазовых переходов. Такие стабильные стекла имеют, однако, фазовый переход второго рода вблизи температуры стеклования T_g . Этот переход соответствует появлению новых внутренних степеней свободы тела и проявляется в возникновении размягчения; при этом возрастают

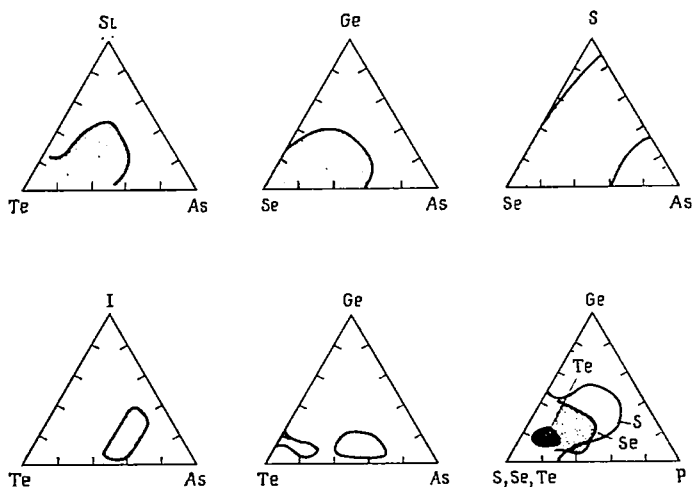
теплоемкость и коэффициент теплового расширения. В менее устойчивых стеклах, например, таких, состав которых лежит вблизи границ области стеклообразования в многокомпонентной системе (см. фиг. 7.2), при медленном нагревании может происходить расслоение фаз и кристаллизация. При дальнейшем нагреве происходит расплавление, и свойства вещества в жидком состоянии (например, температурная зависимость электропроводности) подобны свойствам неупорядоченного твердого тела при температурах ниже точки кристаллизации. Чтобы получить стекло и избежать кристаллизации, часто требуется быстрое охлаждение. Например, в случае As_2Te_3 для получения стекла следует проводить очень быстрое «ступенчатое» охлаждение. С другой стороны, стабильное стекло As_2Se_3 можно получить при очень малой скорости охлаждения ввиду крайне медленного процесса кристаллизации. Пример материала, обладающего промежуточными свойствами (по отношению к упомянутым выше экстремальным), показан на фиг. 7.1. Здесь приведены результаты дифференциального теплового анализа вещества $Ge_{10}Te_{82}Sb_2$, проведенного Фрицше и Овшинским [189]. Нагрев стекла со скоростью $25^\circ C/мин$, показанный на кривой *a*, характеризуется небольшой ступенькой при температуре стеклования T_g , за которой следует экзотермический пик кристаллизации при T_1 и эндотермический пик плавления при T_2 . Быстрое охлаждение, со скоростью свыше $50^\circ C/мин$, показано на кривой *б*. Здесь не происходит никаких реакций и сохраняется высокотемпературное разупорядоченное состояние. Медленное охлаждение, со скоростью менее $10^\circ C/мин$ (кривая *в*), характеризуется экзотермическим процессом при температуре T_3 , ниже которой материал оказывается частично кристаллизованным. Последующее нагревание этого материала (кривая *г*) характеризуется только эндотермическим процессом при температуре T_2 .

На фиг. 7.2 показаны области стеклообразования для нескольких тройных систем. Другие примеры имеются в книге Роусона [426] и статье Тернболла [511], где даны также детальные сведения о методике изготовления стекол, их свойствах и стабильности. Стабильность стекол связана с их структурой. Так, решетка селена в кристаллической фазе состоит из винтообразных цепей, сложенных параллельно друг другу (гл. 10). Атомы в цепях обладают сильной ковалентной связью; связь между цепями слабая, по-видимому типа Ван-дер-Ваальса. В жидкой фазе цепи ориентированы случайно. При быстром охлаждении расплава вязкость становится очень высокой, прежде чем цепи успевают ориентироваться, и возникает стеклообразное состояние. Добавление в расплав теллура приводит, как считают, к упорядочению цепей (поскольку связь $Se - Te$ слабее, чем связь $Se - Se$). Поэтому кристаллизация становится более вероятной. С другой стороны, мышьяк является примесью, дающей поперечные связи между це-

пиями, что затрудняет ориентацию, сопровождающую процесс кристаллизации.

Большинство аморфных тел, которые можно получить охлаждением расплава, представляет собой широкозонные полупроводники, в которых щель подвижности (см. определение в 2.9 и 7.3) превосходит 1 эВ. Примерами могут служить селен, As_2Se_3 и сходные халькогенидные вещества, многокомпонентные системы, такие, как $CdGeAs_2$, и обычные боросиликатные стекла.

Такие вещества, как Te, Ge, Si, В и GeTe, которые нельзя получить в стеклообразном состоянии путем закалки расплава, могут



Ф и г. 7.2. Приблизительные границы областей стеклообразования в некоторых тройных системах [175, 220, 243, 244, 297, 298, 404].

быть получены в аморфном состоянии путем напыления. В случае Ge и Si было установлено, что координационные числа в жидкости равны 6 и 8 соответственно, тогда как в кристалле координационное число равно 4. Различие в значениях координационных чисел в жидком и кристаллическом состояниях характерно для этих материалов¹⁾). Щели подвижности, как правило, весьма малы, меньше 1 эВ. При напылении этих веществ следует соблюдать осторожность, чтобы избежать нежелательной кристаллизации. Свойства таких пленок часто оказываются чувствительными к скорости напыления и к последующим циклам отжига, что говорит о структурных изменениях в пленках. Кристаллизация затрудняется при понижении температуры и многие материалы в аморфном состоя-

¹⁾ Теллур, которому посвящена гл. 10, составляет исключение.

Классификация аморфных полупроводников на основе
первой координационной сферы (координационное число
в аморфном и кристалл

Числа, стоящие после двоеточия, описывают среднее число соседних атомов

Структурный тип	Аморфное вещество	n_1 в аморфном веществе		
Тетраэдрический	Элемент {	Ge	4	
	$A^{IV}B^{IV}$	Si	4	
	$A^{III}B^V$	SiC	4	
	$A^{III}B^{VI}$	GaSb	4	
	$A_2^{III}B_3^{VI}$	InSe	In : 3, 46Se; Se : 3,46In In : 0,95In	
	$A_2^{III}B_3^{VI}$	$(Ga, In)_2(Se, Te)_3$	In : (3,91—4,01)Se Se : (2,59—2,67)In	
	$A^{II}B^{IV}C_2^V$	CdGe(P, As) ₂	(P, As) : 2Cd, 2Ge	
Слоистый	$A_4^{III}B_3^{IV}$	N_4Si_3	Si : 4N	
	Элемент {	C	3,2—3,4	
		As	3	
		Sb	3	
	$A_2^VB_3^{VI}$	$(As, Sb, Bi)_2(S, Se, Te)_3 +$ $+ (A^{III}, B^{IV}, C^{VII})$	(As, Sb, Bi) : (2,9— 3,6) (S, Se, Te) (S, Se, Te) : (2,0— 2,4) (As, Sb, Bi)	
	Цепи и кольца	Элемент {	Se	2
			Te	—
Икосаэдрический		Элемент {	B	6

нии можно получить только тогда, когда подложка находится при температуре жидкого азота или еще более низкой.

Детальные сведения о приготовлении тонких пленок читатель может найти в работах, ссылки на которые приведены в последующих главах, посвященных конкретным веществам, а также в книгах Чопры [93] и Холланда [247].

В настоящее время наилучший способ классификации аморфных полупроводников, вероятно, соответствует разбиению их на группы с одинаковым структурным окружением ближнего порядка. Общее правило, впервые отмеченное Йоффе и Регелем [257], состоит в том, что в аморфном теле сохраняется координационное число соответствующего кристалла. Это правило применимо почти

Таблица 7.1

структуры ближнего порядка и сравнение параметров n_1 ; расстояние между ближайшими соседями r_1) в аморфном состоянии

того сорта, который указан непосредственно за этим числом [213].

n_1 в кристалле	r_1 в аморфном веществе	r_1 в кристалле	Конкретное вещество
4	2,47—2,54	2,43	Ge
4	2,37—2,41	2,35	Si
Si : 4C; C : 4Si	—	—	SiC
Ga : 4Sb; Sb : 4Ga	2,65	2,638	GaSb
In : 3Se; Se : 3In	In—Se : 2,60	In—Se : 2,50	InSe
In : 1In	In—In : 3,15	In—In : 3,16	
(Ga, In) : 4(Se, Te)	2,57—2,60	2,58	In ₂ Se ₃
(Se, Te) : 2,66(Ga, In)			
(P, As) : 2Cd, 2Ge	2,50	Cd—P : 2,55	CdGeP ₂
Si : 4N	~ 1,7	Ge—P : 2,33	
4	~ 1,5	1,7—1,8	алмаз графит As Sb
3		1,54	
3		1,41	
3		2,51	
(As, Sb, Bi) : 3(S, Se, Te)	2,87	2,87	
(S, Se, Te) : 2(As, Sb, Bi)			
2	2,31—2,34	r_1 в кристалле \approx	Se
2	—	$\approx r_1$ в аморфном	
~ 6	—	~ 1,8	

ко всем исследованным до сих пор аморфным полупроводникам¹⁾. Для тех составов, у которых отсутствует соответствующая кристаллическая фаза, это правило, разумеется, теряет силу. Однако оно дает основания считать, что, например, в системах, содержащих As и Se, при низких концентрациях As будут доминировать селеноподобные структурные элементы, тогда как при высоких концентрациях As должна проявляться тенденция к образованию элементов типа As₂Se₃. В табл. 7.1 (из работы [206]) в левом столбце указаны основные структурные группы, т. е. такие элементы или

¹⁾ В работах Бетса и др. [52] и в гл. 8 обсуждается GeTe, являющийся, по-видимому, исключением.

комплексы, которые, например, имеют тетраэдрические связи, или кристаллизуются слоями, или образуют кольца и т. д. В таблице указано большинство изученных в настоящее время стехиометрических аморфных полупроводников, однако она не является полной. Символ n обозначает первое координационное число, символ r — расстояние между ближайшими соседями. Эти столбцы будут обсуждаться ниже.

Такая схема классификации была использована при распределении экспериментальных результатов по главам 8—10. Из числа веществ, описанных в табл. 7.1, следует отметить обычные боросиликатные и фосфатные стекла, содержащие металлческие ионы, стекла на основе окислов переходных металлов (гл. 4) и ряд многокомпонентных стекол, содержащих элементы, приведенные в табл. 7.1 не в стехиометрических пропорциях. Свобода нарушения стехиометрических пропорций является одной из наиболее важных особенностей аморфных полупроводников, и многокомпонентные системы, содержащие один или несколько халькогенидных элементов (S, Se, Te), становятся объектами наиболее интенсивного исследования, в частности для прикладных целей.

7.3. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУР АМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВ

В аморфных твердых телах отсутствует трехмерная периодичность¹⁾. Расположение атомов в таких телах не является, однако, совершенно случайным, как это имеет место в газах. Силы связи, действующие между атомами в жидкости, очень близки к тем, которые действуют в кристалле, и хотя отсутствует *дальний* порядок, тем не менее сохраняется *ближний* порядок, существующий на небольшом числе постоянных решетки.

Для полного теоретического описания свойств аморфного тела требуется знать его структуру. Если даже учитывать лишь парные взаимодействия отдельных атомов и ограничиться ближним порядком, то возможно огромное количество различных структур для любого аморфного материала. Поэтому оказывается особенно существенным экспериментальное определение ближнего порядка и его действительной протяженности. Ближний порядок определяет многие физические свойства. Если не наблюдаются объекты с размерами более 50 Å, то это указывает на отсутствие кристаллизации или разделения фаз²⁾. В этом случае могут быть использованы методы, позволяющие получать большое разрешение, а именно

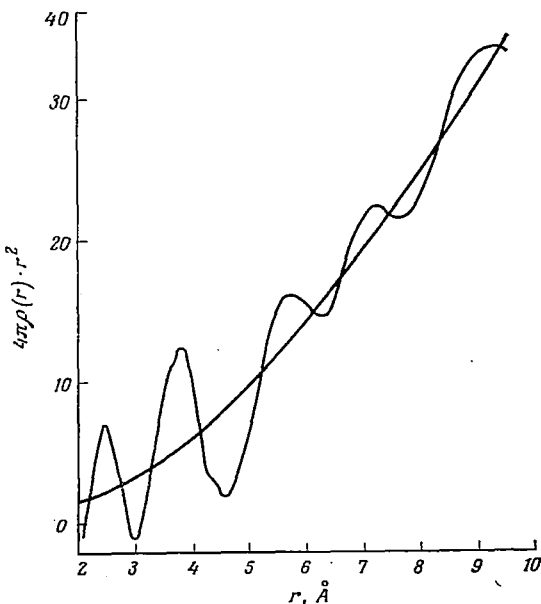
¹⁾ Благодаря такому определению термины «неупорядоченные», «некристаллические», «аморфные», «стеклообразные», «стекловидные» оказываются синонимами. Однако два последних предпочтительно употребляются для некристаллических тел, получаемых путем закалки из жидкого состояния.

²⁾ Для примера в начале книги приведены фотографии, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа.

дифракция электронов и рентгеновских лучей, инфракрасное поглощение и рамановская спектроскопия. Дифракция нейтронов в настоящее время широко не используется, хотя ее применяют для исследования жидких металлов и полупроводников (ср. 3.17). Дифракционные картины, даваемые аморфными твердыми телами, состоят из широких колец, без каких-либо признаков текстуры, указывающей на некоторую степень кристаллическости (см. фото в начале книги).

Измерив угловое распределение рассеянного излучения, можно восстановить радиальную функцию парного распределения $4\pi r^2\rho(r)$ с помощью преобразования Фурье. Эта функция дает среднее число пар атомов, разделенных расстоянием от r до $r + dr$. При нахождении такой функции обычно делают несколько упрощающих допущений; два из них мы здесь упомянем. Первое состоит в предположении однородности концентрации атомов. Это предположение справедливо для жидких металлов, но оно может оказаться неверным для аморфных полупроводников, в которых весьма вероятно присутствие пустот или трещин. Второй источник искажения радиального распределения, который может вызвать появление ложной структуры, заключается в ограниченном интервале интегрирования в преобразовании Фурье. Для построения правильного радиального распределения $4\pi r^2\rho(r)$ требуются значительная осторожность и большое мастерство.

Если первый максимум этого распределения хорошо отделен от последующих, то площадь под ним дает число атомов в первой координационной сфере. Положение пика характеризует среднее расстояние до ближайшего соседа. На фиг. 7.3 показано типичное радиальное распределение для аморфного германия [431]. Колебания плотности происходят вблизи параболы, которая дает радиальное распределение в гипотетической аморфной среде, имеющей ту



Фиг. 7.3. Радиальная функция распределения для аморфного германия [431].

же плотность, что и реальная, но в которой материя однородно распределена в пространстве. Хотя первые координационные сферы хорошо определены, ширины пиков связаны с разбросом межатомных расстояний и убывание амплитуды осцилляций с радиусом r свидетельствует об отсутствии дальнего порядка. В аморфном германии первые два координационных числа равны 4 и 12, так же как и в кристалле. Среднее межатомное расстояние, однако, на 3% больше.

Табл. 7.1 содержит подобные сведения и о других аморфных полупроводниках. Так, например, в кристаллическом InSe в первой координационной сфере имеются атомы обоих сортов. Каждый атом In окружен четырьмя соседями — три атома Se и один атом In, а каждый атом Se имеет окружение из трех атомов In и одного атома Se. В аморфном InSe первый максимум радиального распределения расщеплен на два пика; таким образом сохраняется та же конфигурация ближнего порядка, что и в кристалле.

В кристаллическом As_2Se_3 каждый атом As имеет в качестве ближайших соседей три атома Se, а каждый атом Se — два атома As. В аморфной фазе эти числа увеличиваются (что не отражено в табл. 7.1). При этом первые расстояния остаются близкими к сумме ковалентных радиусов As и Se. Можно заключить, что в аморфной фазе сохраняется слоистая структура, однако слои становятся «волнистыми» и, вероятно, в некоторых точках прикрепляются один к другому поперечными связями.

Мышьяк и сурьма в кристаллическом состоянии являются полуметаллами. В аморфном состоянии первое координационное число остается равным 3 и радиус первой координационной сферы также остается практически неизменным. Вещество, однако, приобретает полупроводниковые свойства [296]. Поэтому нельзя утверждать, что появление металлических или полупроводниковых свойств является следствием только той или иной величины координационного числа. В соответствии с представлениями, развитыми в гл. 2, конфигурация атомов в аморфном теле приводит к возникновению состояний, локализованных в пространстве. Энергии этих состояний располагаются вблизи энергии Ферми что особенно вероятно, если в кристаллической фазе плотность состояний вблизи энергии Ферми $N(E_F)$ мала. Такая ситуация возникает, например, в аморфных сплавах Mg — Bi (см. 3:16.2) и в аморфном углероде, полученном напылением [5].

Подробное обсуждение структуры аморфных полупроводников, исследованной методом дифракции рентгеновских лучей, читатель сможет найти в обзоре Григоровичи [206] и в цитированных там работах. В гл. 8—10 также содержатся более детальные сведения о структуре некоторых аморфных материалов.

Структурные модели жидкостей или аморфных твердых тел могут быть построены так, чтобы удовлетворять наблюдаемой

картине радиального распределения и в то же время соответствовать геометрии связей, действующих между атомами. В большинстве случаев такую программу можно выполнить довольно просто, если известна структура вещества в кристаллической фазе. На ее основе определяются главные структурные группы, которые затем располагаются в пространстве так, чтобы наилучшим образом соответствовать экспериментальным данным. Как мы увидим в следующей главе, при выполнении такой процедуры для аморфных германия и кремния потребовалась некоторая изощренность.

Спектры инфракрасного поглощения могут служить хорошим источником информации о структуре, однако для большинства аморфных тел они очень сложны, что весьма затрудняет определение структуры с их помощью. В этом отношении оказывается весьма успешным объединение с методикой рамановской спектроскопии, как это показано в работах, проведенных на аморфном селене и на системе сульфида-селенида мышьяка. Была проведена идентификация структурных групп (колец и цепей) и определены их относительные размеры (см. гл. 10).

Методом дифференциального термического анализа (ДТА) можно регистрировать структурные изменения в аморфных твердых телах, возникающие при изменении температуры [330]. Фрицше и Овшинский [189] изучали таким способом материалы, в которых существует эффект переключения. При высоких температурах для этой цели оказываются полезными измерения вязкости; таким способом Кизер и Бейли [273] установили, что в селене при повышении температуры или при добавлении примесей происходит разрыв цепей.

7.4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Здесь мы обсудим результаты измерений проводимости на постоянном и переменном токе, дрейфовой подвижности, эффекта Холла, термически активированной проводимости, термо-э. д. с. и магнетосопротивления. Методики, используемые для этих измерений на аморфных материалах, те же или весьма сходны с теми, которые употребляются при исследовании кристаллических полупроводников. С другой стороны, модели, на основе которых интерпретируются результаты измерений, как мы видели из этой книги, существенно различны. Мы начнем изложение с краткой сводки развитых ранее основных представлений и обсудим также некоторые новые аспекты, связанные с электрическими свойствами.

7.4.1. ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Прежде всего отметим (как это уже подчеркивалось в гл. 2), что плотность состояний является характеристикой, в одинаковой

мере применимой как к кристаллическим, так и к аморфным веществам. Она может быть определена с помощью такой методики, как фотоэмиссия. Однако следует отметить, что методы расчета плотности состояний для реальных аморфных тел еще пока не разработаны¹⁾. Поэтому наше обсуждение базируется на следующих допущениях.

а) Главные факторы, от которых зависит плотность состояний для данного вещества,— это первое координационное число и среднее межатомное расстояние (см. § 2.7). Таким образом, если координационное число постоянно, то никаких существенных изменений в плотности состояний не может происходить, за исключением тех, которые приводят к изменению удельного объема. Изменение чисел в более далеких координационных сферах будет, конечно, приводить к некоторому изменению плотности состояний. Аморфный и кристаллический германий имеют различные третьи координационные числа; влияние этого обстоятельства на плотность состояний мы обсудим в гл. 8. В кристаллическом теллуре изменение высоких координационных чисел сильно влияет на малую величину энергетической щели, и она очень изменяется при переходе к аморфной фазе (гл. 10).

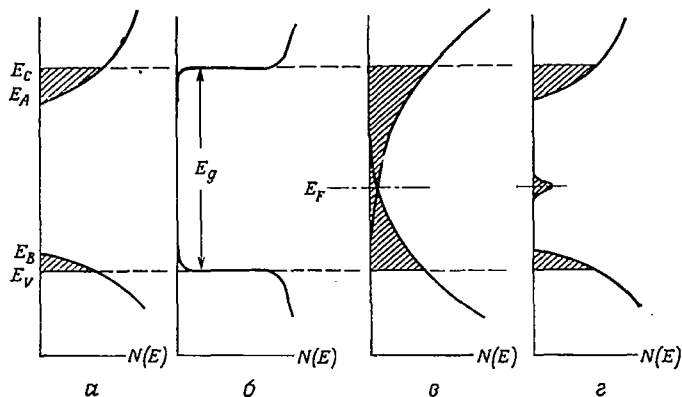
б) Волновой вектор k не является хорошим квантовым числом для электронных состояний в аморфных материалах. Если длина свободного пробега становится настолько малой, что $\Delta k/k \sim 1$, то состояния оказываются пространственно локализованными. Это утверждение, однако, не имеет силы для энергий вблизи уровня Ферми в жидких металлах, где плотность состояний велика, как это подчеркивалось в гл. 3. Это также несправедливо и для зоны проводимости в сжиженных благородных газах, где волновые функции подобны s -орбиталиам.

в) Если кристаллические полупроводники имеют экстремумы зоны проводимости или валентной зоны, в которых волновые функции подобны s -орбиталиам, то в аморфной фазе таких полупроводников появятся пространственно локализованные состояния. В зоне проводимости и в валентной зоне будут существовать граничные энергии E_C и E_V , которые отделяют локализованные состояния от нелокализованных. Когда энергия носителя проходит через граничное значение, происходит изменение подвижности примерно в тысячу раз («плечо», или «скачок», подвижности, см. 2.9.2). Щель подвижности определяется как разность энергий ($E_C - E_V$) (фиг. 7.4,а и б).

Таковы наши исходные гипотезы. Мы должны также задаться вопросом, имеются ли состояния в запрещенной энергетической зоне, и если они там имеются, то каково их происхождение и какова плотность этих состояний. По-видимому, наиболее удивительной

¹⁾ По этому поводу см. работы Мак-Гилла и Климь [279, 332].

особенностью аморфных полупроводников по сравнению с кристаллическими, является невозможность подвергать их легированию, изменяющему величину и тип проводимости. Добавление атомов с валентностью, отличающейся от валентности атома полупроводника, как правило, не приводит к заметному изменению проводимости¹⁾. Общепринятое объяснение сводится к тому, что аморфное тело, включая введенные в него примесные атомы, всегда



Ф и г. 7.4. Зависимость плотности состояний и подвижности от энергии в аморфных полупроводниках.

ведет себя как система с насыщенными связями (см. 2.8). Имеются данные, указывающие на то, что структурные дефекты в аморфных телах влияют на проводимость гораздо сильнее, чем примеси. Вторая (и не менее важная, чем первая) особенность аморфных полупроводников заключается в следующем. Энергия активации проводимости в интервале температур вблизи комнатной (т. е. наклон линии $\ln \sigma$ как функции от $1/kT$) оказывается равной приблизительно энергии фотона, соответствующей порогу сильного оптического поглощения (см., например, фиг. 7.31). Более того, в случаях, когда возможно сопоставление, эти энергии оказываются примерно равными соответствующей энергии собственного кристаллического полупроводника.

Представляется очевидным, что уровень Ферми лежит вблизи середины запрещенной энергетической зоны. Однако неясно, является ли аморфный полупроводник собственным или примесным. Под словом «собственный» мы здесь подразумеваем, что положение уровня Ферми определяется плотностью состояний в зоне проводимости и валентной зоне. В этом случае уровень

¹⁾ Имеются некоторые исключения из этого правила: в гл. 9 и 10 описано поведение серебра в As_2S_3 и кислорода в селене, а в 3.16 — свойства некоторых полуметаллов.

Ферми смещается с температурой линейно таким образом, чтобы концентрация электронов была равна концентрации дырок. Следует, однако, заметить, что даже в этом случае материал может вести себя подобно полупроводнику p -типа; для этого нужно лишь, чтобы область локализованных состояний в валентной зоне была уже, чем аналогичная область в зоне проводимости. Тогда число дырок, возбужденных в области энергий ниже E_V , будет больше, чем число электронов, возбужденных в области энергий выше E_C . Коэн, Фрицше и Овшинский [101] предположили, что в некоторых стеклах плотность состояний имеет вид, изображенный на фиг. 7.4, *а*; зона проводимости и валентная зона имеют «хвосты» локализованных состояний, достаточно протяженные, чтобы еще сохранялось их перекрытие вблизи середины щели подвижности. Электроны могут свободно переходить из состояний вблизи потолка валентной зоны в состояния на дне зоны проводимости, если только уровень Ферми лежит в области перекрытия зон.

Дэвис и Мотт [122] предложили другую модель, изображенную на фиг. 7.4, *б*. Предполагается, что вблизи середины запрещенной энергетической зоны существует довольно узкая ($< 0,1$ эВ) зона локализованных состояний, плотность состояний в которой настолько велика, что уровень Ферми оказывается привязанным к этой зоне в достаточно широком температурном интервале. Происхождение такой зоны неизвестно; можно представить себе, что эти состояния возникают благодаря различным дефектам вещества, таким, как, например, оборванные связи, внедрения и т. п., число которых зависит от способа изготовления образца и последующего отжига. Эта модель лучше объясняет высокую прозрачность, свойственную многим сортам стекол при энергиях фотона, лежащих ниже края полосы фундаментального поглощения (см. фиг. 7.31).

Доказательства существования довольно высокой плотности состояний вблизи уровня Ферми следуют из целого ряда экспериментов по проводимости на переменном токе, проводимости на постоянном токе при низких температурах, термически активированной проводимости. Результаты исследования эффекта поля и контактных явлений показывают, что поверхностные барьеры (барьеры Шоттки) в аморфных полупроводниках очень узки. Оценки $N(E_F)$, полученные на основании таких измерений, будут приведены ниже. Следует отметить, что в настоящее время такие методы, как оптическое поглощение или фотоэмиссия, не дают никаких определенных свидетельств в пользу существования полосы состояний, хотя поглощение света, связанное с дефектами в аморфном германии (см. 8.1.5), по-видимому, дает основания считать, что такая полоса существует.

В настоящей главе мы будем использовать в основном модель, изображенную на фиг. 7.4, *б*.

7.4.2. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРОВОДИМОСТИ НА ПОСТОЯННОМ ТОКЕ

В рамках нашей модели плотности состояний и подвижности в аморфном полупроводнике следует различать три механизма проводимости.

а) Проводимость, связанная с носителями, которые возбуждены в нелокализованные (или распространенные) состояния. Если ток в основном переносится дырками (как мы ожидаем), то, используя обозначения фиг. 7.4, получаем

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left\{ -\frac{(E_F - E_V)}{kT} \right\}. \quad (7.1)$$

Как показано в 2.9.2, предэкспоненциальный множитель должен даваться выражением

$$\sigma_0 \approx \frac{0,06e^2}{\hbar a_E} \quad (7.2)$$

для координационного числа, равного 6. Это дает $\sigma_0 \sim 350 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для значения $a_E = 4 \text{ \AA}$. Величина σ_0 для большинства материалов лежит в интервале от 100 до 500 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Ее можно записать также и в следующей форме:

$$\sigma_0 = eN(E_V) kT \mu_0. \quad (7.3)$$

Поскольку мы ожидаем, что σ_0 не зависит от температуры, то подвижность в нелокализованных состояниях должна убывать обратно пропорционально T (см. 2.9.2).

График функции $\ln \sigma$ в зависимости от $1/T$ должен быть прямой линией, если только величина $(E_F - E_V)$ в том температурном интервале, в котором производятся измерения, может быть интерполирована линейной зависимостью

$$E_F - E_V = E(0) - \gamma T. \quad (7.4)$$

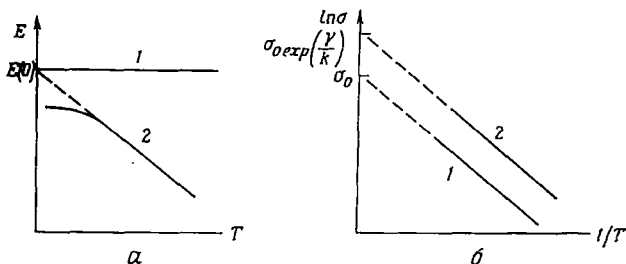
При этом наклон прямой $\ln \sigma$ должен быть равен $E(0)/k$ и пересечение с осью ординат должно давать $\sigma_0 \exp(\gamma/k)$. Это иллюстрируется на фиг. 7.5. Экспериментальные значения величины $\sigma_0 \exp(\gamma/k)$ будут приведены ниже.

б) Проводимость, связанная с носителями, которые возбуждаются в локализованные состояния на краях зон, т. е. вблизи E_A или E_B . Пусть ток по-прежнему в основном переносится дырками. Проводимость в этом случае будет осуществляться путем перескоков и

$$\sigma = \sigma_1 \exp \left(-\frac{E_F - E_B + \Delta W_1}{kT} \right), \quad (7.5)$$

где ΔW_1 — энергия активации перескоков, а E_B — энергия края зоны.

Дать строгую оценку величины σ_1 довольно трудно, однако можно ожидать, что она в 10^2 — 10^4 раз меньше, чем σ_0 . Это уменьшение частично связано с уменьшением плотности состояний (примерно в $(E_B - E_V)/kT$ раз), однако главным образом оно обусловлено значительно более низкой подвижностью μ_1 . График



Ф и г. 7.5. Влияние температурной зависимости ширины энергетической щели на наклон зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ и на экстраполированную точку пересечения.

а — $E = E(0) - \gamma T$; б — $\sigma = \sigma_0 \exp(\gamma/k) \exp\{-E(0)/kT\}$. Величина $\gamma = -dE/dT$ считается равной нулю для кривых с индексом 1.

Наклон кривой на фиг. 7.5, а равен $-\gamma$, наклон прямых на фиг. 7.5, б равен $-E(0) \cdot k$.

зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ будет прямой линией только в случае, если подвижность не сильно спадает в интервале энергий от E_V до E_B .

в) Проводимость, связанная с носителями, которые совершают перескоки (или туннелируют) между локализованными состояниями вблизи уровня Ферми. Этот процесс аналогичен проводимости по примесям в сильно легированных полупроводниках, и мы можем написать

$$\sigma = \sigma_2 \exp\left(-\frac{\Delta W_2}{kT}\right), \quad (7.6)$$

где $\sigma_2 \ll \sigma_1$ и энергия активации перескоков ΔW_2 порядка половины ширины зоны дефектов, которая показана на фиг. 7.4, г. Величины σ_2 и ΔW_2 мы еще обсудим в 7.4.4. Здесь лишь заметим, что зависимость $\ln \sigma$ от $1/T$ будет иметь вид прямой, только если перескоки происходят между ближайшими соседями. С понижением температуры возрастает вероятность процесса туннелирования носителя на более удаленные центры, энергии которых лежат ближе к энергии центра, занятого носителем, и величина ΔW_2 начинает уменьшаться. Предельный закон при низких температурах будет иметь вид

$$\ln \sigma = A - BT^{-1/4}. \quad (7.7)$$

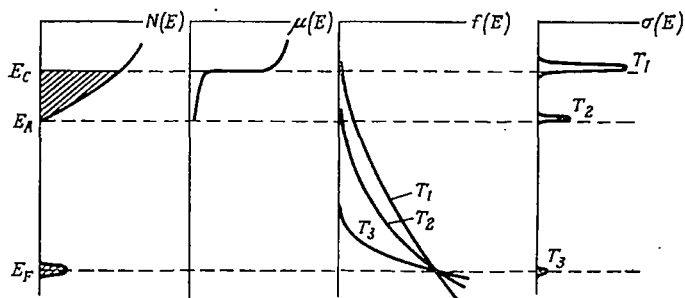
Эта формула обсуждалась в 2.9.1.

Полная проводимость, которая получается при учете всех перечисленных процессов, должна представляться интегралом

по всем энергетическим состояниям электронов. Если считать, что состояния с энергией выше E_F описываются распределением Больцмана [ср. формулу (2.11)], то

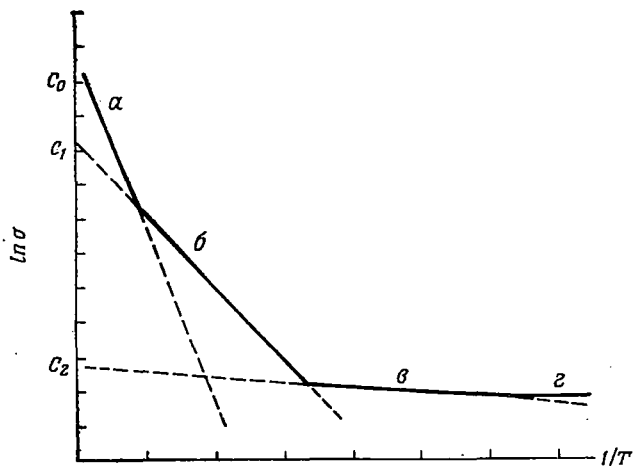
$$\sigma = e \int N(E) \mu(E) f(E) dE,$$

где $f(E)$ — функция распределения Больцмана. На фиг. 7.6 схематически показаны зависимости $N(E)$, $\mu(E)$, $f(E)$, а также



Ф и г. 7.6. Влияние температуры на характер проводимости.
 $\sigma(E) = eN(E) \mu(E) f(E)$; $T_1 > T_2 > T_3$.

график функции $\sigma(E)$ при разных температурах. На фиг. 7.7 представлен общий характер зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ при учете

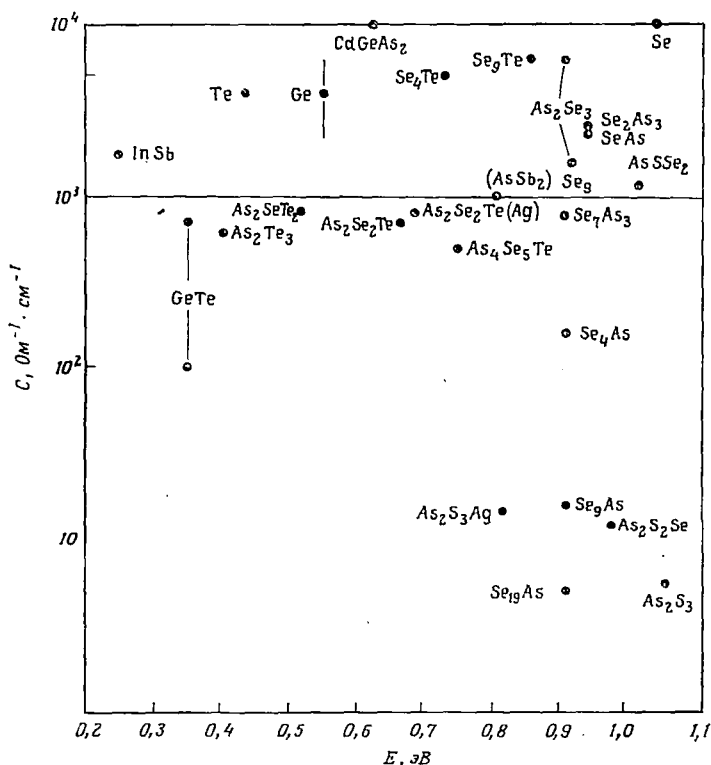


Ф и г. 7.7. Температурная зависимость проводимости, которую следует ожидать на основе модели плотности состояний, показанной на фиг. 7.6.

всех перечисленных процессов переноса. Если плотность состояний, связанных с дефектами, велика, то не будет такого интервала

температур, где процесс *б* был бы доминирующим, и участок *а* будет переходить непосредственно в участок *в*.

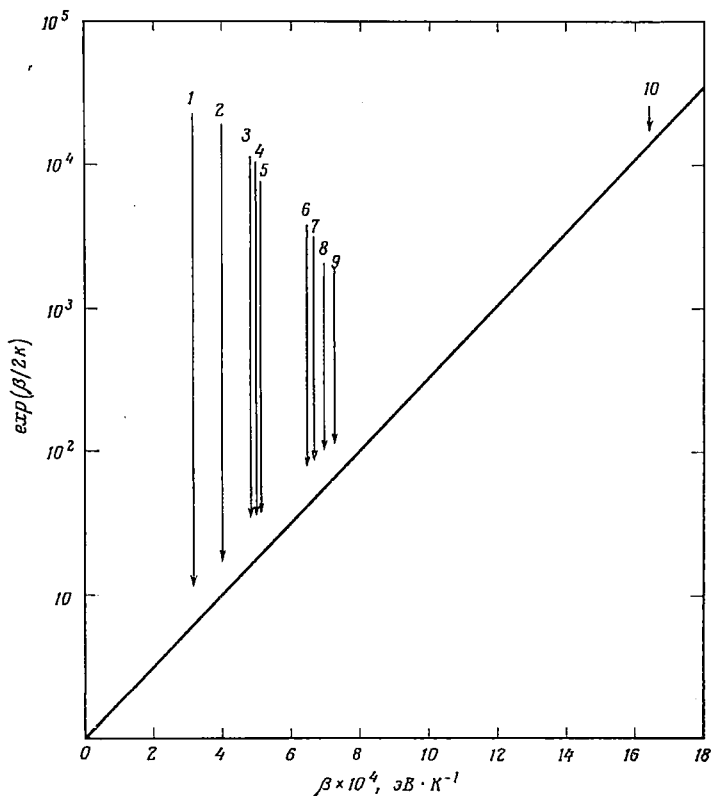
Экспериментальные результаты по температурным зависимостям проводимости различных аморфных полупроводников на постоянном токе будут представлены в следующих главах. На фиг. 7.8 показаны значения констант *C* и *E* для ряда веществ, проводимость которых подчиняется закономерности $\sigma = C \exp(-E/kT)$. Не существует никакой явной корреляции между *C* и *E*. У большинства материалов наблюдаются значения *C*, лежащие в интервале от 10^2 до 10^4 Ом⁻¹·см⁻¹, как это хорошо видно из фиг. 7.21



Ф и г. 7.8. Значения *C* и *E* для аморфных полупроводников, проводимость которых вблизи комнатной температуры подчиняется закону $\sigma = C \exp(-E/kT)$ [122].

(правило Штуке). Нам представляется, что в том температурном интервале, где были проведены измерения, проводимость обусловлена носителями, активируемыми в нелокализованные состояния. Разброс значений параметра *C* [$C = \sigma_0 \exp(\gamma/k)$] может быть частично связан с разбросом σ_0 , но главным образом он опреде-

ляется разбросом параметра γ — температурного коэффициента величины ($E_F - E_V$) [или для электронной проводимости величины ($E_C - E_F$)]. Поскольку величина σ_0 неизвестна, то из температурной зависимости проводимости на постоянном токе нельзя

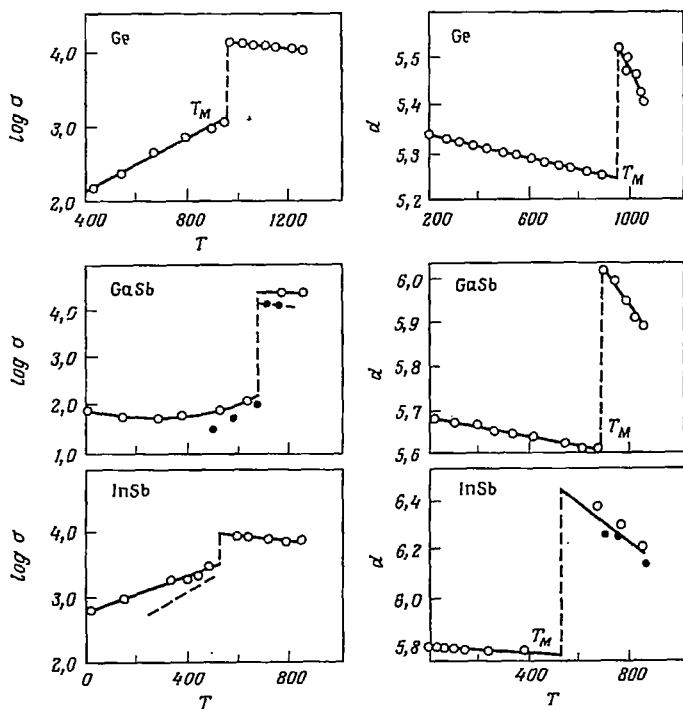


Ф и г. 7.9. Зависимость $\exp(\beta/2k)$ от β .

Показаны некоторые экспериментально найденные значения температурного коэффициента оптической щели β , полученные на различных материалах: 1 — GeTe [252]; 2 — GeTe [36]; 3 — CdGeAs₂ [86]; 4 — As₂Te₃ [536]; 5 — As₂S₃ [293]; 6 — As₂Se₃·Sb₂Se₃ [415]; 7 — As₂S₃ [293]; 8 — As₂Se₃ [148]; 9 — Ge₁₈As₃₅Te₂₃S₂₁ [165]; 10 — жидкий As₂Se₃. Это значение несколько неопределенное, поскольку размытие края оптического поглощения возрастает с ростом температуры. Согласно термоэлектрическим измерениям, найденное значение β должно быть на 20% больше, чем показанное на фигуре.

получить величину γ . Однако ее можно оценить либо по измерениям термо-э. д. с. (см. 7.4.5), либо по температурному коэффициенту β оптической ширины запрещенной зоны. Обычно величина β лежит в пределах $4-8 \cdot 10^{-4} \text{эВ} \cdot \text{К}^{-1}$ (фиг. 7.9), и можно полагать, что параметр γ лежит в пределах $2-4 \cdot 10^{-4} \text{эВ} \cdot \text{К}^{-1}$, а значит, величина $\exp(\gamma/k)$ будет заключена в интервале от 10 до 10^2 .

Для тех материалов, у которых параметр C порядка $10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, мы предполагаем, что проводимость связана с механизмом «б», т. е. с перескоками носителей между локализованными состояниями, которые лежат в зоне вблизи края. Здесь следует отметить, что если ширина энергетического интервала локализованных состояний $\Delta E = E_B - E_V$ [или $(E_C - E_A)$ для зоны проводимости] составляет несколько десятых электронвольта, то при

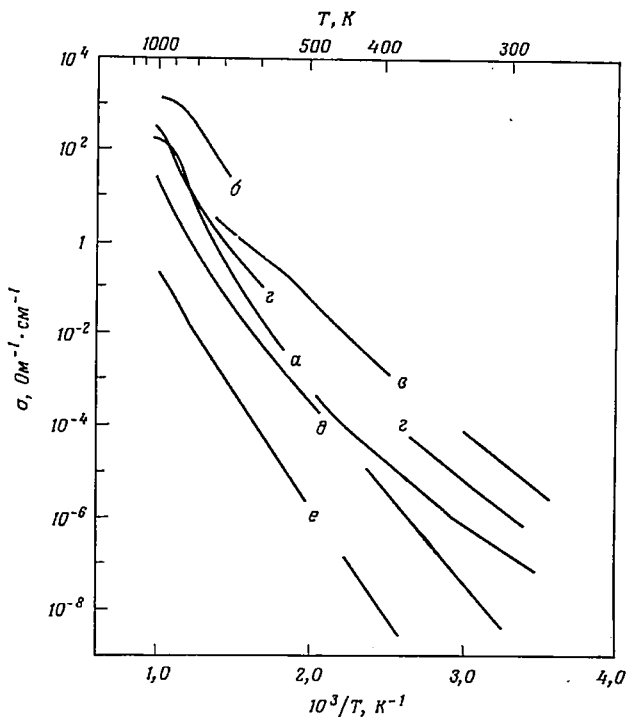


Ф и г. 7.10. Резкие изменения проводимости (σ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и плотности (d , $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$) при подходе к точке плавления в некоторых материалах, не образующих стекол [257].

комнатной температуре основной вклад в проводимость внесут состояния вблизи края зоны E_B ввиду максимальной вероятности теплового заброса в этот интервал энергий. Состояния вблизи границы раздела E_V внесут меньший вклад, несмотря на более высокое значение подвижности и плотности состояний.

В некоторых веществах на кривой зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ наблюдаются изломы, которые, по-видимому, отражают переход от механизма проводимости типа «а» к механизму типа «б», и мы опишем эти случаи в следующих главах. Здесь же следует упомя-

нуть экспериментальные результаты, полученные на кремниевых пленках, напыленных в тлеющем разряде (см. фиг. 8.16). На этих образцах наблюдалось резкое изменение температурного хода подвижности. В этой связи следует вспомнить о существовании температурного интервала, в котором $\ln \sigma = A - BT^{-1/4}$, что соответствует некоторому предельному случаю проводимости типа «в». Аналогичная зависимость наблюдалась и в пленках



Ф и г. 7.11. Температурная зависимость проводимости некоторых халькогенидных стекол в твердом и жидком состояниях [342].

a — $\text{As}_{30}\text{Te}_{48}\text{Si}_{12}\text{Ge}_{10}$; *б* — As_2Te_3 ; *в* — $\text{As}_2\text{S}_2\text{Tl}_2\text{Te}$; *г* — As_2SeTe_2 ; *д* — $\text{As}_2\text{Se}_2\text{Te}$; *e* — As_2Se_3 .

германия и кремния, полученных напылением (гл. 8). На фиг. 7.7 этот участок области перескоковой проводимости обозначается буквой «г».

В заключение этого раздела обсудим поведение проводимости некристаллических полупроводников при плавлении. Следует различать два класса веществ.

1) Аморфные вещества, которые нельзя получить быстрым охлаждением расплава, такие, как Ge, Te и соединения $A^{III}B^V$. В жидком состоянии они обладают проводимостью металличе-

ского типа. Такой аморфный полупроводник при нагреве обычно претерпевает кристаллизацию, когда температура приближается к точке плавления; при плавлении происходит резкое увеличение проводимости. Координационные числа в жидкой и твердой фазах не совпадают. На фиг. 7.10 [257] показан переход в нескольких таких веществах; при плавлении также происходит скачкообразное изменение плотности.

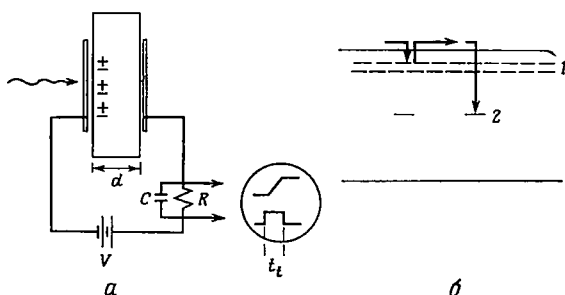
2) Аморфные полупроводники, которые могут быть получены закалкой расплава. Здесь существует два подкласса: устойчивые стекла, которые не кристаллизуются даже при медленном нагреве, и стекла, которые не кристаллизуются при быстром нагреве и кристаллизуются при медленном. Резкого различия между этими подклассами нет, однако времена кристаллизации сильно отличаются, что и может служить признаком для разграничения. В обоих случаях полупроводниковый характер проводимости, как правило, сохраняется и в жидком состоянии. Несколько примеров (из работы [342]) представлено на фиг. 7.11. Наклон кривой зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ в жидкости часто оказывается больше, чем в твердом теле. Поскольку этот наклон характеризует энергию активации, экстраполированную к $T = 0$, то отсюда следует, что в жидкости термический коэффициент β больше, чем в твердом теле (см. фиг. 7.5); ширина запрещенной зоны в жидкости на самом деле всегда меньше, а при высоких температурах она даже может стремиться к нулю. Доказательство этого можно усмотреть на кривой для As_2Te_3 , которая выходит на горизонтальный участок вблизи значения $\sigma \sim 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Другие примеры такого регулярного нарастания металлических свойств можно найти на аналогичных кривых для жидких смесей $\text{Se} - \text{Te}$ (см. фиг. 3.24). Мы считаем, что во всех этих случаях по мере нагрева жидкости происходит постепенное увеличение координационного числа. Многочисленные примеры такого рода перехода в металлическое состояние в тройных стеклах приведены в работах Хейсти и Кребса [219, 220].

7.4.3. ДРЕЙФОВЫЕ ПОДВИЖНОСТИ

Один из наиболее прямых способов экспериментального доказательства существования локализованных состояний вблизи экстремумов зоны проводимости или валентной зоны состоит в наблюдении дрейфа неравновесных носителей. При этом носители инжектируются в некоторой точке образца, и измеряется время их дрейфа t_d под действием электрического поля F до другой точки, удаленной на расстояние d . Дрейфовая подвижность определяется как

$$\mu_D = \frac{d}{F t_d}.$$

Следует сравнить время дрейфа с максвелловским временем диэлектрической релаксации $\tau_M = 10^{-12} \rho \kappa / 4\pi$, где ρ — удельное сопротивление (Ом·см), а κ — диэлектрическая проницаемость. Если максвелловское время значительно меньше времени дрейфа, то избыточные носители успевают экранироваться и в теле существует локальная электронейтральность. При этих условиях в обсуждаемом методе определяется дрейфовая подвижность неосновных носителей. Так обстоит дело в обычных кристаллических полупроводниках, и подобные измерения описаны в учебниках по физике полупроводников (см. книгу Шокли, [456]). Дрейфовые эксперименты, описанные в настоящей книге, относятся к обратному предельному случаю, поскольку здесь обычно рассматриваются высокоомные материалы (типично $\rho > 10^7$ Ом·см),



Ф и г. 7.12. *a* — схема эксперимента по измерению дрейфовой подвижности $\mu = d/t_i F = d^2/t_i V$; *b* — энергетическая схема мелких (1) и глубоких (2) уровней захвата.

в которых избыточные инжектированные носители *не* сопровождаются в процессе дрейфа облаком экранирующих носителей обратного знака. Поэтому в образце можно наблюдать как дрейф электронов, так и дрейф дырок, если соответственно выбирать полярность инжектирующего импульса. Обзор методов измерения дрейфовой подвижности можно найти в статье Спира [468].

На фиг. 7.12, *a* изображен типичный образец в форме «сэндвича». Полупроводниковая пленка толщиной порядка 50 мкм расположена между двумя электродами, один из которых изготовляют из прозрачного материала, если неравновесные носители создаются светом. В этом случае свет должен сильно поглощаться в полупроводнике. Пары носителей могут быть созданы также пучком быстрых электронов. Носители можно инжектировать с одного из электродов коротким импульсом напряжения, длительность которого меньше времени дрейфа через образец. Если инжектированный заряд будет гораздо меньше чем $C_s V$, где C_s — емкость пленки, а V — напряжение, то в течение дрейфа поле в полупроводнике остается практически неизменным. (В рабо-

тах [198, 343, 401] был проведен анализ режима дрейфа при обратном соотношении полей.) Время дрейфа носителя от одного электрода до другого определяется по времени переходного процесса: протяженности прямоугольного импульса тока при $t_t \gg RC$ или протяженности участка линейного роста при $t_t \ll RC$ (см. фиг. 7.12, а).

Здесь важно лишь, чтобы время дрейфа, которое зависит от поля и толщины образца, было хорошо определено. Трудности, которые часто снижают ценность этой методики измерения, заключаются в расплывании пакета носителей за время дрейфа. Расплывание обусловлено либо диффузией носителей, либо статистическим разбросом во временах захвата носителей на ловушки и их выброса. Захват носителей на мелкие уровни (см. фиг. 7.12, б), характерное время которого гораздо меньше времени дрейфа, приводит к тому, что дрейфовая подвижность оказывается меньше макроскопического значения *подвижности*, определяющей *проводимость*. Если же в материале имеются глубокие уровни захвата, то носители будут уходить из пакета во время его дрейфа. При этом происходит искажение формы импульса и становится трудно измерить время дрейфа.

Если доминирует захват носителей на мелкие уровни, то дрейфовая подвижность μ_D равна обычной подвижности μ_0 , определяющей проводимость, умноженной на относительное время пребывания носителя в зоне проводимости (или в случае аморфных полупроводников при энергиях выше скачка подвижности), т. е.

$$\mu_D = \mu_0 \frac{n_0}{n_0 + n_t}, \quad (7.9)$$

где n_0 и n_t — концентрации носителей в зоне и на ловушках соответственно. Предполагая, что за время дрейфа успевает установиться тепловое равновесие между этими системами, мы можем выразить отношение этих концентраций через параметры уровней захвата. Так, в кристаллическом полупроводнике для уровней с плотностью N_t см⁻³ и глубиной залегания ε_t имеем

$$\mu_D = \mu_0 \frac{N_c}{N_c + N_t \exp(\varepsilon_t/kT)}, \quad (7.10)$$

что приблизительно равно

$$\mu_D = \mu_0 \frac{N_c}{N_t} \exp\left(-\frac{\varepsilon_t}{kT}\right) \quad (7.11)$$

для того случая, когда электрон большее время находится на уровне захвата. Величина N_c есть эффективная плотность состояния в зоне проводимости.

Таким образом, если построить график зависимости $\ln \mu_D$ от $1/T$, то, согласно (7.11), это должна быть прямая линия, наклон

которой определяет энергию уровня захвата, а пересечение с осью ординат — плотность центров захвата. Рассмотренный выше случай центров захвата с фиксированной энергией уровня оказывается практически неотличимым от случая центров, глубины залегания уровней которых равномерно распределены в некоторой полосе, простирающейся от зоны проводимости на интервал ε_t в запрещенную зону. Можно показать, что в этом случае

$$\mu_D = \mu_0 \frac{N_c}{N_t} \frac{\varepsilon_t}{kT} \exp\left(-\frac{\varepsilon_t}{kT}\right). \quad (7.12)$$

Если плотность локализованных состояний в аморфном полупроводнике линейно возрастает с энергией в интервале ΔE вблизи края зоны (гл. 2), то дрейфовая подвижность также описывается активационным законом

$$\mu_D = \mu_0 \frac{\Delta E}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right). \quad (7.13)$$

Отметим, что в это выражение не входят ни плотность локализованных состояний, ни плотность состояний вблизи скачка подвижности.

Дрейфовым методом было исследовано сравнительно небольшое число аморфных полупроводников. Как уже упоминалось, такие материалы должны быть высокоомными. В аморфном селене как для электронов, так и для дырок наблюдались четко определенные времена дрейфа [229, 466, 490] и были изучены температурные зависимости дрейфовых подвижностей. Эти результаты описываются и обсуждаются в гл. 10. Однако в таких аморфных полупроводниках, как As_2Se_3 [285, 398, 489] или As_2S_3 (Инг и Нейхарт, частное сообщение), не наблюдается четко определенных времен дрейфа. Предполагается, что в тонких пленках таких материалов значительная часть носителей дрейфует сквозь образец, перемещаясь между локализованными состояниями, энергии которых лежат вблизи края зоны (гл. 9). В кремнии, нанесенном на подложку в тлеющем разряде, Ле Комбер и Спир [313] обнаружили излом на графике зависимости $\ln \mu_D$ от $1/T$ вблизи температуры 200 К. При этой температуре также претерпевает изменение характер температурной зависимости обычной проводимости на постоянном токе. Возможное объяснение состоит в том, что при этой температуре происходит переход от проводимости по делокализованным (распространенным) состояниям к проводимости по локализованным состояниям (гл. 8).

Долежалек и Спир [131] изучили зависимость дрейфовой подвижности от давления в аморфном селене. Они не обнаружили изменения энергии активации с изменением давления, что свидетельствует против гипотезы о существовании перескокового

механизма подвижности при комнатной температуре в этом веществе. Было бы интересно провести аналогичные исследования и для других материалов.

Детальное экспериментальное изучение дрейфовой подвижности было выполнено для небольшого числа веществ. Такое исследование представляется нам очень важным, поскольку из него можно получить наиболее прямое доказательство существования локализованных состояний вблизи края зоны аморфного полупроводника. Температурная зависимость дрейфовой подвижности мало чувствительна к *распределению* локализованных состояний по энергиям. Поэтому при экспериментальном исследовании такого распределения требуется проводить тщательное измерение дрейфовой подвижности в широком температурном интервале. Отметим, что энергия активации подвижности при высоких температурах по порядку величины совпадает с характерной *шириной* энергетического распределения локализованных состояний, каким бы это распределение ни было.

Измерение времени дрейфа при различных значениях поля, температуры и толщины образца позволяет найти время жизни носителя τ , которое соответствует длительности пребывания носителя в нелокализованном состоянии, прежде чем он будет захвачен на глубинную ловушку. Произведение подвижности на время жизни равно отношению некоторой характерной длины к электрическому полю единичной напряженности. Эта длина является важным параметром вещества, который часто используется, например, для характеристики материалов, употребляемых в ксерографических множительных устройствах. Измерение полного заряда, который можно накопить при условии, что эта характерная длина больше толщины образца, определяет квантовую эффективность такого устройства. В 7.5 и в гл. 10 приведены некоторые результаты измерений зависимости эффективности от энергии падающих фотонов для аморфного селена.

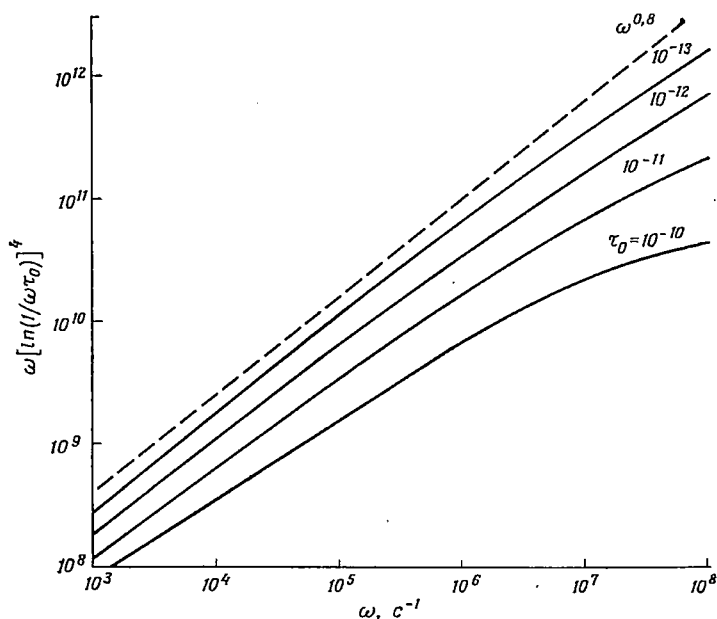
7.4.4. ПРОВОДИМОСТЬ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

Как обсуждалось в 7.4.2, в аморфных полупроводниках существуют три механизма переноса заряда на постоянном токе. Эти же механизмы будут определять также и проводимость на переменном токе, а именно:

а) Перенос тока носителями, возбуждаемыми в делокализованные состояния с энергиями вблизи E_C или E_V . Для этого случая можно считать, что частотная зависимость проводимости будет описываться законом типа формулы Друде

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma(0)}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (7.14)$$

Следует ожидать, что время релаксации τ весьма мало, порядка 10^{-15} с. Поэтому поглощение на свободных носителях, для которого $\sigma(\omega) \sim \omega^{-2}$, будет проявляться только при частотах выше 10^{15} Гц. Это соответствует энергии фотона, которая превосходит край фундаментального поглощения для тех аморфных материалов, которые мы здесь рассматриваем. Помимо этого, формула Друде применима, как мы видели в 2.10, лишь в случае гораздо меньших значений времени жизни τ . Тем не менее она хорошо описывает экспериментальные данные для большинства жидких металлов, за исключением жидкого теллура (см. 3.15). Даже если время жизни велико, следует ожидать отклонений



Ф и г. 7.13. Зависимость функции $\omega [\ln(1/\omega\tau_0)]^4$ от ω для различных значений τ_0 , показывающая близость этой функции к $\omega^{0,8}$, когда $\omega\tau_0 \ll 1$.

от формулы Друде, если плотность состояний существенно изменяется на интервале энергии h/τ . Вклад в проводимость от свободных носителей (внутризонное поглощение) был рассчитан для аморфного полупроводника в 7.6.5. Здесь следует подчеркнуть, что в радиочастотном диапазоне (вплоть до 10^7 Гц) нет оснований ожидать частотной зависимости проводимости носителей, находящихся в делокализованных состояниях.

б) Перенос тока носителями, возбуждаемыми в локализованные состояния вблизи края зоны проводимости или валентной зоны. Эти носители перемещаются перескоками, поэтому прово-

димось их, как показано в гл. 2 и 6, зависит от частоты как $\omega [\ln(v_{\text{фон}}/\omega)]^4$, т. е. приблизительно пропорционально $\omega^{0,8}$, когда $\omega \ll v_{\text{фон}}$ (фиг. 7.13). Эта проводимость должна быть значительно больше, чем перескоковая проводимость на постоянном токе, поэтому для определения той частоты, начиная с которой становится справедливым закон $\omega^{0,8}$, нужно сравнить проводимости на переменном и на постоянном токе. Температурная зависимость перескоковой проводимости на переменном токе должна быть той же, что и для соответствующей части проводимости на постоянном токе. Так, например, для валентной зоны она должна быть пропорциональна $\exp\{-(E_F - E_B)/kT\}$.

в) Перескоковый перенос носителями с энергиями вблизи уровня Ферми [при условии, что плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ конечна]. Частотная зависимость проводимости для этого случая должна быть той же, что и для случая «б». Однако теперь уже отсутствует экспоненциальная зависимость от температуры и проводимость должна быть пропорциональна температуре, если тепловая энергия много меньше ширины заполненной части дефектной зоны. В противном случае проводимость не должна зависеть от температуры. В работе Дэвиса и Мотта [122] была использована формула, полученная Остином и Моттом [32] (см. также 2.10),

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{3} \pi e^2 kT [N(E_F)]^2 \alpha^{-5} \omega \left[\ln \left(\frac{v_{\text{фон}}}{\omega} \right) \right]^4. \quad (7.15)$$

В работе Поллака [419] обсуждаются предположения, необходимые для вывода этой формулы; главное из них заключается в том, что в процессе перескока участвуют лишь два центра, участием большего числа центров можно пренебречь. В формуле, полученной Поллаком, вместо множителя $\pi/3$ фигурирует величина $\pi^3/96$. Если принять во внимание поляронный эффект, то выражение для проводимости окажется более сложным.

Проводимость на переменном токе (7.15) следует сравнить с величиной перескоковой проводимости на постоянном токе, обусловленной электронами с энергиями вблизи уровня Ферми (см. 7.4.2)

$$\sigma(0) = \sigma_2 \exp\left(-\frac{\Delta W_2}{kT}\right), \quad (7.16)$$

где

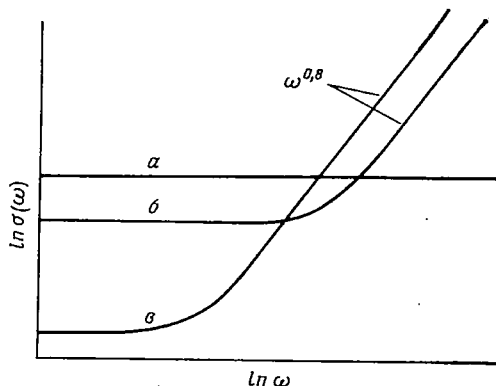
$$\sigma_2 = e^2 R^2 v_{\text{фон}} N(E_F) e^{-2\alpha R}. \quad (7.17)$$

Если считать $N(E_F) = (\Delta W_2 R^3)^{-1}$, то для отношения проводимостей получим следующую формулу:

$$\frac{\sigma(\omega)}{\sigma(0)} = \frac{\pi}{3} \frac{\exp(2\alpha R)}{(\alpha R)^5} \frac{\omega}{v_{\text{фон}}} \frac{kT}{\Delta W_2} \left[\ln \left(\frac{v_{\text{фон}}}{\omega} \right) \right]^4 \exp\left(\frac{\Delta W_2}{kT}\right). \quad (7.18)$$

Она позволит нам оценить граничную частоту, при которой это отношение равно единице. Если принять $T = 300$ К, $\alpha^{-1} = 8 \text{ \AA}$, $R = 60 \text{ \AA}$, $\nu_{\text{фон}} = 10^{12}$ Гц и $\Delta W_2 \approx 0,1$ эВ, то граничная частота будет составлять примерно 3 кГц. Это значение зависит от указанных параметров, причем наиболее сильно от произведения αR .

На фиг. 7.14 схематически показаны частотные зависимости проводимости, которые следует ожидать для трех перечисленных выше механизмов переноса. Процессы «б» и «в» при высоких частотах приводят к зависимости $\sigma \sim \omega^{0,8}$. В экспериментальных условиях будет доминировать тот механизм, который при данной температуре обуславливает наибольшую проводимость. Это означает, что проводимость, связанная с перескоками электронов с энергиями вблизи края зоны, не будет наблюдаться ни при каких частотах, что относится к кривой «б» на фиг. 7.14.

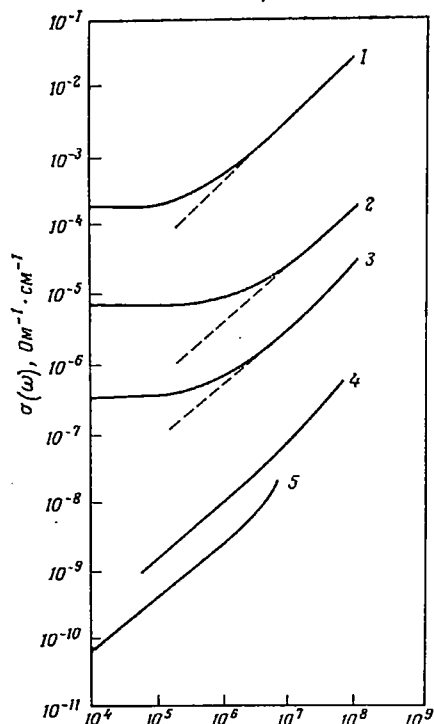


Ф и г. 7.14. Схематический вид частотной зависимости электропроводности для трех механизмов переноса.

Если бы зависимость проводимости для случая «б» переходила в асимптотический предел $\omega^{0,8}$ при более низких частотах, чем проводимость для случая «в», то ни при каких частотах не проявлялся бы механизм «в». Экспериментально случаи «б» и «в» можно различить по температурной зависимости проводимости. Как было отмечено выше, механизм «б» описывается активационным законом с энергией активации, приблизительно равной половине ширины запрещенной энергетической зоны.

Измерения проводимости на переменном токе в диапазоне частот от 10^2 до 10^5 Гц обычно проводятся на мостовой схеме с использованием чувствительного индикатора-нуля. Эксперимент усложняется при малом тангенсе угла диэлектрических потерь. Тогда форма образца выбирается такой, чтобы потери были по возможности максимальными. Вплоть до частот порядка 10^7 Гц, соответствующих верхнему пределу для электронных цепей, может быть также использован куметр. При более высоких частотах используется микроволновая техника: линии задержки до 10^{10} Гц и волноводы до 10^{12} Гц. Действительная и мнимая части проводимости обычно соответствуют эквивалентной схеме образца, представляющей собой параллельное включение сопротивления и емкости. При этих измерениях можно определить

также диэлектрическую проницаемость, диэлектрические потери, показатель преломления и оптический коэффициент поглощения. Для установления механизма переноса весьма существенно знание частотной зависимости этих параметров.



Фиг. 7.15. Частотная зависимость проводимости некоторых халькогенидных стекол.

1 — As_2Te_3 ; 2 — Te_2AsSi ; 3 — $\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Si}_{12}\text{Ge}_{10}$; 4 — As_2Se_3 ; 5 — As_2S_3 . Кривые 1—3 взяты из работы [436], кривая 4 — из работы [258], кривая 5 — из работы [398].

На фиг. 7.15 приведены частотные зависимости проводимости для нескольких халькогенидов (в последних главах будут приведены результаты и для ряда других аморфных полупроводников). При частотах выше 10^6 Гц проводимость соответствует закону $\omega^{0,8}$. В работе Дэвиса и Мотта [122] эти результаты были объяснены на основе гипотезы о перескоках между локализованными состояниями с энергией вблизи уровня Ферми. В пользу такого механизма свидетельствует слабая температурная зависимость проводимости, которая была обнаружена Оуэном [396], Оуэном и Робертсоном [398] и Ивкиным и Коломойцем [258] (см. гл. 9). Перенос путем перескоков между локализованными состояниями вблизи края зоны характеризуется очень сильной температурной зависимостью, и поэтому такой механизм не соответствует наблюдаемым свойствам. Принятой модели соответствует выражение (7.15) для проводимости; оно позволяет вычислить

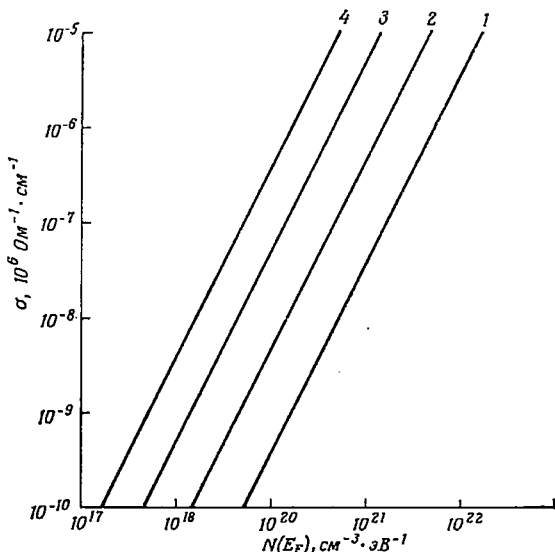
плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, когда экспериментально найдено значение проводимости. Если принять $T = 300$ К, $\nu_{\text{фон}} = 10^{12}$ Гц и $\omega = 10^6 \text{с}^{-1}$, то

$$[N(E_F)]^2 = 6,4 \cdot 10^{49} \sigma(\omega) \alpha^5, \quad (7.19)$$

где параметр α выражен в обратных ангстремах и $N(E_F)$ — в $\text{см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$. Согласно этому соотношению, на фиг. 7.16 построено семейство прямых для различных значений радиуса локализованного состояния α^{-1} . В выборе этого параметра имеется некоторая неопределенность, причем кажется маловероятным, что различные

материалы характеризуются одним и тем же значением α . Для аморфных полупроводников, показанных на фиг. 7.15, значения $N(E_F)$ лежат в интервале от 10^{18} до 10^{21} см $^{-3}$ ·эВ $^{-1}$, если принять $\alpha^{-1} = 8 \text{ \AA}$.

Следует отметить интересную корреляцию между величиной плотности состояний $N(E_F)$, полученной таким способом, и шириной запрещенной зоны этих материалов. На фиг. 7.17 по оси абсцисс отложена проводимость при $\omega = 10^6$ с $^{-1}$, а по оси ординат — проводимость на постоянном токе, все данные получены

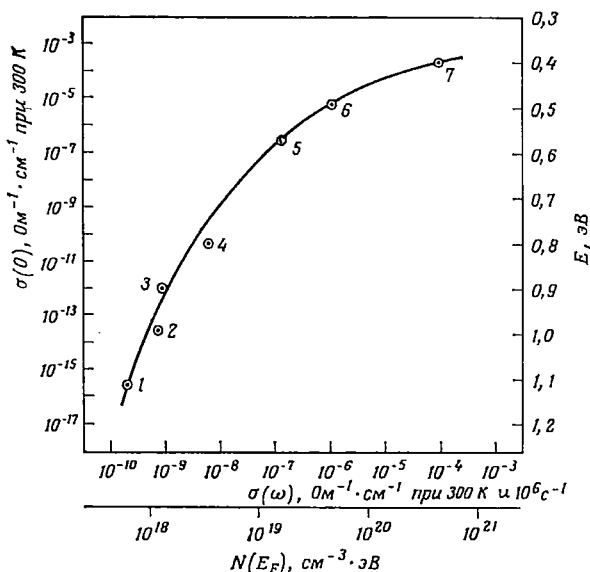


Ф и г. 7.16. Теоретическая зависимость высокочастотной проводимости от плотности состояний на уровне Ферми, вычисленная при $\omega = 10^6$ с $^{-1}$ для различных значений радиальной протяженности локализованной волновой функции α^{-1} .

Кривые построены для $T = 300$ К и $\nu_{\text{фон}} = 10^{12}$ Гц на основе уравнения (7.19). Кривые 1—4 соответствуют $\alpha^{-1} = 3, 5, 8, 12 \text{ \AA}$.

при $T = 300$ К. Кроме того, внизу приведена плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$, а на правой шкале — энергия активации E проводимости (т. е. примерно половина щели подвижности). Если обратить внимание на то, что плотность состояний $N(E_F)$ возрастает при уменьшении щели E , то, казалось бы, можно рассматривать это обстоятельство как подтверждение гипотезы Коэна — Фрицше — Овшинского, которые предложили модель, показанную на фиг. 7.4, в. Согласно этой модели, плотность состояний на уровне Ферми обусловлена перекрытием «хвостов» зоны проводимости и валентной зоны. Однако полученные значения $N(E_F)$ дают очень большое полное число состояний

в запрещенной зоне, которое, как нам представляется, совершенно несовместимо с фактом хорошей прозрачности материала при энергиях фотона меньше края фундаментального поглощения.



Ф и г. 7.17. Зависимость проводимости на постоянном токе $\sigma(0)$ от высокочастотной проводимости $\sigma(\omega)$ при $\omega = 10^6 \text{ c}^{-1}$ для различных халькогенидных стекол при комнатной температуре [122].

Точки 1—7 соответствуют стеклам: 1 — As_2S_3 ; 2 — $\text{As}_2\text{S}_3(\text{Ag})$; 3 — As_2Se_3 ; 4 — $\text{As}_2\text{Se}_3(\text{Ag})$; 5 — $\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Si}_{12}\text{Ge}_{10}$; 6 — Te_2AsSi ; 7 — As_2Te_3 . Показана также плотность состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ и значения энергии активации проводимости на постоянном токе E . Заметим, что величина E приблизительно равна половине оптической щели или щели подвижности в этих материалах.

Если же, следуя Дэвису и Мотту [122, 373], допустить, что состояния вблизи уровня Ферми сосредоточены в сравнительно узкой полосе шириной порядка 0,1 эВ, то полная плотность состояний окажется гораздо меньше.

Если предположить, что дефектная зона образуется из единственного вида точечных дефектов, то нижний предел ее ширины можно оценить следующим образом. Пусть R есть среднее расстояние между центрами. Используя теорию проводимости по примесям (см. 6.2), мы можем заметить, что ширина зоны J должна быть по крайней мере порядка $e^2/\kappa R$. При этом плотность состояний, распределенных по этой зоне, приближенно определяется из условия $(4\pi/3) R^3 N(E_F) J/2 = 1$, так что

$$J \sim \frac{e^3 [N(E_F)]^{1/2}}{\kappa^{3/2}}. \quad (7.20)$$

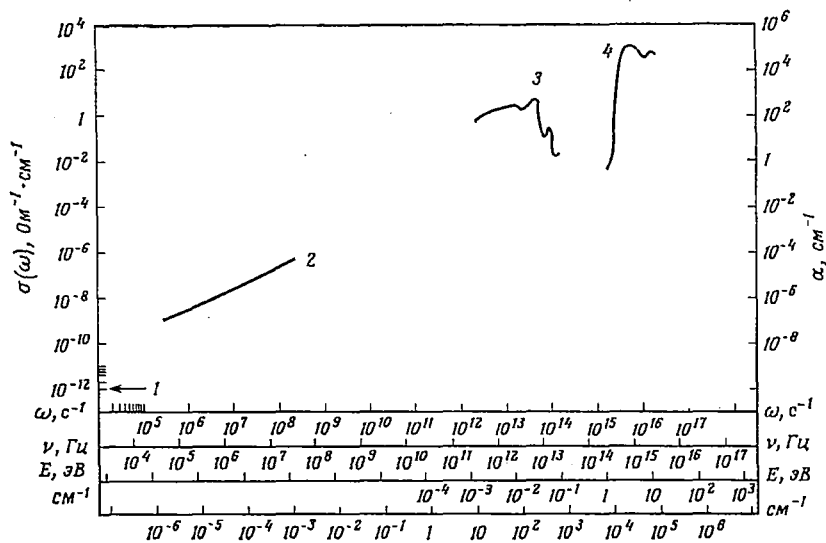
Если $\kappa = 6$ и $N(E_F) = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$, то $J \sim 0,04 \text{ эВ}$ и $R \sim 60 \text{ \AA}$. Энергия активации перескоковой проводимости на постоянном токе [ΔW_2 в (7.16)] должна быть равна $1/2 J$.

Член $\omega [\ln(v_{\text{фон}}/\omega)]^4$ в выражении для перескоковой проводимости на переменном токе возникает вследствие усреднения дебаевского множителя $\omega^2\tau/(1 + \omega^2\tau^2)$ по различным временам релаксации τ , обусловленным различными парами центров, между которыми совершаются перескоки. При повышении частоты эта формула будет оставаться справедливой до тех пор, пока еще будут встречаться такие времена перескока, что $\omega\tau \sim 1$. Если минимальное значение τ обозначить через $\tau_{\text{мин}}$, то при частотах столь высоких, что $\omega\tau_{\text{мин}} > 1$, проводимость перестает зависеть от частоты. Могут, конечно, начаться новые процессы поглощения, прежде чем установится насыщение проводимости.

Согласно экспериментальным данным, полученным Оуэном и Робертсоном [398] на As_2Se_3 и Дэвисом и Шоу [123] на тонких пленках As_2S_3 , зависимость проводимости от частоты имеет вид $\sigma(\omega) \sim \omega^n$, где $n \sim 1,5$ [398] и $n \sim 2$ [123]. Позднее было показано [480], что зависимость $\sigma \sim \omega^2$ содержит систематическую ошибку, обусловленную влиянием сопротивления электродов. Однако измерения Оуэна проводились в диапазоне более высоких частот с использованием метода линии задержки, который является по существу бесконтактным. Другие авторы наблюдали более сильную частотную зависимость, чем та, которая следует из модели перескоков (см. работы Поллака [419, 420]). Возможно, что в области высоких частот становится доминирующим прямое поглощение фотона (см. 2.11). Однако по оценкам Поллака теоретическое значение проводимости для этого механизма поглощения должно отличаться от экспериментального на несколько порядков. Для преодоления этих трудностей Поллак предложил модифицировать теорию перескоковой проводимости, учтя в ней эффекты корреляции, т. е. зависимость вероятности заполнения данного центра от заполнения соседних.

Остин и Гарбе [31] предложили совсем другое объяснение высокочастотной проводимости аморфных полупроводников (в диапазоне частот свыше 10^6 Гц). В их модели большая величина проводимости объясняется наличием очень длинного низкочастотного «хвоста» фононного поглощения. Область поглощения, обусловленного рождением поперечных оптических фононов с $k = 0$, в кристаллических материалах расположена в полосе частот $10^{12} - 10^{14}$ Гц. Поглощение, обусловленное рождением одного акустического фонона, обычно является запрещенным процессом, если только решетка содержит меньше трех атомов на элементарную ячейку [552]. В аморфных материалах правила отбора действуют гораздо менее жестко, чем в кристаллических, и вполне возможно, что такое поглощение существует. Его частот-

ная зависимость определяется плотностью состояний акустических фононов. В материалах, имеющих значительную степень полярности или большую константу связи электронов с фононами, такой процесс проявляется как «ультразвуковые потери».



Ф и г. 7.18. Частотная зависимость проводимости аморфного As_2Se_3 в широком интервале частот при $T = 300$ К.

1 — область проводимости на постоянном токе; 2 — участок дисперсионной кривой, на котором поглощение обусловлено перескоками электронов; 3 — участок, где проявляются фононные моды; 4 — участок, соответствующий краю фундаментального поглощения.

Амрейн и Мюллер [17] указали, что взаимодействие с акустическими фононами может приводить к поглощению света, не зависящему от температуры, когда длина световой волны больше длины свободного пробега.

Гипотеза Остина и Гарбе подкрепляется наблюдаемыми величинами проводимости σ на переменном токе, которая связана с коэффициентом поглощения света следующим соотношением:

$$\sigma(\omega) = \frac{n_0 \alpha}{377}$$

Здесь σ дается в $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, α — в cm^{-1} . В этом соотношении находятся масштабы на левой и правой вертикальных осях на фиг. 7.18 (для $n_0 = 4$). На графике представлены результаты, полученные для аморфного As_2Se_3 . Горизонтальная ось для удобства имеет несколько наиболее распространенных шкал частот. Низкочастотный участок зависимости проводимости от частоты построен по экспериментальным данным Ивкина и Коломийца [258], а высокочастотный — по фононному поглощению, измеренному Остином

и Гарбе [31]. Край фундаментального оптического поглощения построен по данным Эдмонда [148]. На всех участках измерения проведены при комнатной температуре. Проводимость As_2Se_3 в интервале частот от 10^8 до 10^{12} Гц недавно была измерена Тейлором, Бишопом и Митчеллом [500].

7.4.5. ТЕРМО-Э. Д. С.

Термо-э. д. с. изучалась теоретически в гл. 2. Здесь мы обсудим вопросы, относящиеся непосредственно к аморфным и жидким полупроводникам, и рассмотрим некоторые экспериментальные результаты.

Термо-э. д. с., или коэффициент Зеебека, определяется как отношение двух наблюдаемых величин $\Delta V/\Delta T$, где ΔV — напряжение между двумя точками образца, возникающее, когда между ними существует разность температур ΔT . Для кристаллического полупроводника n -типа она описывается формулой

$$S = \frac{k}{e} \left(\frac{E_C - E_F}{kT} + A \right), \quad (7.21)$$

где E_C — энергия края зоны проводимости, E_F — энергия Ферми, а величина AkT есть средняя энергия, переносимая электронами (знак заряда e отрицателен). Значение параметра A зависит от механизма рассеяния и обычно лежит в пределах от 2 до 4. Если ток переносится дырками, то следует изменить знак термо-э. д. с. и использовать разность $(E_F - E_C)$ вместо $(E_C - E_F)$. Для амбиполярного случая каждый из сортов носителей вносит свой вклад с весом, соответствующим вкладу в полный ток.

В аморфном полупроводнике не следует ожидать, что эта формула должна сильно измениться. Дело в том, что член переноса, пропорциональный A , дает малый вклад в термо-э. д. с., когда $(E_C - E_F)$ или $(E_F - E_V) \gg kT$. Если ток переносится электронами, которые находятся в состояниях, распространенных по всему образцу, то величина параметра A будет порядка единицы (см. 2.9.3), а энергии E_C или E_V характеризуют соответствующее плечо подвижности. Когда ток переносится электронами, находящимися в локализованных состояниях, то параметр A будет мал, а энергии E_C и E_V следует заменить на E_A и E_B . Если имеется несколько параллельных механизмов, то перенос носителей описывается средним значением, в которое каждый механизм вносит вклад с соответствующим весом, так же как в кристаллическом полупроводнике. Знак термо-э. д. с. является поэтому более надежным признаком типа проводимости (n или p), чем знак эффекта Холла (7.4.6). Наиболее непосредственным способом определения температурного коэффициента энергии активации проводимости γ , по-видимому, оказывается измерение термо-э. д. с.

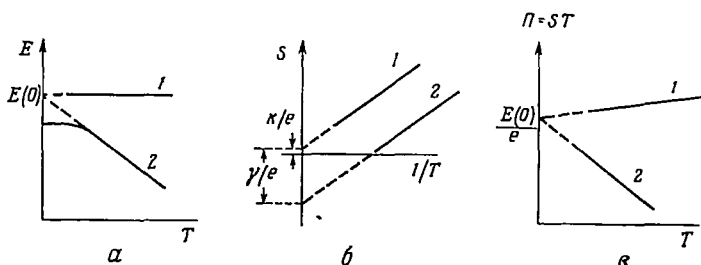
(см. 7.4.2). Это обстоятельство иллюстрируется на фиг. 7.19. Предположим, как и ранее, что в ограниченном интервале температур энергия может быть представлена как

$$E = E_F - E_V = E(0) - \gamma T,$$

что дает термо-э. д. с.

$$S = -\frac{k}{e} \left[\frac{E(0)}{kT} - \frac{\gamma}{k} + 1 \right]. \quad (7.22)$$

Здесь для определенности предположено, что полупроводник — *p*-типа. Линейная зависимость *S* от $1/T$ характеризуется наклоном, который пропорционален $E(0)$, а пересечение с осью ординат при



Фиг. 7.19. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны E , термо-э.д.с. S и коэффициента Пельтье Π .

Кривые 1 соответствуют $\gamma = 0$, кривые 2 — $\gamma \neq 0$. Наклон экстраполированной кривой 2 на фиг. 7.19, а равен $-\gamma$; $E = E(0) - \gamma T$. Наклон прямых на фиг. 7.19, б равен $E(0)/e$; $S = -k/e [E(0)/kT - \gamma/k + 1]$. Наклон прямой 1 на фиг. 7.19, в равен k/e , а наклон прямой 2 равен $-(\gamma/e - k/e)$; $\Pi = E(0)/e - (\gamma/e - k/e) T$.

$1/T = 0$ позволяет найти γ . В этом смысле температурная зависимость S аналогична температурной зависимости логарифма

Таблица 7 2

Энергия активации проводимости (в эВ) для различных жидких халькогенидов, определенная по данным фиг. 7.20

Энергия $E^S(0)$ характеризует наклон зависимости S от $1/T$, а $E^\sigma(0)$ — наклон зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$. Величина γ является температурным коэффициентом энергии E^S , которую можно получить по точке пересечения экстраполированной зависимости S с осью ординат при $1/T=0$ (см. фиг. 7.20, б).

Материал	$E^S(0)$	$E^\sigma(0)$	γ (в эВ·К ⁻¹)
As ₂ Se ₃	1,21	1,06	$1,00 \cdot 10^{-3}$
As ₂ Se ₂ Te	1,04	0,84	$9,80 \cdot 10^{-4}$
As ₂ SeTe ₂	0,95	0,69	$1,06 \cdot 10^{-3}$
As ₂ Te ₃	(0,77)	(0,56)	$1,01 \cdot 10^{-3}$
As ₂ Se ₃ ·Tl ₂ Te	0,50		$4,05 \cdot 10^{-4}$

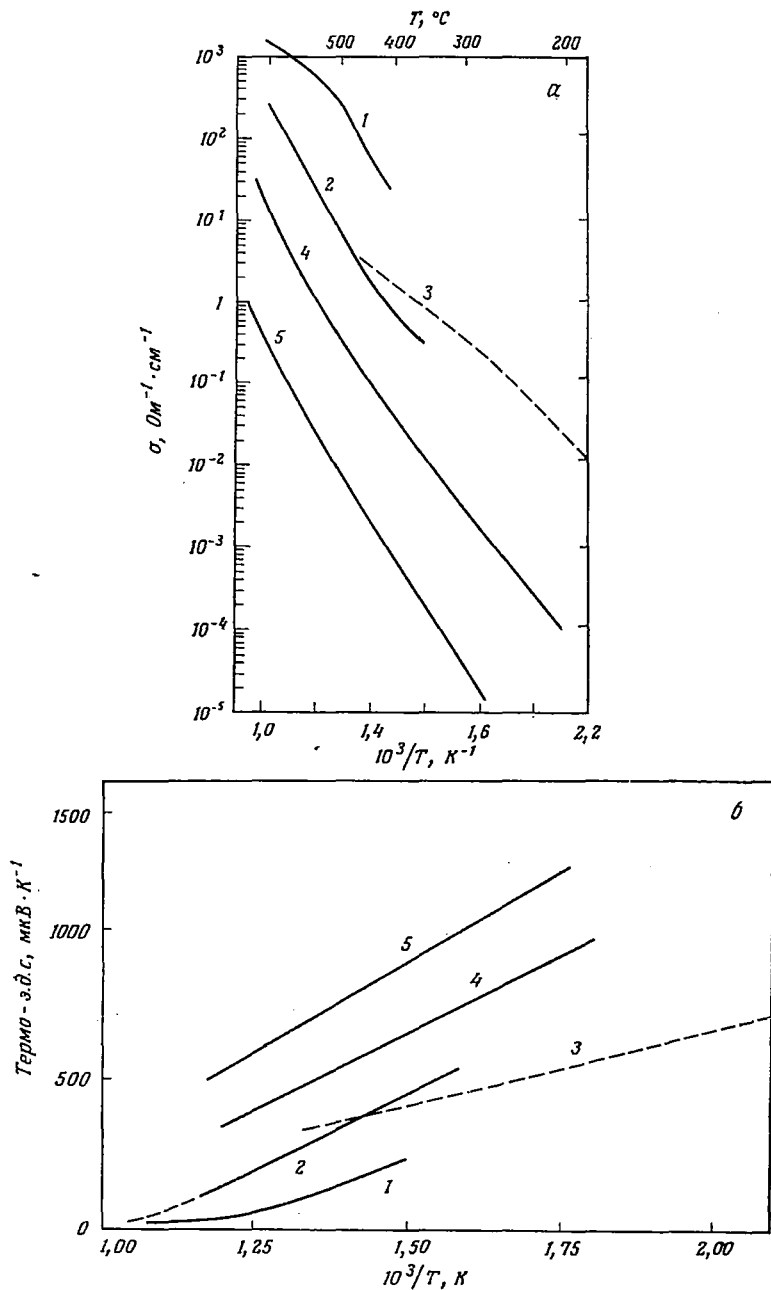
электропроводности (см. 7.4.2). Температурная зависимость коэффициента Пельтье $\Pi = ST$ также позволяет определить γ и $E(0)$, как это показано на фиг. 7.19, в.

Измерения термо-э. д. с. на халькогенидных аморфных полупроводниках показали, что большинство этих веществ является полупроводниками p -типа. Работы, содержащие детальные измерения в широком температурном интервале, являются довольно редкими. Одна из причин заключается в трудности измерения малого напряжения на высокоомном образце. В гл. 9 будут представлены некоторые экспериментальные результаты, в частности данные Робертсона и Оуэна [398].

Результаты, полученные Эдмондом [148] на нескольких жидких халькогенидных полупроводниках, приведены на фиг. 7.20, а. В табл. 7.2 проводится сопоставление энергий активации, полученных по измерению термо-э. д. с. и электропроводности. Нельзя сказать, что согласие является очень хорошим, но расхождения могут еще лежать в пределах погрешностей эксперимента. Отметим, что следует ожидать ухудшения согласия в том случае, когда в наклон прямой $\ln \sigma$ от $1/T$ вносит вклад температурная активация подвижности (как это имеет место для перескокового механизма проводимости, ср. гл. 4). Кроме того, существует возможность одновременного действия нескольких механизмов проводимости. Исключительно хорошее согласие энергий активации $E^S(0)$ и $E^\sigma(0)$ наблюдается у жидкого селена (гл. 10).

В табл. 7.2 приведены также значения температурного коэффициента энергии активации ($E_F - E_V$), который определяется по экстраполированной отсечке линейной зависимости S от $1/T$ (при $1/T = 0$). Было предположено, что $A = 1$. Значения коэффициента γ для всех жидкостей (за исключением веществ, содержащих Tl) оказались близкими к 10^{-3} эВ \cdot К $^{-1}$. Значение $\gamma = 1,0 \cdot 10^{-3}$, полученное для As_2Se_3 , можно сопоставить с температурным коэффициентом оптической щели $\beta = 1,65 \cdot 10^{-3}$ эВ \cdot К $^{-1}$ на фиг. 7.9 (ср. гл. 9). Хотя величина ($E_F - E_V$) составляет примерно половину ширины оптической щели, отсюда совсем не обязательно следует, что $\beta = 2\gamma$. Заметим, что значения температурного коэффициента γ приводят к весьма большой величине множителя $\exp(\gamma/k)$, что согласуется с большой величиной множителя C , определяемого по экстраполированной отсечке линейной зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$, показанной на фиг. 7.20, б. Как упоминалось в 7.4.2, с большой величиной этого множителя связывается объяснение того обстоятельства, что в жидком состоянии энергия активации оказывается больше, чем в твердом аморфном состоянии (если определять энергию активации по наклону линейной зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$).

Температура, при которой термо-э. д. с. равна значению k/e , соответствует обращению энергии ($E_F - E_V$) в нуль. Для As_2Se_3



Ф и г. 7.20. Температурная зависимость проводимости и термо-э. д. с. некоторых жидких халькогенидов [148].

1 — As_2Te_3 ; 2 — $\text{As}_2\text{Se}_2\text{Te}$; 3 — $\text{As}_1\text{Se}_2\text{Tl}_1\text{Te}$; 4 — As_2SeTe ; 5 — As_4Se_3 .

она составляет 770 К (497 °С), и в этой точке наблюдаемое значение проводимости приблизительно равно $200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (фиг. 7.20, б). При повышении температуры проводимость зависит от нее все слабее и выходит на горизонтальный участок вблизи значения $2 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Весьма вероятно, что щель подвижности обращается в нуль одновременно с энергией ($E_F - E_V$). Существует, однако, и другая возможность, заключающаяся в том, что происходит изменение знака энергии, и вещество становится вырожденным полупроводником *p*-типа. Аналогичные зависимости проводимости и термо-э. д. с. от температуры были получены также для жидких сплавов Se — Te в работе Перрона [409] (см. 3.17.3).

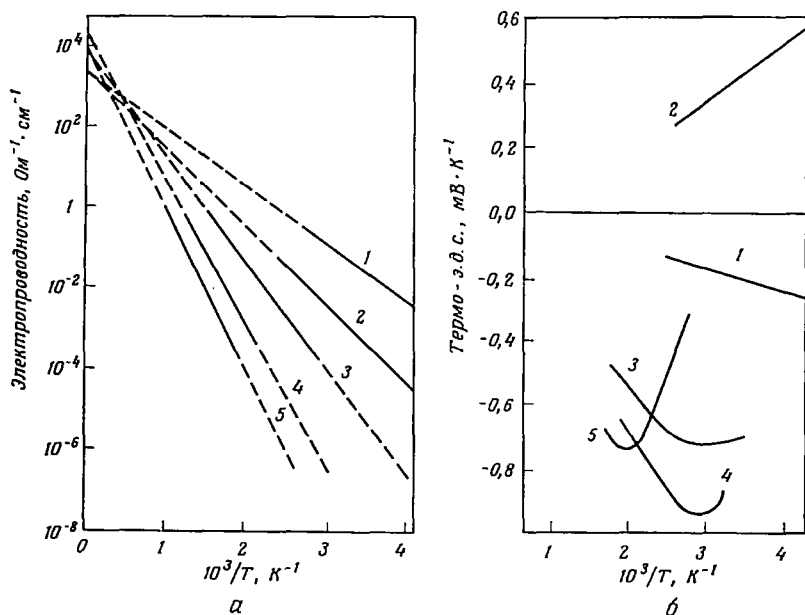
Когда термо-э. д. с. становится малой (меньше или порядка k/e , что составляет величину $86 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$), то анализ температурной зависимости усложняется. Если вещество остается полупроводником *p*-типа, то уменьшение термо-э. д. с. связано с тем, что величина ($E_F - E_V$) становится порядка kT , как и в металле. В металле ток переносится электронами в энергетическом слое толщиной порядка kT вблизи энергии Ферми. Термо-э. д. с. металла имеет вид (см. 2.9.3)

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial E} \right)_{E=E_F} \quad (7.23)$$

независимо от того, происходит ли перенос тока путем перескоков или без них. В последнем случае ток переносится электронами, находящимися в распространенных состояниях и проводимость пропорциональна $[N(E)]^2$. Следовательно, знак термо-э. д. с. будет зависеть от того, возрастает или убывает плотность состояний как функция энергии вблизи уровня Ферми. Результаты Эдмонда [148] для As_2Se_3 не содержат признаков изменения знака термо-э. д. с. Однако такие случаи наблюдались при низких температурах в некоторых аморфных полупроводниках, не содержащих халькогениды. Следует ожидать, что при низких температурах перескоковый механизм проводимости будет доминирующим (см. 7.4.2). Если плотность состояний на уровне Ферми конечна, то даже при большом значении ($E_F - E_V$) термо-э. д. с. будет описываться формулой (7.23). Изменение знака термо-э. д. с. возможно только в том случае, если степень компенсации меньше половины (ср. гл. 6). Таким же образом в гл. 8 объясняются наблюдаемые особенности термо-э. д. с. аморфного германия. Однако там же описывается другой случай изменения знака S в германии и кремнии, когда этот эффект целиком связан с возрастанием влияния неосновных носителей.

На фиг. 7.21, а, б показаны температурные зависимости термо-э. д. с. и электропроводности, измеренные Штуке [483] на нескольких аморфных полупроводниках. Здесь следует отме-

тить, что термо-э. д. с. во всей этой группе веществ (в которой каждый атом имеет тетраэдрическое окружение) характеризуется знаком, присущим ярко выраженному электронному типу проводимости ¹⁾, в противоположность халькогенидам, которые являются полупроводниками *p*-типа.



Ф и г. 7.21. Температурная зависимость электропроводности и термо-э. д. с. в различных напыленных пленках аморфных полупроводников [483].

1 — InSb; 2 — GaSb; 3 — Ge; 4 — GaAs; 5 — Si.

В свете сделанных заключений отметим еще несколько особенностей температурных зависимостей термо-э. д. с., которые приведены на фиг. 7.21.

а) Поведение термо-э. д. с. при высоких температурах согласуется с формулой (7.22). Однако энергии активации, определенные по термо-э. д. с., оказываются *меньше*, чем энергии активации проводимости, как это видно из табл. 7.3. Таким образом, расхождение здесь по смыслу обратно тому, которое имело место для жидких халькогенидных полупроводников (см. фиг. 7.20). Возникшая ситуация могла бы быть объяснена на основе пред-

¹⁾ Не все исследователи согласны с этим выводом. Так, Григоровичи и др. [207], Чопра и Баль [95] наблюдали в аморфном германии проводимость дырочного типа. Поскольку существуют также расхождения в температурных зависимостях проводимости, то следует признать, что свойства этих материалов (которые не могут быть получены в аморфном состоянии закалкой расплава) очень сильно зависят от способа приготовления.

ставлений о температурной активации подвижности. Однако такой точке зрения противоречат высокие значения экстраполированной отсечки (порядка $10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Поэтому остается лишь считать, что причиной является наличие двух сортов носителей.

б) Уменьшение абсолютной величины термо-э. д. с. при понижении температуры, которое наблюдается в Ge, Si и GaAs. Оно

Таблица 7.3

Значения энергии активации (в эВ),
определенные по данным фиг. 7.21

$E^S(0)$ — по термо-э. д. с.; $E^\sigma(0)$ — по проводимости.

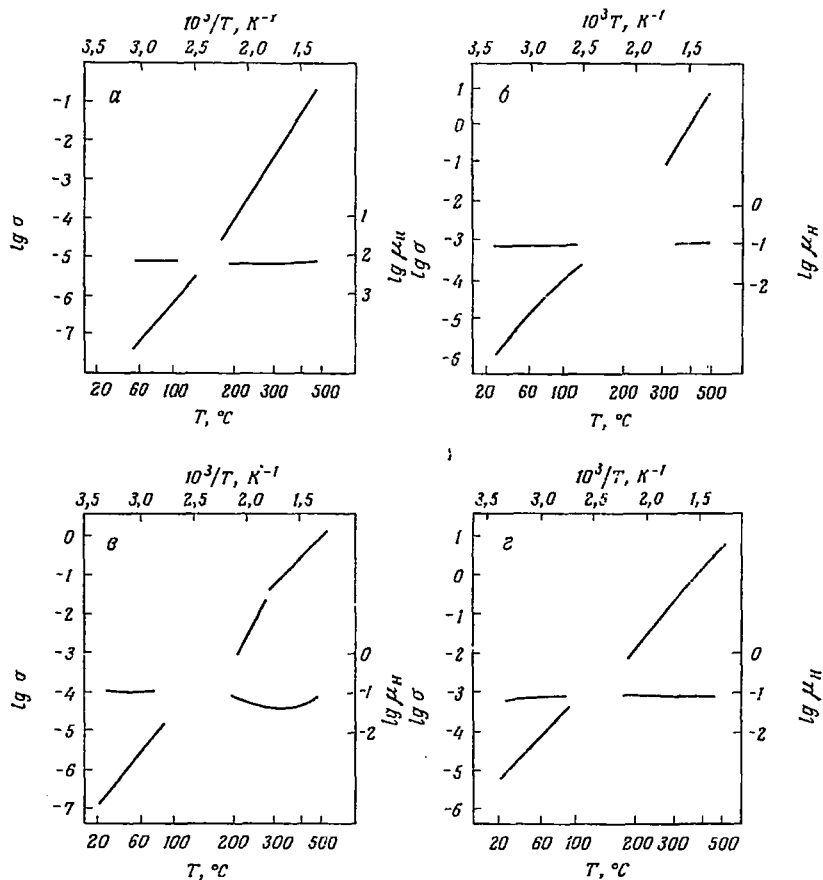
Материал	$E^S(0)$	$E^\sigma(0)$
InSb	0,12	0,29
GaSb	0,20	0,39
Ge	0,23	0,53
GaAs	0,27	0,70
Si		0,78

может быть связано с возрастанием вклада в проводимость, обусловленного перескоками носителей с энергиями вблизи уровня Ферми. В случае германия о такой возможности свидетельствуют (см. гл. 8) температурная зависимость проводимости на постоянном токе ($\sigma \sim T^{-1/4}$) и изменение знака термо-э. д. с. при температурах более низких, чем показанные на фиг. 7.21, б.

7.4.6. ЭФФЕКТ ХОЛЛА

Для кристаллических полупроводников измерение э. д. с. Холла является важным дополнением к измерениям проводимости. По этим двум величинам можно рассчитать подвижность, если только длина свободного пробега носителя в веществе настолько велика, что кинетическое уравнение Больцмана оказывается справедливым. Простота энергетического спектра носителей вблизи края зоны облегчает нашу задачу. Однако в аморфном полупроводнике длина свободного пробега носителей очень мала и обычная теория переноса, справедливая для кристаллических полупроводников, приводит к очень сильно заниженной подвижности. Эта теория приводит также к качественно неправильному выводу в отношении знака термо-э. д. с. для некоторых жидких металлов и органических полупроводников. Эти особенности объясняются недавно опубликованной теорией Фридмана [180] (см. 2.12).

Э. д. с. Холла в аморфных полупроводниках, в особенности в высокоомных, очень часто оказывается столь малой, что лежит на пределе экспериментальных возможностей измерения. В таких случаях применяются методы, в которых используются переменное электрическое или магнитное поле (или то и другое вместе).



Ф и г. 7.22. Температурная зависимость электропроводности и холловской подвижности для некоторых халькогенидных стекол в твердом и жидком состояниях [341].

Электропроводность σ измерена в $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, холловская подвижность μ_H — в $\text{cm}^2\cdot\text{B}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$.
 а — $\text{As}_2\text{Se}_2\text{Te}$; б — As_2SeTe_2 ; в — $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Te}_1\text{Se}$; г — $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Te}_1\text{Te}$.

Величина э. д. с. Холла сама по себе в настоящее время не используется для определения абсолютного значения подвижности в обсуждаемых материалах. Для качественного сравнения с теорией Фридмана был использован лишь факт независимости хол-

ловской подвижности от температуры в аморфных полупроводниках, что и согласуется с теорией.

На фиг. 7.22 приведены результаты измерений Мейла [341], проведенных на халькогенидных стеклах в твердом и жидком состояниях. Холловская подвижность была рассчитана по обычным формулам, выведенным в теории кристаллических полупроводников. Она оказалась равной $0,1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и не зависящей от температуры в том интервале температур, где проводимость испытывает очень сильное активационное изменение. Эффект Холла имеет отрицательный знак, что противоречит положительному значению термо-э. д. с.

В аморфном германии Кларк [99] также обнаружил отрицательный эффект Холла и оценил, что холловская подвижность при комнатной температуре составляет $10^{-2} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Это значение близко к границе возможности обычной экспериментальной методики.

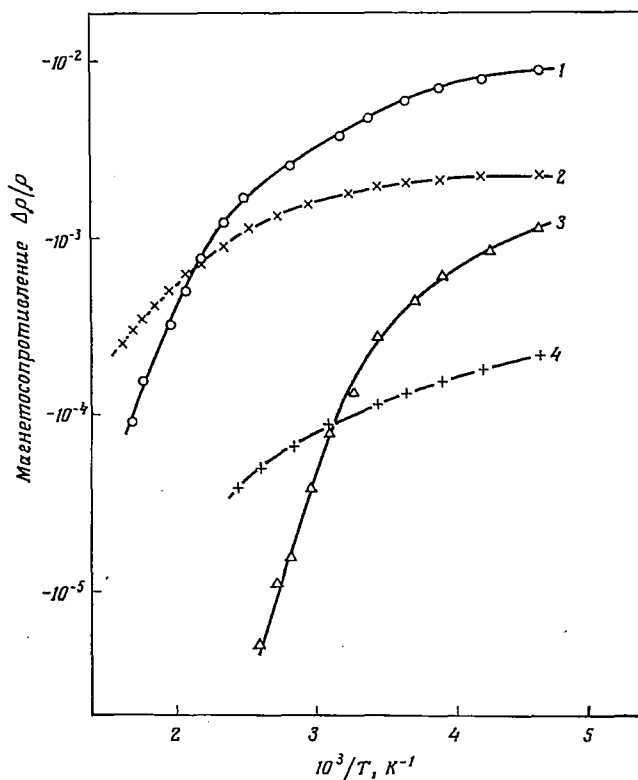
7.4.7. МАГНЕТОСОПРОТИВЛЕНИЕ

Измерение магнетосопротивления, т. е. относительного изменения сопротивления в магнитном поле $(\Delta\rho/\rho)$, в кристаллических полупроводниках может быть использовано так же, как и эффект Холла, для определения подвижности носителей. Обычно эта величина положительна и пропорциональна квадрату индукции магнитного поля B . В легированных и компенсированных кристаллических полупроводниках, где перенос происходит путем перескоков, магнетосопротивление может быть как положительным, так и отрицательным (см. гл. 6).

В работе Мелла и Штуке [348] было измерено магнетосопротивление нескольких аморфных полупроводников в переменном магнитном поле напряженностью до 25 кГс. В широком температурном интервале магнетосопротивление оказалось отрицательным. Для аморфного германия оно было положительным лишь в очень слабых магнитных полях и при низких температурах (гл. 8). Недавно в частном сообщении Мелла были приведены результаты для аморфных пленок InAs и InP , на которых наблюдалось положительное магнетосопротивление. Для большинства аморфных материалов магнетосопротивление пропорционально B^n , где показатель n при высоких температурах близок к единице, а вблизи комнатной температуры — к $1/2$. На фиг. 7.23 показана температурная зависимость магнетосопротивления для нескольких материалов в магнитном поле 25 кГс. Следуя интерпретации Мелла и Штуке [348], мы считаем, что отрицательное магнетосопротивление обусловлено влиянием магнитного поля на перескоковую подвижность электронов с энергиями вблизи уровня Ферми. При высоких температурах основной вклад в ток дают носители, нахо-

дящиеся в распространенных состояниях. Их дифференциальный вклад в магнетосопротивление (и в ток Холла) мал, благодаря чему при высоких температурах происходит спад магнетосопротивления (см. фиг. 7.23).

В настоящее время нет количественной теории отрицательного магнетосопротивления. Любая такая теория должна быть применима также к проводимости по примесям в легированных и компенсированных полупроводниках. Отметим, что в последнем



Ф и г. 7.23. Температурная зависимость магнетосопротивления некоторых аморфных полупроводников при 25 кЭ [348].

1 — Ge; 2 — Si; 3 — InSb; 4 — GeTe.

случае радиус примесного состояния велик (в таких материалах, как, например, кристаллический германий), и следует учитывать уменьшение этого радиуса в магнитном поле, что приводит к положительному магнетосопротивлению (по этому поводу см. 6.13).

7.4.8. ТЕРМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

В полупроводниках с большой плотностью уровней захвата или локализованных состояний после выключения импульса тока (или света) обычно долго сохраняется накопленный заряд. Скорость, с которой этот заряд исчезает, определяется скоростью освобождения носителей с уровней захвата, и при низких температурах заряды могут сохраняться в течение нескольких дней. Поэтому при экспериментальном определении дрейфовой подвижности на высокоомных материалах оказывается существенным работать с «успокоившимися» образцами, находящимися в истинном тепловом равновесии. Однако если произвести преднамеренное заполнение уровней ловушек при низких температурах и затем освободить носители с помощью цикла нагревания, то можно получить сведения о плотности и глубине залегания уровней захвата. Таким образом, используя технику термически активированной проводимости или термостимулированной эмиссии, можно определить отношение числа носителей, имеющихся в зоне проводимости или в валентной зоне, к числу неравновесных носителей. Построение теории этих эффектов заключается главным образом в выборе правильных приближений для решения сложных уравнений баланса. Изучая температурную зависимость скорости релаксации накопленных зарядов, можно оценить глубину залегания уровней захвата и полную плотность ловушек.

Фаген и Фрицше [166] на основании таких измерений определили, что в стекле $As_{35}Te_{40}Ge_{11}Si_{11}P_3$ имеется около $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ловушек на глубине 0,43 эВ. Эта величина в пределах экспериментальной ошибки совпадает с энергией активации темновой проводимости на постоянном токе. Эксперименты дают, таким образом, высокую плотность локальных состояний с энергией на уровне Ферми. Аналогичные эксперименты Коломийца и Мазец [289] на As_2Se_3 были объяснены на основе гипотезы о полосе уровней, простирающейся в интервале от 0,35 до 0,75 эВ. Следует подчеркнуть, что технику термически активированной проводимости нельзя считать *точным* методом определения параметров ловушек, так как при обработке экспериментальных данных приходится делать много допущений.

7.5. ФОТОПРОВОДИМОСТЬ И КВАНТОВЫЙ ВЫХОД

Фотопроводимость полупроводника является функцией большого числа параметров. При стационарном освещении полупроводника с одним доминирующим сортом носителей она имеет вид

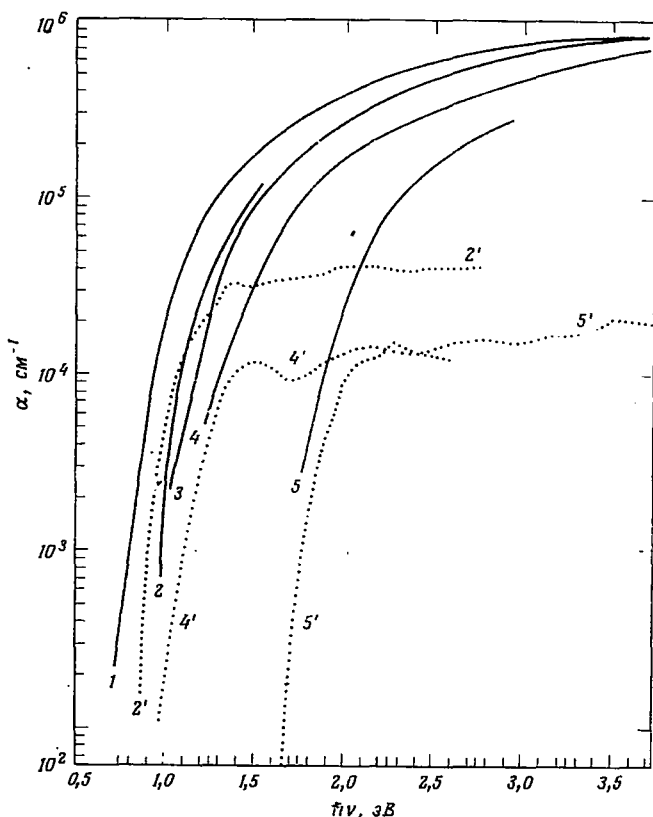
$$\Delta\sigma = e\mu\Delta n,$$

где Δn — равновесная концентрация избыточных носителей с подвижностью μ . Если в аморфном полупроводнике фототок

определяется главным образом носителями, находящимися в распространенных состояниях, то плотность избыточных носителей будет составлять некоторую долю полной концентрации избыточных носителей Δn . В следующем разделе для некоторого частного распределения локализованных состояний будет выведена функция, дающая зависимость этой доли носителей от температуры. Полная концентрация избыточных носителей дается формулой

$$\Delta n = \frac{\tau \eta I_0 (1-R) [1 - \exp(-\alpha d)]}{d} \quad (7.24)$$

для мономолекулярного закона рекомбинации, характеризуемого временем жизни τ . Выражение в квадратных скобках описывает



Ф и г. 7.24. Зависимость фотопроводимости и оптического поглощения от энергии фотона для различных халькогенидных пленок при комнатной температуре [436].

Сплошная кривая — коэффициент поглощения, пунктирная — фотопроводимость.
 1 — As_2Te_3 ; 2 — Te_2AsSi ; 3 — TeAsSiGe ; 4 — $\text{As}_4\text{Se}_3\text{Te}_3$; 5 — As_2Se_3 ; 2' — Te_2AsSi
 ($d = 3200 \text{ \AA}$); 4' — $\text{As}_4\text{Se}_3\text{T}_3$ ($d = 8800 \text{ \AA}$); 5' — As_2Se_3 ($d = 3700 \text{ \AA}$).

число фотонов, поглощаемых в секунду в образце толщиной d . Величина I_0 есть поток падающего излучения, α — коэффициент поглощения, R — коэффициент отражения. Квантовый выход световой генерации обозначен через η . Обычно он принимается равным единице, однако его величину можно точно измерить.

Многие аморфные полупроводники являются хорошими фотосопrotivлениями. Детальные измерения их свойств в широком диапазоне интенсивности света, энергий фотона и температур были проведены лишь в небольшом числе случаев. Здесь мы остановимся на главных особенностях явления; конкретные результаты для некоторых веществ будут даны позже.

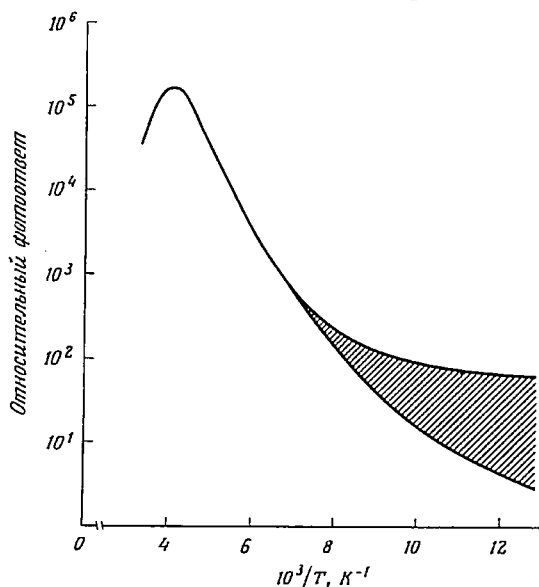
В отличие от большинства кристаллических полупроводников, у которых фотопроводимость имеет пик при энергии фотона, соответствующей порогу электронных межзонных переходов, в аморфных полупроводниках фотопроводимость характеризуется менее резкой спектральной зависимостью. Она нарастает вблизи края оптического поглощения и при больших энергиях остается приблизительно постоянной (фиг. 7.24). Спад фоточувствительности кристаллического полупроводника в коротковолновую область связан с растущей ролью поверхностной рекомбинации, поскольку при увеличении энергии фотона свет поглощается все более тонким приповерхностным слоем. Отсутствие такого спада в аморфных полупроводниках свидетельствует о том, что рекомбинация в объеме преобладает над рекомбинацией на поверхности. Как мы увидим в 7.6.1, почти все аморфные полупроводники имеют довольно размазанный край фундаментального оптического поглощения. Обычно он описывается экспоненциальным ростом коэффициента поглощения с энергией фотона. В связи с этим экспериментальное определение щели подвижности по спектру фотопроводимости оказывается неточным.

На фиг. 7.25 показана температурная зависимость фотопроводимости для халькогенидного стекла $As_{35}Te_{40}Si_{11}Ge_{11}P_3$ в спектральной области сильного поглощения (из работы Фагена и Фрицше [466]). Максимум вблизи 250 К является характерной особенностью и для других материалов. Аналогичный максимум был обнаружен впервые на халькогенидах Коломийцем и Любиным [286] (см. также Вайзер и др. [537]), а на GeTe — Тсу и др. [510]. Следуя Вайзеру и др., мы считаем, что на обоих крыльях максимума фототок обусловлен носителями, находящимися в распространенных состояниях, однако при прохождении через максимум происходит изменение характера рекомбинационной кинетики. Считается, что при температурах ниже $T_{\text{макс}}$ число равновесных носителей пренебрежимо мало и рекомбинация является бимолекулярной; при температурах выше $T_{\text{макс}}$ концентрация равновесных носителей становится больше концентрации носителей, возбуждаемых светом, и закон рекомбинации становится мономо-

лекулярным. Оба процесса можно учесть в уравнении баланса для плотности избыточных носителей Δp [55]:

$$\frac{d(\Delta p)}{dt} = -b [(\Delta p)^2 + 2n_0 \Delta p] + G, \quad (7.25)$$

где b — рекомбинационная константа, G — скорость генерации в объеме образца [величина, стоящая в квадратных скобках правой



Ф и г. 7.25. Температурная зависимость фотопроводимости напыленных пленок $\text{As}_{45}\text{Te}_{30}\text{Si}_{11}\text{Ge}_{14}\text{P}_3$ [166].

Значение $\Delta\sigma/\sigma$ в максимуме порядка 0,1 для потока фотонов $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при длине волны 1,06 мкм. Заштрихованная площадь соответствует изменению $\Delta\sigma/\sigma$ от образца к образцу. Наклон падающего линейного участка порядка 0,2 эВ.

части (7.24)] и n_0 — равновесная плотность носителей. В стационарных условиях

$$\Delta p = \left(\frac{G}{b}\right)^{1/2} \quad (\Delta p \gg n_0) \text{ бимолекулярная рекомбинация,}$$

$$\Delta p = \frac{G}{2bn_0} \quad (\Delta p \ll n_0) \text{ мономолекулярная рекомбинация.}$$

Используя обозначения фиг. 7.4 и предполагая, что плотность состояний изменяется линейно с энергией, получаем следующее выражение для равновесной плотности электронов:

$$n_0 = \int_{E_A}^{\infty} A (E - E_A) \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right) dE = A (kT)^2 \exp\left(-\frac{E_A - E_F}{kT}\right).$$

Таким образом, Δp зависит от температуры только в случае мономолекулярной рекомбинации.

Энергия избыточных носителей, дающих вклад в фототок, меньше E_V . Можно показать, что если носители не вырождены, то их концентрация $\Delta p_{\text{своб}}$ определяется формулой

$$\frac{\Delta p_{\text{своб}}}{\Delta p} = \left(1 + \frac{\Delta E_V}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_V}{kT}\right).$$

Следовательно, для бимолекулярной рекомбинации концентрация имеет вид

$$\Delta p_{\text{своб}} = \left(\frac{G}{b}\right)^{1/2} \left(1 + \frac{\Delta E_V}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_V}{kT}\right), \quad (7.26)$$

а для мономолекулярной

$$\Delta p_{\text{своб}} = \frac{G}{2b_A k^2 T^2} \left(1 + \frac{\Delta E_V}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_A - E_F}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_V}{kT}\right). \quad (7.27)$$

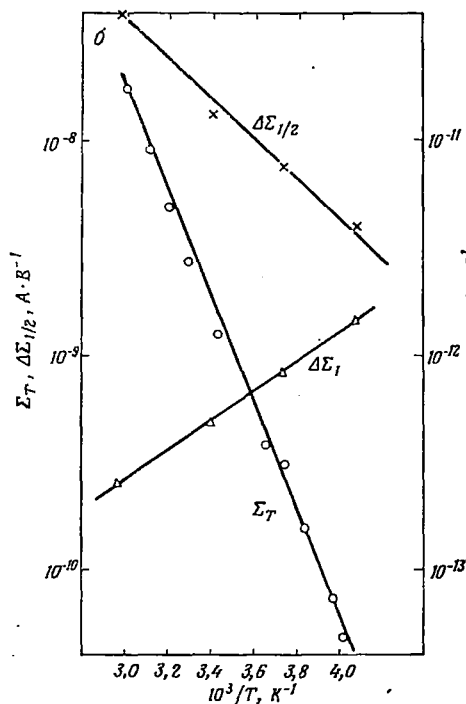
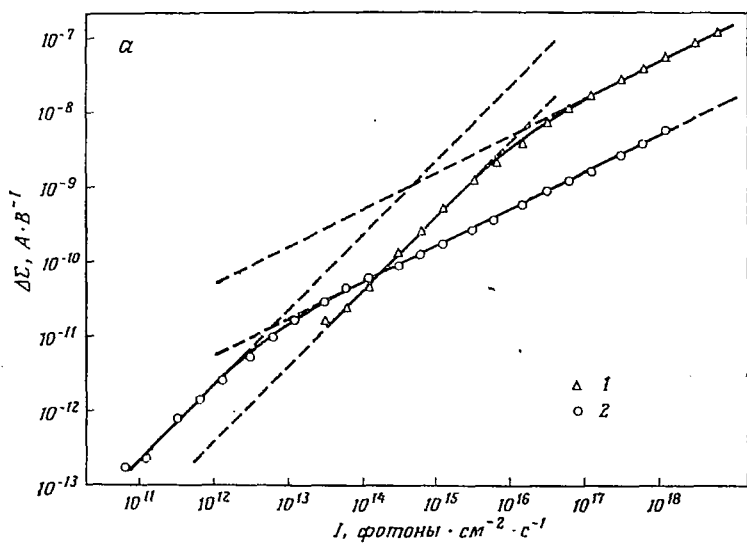
Согласно выражениям (7.26) и (7.27), следует ожидать, что при низких температурах фототок будет пропорционален корню из интенсивности падающего света и будет иметь отрицательный температурный коэффициент

$$\frac{d(\ln \Delta \sigma)}{d(1/T)} \sim -\Delta E_V.$$

При высоких температурах фотопроводимость должна быть пропорциональна интенсивности падающего света и иметь положительный температурный коэффициент, так что

$$\frac{d(\ln \Delta \sigma)}{d(1/T)} \sim (E_A - E_F) - \Delta E_V.$$

Результаты, полученные Вайзером и др. на стекле $2\text{As}_2\text{Te}_3 \cdot \text{As}_2\text{Se}_3$ приведены на фиг. 7.26. При низких температурах и высоких интенсивностях света, когда фотопроводимость пропорциональна корню квадратному из интенсивности, наклон линейной зависимости $\ln \Delta \Sigma$ от $1/T$ равен $-0,18$ эВ. При высоких температурах и низких интенсивностях света, когда зависимость от интенсивности линейна, наклон составляет $0,13$ эВ. Величина ΔE_V , равная $0,18$ эВ, близка к тому значению, которое получается для этих материалов из измерений дрейфовой подвижности. Величина энергии $(E_A - E_F)$ оказывается равной $0,31$ эВ. Если энергия Ферми лежит между E_A и E_B , то $(E_F - E_V) = 0,49$ эВ. Это хорошо согласуется со значением $0,47$ эВ, полученным по измерениям темновой проводимости (материал p -типа). Заметим, что Вайзер и др. [537] предлагают несколько отличную интерпретацию энергии ΔE_V . Они считают, что она дает положение «рекомбинационного» края в модели Коэна — Фрицше — Овшинского [101].



Ф и г. 7.26. Фотопроводимость аморфного полупроводника $2As_2Te_3 \cdot As_2Se_3$ [537].

a — зависимость фотопроводимости $\Delta\Sigma$ от интенсивности падающего пучка фотонов He — Ne лазера (6328 \AA) при двух температурах: $63,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (1) и $-27,1 \text{ }^\circ\text{C}$ (2). Видны два участка с равной степенной зависимостью: сначала $\sim I$, ($\Delta\Sigma_1$), а затем $\sim I^{1/2}$, ($\Delta\Sigma_{1/2}$).

b — зависимость фотопроводимости на двух участках $\Delta\Sigma_1$ и $\Delta\Sigma_{1/2}$ и темновой проводимости Σ_T от обратной температуры. Поперечное сечение образца $0,6 \times 200 \text{ мм}$, расстояние между электродами 10 мм .

На материале, изученном Фагеном и Фрицше [166], также наблюдались процессы моно- и бимолекулярной рекомбинации при температурах выше и ниже температуры максимума фотопроводимости. Анализ их результатов по способу, указанному выше, дает $\Delta E_T \sim 0,2$ эВ. Уменьшение энергии активации при низких температурах позволяет полагать, что фототок обусловлен носителями в локализованных состояниях, однако мы не делали попытки провести соответствующий анализ.

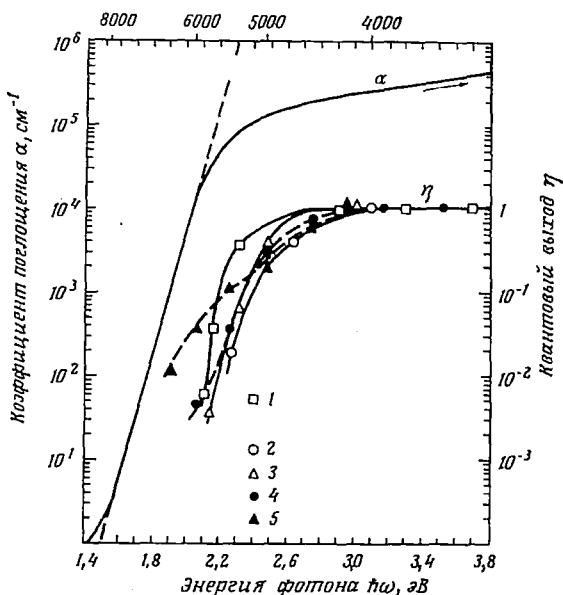
Изучение нестационарной фотопроводимости, проведенное на нескольких аморфных полупроводниках, показало, что фототклик оказывается быстрым, с переходными временами порядка нескольких микросекунд при низких температурах и доли микросекунды — при высоких. В работе Тсу и др. [510] были проведены измерения на GeTe. Спад фотопроводимости после прекращения импульса света содержит быструю и медленную компоненты. Вайзер и др. [536] обнаружили на тонких пленках $2As_2Te_3 \cdot As_2Se_3$ в условиях бимолекулярной рекомбинации, что быстрая компонента подчиняется логарифмической зависимости от времени, как и следует из теории. Медленная компонента связана с процессами захвата на глубокие ловушки носителей, созданных светом. Эти процессы аналогичны явлениям, наблюдавшимся в экспериментах по изучению термостимулированной проводимости (см. 7.4.8).

Эксперименты по фотопроводимости обычно производятся на образцах, у которых оба электрода нанесены на одну и ту же поверхность. Если используется образец типа «сэндвича», как при изучении дрейфовой подвижности, то можно производить прямые измерения квантового выхода, т. е. числа электронно-дырочных пар, создаваемых одним поглощенным фотоном. При этом используется импульсное освещение излучением, которое сильно поглощается в материале, и достаточно сильные электрические поля, чтобы по возможности избежать процессов захвата носителей, когда они проходят через пленку. Такие измерения были проведены в работе Табака и Вартера [490] и Паи и Инга [399] на аморфном селене, а также Ингом и Нейхартом на As_2S_3 (частное сообщение). В этих исследованиях были обнаружены новые интересные особенности; оказалось, что квантовый выход зависит от энергии фототока, температуры и электрического поля, приближаясь к единице лишь при достаточно больших значениях этих величин.

На фиг. 7.27 (из работы Хартке и Регенсбургера [231]) сопоставлены квантовый выход и оптическое поглощение в аморфном селене при комнатной температуре. Квантовый выход приближается к единице лишь при энергиях фотона порядка 3 эВ. Оптическое поглощение уже весьма велико при энергии 2,1 эВ, когда квантовый выход еще очень мал. Конечно, нельзя утверждать

с определенностью, что энергия 2,1 эВ является краем фундаментального поглощения, поскольку это понятие не является строго определенным для аморфных полупроводников (см. 7.6).

Хартке и Регенсбургер [231] предлагают объяснение столь сильного различия между краем оптического поглощения и краем квантового выхода в аморфном селене. Они считают, что доминирующую роль вблизи края оптического поглощения играют переходы в экситонное состояние. Отсутствие экситонных линий



Ф и г. 7.27. Край оптического поглощения и квантовый выход аморфного селена при комнатной температуре.

Экстраполированная линейная зависимость края описывается формулой $\alpha = 7,35 \cdot 10^{12} \exp(\hbar\nu/0,058) \text{ см}^{-1}$. Значение коэффициента поглощения при 5 эВ равно $6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$. Данные по квантовому выходу собраны Хартке и Регенсбургером [231] из работ следующих авторов: 1 — Веймер и Коуп (абсолютные измерения); 2 — Гилье (относительные измерения); 3 — Кек (относительные измерения); 4 — Фотланд (относительные измерения); 5 — Дреснер (относительные измерения).

они объясняют уширением хаотическими полями в неупорядоченной среде. Если из оптического поглощения вычесть слагаемое, приводящее к фотопроводимости, то из кривой оптического поглощения можно выделить экситонный пик. Этот пик приписывается экситону с радиусом около 13 Å и энергией связи порядка 0,08 эВ.

Чен [88] и Луковский [324] предложили другое объяснение, предполагая, что имеется оптическое поглощение, не приводящее к фотопроводимости, за счет переходов в локализованное возбужденное состояние в кольцах, составленных из молекул селена

(известно, что в аморфной фазе присутствуют кольца Se_8). Модель возбуждения молекулярных комплексов подтверждается также аналогичными явлениями, которые наблюдались в орторомбической сере (см. [106]). В этой модели оптическое поглощение в аморфном селене, не сопровождающееся фотопроводимостью, связывается не столько с неупорядоченностью вещества, сколько с существованием молекулярных комплексов. Падение квантового выхода с энергией фотона, которое наблюдается в аморфном As_2S_3 и As_2Se_3 (Фелти и Майерс, частное сообщение), нельзя объяснить, если не предположить существования молекулярных комплексов в этих материалах.

Вероятность разделения электронно-дырочной пары, рождаемой светом, в аморфном полупроводнике меньше, чем в кристаллическом, даже если отсутствуют молекулярные комплексы. Ввиду большой частоты столкновений носители быстро потеряют свою избыточную кинетическую энергию ($\hbar\omega - E_0$), где E_0 — ширина запрещенной зоны. Термализация носителей произойдет за столь короткое время, что они все еще будут находиться поблизости друг от друга и между ними будет действовать сила кулоновского притяжения. На основе этой идеи Дэвис [120] и Мотт [122] объяснили зависимость квантового выхода от длины волны. Квантовая эффективность образования пары свободных носителей не достигнет единицы, пока носители не смогут удалиться друг от друга на расстояние R , такое, что $e^2/\kappa R$ будет порядка $2kT$. Расстояние R можно оценить как $(Dt)^{1/2}$, где D — коэффициент диффузии, который по порядку величины равен $\hbar/6m$ (см. 2.9), а t — время термализации. Если предположить, что частота излучения фотона по порядку величины равна самой фононной частоте $\nu_{\text{фон}}$, то время дается выражением

$$t = \frac{\hbar\omega - E_0}{\hbar\nu_{\text{фон}}} . \quad (7.28)$$

Таким образом, квантовый выход приближается к единице, когда энергия фотона превосходит E_0 на величину

$$\hbar\omega - E_0 = 3\pi m e^4 \left(\frac{\nu_{\text{фон}}}{\kappa kT} \right)^2 .$$

Если считать, что $\kappa = 6$, $\hbar\nu_{\text{фон}} = 0,04$ эВ (случай Se), то при комнатной температуре избыток энергии составляет около 0,5 эВ.

В аморфном селене наблюдается зависимость квантового выхода от электрического поля (гл. 10), которую также можно объяснить на основе этих идей. При наличии внешнего электрического поля F носителям легче преодолеть силы кулоновского притяжения, и эффективный барьер их разделения понижается на величину, пропорциональную $F^{1/2}$, аналогично тому, как это происходит в эффекте Френкеля — Пула (см. 7.8). Детальные расчеты имеются в работе Дэвиса [120].

7.6. ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ

На фиг. 7.18 показана спектральная зависимость оптического поглощения аморфного As_2Se_3 в широком интервале частот. Здесь мы обсудим процессы поглощения, которые происходят на высокочастотном крае этого интервала, а именно те, которые связаны с межзонными электронными переходами. В 7.6.1 мы рассмотрим край фундаментального поглощения, который в интересующих нас материалах лежит в интервале от 0,3 до 2,5 эВ. Когда энергия фотона несколько превосходит край фундаментального поглощения ($\alpha \gtrsim 10^4 \text{ см}^{-1}$), то по спектральной зависимости поглощения можно получить сведения о комбинированной плотности состояний, зависящей от спектра электрона на краях зоны проводимости и валентной зоны (см. 7.6.2). В 7.6.3 рассмотрено межзонное поглощение при больших энергиях фотона. Недавно стали использовать синхротронное излучение, благодаря которому легко перекрывается область ультрафиолетовой спектроскопии (6 ÷ 15 эВ) вплоть до нескольких сотен электронвольт. Это позволяет наблюдать поглощение, связанное с электронными переходами с глубоко лежащих уровней атомного типа в зону проводимости.

На фиг. 7.18 показана область спектра $10^{14} \div 10^{15} \text{ с}^{-1}$, в которой отсутствуют измерения на As_2Se_3 . В этой области должно наблюдаться внутризонное поглощение на свободных носителях, если только оно не будет скрыто примесным поглощением, которое часто проявляется на красной стороне области фундаментального поглощения. Внутризонное поглощение в As_2Se_3 исследовалось при высоких температурах (в жидкой фазе), когда проводимость на постоянном токе больше $10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При комнатной температуре оно исследовалось в халькогенидах с меньшей шириной запрещенной зоны. Внутризонное поглощение рассматривается в разд. 7.6.5. Поглощение на фонах (инфракрасное и рамановское) обсуждается в разд. 7.6.6.

По-видимому, наиболее важной особенностью процессов оптического поглощения в аморфных полупроводниках является смягчение правил отбора, которые действуют в кристаллических полупроводниках, в частности закона сохранения квазиимпульса.

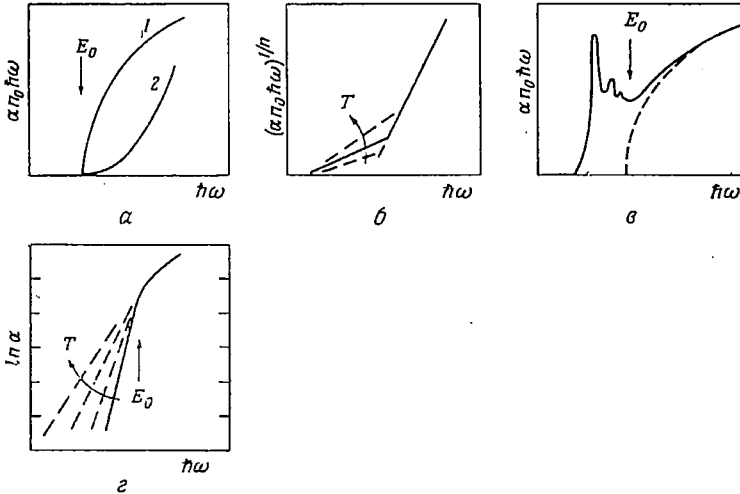
7.6.1. КРАЙ ПОГЛОЩЕНИЯ И ПРАВИЛО УРБАХА

Прежде чем обсуждать структуру края оптического поглощения, наблюдаемого в аморфных полупроводниках, напомним кратко сведения о крае поглощения в кристаллических полупроводниках.

Переходы электронов, обуславливающие фундаментальное поглощение, разделяются на две большие группы — прямые и непрямые. В обоих случаях поглощение фотона сопровождается

переходом электрона из валентной зоны в зону проводимости, однако не прямые переходы сопровождаются взаимодействием с колебаниями решетки. Поэтому волновой вектор электрона при оптическом переходе может изменяться на величину квазиимпульса фона (если пренебречь импульсом светового кванта).

Если не учитывать взаимодействие электрона с дыркой и образование экситона, то зависимость коэффициента поглощения α от энергии фотона определяется структурой энергетического



Ф и г. 7.28. Схематическое изображение различных форм края поглощения в кристаллических полупроводниках.

α : 1 — прямой разрешенный переход, 2 — прямой запрещенный переход; б — непрямой переход: $n = 2$ — разрешенный, $n = 3$ — запрещенный; в — прямой разрешенный переход с образованием экситона; г — экспоненциальный край Урбаха.

спектра зон, относящихся к начальному и конечному состояниям. Для простых зон с квадратичным законом дисперсии имеются следующие зависимости.

Для прямых переходов

$$\alpha n_0 \hbar \omega \sim (\hbar \omega - E_0)^n, \tag{7.29}$$

где $n = 1/2$ для разрешенных переходов и $n = 3/2$ — для запрещенных, E_0 — ширина запрещенной зоны, n_0 — показатель преломления. Эти типы переходов схематически показаны на фиг. 7.28, а. Структура края поглощения не зависит от температуры (за исключением температурной зависимости E_0).

Для непрямых переходов

$$\alpha n_0 \hbar \omega \sim \frac{(\hbar \omega - E_0 + \hbar \nu_{\text{фон}})^n}{\exp[\hbar \nu_{\text{фон}}/kT] - 1} + \frac{(\hbar \omega - E_0 - \hbar \nu_{\text{фон}})^n}{1 - \exp[-\hbar \nu_{\text{фон}}/kT]}. \tag{7.30}$$

Два слагаемых в правой части описывают переходы, связанные соответственно с поглощением и излучением фонона. Они имеют различные коэффициенты, зависящие от температуры. Для разрешенных переходов $n = 2$, а для запрещенных $n = 3$ (фиг. 7.28, б). В каждом таком случае могут возникать многофононные процессы, которые приводят к появлению дополнительных слагаемых в правой части выражения (7.30).

В кристаллическом полупроводнике могут иметь место, вообще говоря, как прямые, так и непрямые переходы. Однако в тех материалах, в которых минимальной ширине запрещенной зоны соответствует прямой переход, непрямые переходы не наблюдаются, поскольку с ними связан гораздо меньший коэффициент поглощения. Исключение составляет особый случай вертикальных переходов, в которых участвуют фононы с очень малым волновым вектором.

Если электронно-дырочным взаимодействием нельзя пренебречь, то происходит модификация всех упомянутых типов переходов. При наличии взаимодействия имеет место образование связанных состояний электрона и дырки, т. е. экситонов, и край поглощения сдвигается в красную сторону. Для прямых разрешенных переходов экситонное поглощение характеризуется водородоподобным спектром, расположенным в области энергий, меньших границы сплошного спектра E_0 . Плотность состояний в сплошном спектре также претерпевает изменения. Для прямых запрещенных переходов отсутствует экситонная линия с $n = 1$. Граница сплошного спектра соответствует коэффициенту поглощения, равному нулю.

Для непрямых переходов (как разрешенных, так и запрещенных) электронно-дырочное взаимодействие не приводит к появлению линий поглощения. Переходы в экситонные состояния проявляются лишь в изменении закона нарастания коэффициента поглощения вблизи края. Образование экситонных состояний обуславливает возникновение добавочных членов, аналогичных имеющимся в правой части (7.30); при этом для разрешенных переходов $n = 1/2$, а для запрещенных $n = 3/2$. Переходы в сплошной спектр электронно-дырочной пары описываются членами с $n = 3/2$ и $n = 5/2$ для разрешенных и запрещенных переходов соответственно.

В кристаллических полупроводниках наблюдалось большинство перечисленных выше типов переходов. Их детальное исследование позволило получить обширную информацию о структуре электронного спектра вблизи экстремумов зон.

В некоторых материалах, таких, как щелочногалогидные кристаллы, CdS и тригональный селен, наблюдалась иная форма края оптического поглощения. Здесь коэффициент поглощения экспоненциально возрастает с энергией фотона. Если в случае прямых разрешенных переходов коэффициент поглощения возрастает

на несколько порядков при изменении энергии фотона на несколько десятых электронвольта вблизи края поглощения, то в случае экспоненциального края наблюдается постепенное возрастание коэффициента поглощения, которое может простирается даже на несколько электронвольт. Это так называемый край Урбаха [130, 515]. Форма края поглощения описывается эмпирической зависимостью

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[\frac{\gamma' (\hbar\omega - E_0)}{kT} \right], \quad (7.31)$$

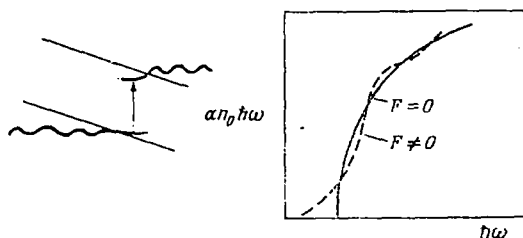
где γ' — некоторая константа, а T совпадает с абсолютной температурой, пока температура выше некоторой характерной величины T_0 (~ 100 К); когда температура ниже чем T_0 , то величина, входящая в (7.31), совпадает с T_0 . Таким образом, край поглощения не зависит от температуры в области низких температур, а при высоких температурах он становится более размазанным (фиг. 7.28, з).

Не существует единственного общепринятого объяснения края Урбаха кристаллических материалов. Это тем более досадно, что в большинстве аморфных полупроводников край поглощения подчиняется правилу Урбаха. Краткий обзор теоретических представлений был дан Хопфилдом [251]. Мы приведем краткую сводку существующих моделей.

а) *Связанный экситон, взаимодействующий с колебаниями решетки.* В работах Тойодзавы [506, 508] было показано, что гауссова форма линий экситонного поглощения сильно искажается при учете квадратичных членов взаимодействия с фононами. Длинноволновое крыло линий при этом превращается из гауссова в экспоненциальное. Эта теория, по-видимому, хорошо описывает экспоненциальные «хвосты», которые особенно отчетливо наблюдаются в щелочногалогидных кристаллах. Наибольшую трудность составляет объяснение того, каким образом квадратичные члены превосходят линейные члены взаимодействия с фононами. Ссылки на другие теоретические работы, использующие эти идеи, можно найти в статьях Мара [339], Махана [338] и Кейла [274].

б) *Уширение края поглощения электрическим полем.* При наличии электрического поля поглощение, связанное с прямыми разрешенными переходами между зонами с параболическим законом дисперсии, претерпевает изменение, которое показано на фиг. 7.29. Когда энергия фотона меньше края в отсутствие электрического поля, то возникает почти экспоненциальный «хвост» поглощения, а при энергиях выше края коэффициент поглощения осциллирует. «Красное смещение» составляет эффект Франца — Келдыша. Он связан с конечной вероятностью туннелирования блоховских состояний в запрещенную зону. Естественно, что если привлечь этот эффект для объяснения закона Урбаха, то возникает вопрос

о происхождении электрического поля. В принципе оно может быть обусловлено заряженными примесями [428]. Однако любая модель должна объяснять температурную зависимость края поглощения. Декстер [129] попытался описать ее, постулируя, что электрическое поле возникает благодаря колебаниям атомов



Ф и г. 7.29. Схематическое изображение эффекта Франца — Келдыша и влияние этого эффекта на форму края поглощения при прямом разрешенном переходе.

в кристалле. В ионных кристаллах этот эффект связывают с оптическими фононами; в ковалентных материалах следует учитывать изменения в электронных оболочках. Величина эффекта зависит от константы электрон-фононного взаимодействия, которая велика в таких кристаллах, как пьезоэлектрик CdS или тригональный селен.

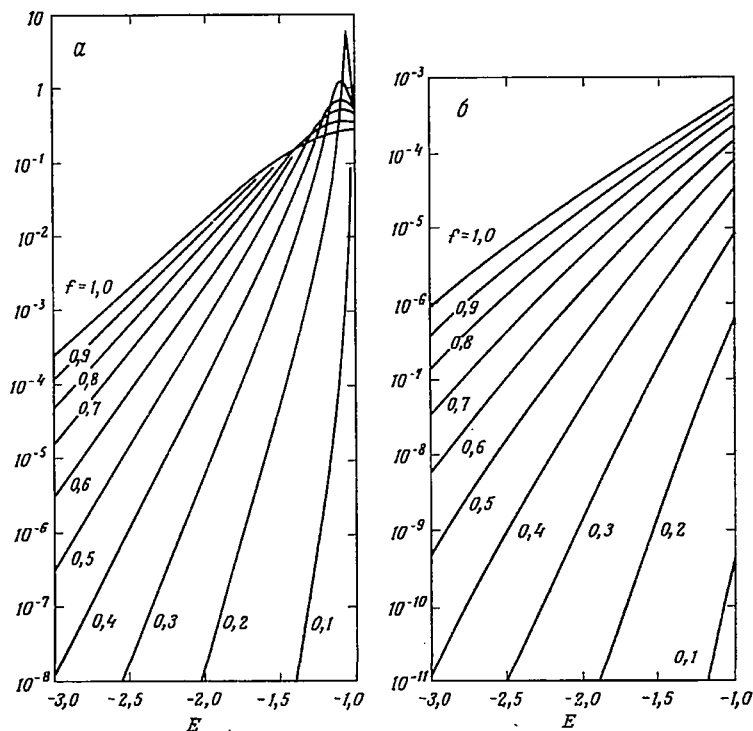
в) Уширение экситонной линии электрическим полем. Доу и Редфилд [139] рассмотрели задачу о поглощении при прямом экситонном переходе в однородном электрическом поле. Теоретическое изучение формы линии показало, что в отличие от обычного эффекта Франца — Келдыша форма хвоста поглощения является *точно* экспоненциальной. Поэтому упомянутые авторы предположили, что закон Урбаха объясняется уширением линий экситонного поглощения электрическим полем. Результаты расчетов показаны на фиг. 7.30, а. Параметр f пропорционален напряженности электрического поля и представляет собой отношение падения электростатического потенциала на расстоянии, равном радиусу экситона, к энергии связи экситона. Боровский радиус основного состояния экситона и константа Ридберга R имеют вид

$$a = \frac{\hbar^2 \kappa}{m^* e^2}, \quad R = \frac{e^2}{2\kappa a} = \frac{m^* e^4}{2\kappa^2 \hbar^2},$$

где m^* — приведенная масса электронно-дырочной пары. Таким образом,

$$f = \frac{F |e| a}{R} = 3,89 \cdot 10^{-10} \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \kappa^3 F,$$

где m — масса свободного электрона; поле F измеряется в $\text{В} \cdot \text{см}^{-1}$. При $m^* = m$ и $\kappa = 6$ линия с $f = 0,6$ соответствует полю $\sim 7 \cdot 10^6 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$. Интересно, что классический критерий прямой ионизации экситона электрическим полем ($F_c = \kappa R^2 / 4e^3$) соответствует $f = 0,125$. Как можно видеть из кривых, заметный



Ф и г. 7.30. Результаты теории оптического поглощения Дюу и Редфилда при наличии электрического поля [139].

a — при учете экситонных эффектов; b — без учета экситонных эффектов.

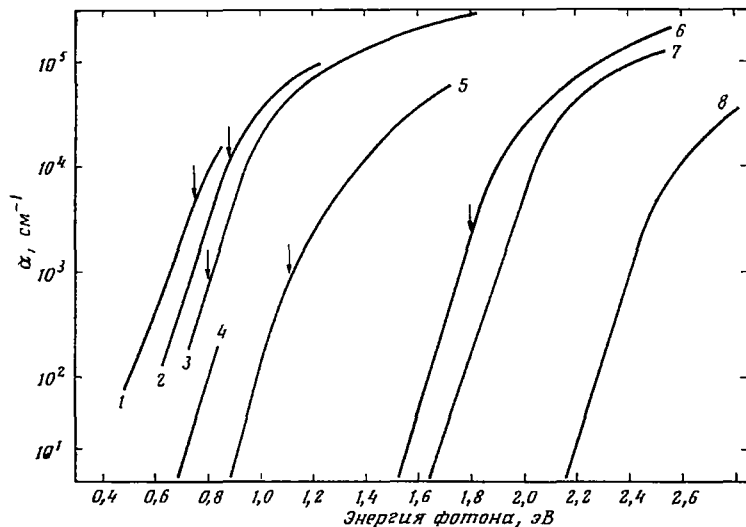
Параметр f пропорционален электрическому полю. Энергия E отсчитывается от края разрешенной зоны в глубь запрещенной зоны и выражается в единицах энергии связи не возмущенного полем экситона. По оси ординат отложена величина $|U_{FK}|(0)|^2 S(E)$, которая пропорциональна коэффициенту поглощения.

экситонный пик еще существует в полях, почти на порядок превышающих это значение. Влияние электронно-дырочного взаимодействия на форму кривой поглощения можно установить, сравнивая кривые на фиг. 7.30, б. Последние соответствуют обычному эффекту Франца — Келдыша без учета кулоновского взаимодействия

$$\chi = \alpha_0 \exp [C (\hbar\omega - E_0)^{3/2}].$$

Если модель Дюу и Редфилда действительно дает правильное объяснение закона Урбаха, то следует рассмотреть причину происхождения внутренних электрических полей и объяснить температурную зависимость края. К этому вопросу мы вернемся позже.

Край фундаментального поглощения в большинстве аморфных полупроводников подчиняется экспоненциальному закону, т. е. $\ln \alpha \sim \hbar\omega$. Ко времени написания этой книги исключение из указанного правила составляли только тонкие пленки германия и кремния и, возможно, InSb (формы края в этих материалах



Ф и г. 7.31. Экспоненциальная форма кривой поглощения в аморфных полупроводниках при комнатной температуре (см. ссылки на литературу в табл. 7.4).

Стрелками обозначены значения энергии $2E$ для тех материалов, в которых наблюдаемая температурная зависимость электропроводности описывается выражением $\sigma = C \exp(-E/kT)$. Кривые 1—8 соответствуют следующим материалам: 1— GeTe ; 2— Te ; 3— As_2Te_3 ; 4— CdGeAs_2 ; 5— $\text{Ge}_{16}\text{As}_{35}\text{Te}_{28}\text{S}_{21}$; 6— As_2Se_3 ; 7— Se ; 8— As_2S_3 .

указаны в гл. 8). Однако при исследовании тонких пленок возникают экспериментальные трудности, связанные с измерением малых значений коэффициента поглощения, поэтому проверка экспоненциального закона для этих аморфных полупроводников представляет сложную задачу. Надежная проверка возможна только для таких аморфных полупроводников, которые могут быть получены в виде массивных стекол путем закалки расплава, хотя, конечно, тонкие пленки этих материалов используются при измерении больших значений коэффициента поглощения α . На фиг. 7.31 показаны кривые поглощения для нескольких аморф-

ных полупроводников при комнатной температуре. У некоторых материалов экспоненциальное поведение наблюдается при $\alpha \leq 10^2 \text{ см}^{-1}$, тогда как у других вплоть до $\alpha \sim 10^4 \text{ см}^{-1}$.

Имеется несколько возможных объяснений экспоненциального края поглощения. В аморфных полупроводниках появляется дополнительная возможность, о которой упоминали многие авторы, а именно переходы между локализованными состояниями в «хвостах» зон, плотность которых экспоненциально падает с энергией [307, 492]. Мы считаем, что это объяснение маловероятно (см. [122]). Главным свидетельством против него является тот

Таблица 7.4

Значения Γ для аморфных полупроводников, указанных на фиг. 7.31, полученные из тех спектральных участков, где коэффициент поглощения описывается формулой $\alpha = \alpha_0 \exp(\Gamma \hbar\omega)$

В четвертом столбце приведены значения энергии фотона при $\alpha = 10^2 \text{ см}^{-1}$ ($T = 300 \text{ К}$)

Материал	Γ , эВ ⁻¹	$\gamma' = \Gamma kT$	$\hbar\omega$ ($\alpha = 10^2 \text{ см}^{-1}$), эВ	Литература
GeTe	15	0,38	0,50	[36]
Te	18	0,47	0,61	[482]
As ₂ Te ₃	19	0,49	0,70	[436]
CdGeAs ₂	19	0,49	0,80	[86]
Ge ₁₈ As ₃₅ Te ₂₈ Si ₂₁	22	0,57	0,99	[166]
As ₂ Se ₃	20	0,52	1,64	[148, 397]
Se	17	0,44	1,77	[231]
As ₂ S ₃	19	0,49	2,28	[293]

факт (см. фиг. 7.31 и табл. 7.4), что наклон кривой зависимости $\ln \alpha$ от энергии фотона оказывается одним и тем же в большом числе разнообразных материалов. Представляется крайне маловероятным, чтобы «хвосты» состояний были одними и теми же во всех этих случаях. Мы полагаем, что вклад в поглощение, связанный с «хвостами» плотности состояний в аморфных полупроводниках, составляет лишь малую часть наблюдаемого поглощения.

Теория уширения экситонной линии электрическим полем, предложенная Доу и Редфилдом, кажется нам весьма привлекательной для объяснения края, показанного на фиг. 7.31, ввиду большой вероятности появления сильных внутренних электрических полей в аморфном полупроводнике и благодаря тому, что эта модель дает строго экспоненциальную зависимость поглощения. Наклоны логарифмических зависимостей поглощения, приведенные в табл. 7.4, отличаются не очень сильно; если взять значение 17 эВ^{-1} как среднюю величину, то в соответствии с графиком на фиг. 7.30, а значение параметра f будет составлять около 0,5

для $\kappa = 6$ и порядка 1,0 для $\kappa = 8$ (если $m^* = m$). Однако необходимо обратить внимание на следующие вопросы.

а) Существуют ли экситоны в аморфных полупроводниках?
б) Каковы причины появления внутренних электрических полей?

в) Если поле случайно и его величина изменяется в пространстве, то будет ли среднее значение соответствовать некоторому однородному электрическому полю?

В отношении пункта «а» мы не можем привести ссылки на какую-либо теоретическую работу, позволяющую дать обоснованный положительный ответ. Однако очевидно, что кулоновское поле $e^2/\kappa r^2$ действует между электроном и дыркой так же, как и в кристалле, и должно приводить к появлению связанных состояний. Кроме того, диэлектрическая проницаемость большинства халькогенидных стекол невысока, и если только эффективная масса носителя не слишком мала, энергия связи будет довольно большой. Но даже в отсутствие электрического поля существует сильное рассеяние экситонов, вследствие чего не сохраняется квазиимпульс, а поэтому не следует и ожидать острых линий поглощения.

Относительно источника внутренних электрических полей в аморфных полупроводниках (пункт «б») прежде всего следует упомянуть о продольных оптических фононах аналогично тому, как было сделано Декстером [129] для кристаллических материалов. Таким источником могут быть статические пространственные флуктуации потенциала, возникающие благодаря вариациям плотности или отсутствию дальнего порядка, или, наконец, заряженные дефектные центры. Не располагая конкретными сведениями о параметрах этих флуктуаций, довольно трудно рассчитать величину создаваемых ими случайных электрических полей [493].

В отношении пункта «в» следует отметить, что общие расчеты представляют сложную задачу [61, 328, 428]. Укажем, что были получены экспериментальные доказательства экспоненциального размытия края поглощения, которое возникает в кристаллах благодаря электрическим полям заряженных примесей [8].

Любая модель, призванная объяснить экспоненциальный край поглощения в аморфных полупроводниках, должна объяснить также температурный эффект. Экспериментально наблюдалось, что при температуре ниже комнатной происходит незначительное изменение наклона логарифмической зависимости поглощения. Знак этого изменения соответствует правилу Урбаха, однако вполне возможно, что он связан просто с температурной зависимостью ширины запрещенной зоны. На небольшом числе материалов наблюдалось, что при температурах выше комнатной наклон уменьшается с ростом температуры. Однако, прежде чем температурная зависимость станет соответствовать правилу Урбаха,

полупроводник перейдет в жидкое состояние. Таким образом, для аморфных полупроводников температура T_0 оказывается значительно выше, чем для кристаллических веществ, подчиняющихся правилу Урбаха. Если справедлива модель экситонной линии, уширяющейся электрическим полем, то для объяснения температурного эффекта следует принять во внимание температурную зависимость диэлектрической проницаемости. Кубическая зависимость, предложенная Доу и Редфилдом, вероятно, является слишком сильной, так как напряженность поля F , по-видимому, пропорциональна $1/\kappa$. Если считать, что поля возникают благодаря продольным оптическим фононам, то, вероятно, можно объяснить высокое значение T_0 , считая, что в аморфном состоянии присутствует большая концентрация «замороженных» фононов.

На нескольких веществах наблюдалось влияние гидростатического давления на экспоненциальный край поглощения (см. гл. 9). Было найдено, что логарифмическая кривая поглощения с ростом давления испытывает параллельное перемещение в сторону меньших энергий фотона. Возможно, что это смещение связано просто с зависимостью $(\partial E_0/\partial P)_T$ ширины щели E_0 от давления. Интересно, что в изученных веществах знак этого изменения обратен тому, который можно ожидать на основании знака температурного коэффициента $(\partial E_0/\partial T)_P$, о котором упоминалось выше. Как рост температуры, так и рост давления смещает край поглощения в сторону меньших энергий. Коэффициенты связаны между собой термодинамическим соотношением

$$\left(\frac{\partial E_0}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E_0}{\partial T}\right)_V - \frac{\alpha_V}{K_s} \left(\frac{\partial E_0}{\partial P}\right)_T, \quad (7.32)$$

где α_V — коэффициент объемного расширения $(\partial V/\partial T)_P/V$, а K_s — сжимаемость, равная $-(\partial V/\partial P)_P/V$. Второй член в правой части дает вклад в $(\partial E_0/\partial T)_P$, связанный с расширением. Этот вклад с учетом знака «минус» и отрицательности $(\partial E_0/\partial P)_T$ является положительным; поскольку величина $(\partial E_0/\partial T)_P$ отрицательна, это означает, что величина $(\partial E_0/\partial T)_V$ должна давать значительный отрицательный вклад. Этот вывод является неожиданным, так как в большинстве кристаллических материалов величина $(\partial E_0/\partial T)_V$ обычно весьма мала и связана с электрон-фононным взаимодействием [168]. Однако это свойство не является специфическим для аморфных полупроводников; в гл. 9 мы увидим, что аналогичным свойством обладают кристаллический As_2Se_3 и подобные ему материалы.

Поскольку неизвестна природа экспоненциального размытия края поглощения в аморфных полупроводниках, возникает вопрос о том, как определить *оптическую ширину* запрещенной зоны. В кристаллических полупроводниках, подчиняющихся правилу Урбаха, край фундаментального поглощения обычно определяется

по положению фокальной точки семейства спектральных кривых, измеренных при различных температурах. Если считать, что величина E_0 , входящая в (7.31), линейно зависит от температуры, т. е. $E_0 = E_0(0) - \beta T$, то коэффициент поглощения запишется в виде

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left\{ \frac{\gamma' [\hbar\omega - E_0(0) + \beta T]}{kT} \right\}.$$

Таким образом, значение коэффициента поглощения при $\hbar\omega = E_0(0)$ не зависит от температуры и является фокальной точкой семейства. Например, в тригональном селене этой точке соответствует коэффициент поглощения $\alpha = 10^5 \text{ см}^{-1}$ [433]. В аморфных полупроводниках правило Урбаха обычно не выполняется и такую процедуру применить нельзя. В следующем разделе мы покажем, каким образом можно экстраполировать спектральную зависимость коэффициента поглощения из области энергии выше экспоненциального участка и получить ширину запрещенной зоны. Эта энергия часто оказывается близкой к «колену» спектральной кривой поглощения, т. е. к тому значению энергии, при котором $\ln \alpha$ перестает быть линейной функцией $\hbar\omega$. Однако этот способ является довольно грубым. Мы увидим, что полученная таким образом ширина оптической щели оказывается меньше, чем ширина щели подвижности.

Как отметил Штуке [482], в большом числе аморфных полупроводников щель подвижности соответствует значению коэффициента поглощения порядка 10^4 см^{-1} . Щель подвижности определялась как удвоенная энергия активации электропроводности (или удвоенный наклон зависимости $\ln \sigma$ от $1/kT$), т. е. считалось, что проводимость является собственной. Кроме того, следует ввести поправку в энергию активации, получаемую по наклону кривой $\ln \sigma$ как функции $1/kT$, возникающую благодаря зависимости щели подвижности от температуры. Затем по спектральной кривой поглощения при комнатной температуре можно установить, какому значению коэффициента поглощения соответствует порог подвижности. При учете указанной поправки порог подвижности соответствует коэффициенту поглощения порядка 10^3 см^{-1} .

Выше упоминалось, что в аморфном германии, как и в аморфном кремнии, наблюдается весьма резкий край поглощения, и поэтому здесь не возникает проблемы определения оптической ширины щели (см. также гл. 8). Можно задать вопрос, почему в этих случаях не возникает уширения линии экситонного поглощения случайным электрическим полем. Можно указать две причины. Во-первых, экситоны имеют малую энергию связи вследствие большой диэлектрической проницаемости. Во-вторых, амплитуда случайных полей может быть малой, поскольку продольные оптические фононы в материалах типа Ge и Si не обладают

дипольным моментом [493]. Расчет формы края поглощения мы приведем в следующем разделе.

7.6.2. МЕЖЗОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ

Здесь мы обсудим, какую форму должен иметь край фундаментального поглощения в аморфных полупроводниках в отсутствие электрического поля и экситонных эффектов. Результаты можно будет применить для аморфных полупроводников, у которых отсутствует экспоненциальный край поглощения (т. е. Ge и Si), и для других материалов в тех случаях, когда энергия фотона больше значений энергии, соответствующих экспоненциальному «хвосту». При этом предполагается, что

а) матричный элемент электронного перехода не зависит от энергии во всей интересующей нас области энергий фотона;

б) не выполняется закон сохранения квазиимпульса электрона.

Это предположение сделано для аморфного полупроводника потому, что вблизи краев зон неопределенность квазиимпульса по крайней мере порядка его величины ($\Delta k \sim k$), т. е. k не является хорошим квантовым числом. Обнаружено, что даже в некоторых кристаллических полупроводниках при межзонных переходах нарушается закон сохранения квазиимпульса [51]. Такие переходы на диаграмме энергия — квазиимпульс не будут вертикальными. Однако при этих переходах не происходит поглощения или испускания фононов, и разность между конечной и начальной энергиями электрона равна энергии фотона. Такие переходы мы будем называть *прямыми переходами без сохранения квазиимпульса*. При этом имеется в виду, что существует собственное значение энергии электрона, но квазиимпульс является плохим квантовым числом.

Выражение для электропроводности на частоте ω было получено в 2.3:

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^3 \Omega}{m^2} \int \frac{N(E) N(E + \hbar\omega) |D|^2 dE}{\hbar\omega}; \quad (7.33)$$

здесь Ω — объем образца, D — матричный элемент оператора $\partial/\partial x$. Проводимость связана с коэффициентом поглощения соотношением

$$\alpha = \frac{4\pi}{n_0 c} \sigma(\omega)$$

где n_0 — показатель преломления.

Для вычисления межзонного матричного элемента D мы воспользуемся выводами, сделанными в 2.5. В выражении (2.28) положим, что $m/m^* = 1$, $k = \pi/a$, где a — среднее расстояние

между атомами; тогда

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

Отметим, что мы будем использовать одно и то же значение матричного элемента независимо от того, являются ли начальное и конечное состояния локализованными или распространенными. Это предположение нуждается в доказательстве. Дэвис и Мотт [122] указали, что если одна из волновых функций является распространенной, а другая локализованной, то уменьшение матричного элемента за счет локализации одной из функций компенсируется соответствующим ростом ее нормировочного множителя. Однако если оба состояния локализованы, то отсутствие пространственного перекрытия между ними может привести к значительному уменьшению матричного элемента, так что в этом случае принятое выше допущение окажется несправедливым.

Пренебрегая возможностью непостоянства D и используя (7.33), получаем следующее выражение для коэффициента поглощения:

$$\alpha(\omega) = \frac{8\pi^4 e^2 \hbar^2 a}{n_0 c m^2 \omega} \int N_V(E) N_C(E + \hbar\omega) dE, \quad (7.34)$$

где интегрирование производится по всем парам состояний в зоне проводимости и в валентной зоне, энергии которых различаются на величину $\hbar\omega$.

Дальнейшие расчеты нельзя производить, пока не известны плотности состояний вблизи краев зон. В работе Тсу и др. [510] использовалось интегральное выражение типа (7.34) и плотность состояний подбиралась так, чтобы спектральная зависимость коэффициента поглощения соответствовала экспериментальным данным. При этом предполагалось, что $N_C(E) = N_V(-E)$. Необходимо сделать какое-либо предположение о связи между N_C и N_V , поскольку в коэффициент поглощения входит произведение этих функций. Для аморфного GeTe в области энергий выше экспоненциального «хвоста» Тсу и др. предположили $N(E) \sim E^{1/2}$, что дает

$$\alpha(\omega) = \text{const} \frac{(\hbar\omega - E_0)^2}{\hbar\omega}.$$

Этот закон описывает спектральную зависимость коэффициента поглощения в GeTe и во многих других аморфных полупроводниках, когда энергия фотона больше значений, соответствующих экспоненциальному «хвосту». Это выражение аналогично по форме выражению для коэффициента поглощения при непрямым переходах в кристаллических полупроводниках. Оно было получено ранее для параболических зон в работе Тауда [492]. Примеры экспериментально измеренных спектральных кривых поглощения

приведены на фиг. 7.32. Можно определить оптическую ширину запрещенной зоны как величину E_0 , хотя она дает скорее экстраполированное, чем реальное значение нуля плотности состояний.

Такое же выражение было получено Дэвисом и Моттом [122]. Они исходили из допущений, отличных от тех, которые делал Тауц. Используя обозначения, введенные на фиг. 7.4, а, предполагая, что плотности состояний на краях зон являются линейными функциями энергии, и считая, что

$$N(E_C) = N(E_V), E_C - E_A = E_B - E_V = \Delta E,$$

получаем с помощью (7.34)

$$\alpha(\omega) = \left(\frac{4\pi}{n_0 c} \right) \frac{\sigma_0 (\hbar\omega - E_0)^2}{\hbar\omega \Delta E} \quad (7.35)$$

Здесь не учтена возможность того, что начальное и конечное состояния могут быть локализованными. В выражении (7.35) величина E_0 является наименьшей из энергетических разностей ($E_A - E_V$) и ($E_C - E_B$), а

$$\sigma_0 = \left(\frac{2\pi^2 e^2 \hbar^3 a}{m^2} \right) [N(E_C)]^2.$$

Проводимость обсуждалась ранее в гл. 2 и в 7.4.2. Примерную оценку коэффициента поглощения можно сделать, приняв $\Delta E \sim 0,2$ эВ, $n_0 = 4$, $\sigma_0 \sim 200$ Ом⁻¹·см⁻¹. Если энергия выражена в электронвольтах, то

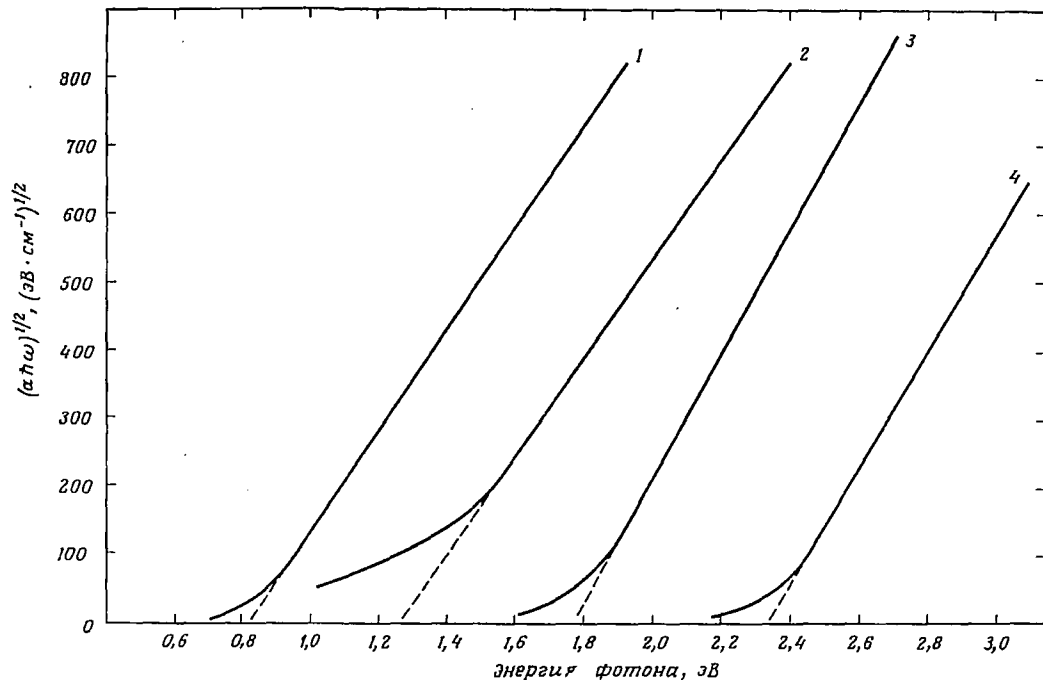
$$\alpha(\omega) \sim \frac{10^5 (\hbar\omega - E_0)^2}{\hbar\omega} \text{ см}^{-1}. \quad (7.36)$$

Таблица 7.5

Экспериментальные значения параметров E_0 и B для аморфных полупроводников, у которых оптический коэффициент поглощения α описывается формулой $\alpha \hbar\omega = B (\hbar\omega - E_0)^2$ в области энергий фотона выше экспоненциального «хвоста» (при комнатной температуре)

Материал	E_0 , эВ	B , см ⁻¹ ·эВ ⁻¹	Литература
GeTe	0,70	$2,1 \cdot 10^5$	[510]
As ₂ Te ₃	0,83	$4,7 \cdot 10^5$	[436, 536]
	0,82	$5,4 \cdot 10^5$	
Si	1,26	$5,2 \cdot 10^5$	[71]
As ₂ Se ₃	1,76	$8,3 \cdot 10^5$	1)
As ₂ S ₃	2,32	$4 \cdot 10^5$	1)

1) Felty, Myers, частное сообщение.



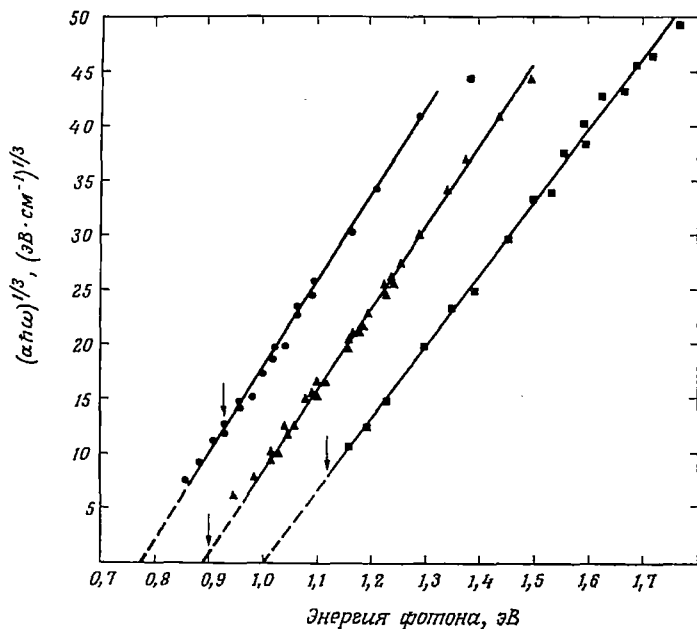
Ф и г. 7.32. Примеры кривых поглощения, для которых форма края описывается закономерностью $\alpha\hbar\omega = B(\hbar\omega - E_0)^2$.

1 — As_2Te_3 [436]; 2 — Si [71]; 3 — As_2Se_3 (Фелти и Майерс, частное сообщение); 4 — As_2S_3 (Фелти и Майерс, частное сообщение).

Равные авторы приводят несколько различные значения параметров B и E_0 (см. по этому поводу гл. 8 и 9).

В табл. 7.5 это соотношение используется в виде $\alpha\hbar\omega = B(\hbar\omega - E_0)^2$. Там приведены значения параметров B и E_0 для некоторых аморфных полупроводников, у которых спектральная зависимость коэффициента поглощения хорошо описывается этой формулой в ряде случаев в очень широкой области энергий, ширина которой значительно больше, чем оцененная выше величина ΔE . При больших энергиях лучше выполняются предположения Тауца.

Нельзя считать, что квадратичная зависимость коэффициента поглощения является характеристическим свойством аморфных полупроводников, поскольку имеется много исключений из этого



Ф и г. 7.33. Край поглощения, измеренный на тонких пленках трех многокомпонентных стекол, у которых спектральная зависимость коэффициента поглощения дается формулой $\alpha\hbar\omega \sim (\hbar\omega - E_0)^3$.

Стрелками отмечены значения $2E$ с учетом того, что электропроводность описывается формулой $\sigma = C \exp(-E/kT)$.

1 — $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{23}\text{Sb}_2\text{S}_2$; 2 — $\text{Si}_{11}\text{Ge}_{11}\text{As}_{35}\text{P}_3\text{Te}_{40}$; 3 — $\text{Ge}_{14}\text{As}_{35}\text{Te}_{22}\text{S}_{21}$.
Данные получены Фагеном (частное сообщение) при комнатной температуре.

правила. Так, коэффициент поглощения аморфного селена в области энергий выше экспоненциального «хвоста» линейно зависит от энергии:

$$\alpha(\omega)\hbar\omega = \text{const}(\hbar\omega - E_0).$$

Некоторые предположения о причинах такого поведения были высказаны в работе Дэвиса и Мотта [122]. У ряда многокомпо-

нентных веществ, как было обнаружено Фагеном (частное сообщение), коэффициент поглощения описывается кубической закономерностью:

$$\alpha(\omega) \hbar\omega = \text{const} (\hbar\omega - E_0)^3.$$

Эти данные приведены на фиг. 7.33. Такая формула может быть получена теоретически, если отказаться от одного из предположений, сделанных выше при выводе квадратичной зависимости, а именно от предположения о малой величине матричного элемента для переходов между локализованными состояниями. Если вместо этого допустить, что матричный элемент для этих переходов имеет ту же величину, что и для любых других (см. [122]), то

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi\sigma_0}{3n_0c} \frac{(\hbar\omega - E_0)^3}{\hbar\omega (\Delta E)^2}. \quad (7.37)$$

Здесь $E_0 = E_A - E_B$, а обозначения те же, что и на фиг. 7.4, а.

В ранних работах по аморфному германию было найдено, что на спектральной кривой коэффициента поглощения вслед за экспоненциальным «хвостом» идет участок квадратичной зависимости. Более поздние измерения Донована и др. [136] обнаружили очень резкий край поглощения, однако спектральную кривую нельзя описать какой-либо степенной зависимостью (гл. 8). Повидимому, также и плотность состояний на краю зоны не описывается простым степенным законом.

Итак, экспериментальные исследования показывают, что у большого числа аморфных полупроводников край фундаментального поглощения можно описать простым степенным законом, по крайней мере в некотором интервале значений коэффициента поглощения, благодаря чему можно определить оптическую ширину запрещенной зоны E_0 . Однако, не располагая дополнительными сведениями о зависимости плотности состояний и матричного элемента от энергии, мы не можем с уверенностью утверждать, является ли величина E_0 реальной щелью в плотности состояний, или же она представляет собой какую-либо другую характерную энергию, связанную со щелью подвижности.

7.6.3. ПОГЛОЩЕНИЕ ПРИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЯХ ФОТОНА

При энергиях выше края фундаментального поглощения как кристаллические, так и аморфные полупроводники сильно поглощают свет. Вплоть до энергий 20 эВ измерения обычно производятся с помощью ультрафиолетового дифракционного рефлектометра. Оптические константы находятся затем по измеренной отражательной способности с помощью соотношения Крамерса—Кронига.

В кристаллических полупроводниках межзонное поглощение в этой области энергий характеризуется последовательностью пиков, которые связаны со структурой плотности состояний зоны проводимости и валентной зоны. Для примера на фиг. 7.34 пунктирной линией показан экспериментальный спектр поглощения кристаллического германия при энергиях выше фундаментального края (при 0,7 эВ). Здесь приведена мнимая часть

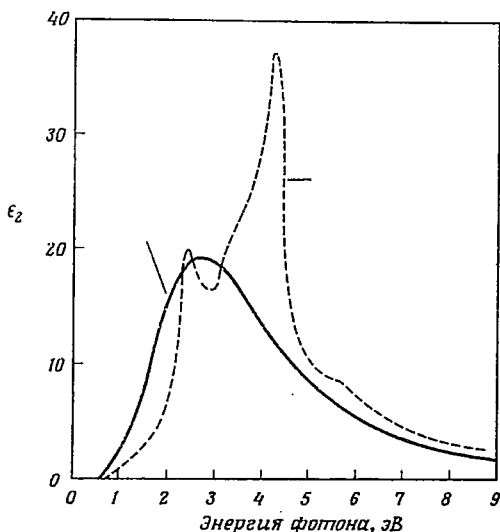
диэлектрической проницаемости, связанная с коэффициентом поглощения, $\epsilon_2 = n_0 c a / \omega$. Считается, что пики обусловлены главным образом переходами, которые отмечены стрелками на фиг. 7.35, а,

где приведена теоретически рассчитанная зонная структура кристаллического германия по двум главным направлениям в зоне Бриллюэна. Подчеркнем, что эту идентификацию нельзя считать безусловно доказанной; в частности,

в настоящее время считают, что большой пик при энергии 4,5 эВ не связан только с переходом $X_4 \rightarrow X_1$. По-видимому, за этот пик ответственна более широкая область зоны Бриллюэна. Однако полезно привести основные представления, используемые в интерпретации спектров оптического поглощения в кристаллах в этой области энергий фотона.

а) Главный вклад в поглощение вносят вертикальные переходы (без изменения квазиимпульса электрона) в критических точках зоны Бриллюэна. Критические точки k -пространства расположены там, где зона проводимости и валентная зона параллельны друг другу. В этих точках присоединенная (или оптическая) плотность состояний максимальна.

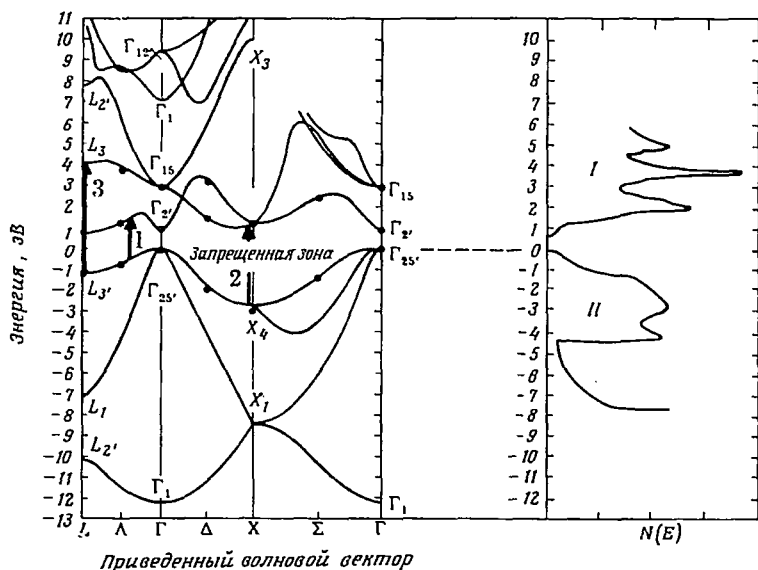
б) Присоединенная плотность состояний не является единственным определяющим параметром. Некоторые переходы запрещены требованиями симметрии, другие могут быть усилены или подавлены за счет изменения матричного элемента, который может быть весьма сложной функцией энергии. Так, например, считают,



Фиг. 7.34. Спектральная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ_2 , определенной с помощью соотношения Крамерса — Кронига по экспериментальной кривой отражения аморфного германия (сплошная линия) и кристаллического (пунктирная линия) [469].

что упоминавшийся выше переход в германии при энергии 4,5 эВ усиливается за счет процессов переброса [411].

Таким образом, плотность состояний, определяемая из оптических измерений, может сильно отличаться от действительной



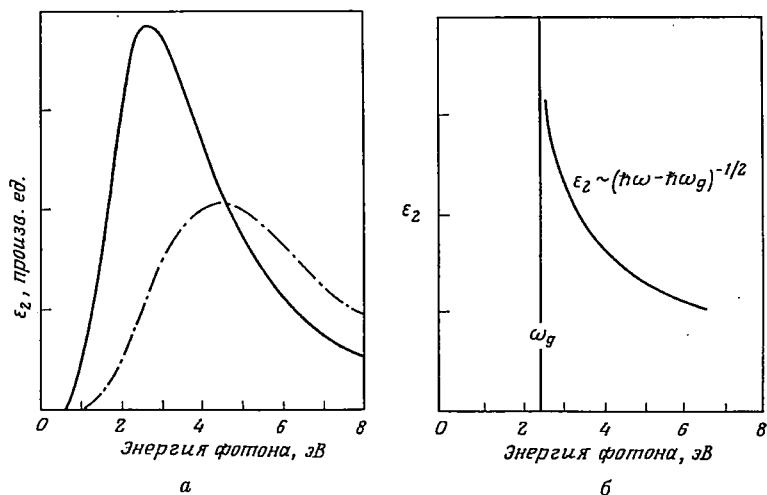
Ф и г. 7.35. Электронная зонная структура кристаллического германия [239]. Стрелками показаны основные межзонные переходы, дающие вклад в спектр ϵ_2 на фиг. 7.34. Справа даны плотности состояний в зоне проводимости (I) и валентной зоне (II).

плотности состояний, которые получаются интегрированием по всем различным перекрывающимся полосам в зоне Бриллюэна (фиг. 7.35, б).

Структура спектров поглощения аморфных полупроводников оказывается гораздо более простой. На фиг. 7.34 сплошной кривой показан экспериментальный спектр поглощения аморфного германия. У других материалов спектры поглощения в аморфной фазе также оказываются значительно более гладкими, чем в кристаллической, хотя наиболее крупномасштабные особенности сохраняются.

Существует два подхода к интерпретации спектров поглощения аморфных полупроводников. Оба они важны в свете будущего развития теории аморфных полупроводников. В первом случае предполагается брать за основу зонную структуру кристаллического полупроводника, вводя в теорию необходимые модификации, учитывая свойства аморфной среды. Имеется в виду вычисление спектральной зависимости ϵ_2 с использованием зонного спектра кристалла при отказе от закона сохранения квазимпульса, если

считать, что электрон может перейти из любого состояния валентной зоны в любое состояние зоны проводимости. Такой расчет был выполнен Германом и Ван-Дайком [240] для аморфного германия. Результат показан на фиг. 7.36, *a* штрихпунктирной кривой. Видно, что положение максимума этой кривой сильно отличается от экспериментального. Следующее уточнение можно сделать, если использовать вместо расстояния между ближайшими



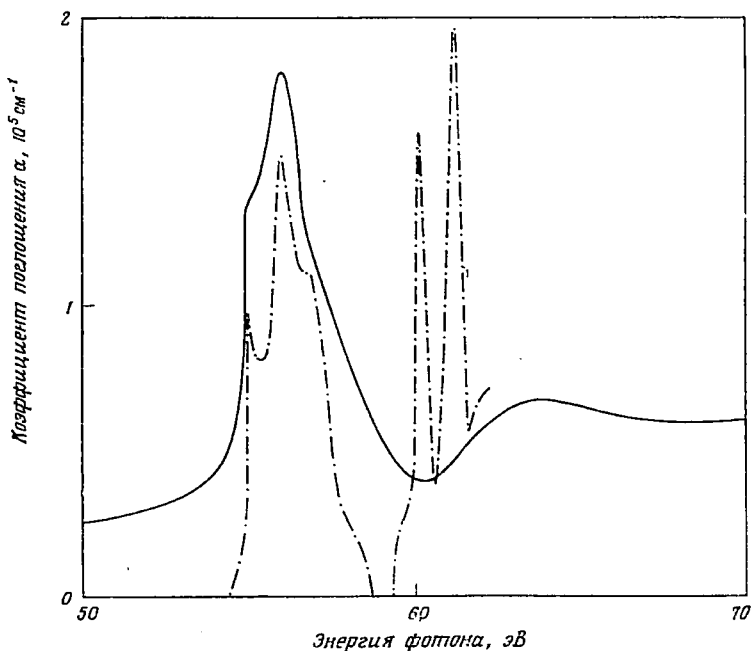
Ф и г. 7.36. *a* — мнимая часть диэлектрической проницаемости ϵ_2 . Сплошная кривая — экспериментально определенное значение ϵ_2 для аморфного германия. Штрихпунктирная кривая — значения ϵ_2 , рассчитанные для кристаллического германия при непрямых переходах в предположении постоянства оптического матричного элемента.

b — зависимость ϵ_2 от энергии фотона в модели Пенна.

соседями в кристаллическом полупроводнике истинное расстояние, существующее в аморфном веществе, которое определяется по рентгеновским измерениям или по измерениям плотности. Используя уточненное расстояние, можно внести соответствующее изменение в расчет плотности состояний. В случае германия это приводит к недостаточно сильному сдвигу пика в сторону меньших энергий, даже если предположить 10%-ное изменение длины связи между атомами германия, которое соответствует разнице плотностей жидкой и кристаллической фаз германия. Наконец, еще одно уточнение состоит в учете влияния на плотность состояний изменений в более высоких координационных числах, которые имеют место при переходе от кристаллической фазы к жидкой. Это приближение «возмущенного кристалла» для аморфного германия будет детально описано в гл. 8.

Второй подход к описанию спектров поглощения аморфных полупроводников был развит Филлипсом [412], который также

исследовал оптическое поглощение в германии. В модели Филлипса рассматривается энергетическая щель, связанная с тетраэдрическим окружением, причем считается, что в аморфной фазе она имеет такой же вид, как и в кристаллической. Предполагается,



Ф и г. 7.37. Оптическое поглощение аморфного селена, изученное с помощью синхротронного излучения [79].

Сплошная кривая — результат эксперимента; штрихпунктирная — расчетные данные.

что отсутствие дальнего порядка приводит к изотропности энергетического спектра $E(k)$. Щель шириной порядка 2,5 эВ расположена на краю сферической зоны. По существу это модель Пенна [406] (см. также [42]), в которой поглощение имеет вид, показанный на фиг. 7.36, б. Филлипс вводит лоренцево уширение и показывает, что путем соответствующего интегрирования можно получить спектр аморфного германия, близкий к экспериментальному.

В работе Кардоны и др. [79] был получен спектр поглощения селена при очень высоких энергиях (50—70 эВ), связанный с возбуждением электронов из узкой, глубоко лежащей полосы d -уровней в зону проводимости (фиг. 7.37). В пределах экспериментальных ошибок спектры поглощения кристаллической и аморфной фаз совпадают. Был проделан теоретический расчет спектра поглощения, в котором использовалась плотность состояний, вычисленная для кристалла. Полученные результаты хорошо

согласуются с экспериментальной кривой поглощения. Отсюда следует (по крайней мере, для селена), что полная ширина зоны проводимости почти не изменяется при переходе из кристаллического состояния в аморфное.

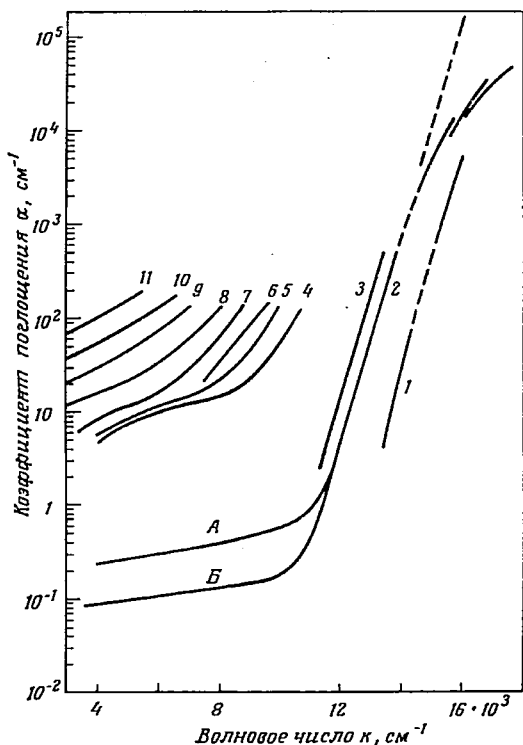
7.6.4. МОДУЛЯЦИОННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Чувствительность и разрешение оптических методов значительно возрастают при использовании модуляционной техники. Этими методами были исследованы некоторые аморфные полупроводники [291, 413, 535]. В модуляционной технике осуществляется периодическое возмущение какого-либо внешнего параметра (электрического поля, температуры, деформации) и при этом наблюдается изменение оптических свойств на той же частоте (или в некоторых случаях на удвоенной). Метод электроотражения для кристаллических полупроводников позволяет наблюдать тонкую структуру, которая не может быть разрешена статическими методами. Полный обзор этой экспериментальной техники имеется в книге Кардони [78].

Результаты, полученные для аморфных Ge, As_2S_3 и Se, описаны в гл. 8—10.

7.6.5. ВНУТРИЗОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ

На фиг. 7.38 представлена кривая поглощения вблизи фундаментального края аморфного As_2Se_3 , измеренная в работе Эдмонда [148]. В твердом стекло-

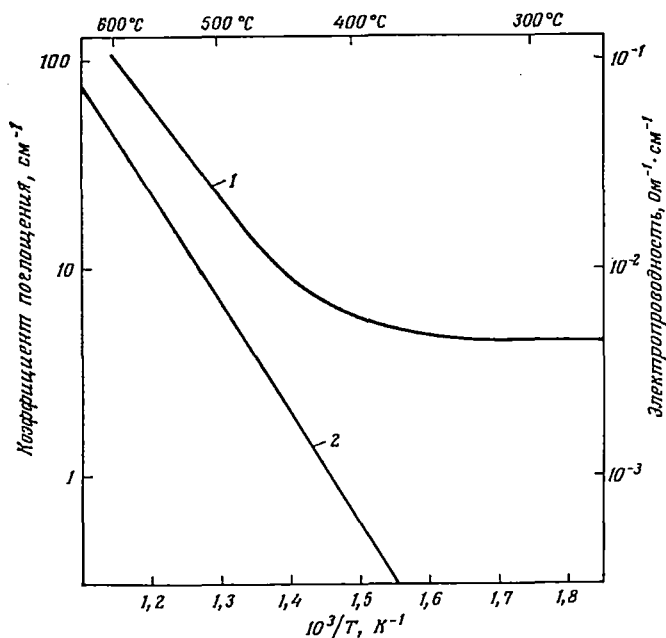


Ф и г. 7.38. Температурная зависимость оптического поглощения в жидком и стеклообразном As_2Se_3 .

Кривые 1—3 соответствуют тонким пленкам стеклообразного полупроводника при различных температурах [148].

1 — при $-196^\circ C$; 2 — при $24^\circ C$; 3 — при $80^\circ C$. При более высоких температурах стекло становится жидким; 4 — при $288^\circ C$; 5 — при $349^\circ C$; 6 — при $386^\circ C$; 7 — при $438^\circ C$; 8 — при $478^\circ C$; 9 — при $524^\circ C$; 10 — при $554^\circ C$; 11 — при $597^\circ C$.

образном состоянии (кривые 1—3) коэффициент поглощения подчиняется спектральному правилу Урбаха (см. 7.6.1), и при повышении температуры зависимость логарифма коэффициента поглощения от волнового числа испытывает параллельный сдвиг. Коэффициент поглощения при значении порядка 10^{-1} см $^{-1}$ определяется, по-видимому, остаточными неоднородностями, и его



Ф и г. 7.39. Коэффициент поглощения света с волновым числом 40 000 см $^{-1}$ (1) и зависимость электропроводности от обратной температуры для жидкого As_2Se_3 (2) (Эдмонд, частное сообщение).

значение зависит от способа приготовления образца. В жидком состоянии (кривые 4—11) сильное поглощение возникает при гораздо меньшей энергии фотона и с повышением температуры происходит расширение и сдвиг области края фундаментального поглощения в соответствии с правилом Урбаха. Было, однако, найдено, что при заданной энергии фотона (0,5 эВ, что соответствует 4000 см $^{-1}$) величина α пропорциональна электропроводности на постоянном токе по крайней мере при температурах выше 450 °C (фиг. 7.39). Таким образом, весьма вероятно, что в этих условиях наблюдается поглощение на свободных носителях.

Поглощение на свободных носителях в кристаллических полупроводниках обычно наблюдается тогда, когда значение энергии меньше края фундаментального поглощения. При заданной температуре оно возрастает с уменьшением энергии фотона, так что

$\alpha \sim \lambda^2$; в справедливости этого утверждения легко убедиться, исходя из формулы Друде для электропроводности на переменном токе

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma(0)}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \alpha(\omega) = \frac{4\pi}{n_0 c} \sigma(\omega).$$

При использовании этой формулы в задаче о поглощении света на свободных носителях в полупроводниках предполагается, что существует время релаксации носителей по импульсу τ . Как было указано в 7.4.4, формула Друде несправедлива для тех аморфных полупроводников, в которых значения τ очень малы.

Мы предполагаем, что рост коэффициента поглощения с увеличением энергии фотона, показанный на фиг. 7.38, происходит благодаря увеличению плотности конечных состояний. Для расчета коэффициента поглощения будем следовать ходу рассуждений, приведенных в 2.13, и используем обозначения фиг. 7.4, а, тогда

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi^3 e^2 \hbar^3 a}{m^2} \int_{E_A}^{\infty} N(E - \hbar\omega) N(E) [f(E - \hbar\omega) - f(E)] \frac{dE}{\hbar\omega}.$$

Поскольку $f(E) = \exp[-(E - E_F)/kT]$ и $N(E) = N(E_C) (E - E_A)/\Delta E$, то максимальное значение функции $f(E) N(E)$ достигается при $E = E_A + kT$. Таким образом,

$$\sigma(\omega) = \frac{2\pi^3 e^2 \hbar^3 a}{m^2} \left[\frac{N(E_C)}{\Delta E} \right]^2 \frac{kT(kT + \hbar\omega)}{\hbar\omega} \int_{E_A}^{\infty} [f(E - \hbar\omega) - f(E)] dE.$$

Эта формула при $\hbar\omega > kT$ принимает вид

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 \left(\frac{kT}{\Delta E} \right)^2 \exp \left[-\frac{(E_A - E_F)}{kT} \right] \exp \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right), \quad (7.38)$$

где в соответствии с (2.29)

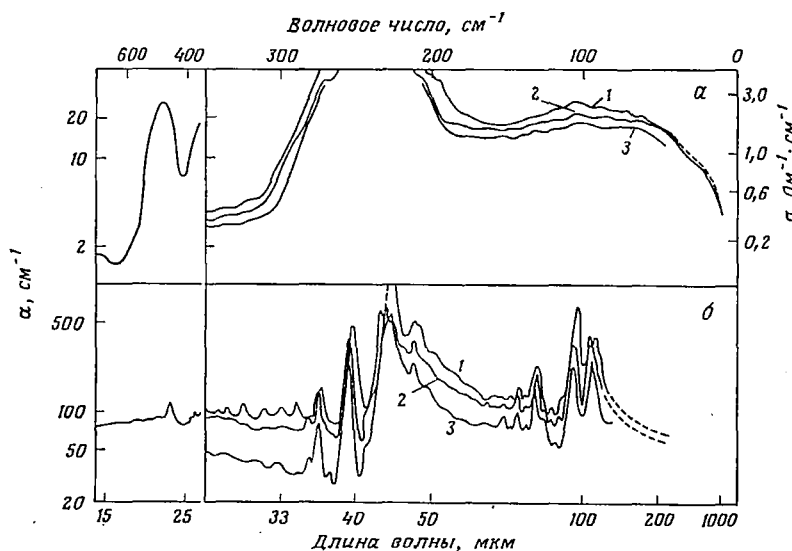
$$\sigma_0 = \frac{2\pi^3 e^2 \hbar^3 a}{m^2} [N(E_C)]^2. \quad (7.39)$$

Из выражения (7.38) следует, что коэффициент поглощения пропорционален электропроводности на постоянном токе и экспоненциально возрастает с увеличением энергии фотона. Предположения, сделанные при выводе этой формулы, заключаются в том, что плотность состояний является линейной функцией энергии и что матричный элемент перехода из локализованного состояния на дне зоны в распространенные состояния, расположенные в зоне при больших энергиях, не зависит от энергии, а его значение определяется по формуле из 7.6.2. Близкое выражение для α было получено в работе Хиндли [245]. Отметим, что формула (7.38) дает неправильное значение наклона зависимости, показанной на фиг. 7.38, и требуется дальнейшее уточнение этого вопроса.

Аналогичные свойства наблюдались у твердых стекол состава $As_2(Se, Te)_3^1$. Во всех случаях проводимость на частоте порядка $7 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ оказалась примерно в 20 раз больше, чем электропроводность на постоянном токе. В работе Бишоп и др. [54] были получены сходные результаты на системе $Tl_2SeAs_2Te_3$.

7.6.6. ФОНОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ

Обобщение результатов, касающихся влияния неупорядоченности вещества на его колебательный спектр, оказывается затруднительным, поскольку число исследований оптических свойств



Ф и г. 7.40. Колебательные спектры аморфного (а) и кристаллического (б) As_2Se_3 при различных температурах [31].
1 — при 290 К; 2 — при 90 К; 3 — при 10 К.

аморфных полупроводников в инфракрасной области спектра невелико. Экспериментальные результаты будут приведены в других главах, здесь же мы отметим следующие особенности.

а) В веществах, построенных из молекул, не происходит существенных качественных изменений спектра поглощения, когда материал переходит из кристаллического состояния в аморфное. В аморфном селене спектр поглощения почти во всех деталях совпадает со спектром моноклинного селена, поскольку он связан с колебательными модами молекул Se_8 (гл. 10).

¹⁾ Edmond, частное сообщение.

б) В As_2Se_3 и аналогичных халькогенидных сплавах при переходе в аморфное состояние сохраняются основные особенности колебательного спектра, но исчезает тонкая структура (фиг. 7.40) (из работы [31]).

в) В CdGeAs_2 , а также в других материалах с преимущественно ковалентной связью, в аморфной фазе отсутствуют колебательные полосы, характерные для кристалла (см. фиг. 8.41). Это обусловлено уширением вследствие статистического разброса частот осцилляторов.

Исследование рамановских спектров селена также показывает, что молекулярные колебания сохраняются неизменными при переходе в неупорядоченное состояние. У германия и кремния тоже наблюдается значительное сходство рамановских спектров кристаллической и аморфной фаз¹⁾.

Спектры поглощения аморфного SiO_2 и аналогичных ему стекол в далекой инфракрасной области изучались в работах Стоулена [477], Уонга и Волли [546], Белла и др. [49]. Белл и Дин [50] рассчитали колебательные спектры ряда неупорядоченных структур и показали, важную роль локальных колебаний (например, для SiO_2).

7.7. ДРУГИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

7.7.1. ФОТОЭМИССИЯ ИЗ АМОРФНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Фотоэмиссия является одной из наиболее ценных экспериментальных методик для изучения зонной структуры электронов полупроводника. Электроны эмиттируются в вакуум, совершив предварительно переход из валентной зоны в проводящее состояние. Экспериментальное исследование оказывается наиболее полным, когда измеряется энергетическое распределение эмиттированных электронов при различных энергиях фотона. К сожалению, такие эксперименты довольно сложны и для их интерпретации требуется большое мастерство. К моменту написания этой книги с помощью такой методики был тщательно исследован только аморфный германий.

Если падающий пучок света монохроматичен (энергия фотона равна $\hbar\omega$), то энергетическое распределение эмиттированных электронов дается выражением

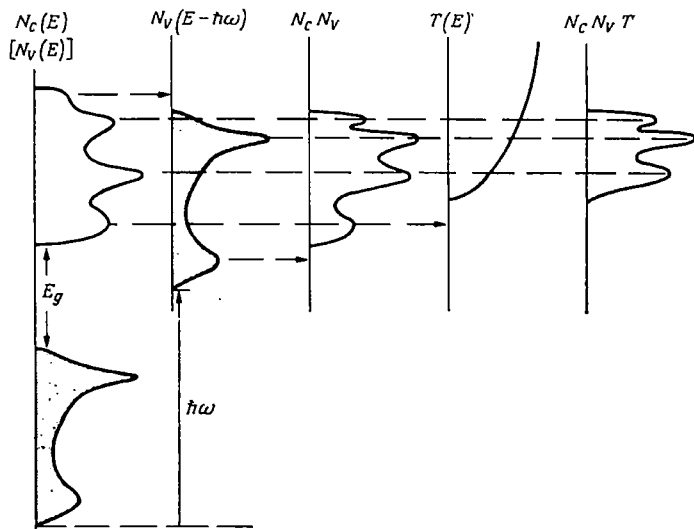
$$N(E, \hbar\omega) dE = \frac{K(\hbar\omega)}{\alpha(\hbar\omega)} T(E) S(E, \hbar\omega) N_c(E) N_v(E - \hbar\omega) dE.$$

Здесь $K(\hbar\omega)$ — множитель, характеризующий спектральную чувствительность аппаратуры, $\alpha(\hbar\omega)$ — коэффициент поглощения, $T(E)$ — вероятность выхода электрона с энергией E , $S(E, \hbar\omega)$ —

¹⁾ Smith, Brodsky, Crowder, Nathan, частное сообщение.

доля электронов, сохраняющих энергию E после различных процессов рассеяния. Фотоэмиссия пропорциональна присоединенной плотности состояний валентной зоны и зоны проводимости; при этом предполагается, что не существует ограничений, связанных с законом сохранения квазиимпульса.

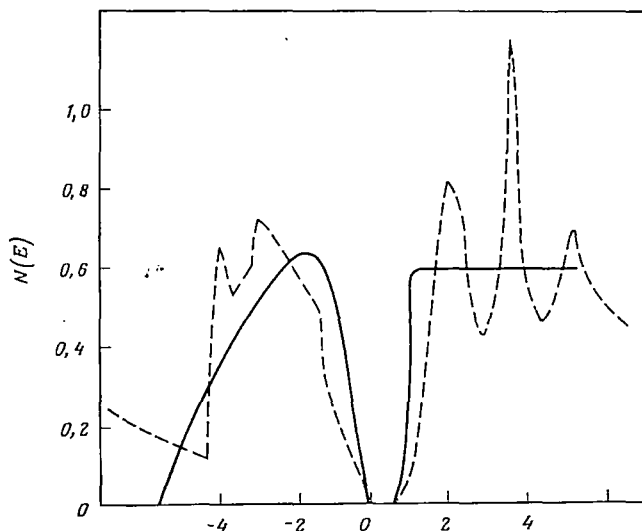
Метод фотоэмиссии имеет два важных преимущества перед другими методами. Первое заключается в том, что энергию электрона, соответствующую максимуму произведения $N_C N_V$, можно связать с энергией, которая соответствует вершине валентной



Ф и г. 7.41. Схематическое изображение функций, описывающих эксперименты по фотоэмиссии.

зоны. В экспериментах по оптическому поглощению измеряются только *разности энергий*, тогда как в методе фотоэмиссии могут быть измерены абсолютные значения энергии. При этом требуется знать электронное сродство, которое может быть измерено с помощью методики задерживающего потенциала. На практике, однако, максимальное значение задерживающего потенциала (для данной энергии кванта $\hbar\omega$), которое соответствует верхней границе энергетического распределения электронов, непосредственно связано с энергией электрона в вершине валентной зоны. Второе преимущество методики фотоэмиссии можно оценить, рассмотрев схемы плотностей состояний, изображенные на фиг. 7.41. Плотность состояний в валентной зоне (площадь под ней заштрихована) приподнята на энергию $\hbar\omega$, что позволяет легко изобразить произведение $N_C N_V$. Эта величина умножается на функцию $T(E)$, что позволяет получить энергетический спектр эмитиро-

ванных электронов, если считать, что $S = \text{const}$. При другом значении энергии фотона спектр электронов изменяется. Пики спектра электронов, положения которых не меняются при изменении энергии фотонов, связаны с положениями максимумов в плотности состояний в зоне проводимости. Те же пики, положение которых смещается с изменением энергии фотона, связаны с максимумами



Ф и г. 7.42. Оптическая плотность состояний аморфного германия, определенная по фотоэмиссии (сплошная кривая взята из работы [135]).

Пунктиром изображена расчетная кривая [239].

плотности состояний в валентной зоне. Таким образом оказывается возможным в принципе определить функции $N_C(E)$ и $N_V(E)$ по отдельности. Обычно трудно получить существенную информацию относительно $N_C(E)$, поскольку состояния зоны проводимости, расположенные ниже вакуумного уровня полупроводника, не могут наблюдаться с помощью такой методики. При нанесении на поверхность слоя цезия происходит изменение работы выхода, и, таким образом, появляется возможность расширения наблюдаемого участка зоны проводимости.

Оптическая плотность состояний аморфного германия, определенная в работе Донована и Спайсера [135] методом фотоэмиссии, приведена на фиг. 7.42. Эти результаты будут обсуждаться в гл. 8.

7.7.2. ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Бродский и Тайтл [70] исследовали ЭПР на пленках аморфных германия, кремния и карбида кремния. Сравнивая значения g -фактора, ширину и форму линии ЭПР, полученные на аморфном

веществе и на свежесколотой поверхности монокристалла, эти авторы пришли к заключению, что сигнал ЭПР обусловлен наличием разорванных связей. Их результаты приведены в табл. 7.6. Высокая плотность спинов ($\sim 10^{20}$ см⁻³) является истинно объем-

Таблица 7.6

Сравнение данных по ЭПР, полученных на пленках аморфных полупроводников и на кристаллических материалах

Плотности спинов даются с точностью до множителя порядка 2. Данные по аморфным пленкам взяты из работы [70], данные для кристаллов—из работы [331] (см. также [227]).

Материал	Аморфные пленки (77 К)			Кристаллические поверхности		Кристаллы, облученные нейтронами	
	g-фактор	ширина линии, Гс	плотность спинов, см ⁻³	g-фактор	ширина линии, Гс	g-фактор	ширина линии, Гс
Si	2,0055 ±0,0005	4,7	2·10 ²⁰	2,0055 ±0,002	7—8	2,0055	16—20
Ge	2,021 ±0,001	39	1·10 ²⁰	2,023 ±0,003	50		
SiC	2,003 ±0,001	6	3·10 ²⁰	2,0027 ±0,002	5,5		

ной плотностью. При отжиге аморфного кремния (см. 8.1.4) эту плотность можно уменьшить в 10—100 раз, когда температура приближается к температуре перехода в кристаллическое состояние (~ 450 °C). Наблюдаемая ширина линии сравнительно невелика; это позволяет предположить существование обменного механизма сужения линии вследствие перемещения неспаренного электрона оборванной связи с одного атома на другой.

Аналогичные исследования халькогенидных стекол ¹⁾ показали, что в них имеется значительно меньшая плотность таких центров.

7.7.3. МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

В работе Червинка и др. [85] была измерена температурная зависимость магнитной восприимчивости стекол типа CdGe_xAs₂ (гл. 8). В отличие от кристаллов CdAs₂ и CdGeAs₂, у которых диамагнитная восприимчивость не зависит от температуры, восприимчивость стекол имеет слагаемое, зависящее от температуры и подчиняющееся закону Кюри. Полную магнитную восприимчи-

¹⁾ Fritzsche, частное сообщение.

вость можно представить в виде

$$\chi = \chi_0 + \frac{A}{T}, \quad (7.40)$$

где

$$A = \frac{n\mu^2}{3\rho k}. \quad (7.41)$$

Здесь n — концентрация магнитных моментов μ , ρ — плотность вещества. Используя эту формулу, Червинка и др. получили, что концентрация парамагнитных центров в стекле CdGeAs_2 составляет 10^{20} см^{-3} . Аналогичные измерения Тауца и др. [498] на стекле As_2S_3 показали, что в этом материале концентрация свободных спинов равна $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Диамагнитная составляющая χ_0 стекол As_2S_x была измерена Цимплом и др. [98].

7.8. НЕОМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ПРОВОДИМОСТИ В СИЛЬНЫХ ПОЛЯХ

Как показали многие эксперименты, плотность тока в тонких пленках аморфных полупроводников, так же как и в большинстве кристаллических материалов, в сильном электрическом поле возрастает сверхлинейно. Мы не стремимся дать обзор экспериментальных работ; для этой цели можно порекомендовать *Journal of Non-Crystalline Solids* (Vol. 4), где помещены доклады конференции по этим вопросам, состоявшейся в Кембридже в 1969 г. Однако отметим возможные механизмы, приводящие к сверхлинейности, и опишем некоторые эксперименты.

а) *Эффект Френкеля — Пула*. Если полупроводник — кристаллический или аморфный — содержит доноры, то, как было показано Френкелем [178] вслед за более ранними работами Пула [422, 423], электрическое поле F уменьшает энергию ионизации центра на величину $\beta F^{1/2}$, где

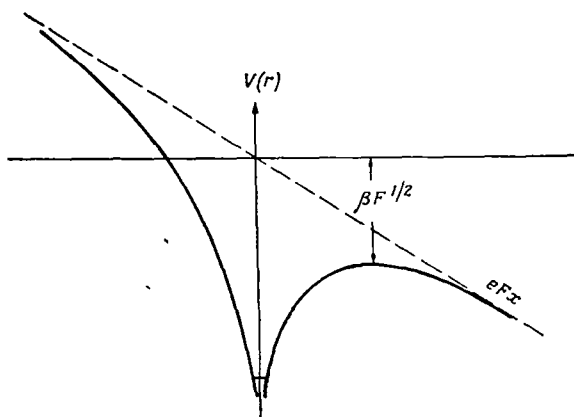
$$\beta = \frac{2e^{3/2}}{\chi^{1/2}}. \quad (7.42)$$

Потенциальная энергия электрона показана на фиг. 7.43. При выводе формулы (7.42) предполагалось, что возможностью туннелирования сквозь барьер можно пренебречь. Модель, приводящая к (7.42), является одномерной. Трехмерные задачи рассматривались Джоншером [262] и Хартке [230]. Однако при понижении температуры эффект туннелирования становится существенным; соответствующие формулы были выведены в работе Хилла [242], где они были применены для объяснения экспериментальных результатов, полученных различными авторами на пленках аморфного SiO . Теория оказалась в хорошем согласии с экспериментом. Предполагалось, что электрон, освободившись из ямы, не захватывается более никакой другой ловушкой в пленке.

Как отмечали Симмонс [459], а также Марк и Хартман [344], сильное поле может изменить условие квазиравновесия в полупроводнике, которое определяется равенством скоростей генерации и рекомбинации носителей. Скорость генерации в собственном или примесном некомпенсированном полупроводнике равна

$$v_{\text{фон}} \exp \left[-\frac{E - \beta F^{1/2}}{kT} \right]. \quad (7.43)$$

Она пропорциональна n^2 , где n — концентрация свободных носителей. Таким образом, зависимость концентрации от поля будет



Ф и г. 7.43. Потенциальная энергия электрона в поле кулоновского центра при наличии внешнего однородного электрического поля F , иллюстрирующая эффект Френкеля — Пула.

определяться множителем $\exp [^{1/2} F^{1/2}/kT]$. Скорость рекомбинации в примесном компенсированном полупроводнике пропорциональна n , поэтому стационарное значение n пропорционально $\exp (\beta F^{1/2}/kT)$.

В случае примесного полупроводника кривая потенциальной энергии относится к взаимодействию электрона с дыркой. Этот вариант рассмотрен Моттом [373]; отмечается, что в случае многокомпонентных соединений возникает неопределенность в выборе диэлектрической проницаемости κ .

В литературе имеется много примеров, когда экспериментально наблюдается линейная зависимость логарифма тока от $F^{1/2}$. Ерген и Тейлор [550] сопоставили выводы своих теоретических расчетов с экспериментальными результатами, полученными на нитриде кремния. В работе Кройтору и др. [109] проводились измерения на $\text{As} - \text{Te} - \text{Ge} - \text{Si}$ и было получено согласие с формулой Френкеля — Пула в предположении, что $\kappa = 5$. Мурьяни и Фельдман [357] изучали кремний и бор; для бора наблюдаемые значения β в 2 раза превосходят величину, давае-

мую формулой Френкеля — Пула. Нам представляется, что в настоящее время сопоставление экспериментального и теоретического значений β является несколько преждевременным главным образом вследствие того, что температура материала, через который протекает ток, может быть выше температуры окружающей среды. В работе Мюллера и Мюллера [383] исследовались пленки аморфного селена; наблюдалась пропорциональность между $\log j$ и $F^{1/2}$ и было показано, что этот эффект действительно является объемным, а не электродным (эффект Шоттки). Величина коэффициента пропорциональности между $\log j$ и $F^{1/2}$ в 2 раза отличается от теоретической. Названные авторы, следуя Симмонсу [459] считают, что это объясняется либо наличием некомпенсированных глубоких доноров, либо тем, что материал является собственным полупроводником. Другие авторы связывают неомический характер проводимости с токами, ограниченными пространственным зарядом. Это явление мы не будем здесь обсуждать.

б) *Влияние поля на подвижность.* Нам неизвестны теоретические работы, в которых изучалось бы влияние сильного электрического поля на подвижность носителей, находящихся в распространенных состояниях; по нашему мнению, это влияние не может быть сильным. В гл. 4, однако, приводятся соображения в пользу того, что в достаточно сильном поле, удовлетворяющем условию

$$e\mu F^2 > \sim \hbar \omega^2,$$

электроны начинают приобретать энергию настолько быстро, что не успевают отдавать ее донорам. Вследствие этого рождаются вторичные электроны и возникает лавинный пробой. В указанном критерии величина ω есть максимальная частота фононов. Эта формула справедлива, если константа связи электронов с фононами не слишком мала [373].

Влияние электрического поля на электроны в локализованных состояниях может быть очень сильным. Рассмотрим сначала слабо локализованные состояния, находящиеся вблизи экстремумов зоны проводимости или валентной зоны. Если такие состояния ионизируются полем за время меньшее, чем время рекомбинации, то происходит непрерывное нарастание числа носителей в распространенных состояниях. Этот механизм может быть причиной быстрого нарастания тока, которое наблюдается в халькогенидных стеклах в полях несколько меньших, чем поле переключения [189].

При наличии перескокового механизма проводимости выражение для подвижности имеет вид

$$\mu = \frac{eR^2 v_{\text{фон}}}{kT} e^{-2\alpha R} e^{-W/kT}, \quad (7.44)$$

где учитываются только перескоки между ближайшими соседями. При включении электрического поля выражение для подвижности меняется так, что величина W должна быть заменена величиной $W - eRF$ ¹⁾. Наличие поля, вообще говоря, должно также увеличить туннельную экспоненту $e^{-2\alpha R}$, однако расчет такого эффекта не был выполнен. Не рассматривалось также влияние электрического поля на подвижность в условиях, когда $\ln p \sim T^{-1/4}$; в работе Мотта [371] было отмечено, что при абсолютном нуле температуры возможно перемещение перескокового характера, когда при каждом перескоке происходит излучение фонона; при этом было получено соотношение²⁾

$$\ln j \sim -AF^{-1/3}.$$

7.9. ЭФФЕКТ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В АМОРФНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

В конце 60-х — начале 70-х годов быстро возрастал интерес к аморфным веществам ввиду того, что в тонких пленках некоторых аморфных полупроводников был обнаружен эффект быстрого и обратного переключения из высокоомного состояния в низкоомное под влиянием электрического поля. Эффект переключения был обнаружен в большом числе материалов и даже в жидких сплавах Se, S и Te [74]; представляется маловероятным, чтобы один и тот же механизм был ответствен за эффект переключения во всех этих случаях. Мы не будем пытаться дать полный обзор работ, посвященных этому вопросу.

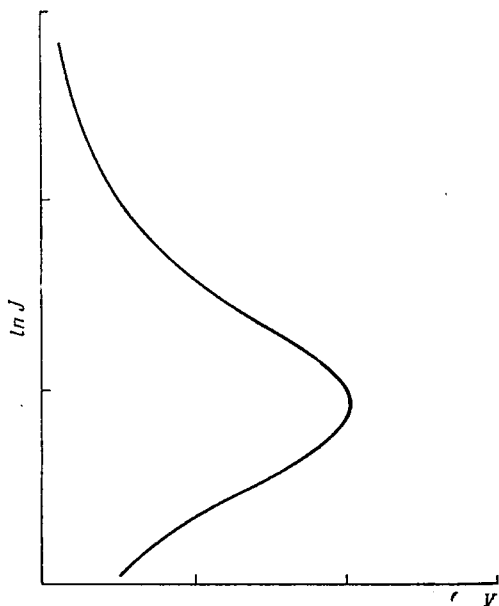
Один из довольно хорошо понятных механизмов нестабильности, приводящих к отрицательному дифференциальному сопротивлению, связан с нагревом материала, благодаря которому проводимость возрастает, что в свою очередь приводит к увеличению джоулева нагрева и т. д. Впервые этот механизм исследовали Людер и Шпенке [326] и Ридли [432]. В последние годы он обсуждался в работах [189, 373, 476, 532, 533]. Перегревный механизм в тонких пленках может быть описан следующим образом. Тепло, выделяемое в секунду на единицу площади пленки, равно $\sigma V^2/L$. Скорость теплоотдачи зависит от геометрии образца и должна быть пропорциональна $K(T - T_0)/L$, где T_0 — температура окружающей среды, а K — теплопроводность. Отрицательное сопротивление будет иметь место, если σV^2 возрастает с температурой быстрее, чем $K(T - T_0)$, так что соответствующее условие имеет вид

$$\frac{V}{L} \geq \left[\frac{K}{L(d\sigma/dT)} \right]^{1/2}. \quad (7.45)$$

¹⁾ Это утверждение, безусловно, справедливо в одномерном случае; для трехмерного случая его справедливость не доказана. — *Прим. перев.*

²⁾ Этому вопросу посвящена работа Шкловского [764], в которой показано, что величина $\ln p$ пропорциональна $F^{-1/4}$, а не $F^{-1/3}$. — *Прим. перев.*

При выполнении этого условия величина перегрева $T - T_0$ составляет всего лишь около 20° . В нескольких работах были решены уравнения теплового баланса в предположении, что как линии тока, так и линии потока тепла остаются перпендикулярными пленке и не изменяются на ее поверхности от точки к точке; расчет приводит к кривой, показанной на фиг. 7.44. Однако сомнительно, чтобы указанные допущения действительно реализовались на практике, так как любая неустойчивость должна приводить к возникновению токового шнура. Можно было бы думать, что условие (7.45) и является критерием образования токового шнура, однако такое утверждение не доказано. Возможно, что главная неясность связана с неопределенностью толщины горячего канала; в работе Мотта [373] предполагалось, что при некоторых граничных условиях она должна быть порядка толщины пленки L , однако и это утверждение не доказано.



Фиг. 7.44. Схематический вид вольт-амперной характеристики при наличии перегрева.

Уоррен [532, 533] рассмотрел поведение тонкого цилиндрического шнура. При этом было высказано важное замечание, что если условие (7.45) выполняется, то температура на оси шнура быстро возрастает до очень высокого предела, возможно даже до точки плавления, а затем быстро падает, когда температура в пленке выравнивается за счет процесса поперечной теплопроводности. Мы думаем, что именно так и обстоит дело в горячих шнурах в тонких пленках, причем важной особенностью является понижение температуры на оси шнура после переключения.

Существование горячего шнура было установлено многими экспериментальными исследованиями. Так, в работе Пирсона [403] было обнаружено наличие жидкой нити в пленке стекла As_2SeTe толщиной 10 мкм. Горячая нить наблюдалась Фуленвидером и Гершковичем [194] в кремнии. Тепловая теория, по-видимому, неприменима для более тонких пленок (порядка 1 мкм), на основе которых Овшинский и сотр. [395] разработали переключатели.

Такое утверждение делается в работах [87, 476, 532, 533]; однако, с нашей точки зрения, в этих работах имеется неопределенность в отношении толщины канала и ее зависимости от тока.

Следует отметить, что в соответствии с формулой (7.45) поле теплового пробоя (V/L) возрастает при уменьшении толщины пленки L . Если верна теория, развитая в 7.4.1 и во всех предшествующих разделах, то при достаточно малой толщине пленки должен возникнуть быстрый электронный процесс, зависящий от поля и не зависящий от толщины пленки. Мотт [373] предложил модель, демонстрирующую, каким образом такого рода механизм может приводить к возникновению включенного состояния.

В настоящей книге мы не пытаемся дать обзор работ, посвященных эффекту «памяти», который заключается в том, что включенное состояние сохраняется и после снятия создавшего его поля. Этот эффект, вероятно, связан с кристаллизацией вещества в фазе с гораздо большей проводимостью. Во время опубликования книги эта область развивалась слишком быстро, чтобы какой-либо обзор имел смысл.

ГЛАВА 8

СВОЙСТВА АМОРФНЫХ ГЕРМАНИЯ, КРЕМНИЯ И ДРУГИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ С ТЕТРАЭДРИЧЕСКОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРОЙ

8.1. АМОРФНЫЕ ГЕРМАНИЙ И КРЕМНИЙ

Аморфные полупроводники, которые не могут быть получены в виде стекла путем закалки (переохлаждения жидкой фазы), обычно получают в виде тонких пленок с помощью методов осаждения. Мы уже указывали на то, что свойства таких пленок зависят от способа и условий их получения. Это обстоятельство будет весьма наглядно продемонстрировано в первых разделах настоящей главы, где проводится сравнение результатов, принадлежащих разным авторам. Предпринимавшиеся недавно попытки рассмотрения аморфной фазы соответствующих материалов с учетом корреляции, например, между температурой осаждения и плотностью, а также другими свойствами вещества дали возможность в какой-то мере согласовать различные результаты.

8.1.1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

В жидком состоянии германий и кремний имеют координационное число 6 и являются металлами. Поэтому они не могут быть получены в твердой аморфной фазе путем охлаждения из расплава. Для приготовления пленок аморфного германия используются следующие методы.

а) *Испарение в вакууме* [95, 99, 108, 469, 494, 528—530]. При испарении в высоком вакууме (предпочтительно при давлении меньше 10^{-6} тор) получают пленки толщиной до 20 мкм. Однако из-за внутренних напряжений такие толстые пленки склонны к разрушению, так что большинство измерений проводилось на пленках толщиной в несколько микронов. Для получения пленок обычно используется собственный германий, испаряемый при обычном нагреве или нагреве электронным пучком из молибденовой или вольфрамовой лодочки. В качестве подложки служат, например, KCl или плавленый кварц, находящиеся при комнатной или еще более низкой температуре. Скорость испарения составляет обычно 1—15 мкм/ч (около 3—45 $\text{Å} \cdot \text{с}^{-1}$). При таком методе достигается хорошая однородность пленки по толщине, которая в специальных случаях (например, при использовании очень медленно вращающихся подложек) может иметь отклонение значительно меньше 1%. Пленки могут быть отожжены при тем-

температуре 200 °С и выше без рекристаллизации, но, как будет показано ниже, при этом происходят определенные изменения свойств пленок. При нагревании примерно до 450 °С вещество становится уже поликристаллическим. Тауц описал приготовление свободных пленок путем испарения на медные или коллодиевые подложки. Сообщалось, что плотность пленок, полученных испарением в вакууме, в ряде случаев ниже, чем в кристалле (5,35 г·см⁻³) на величину до 30%, но в среднем плотности, по-видимому, меньше примерно на 15%.

Донован, Эшли и Спайсер [137] указывают, что при испарении на кварцевую подложку, температура которой составляет 250—300 °С, образуются аморфные пленки с плотностью, близкой к плотности кристалла.

б) *Напыление*. Пленки, полученные напылением в атмосфере аргона на подложку из NaCl со скоростью осаждения 1 мкм/ч, описаны Тауцем и др. [496]. Эти пленки не отличались такой однородностью, как при испарении в вакууме, и содержали 3—7% кислорода.

в) *Электролитическое осаждение* [486, 496]. Толстые (~ 30 мкм) пленки аморфного германия могут быть получены путем осаждения на медный катод, погруженный в раствор электролита GeCl₄ в C₃H₆(OH)₂.

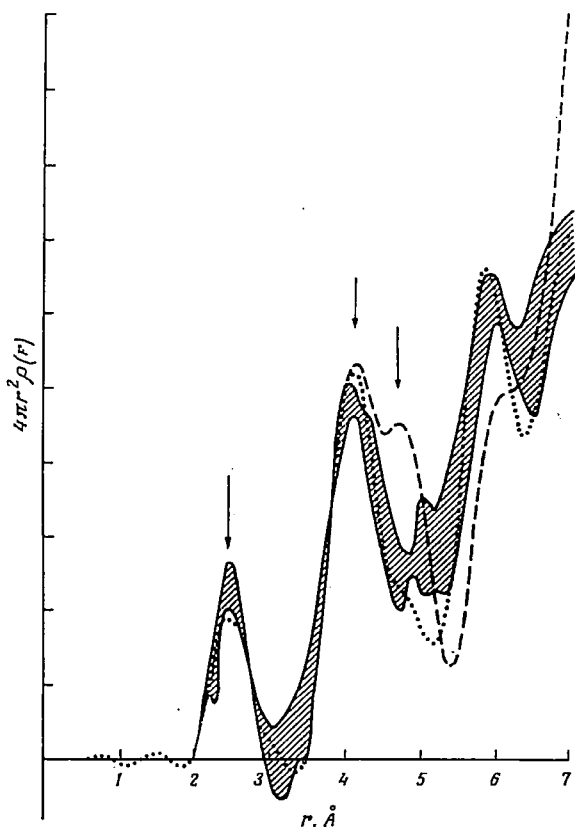
Такие пленки, содержащие в виде примесей несколько процентов кислорода и меди, при последующем растворении медной подложки в хромосернистой кислоте могут быть получены в свободном виде.

г) *Осаждение в тлеющем разряде* [486, 496]. В этом методе используется безэлектродный радиочастотный (1 Мгц) тлеющий разряд в газообразном германе. Реакция идет при давлении ~ 0,1 тор, скорость осаждения ограничивается величиной порядка 2—12 Å·с⁻¹, с тем чтобы осаждение не оказывало влияния на сам тлеющий разряд. В качестве подложки Читтик и др. [90] использовали оптически плоское стекло (марки Корнинг 7059) и скол кристалла КВг. Такой метод должен был бы приводить к малой концентрации кислорода в пленках, но это предположение не оправдалось. Сообщалось, что толщина пленок колебалась в пределах примерно 5%, а плотность их составляла около 4,6 г·см⁻³.

Пленки аморфного кремния могут быть получены аналогичными методами [90, 208, 529]. Однако весьма трудной задачей оказывается получение образцов без примеси кислорода; присутствие же кислорода приводит к существованию сильных полос поглощения в инфракрасной области спектра, связанных с колебаниями валентных связей типа «кремний — кислород».

8.1.2. СТРУКТУРА АМОРФНЫХ ГЕРМАНИЯ И КРЕМНИЯ

На фиг. 8.1 представлена кривая радиального распределения атомов в аморфном германии, построенная на основании данных

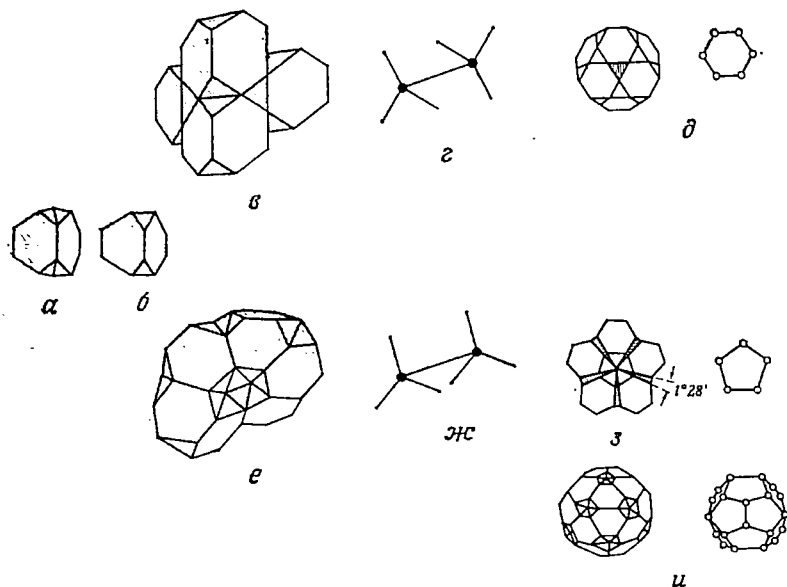


Фиг. 8.1. Кривая радиального распределения атомов в аморфном германии [212].

Заштрихованная область охватывает результаты всех известных измерений. Пунктиром показана теоретическая кривая, построенная для решетки алмаза, несколько расширенной, с тем чтобы получилось согласие по первому максимуму с кривой для аморфного германия. Точками показана теоретическая кривая для структуры, основанной на смеси 50% аморфной структуры и 50% алмазоподобной. $\rho(r) dr$ — число пар атомов, расстояние между которыми лежит в интервале между r и $r + dr$.

по дифракции рентгеновских лучей, причем заштрихованная между кривыми область соответствует результатам всех известных экспериментов. Пунктирная кривая относится к кристаллическому германию. Радиус первой координационной сферы (2,47—2,54 Å) в аморфном германии в среднем на 3% больше, чем в кристаллическом. Величина площади, ограниченной первым миниму-

мом, приводит к первому координационному числу, равному 4. Это недвусмысленно указывает на то, что в аморфной фазе сохраняется тот же самый тетраэдрический характер связи между ближайшими соседними атомами, который имеет место и в кристалле. Второе координационное число (12) в аморфной фазе также совпадает с кристаллическим. Наиболее существенная разница между обеими фазами проявляется в отсутствии в аморфном



Ф и г. 8.2. Основные структурные единицы в алмазоподобной и аморфной структурах [206, 212].

a — точные полиэдры Вороного в решетке алмаза; *b* — упрощенные полиэдры Вороного; *e*, *ж* — упрощенные полиэдры, упакованные в зигзагообразной конфигурации; *д* — шесть полиэдров в структуре алмаза — замкнутый круг из шести атомов; *e*, *ж* — упрощенные полиэдры, упакованные в виде «загораживающей» конфигурации; *з* — пять полиэдров в аморфной структуре — плоский круг из пяти атомов, *и* — двадцать полиэдров, образующих аморфон.

состоянии третьего координационного максимума. Рихтер и Брайтлинг [431] установили, что радиальное расположение этого, а также других слабо выраженных максимумов чувствительно к слабым взаимным поворотам соседних тетраэдров в решетке.

Григоровичи и Манайла [212], а также Коулмен и Томас [103] предложили для аморфных германия и кремния структурные модели, представляющие собой плотную упаковку в решетку типа алмаза полиэдров Вороного (или ячеек Вигнера — Зейтца) (фиг. 8.2, *a*). Для удобства они рассматривали упрощенные полиэдры (фиг. 8.2, *b*), имеющие форму усеченных тетраэдров. Такие ячейки могут быть упакованы так, как показано на фиг. 8.2, *e*,

что соответствует зигзагообразному расположению систем тетраэдрических связей, принадлежащих соседним атомам, причем каждые две соседние системы связей повернуты друг относительно друга на угол 60° вокруг общей связи (фиг. 8.2, *г*). Это расположение приводит к образованию кольца, сложенного из шести атомов (фиг. 8.2, *д*), и в конечном итоге к решетке алмаза. Несколькo иная упаковка (фиг. 8.2, *е*) соответствует такому положению систем связей соседних атомов, при котором они «загораживают» друг друга (фиг. 8.2, *ж*), что приводит к образованию колец из пяти атомов (фиг. 8.2, *з*). Эта упаковка при построении кольца приводит к слабому угловому несовпадению (между связями получается тетраэдрический угол $109^\circ 28'$ вместо пентагонального угла 108°). Двенадцать пентагональных колец образуют пентагональный додекаэдр (фиг. 8.2, *и*), состоящий из 20 атомов, который Григоровичи и Манайла назвали *аморфоном*. Из-за пятикратной симметрии некристаллографического характера подобная структура дает аморфноподобную дифракционную картину с широкими максимумами. Хотя такая «загораживающая» конфигурация связей энергетически невыгодна в кристаллическом германии, она представляется правдоподобной в случае аморфной фазы; в таких замороженных структурах, очевидно, может иметь место расположение атомов, которому соответствует большая внутренняя энергия. Здесь уместно вспомнить, что вюрцитная (гексагональная) структура цинковой обманки ZnS и других соединений типа AB^{IV} состоит из тетраэдрических единиц, в которых четверть всех связей расположена в «загораживающей» конфигурации. Так как пентагональные додекаэдры из-за неподходящих величин углов могут заполнить только небольшие области пространства, то можно предполагать, что аморфные Ge и Si состоят из смеси таких ячеек и областей со структурой алмаза и вюрцита.

В табл. 8.1 приведены радиусы, число атомов и параметры уширения для 26 координационных сфер в структурах алмаза, вюрцита и в аморфной структуре германия. Размеры радиусов увеличены на 3% по сравнению с их величинами для кристаллического германия. Параметр s равен корню квадратному из двух, умноженному на стандартное отклонение гауссова распределения по расстояниям, которое сопоставляется каждой координационной сфере и относится только к аморфной структуре.

Кривая радиального распределения атомов, отвечающая структуре, которая представляет собой 50%-ную смесь алмазоподобной и аморфной структур, показана на фиг. 8.1. Структура вюрцита в чистом виде приводит к кривой распределения (на фигуре не показана), аналогичной случаю 50%-ной смеси, и в действительности в такой смешанной структуре необходимо присутствие областей вюрцитного типа. Григоровичи и Манайла заключили, что аморфный германий, скорее всего, имеет структуру смеси,

т. е. связанных цепей тетраэдров, половина из которых имеет «загораживающую», а половина — зигзагообразную конфигурацию. Хотя подобную структуру и можно представить себе «идеальной» в смысле насыщения всех валентных связей, тем не менее

Таблица 8.1

Радиусы, координационные числа и параметры ушрения s для координационных сфер в структурах типа алмаза, вюрцита и в аморфной структуре [212]

Номер координационной сферы	Структура типа алмаза		Структура типа вюрцита		Аморфная структура		
	r , Å	N	r , Å	N	r , Å	N	s , Å
1	2,50	4	2,50	4	2,50	4	0,30
2	4,09	12	4,09	12	2,09—4,10	12	0,35
3			4,17	1			0,35
4	4,80	12	4,80	9			0,40
5	5,80	6	5,80	6	5,80	24	0,40
6			5,85	6			0,40
7	6,31	12	6,31	8			0,45
8			6,39	1			0,45
9			6,69	2	6,68—6,70	12	0,45
10	7,08	24	7,08	18	7,08—7,10	4	0,45
11	7,53	16	7,53	9			0,45
12			7,83	12			0,50
13			7,89	3			0,50
14					8,00—8,02	24	0,50
15	8,17	12	8,17	6			0,50
16			8,25	6			0,50
17			8,50	10			0,50
18	8,55	24	8,55	13			0,50
19			8,85	3			0,50
20	9,15	24	9,15	8	9,15	24	0,50
21			9,20	7			0,50
22	9,50	12	9,50	2			0,55
23					9,67—9,70	28	0,55
24			9,75	12			0,55
25			9,80	60			0,55
26	10,00	8	10,00	4			0,55

весьма вероятно, что радиальные и угловые искажения будут благоприятствовать существованию некоторого количества ненасыщенных связей или локальных дефектов.

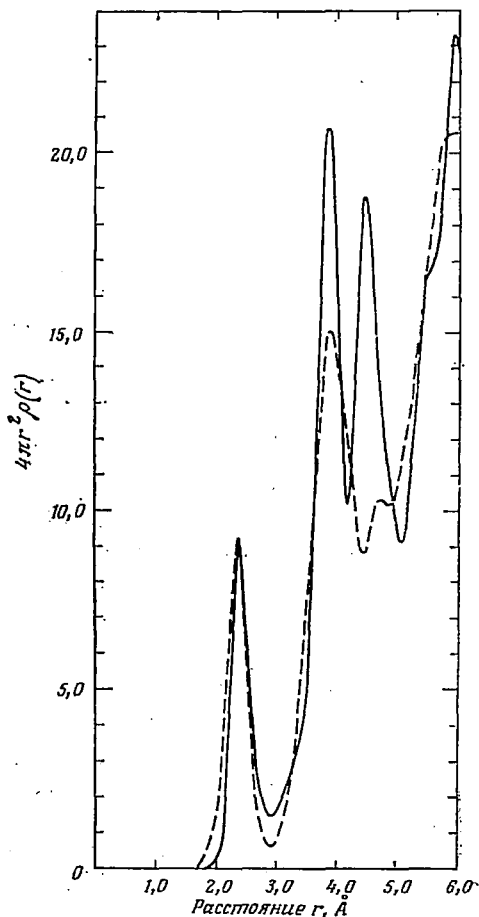
Для аморфного кремния наилучшее совпадение с экспериментальной кривой радиального распределения дает структурная модель, состоящая на 60% из алмазоподобных единиц и на 40% из аморфонов [103].

Альтернативная структурная модель, предложенная для аморфных германия и кремния, основывается на представлении о хаотической сетке в расположении атомов [552]. Полк [416] построил

модель, в которой каждый атом имеет первое координационное число 4 и разрешен лишь небольшой разброс по расстояниям между ближайшими соседними атомами. В отличие от моделей, описанных выше, в которых конфигурация валентных связей (триад)

соседних атомов ограничивается либо «загораживающим», либо зигзагообразным типом, в модели хаотической сетки разрешаются все возможные углы поворота триад вокруг общей для обеих соседей связи. Для мысленного построения такой модели без оборванных связей требуется предположить, что валентные углы отклоняются от тетраэдрического в пределах $\pm 20^\circ$. Однако это опять-таки была бы «идеальная» структура; в действительности в реальных пленках можно ожидать значительную концентрацию ненасыщенных связей. Идеальная структура Полка должна давать плотность для аморфной фазы, лишь на 3% меньшую плотности кристалла, и, как и в модели Григоровичи, в этом случае кривая радиального распределения (КРР) оказывается в хорошем согласии с экспериментом.

Точные данные по дифракции электронов на пленках аморфного кремния были получены Моссом и Грачином [358, 359]. Эти авторы считают, что в случае аморфного кремния угловое распределение интенсивности рассеянных лучей, определенное экспериментально, невозможно согласовать с моделью «малых кристаллитов». Они



Фиг. 8.3. Кривые радиального распределения для аморфного (пунктирная кривая) и кристаллического (сплошная кривая) кремния, определенные из анализа картин дифракции электронов [359].

При измерениях использовалась пленка Si толщиной 100 Å сразу после осаждения (в аморфной фазе) (пунктирная кривая) и после кристаллизации (сплошная кривая).

сообщают также о заметном вкладе малоуглового рассеяния, которое они связывают с наличием «пустот» или «пор» столь малых размеров, что их не удается обнаружить при помощи электронного микроскопа с высоким разрешением. Более того, при отжиге пленок малоугловое рассеяние уменьшается, что свидетельствует о некотором уплотнении структуры, происходящем благодаря исчезновению этих пустот.

Мосс и Грачик [359] сравнили КРР пленки аморфного кремния и той же пленки после проведения кристаллизации (путем нагрева выше 500°C). Результаты показаны на фиг. 8.3. Примечательны следующие особенности этих кривых.

а) Из величины первого максимума получены межатомное расстояние ($2,35 \text{ \AA}$) и координационное число ($4,0 \pm 0,1$), которые имеют одни и те же значения для кристаллической и аморфной пленок. Ширина максимума дает величину среднего квадрата амплитуды смещения атомов, равную $0,010 \text{ \AA}^2$ в кристалле и $0,014 \text{ \AA}^2$ в аморфной пленке (ср. с величиной $0,019 \text{ \AA}^2$, определенной по фактору Дебая — Уоллера для независимо колеблющегося атома в кристаллическом Si).

б) По второму максимуму получены межатомное расстояние ($3,86 \text{ \AA}$) и координационное число ($11,6 \pm 0,5$), которые, как и в первом случае, совпадают по величине для кристалла и аморфной фазы. Однако для этой координационной сферы средний квадрат смещения атомов составляет в кристалле $0,020 \text{ \AA}^2$, а в аморфной пленке $0,051 \text{ \AA}^2$. Следовательно, если исключить фоновые эффекты, то остается средний квадрат статического смещения, равный $\sim 0,031 \text{ \AA}^2$. Мосс и Грачик приписывают его искажениям валентных углов, которые по оценкам составляют величину около 20° относительно нормального тетраэдрического угла $109^{\circ}28'$.

в) Наиболее ярким отличием структуры аморфной пленки от структуры алмаза является полное исчезновение третьего координационного максимума кривой радиального распределения, присутствующего на соответствующей кривой для кристалла (это показано также на фиг. 8.1 для Ge).

8.1.3. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНОГО ГЕРМАНИЯ

Если учесть разнообразие структурных изменений, сопровождающих отжиг аморфных пленок германия, то не удивительно, что в литературе встречаются противоречивые сведения относительно его электрических характеристик. Кроме очевидных различий между пленками, полученными разными методами и в различных условиях, большинство авторов сообщает и об изменении свойств со временем после осаждения. Отжиг при температурах выше температуры осаждения может привести к увеличению удельного

сопротивления пленок при комнатной температуре в 3 или более раз. Одновременно происходит увеличение энергии активации электропроводности. Кроме того, результаты разных авторов не совпадают по величине и, что более важно, по знаку коэффициента Зеебека.

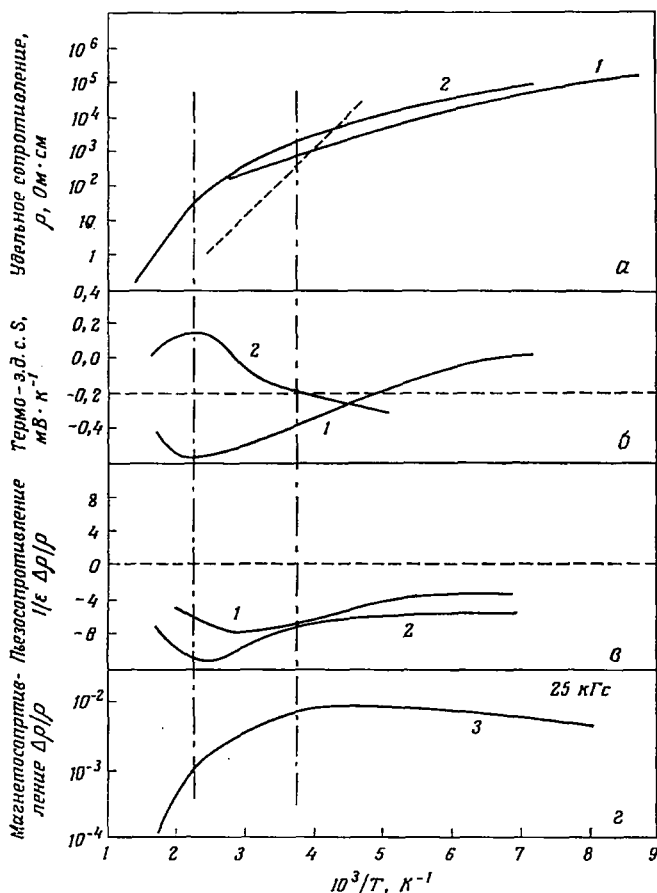
Не следует забывать, однако, что эти различия не касаются одной из принципиальных особенностей этих и других аморфных полупроводников, а именно того, что примеси для них играют относительно второстепенную роль. Путем испарения материала, который первоначально являлся вырожденным полупроводником n - или p -типа, можно получить пленки с высоким сопротивлением, в которых уровень Ферми расположен вблизи середины запрещенной зоны. Мы предполагаем, что различия между образцами и различия, вызванные отжигом, обусловлены особым вида дефектами, присутствующими в пленках в широком интервале концентраций. Вообще говоря, следует ожидать наличия дефектов как донорного, так и акцепторного типов ¹⁾ и, возможно, не так уже бессмысленно предполагать, что в некоторых образцах число акцепторов превышает число доноров, а в других — наоборот. С другой стороны, вопрос о том, является ли данный образец образцом n - или p -типа, определяется относительными размерами областей локализованных состояний у краев зон (см. 8.3.1).

При комнатной температуре удельное сопротивление аморфного германия, полученного испарением, лежит в пределах 10^2 — 10^3 Ом·см. Пленки, осажденные в тлеющем разряде, имеют большую величину удельного сопротивления ($\sim 7 \cdot 10^3$ Ом·см). Было обнаружено, что серебряные или алюминиевые электроды дают омические характеристики. Поведение, отличающееся от закона Ома, в полях, превышающих 10^4 В·см⁻¹, исследовалось Кройтору и Веканом [108], Уолли и Джоншером [530] и Чопрой и Боллом [95].

Изменение сопротивления с температурой изучалось различными авторами [89, 95, 99, 207, 482, 530]. При сравнении с линейной зависимостью $\ln \rho$ от $1/T$ для собственного кристаллического полупроводника (для которого наклон $1/2 E_g$ равен $\sim 0,4$ эВ) наиболее часто обнаруживалось, что график зависимости $\ln \rho$ от $1/T$ представляет собой плавную кривую. Кларк (фиг. 8.4, а, кривая 1) получил, что наклон кривой $\ln \rho$ ($1/T$) при комнатной температуре составляет 0,15 эВ, а при 30 К — 0,02 эВ (низкотемпературный участок кривой Кларка здесь не показан). Уолли и Джоншер получили аналогичные плавные кривые, но они отмечают чувствительность формы кривой, а также абсолютной величины

¹⁾ В качестве возможного примера такого дефекта приведем ситуацию, когда ненасыщенная или оборванная связь, притягивая добавочный электрон, играет роль акцепторного уровня.

сопротивления к методу приготовления пленки и степени отжига. Их пленки были почти в 100 раз тоньше, чем у Кларка. Чопра и Бол также указывают на то, что энергия активации возрастает с температурой; они проводили измерения вплоть до нескольких сотен градусов Кельвина, когда имел место предельный наклон, равный 1,45 эВ.



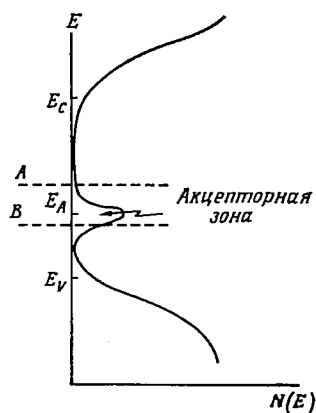
Фиг. 8.4. Удельное сопротивление, термо-э. д. с., пьезосопротивление и магнетосопротивление аморфного германия в зависимости от температуры по данным разных авторов.

а: 1 — данные Кларка [99], 2 — данные Григоровичи и др. [207], пунктиром показана зависимость для собственного кристалла; б: 1 — данные Штукке [482], 2 — данные Григоровичи и др. [207]; в: 1 — данные Фуса и Штукке [193], 2 — данные Девени и др. [128], 2 — данные Мелла и Штукке [348].

На графиках для термо-э. д. с. и пьезосопротивления (б, в) пунктирная прямая разделяет области с положительным и отрицательным знаками соответствующих величин. Знак магнетосопротивления (г) отрицательный.

В противоположность этим результатам, Григоровичи и др. получили такую зависимость сопротивления от температуры, которую, как они предполагают, можно представить в виде трех приблизительно линейных участков (фиг. 8.4, а, кривая 2). Энергии активации, равные 0,55, 0,20 и 0,09 эВ соответственно, эти авторы приписывают следующим механизмам проводимости: при $T > 450$ К имеет место собственная проводимость с термической активацией носителей через запрещенную зону, составляющую 1,1 эВ; при $450 \text{ К} > T > 250 \text{ К}$ возникает примесная дырочная проводимость за счет носителей, поставляемых с акцепторных уровней, которые лежат на 0,2 эВ выше валентной зоны; при $T < 250$ К действует перескоковая проводимость электронов по акцепторным уровням. Штуке [482] также сообщает о величине энергии активации 0,55 эВ, причем после соответствующего участка температурной зависимости сопротивления при более низких температурах у него следовала плавная кривая. Результаты как Григоровичи и др., так и Штуке были получены на отожженных пленках. Разделение кривой на разные участки подтверждается измерениями термо-э.д.с., результаты которых представлены на фиг. 8.4, б.

В соответствии с данными Григоровичи (фиг. 8.4, б, кривая 2) коэффициент Зеебека S имеет максимум при температуре, соответствующей первому изгибу на кривой удельного сопротивления, и меняет знак в точке второго изгиба. Тогда модель, объясняющая такое поведение, может иметь вид, показанный на фиг. 8.5. При низких температурах уровень Ферми находится в положении B , имеет место перескоковая проводимость по зоне акцепторов, и величина S отрицательна в соответствии с соотношением (7.23). При возрастании температуры ток переносится преимущественно дырками, возбужденными в валентную зону, и величина S становится положительной. При высоких температурах уровень Ферми перемещается по направлению к A , вклад электронной составляющей в ток становится существенным и благодаря увеличивающейся и большей по абсолютной величине отрицательной компоненте S падает. Однако ниже для объяснения зависимости $S(T)$ мы предложим другую модель.



Фиг. 8.5. Модель плотности состояний, используемая Григоровичи и др. [207] (см. также работу [370]) для объяснения температурной зависимости удельного сопротивления и термо-э. д. с. в аморфном Ge. С понижением температуры энергия Ферми смещается из положения A (вблизи середины запрещенной зоны) в положение B (в полосу акцепторных уровней).

Штуке [482] также исследовал изменение термо-э.д.с. с температурой в аморфном германии. На фиг. 8.4, б представлены его результаты. Кривая *I* является почти зеркальным отображением кривой Григоровичи и др. Игнорируя возможность ошибки в определении знака, мы должны заключить, что некоторые пленки германия являются пленками *n*-типа при комнатной температуре и что, возможно, справедлива модель, аналогичная предложенной Григоровичи и др., но с зоной доноров вместо зоны акцепторов. Чопра и Бол [95] получили при температуре ниже комнатной очень маленькую величину термо-э.д.с., возрастающую до положительных значений с ростом температуры. Таким образом, по крайней мере качественно результаты Чопры и Бола согласуются с данными Григоровичи и др.

На фиг. 8.4 приводятся результаты измерений пьезосопротивления [128, 193, 211, 348] в том же масштабе по оси температур, что и для удельного сопротивления и термо-э.д.с. В отличие от положительного знака эффекта, обнаруженного для поликристаллического вещества, во всем исследованном интервале температур пьезосопротивление аморфной фазы имеет отрицательный знак. Интерпретацию пьезосопротивления, вероятно, можно дать при рассмотрении той информации, которая содержится в кривых фиг. 8.4, в, относящихся к влиянию одноосного растяжения или удлинения, на кривые фиг. 8.4, а. Во-первых, растяжение приводит к уменьшению энергии активации, наблюдаемой при температурах выше 450 К. Это уменьшение в 3—4 раза меньше наблюдаемого сужения запрещенной зоны для кристаллического германия (около $-6 \cdot 10^{-6}$ эВ \cdot кг $^{-1}$ \cdot см $^{-2}$). В области низких температур (ниже 250 К) уменьшение сопротивления при растяжении происходит без изменения кривизны кривой. На первый взгляд может показаться, что это противоречит модели перескоковой проводимости для данной области температур, так как можно ожидать, что влияние растяжения состоит в уменьшении перекрытия волновых функций соседних узлов. Однако Девени и др. указывают, что, поскольку продольное растяжение влечет за собой поперечное сжатие, в конце концов деформирующее действие одноосного растяжения на первоначально изотропные волновые функции может сводиться к эффективному увеличению их перекрытия. Эти авторы находят, что поперечный коэффициент равен примерно половине продольного. В промежуточной области температур поведение пьезосопротивления свидетельствует об увеличении энергии активации при растяжении. Девени и др. связывают его с увеличением энергетического интервала локализованных состояний в валентной зоне.

Магнетосопротивление аморфного германия при 25 кГц отрицательно во всем интервале температур, показанном на фиг. 8.4, г. Мелл и Штуке [348] при очень низких полях (порядка нескольких

килогаус) наблюдали изменение знака на противоположный при температуре ниже 120 К, но в связи с ограниченным количеством имеющихся данных мы не будем обсуждать этот результат. При 535 К зависимость магнетосопротивления от поля носит приблизительно линейный характер; с понижением температуры эта зависимость монотонно изменяется и при $T \lesssim 200$ К переходит в зависимость типа $T^{1/2}$. Как отмечалось в гл. 6, отрицательное магнетосопротивление может иметь место в случае перескоковой проводимости. Неизвестно, какой знак магнетосопротивления следует ожидать для случая проводимости по нелокализованным состояниям при малой длине свободного пробега. (Для зонной проводимости в кристаллах магнетосопротивление всегда положительно; для поликристаллического германия также наблюдалось положительное магнетосопротивление.) На фиг. 8,4, г показано быстрое падение величины $\Delta\rho/\rho$ в той области температур, где можно ожидать преобладание проводимости по нелокализованным состояниям. Мелл и Штуке утверждают, что отсутствие положительного магнетосопротивления при высоких температурах говорит о том, что подвижность носителей при движении по нелокализованным состояниям должна быть меньше $50 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Без теоретического исследования магнетосопротивления в аморфных полупроводниках приведенные результаты не дают достаточной информации о механизмах проводимости, преобладающих в различных температурных интервалах.

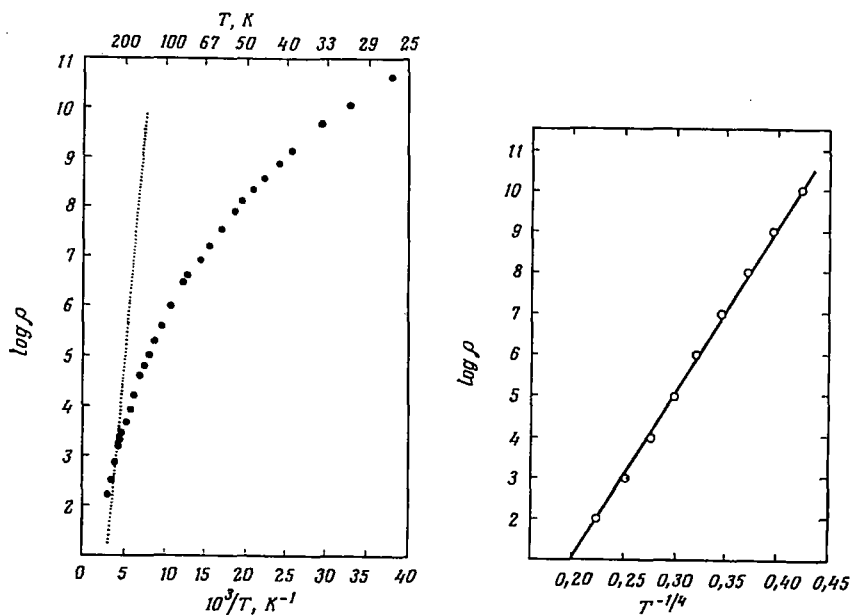
Тем не менее, основываясь на изложенных выше данных, мы можем делать некоторые предположения относительно механизма проводимости в аморфном германии. Во-первых, представляется очевидным, что при низких температурах (скажем, ниже 200 К) проводимость носит перескоковый характер. Независимо от данных, показанных на фиг. 8.4 и уже обсуждавшихся, аморфный германий является хорошим примером вещества, для которого выполняется зависимость $\ln \sigma$ от $1/T^{1/4}$, ожидаемая для перескокового механизма и выведенная в гл. 2. На фиг. 8.6 представлена зависимость $\ln \sigma$ от $1/T$ по данным Кларка.

Результаты измерений удельного сопротивления, выполненных Уолли и Джоншером [530], как и данные Чопры и Бола¹⁾, дают линейную зависимость $\ln \sigma$ от $1/T^{1/4}$ (см. [368]). Следует подчеркнуть, что этот линейный характер сохраняется при гораздо более высоких температурах, чем можно было ожидать; при температурах, скажем, выше 200 К ($T^{-1/4} = 0,27$) рассматривать перескоковую проводимость вблизи уровня Ферми как подходящее опи-

¹⁾ Из вывода, представленного в 2.9.1, наклон зависимости $\ln \sigma$ от $1/T^{1/4}$ приблизительно равен $2\{\alpha^3/kN(E_F)\}^{1/4}$. Результаты, показанные на фиг. 8.6., дают величину $N(E_F) \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$ при $\alpha^{-1} = 8 \text{ \AA}$ или $N(E_F) \approx 10^{20} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$ при $\alpha^{-1} = 3 \text{ \AA}$.

сание механизма переноса не представляется разумным. Таким образом, здесь согласие теории с экспериментом может быть отчасти случайным.

Наиболее правдоподобным объяснением поведения удельного сопротивления при более высоких температурах (выше 300 К) является то, что носителями тока служат электроны (или дырки,



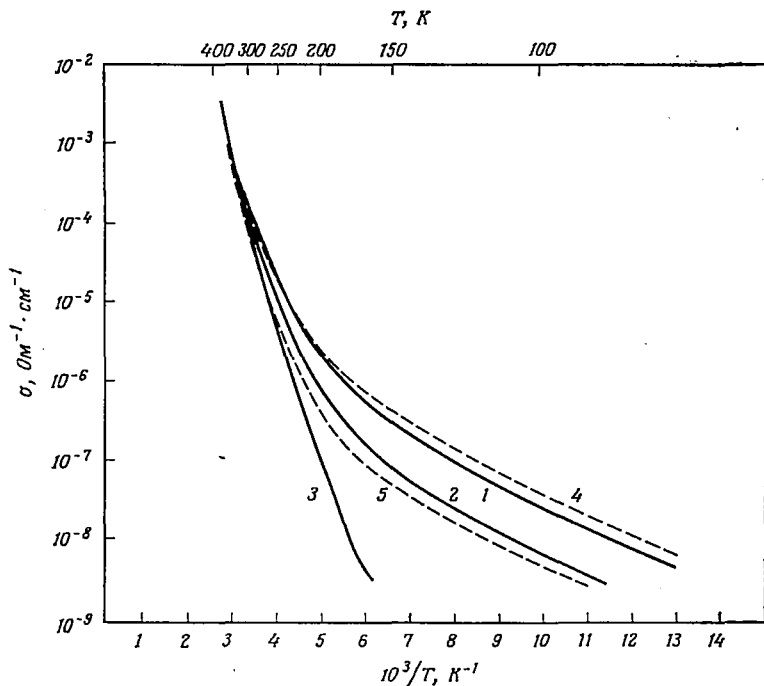
Ф и г. 8.6. Температурная зависимость удельного сопротивления аморфного Ge по результатам Кларка [99], построенная в виде зависимостей $\log \rho$ от $1/T$ и $\log \rho$ от $1/T^{1/4}$.

Пунктирная прямая соответствует собственному кристаллу.

что зависит от приготовления образца), возбужденные в локализованные состояния вблизи края зоны. По-видимому, для аморфного германия, осажденного при комнатной температуре, обычно не удастся достигнуть таких температур, при которых ток определяется носителями, возбужденными в нелокализованные состояния, поскольку одновременно при нагревании происходят необратимые структурные изменения; в противном случае зависимость $\ln \rho$ от $1/T$ должна быть линейной. Обсуждавшиеся выше результаты Григоровичи и др. были получены на отожженных образцах, и действительно для таких образцов энергия активации при высоких температурах определена значительно лучше.

Тщательное исследование влияния отжига на пленки аморфного германия, полученные осаждением в тлеющем разряде, проведе-

по Читтиком [89]. На фиг. 8.7 представлены его результаты для двух образцов. Общий характер зависимостей согласуется с данными других авторов, а именно с выводом, что отжиг повышает сопротивление при температурах ниже примерно 300 К. При высоких температурах, кроме того, увеличивается энергия активации электропроводности, в то время как при низких влияние



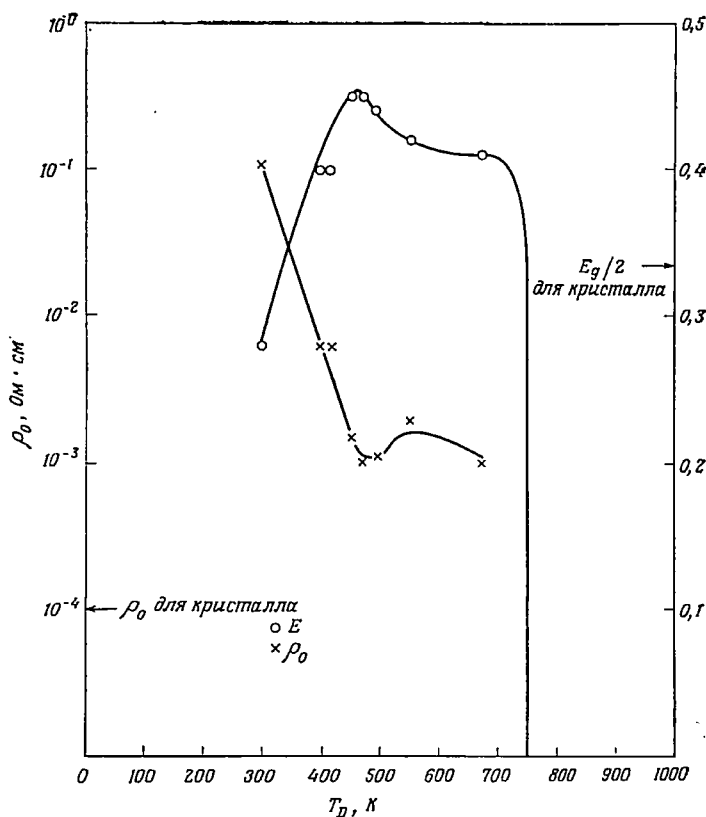
Фиг. 8.7. Температурная зависимость проводимости для двух образцов аморфного Ge, полученного осаждением в тлеющем разряде, до и после отжига [89].

Сплошные линии относятся к образцу толщиной 1,6 мкм, осажденному при комнатной температуре; 1 — образец охлажден до 77 К от 295 К; 2 — образец нагрет до 336 К, затем охлажден; 3 — образец нагрет до 384 К, затем охлажден. Пунктирные линии — образец толщиной 1,0 мкм, осажденный при комнатной температуре; 4 — образец охлажден до 77 К от 292 К; 5 — образец нагрет до 354 К и охлажден.

отжига состоит в параллельном сдвиге кривой. Последнее свидетельствует просто об уменьшении числа центров, обусловленных дефектами (возможно, оборванными связями), по которым осуществляется перескоковая проводимость. Прямое свидетельство уменьшения числа дефектов в случае аморфного кремния было получено при исследовании электронного парамагнитного резонанса (см. 8.1.4).

Увеличение наклона высокотемпературного участка зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ при отжиге можно трактовать следующим образом.

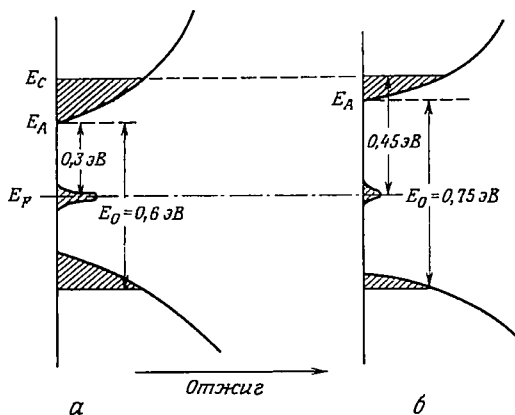
Мы предположили, что проводимость в аморфном германии, осажденном при комнатной температуре, за исключением области низких температур, носит характер перескоков по локализованным состояниям вблизи края зоны. Можно ожидать, что отжиг сократит эту область локализованных состояний и сделает более вероятной проводимость за счет носителей, возбужденных выше энергии, соответствующей скачку подвижности (см. 7.4.2). Если такая



Ф и г. 8.8. Зависимость изменения величин ρ_0 и E , определяемых соотношением $\rho = \rho_0 \exp(E/kT)$, от температуры осаждения T_D для Ge, осажденного в тлеющем разряде [89].

модель справедлива, то увеличение энергии активации должно сопровождаться увеличением значения C , т. е. отрезка, отсекаемого на оси ординат при экстраполяции зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$. Свидетельством того, что это имеет место, являются данные, полученные Читтиком и показанные на фиг. 8.8. Здесь представлены зависимости величин ρ_0 ($= 1/C$) и E [$\rho = \rho_0 \exp(E/kT)$] от тем-

температуры осаждения. Для пленок, полученных осаждением при комнатной температуре, величина C порядка $10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что близко к ожидаемому значению для случая перескоковой проводимости вблизи края зоны (см. гл. 7). С ростом температуры осаждения величина C возрастает до значения порядка $10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, как ожидается для проводимости по нелокализованным состояниям. Возрастание величины C сопровождается увеличением E



Ф и г. 8.9. Модель, предлагаемая для плотности состояний в аморфном Ge в случае осаждения при комнатной температуре (а) и при высокой температуре (б), показывающая влияние отжига (уменьшение плотности центров дефектов при E_F и области локальных состояний на краю зоны). Преобладающий механизм проводимости изменяется от проводимости по локализованным состояниям вблизи E_A к проводимости по нелокализованным состояниям при E_C . Величины энергии активации электропроводности ($E_A - E_F$) до отжига и ($E_C - E_F$) после отжига взяты из работы [89]. Григоровичи и др. [207] и Штуке [482] определили ее величину для отожженных образцов как 0,55 эВ. Ширины оптической запрещенной зоны взяты из статьи Донована, Эшли и Спайсера [134]. Поправки на энергию перескока при E_A и на температурные изменения ширины запрещенной зоны во внимание не принимались.

примерно на 0,17 эВ. Заметим, что при температуре осаждения 750 К уже образуются поликристаллические пленки и значение E резко падает. Читтик исследовал на своих образцах край оптического поглощения, но не дошел до достаточно низких значений коэффициента поглощения α , чтобы можно было судить, имеет ли место нерезкий край или резкий, как наблюдали Донован, Спайсер и Беннет [136] для пленок, полученных испарением. Оптические свойства аморфного германия будут обсуждаться в 8.1.5. Забегая вперед, отметим, что край оптического поглощения для пленок, осажденных при комнатной температуре, находится примерно при 0,6 эВ, а для пленок, осажденных при температуре вблизи перехода из аморфной фазы в кристаллическую, — приблизительно при 0,75 эВ (т. е. близко к значению для кристал-

лического Ge). Поэтому предложенная нами модель, описывающая эффект отжига, выглядит так, как это показано на фиг. 8.9 (в предположении, что имеет место проводимость n -типа).

В оставшейся части этого параграфа, где рассматриваются другие исследования электрических свойств аморфного германия, мы будем полагать, что эффекты, связанные с отжигом, учтены самими авторами и что пленки «стабилизированы» по крайней мере вплоть до наиболее высоких температур, при которых производились описываемые измерения.

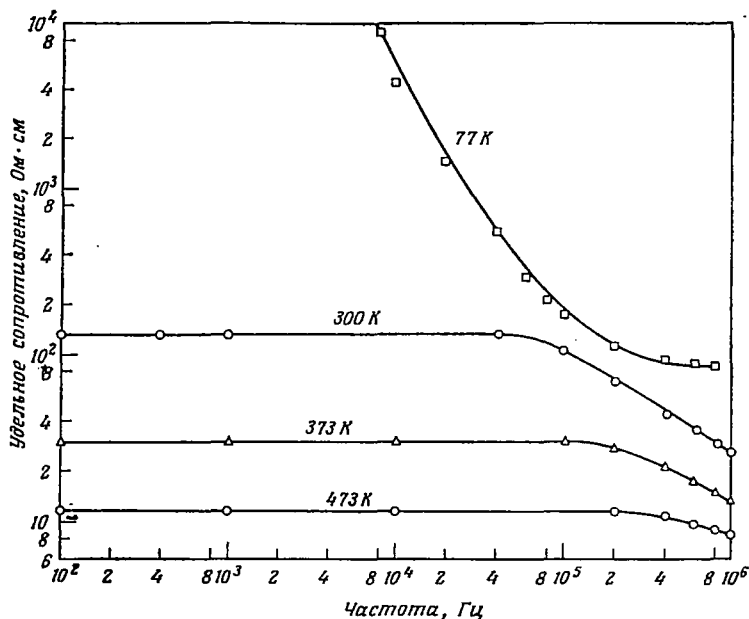
Было бы, конечно, чрезвычайно полезно знать, в какой степени изменение удельного сопротивления пленок, показанное на фиг. 8.4, 8.6 и 8.7, обусловлено температурными изменениями подвижности носителей заряда (если они вообще связаны с изменением температуры). К сожалению, как и для других аморфных полупроводников, измерения эффекта Холла затруднительны вследствие малой величины э.д.с. Холла и, более того, они нелегко интерпретируются. Так, Кларк [99] наблюдал отрицательный эффект Холла (когда знак противоположен знаку термо-э.д.с., обычно определяемому в аморфном германии при комнатной температуре), который мог быть измерен только с точностью порядка 100% ¹⁾. Его температурную зависимость проследить было невозможно. Интерпретируя данные Кларка с использованием обычного одноэлектронного соотношения $R = 1/enc$, мы получаем концентрацию носителей заряда (электронов) порядка 10^{18} см⁻³, которая при сопоставлении с данными по электропроводности приводит к холловской подвижности при комнатной температуре порядка 10^{-2} см²·В⁻¹·с⁻¹. Вследствие неопределенности интерпретации эти цифры являются малоубедительными. Правда, величина холловской подвижности не так уж плохо согласуется с недавно развитым Фридманом [180] теоретическим подходом к эффекту Холла для случая проводимости по нелокализованным состояниям вблизи скачка подвижности. Этот подход изложен в разд. 2.12.

На основании измерений зависимости напряжения от емкости p — n -перехода, созданного между аморфным германием и монокристаллом германия n -типа, Григоровичи и др. [210] пришли к заключению, что концентрация дырок составляет примерно 10^{13} см⁻³, а их подвижность порядка 10^{-3} см²·В⁻¹·с⁻¹. Переходы, полученные между аморфным германием и кристаллами p -типа, были лишь слабо выпрямляющими. Сама процедура, использовавшаяся для определения величины μ указанным методом, подверглась критике в работе Уолли и Джоншера [530].

Если электропроводность связана с перескоками носителей заряда по локализованным состояниям, то следует ожидать падения удельного сопротивления с ростом частоты приложенного

¹⁾ То есть с ошибкой примерно в 2 раза. — *Прим. перев.*

электрического поля (см. гл. 2, 6 и 7). Уолли и Джоншер не получили такого падения при комнатной температуре вплоть до 20 кГц. Чопра и Бол [95] приводят результаты, показанные на фиг. 8.10. При комнатной температуре уменьшение сопротивления с ростом частоты имеет место при частоте выше 50 кГц. Частота, начиная с которой происходит это уменьшение, становится



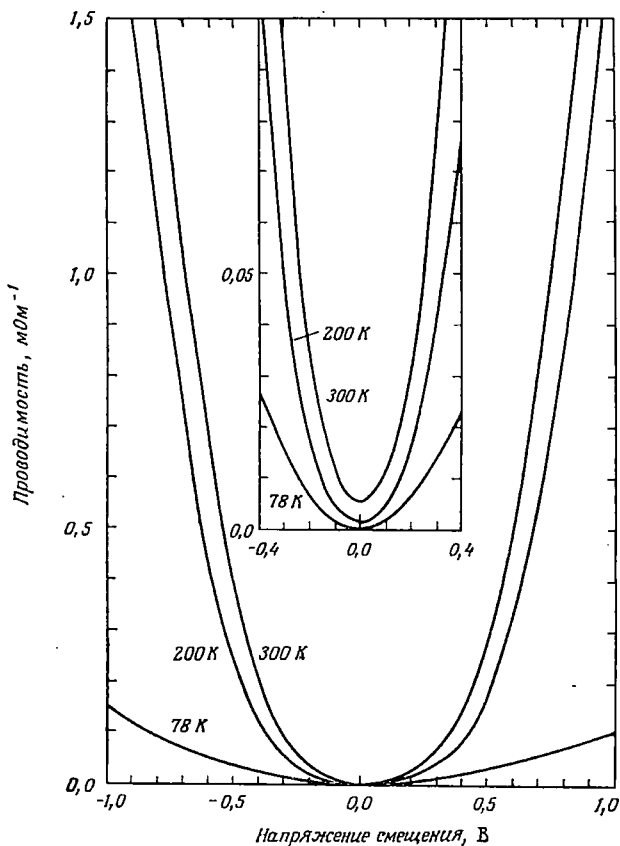
Ф и г. 8.10. Частотная зависимость удельного сопротивления пленок аморфного Ge, полученных испарением при различных температурах [95].

ниже при более низких температурах. При 77 К в интервале от $5 \cdot 10^3$ до 10^5 Гц наблюдается изменение сопротивления с частотой по степенному закону с показателем, близким к 2. В соответствии с теорией, изложенной в гл. 2 и обсуждавшейся в гл. 7, перескоковая проводимость начиная с определенной частоты должна следовать степенной зависимости с показателем, меньшим единицы. При температурах выше 300 К такая более слабая температурная зависимость, показанная на фиг. 8.10, свидетельствует о перескоковом характере проводимости вблизи уровня Ферми. При тех же предположениях, которые были сделаны в разд. 7.4.4, можно оценить плотность состояний $N(E_F)$. Она составляет около $5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$.

Столь большая величина не является неразумной с точки зрения результатов Бродского и Тайтла [71] по ЭПР. Сравнивая величину g -фактора ($2,021 \pm 0,001$) и ширину линии (39 Гс)

сигнала ЭПР, полученного на аморфном германии и на разрушенных механическим путем поверхностях кристаллического германия, Бродский и Тайтл предполагают, что в аморфной фазе присутствуют оборванные валентные связи и их полная концентрация составляет около $3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (см. 7.7.2).

Исследования туннельного тока из металлического электрода в аморфный германий через окисный барьер в зависимости от смещения проводились Осмуном и Фрицше [393]. Их результаты



Ф и г. 8.11. Дифференциальная туннельная проводимость туннельных переходов типа Al — Al₂O₃ — аморфный Ge [393].

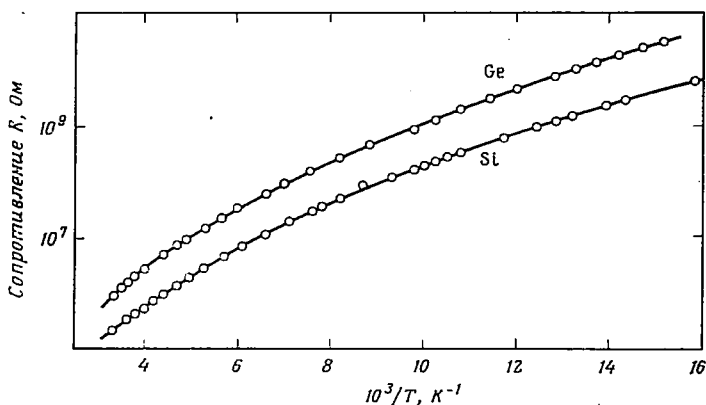
показаны на фиг. 8.11. Туннельный ток почти симметричен относительно точки, соответствующей нулевому смещению и, более того, указанная симметрия остается неизменной при понижении температуры до 78 К. Эти экспериментальные результаты, отличающиеся от более ранних измерений Нвачуку и Куна [391], весьма ясно

показывают, что уровень Ферми по крайней мере у поверхности пленки расположен вблизи середины запрещенной зоны. Таким образом, эти результаты противоречат модели, показанной на фиг. 8.5, но подтверждают альтернативную модель, описанную в настоящем параграфе. К сожалению, по виду кривых туннельного тока невозможно оценить величину запрещенной зоны.

Фотопроводимость в аморфном германии измерялась Григоровичи, Кройтору и Девени [209], а также Кларком [99]. Величина фотопроводимости очень мала, а так как результаты, полученные в этих двух лабораториях, не согласуются друг с другом, мы их здесь не будем обсуждать.

8.1.4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНОГО КРЕМНИЯ

Для аморфного кремния проведено меньше электрических измерений, чем для германия. Качественно свойства этих двух материалов аналогичны, что видно, например, из фиг. 8.12, где

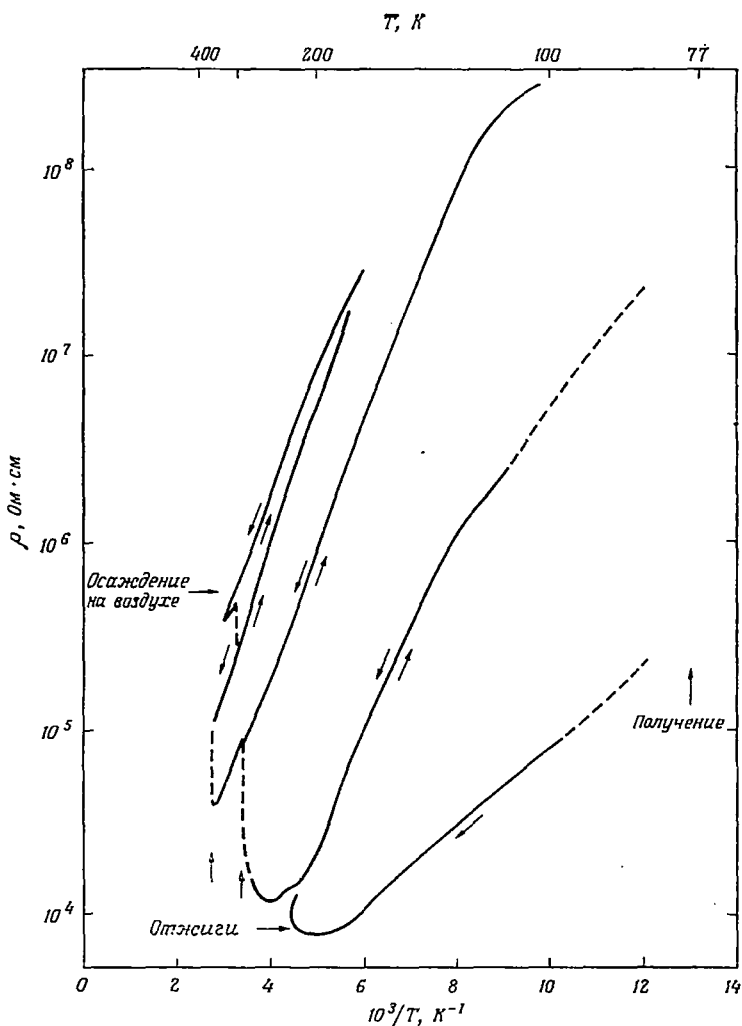


Ф и г. 8.12. Сравнение температурной зависимости сопротивления отожженных пленок аморфных кремния и германия [529].

в соответствии с данными Уолли [529] сопоставляются температурные зависимости сопротивления отожженных образцов; Уолли утверждает, что если построить кривые удельного сопротивления, то они могут быть совмещены друг с другом. Из исследований ЭПР в аморфном кремнии, осажденном при комнатной температуре, Бродский и Тайтл [71] нашли, что концентрация неспаренных спинов составляет около $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, т. е. в пределах экспериментальной ошибки равна величине, найденной для аморфного германия.

Как и в случае аморфного германия, при температурах, превышающих температуру осаждения, наблюдаются эффекты, связан-

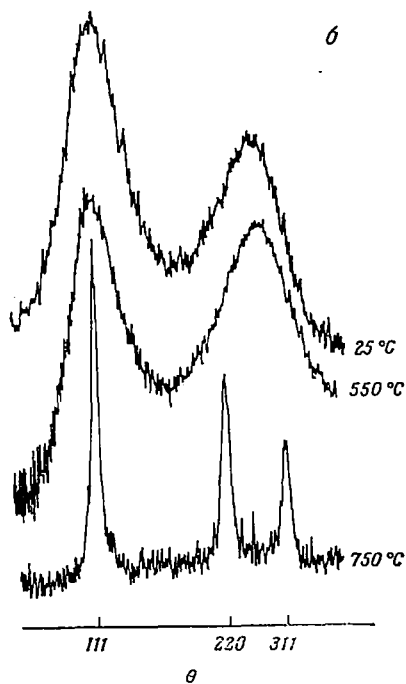
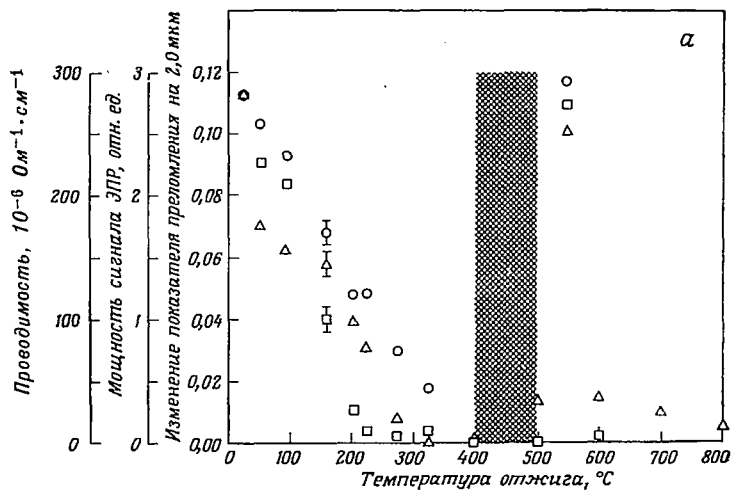
ные с отжигом. На фиг. 8.13 приводятся результаты Бродского и др. [70] для пленки кремния, полученной напылением на под-



Ф и г. 8.13. Температурная зависимость удельного сопротивления аморфного кремния, полученного при температуре вблизи 80 К и затем отожженного [70].

Получение, термообработка и измерения проводились в условиях сверхвысокого вакуума.

ложку с температурой 77 К. Уменьшение проводимости при отжиге (по крайней мере при температурах ниже 300 К) сопровождается падением мощности сигнала ЭПР. Зависимость этого сигнала от температуры отжига изображена на фиг. 8.14, а, где показано



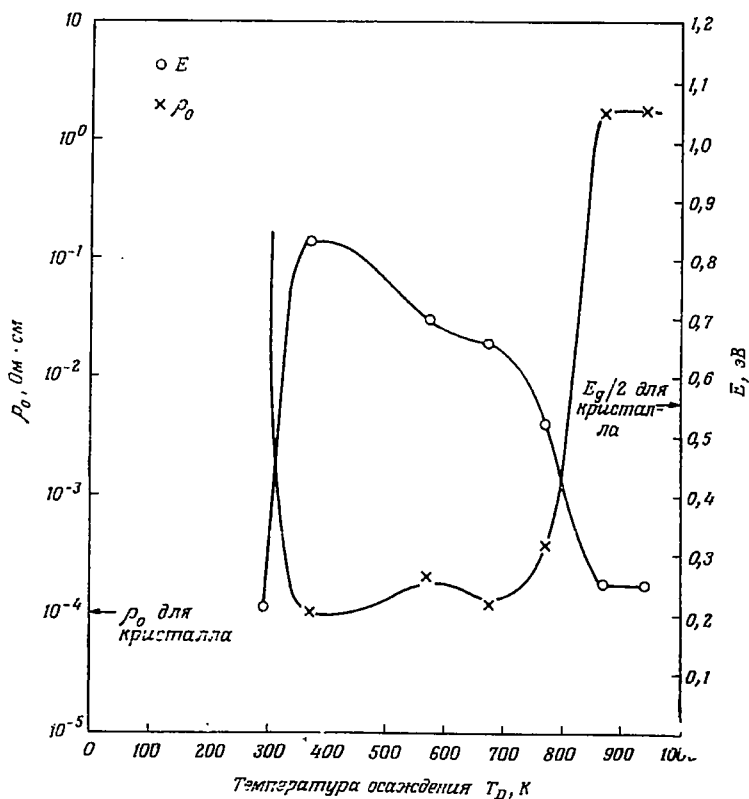
Ф и г. 8.14. *a* — зависимость проводимости при комнатной температуре, мощности сигнала ЭПР и изменения показателя преломления аморфного Si от температуры отжига.

Экспериментальные точки в виде квадратов, треугольников и кружков относятся к данным по проводимости, ЭПР и к изменению показателя преломления соответственно. Заштрихованная область отделяет аморфную фазу от поликристаллической.

б — нормированные денситометрированные линии картины дифракции рентгеновских лучей в Si.

Пленка остается аморфной даже после трехчасовой выдержки при 50 °С, но кристаллизуется (нижняя линия) после отжига при 750 С [70].

также одновременное уменьшение показателя преломления. Следует отметить, что вплоть до температуры отжига порядка 500 °С, очевидно, кристаллизации не происходит, так что изменения при более низких температурах надо рассматривать как следствие



Ф и г. 8.15. Зависимость изменения величин ρ_0 и E , определяемых соотношением $\rho = \rho_0 \exp(E/kT)$, от температуры осаждения для Si, осажденного в тлеющем разряде [89].

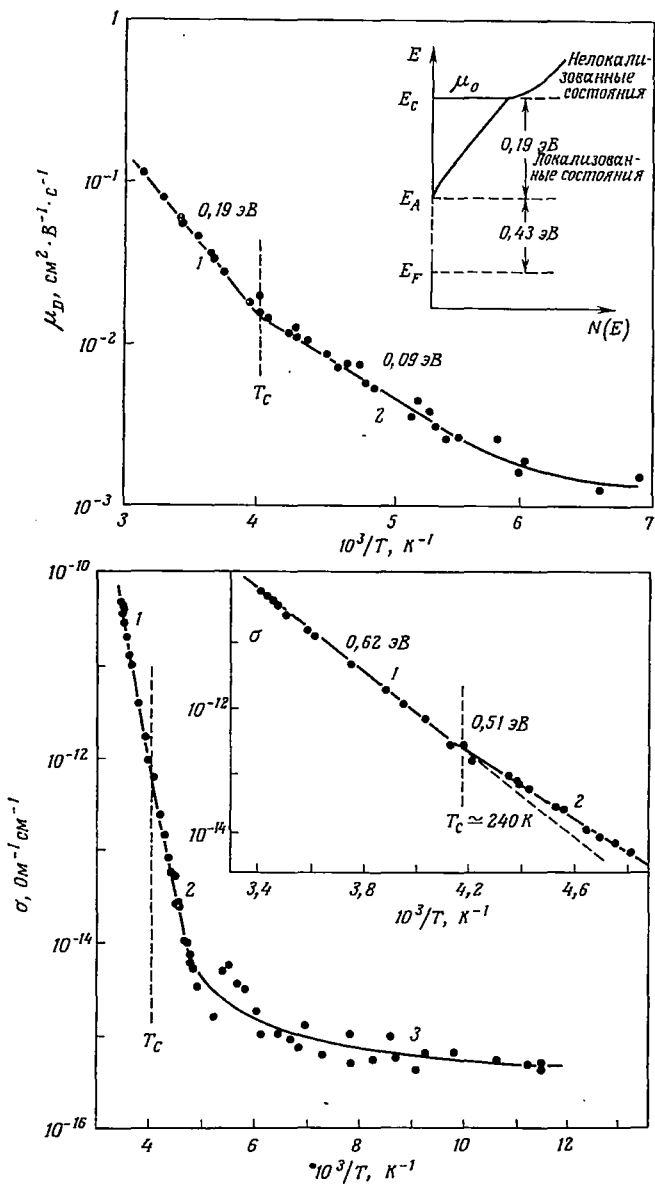
структурных изменений в пленках, остающихся аморфными. На фиг. 8.14, б представлены некоторые результаты исследования дифракции рентгеновских лучей, которые подтверждают это предположение, хотя чувствительность измерений такова, что для наблюдения кристаллической фазы на фоне аморфной она должна составлять более 10% объема пленки. Подобные картины при дифракции электронов получены Моссом и Грачином [358].

Результаты Читтика [89] по исследованию влияния отжига на пленки кремния, полученные путем разложения силана при радиочастотном разряде, представлены на фиг. 8.15 в таком же

виде, как и его результаты для аморфного германия, т. е. в виде кривых зависимости ρ_0 и E от температуры осаждения [$\rho = \rho_0 \exp(E/kT)$]. Быстрое уменьшение ρ_0 в интервале температур осаждения от 300 до 400 К говорит о том, что, как и в случае германия, преобладающий механизм проводимости претерпевает изменение от перескокового с участием локализованных состояний у края зоны к проводимости по состояниям за краем подвижности. Очень низкие значения E для пленки, осажденной при комнатной температуре, появляются вследствие того, что Читтик измерял наклон на криволинейном участке графика $\ln \rho (1/T)$, где не выполнялось соотношение $\rho = \rho_0 \exp(E/kT)$. Более сильное различие между фиг. 8.15 и фиг. 8.8 проявляется в плавном уменьшении E с температурой осаждения от 400 К до температуры кристаллизации (~ 800 К). Вследствие постоянства величины ρ_0 в этом интервале температур указанное уменьшение E приводит к уменьшению ρ . Таким образом, пленки Читтика ведут себя при отжиге прямо противоположно пленкам Бродского и др. Очевидно, столь явное противоречие обусловлено различными методиками приготовления пленок.

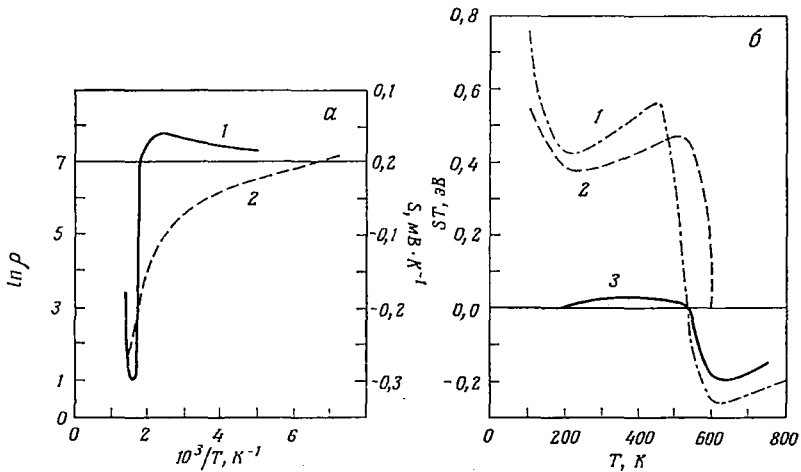
Метод получения аморфного кремния с помощью радиочастотного разряда приводит к более высокому удельному сопротивлению при комнатной температуре, чем какой-либо другой метод. Для температуры осаждения примерно 400 К сопротивление составляет (из фиг. 8.15) около $10^4 \exp(0,84/kT)$, т. е. порядка 10^{10} Ом·см при комнатной температуре. Мы можем думать, что этот факт связан с большим, чем в случае пленок, полученных испарением, энергетическим интервалом, занимаемым локализованными состояниями у края зоны, и, следуя Читтику, предполагать, что падение E до величины 0,65 эВ при отжиге обусловлено делокализацией состояний в этом интервале. Из фиг. 8.15 можно поэтому оценить размеры области локализованных состояний: для образцов, осажденных при 400 К, эта область составляет около 0,2 эВ; для образцов, осажденных при комнатной температуре, область локализованных состояний должна быть даже больше; увеличение ρ_0 говорит о том, что в рассматриваемом интервале температур проводимость является перескоковой с участием состояний вблизи края зоны.

Высокое удельное сопротивление аморфного кремния, полученного упомянутым способом, делает возможным измерение дрейфовой подвижности (см. 7.4.3). Ле Комбер и Спир [313] выполнили такие измерения. Учитывая важность этих результатов, остановимся на них несколько подробнее. На фиг. 8.16 представлены все данные наблюдений. На температурной зависимости дрейфовой подвижности электронов (перенос посредством дырок обнаружить не удалось) имеется излом при температуре примерно 250 К, выше которой энергия активации равна 0,19 эВ, а ниже она составляет



Ф и г. 8.16. Температурная зависимость дрейфовой подвижности и проводимости в кремнии, осажденном в тлеющем разряде [313].

0,09 эВ. На кривой зависимости проводимости на постоянном токе от обратной температуры также имеет место изменение наклона приблизительно при той же температуре (240 К). Предполагается, что при $T > T_C$ движение инжектированных электронов происходит по нелокализованным состояниям, причем существование энергии активации дрейфовой подвижности обусловлено захватом на мелкие локализованные состояния вблизи края зоны проводимости. Согласно соотношению (7.13), ширину области



Ф и г. 8.17. Удельное сопротивление ρ и термо-э. д. с. S аморфного кремния, полученного испарением [208].

а — кривые 1 и 2 соответствуют зависимости $\ln \rho$ и S от $1/T$; б — зависимость ST от T . Здесь показана также зависимость термо-э. д. с. для двух кристаллов кремния p -типа. 1 — кристаллический кремний, $\rho = 8 \cdot 10^{16}$ дырок $\cdot \text{см}^{-3}$; 2 — кристаллический кремний, $\rho = 2 \cdot 10^{16}$ дырок $\cdot \text{см}^{-3}$; 3 — аморфный кремний.

локализованных состояний можно оценить величиной $\sim 0,2$ эВ, а подвижность по нелокализованным состояниям $\sim 9-10 \text{ см}^2 \times \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Эти величины согласуются со значениями, предсказанными теорией, и, таким образом, оправдывают указанный способ интерпретации результатов. При $T < T_C$ предполагается, что перенос осуществляется с помощью механизма перескоков по локализованным состояниям вблизи края зоны, и наклон на графике зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ представляет собой энергию активации перескока 0,09 эВ. В соответствии с разд. 7.4.2 мы ожидаем, что наклоны зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ должны быть равны $(E_C - E_F)$ при температурах выше точки излома T_C и $(E_A - E_F + \Delta W_1)$ — ниже ее. Используя наблюдаемую величину разности наклонов 0,11 эВ, находим

$$(E_C - E_A - \Delta W_1) = 0,11 \text{ эВ.}$$

Таким образом, если область локализованных состояний имеет ширину 0,19 эВ, то $\Delta W_1 = 0,08$ эВ, что находится в хорошем согласии с величиной, полученной непосредственно из дрейфовой подвижности при низких температурах.

Измерения термо-э.д.с. в аморфном кремнии, полученном испарением, проведены Штуке [483], и результаты их были показаны на фиг. 7.21. Аналогичные измерения в более широком интервале температур выполнены Григоровичи, Кройтору и Девени [208] и соответствующие данные представлены на фиг. 8.17. Качественно результаты аналогичны полученным для аморфного германия.

Магнетосопротивление аморфного кремния [348] имеет отрицательный знак и изменяется с температурой в интервале от 200 до 500 К аналогично аморфному германию (см. фиг. 7.7).

На аморфном кремнии, полученном осаждением в тлеющем разряде, Читтик наблюдал значительную фотопроводимость (возрастание проводимости под действием белого света при освещенности 220 люкс на 3 порядка). Спектральная характеристика фототока для пленок, осажденных при разных температурах, имела по графикам Фаулера пороги, приблизительно равные удвоенной величине наклона прямой на графике зависимости $\ln \rho$ от $1/T$ в области высоких температур.

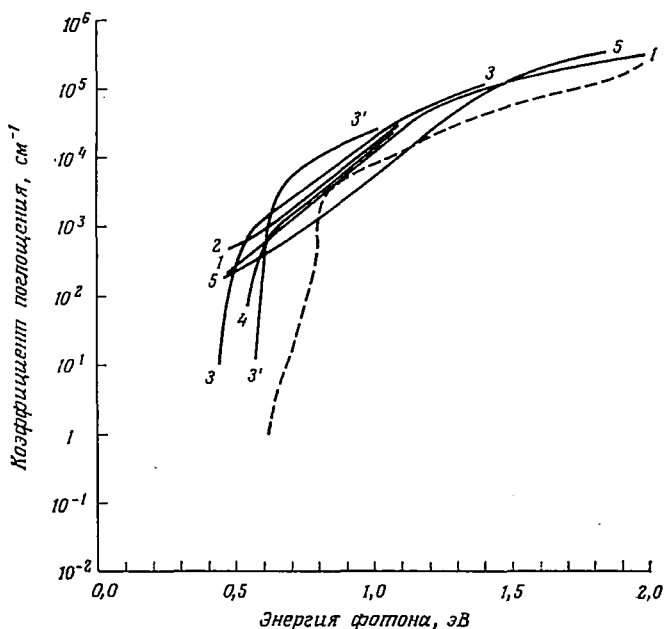
8.1.5. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНОГО ГЕРМАНИЯ

В литературе по аморфным полупроводникам наибольшие разногласия вызывает вопрос о форме края поглощения в аморфном германии. На фиг. 8.18 представлены результаты Тауца [492], Кларка [99], Спайсера и Донована [469], Чопры и Бола [95] и Читтика [89], полученные при комнатной температуре. Прежде чем попытаться обсудить эти результаты, отметим, что край поглощения в кристаллическом германии, показанный пунктирной линией [419], обусловлен непрямыми переходами при энергии 0,66 эВ и прямыми — при 0,8 эВ, которые соответствуют (см. фиг. 7.35) переходам типа $\Gamma_{25'} \rightarrow L_1$ и $\Gamma_{25} \rightarrow \Gamma_{2'}$.

Все измерения, показанные на фиг. 8.18, согласуются в одном отношении, а именно в том, что коэффициент поглощения при энергии фотонов, соответствующей непрямым переходам в кристалле, велик. Таким образом, если пытаться понять оптические свойства, базируясь на представлении только о слабом различии плотности состояний в аморфной и кристаллической фазах, то мы должны заключить, что закон сохранения квазиимпульса, который уменьшает вероятность оптических переходов вблизи 0,6 эВ в кристалле, в аморфном состоянии уже не выполняется. Во всяком случае, край оптического поглощения в аморфной фазе расположен при меньших энергиях фотонов, чем в кристаллической.

Как было показано в 8.1.4, это является следствием существования локализованных состояний у краев зон.

Ряд кривых, представленных на фиг. 8.18, показывает, что коэффициент поглощения в некотором ограниченном интервале



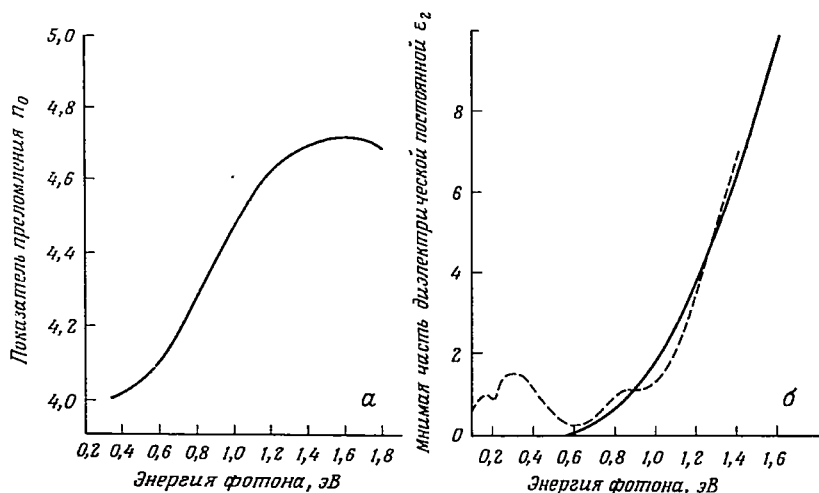
Ф и г. 8.18. Край оптического поглощения в аморфном германии при комнатной температуре по данным разных авторов.

1 — данные Читтика [89]; 2 — данные Кларка [99]; 3 и 3' — данные Спайсера и Donovan [469]; 4 — данные Чопры и Бола [95]; 5 — данные Тауца [492]. Пунктирная кривая для кристалла взята из работы Дэша и Ньюмена [119].

следует спектральному правилу Урбаха (см. 7.6.1). Однако наблюдаемый наклон составляет примерно половину того, который обычно имеет место в большинстве аморфных полупроводников и, по-видимому, обусловлен не тем же механизмом, что и в других случаях.

Несомненно, бóльшая доля несоответствия между результатами фиг. 8.18 связана, как это отмечалось в предыдущих параграфах, с различием методик приготовления и отжига пленок. Наиболее существенное различие состоит в поведении коэффициента поглощения при малых энергиях фотонов. В то время как большинство авторов обнаружили на краю поглощения плавный хвост, Спайсер и Donovan (кривые 3 и 3'), а также Чопра и Бол (кривая 4) наблюдали резкое падение α вблизи 0,5 эВ. Следует подчеркнуть, что ограничение по толщине, накладываемое на пленки, получен-

ные испарением в вакууме, делает чрезвычайно трудным получение точных данных по поглощению при $\alpha < 10^2 \text{ см}^{-1}$. Спайсер и Донован (см. также [134]), используя пленки, строго однородные по толщине, составлявшей величину до 2 мкм, могли измерять значения α до 10 см^{-1} . Хотя положение резкого края было чувствительно к условиям испарения и природе подложки, эти авторы в области энергии фотонов от 0,1 эВ и вплоть до резкого края



Ф и г. 8.19. Спектральная зависимость реальной части показателя преломления (а) и мнимой части диэлектрической постоянной (б), определенная Донованом и др. [137] по данным пропускания и отражения вблизи края поглощения в аморфном германии.

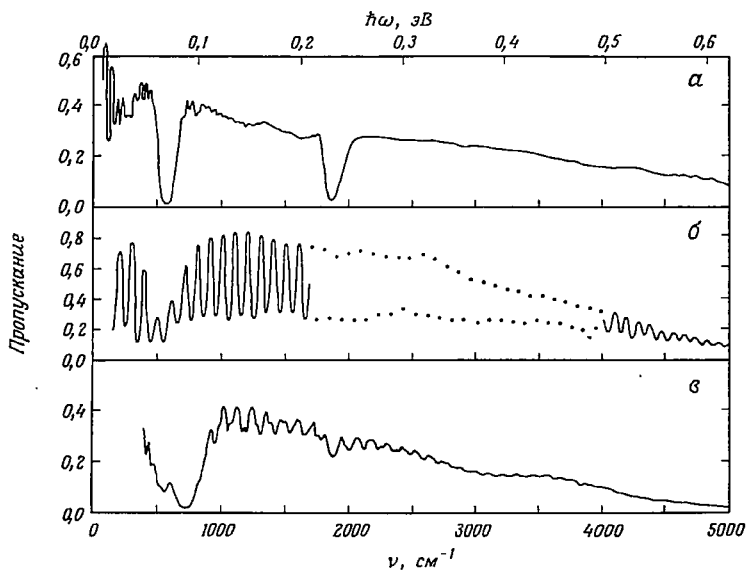
Показано также (пунктирная кривая) изменение ϵ_2 по данным Тауца и др. [497].

не обнаружили какого-либо поглощения с α выше 10 см^{-1} . Более поздние измерения [136] подтвердили эти наблюдения и показали наличие корреляции между положением резкого края и температурой осаждения, а также плотностью пленки. Донован и др. обнаружили, что при температурах подложки, меньших 250° C положение края оказывается всегда ниже 0,6 эВ, а плотность пленки порядка $4,7 \text{ г/см}^3$, в то время как при температурах в интервале $250\text{—}300^\circ \text{ C}$ край резко сдвигается до 0,7—0,8 эВ и плотность пленки увеличивается в пределах экспериментальной ошибки до величины, соответствующей кристаллу ($5,35 \text{ г/см}^3$). Следует подчеркнуть, что названные авторы не касаются вопроса о том, что существование резкого края или его сдвиг в сторону более высоких энергий при отжиге могут быть следствиями какого-либо сорта кристаллизации в их пленках.

В нашей модели плотности состояний в аморфном германии, показанной на фиг. 8.9, ожидается резкий край поглощения; оп-

тическая ширина запрещенной зоны показана в предположении, что она соответствует началу переходов из нелокализованных состояний в локализованные. Мы уже обсуждали (см. 7.6.1) возможные причины отсутствия резкого края поглощения в большинстве других аморфных полупроводников.

На фиг. 8.19 представлены зависимости показателя преломления n_0 и мнимой части диэлектрической постоянной ϵ_2 от энергии фотона по данным Донована и др. [134], полученным на пленках



Ф и г. 8.20. Инфракрасные спектры пропускания аморфного германия, полученного тремя различными методами [496].

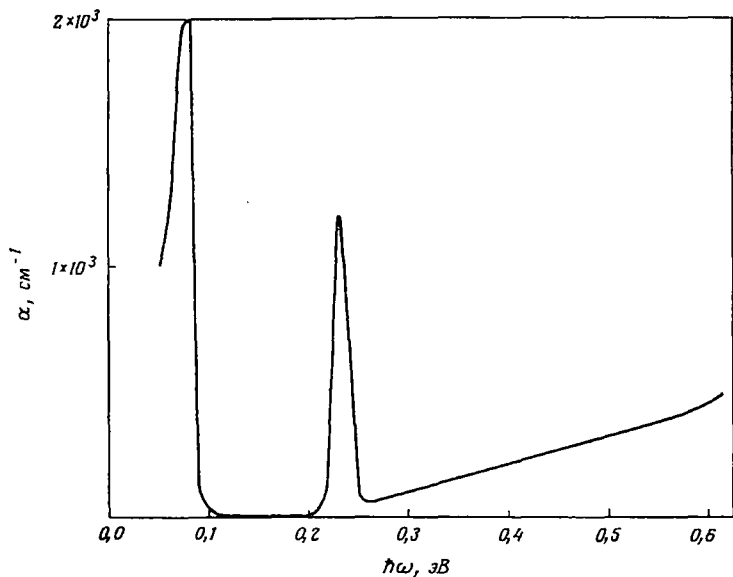
a — электролитический аморфный Ge, толщина 27 мкм; *b* — аморфный Ge, полученный испарением, толщина 12 мкм; *c* — аморфный Ge, полученный напылением, толщина 35 мкм.

аморфного германия, для которых на фиг. 8.18 (кривая 3') показан усредненный край поглощения. Было обнаружено, что значение $n_0 = 4$ при малых энергиях не зависит от проведения какой-либо термической обработки. Изменение ϵ_2 в зависимости от $\hbar\omega$ не может быть описано с помощью какого-нибудь простого соотношения степенного вида, как те, что обсуждались в 7.6.2. На фиг. 8.19, *b* приведены также результаты Тауца, Григоровичи и Ванку [497], которым авторы сопоставляют соотношение вида

$$\epsilon_2(\hbar\omega)^2 \sim \alpha \hbar\omega \sim (\hbar\omega - 0,88)^2.$$

Структура спектра $\epsilon_2(\hbar\omega)$ в интервале энергий 0,2—0,3 эВ, наблюдавшаяся Тауцем и др. [497], первоначально интерпретировалась как следствие переходов между ветвями валентной зоны.

В более поздней работе [496] такая интерпретация была отвергнута, так как измерения на более толстых пленках, полученных испарением, показали, что структура отсутствовала как в указанной области энергий, так и вблизи 0,9 эВ. Однако в той же статье Тауц говорит о существовании полосы поглощения при 0,23 эВ в аморфном германии, полученном распылением и электролитическим осаждением. Результаты показаны на фиг. 8.20. В спектрах пропускания, особенно в случае наиболее оптически совершенных



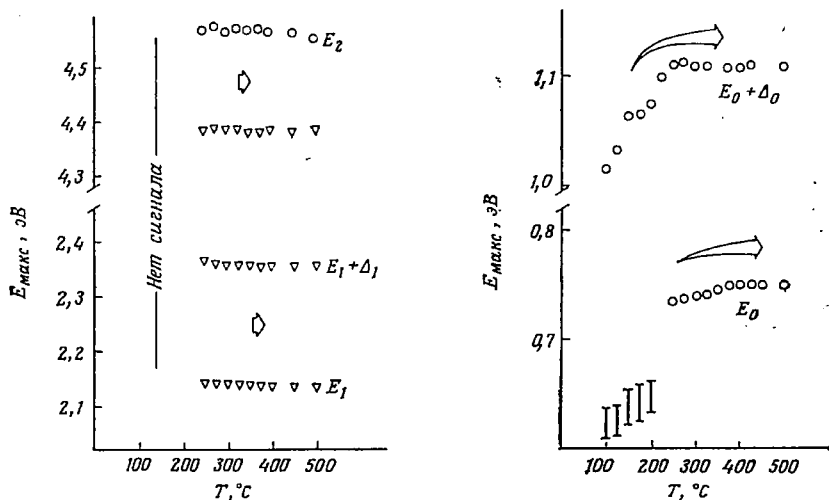
Ф и г. 8.21. Инфракрасный спектр поглощения аморфного германия, полученного осаждением в тлеющем разряде [89].

Толщина пленки 4,1 мкм.

пленок, полученных испарением, наблюдаются интерференционные полосы. Полоса при 0,23 эВ интерпретируется Тауцем и др. [496] как результат переходов из валентной зоны на уровень дефекта в запрещенной зоне (в кристаллическом германии радиационное нарушение создает акцепторный уровень с глубиной залегания 0,24 эВ выше потолка валентной зоны). Другую сильную полосу поглощения, которую можно наблюдать вблизи 0,07 эВ (фиг. 8.20), Тауц приписывает дефектам, представляющим собой кислородсодержащий комплекс. Полосы поглощения с почти той же самой энергией наблюдались Читтиком [89] на пленках, полученных при осаждении в тлеющем разряде. Его результаты показаны на фиг. 8.21. Ко времени написания данной книги еще не было ясно, почему такое сильное поглощение не обнаруживается на пленках Спайсера и др., полученных испарением. Не ясно

также, почему Тауцу и сотр., а также другим исследователям не удалось на некоторых своих пленках видеть резкий край поглощения.

Представляют интерес некоторые предварительные измерения спектров электроотражения, выполненные Пиллером и др. [413]. При измерениях обычного оптического пропускания и отражения для повышения чувствительности и разрешающей способности используется электромодуляционная техника [78]. К образцу периодически прикладывается электрическое поле и осуществляется



Ф и г. 8.22. Спектральное расположение сигналов электроотражения в аморфном германии в зависимости от температуры осаждения.

Справа — расщепление сигнала за счет спин-орбитального взаимодействия на краю зоны (E_0 , $E_0 + \Delta$). Черточки указывают на очень слабо выраженную структуру [413].

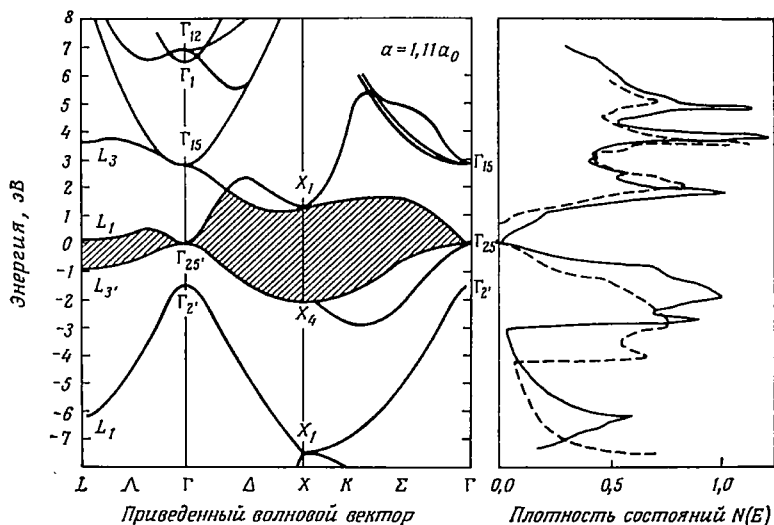
синхронное детектирование вызываемых этим полем изменений оптических свойств. Такая модуляционная техника позволяет легко разрешить при комнатной температуре спин-орбитальное расщепление края валентной зоны кристаллического германия. Это расщепление (на фиг. 7.35 не показано) составляет величину порядка 0,35 эВ и приводит к первому прямому переходу типа $\Gamma_{25}' - \Gamma_{2}'$, который наблюдается в виде дублета. На фиг. 8.22 иллюстрируется положение сигналов электроотражения в разных пленках германия, осажденных на подложки, находившиеся при температурах от 100 до 500 °С. В соответствии с картинами дифракции электронов, полученными на разных пленках, Пиллер и др. утверждают, что при температуре выше 200 °С пленки имеют поликристаллическую структуру. Хотя величина сигналов электроотражения уменьшается с понижением температуры осажде-

ния от 500 до 200° С, они остаются резкими и указывают на слабое уменьшение энергии, при которой наблюдается максимум (0,75 эВ), связанный с самой верхней валентной зоной. При температурах осаждения ниже 200° С наблюдаются дифракционные картины, характерные для аморфной фазы, что сопровождается резким уменьшением энергии, соответствующей этому максимуму, на величину 0,1—0,2 эВ. Хотя сигналы слабые и имеется значительная неопределенность в экспериментальных данных, мы должны считать, что описанные выше эксперименты представляют реальное доказательство уменьшения ширины оптической запрещенной зоны при переходе от кристаллического к аморфному германию. Наблюдалось, что сигнал при энергии 1,1 эВ, связанный с переходами из более глубоко лежащей валентной зоны, непрерывно перемещается в сторону меньших энергий, проходя при этом через температуру фазового перехода. По Пиллеру и др. этот факт свидетельствует о том, что электронная зонная структура на глубине нескольких десятых электронвольта ниже края валентной зоны подвержена меньшим изменениям, вызываемым потерей дальнего порядка.

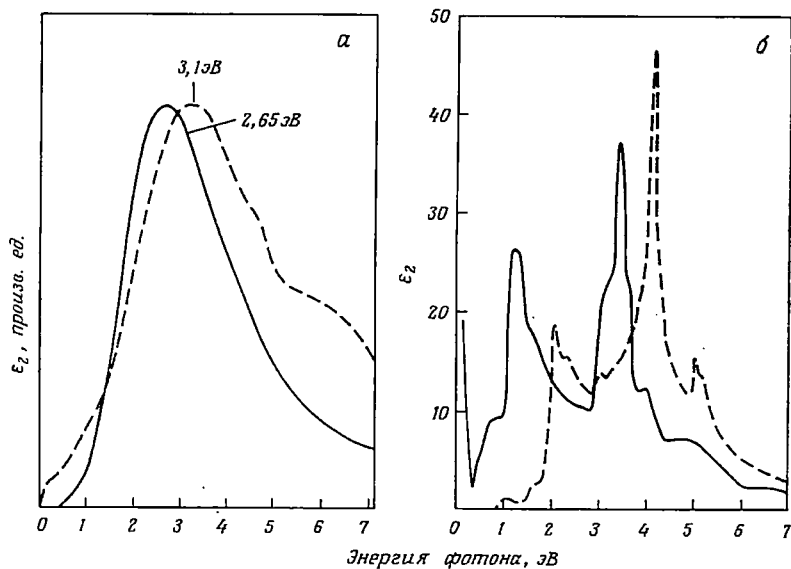
Поглощение, связанное с межзонными переходами выше края фундаментального поглощения, обсуждалось в 7.6.3, а график зависимости ϵ_2 от $\hbar\omega$ для кристаллического и аморфного германия приведен на фиг. 7.34. Показанный спектр для аморфной пленки был получен Тауцем и др. [495] с помощью анализа данных по отражению по Крамерсу — Кронигу. Аналогичные спектры были получены в работах [46, 137, 494].

Интерпретация спектра, показанного на фиг. 7.34, имеет существенное значение для полного понимания электронных свойств аморфных полупроводников. Важный вопрос состоит в том, может ли спектр быть рассчитан по известной электронной зонной структуре кристаллического германия, или необходимо привлекать другое приближение, подобное тому, которое вводилось Филлипсом [412] и упоминалось в 7.6.3.

Как показано на фиг. 7.36, расчет, основанный на плотности состояний для кристалла, но предполагающий нарушение правила отбора по квазиимпульсу k (разрешаются не прямые переходы), приводит к сглаженному спектру ϵ_2 с максимумом при 4,5 эВ; при этом экспериментальная кривая имеет максимум при 2,65 эВ. Замечая, что плотность аморфного германия, вообще говоря, меньше плотности кристалла, Герман и Ван Дайк [240] предположили, что расширенная решетка германия может явиться лучшим исходным приближением; используя рассчитанную зонную структуру для германия с постоянной решетки, увеличенной на 11% (фиг. 8.23), они пересчитали спектр ϵ_2 . Результат показан на фиг. 8.24: максимум ϵ_2 имеет место при энергии 3,1 эВ, что значительно ближе к экспериментальному результату. Однако этот



Ф и г. 8.23. Рассчитанная энергетическая зонная структура расширенного германия ($a/a_0 = 1,11$) и плотность состояний расширенного (сплошная кривая) и обычного (пунктирная кривая) германия [240].



Ф и г. 8.24. *а* — сравнение экспериментальной кривой для ϵ_2 аморфного германия (сплошная кривая), полученной Тауцем, и теоретической кривой (пунктирная кривая), построенной на основе зонной структуры фиг. 8.23 в модели непрямых переходов и постоянных матричных элементов.

б — сравнение теоретических кривых для ϵ_2 , полученных на основе расширенного германия (сплошная кривая) и нормального (пунктирная кривая) в модели прямых переходов; матричные элементы рассчитаны с помощью псевдопотенциала [240].

сдвиг ¹⁾ еще не достаточен, хотя в действительности уменьшение плотности на 33% определенно является преувеличенным. Расстояние между ближайшими соседями в аморфном германии самое большее на 5% превышает расстояние в кристалле.

Другое объяснение малой величины энергии, при которой имеет место максимум ϵ_2 для аморфного германия, вытекает из того наблюдаемого факта, что основной пик вблизи 4,5 эВ в спектре отражения или в спектре ϵ_2 кристаллического германия весьма чувствителен к состоянию поверхности. Например, измерения на полированных поверхностях иногда дают максимум меньший, чем пик вблизи 2 эВ [328]. Поскольку можно ожидать, что по структурным условиям полированные поверхности приближаются к аморфному германию, то не так уж неразумно предполагать, что первым результатом разупорядочения является уменьшение матричного элемента, связанного с электронными переходами вблизи 4,5 эВ. Штуке [483] считает, что в случае кристалла матричные элементы для энергии перехода вблизи 4,5 эВ превосходят среднее значение и эта разница исчезает в модели не прямых переходов (см. также [345]).

Используя плотность состояний для случая «слабо» (приблизительно на 3%) расширенной решетки германия, Браст [72] рассматривал влияние разупорядочения на матричные элементы для оптических переходов. В кристалле силы осцилляторов для переходов вблизи запрещенной зоны сильно увеличены благодаря процессам переброса. Разупорядочение смазывает структуру, но оставляет красную часть спектра более интенсивной, чем голубую. Используя это обстоятельство и вводя вместо предположения о не прямых переходах член, описывающий рассеяние, связанное с разупорядочением, Браст рассчитал спектр ϵ_2 в очень хорошем согласии с экспериментом.

От любой модели, предлагаемой для расчета спектра ϵ_2 , еще требуется, чтобы она объясняла оптическую плотность состояний, определяемую по фотоэмиссии. На фиг. 7.42 приводились результаты Донована и Спайсера [135]. В соответствии с результатами расчетов Германа и Ван Дайка, показанными на фиг. 8.23, расширение решетки действительно сдвигает максимум плотности состояний в валентной зоне ближе к краю. Однако расширение оказывается слишком большим, как видно из фиг. 8.23, при этом германий был бы полуметаллом. Согласно Брасту, реальная плотность состояний, в сущности, не меняется при разупорядочении, а максимум в оптической плотности состояний оказывается расположенным слишком близко к запрещенной зоне, так как вероятность вылета электрона как функция его энергии сдвигает

¹⁾ Имеется в виду сдвиг максимума в спектре ϵ_2 от 4,5 эВ до 3,1 эВ.—
Прим. перев.

максимумы фотоэмиссии в сторону более высоких энергий. Более поздние измерения фотоэмиссии, выполненные Спайсером и Donovanом [470], в которых для понижения порога фотоэмиссии использовался цезий, привели этих авторов к убеждению, что объяснение Браста неудовлетворительно. Согласно их заключению, нет никаких данных, подтверждающих предположение о том, что особенности кристаллической зонной структуры можно перенести на аморфную фазу.

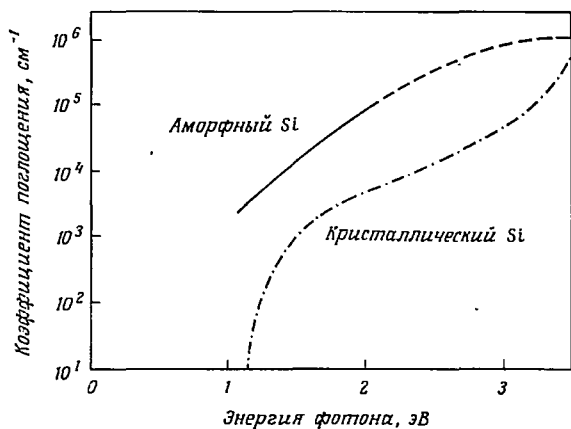
Если действительно существует разница в плотности состояний между кристаллическим и аморфным германием, она могла быть обусловлена тем фактом, что структура последнего может быть ближе к решетке гексагонального вюрцита, чем к структуре алмаза ¹). Как говорилось в 8.1.2, модель Григоровичи для аморфного германия основывается на предположении о том, что значительная часть валентных связей с соседними атомами находится в «загораживающей» конфигурации. Оптические измерения кубической и гексагональной модификаций ZnS [34] показали резкие различия между ними в спектрах отражения. В кубической модификации максимум, эквивалентный максимуму при 4,5 эВ в кристаллическом германии, очень ярко выражен, в то время как в гексагональной модификации он слаб ²). Зонная структура гипотетического германия с гексагональной решеткой, вероятно, может служить лучшим исходным приближением для понимания оптических свойств аморфной фазы.

8.1.6. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНОГО КРЕМНИЯ

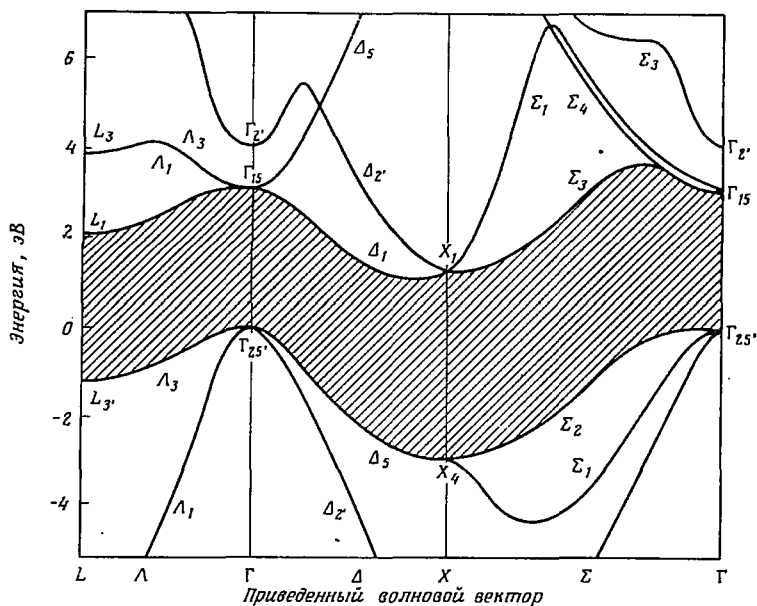
Край оптического поглощения аморфного кремния, как и в аморфном германии, зависит от условий приготовления образца. На фиг. 8.25 результат измерений Биглехоула и Заветовой [46] на напыленной пленке толщиной 1 мкм сравнивается с краем поглощения кристаллического кремния [119]. В кристалле край поглощения вблизи 1,1 эВ соответствует непрямым переходам из точки $\Gamma_{25'}$ в минимум зоны проводимости, расположенный на оси Δ зоны Бриллюэна (фиг. 8.26). Прямые переходы в точку Γ_{15} не имеют места до тех пор, пока энергия фотона не достигнет величины порядка 3 эВ. Таким образом, высокие значения α , наблюдаемые

¹) Как показано в работах [614, 659], значительное различие в плотности состояний между аморфным и кристаллическим германием может быть связано с деформациями валентных углов при аморфизации. — *Прим. перев.*

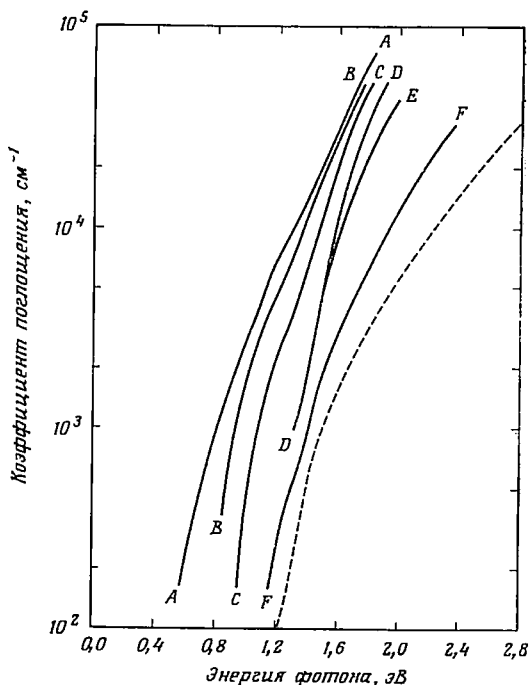
²) Мы ссылаемся также на расчеты Климы и Мак-Гилла [279], упоминавшиеся в гл. 2. Детали плотности состояний для аморфного углерода чувствительны к тому, является ли конфигурация соседних тетраэдров «загораживающей» или зигзагообразной.



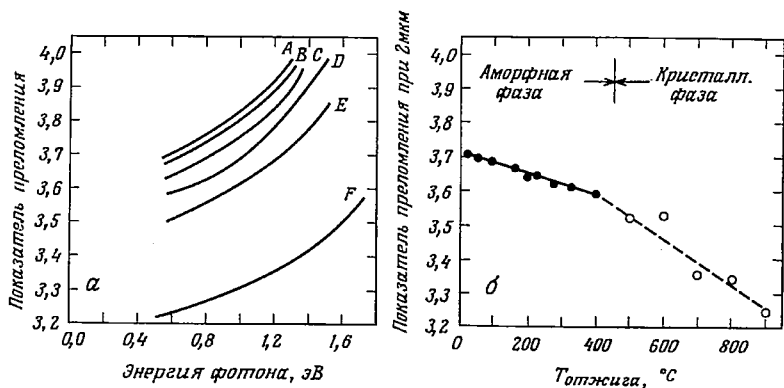
Ф и г. 8.25. Сравнение краев оптического поглощения аморфного [46] и кристаллического [119] кремния, проведенное Штуке [483].



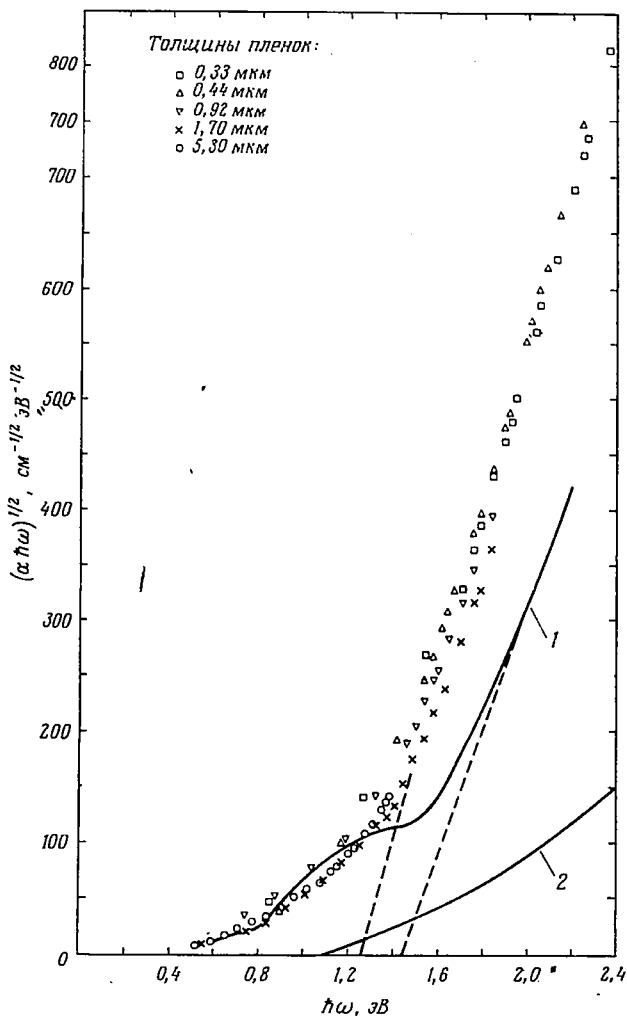
Ф и г. 8.26. Электронная зонная структура кремния из неопубликованной работы Германа и Ван Дайка. Заштрихованная область соответствует запрещенной зоне.



Ф и г. 8.27. Край оптического поглощения аморфного кремния до и после двухчасового отжига при различных температурах. А — при комнатной температуре, В — при 92° С, С — при 223° С; D — при 396° С, E — при 500° С, F — при 949° С. Пленка В закристаллизовалась в процессе отжига при 500° С [70]. Пунктиром показан край поглощения кристаллического кремния [119].



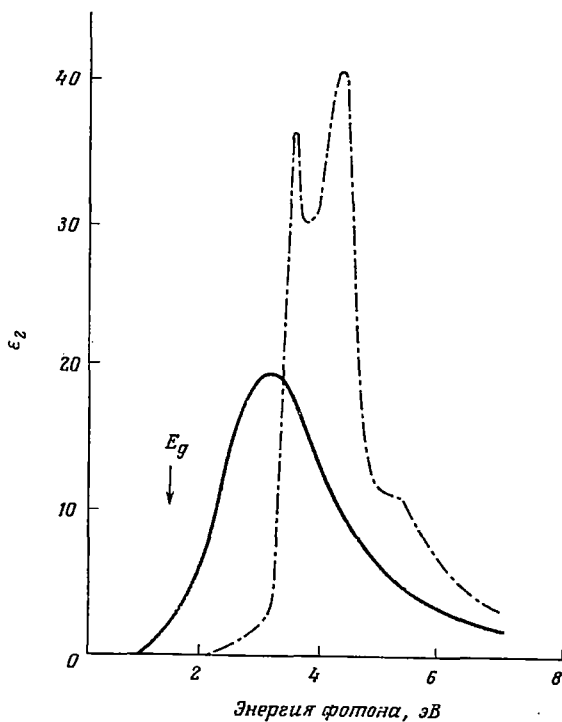
Ф и г. 8.28. а — влияние термической обработки (отжига) при тех же температурах, что и на фиг. 8.27, на показатель преломления аморфного кремния. А — при комнатной температуре, В — при 92° С, С — при 223° С, D — при 396° С; E — при 500° С, F — при 949° С. б — показатель преломления, определенный при длине волны 2 мкм (0,62 эВ) [70].



Ф и г. 8.29. График зависимости $(\alpha \hbar \omega)^{1/2}$ от энергии фотона для нескольких нестожженных пленок аморфного кремния, определенной Бродским и др. [70]. Результаты сравниваются с соответствующими данными Григоровичи и Ванку [213] (кривая 1) и спектром монокристалла (кривая 2), полученным Дэшем и Ньюменом [119].

для аморфного кремния в области 1—3 эВ, ясно свидетельствуют о нарушении правил отбора по квазиимпульсу k^1).

Край поглощения в аморфном кремнии исследовался также в работах [70, 89, 213]. Бродский и др. [70] изучали влияние отжига пленки на положение края (фиг. 8.27). Как и в случае



Ф и г. 8.30. Полосы фундаментального поглощения (зависимость ϵ_2 от $\hbar\omega$ в аморфном (сплошная кривая) и кристаллическом (штрихпунктирная кривая) кремнии [483].

аморфного германия, отжиг сдвигает край ближе к тому положению, которое имеет место в кристалле. (Для пленок, полученных осаждением в тлеющем разряде, Читтик [89] обнаружил, что отжиг сдвигает край фотопроводимости в сторону более низких энергий; изменения в электрических свойствах этих пленок при отжиге также отличаются от тех, которые наблюдаются для пле-

¹) Следует подчеркнуть, что столь категорический вывод может быть сделан только при условии отсутствия существенных изменений в плотности состояний в соответствующем интервале энергий при переходе от кристалла к аморфной фазе. Последнее же является лишь предположением. — Прим. перев.

нок, полученных испарением.) Однако в противоположность случаю аморфного германия отжиг уменьшает показатель преломления, как показано на фиг. 8.28. Излом на кривой фиг. 8.28, б соответствует началу кристаллизации, о которой свидетельствуют и картины дифракции рентгеновских лучей.

Для неотожженного образца Бродский и др. обнаружили, что в интервале от 1,4 до 2,4 эВ данным по поглощению удовлетворяет соотношение вида $\alpha\hbar\omega \sim (\hbar\omega - E_0)^2$, где $E_0 = 1,26$ эВ. Это показано на фиг. 8.29, где приведены также результаты Григоровичи и Ванку (вероятно, для отоженной пленки), которые дают $E_0 = 1,44$ эВ. Заметим, что структура «хвоста», о которой сообщают Григоровичи и Ванку, в результатах Бродского и др. отсутствует.

На фиг. 8.30 сопоставлены полосы фундаментального поглощения для аморфного и кристаллического кремния. Из графика для ϵ_2 весьма отчетливо видно сильное поглощение при энергиях ниже той, при которой в кристалле начинаются прямые переходы.

Учитывая сходство в оптических свойствах аморфного кремния и аморфного германия, мы не будем далее обсуждать результаты, относящиеся к кремнию. Обнаружение резкого края поглощения в аморфном кремнии (фиг. 8.27) свидетельствует о еще более близком соответствии экспериментальных данных, касающихся этих двух материалов.

Данные по оптическим спектрам аморфных сплавов Ge и Si были опубликованы Биглехоулом и Заветовой [46].

8.2. InSb И ДРУГИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ ТИПА АИШВ

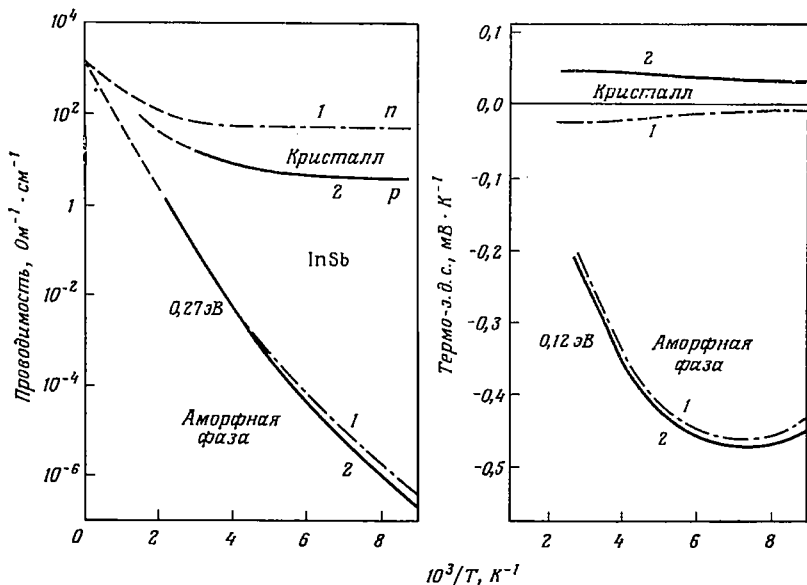
Аморфные пленки InSb, GaAs и GaSb могут быть получены путем испарения взрывным методом на охлажденные подложки [146]. Как электрические и оптические свойства этих материалов, так и их чувствительность к термической обработке во многих отношениях сходны с наблюдаемыми для аморфных Ge и Si. Поэтому данные, полученные на этих материалах, будут представлены без детального последующего обсуждения.

На фиг. 7.21 в гл. 7 представлены температурные зависимости электропроводности и термо-э.д.с. для указанных материалов, и мы отсылаем читателя к имеющемуся там обсуждению результатов. Результаты для InSb в широком интервале температур показаны на фиг. 8.31, откуда можно видеть некоторые из наиболее важных и характерных особенностей электрических свойств аморфных полупроводников:

а) нечувствительность электропроводности к присутствию примесей. Кривые 1 и 2 для кристаллического InSb относятся к образцам, сильно легированным Te и Zn соответственно;

б) поведение проводимости, которое удовлетворяет соотношению $\sigma = C \exp(-E/kT)$ при $C \sim 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и предполагает механизм проводимости по нелокализованным состояниям в области скачка подвижности;

в) излом на кривой проводимости при температуре вблизи 250 К, ниже которой имеет место проводимость преимущественно



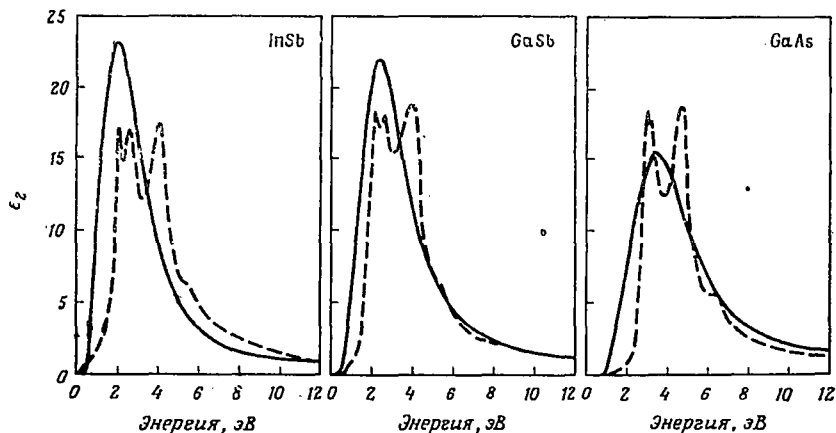
Ф и г. 8.31. Температурная зависимость электропроводности и термо-э.д.с. в вырожденных кристаллах InSb *n*- и *p*-типа и аморфных пленках InSb [483].

по локализованным состояниям вблизи края зоны проводимости; изменение наклона составляет около 0,12 эВ, а точка пересечения с осью ординат лежит при $\sigma \sim 1 - 10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, т. е. при тех значениях, для которых и ожидается такой механизм проводимости;

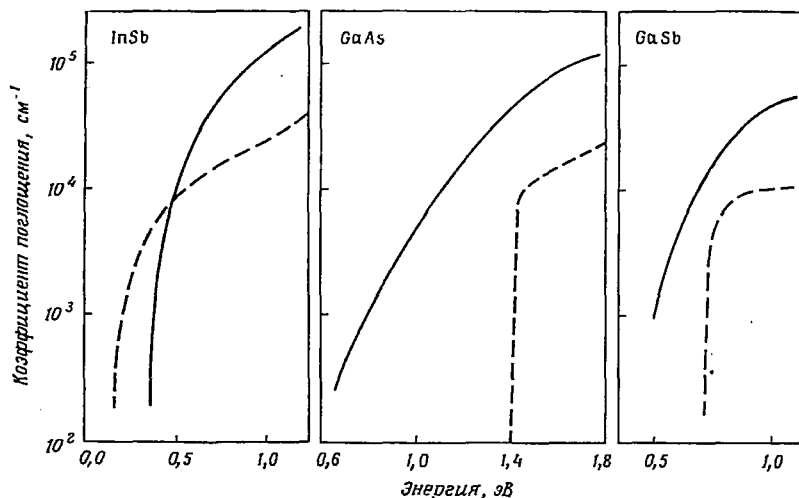
г) максимум абсолютной величины термо-э.д.с. при температуре порядка 140 К, указывающий на возможность изменения знака при более низких температурах (как наблюдалось для аморфного германия при переходе к перескоковому механизму проводимости, имеющему место на уровне Ферми).

Температурная зависимость магнетосопротивления InSb при 25 кГс, измеренная Меллом и Штуке [348], была показана на фиг. 7.23. Эти результаты, а также данные более поздних измерений, выполненных Меллом (частное сообщение) на InP и InAs, дающие положительное магнетосопротивление, в настоящее время непонятны.

Фиг. 8.32 и 8.33 иллюстрируют спектры оптического поглощения InSb , GaAs и GaSb при комнатной температуре. Спектры ϵ_2 имеют такой же вид, что и для аморфных Ge и Si (фиг. 8.24 и 8.30).



Ф и г. 8.32. Спектры ϵ_2 в аморфных (сплошные кривые) и кристаллических (пунктирные кривые) пленках InSb , GaSb и GaAs [560].



Ф и г. 8.33. Края оптического поглощения в аморфных (сплошные кривые) и кристаллических (пунктирные кривые) пленках InSb , GaSb и GaAs [146].

Без детального знания электронной зонной структуры для кристаллической фазы этих материалов сейчас невозможно сказать, насколько максимум ϵ_2 , лишенный каких-либо характерных особенностей, может быть объяснен нарушением правила отбора

по квазимпульсу (несохранением k). Как предполагал Филлипс [412], максимум ε_2 можно в основном определить силой связи между ближайшими соседями. Среди различных форм края оптического поглощения (фиг. 8.33) имеется также случай резкого порога поглощения (InSb); необычной особенностью здесь является то, что этот порог расположен при больших энергиях, чем в кристалле. Эти результаты не были детально проанализированы из-за непостоянства положения порога, его крутизны и т. п. в зависимости от условий приготовления образцов.

Об измерениях температурной зависимости пьезосопротивления в некоторых аморфных соединениях типа $A^{III}B^V$ сообщается в работе Фуса и Штуке [193].

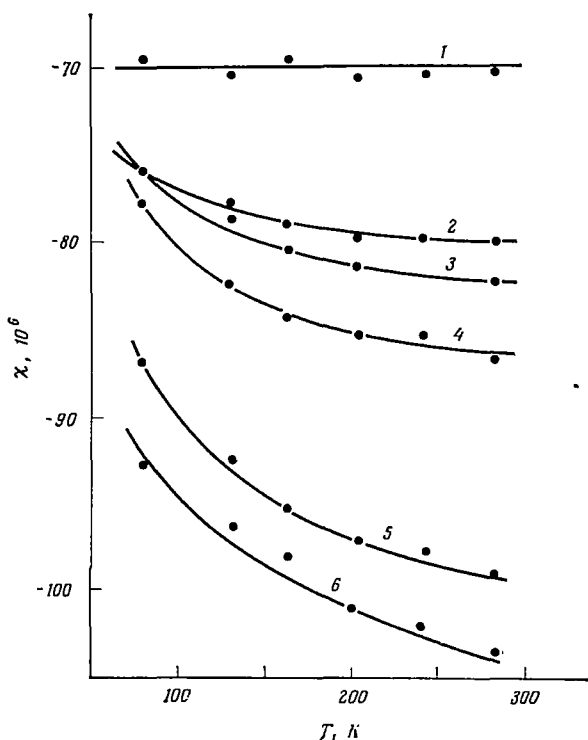
8.3. CdGeAs₂ И АНАЛОГИЧНЫЕ ТРОЙНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

CdGeAs₂, изоэлектронный аналог соединений $A^{III}B^V$, кристаллизуется в структуре халькопирита и может быть получен в аморфном состоянии при быстром охлаждении из расплава. Это только одно из соединений семейства нехалькогенидных стекол на основе CdAs₂ или CdP₂. CdGe_xAs₂ является системой, для которой имеется больше всего данных. Червинка и др. [86] сообщили, что слитки, полученные охлаждением из расплава, нагретого на несколько сотен градусов выше точки плавления, оказываются хрупкими, но внутренние напряжения могут быть сняты путем отжига при 200—250° С. Результаты дифференциального термического анализа (ДТА) имеют пик рекристаллизации (экзотермический) при температуре выше 400° С и эндотермический пик при температуре примерно 650° С, соответствующий плавлению. Рентгеновский анализ показывает, что в интервале между этими двумя температурами существует смесь по меньшей мере двух кристаллических фаз: CdGeAs₂ (тетрагональный халькопирит) и CdAs₂ (тетрагональная фаза, но не халькопирит). Однако стехиометрический состав CdGeAs₂ может оставаться аморфным. Стекла CdX_xAs₂, где X — элементы Ge, Si, Tl, In, Al, Sb, Mg и Ga, а x изменяется приблизительно от 0,05 до 1,0, могут быть изготовлены аналогичным путем и дают сходные результаты ДТА.

Анализ радиальной кривой распределения для аморфного CdGe_xAs₂ [85] показывает, что число ближайших соседей в нем близко к четырем, а положение первого максимума есть среднее расстояние между атомами в CdAs₂. Последнее соединение имеет тетрагональную решетку ($a = 11,275 \text{ \AA}$, $ca = 0,422$), состоящую из тетраэдров, образованных из одного атома Cd и четырех атомов As. В его структуре можно различить три переплетающиеся сетки, которые соединяются друг с другом связями между атомами As. Вероятно, присутствие Ge (или других упомянутых выше элементов) разрушает эти связи, благоприятствуя стеклообразо-

ванию. Атом Ge стремится иметь тетраэдрическое окружение с четырьмя атомами As. Измерения магнитной восприимчивости, о которых пойдет речь ниже, свидетельствуют о присутствии большого числа одноэлектронных центров, наводя на мысль о том, что такая координация является несовершенной.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости кристаллического CdAs_2 и стекол типа CdGe_xAs_2 , определенная Червинкой и др., показана на фиг. 8.34. В противоположность не



Фиг. 8.34. Температурная зависимость магнитной восприимчивости кристаллического CdAs_2 (кривая 1) и стеклообразных образцов CdGe_xAs_2 [86]. Цифры у кривых относятся к различной молярной концентрации Ge: 2 — 0,2; 3 — 0,3; 4 — 0,5; 5 — 0,8; 6 — 1.

зависящей от температуры диамагнитной восприимчивости кристалла восприимчивость стекол может быть представлена в виде

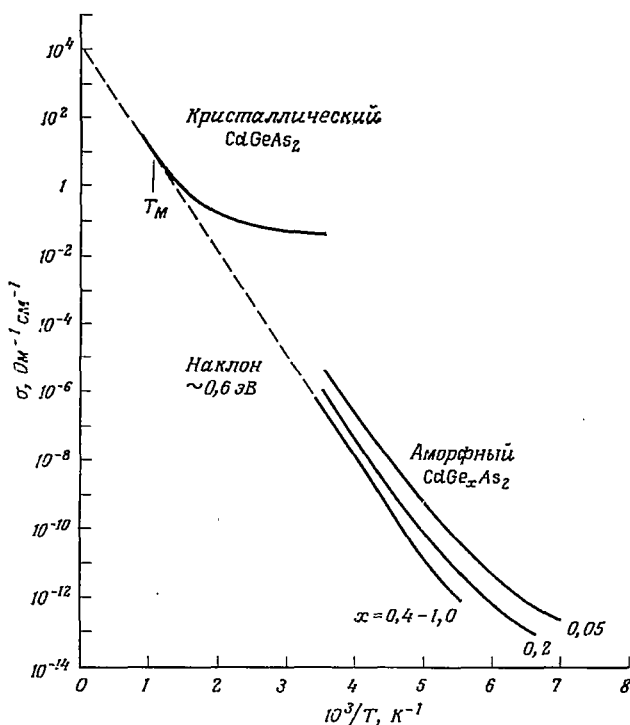
$$\chi = \chi_0 + \frac{A}{T}$$

Таким образом, имеется положительный вклад в χ , который подчиняется закону Кюри. Изменение константы A , которая, по

предположению, пропорциональна числу неспаренных спинов, увеличивается при возрастании процентного содержания Ge с тенденцией к насыщению при приближении x к единице. По этим данным, предполагая $A = n\mu^2/3\rho k$ (см. 7.7.3), Червинка и др. оценили, что число парамагнитных центров в CdGe_xAs_2 изменяется от $3 \cdot 10^{19}$ до 10^{20} см^{-3} при изменении x от 0,2 до 1,0. Аналогичные измерения были проведены Абрагамом, и др. [2] на стеклах составов CdTl_xAs_2 и CdSb_xAs_2 . Было обнаружено, что при увеличении x в стеклах, содержащих Tl, величина A лишь слабо возрастает, а в стеклах, содержащих Sb, она фактически убывает.

8.3.1. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ ТИПА CdGeAs_2

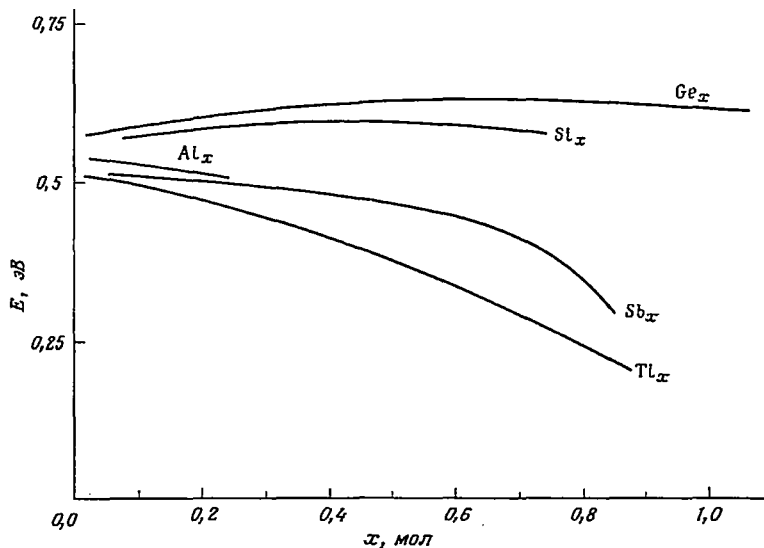
На фиг. 8.35 производится сравнение температурной зависимости проводимости стекол CdGe_xAs_2 , определенной Червинкой



Ф и г. 8.35. Температурная зависимость электропроводности кристаллических и стеклообразных образцов CdGe_xAs_2 .

и др. [86], с соответствующей зависимостью для кристалла CdGeAs_2 . Ниже точки плавления наклон прямой на графике $\ln \sigma$ в зависи-

мости от $1/T$ для кристалла составляет 0,4 эВ; выше точки плавления он увеличивается примерно до 0,6 эВ. Проводимость соответствующего стекла ($x = 1$) удовлетворяет соотношению $\sigma = C \exp(-E/kT)$ вплоть до температуры 200 К при $E \sim 0,62$ эВ и $C \sim 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. На фиг. 8.36 показано изменение E при



Фиг. 8.36. Изменение энергии активации электропроводности (наклона графиков зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$) в стеклах типа CdX_xAs_2 [86].

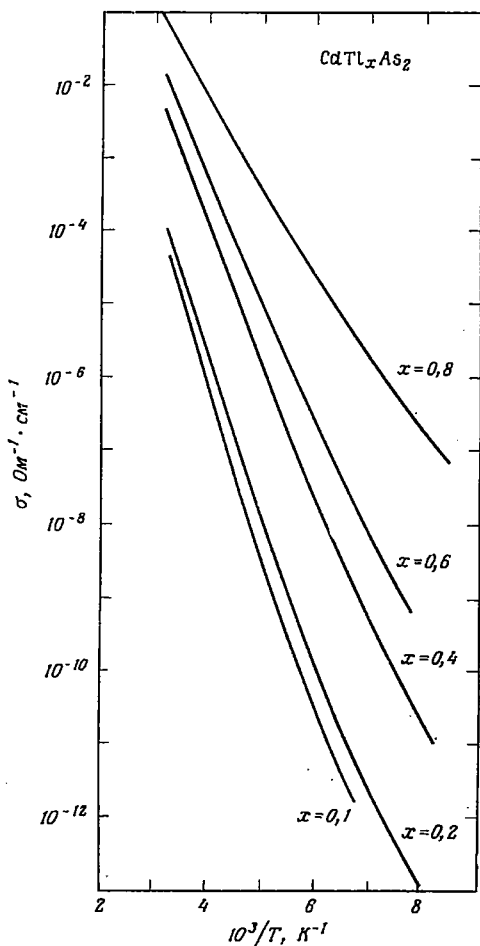
изменении содержания x элемента X в стеклах типа CdX_xAs_2 . Экстраполяция зависимости E от содержания x для этих стекол к $x = 0$ приводит к величине, приблизительно равной 0,55 эВ, которая, будучи помножена на 2, сравнима с запрещенной зоной кристаллического CdAs_2 (~ 1 эВ).

Тройные соединения, содержащие таллий, образуют полезное семейство высокопроводящих стекол. На фиг. 8.37 показана температурная зависимость проводимости в этой системе, измеренная Червинкой и др.

Серия измерений проводимости, термо-э.д.с. и эффекта Холла в стеклах составов CdGe_xAs_2 была выполнена Каллаэртсом и др. [77]. Температурная зависимость проводимости, показанная на фиг. 8.38, а, очень хорошо согласуется с зависимостью, найденной Червинкой и др. Каллаэрте и др. из наклона прямых на своих графиках в области высоких температур нашли, что $E = 0,55$ эВ. Данные по термо-э.д.с. представляют особый интерес (фиг. 8.38, б). С увеличением содержания Ge термо-э.д.с. меняет знак, что соответствует переходу от полупроводника ярко выражен-

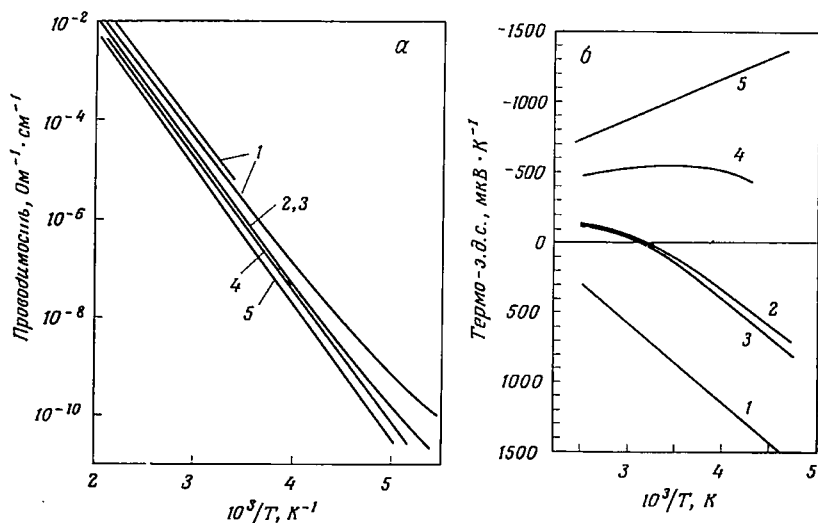
ного p -типа к полупроводнику n -типа. Для стекол $\text{CdGe}_{0,3}\text{As}_2$ и $\text{CdGe}_{0,1}\text{As}_2$ зависимость термо-э.д.с. от температуры меняет знак вблизи 330 К. (Тауц и др. [499] обнаружили аналогичное изменение знака в случае CdGeAs_2 вблизи 220 К.) Измерения эффекта Холла (здесь не приведены) дают отрицательный знак для всех образцов, за исключением случая стехиометрического состава CdGeAs_2 . Таким образом, в частности для двух образцов с наименьшим и наибольшим содержанием Ge термо-э.д.с. и коэффициент Холла имеют противоположные знаки. Для всех образцов температурная зависимость коэффициента Холла R_H приводит приблизительно к той же самой энергии активации, что и определенная из зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$. Поэтому холловские подвижности ($R\sigma$) почти не зависят от температуры и имеют значения порядка $10^{-1} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для $\text{CdGe}_{0,3}\text{As}_2$ и $\text{CdGe}_{0,6}\text{As}_2$ и около $2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ для других образцов.

Хотя экспериментальные данные и детально не проанализированы, объяснить по крайней мере качественно поведение термо-э.д.с. и электропроводности может следующая модель. Наклон кривых электропроводности и отрезок, отсекаемый этими кривыми на оси ординат (при $1/T = 0$), наводят на мысль о том, что проводимость обусловлена электронами в нелокализованных состояниях с энергиями вблизи скачка подвижности, отстоящего от уровня Ферми на 0,55 эВ. Предполагая, что уровень Ферми расположен приблизительно в середине запрещенной зо-



Ф и г. 8.37. Температурная зависимость электропроводности стекол типа CdTl_xAs_2 [86].

ны, а $\text{CdGe}_{0,2}\text{As}_2$ имеет проводимость p -типа (поскольку область локализованных состояний у края валентной зоны меньше, чем у



Фиг. 8.38. Температурная зависимость проводимости (а) и термо-э. д. с. (б) в стеклах типа CdGe_xAs_2 .

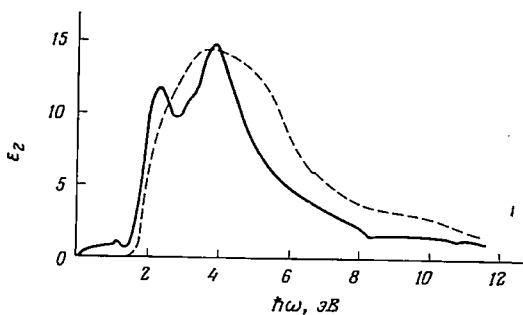
1 — $x = 0,2$; 2 — $x = 0,3$; 3 — $x = 0,4$; 4 — $x = 0,6$; 5 — $x = 1$ [77].

края зоны проводимости), мы заключаем, что переход к проводимости p -типа при увеличении содержания Ge мог бы быть следствием уменьшения области локализованных состояний в зоне проводимости. Энергия активации электропроводности при этом оставалась бы постоянной.

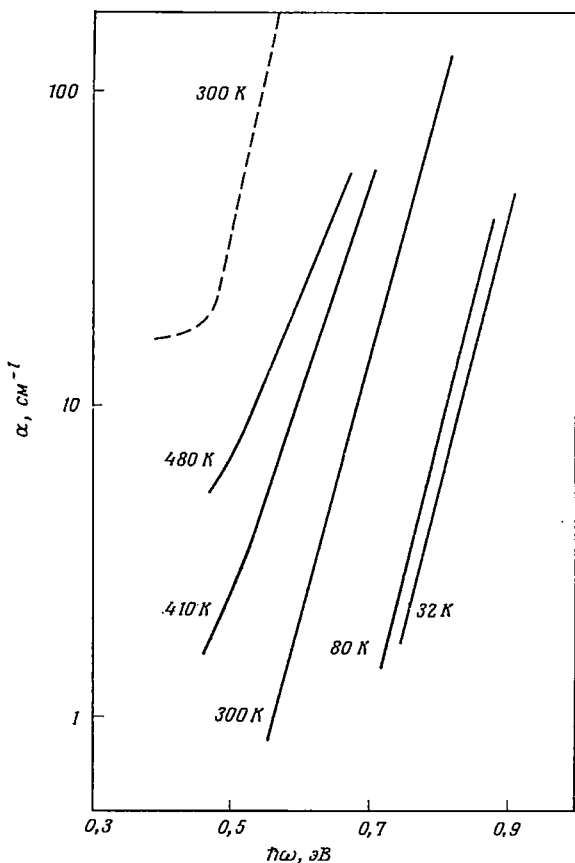
8.3.2. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ ТИПА CdGeAs_2

На фиг. 8.39 производится сравнение формы кривых фундаментального оптического поглощения в аморфном и кристаллическом CdGeAs_2 (по данным Горюновой и др. [201]; см. также [499]). Как и для других аморфных полупроводников, кривая ϵ_2 для данного стекла обладает значительно более бедной структурой, чем для кристалла. Интеграл $\int \omega \epsilon_2 d\omega$ по этой основной полосе поглощения имеет, по существу, ту же самую величину, что и в кристалле. Казалось бы, эту кривую должна объяснять простая модель непрямых переходов. Однако электронная зонная структура кристалла еще недостаточно хорошо известна, чтобы это проверить.

Край фундаментального поглощения (фиг. 8.40) располагается при более высоких энергиях, чем в кристаллическом CdGeAs_2 ,

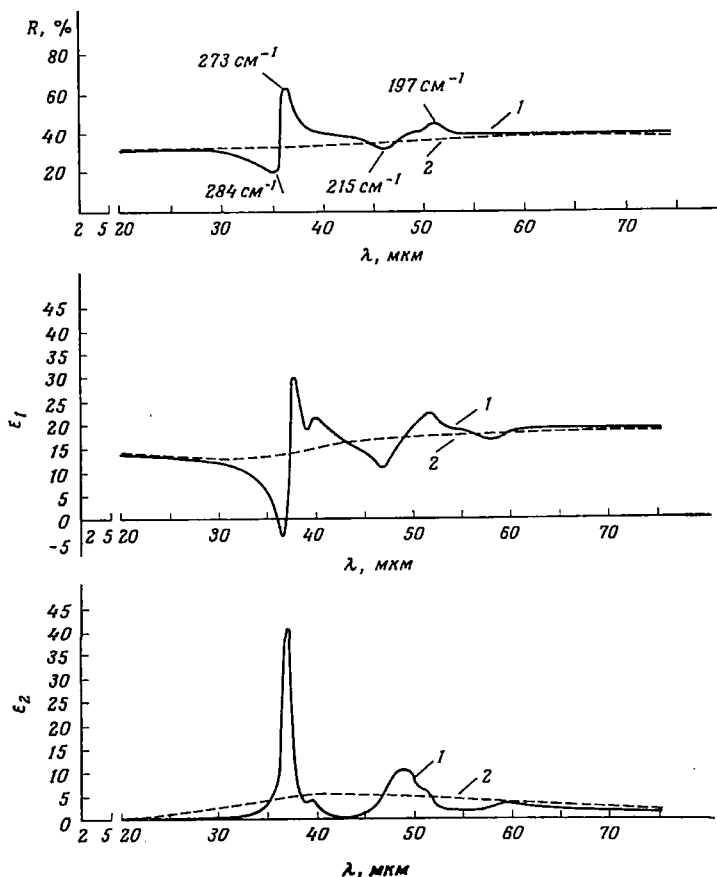


Ф и г. 8.39. Спектр ϵ_2 аморфного (пунктирная кривая) и кристаллического (сплошная кривая) CdGeAs_2 [201].



Ф и г. 8.40. Температурная зависимость края оптического поглощения аморфного CdGeAs_2 . Пунктиром показан край поглощения в кристалле при 300 К [86].

но при более низких, чем в кристаллическом CdAs_2 . Наклон в области экспоненциального хода на краю поглощения составляет $19,2 \text{ эВ}^{-1}$ при 300 К , т. е. имеет приблизительно ту же величину, которая была найдена для многих других аморфных полупроводников (см. табл. 7.4). При температурах ниже комнатной



Ф и г. 8.41. Инфракрасный колебательный спектр CdGeAs_2 .

На кривых для коэффициентов отражения ϵ_1 и ϵ_2 цифра 1 относится к спектру кристалла, 2 — к спектру аморфной фазы [201].

с уменьшением температуры происходит параллельный сдвиг края в сторону более высоких энергий с коэффициентом, приблизительно равным $5 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} \cdot \text{К}^{-1}$ (примерно в 2 раза большим, чем в кристаллическом CdGeAs_2). При температуре выше комнатной наклон уменьшается в соответствии с правилом Урбаха.

При энергиях выше примерно 0,8 эВ ($\alpha \sim 100 \text{ см}^{-1}$) коэффициент поглощения следует соотношению

$$\alpha \hbar \omega = B (\hbar \omega - E_0)^2,$$

где $B \sim 10^4 \text{ см}^{-1} \cdot \text{эВ}^{-1}$ и $E_0 = 0,71 \text{ эВ}$ при комнатной температуре. Эту величину E_0 можно сравнить с удвоенным значением энергии активации электропроводности порядка 1,20 эВ, которое должно давать нижний предел величины щели подвижности. Большие размеры области локализованных состояний, которые следует предполагать, если исходить из этих цифр, трудно согласовать с высокими значениями предэкспоненциального множителя, наблюдаемого для проводимости (см. 7.4).

Уменьшение содержания Ge в аморфном CdGe_xAs_2 немного сдвигает край оптического поглощения к более низким энергиям. Изменение положения края при изменении состава стекол типа CdSi_xAs_2 , CdSb_xAs_2 и CdTl_xAs_2 может быть согласовано с изменением энергии активации проводимости, показанным на фиг. 8.36 [86].

Инфракрасный колебательный спектр CdGeAs_2 был исследован Горюновой и др. [201] (см. также [564]). На фиг. 8.41 показано, что структура в поглощении, наблюдаемая для кристаллического CdGeAs_2 , в стекле почти полностью отсутствует. Эти результаты следует сравнивать с соответствующими результатами для As_2Se_3 (см. 7.6.6).

ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ СТЕКЛА

9.1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящей главе рассматриваются свойства аморфных полупроводников, содержащих один или несколько халькогенов: S, Se или Te. Образование стекол внутри определенной области составов возможно также при комбинировании халькогенов с одним или несколькими элементами As, Ge, Si, Tl, Pb, P, Sb, Bi. Из бинарных стекол наиболее полно были изучены As_2S_3 и As_2Se_3 и их часто рассматривают как прототипы халькогенидных стекол. Исследовались также системы, представляющие собой смесь бинарных соединений, такие, как $As_2Se_3 - As_2Te_3$ и $As_2Se_3 - As_2Te_3 - Tl_2Se$. Вследствие большого разнообразия тройных и четверных систем классификация халькогенидных стекол становится затруднительной. Эта проблема усложняется еще и тем, что в аморфных системах допускается нарушение стехиометрических соотношений составных элементов. В связи с эффектом переключения (см. 7.9) были исследованы многокомпонентные стекла произвольного (на первый взгляд) состава, например $As_{30}Te_{48}Si_{12}Ge_{10}$. Заметим, что рассматриваемые здесь аморфные полупроводники, состоящие из многих элементов с различной валентностью, совсем не обязательно должны обладать свойствами более сложными, чем, например, бинарные стекла. Такие составы могут способствовать образованию полностью связанной структуры с насыщением всех связей, которая приближается к идеальной случайной «решетке». Однако в многокомпонентных стеклах в отличие от стекол простого состава может более сильно проявляться тенденция к разделению фаз.

Во многих случаях, по-видимому, нет сколько-нибудь заметного качественного различия между свойствами аморфных халькогенидных полупроводников стехиометрического и нестехиометрического составов (ср. 3.16.2). Однако использование стехиометрических составов позволяет проводить интересное сопоставление их свойств со свойствами вещества того же состава, но находящегося в кристаллической фазе. Для многих стехиометрических составов, обсуждаемых в настоящей главе, кристаллическая фаза имеет слоистую структуру.

В пределах некоторой заданной группы элементов обычно невозможно получить стекла всех составов. Области стеклообразования в нескольких тройных системах приведены на фиг. 7.2. В табл. 9.1, взятой из работы Оуэна [297], показаны области стеклообразования в некоторых других тройных системах (см. также [445]). Внутри областей стеклообразования образцы могут быть получены посредством охлаждения расплава. Образцы с составом, лежащим вне области стеклообразования, могут быть приготовлены в аморфной фазе осаждением при вакуумном испарении или с помощью другой аналогичной методики. Чтобы получить стекло с составом, лежащим вблизи границы области стеклообразования, иногда используется быстрая закалка (аналогичная охлаждению при распылении). Для определенных экспериментов, в которых используются тонкие пленки, иногда целесообразно получать образцы методом осаждения в вакууме даже в тех случаях, когда составы легко образуют стекла.

Отжиг халькогенидных стекол, как правило, не приводит к столь заметным изменениям свойств, как в случае аморфных Ge и Si, которые были описаны в гл. 8. Результаты, полученные для одного и того же стекла в различных лабораториях, обычно хорошо согласуются друг с другом.

Имеется несколько сообщений о влиянии примесей на электропроводность халькогенидных стекол. Иногда это влияние вполне заметно. Сообщалось, например, что добавление 1% Ag в As_2S_3 увеличивает проводимость этого стекла при комнатной температуре на несколько порядков. Мы не думаем, что этот факт опровергает сделанное ранее утверждение о том, что аморфные полупроводники не поддаются легированию в обычном смысле ¹⁾. Вполне вероятно, что примеси в концентрациях порядка 1% могут видоизменять структуру (например, образовывать поперечные связи). В результате этого может увеличиваться или уменьшаться область локализованных состояний вблизи краев зон и, следовательно, изменяться проводимость.

Элементы Se и Te хотя и имеют некоторые свойства, аналогичные свойствам халькогенидов, но в отличие от последних содержат структурные единицы с молекулярными свойствами и поэтому обсуждаются отдельно в гл. 10. Там же приводятся экспериментальные результаты по селену, содержащему малые добавки мышьяка и других элементов.

В настоящей главе мы не будем пытаться охватить всю опубликованную литературу по халькогенидным стеклам. Обзор ряда советских работ, опубликованных до 1964 г., был сделан Коло-

¹⁾ Имеется в виду, что при введении примесей в халькогенидные стеклообразные полупроводники локализованные состояния типа доноров или акцепторов, лежащие неглубоко в запрещенной зоне, не образуются.—
Прим. перев.

Таблица 9.1

Области стеклообразования в некоторых тройных халькогенидных системах $A-B-C$ [297]

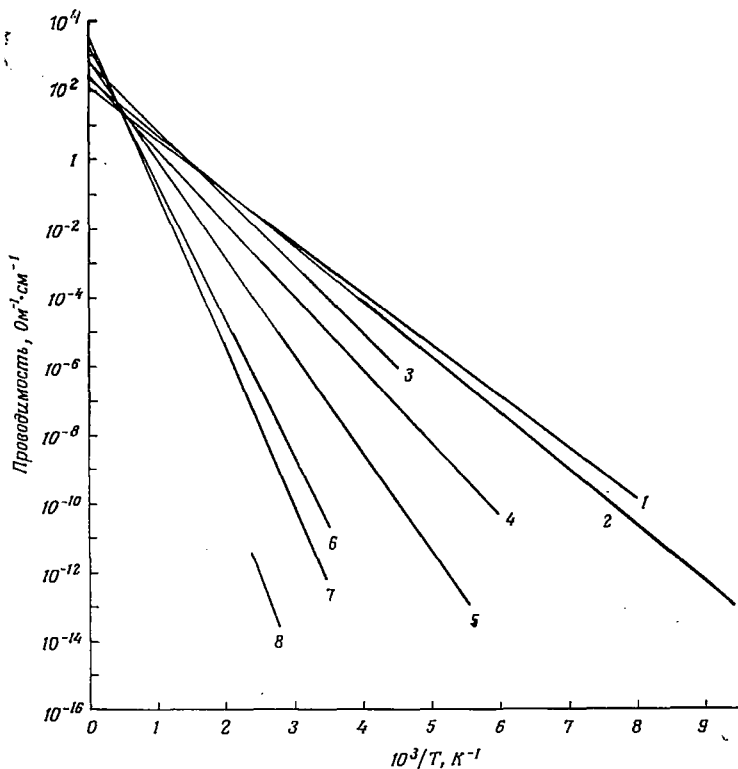
× очень малая область, ○ малая область, ⊗ средняя область, ● большая область.

A	B	C																				
		Группа Ia			Группа IIa			Группа IIIa				Группа IVa		Группа Va				Группа VIa		Группа VIIa		
		Cu	Ag	Au	Zn	Cd	Hg	B	Ga	In	Tl	Sn	Pb	P	As	Sb	Bi	Se	Te	Cl	Br	I
As	S	×	×	×	×	×	×	×	○	×	×	×	×	×	⊗	×	●	⊗	×	⊗	●	
	Se	○	○	×	○	○	○	○	×	×	⊗	○	×	⊗	⊗	×		⊗			⊗	
	Te																			×	⊕	
Ge	S				×			×	○		×		●	●				×				
	Se					×			×	○	×	×	⊗	●	⊗	×		×				
	Te												○	⊗								
Si	S														⊗							
	Se													⊗	⊗							
	Te												⊗	⊗								

мийцем [284]. Ниже мы остановимся лишь на некоторых последних работах, касающихся электронных свойств.

9.2. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ

У большинства халькогенидных стекол проводимость на постоянном токе вблизи комнатной температуры подчиняется соотношению: $\sigma = C \exp(-E/kT)$. На фиг. 9.1 показаны некоторые



Ф и г. 9.1. Температурная зависимость проводимости в некоторых аморфных халькогенидных полупроводниках, иллюстрирующая зависимость вида $\sigma = C \exp(-E/kT)$.

Жирными линиями представлены экспериментальные зависимости, тонкими — их экстраполяция к $1/T = 0$ (отметим, что истинная зависимость σ от T может не соответствовать этой экстраполяции).

1 — GeTe [510]; 2 — $As_2Te_3 \cdot Tl_2Se$ [24]; 3 — As_2Te_3 [536]; 4 — $As_2Te_3 \cdot As_2Se_3$ [514]; 5 — $As_2Se_3 \cdot Tl_2Se$ [24]; 6 — $3 As_2Se \cdot 2Sb_2Se$ [415]; 7 — As_2Se_3 [149]; 8 — As_2S_3 [149].

типичные графики зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ для халькогенидов, у которых E изменяется примерно от 0,3 эВ до более чем 1 эВ. (Хотя величина $2E$ близка к значению энергии фотонов, соответ-

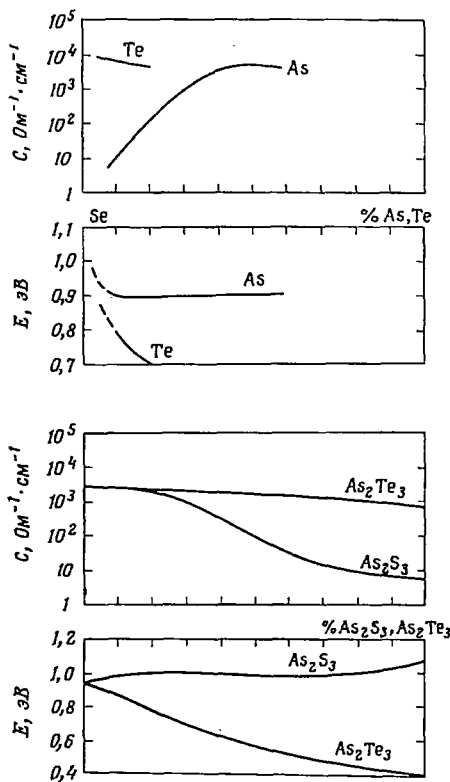
ствующему началу сильного оптического поглощения, проводимость нельзя считать собственной, и поэтому мы не будем удваивать наблюдаемые значения E .) Значения E и C для некоторых халькогенидных стекол были приведены на фиг. 7.8. Как указывалось

в гл. 7, мы считаем, что значения C в интервале 10^3 — 10^4 Ом⁻¹.см⁻¹ соответствуют проводимости по нелокализованным состояниям. В некоторых веществах наблюдались существенно меньшие значения C ; это заставляет думать, что в них проводимость осуществляется в основном посредством перескоков носителей между локализованными состояниями вблизи края зоны.

Представляют интерес зависимости C и E от состава в различных бинарных и тройных системах. Соответствующие кривые для некоторых систем показаны на фиг. 9.2. Отметим, что C почти не зависит от состава в системах: Se — Te и As₂Se₃ — As₂Te₃, а E — в системах: Se — As и As₂Se₃ — As₂S₃. Для селена, а также для некоторых других высокоомных материалов невозможно достаточно точно определить значения E и C , поскольку измерение проводимости в этих материалах в широком температурном интервале оказывается сложной задачей.

Фиг. 9.2. Изменение предэкспоненциального множителя C и энергии активации проводимости E в системах Se — Te, Se — As, As₂Se₃ — As₂Te₃ и As₂Se₃ — As₂S₃.

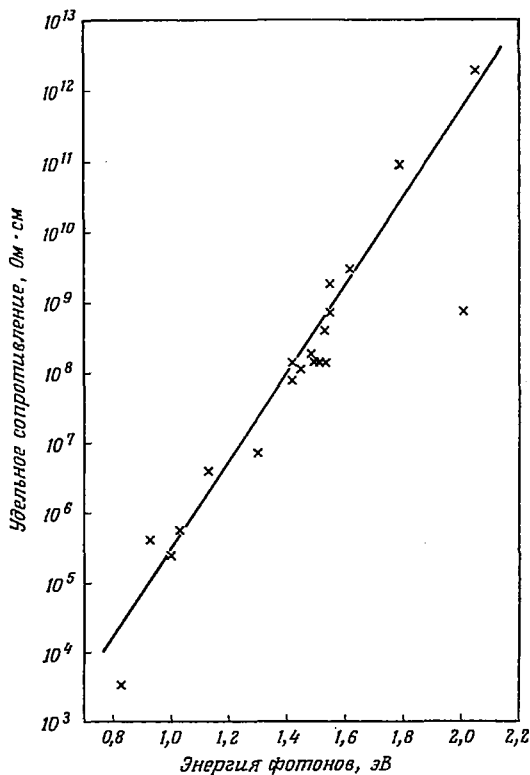
Термо-э.д.с. халькогенидных стекол обычно положительна, причем ее значения соответствуют представлению о том, что энергия Ферми находится вблизи середины запрещенной зоны (несколько ближе к краю валентной зоны по подвижности). Для веществ, в которых удалось измерить температурную зависимость термо-э.д.с., значения энергии активации оказались близкими к значениям энергий, определяемым по температурной зависимости электропроводности. К сожалению, большинство имеющихся данных



было получено лишь для веществ, находящихся в жидком состоянии (где значение проводимости выше и измерения выполняются легче).

Измерения эффекта Холла в халькогенидных стеклах, особенно в стеклах с низкой проводимостью, затруднены из-за малой величины эффекта. Для тех веществ, в которых удалось провести измерения, было установлено, что эффект Холла отрицателен (т. е. имеет знак, противоположный знаку термо-э.д.с.). Если при расчете использовать формулу, выведенную для кристаллических полупроводников, то измеряемая величина эффекта Холла в халькогенидных стеклах приводит к неразумно высокой концентрации носителей или, наоборот, к слишком низкой величине холловской подвижности. Некоторые результаты, полученные Мейлом [341], были представлены на фиг. 7.22 и обсуждаются в гл. 7 (см. также 2.12).

Края оптического поглощения халькогенидных стекол всегда характеризуются тем, что коэффициент поглощения α возрастает экспоненциально с увеличением энергии фотонов вплоть до величины порядка 10^3 — 10^4 см⁻¹. Это спектральное правило Урбаха обсуждалось в гл. 7, и данные для некоторых халькогенидных стекол представлены на фиг. 7.31. При более высоких значениях коэффициента поглощения наиболее часто наблюдается зависимость вида $\alpha \hbar\omega = B (\hbar\omega - E_0)^2$, где B лежит в пределах от 10^5 до 10^6 см⁻¹.эВ⁻¹. Величину E_0 можно считать оптической шириной запрещенной зоны. Примеры стекол, удовлетворяющих этому



Фиг. 9.3. График зависимости удельного сопротивления при 130° С от энергии фотонов, соответствующей коэффициенту поглощения, равному приблизительно 8 см⁻¹ (по данным табл. 9.2).

Таблица 9.2

Положение края оптического поглощения при комнатной температуре и удельные сопротивления в некоторых халькогенидных системах

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

соотношению, показаны на фиг. 7.32. Значение E_0 , определенное таким способом, обычно соответствует изменению коэффициента поглощения (на крае Урбаха) в интервале значений от 10^2 до 10^3 см⁻¹.

В табл. 9.2, взятой из работы Эдмонда [149], для различных халькогенидных систем показаны значения энергии фотонов, соответствующие пропусканию 15% при толщине образцов 0,178 см. Оказалось, что эти значения энергии фотонов после внесения поправки на отражение соответствуют коэффициенту поглощения α , равному примерно 8 см⁻¹. Если принять не совсем точное предположение, что край Урбаха во всех веществах имеет один и тот же наклон, то табл. 9.2 характеризует относительное расположение краев поглощения для различных стекол. В этой таблице приводятся также удельные сопротивления при 50 и 130 °С. Чтобы проиллюстрировать очевидную корреляцию между проводимостью и шириной запрещенной зоны, на фиг. 9.3 в соответствии с табл. 9.2 изображена зависимость удельного сопротивления при 130 °С от энергии фотонов $\hbar\omega$, для которой $\alpha = 8$ см⁻¹. Из всех приведенных веществ только в As₂S₃ с содержанием 1% Ag эта зависимость отклоняется от линейной. Ниже в настоящей главе мы проведем более подробное сравнение оптической и электрической ширины запрещенных зон. Спектральная зависимость фотопроводимости в некоторых аморфных пленках показана на фиг. 7.24.

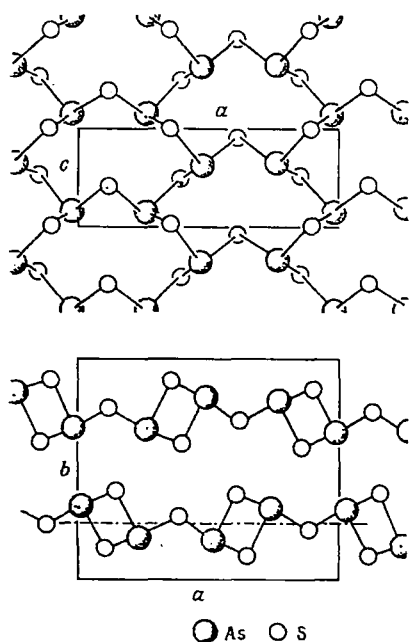
9.3. ТРИСУЛЬФИД МЫШЬЯКА As₂S₃ И СИСТЕМА As — S

Трисульфид мышьяка кристаллизуется в моноклинной структуре (C_{2h}) с двадцатью атомами в элементарной ячейке (фиг. 9.4). Каждый атом As окружен тремя атомами S, а каждый атом S связан с двумя атомами As. Решетка состоит из слоев, слабо взаимодействующих между собой (кристалл легко расщепляется вдоль плоскостей, в которых лежат кристаллографические оси a и c). Об оптических свойствах естественных кристаллов As₂S₃ вблизи края основной полосы поглощения сообщалось в работе Эванса и Янга [159]. Заллен, Слэйд и Уорд [904] исследовали закон дисперсии фононов в инфракрасной области спектра¹⁾.

При исследовании дифракции рентгеновских лучей в стеклообразном As₂S₃ [517, 518] было установлено, что число атомов в первой и второй координационных сферах в стекле такое же, как в кристалле. В этом случае можно предполагать, что в стекле слоистая структура до некоторой степени сохраняется, но слои

¹⁾ Поглощение в области края основной полосы поглощения в кристаллическом As₂S₃ было исследовано также Костышиным и Романенко [918], Горбань и Дашковской [890], Гетовым, Кандиларовым, Симидчиевой и Андрейчиным [886], Залленом и др. [903], Дрюсом и др. [898]. Исследование фонового спектра было выполнено Златкиным и Марковым [907]. — Прим. перев.

изгибаются и пересекаются. Вместе с тем, по-видимому, слои могут также распадаться на двенадцатичленные гофрированные кольца, которые показаны на фиг. 9.4, или на другие, более мелкие, структурные элементы. Менее вероятно образование цепей, аналогичных тем, которые можно выделить в кристалле в направлении оси c .



Фиг. 9.4. Структура кристаллического As_2S_3 [903].

образцов. Толщины пленок, необходимые для вычисления α , определялись по интерференционным полосам, наблюдаемым при низких значениях α ; при этом предполагалось, что показатель преломления n_0 равен 2,55. Край поглощения для значений α , меньших 10^3 см^{-1} , хорошо описывается выражением

$$\alpha = \alpha' \exp(\Gamma \hbar \omega)$$

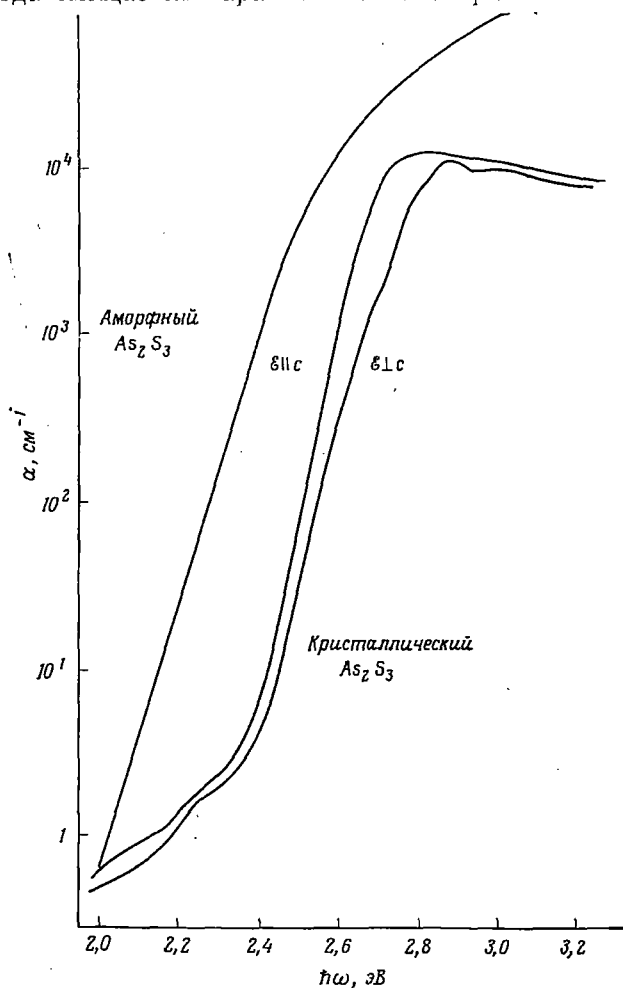
при $\Gamma = 18,6 \text{ эВ}^{-1}$. Аналогичные результаты были получены Коломийцем и др. [291].

На фиг. 9.6 сравниваются края поглощения в аморфном As_2S_3 при комнатной температуре и при температуре жидкого азота. На фиг. 9.6, a можно видеть, что наклон экспоненциального участка края при понижении температуры от 293 до 80 К увеличивается всего лишь на 13%. Согласно эмпирическому правилу Урбаха, $\Gamma \sim 1/T$, и, следовательно, при понижении температуры от ком-

стекло As_2S_3 может быть получено обычным способом при плавлении элементов в эвакуированной кварцевой ампуле. Ампула с расплавом примерно при 600°C медленно вращается в печи в течение дня или более и затем охлаждается. Полученные таким способом слитки можно разрезать на пластинки, шлифовать и полировать. Образцы толщиной меньше 100 мкм удобнее получать в виде аморфных пленок путем испарения в вакууме.

На фиг. 9.5 для сравнения показаны края оптического поглощения аморфного и кристаллического As_2S_3 при комнатной температуре. Данные для аморфной фазы были получены Косеком и Тауцем [293] при измерении поглощения пленок и массивных

натной до температуры жидкого азота наклон должен увеличиваться примерно в 3,7 раза. Как сообщалось в гл. 7, в аморфных полупроводниках при температурах ниже комнатной край поглощения почти всегда смещается параллельно. Спектральная зависимость



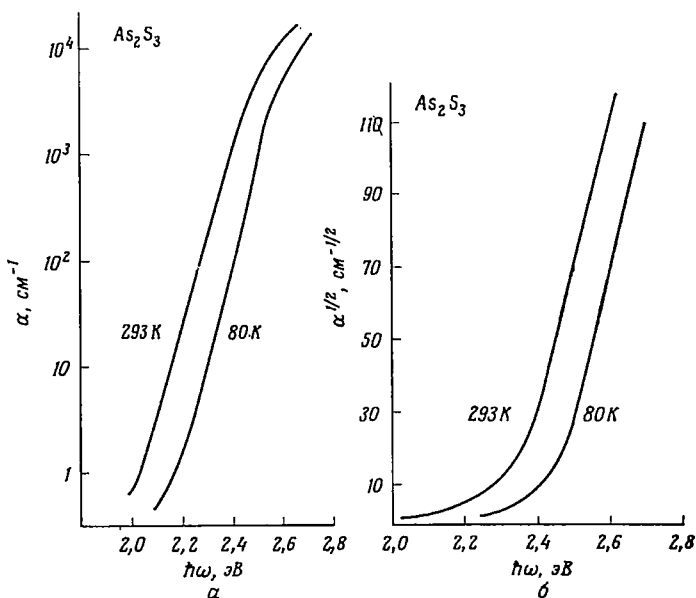
Фиг. 9.5. Край оптического поглощения в аморфном и кристаллическом As_2S_3 [293].

коэффициента поглощения в области, лежащей выше экспоненциального участка, показана на фиг. 9.6, б. Хотя здесь приведена зависимость $\alpha^{1/2}$ от $\hbar\omega$, хорошие прямые получаются также на графиках зависимости $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ от $\hbar\omega$, а значение оптической ширины запрещенной зоны E_0 , которое может быть определено

экстраполяцией, при комнатной температуре оказывается равным 2,32 эВ. Коломиец и др. [291] из зависимости $(\hbar\omega\epsilon_2)^{1/2}$ от $\hbar\omega$ получили $E_0 = 2,4$ эВ.

Из фиг. 9.6 следует, что температурный коэффициент оптической ширины запрещенной зоны в аморфном As_2S_3 в указанном интервале температур равен $-5,1 \cdot 10^{-4}$ эВ.К $^{-1}$.

Следует отметить, что значение E_0 при комнатной температуре приблизительно совпадает с шириной запрещенной зоны для не-



Ф и г. 9.6. Край оптического поглощения при 293 и 80 К в аморфном As_2S_3 , представленный в виде разных зависимостей [293].

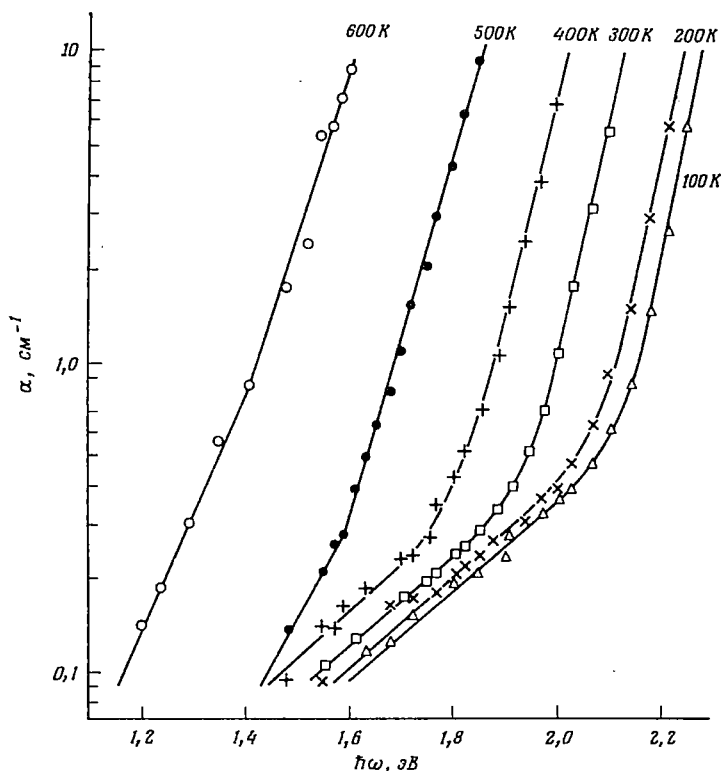
a — $\ln\alpha$ от $\hbar\omega$; b — $\alpha^{1/2}$ от $\hbar\omega$.

прямых переходов в кристаллическом As_2S_3 , вклад от которых на фиг. 9.5 проявляется в виде слабой структуры.

Ширина запрещенной зоны для прямых переходов в кристалле по данным Эванса и Янга равна 2,74 эВ для $\mathcal{E} \parallel c$ и 2,8 эВ для $\mathcal{E} \perp c$ ($\mathcal{E} \parallel a$), а температурный коэффициент составляет величину, равную $-6,92 \cdot 10^{-4}$ эВ.К $^{-1}$. Экспоненциальную часть края поглощения в стеклообразном As_2S_3 Косек и Тауд интерпретировали, как переходы между состояниями в «хвостах» зон. Недавно Тауд, Мэнс и Вуд [498] исследовали оптическое поглощение в чистых образцах As_2S_3 в области очень малых значений α . Их результаты показаны на фиг. 9.7. В интервале значений α , меньших 1 см $^{-1}$, наблюдается второй экспоненциальный участок поглощения, который при всех температурах вплоть до температуры размягчения

(470 К) имеет наклон $\Gamma' \approx 3,3 \text{ эВ}^{-1}$. Тауц и др. предположили, что именно *этот* участок поглощения возникает из-за наличия «хвостов» зон, а другой, более крутой, обусловлен влиянием на поглощение, обусловленное переходами между нелокализованными состояниями, внутренних электрических полей (см. 7.6.1).

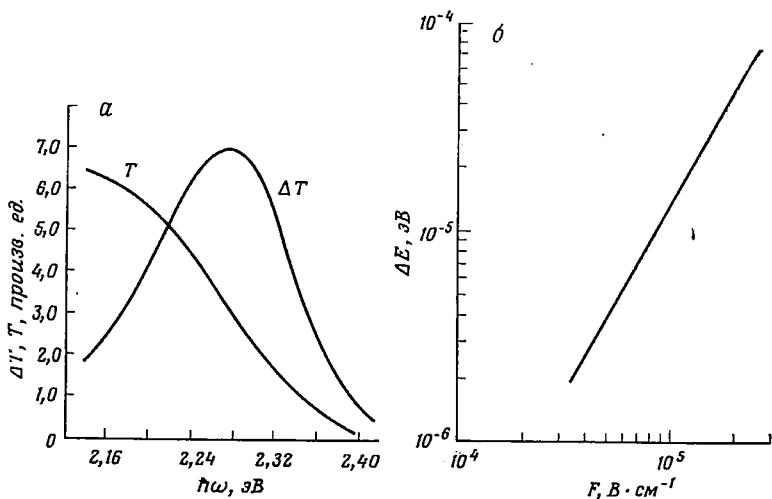
Коломиец и др. [291], используя модуляционную технику, наблюдали в аморфном As_2S_3 сдвиг края поглощения под дейст-



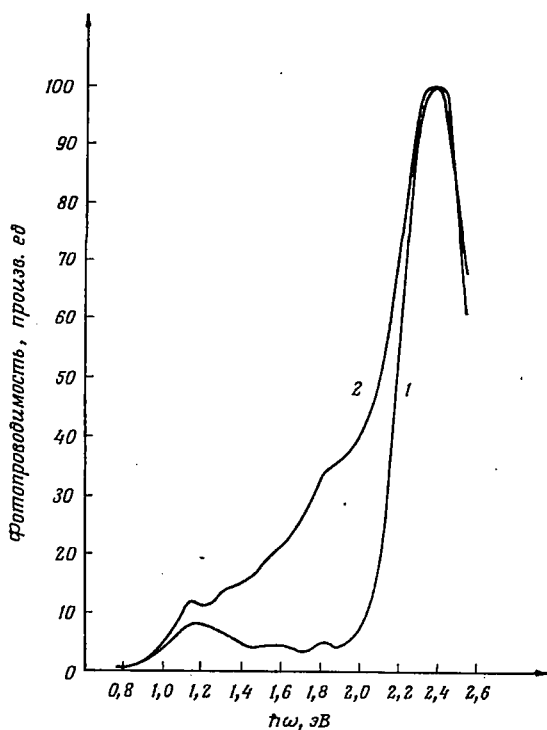
Ф и г. 9.7. Зависимость от температуры низкоэнергетического участка края оптического поглощения в аморфном As_2S_3 [498].

вием электрического поля. На фиг. 9.8 показаны результаты, полученные ими при комнатной температуре. Сдвиг края мал и пропорционален напряженности электрического поля в степени 1,8—2,0. Для интерпретации результатов авторы использовали теорию Франца [176]. В отличие от теории Доу и Редфилда [139] расчеты, выполненные Францем, показывают, что экспоненциальный край под действием электрического поля должен смещаться параллельно в соответствии с выражением

$$\Delta E = \frac{e^2 \hbar^2 \Gamma^2 F^2}{24 m^*},$$



Ф и г. 9.8. а — спектральная зависимость оптической прозрачности и изменения ее под действием электрического поля в аморфном As_2S_3 . б — сдвиг края оптического поглощения как функция электрического поля [291].

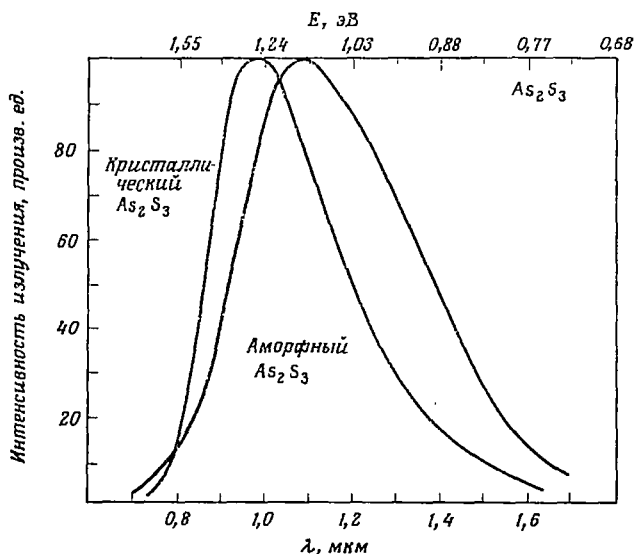


Ф и г. 9.9. Спектральная зависимость фотопроводимости аморфного As_2S_3 [291].

1 — без подсветки; 2 — с подсветкой.

где Γ — наклон экспоненциального края поглощения. Коломиец и др. сообщают, что $\Delta E/F^2$ не зависит от длины волны, как это и следует ожидать из теории, и вычисляют отношение приведенной эффективной массы к массе свободного электрона ($m^*/m = 7,5 \pm 0,5$).

Коломиец и др. измерили также спектральное распределение фотопроводимости на постоянном токе в аморфных пленках As_2S_3 .

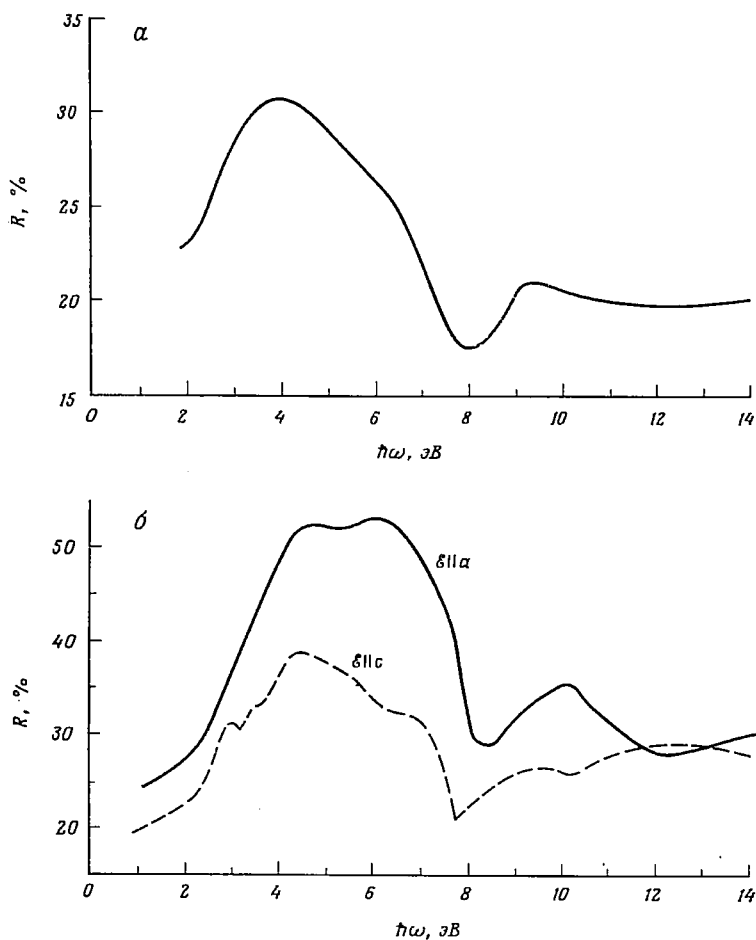


Ф и г. 9.10. Спектральное распределение рекомбинационного излучения в кристаллическом и аморфном As_2S_3 при 77 К [291].

Их результаты показаны на фиг. 9.9. Максимум фоточувствительности при комнатной температуре лежит в области 2,40—2,45 эВ, что хорошо согласуется со значением $E_0 = 2,4$ эВ, полученным экстраполяцией зависимости $(\hbar\omega\epsilon_2)^{1/2}$ от $\hbar\omega$. Дополнительный максимум вблизи 1,2 эВ довольно хорошо совпадает с энергией, при которой Коломиец и др. наблюдали рекомбинационное излучение (см. ниже).

На фиг. 9.10 показано спектральное распределение рекомбинационного излучения в кристаллическом и стеклообразном As_2S_3 при 77 К, полученное Коломийцем, Мамоной и Бабаевым [287]. Возбуждение излучения осуществлялось коротковолновым светом, модулированным с частотой 40 Гц. Максимум излучения в стекле находится при 1,13 эВ, в то время как в кристалле — при 1,265 эВ полуширины полос ($\sim 0,45$ эВ) близки, но интенсивность излучения в стекле примерно в 80 раз меньше, чем в кристалле. Излучение с энергией, соответствующей переходу из зоны проводимости

в валентную зону, не наблюдалось. Эти и другие аналогичные эксперименты Коломийца Дэвис и Мотт [122] использовали как доказательство существования в некоторых аморфных полупроводниках

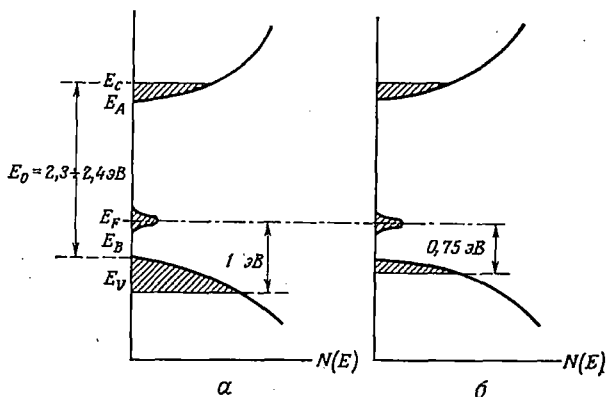


Ф и г. 9.11. Спектр отражения As_2S_3 при комнатной температуре [904].
 а — аморфный As_2S_3 ; б — кристаллический As_2S_3 .

высокой плотности локальных состояний вблизи середины запрещенной зоны по подвижности.

За краем основного оптического поглощения в области более высоких энергий структура спектра в стеклообразном As_2S_3 выражена значительно слабее, чем в случае кристаллического As_2S_3 . На фиг. 9.11 сравниваются спектры отражения стеклообразного

и кристаллического As_2S_3 , измеренные до 14 эВ [904]¹⁾. Общая форма кривых при переходе от кристалла к стеклу сохраняется, но первая группа пиков, расположенная в области 2—6 эВ, заметно смещается в сторону меньших энергий. Это верно и в том случае, если для кристалла взять усредненную кривую для двух рассматриваемых направлений поляризации излучения. (Отметим, что данные для $\mathcal{E} \parallel b$ получить не удалось, так как трудно приготовить образцы требуемой ориентации.) Особый интерес



Ф и г. 9.12. Предполагаемая энергетическая зависимость плотности состояний для аморфного As_2S_3 .

a — нелегированный As_2S_3 ; *b* — As_2S_3 , легированный серебром.

представляет глубокий минимум отражения вблизи 8 эВ; возможно, что электронные переходы, ответственные за структуру, лежащую выше этой энергии, связаны с более глубоко лежащим максимумом плотности состояний в валентной зоне. Подобие этих минимумов в стеклообразном и кристаллическом As_2S_3 дает возможность предполагать, что плотность состояний в валентной зоне при переходе из кристаллического в стеклообразное состояние существенно не изменяется. Аналогичным образом ведет себя As_2S_3 (см. 9.4).

Электрические свойства аморфного As_2S_3 были исследованы в работах [22, 149, 396, 514]. В соответствии с данными Эдмонда, удельное сопротивление As_2S_3 при 130° С имеет значение $2,0 \times 10^{12}$ Ом·см, а наклон прямой, описывающей зависимость $\ln \sigma$ от $1/T$, равен 1,045 эВ. Если температурный коэффициент измене-

¹⁾ Данные о спектре отражения в кристаллическом и стеклообразном As_2S_3 содержатся также в работах Андриеша, Соболева и Лермана [849], Соболева, Донецких и Хворостенко [997], Белле, Коломийца и Павлова [864]. — Прим. персе.

ния ширины запрещенной зоны β принять равным $7 \cdot 10^{-4}$ эВ \cdot К $^{-1}$ (из оптических данных, рассмотренных выше), то значение энергии активации проводимости при комнатной температуре будет равно $1,045 - \frac{1}{2} \beta \times 300 = 0,94$ эВ (см. 7.4.2).

Используя данные, содержащиеся в приведенных выше графиках, предположительную картину энергетического спектра электронов в аморфном As_2S_3 можно представить в виде схемы, изображенной на фиг. 9.12, а. В связи с тем, что термо-э.д.с. в халькогенидных стеклах обычно соответствует p -типу проводимости, мы предполагаем, что уровень Ферми располагается ближе к валентной зоне, и принимаем для $E_F - E_V$ величину порядка 1 эВ. Спектр, изображенный на этой схеме, выбирался так, чтобы он соответствовал приблизительно значению энергии активации, полученному из данных по проводимости (0,94 эВ) и значению энергии максимума рекомбинационного излучения, приведенному к комнатной температуре (1,05 эВ). Таким образом, величина $2(E_F - E_V)$ для этого материала значительно меньше оптической и фотоэлектрической ширины запрещенной зоны, равной 2,3—2,4 эВ. Пик фотопроводимости, наблюдавшийся Коломийцем и др. вблизи 1,2 эВ, по-видимому, обусловлен возбуждением дырок или электронов с примесных уровней, лежащих вблизи E_F , на уровни E_V или E_C соответственно.

Значения C (или σ_0) для аморфного As_2S_3 очень низки (см. фиг. 7.8). По-видимому, это обусловлено тем, что у края валентной зоны имеется широкий интервал энергий (возможно, около 0,4 эВ), занятый локализованными состояниями, в результате чего ток при комнатной температуре в основном переносится дырками по этим состояниям. Еще одно доказательство этого предположения вытекает из того, что в опытах по дрейфу, выполненных Ингом и Нейхартом и описанных ниже, не удалось разрешить времена переноса, а также из результатов исследования свойств As_2S_3 при сплавлении его с серебром и другими примесями. Влияние серебра на электрические свойства аморфного As_2S_3 оказывается очень сильным. Хотя различные авторы [23, 149, 396] приводят довольно противоречивые оценки величины эффекта, все они находят, что при увеличении содержания Ag проводимость возрастает на несколько порядков. Одновременно на несколько десятых электронвольта уменьшается энергия активации проводимости E . Оптическая ширина запрещенной зоны E_0 также уменьшается, но в значительно меньшей степени. Добавление 1% Ag, по данным Эдмонда, приводит к уменьшению E на 0,24 эВ, а E_0 — на 0,04 эВ. Гетов и др. [196] и Андрейчин [21] сообщают об уменьшении E_0 на 0,1 эВ. Значение же C при введении Ag в As_2S_3 увеличивается. Мы думаем, что схема энергетического спектра, приведенная на фиг. 9.12, б, объясняет ситуацию, наблюдаемую в $As_2S_3Ag_{0,05}$. Предположим, что при введении Ag уровень Ферми не сдвигается

по отношению к вершине валентной зоны, но область энергий, занятая локализованными состояниями, уменьшается ¹⁾. Это приводит к уменьшению энергии активации проводимости $E_F - E_V$ и к увеличению плотности нелокализованных состояний при энергиях ниже E_V (о чем свидетельствует увеличение C). Следовательно, мы предполагаем, что повышенная проводимость возникает не за счет образования примесных уровней, а за счет изменения структуры вещества, вызванного присутствием серебра, которое приводит к уменьшению беспорядка. Заметим, что на фиг. 9.12, б в качестве оптической ширины запрещенной зоны выбрана величина $E_C - E_B$, а не $E_A - E_V$, так как первая разность меньше, чем вторая.

О влиянии других примесей на проводимость и край оптического поглощения As_2S_3 сообщалось Гетовым и др. [196] и Андрейчиным и др. [21, 23]. Золото и олово действуют так же, как серебро. Медь и свинец при концентрации 0,6% приводят к смещению края оптического поглощения в сторону меньших энергий примерно на 0,5 эВ.

Интересно отметить, что добавление серебра увеличивает проводимость не только аморфного As_2S_3 , но и As_2Se_3 и в то же время уменьшает проводимость As_2Se_2Te (см. 9.6). Однако увеличение проводимости As_2Se_3 при введении тех же концентраций Ag намного меньше того, которое наблюдается в As_2S_3 . Это не кажется удивительным: проводимость As_2Se_3 при комнатной температуре обусловлена движением носителей заряда по нелокализованным состояниям ($C \approx 10^3 - 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), и поэтому механизм, предложенный здесь для As_2S_3 , не реализуется.

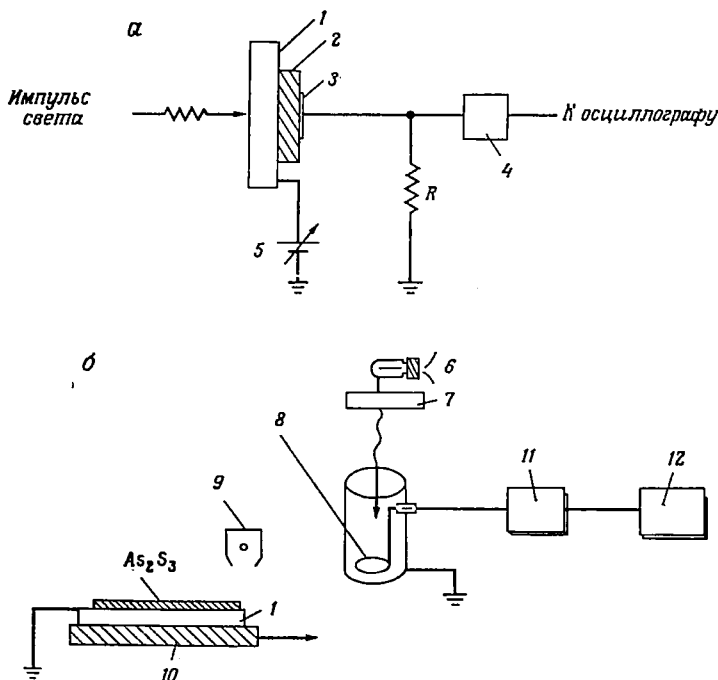
Как упоминалось выше, фотопроводимость аморфного As_2S_3 при комнатной температуре имеет максимум вблизи 2,4 эВ [169, 291]. Более детальное исследование процессов генерации и переноса фотоносителей было выполнено Ингом и Нейхартом ²⁾ в серии экспериментов, аналогичных тем, которые проводились в аморфном селене и описаны в гл. 7 и 10. В этих экспериментах носители генерируются в тонком слое вблизи одной из поверхностей, и при соответствующей полярности напряжения на электроде, расположенном на противоположной поверхности пленки, можно наблюдать прохождение через пленку дырок или электронов. Эксперименты, в которых не удается разрешать время переноса, но в которых можно измерять общий накопленный заряд в зависимости от длины волны возбуждающего излучения, да-

¹⁾ По-видимому, преждевременно рассуждать о том, каким образом серебро способствует уменьшению области энергий, но если локализация в некоторой степени обусловлена случайными электрическими полями точечных дефектов, то ионы серебра могут экранировать эти поля и таким образом уменьшать число локализованных состояний.

²⁾ Ing, Neyhart, частное сообщение.

ют спектральное распределение квантового выхода свободных носителей. Если время переноса удастся разрешить, то для выяснения механизма движения носителей заряда измеряется время переноса как функция напряженности поля и толщины образца. Учитывая важность таких экспериментов, рассмотрим довольно сложные результаты, полученные Ингом и Нейхартом на As_2S_3 .

Измерения проводились на двух экспериментальных установках. На одной из них (фиг. 9.13, а) наблюдается падение напряжения



Ф и г. 9.13. Экспериментальные установки для исследования процесса переноса.

а — установка для измерения переходной фотопроводимости; б — установка для измерения фоторазрядки (Инг и Нейхарт, частное сообщение).

1 — стеклянная подложка со слоем SnO_2 ; 2 — слой As_2S_3 ; 3 — золотой электрод; 4 — катодный повторитель; 5 — источник напряжения; 6 — источник света; 7 — прерыватель; 8 — электрический зонд; 9 — зарядный короток; 10 — подвижный столик; 11 — электрометрический усилитель; 12 — самописец.

на сопротивлении R сразу же после подачи на образец кратковременного импульса сильно поглощающего света. Как описывалось в 7.7, в том случае, когда время переноса хорошо разрешается, сигнал является линейно нарастающей функцией времени. Ни для дырок, ни для электронов в As_2S_3 такого типа сигнал не наблюдался. Напротив, имелся быстрый начальный рост сигнала

ла, который затем замедлялся со временем по логарифмическому закону. Такая форма импульса интерпретируется как следствие разброса времен переноса за счет прилипания и освобождения носителей заряда с ловушек, распределенных по энергии. Далее, было обнаружено, что скорость спада импульсов напряжения ¹⁾ не зависит от толщины образцов, но пропорциональна $\exp(\beta k^{1/2}/kT)$ и, таким образом, находится в соответствии с моделью Френкеля — Пула для эмиссии с ловушек в присутствии электрического поля (§ 7.8).

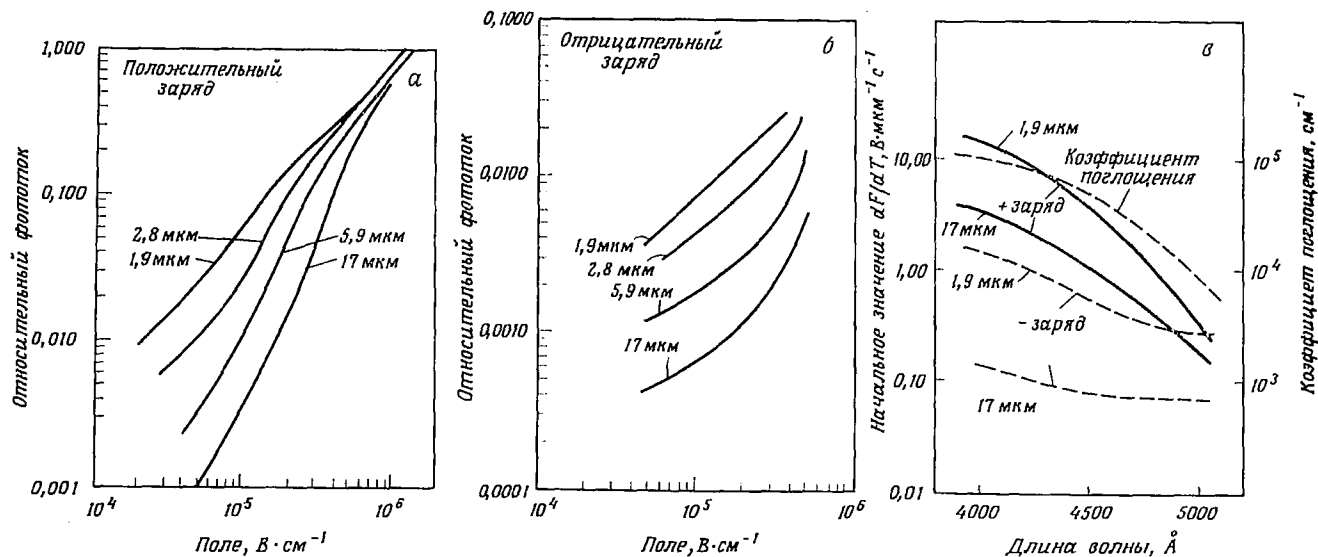
Если взять диэлектрическую постоянную $\kappa = 6,4$, определенную для объемных образцов, то оказывается, что константа переноса β для дырок точно равна значению, вытекающему из модели Френкеля — Пула ($4 e^3/\kappa$)^{1/2}, а для электронов — в 2 раза меньше.

На фиг. 9.13, б показана вторая установка, использованная Ингом и Нейхартом. На свободную поверхность слоя осаждаются ионы, генерируемые с помощью коронного разряда, и таким образом в слое создается электрическое поле той или другой полярности. После этого слой непрерывно освещается и одновременно электростатическим способом регистрируется спад поверхностного потенциала. Эта установка позволяет использовать более высокие поля, не достигая пробоя. На фиг. 9.14, а и б показана полевая зависимость переходных фототоков дырок и электронов, пропорциональных начальным скоростям спада напряжения, деленным на толщину образца. Результаты при низких полях для дырок подтверждают ограничение интервала по фототоку, полученное в экспериментах с импульсами света, однако независимость фототока от толщины, наблюдаемая при высоких полях, заставляет думать, что механизм фотогенерации зависит от поля. Для электронов ограничение переноса нельзя преодолеть даже при самых высоких полях; это указывает на то, что длина свободного пробега электронов очень мала.

Спектральная зависимость коэффициента поглощения и фоточувствительности при фиксированном поле в аморфном As_2S_3 показана на фиг. 9.14, в. С увеличением длины волны фототок быстро уменьшается. Следует подчеркнуть, что это не связано с уменьшением скорости возбуждения, хотя значение α и падает, число поглощенных фотонов для указанных толщин фактически остается постоянным. Одно из возможных объяснений зависимости квантового выхода от длины волны предлагалось в 7.5.

Оуэн и Робертсон [398] измерили зависимость электропроводности As_2S_3 и $As_2S_3 + 0,2\% Ag$ от частоты приложенного электрического поля. Их результаты для образца, легированного сере-

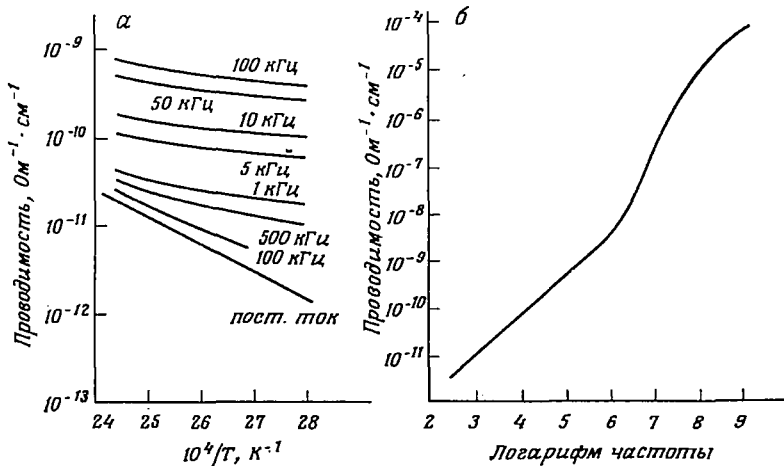
¹⁾ Как уже упоминалось выше, правильнее проводить анализ зависимости времени переноса от толщины образца и напряженности электрического поля. — *Прим. перев.*



Ф и г. 9.14. Зависимость от электрического поля переходных фототоков в аморфном As_2S_3 при длине волны излучения 4000 \AA и потоке $4 \cdot 10^{12}$ фотон·см⁻²·с⁻¹.

а — фототок, обусловленный дырками; б — фототок, обусловленный электронами; в — спектральная зависимость сигнала фоторазрядки и коэффициента поглощения в аморфном As_2S_3 .

бром, показаны на фиг. 9.15. При частотах, меньших 10^6 Гц, проводимость увеличивается с частотой по степенному закону с показателем степени, несколько меньшим единицы. Как обсуждалось в 7.4.4, такую зависимость можно объяснить с точки зрения перескоковой проводимости по состояниям, лежащим вблизи



Ф и г. 9.15. а — температурная зависимость проводимости, измеренной на постоянном и переменном токе при различных частотах до 100 кГц в аморфном As_2S_3 , легированном Ag.

б — частотная зависимость проводимости тех же образцов при комнатной температуре [398].

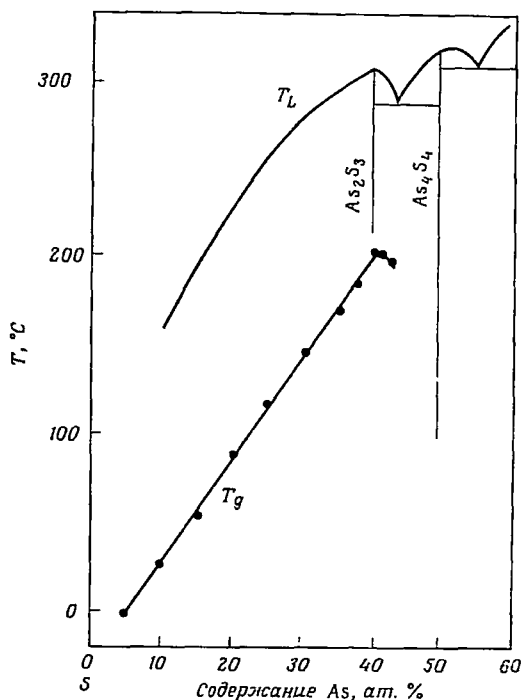
уровня Ферми. Исходя из результатов, изложенных выше, и предположений, сделанных в 7.4.4 (см. фиг. 7.16), можно оценить плотность состояний вблизи уровня Ферми $N(E_F)$. Она оказалась порядка 10^{18} см⁻³·эВ⁻¹. Для чистого As_2S_3 , соответствующее значение получается несколько меньше.

Несмотря на то что интерпретация механизма проводимости на переменном токе включает в себя ряд неопределенностей, оценка величины $N(E_F)$ очень хорошо согласуется со значением полной концентрации свободных спинов ($\sim 6 \cdot 10^{17}$ см⁻³), найденным Тауцем, Мэнсом и Вудом [498] (см. также [98]) из измерений магнитной восприимчивости. (Эти авторы рассматривают свои результаты как оценку плотности локализованных состояний в «хвосте» валентной зоны.)

Что касается оптических и электрических свойств, то бинарная система As — S, включающая в себя и нестехиометрические составы, детально не исследовалась. Однако имеются указания на то, что эта система может представлять интерес. На фиг. 9.16 показаны температура размягчения T_g и фазовая диаграмма

системы As — S, определенная Майерсом и Фелти [384]. По данным этих авторов, структурная сетка As_2S_3 имеет тенденцию к распаду на молекулярные единицы с составами, лежащими по обе стороны от стехиометрического: единицы вида As_4S_4 и кольца S_8 .

Косек и Тауц [293] получили состав вплоть до As_2S_5 (~28,6% As). Было установлено, что при увеличении содержания S край оптического поглощения смещается в сторону больших энергий (фиг. 9.17). Наклон экспоненциального участка края поглощения при этом слегка уменьшается, достигая в As_2S_5 значения $17,3 \text{ эВ}^{-1}$. При более высоких энергиях фотонов поглощение точно удовлетворяет соотношению $\alpha \hbar \omega \sim (\hbar \omega - E_0)^2$ и оптическая ширина запрещенной зоны в As_2S_5 при комнатной температуре равна 2,48 эВ. Температурный коэффициент ширины запрещенной



Фиг. 9.16. Температура размягчения и фазовая диаграмма системы S — As [384].

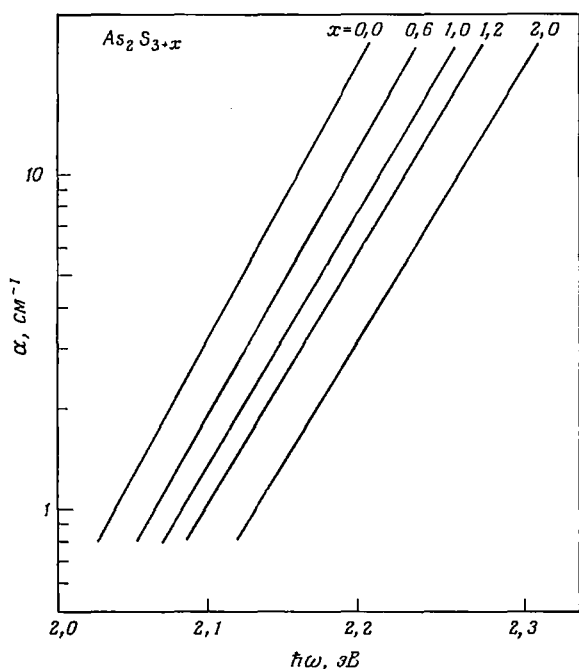
зоны dE_0/dT в интервале температур от 300 до 80 К составляет $-6,7 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} \cdot \text{К}^{-1}$.

При добавлении As в As_2S_3 способность к стеклообразованию быстро уменьшается. Соединение As_4S_4 в аморфном состоянии можно получить лишь методом вакуумного испарения при осаждении на охлажденные подложки¹⁾.

9.4. ТРИСЕЛЕНИД МЫШЬЯКА As_2Se_3 И СИСТЕМА As — Se

Стекло As_2Se_3 , подобно As_2S_3 , в течение многих лет исследовалось как оптический материал для инфракрасной области спектра. Оно может быть получено таким же способом, как и As_2S_3 . Для повышения чистоты стекла можно использовать

¹⁾ Street, частное сообщение.



Ф и г. 9.17. Спектральная зависимость коэффициента оптического поглощения в стеклах состава As_2S_{3+x} [293].

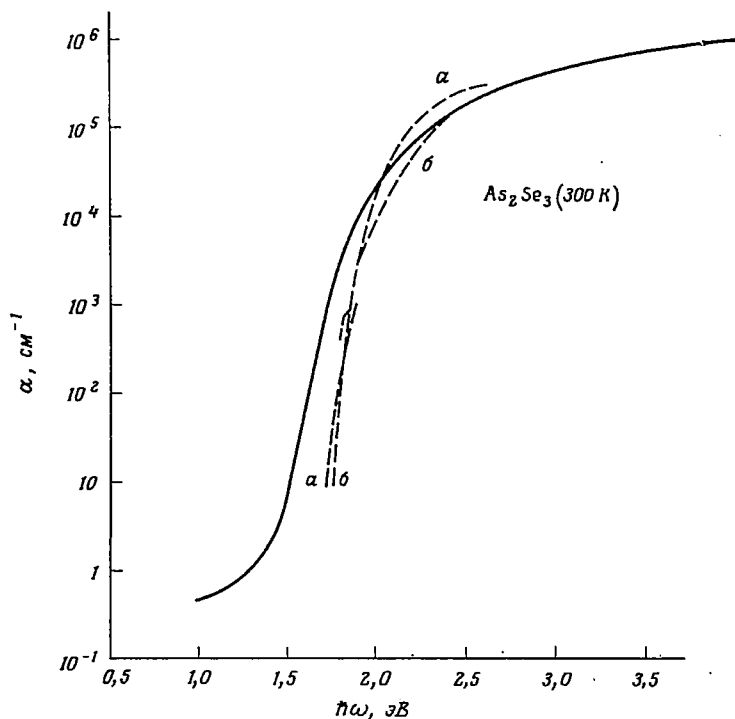
описанный Сэйведжем и Нилсеном [446] процесс дистилляции, который является эффективным методом для снижения в стекле содержания кислорода. Структура кристаллического As_2Se_3 аналогична структуре As_2S_3 . Измерение оптических свойств кристаллического As_2Se_3 были выполнены Шоу, Лиангом и Иоффе [455], Дрюсом и др. [898], Залленом и др. [903]¹⁾.

Край фундаментального оптического поглощения в аморфном As_2Se_3 исследовали Венгель и Коломиец [522], Эдмонд [148], Фелти и Майерс (частное сообщение), Дрюс и др. [898], Заллен и др. [903], Рокстад [436] и Шоу и др. [455]. Различные данные, касающиеся формы и положения края, хорошо согласуются друг с другом. На фиг. 9.18 на основании результатов нескольких исследователей представлена обобщенная кривая, которая сравнивается с соответствующей кривой для кристаллической фазы. При значениях $\alpha < 10^3 \text{ см}^{-1}$ поглощение экспоненциально изменяется с энергией фотонов, подчиняясь соотношению $\alpha =$

¹⁾ Оптические свойства кристаллического As_2Se_3 были исследованы также Авдришем и Соболевым [848], Белле, Коломийцем и Павловым [864], Соболевым, Донецких, Хворостенко [997].— *Прим. перев.*

$= \alpha'_0 \exp(\Gamma \hbar \omega)$, где $\Gamma \approx 20 \text{ эВ}^{-1}$. При энергиях фотонов выше 2 эВ изменение коэффициента поглощения точно подчиняется соотношению $\alpha \hbar \omega \sim (\hbar \omega - E_0)^2$ (см. фиг. 7.32), причем оптическая ширина запрещенной зоны при комнатной температуре, полученная экстраполяцией, равна 1,76 эВ. Температурный коэффициент E_0 вблизи комнатной температуры имеет значение порядка $-5 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} \cdot \text{К}^{-1}$.

Исследование зависимости края поглощения от температуры вплоть до 870 К, т. е. включая жидкое состояние, было выполнено



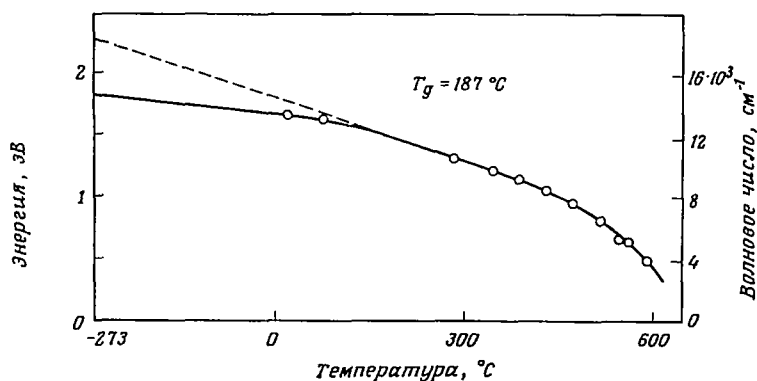
Ф и г. 9.18. Край оптического поглощения в аморфном (сплошная линия) и кристаллическом (пунктирные линии, *a* — $\mathcal{C} \parallel a$, *b* — $\mathcal{C} \parallel c$) As_2Se_3 при комнатной температуре.

Данные для аморфного As_2Se_3 получены Фелти и Майерсом (частное сообщение) и Эдмондом [148]. Данные для кристаллического As_2Se_3 взяты из работ Шоу и др. [455] и Заллена и др. [904].

Эдмондом [148]. Его результаты показаны на фиг. 7.38. Изменение с температурой верхних частей кривых 4—7 на этом графике согласуется с правилом Урбаха. Однако оказывается, что для кривых 8—11 значения коэффициента поглощения, соответствующие волновому числу 4000 см^{-1} ($\hbar \omega \approx 0,5 \text{ эВ}$), пропорциональны

проводимости на постоянном токе (фиг. 7.39), и, следовательно, можно предположить, что эта часть спектра обусловлена поглощением на свободных носителях (см. 7.6.5). Это становится яснее, если внимательно посмотреть на фиг. 9.19, где построена температурная зависимость энергии фотонов, соответствующей $\alpha = 10^2 \text{ см}^{-1}$. Спад энергии вблизи 450°C соответствует началу поглощения на свободных носителях. Остальная часть кривой приведена для того, чтобы продемонстрировать температурную зависимость оптической ширины запрещенной зоны.

Чтобы подтвердить предположение о природе поглощения, необходимо было бы провести измерения в области более высоких значений α . Однако, как будет видно ниже, результаты, полученные

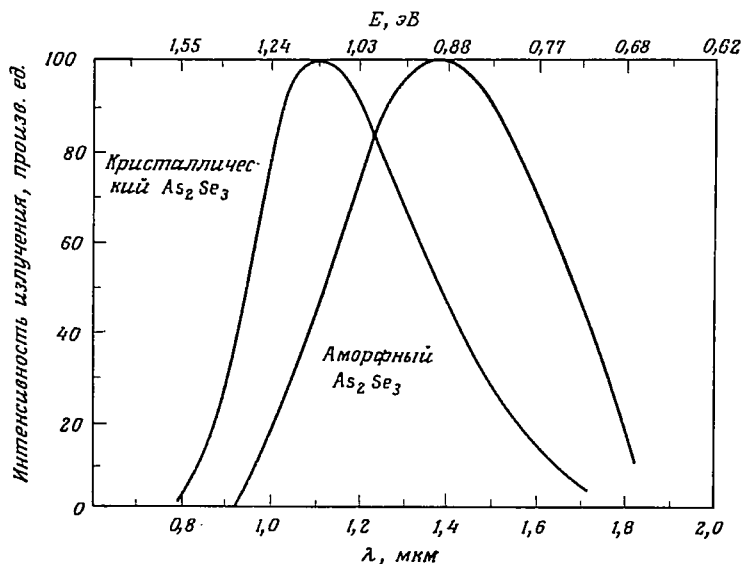


Фиг. 9.19. Температурная зависимость положения края оптического поглощения (соответствующего $\alpha = 10^2 \text{ см}^{-1}$) в аморфном и жидком As_2Se_3 [148] (см. фиг. 7.38).

при измерении термо-э.д.с., также подтверждают высказанное предположение. Из данных, приведенных на фиг. 9.19, мы можем оценить температурный коэффициент оптической ширины запрещенной зоны, который оказался равным $\sim -7 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} \cdot \text{K}^{-1}$ в твердом стекле и $\sim -1,7 \cdot 10^{-3} \text{ эВ} \cdot \text{K}^{-1}$ в жидком, т. е. при $T > T_g$. Более высокое значение температурного коэффициента ширины запрещенной зоны в жидкости по сравнению с коэффициентом в твердом стекле, как будет показано ниже, согласуется с температурным изменением проводимости в этих двух состояниях.

Об измерении электропоглощения в кристаллическом и стеклообразном As_2Se_3 было сообщено Коломийцем, Мазец и Эфендиевым [290]. В случае стекла результаты, которые аналогичны результатам, полученным для As_2S_3 (см. 9.3), при интерпретации с позиций теории Франца [176] дают отношение приведенной эффективной массы к массе свободного электрона $m^*/m_0 = 2,9 \pm 0,3$.

Рекомбинационное излучение в аморфном As_2Se_3 наблюдалось Коломийцем, Мамонтовой и Бабаевым [287]. Как видно из фиг. 9.20, при 77 К фотовозбуждаемое излучение в стекле имеет максимум при 0,88 эВ, а в кристалле As_2Se_3 — при 1,127 эВ. Полуширины полос излучения почти одинаковы в обоих случаях ($\sim 0,4$ эВ), но интенсивность излучения в стекле примерно в 60 раз меньше,



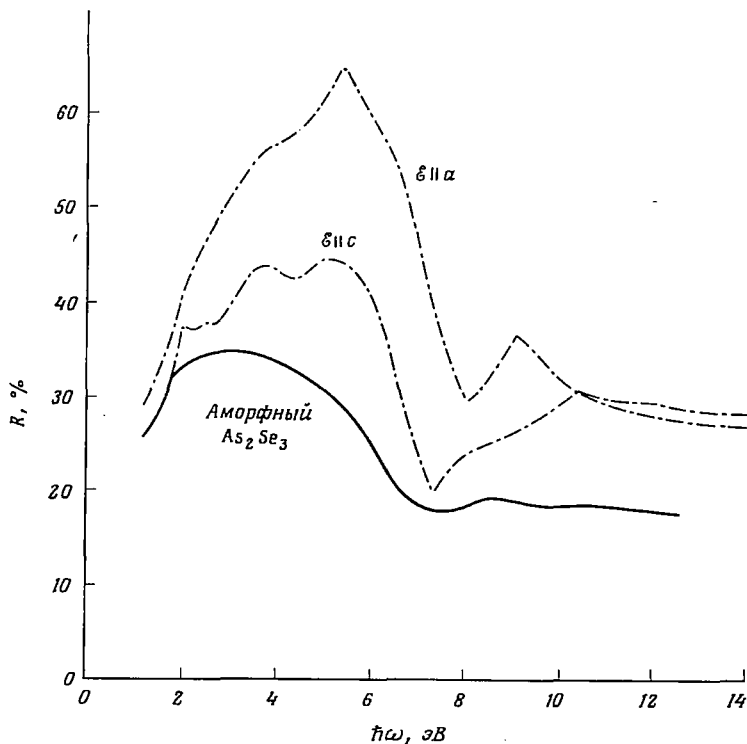
Ф и г. 9.20. Спектральное распределение рекомбинационного излучения в кристаллическом и аморфном As_2Se_3 при 77 К [287].

чем в кристалле. При 120 К основной максимум излучения расположен при 1,14 эВ и добавочный, значительно более слабый, при 1,71 эВ. Первый максимум связывается с рекомбинацией свободных носителей через уровни дефектов, второй — с рекомбинацией типа «зона — зона». Было обнаружено также, что избыток селена в стекле увеличивает интенсивность излучения, в то время как введение кислорода уменьшает ее.

Заллен и др. [904] сравнили спектры отражения аморфного и кристаллического As_2Se_3 при энергиях фотонов до 14 эВ. Из фиг. 9.21 видно, что в кристаллическом As_2Se_3 имеется две группы пиков, разделенных минимумом отражения вблизи 7—8 эВ. В аморфной фазе это разделение остается, но максимум низкоэнергетической группы сдвинут в сторону меньших энергий.

Измерения электрических свойств аморфного As_2Se_3 были проведены многими исследователями. По данным Эдмонда [149], сопротивление аморфного As_2Se_3 при 130° С составляет $1,54 \times 10^8$ Ом·см, а наклон прямой на графике зависимости $\ln \rho$ от $1/T$

равен 0,91 эВ. Используя температурный коэффициент оптической ширины запрещенной зоны ($\beta \approx 7 \cdot 10^{-4}$ эВ·К⁻¹), можно оценить энергию ($E_F - E_V$) активации проводимости величиной $0,91 - 1/2 \beta \times 300 = 0,81$ эВ. Сразу же отметим, что если проводимость считать собственной, то ширину запрещенной зоны по



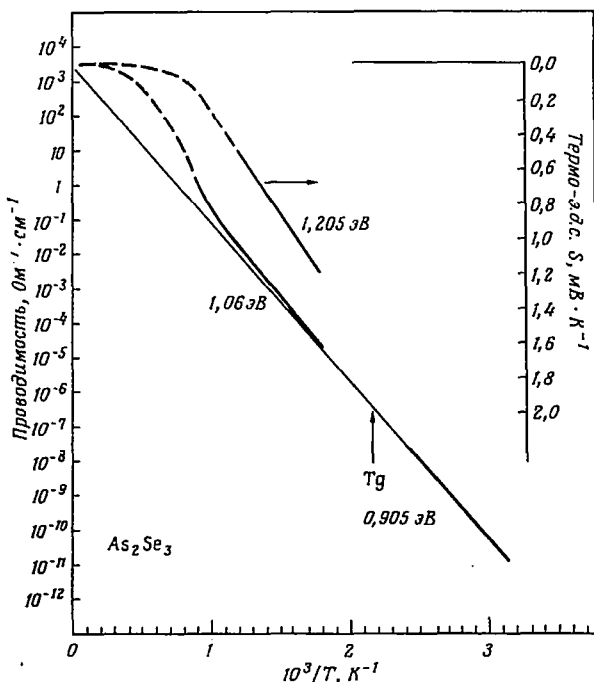
Ф и г. 9.21. Спектр отражения аморфного и кристаллического As_2Se_3 при комнатной температуре [482, 904].

подвижности получаем равной 1,62 эВ, в то время как оптическая ширина запрещенной зоны составляет 1,76 эВ (см. стр. 362).

Об измерении термо-э.д.с. в стекле сообщали Уфоф и Хили [514], которые обнаружили, что полярность термо-э.д.с. соответствует p -типу проводимости, однако значение S , определенное этими авторами, оказалось удивительно низким по сравнению со значениями, полученными для других аналогичных стекол, а именно для стекол системы $(\text{As}_2\text{Se}_3)_x(\text{As}_2\text{Te}_3)_{1-x}$, а также для стекол в жидком состоянии (см. [398]).

Наклон, полученный ими из графика зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ для As_2Se_3 (0,6 эВ), также существенно меньше тех значений, которые приводятся другими авторами.

Данные о проводимости и термо-э.д.с. As_2Se_3 в жидкой фазе были получены Эдмондом [148] и представлены на фиг. 9.22, где приводятся также данные о температурной зависимости проводимости в твердом стекле. Наклон прямой, описывающей зависимость $\ln \sigma$ от $1/T$ в жидком As_2Se_3 (т. е. наклон высокотемпературной ветви кривой, лежащей выше температуры размягчения T_g), равен 1,06 эВ, т. е. примерно на 0,15 эВ больше, чем в твердом

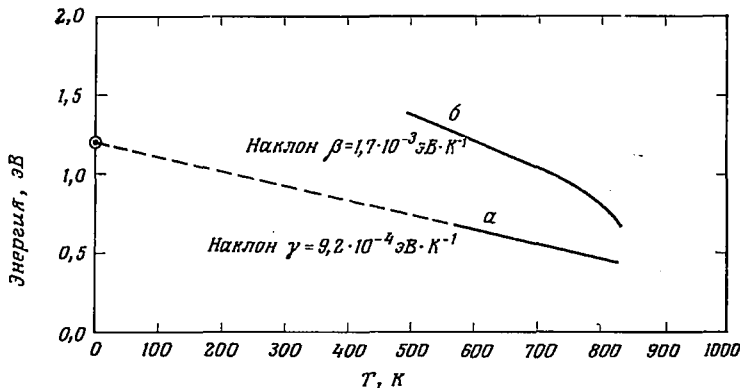


Ф и г. 9.22. Температурная зависимость проводимости и термо-э. д. с. в аморфном и жидком As_2Se_3 [148].

стекле. Увеличение наклона наводит на мысль о том, что с повышением температуры абсолютное значение температурного коэффициента энергии активации увеличивается (7.4.2) и вследствие этого ширина запрещенной зоны уменьшается. На фиг. 9.22 показана возможная экстраполяция к $(E_F - E_V) = 0$, соответствующая металлической проводимости с $\sigma \approx 3 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Из результатов по термо-э.д.с. в жидком As_2Se_3 наклон получается еще больше. Это непонятно; мы предполагаем, что наблюдаемое несоответствие обусловлено слабой отрицательной температурной зависимостью подвижности, а следовательно, и σ_0 . На фиг. 9.22 шкала для S выбрана так, чтобы можно было непосредственно сравнивать энергии активации проводимости и термо-э.д.с. Кроме

того, шкалы расположены так, что $S = 0$ соответствует «металлической» проводимости, равной $3 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; на графике изображена также возможная экстраполяция термо-э.д.с. к $S = 0$.

Следует напомнить, что результаты по термо-э.д.с. можно интерпретировать с позиций амбиполярной проводимости. Однако ни в данном стекле, ни во многих других стеклах о наблюдении



Ф и г. 9.23. *a* — изменение с температурой энергии активации проводимости ($E_F - E_V$), определенной из данных Эдмонда [149] по термо-э. д.с. в As_2Se_3 . *б* — температурная зависимость положения края оптического поглощения ($\alpha = 10^2 \text{ см}^{-1}$), взятая из фиг. 9.19.

термо-э.д.с., соответствующей *n*-типу проводимости, не сообщалось. Формула для термо-э.д.с. в случае одного типа носителей имеет вид

$$S(T) = -\frac{k}{e} \left[\frac{E(T)}{kT} + A \right],$$

где A — величина порядка единицы (см. 7.4.5) и $E(T) = (E_F - E_V)$. Таким образом, для $E(T) \geq kT$ из экспериментальных данных можно получить изменение $E(T)$ с температурой. Эта зависимость показана на фиг. 9.23 (кривая *a*). Температурный коэффициент энергии $E(T)$ в жидком стекле составляет около $9,2 \times 10^{-4} \text{ эВ} \cdot \text{К}^{-1}$. Можно ожидать, что γ примерно в 2 раза меньше температурного коэффициента оптической ширины запрещенной зоны β . Зависимость оптической ширины запрещенной зоны от температуры показана на фиг. 9.19 и воспроизведена на фиг. 9.23 (кривая *б*). Ясно видно, что коэффициент β приблизительно равен 2γ . Оба эти коэффициента примерно в три раза больше соответствующих коэффициентов в твердом стекле, и именно это различие ответственно за увеличение наклона на графике зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ при $T > T_g$, показанном на фиг. 9.22.

Температурный коэффициент изменения ширины запрещенной зоны E можно следующим образом выразить через коэффициент изменения ширины зоны под действием давления (см. 7.6.1):

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V - \frac{\alpha_V}{K_s} \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T.$$

Грант и Иоффе [202] определили коэффициенты смещения края оптического поглощения под действием давления в кристаллическом и аморфном As_2Se_3 . Их данные для двух температур при-

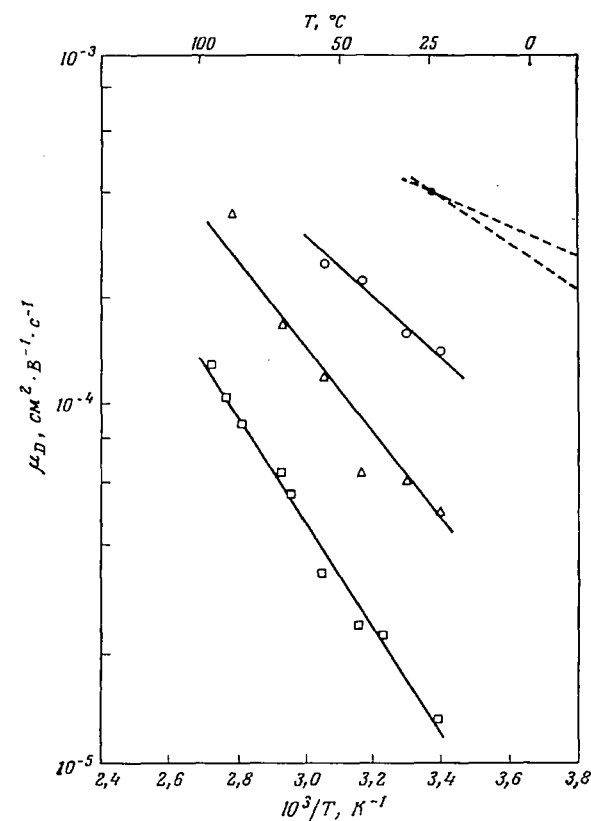
Таблица 9.3

	T, К	Энергия фотонов, эВ	$\partial E/\partial P \cdot 10^{-6}$ эВ·бар ⁻¹
As_2Se_3 , кристалл	274	2,00	-14
	80	2,10	-10
As_2Se_3 , пленка	274	1,98	-7,6
	80	2,10	-11,5

ведены в табл. 9.3. Значение α_V для стекла As_2Se_3 было определено Фелти и Майерсом [170]. При комнатной температуре он составляет $6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Сжимаемость K_s , по данным Коломийца и Распоповой [292], в стекле As_2Se_3 равна $\sim 10^{-5} \text{ бар}^{-1}$. Таким образом, в уравнении второй член справа (вклад, связанный с решеточным взаимодействием) приблизительно равен $+5 \cdot 10^{-5} \text{ эВ} \cdot \text{K}^{-1}$. Мы хотим особо подчеркнуть, что этот член не может быть ответственным за наблюдаемое значение коэффициента $(\partial E/\partial T)_P$, который равен $-7 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} \cdot \text{K}^{-1}$, поскольку он имеет противоположный знак. Главным членом, определяющим температурный коэффициент изменения оптической ширины запрещенной зоны, следовательно, является коэффициент $(\partial E/\partial T)_V$. Коломиец и Распопова [292] на основании данных, полученных при исследовании влияния температуры и давления, пришли к аналогичному заключению, хотя и с несколько другими численными результатами. Большое значение $(\partial E/\partial T)_V$ характерно не только для аморфной фазы, но, по-видимому, является свойством цепочечно-спиральных и слоистых структур. Предложенное Моттом [371] объяснение этой особенности цепочечных и слоистых структур состоит в том, что при повышении температуры расстояние между цепями или слоями *уменьшается*, т. е. повышение температуры действует в том же направлении, что и давление. Это объяснение можно проверить при исследовании, например, дифракции рентгеновских лучей.

О спектральной зависимости фотопроводимости в слоях As_2Se_3 , полученных испарением в вакууме, сообщали Шоу и др. [455], которые использовали образцы с планарным расположением элек-

тродов, а также Фелти, Луковский и Майерс [169], применявшие образцы в виде сэндвичей¹⁾. Последние авторы после пересчета фототока на один поглощенный фотон нашли, что максимум фотопроводимости лежит вблизи 1,82 эВ. Результаты детального



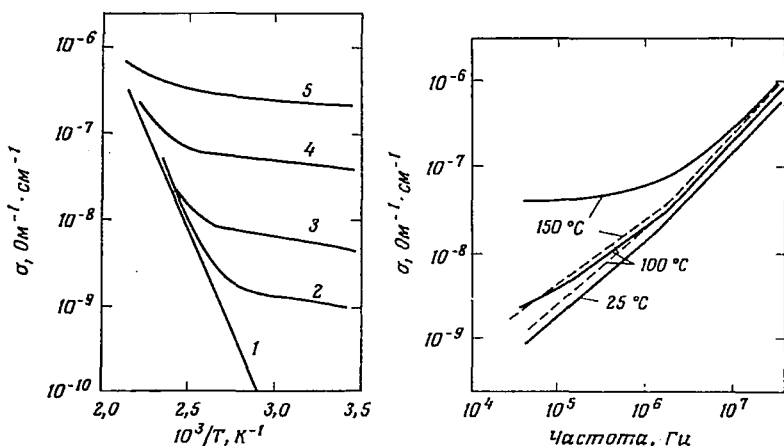
Ф и г. 9.24. Температурная зависимость дрейфовой подвижности дырок в аморфном As_2Se_3 для различных электрических полей [398].

□ — $9,4 \cdot 10^4$ В·см⁻¹; Δ — $18,8 \cdot 10^4$ В·см⁻¹; ○ — $28,2 \cdot 10^4$ В·см⁻¹; ● — $5,5 \cdot 10^4$ В·см⁻¹.

исследования квантового выхода не опубликованы, но Фелти и Майерс (частное сообщение) обнаружили, что зависимость генерации носителей заряда от длины волны и от электрического поля такая же, как в As_2S_3 и Se.

¹⁾ Первые результаты исследования фотопроводимости слоев стеклообразного As_2Se_3 были опубликованы Коломийцем и Любиным [919]. Позднее исследование фотоэлектрических свойств слоев и массивных образцов стеклообразного As_2Se_3 проводилось многими исследователями как в нашей стране, так и за рубежом. Обзор этих работ опубликован в журнале *Physica Status Solidi*, 17, 11 (1973).— *Прим. перев.*

Исследования дрейфовой подвижности в аморфном As_2Se_3 были выполнены Оуэном и Робертсоном [398], Коломийцем и Лебедевым [285] и Табаком [488]. В отличие от хорошо разрешаемого переноса, например, в аморфном Se перенос дырок в аморфном As_2Se_3 характеризуется статистическим размытием времен переноса, аналогичным тому, который наблюдается в As_2S_3 , а также в Se при низких температурах (см. гл. 10). Если «эффективную» подвижность определять по минимальному времени переноса, то она оказывается зависящей от поля (фиг. 9.24). Дырочная подвижность, «соответствующая нулевому полю», при комнатной температуре равна $\sim 5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и как функция температуры



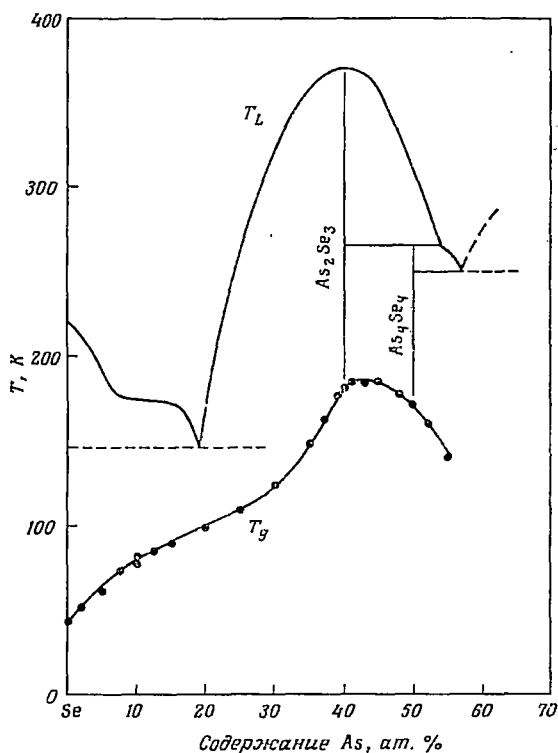
Ф и г. 9.25. Температурная и частотная зависимости проводимости в аморфном As_2Se_3 [258].

1 — проводимость, измеренная на постоянном токе; 2 — проводимость, измеренная на частоте $5 \cdot 10^4$ Гц; 3 — $3 \cdot 10^5$ Гц; 4 — $3 \cdot 10^6$ Гц; 5 — $1,4 \cdot 10^7$ Гц. Пунктирные линии на правом графике получены при вычитании из полной проводимости составляющей, измеренной на постоянном токе.

изменяется экспоненциально с энергией активации, примерно равной 0,5 эВ. Способ интерпретации не ясен. При условии хорошо разрешаемого переноса энергию активации, связанную с дрейфовой подвижностью, можно рассматривать как интервал энергий, занятый локализованными состояниями, у края разрешенной зоны (7.4.3). Однако в случае интервала порядка 0,5 эВ проводимость при комнатной температуре должна быть перескоковой, что трудно согласовать с наблюдаемым значением S , равным $\sim 10^3 - 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (фиг. 7.9).

Проводимость на переменном токе аморфного As_2Se_3 как функция частоты и температуры была исследована Оуэном и Робертсоном [398], а также Ивкиным и Коломийцем [258]. Результаты последних авторов показаны на фиг. 9.25 (см. также фиг. 7.18).

Хотя температурная зависимость не точно совпадает с той, которую следует ожидать в случае перескоковой проводимости по состояниям, лежащим вблизи E_F [уравнение (7.15)], но совершенно очевидно, что она и не столь велика, чтобы предполагать, будто проводимость осуществляется за счет перескоков по локализованным состояниям, расположенным вблизи края зоны. Как



Ф и г. 9.26. Температура размягчения и фазовая диаграмма в системе Se—As [384].

показывают оценки, сделанные на основе этих данных, значение $N(E_F)$ в As_2Se_3 равно $\sim (2 \div 3) \cdot 10^{18} \text{ см}^3 \cdot \text{эВ}^{-1}$.

Изменение температуры размягчения в системе As — Se и фазовая диаграмма были исследованы Майерсом и Фелти (фиг. 9.26). Эти авторы высказывают предположение, что вначале добавление As в Se приводит к разрыву селеновых цепей, затем, при более высоких концентрациях As, появляются структурные единицы типа $AsSe_{3/2}$, которые при концентрации мышьяка 40—45% и при подходящих условиях объединяются в гомогенную случайную сетку. При содержании As в Se порядка 55% стекла можно получать закалкой расплава.

Температурную зависимость проводимости на постоянном токе в системе As — Se исследовали Халс и Мак-Миллан (частное сообщение). При изменении состава от Se до $As_{10}Se_{90}$ энергия активации проводимости уменьшается от 1 до 0,9 эВ. Дальнейшее добавление As не влияет на энергию активации, которая остается равной $0,9 \pm 0,04$ эВ для всех составов, лежащих справа от As_2Se_3 вплоть до границы стеклообразования. Однако значение проводимости, соответствующее комнатной температуре, при переходе от $As_{10}Se_{90}$ к As_2Se_3 возрастает в 10^4 раз. Эдмонд [149] (см. табл. 9.2) обнаружил, что максимальная проводимость наблюдается при стехиометрическом содержании компонентов. Эти результаты означают, что величина C (фиг. 7.8) для $As_{10}Se_{90}$ равна примерно $10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (как в случае перескоковой проводимости) и что с увеличением концентрации As величина C быстро увеличивается, достигая в As_2Se_3 значения $\sim 10^3 - 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Повидимому, существует интересная взаимосвязь между поведением величины C и изменением структуры стекла, о котором свидетельствует изменение T_g в этой системе (фиг. 9.26).

Измерение оптических свойств As_2Se_3 в инфракрасной области спектра было выполнено Фелти, Луковским и Майерсом [169], Тейлором, Бишопом и Митчеллом [500], Остином и Гарбе [31]. Спектр поглощения, полученный Остином и Гарбе, показан на фиг. 7.41 и 7.18. Тейлор и др., используя измерительную волноводную линию, определили коэффициент поглощения в интервале частот $1 - 6 \cdot 10^9$ Гц, т. е. в той области, которая не охватывается измерениями проводимости на переменном токе и оптических свойств в инфракрасной области спектра.

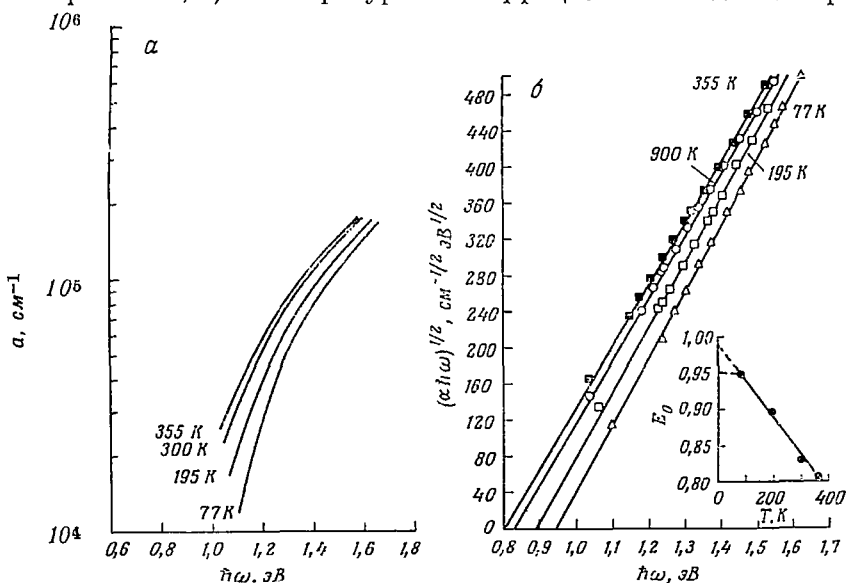
9.5. ТРИТЕЛЛУРИД МЫШЬЯКА As_2Te_3

В отличие от As_2S_3 и As_2Se_3 , As_2Te_3 не удается получить в виде стекла при охлаждении расплава, за исключением того случая, когда используется техника очень быстрой закалки. Наиболее удобным методом получения As_2Te_3 в стеклообразном состоянии является вакуумное испарение слитков, получаемых при реакции составных элементов в запаянных кварцевых ампулах, и осаждение на подложки, охлажденные жидким азотом [536]. При скорости осаждения $400 \text{ \AA} \cdot \text{с}^{-1}$ можно получать слои толщиной до 5000 \AA .

Край оптического поглощения в аморфном As_2Te_3 при комнатной температуре, определенный Рокстадом [436], показан на фиг. 7.24 и 7.31. Наклон экспоненциального участка Γ ($\alpha = \alpha'_0 e^{\Gamma h\nu}$) равен примерно 19 эВ^{-1} . При более высоких значениях энергии фотонов спектральная зависимость коэффициента поглощения удовлетворяет соотношению $\alpha h\nu = 5,4 \cdot 10^5 (\hbar\omega - 0,82)^2$ (фиг. 7.32). Как обнаружили Вайзер и Бродский, в исследованных ими плен-

ках As_2Te_3 $\alpha \hbar\omega = 4,7 \cdot 10^5 (\hbar\omega - 0,83)^2$, что очень хорошо согласуется с данными Рокстада.

Вайзер и Бродский исследовали также температурную зависимость поглощения в области $\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$. Их результаты представлены в виде зависимостей $\ln \alpha$ от $\hbar\omega$ (фиг. 9.27, а) и $(\alpha \hbar\omega)^{1/2}$ от $\hbar\omega$ (фиг. 9.27, б). Температурный коэффициент оптической ширины



Ф и г. 9.27. Температурные изменения края оптического поглощения в аморфном As_2Te_3 , представленного в виде различных зависимостей от частоты падающего света [536].

а — $\ln \alpha$ от $\hbar\omega$; б — $(\alpha \hbar\omega)^{1/2}$ от $\hbar\omega$.

На вставке показана температурная зависимость отрезков, отсекаемых прямыми на оси $\hbar\omega$.

запрещенной зоны E_0 , определяемый по пересечению прямых с осью $\hbar\omega$, равен $-5 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} \cdot \text{К}^{-1}$.

Температурная зависимость проводимости в аморфном As_2Te_3 в соответствии с данными Вайзера и Бродского в интервале температур 220—350 К удовлетворяет соотношению

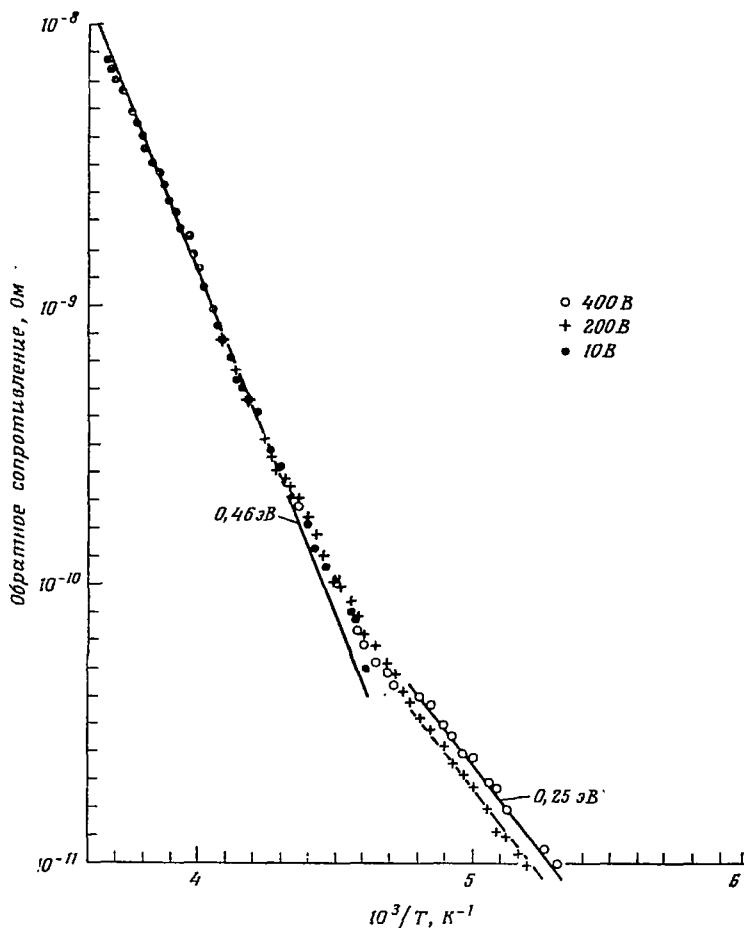
$$\sigma = C \exp \left(-\frac{E}{kT} \right),$$

где $C = 600 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $E = 0,4 \pm 0,02 \text{ эВ}$. Вблизи 400 К происходит кристаллизация стекла, которая сопровождается резким увеличением проводимости примерно на пять порядков величины.

Учтя температурный коэффициент оптической ширины запрещенной зоны, мы можем оценить энергию активации проводимости при комнатной температуре: $E = 0,4 - 1/2 \beta \times 300 = 0,325 \text{ эВ}$. Таким образом, как и для As_2S_3 и As_2Se_3 , $2E$ меньше оптической

ширины запрещенной зоны E_0 (в данном случае на 0,15 эВ) и уровень Ферми смещен относительно середины запрещенной зоны по подвижности в сторону валентной зоны.

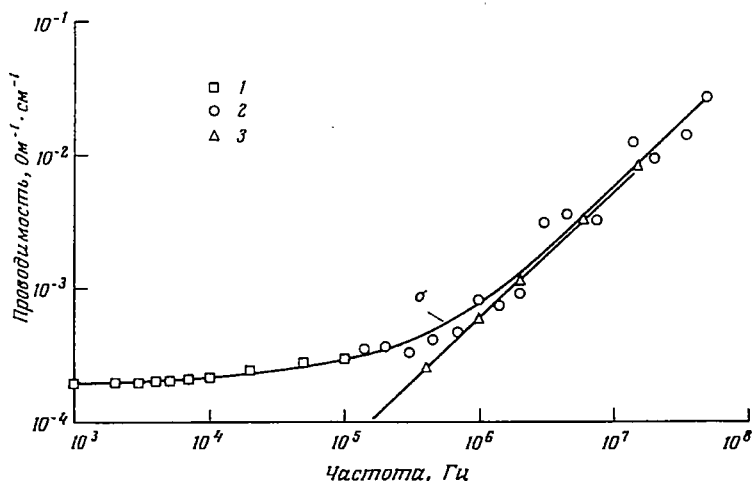
Кройтору и др. [109] также измеряли температурную зависимость проводимости пленок аморфного As_2Te_3 . Их результаты



Ф и г. 9.28. Температурная зависимость проводимости в аморфном As_2Te_3 . [109].

для трех значений приложенного напряжения для одной из пленок показаны на фиг. 9.28. Энергия активации в случае этой пленки (толщина которой значительно больше толщины слоев, использовавшихся в опытах Вайзера и Бродского) равна 0,46 эВ. При температурах ниже 220 К и при полях выше $2 \cdot 10^4$ В·см⁻¹ наблюдается вторая энергия активации, равная 0,25 эВ. Возможно, это

соответствует переходу к проводимости по локализованным состояниям, лежащим вблизи края валентной зоны. В таком случае из их результатов следует (см. 7.4), что энергетический интервал, занятый локализованными состояниями, равен 0,21 эВ минус некоторый вклад в энергию активации 0,25 эВ, связанный с энергией активации перескока. Хотя данные представлены в виде температурной зависимости обратного сопротивления, изменение отрезков, отсекаемых температурными характеристиками на оси



Ф и г. 9.29. Частотная зависимость проводимости в аморфном As_2Te_3 при комнатной температуре [436].

1 — измерения на мосте; 2 — измерения на Q-метре; 3 — ($\sigma \sim 1,9 \cdot 10^{-4}$) $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

ординат, в 10^4 раз вполне разумно для предполагаемого механизма проводимости. В низкотемпературной области и при высоких полях Кройтору и др. обнаружили нелинейное поведение вольтамперных характеристик; получена зависимость вида $I \sim V^2/d^3$, которая ожидается в случае проводимости, ограниченной объемным зарядом.

Используя значение C (отрезок на оси ординат, отсекаемый температурной характеристикой проводимости), полученное Вайзером и Бродским, и значение β , определенное из оптических данных, можно оценить величину σ_0 для As_2Te_3 : $\sigma_0 \sim 600 \exp(\beta/2k) \approx 33 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Это значение несколько ниже того, которое можно ожидать в случае проводимости по нелокализованным состояниям, но существенно выше того, которое должно иметь место в случае перескоковой проводимости.

Относительно фотопроводимости в аморфном As_2Te_3 сообщали Вайзер и Бродский. Они нашли, что в области комнатной температуры при энергии падающих фотонов 1,08 эВ и потоке $6,5 \times$

$\times 10^{17}$ фотон·см⁻²·с⁻¹ сопротивление этого материала изменяется на 10%. Измеряя время жизни по начальному спаду фотопроводимости ($\sim 5 \cdot 10^{-8}$ с, за которым следует значительно более медленная составляющая), эти авторы установили, что нижний предел подвижности равен $0,3 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Измерение проводимости пленок As_2Te_3 на переменном токе при комнатной температуре было проведено Рокстадом [436]. Результаты показаны на фиг. 9.29. Поведение проводимости в области частот выше примерно 10^6 Гц описывается соотношением $\sigma(\omega) \sim \omega^s$ при $s \approx 0,8-0,9$. При анализе полученных данных в соответствии с уравнением (7.7) плотность состояний на уровне Ферми получается очень высокой ($\sim 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$). Поллак [420] предположил, что в этом материале может осуществляться перескоковый механизм проводимости с многократным захватом.

Температурная зависимость проводимости и термо-э.д.с. в жидком As_2Te_3 была измерена Эдмондом [148, 149]. Его результаты показаны на фиг. 7.20 и обсуждались в гл. 7.

9.6. СМЕШАННЫЕ БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ

9.6.1. СИСТЕМА $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{As}_2\text{Te}_3$

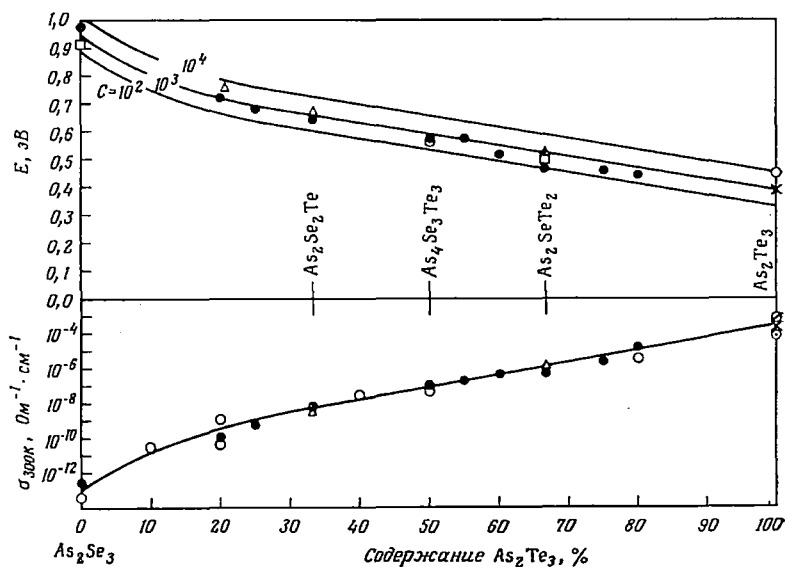
Эта система халькогенидов была изучена Венгель и Коломийцем [522], Уфофом и Хили [514], Эдмондом [148, 149], Вайзером, Фишером и Бродским [537]. Методом закалки можно получить массивные образцы с содержанием As_2Te_3 , достигающим 70—80%. Во всем диапазоне составов проводимость удовлетворяет соотношению $\sigma = C \exp(-E/kT)$ в пределах нескольких порядков. Изменение энергии активации E и проводимости при комнатной температуре в зависимости от состава показано на фиг. 9.30. Результаты многих исследователей хорошо согласуются друг с другом. В этой смешанной системе величина C не зависит от состава, в чем можно убедиться, приняв значения C , равным 10^2 , 10^3 или $10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и вычислив изменение E в зависимости от состава (см. также фиг. 9.2). Возможно, что теллур изоморфно замещает селен и не приводит к значительным изменениям структуры ближнего порядка. Дальнейшее подтверждение этого вывода было получено при измерении теплопроводности, которая, по данным Уфофа и Хили [514], во всем диапазоне составов остается равной $4 \cdot 10^{-3} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$).

Как сообщалось, в системе $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{As}_2\text{Te}_3$ термо-э.д.с. при изменении состава ведет себя несколько необычно ([514, 522]).

¹) Изменение теплопроводности и ее температурной зависимости в стеклообразном As_2Se_3 при добавлении в него Ge, Ag и Cu было исследовано Штоурачем, Коломийцем и Шило [1023], Коломийцем, Шило, Штоурачем, Музиллом и Штрба [948].— *Прим. перев.*

Однако мы не будем обсуждать эти результаты. Изменение термо-э.д.с. с температурой в As_2SeTe_2 (т. е. в $As_2Se_3 \cdot 2As_2Te_3$) и As_2Se_2Te (т. е. в $2As_2Se_3 \cdot As_2Te_3$) в жидком состоянии дает энергии активации близкие, но несколько более высокие, чем те, которые наблюдаются в температурной зависимости проводимости (см. фиг. 7.20 и табл. 7.2).

Края оптического поглощения в As_2SeTe_2 и As_2Se_2Te были исследованы Эдмондом [148], а в $As_4Se_3Te_3$ Рокстадом [436] (см.



Ф и г. 9.30. Изменение энергии активации проводимости и проводимость при комнатной температуре в системе $As_2Se_3 - As_2Te_3$.

○ — данные работы [514]; ● — [522]; × — [536]; ∅ — [436]; □ — [149]; △ — [342]; ⊙ — [109].

фиг. 7.24). Сдвиг края поглощения с составом можно коррелировать с изменением E , показанным на фиг. 9.30.

Первое опубликованное сообщение о рекомбинационном излучении в аморфном полупроводнике (нелегированном) принадлежит Коломийцу, Мамонтовой и Негрескулу [288]. Излучение наблюдалось в стекле состава $As_2Se_3 \cdot As_2Te_3$. Возбуждение осуществлялось ультрафиолетовым излучением, и образец находился при температуре жидкого азота. Энергия небольшого пика излучения при 1,16 эВ близка к величине щели подвижности, ожидаемой при 77 К, а большой пик при 0,67 эВ, вероятно, обусловлен рекомбинацией через уровни, лежащие вблизи середины запрещенной зоны. Аналогичные исследования, выполненные Коломийцем и др. [291] в аморфных As_2S_3 и As_2Se_3 , были описаны в настоящей главе ранее.

Эксперименты по детальному исследованию фотопроводимости в пленках $As_2Se_3 \cdot 2 As_2Te_3$ были выполнены Вайзером и др. [536]. Эти результаты обсуждаются в 7.5.

9.6.2. СИСТЕМА $As_2S_3 - As_2Se_3$

Об измерениях электрических и оптических свойств образцов этой смешанной системы, а также образцов произвольного состава в тройной системе $As - Se - S$ сообщали Байдаков, Борисова и Ипатьева [38], Фелти и Майерс (частное сообщение), Фелти, Луковский и Майерс [169] и Эдмонд [148]. Интересной особенностью системы $As_2Se_3 - As_2S_3$ (см. фиг. 9.2) является то, что добавление As_2S_3 к As_2Se_3 увеличивает сопротивление при комнатной температуре значительно сильнее, чем можно было ожидать из относительно слабого изменения энергии активации проводимости. Такое поведение можно объяснить изменением величины C , которое показано на фиг. 9.2. Мы предполагаем, что проводимость As_2S_3 вблизи комнатной температуры осуществляется посредством перескоков по локализованным состояниям у края валентной зоны и что при добавлении As_2Se_3 диапазон локализованных состояний уменьшается.

9.6.3. СИСТЕМА $As_2S_3 - As_2Te_3$

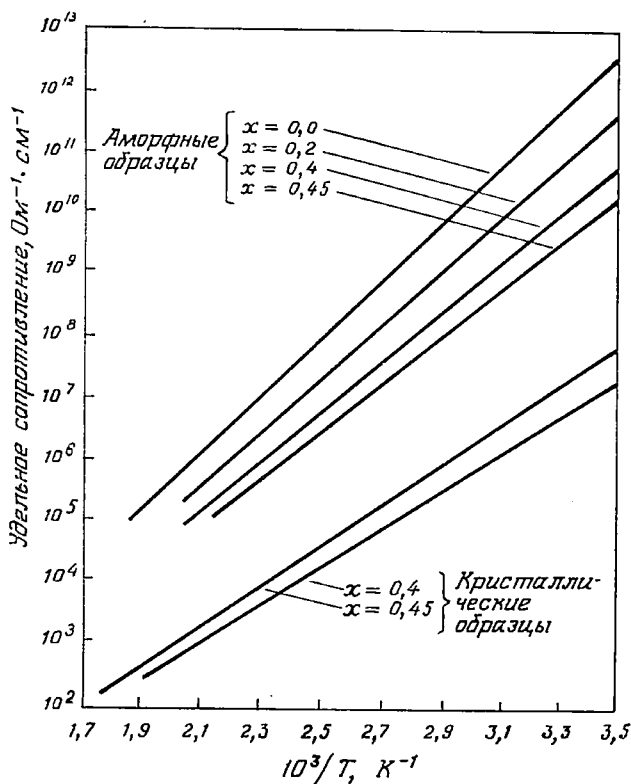
О детальных измерениях электрических свойств в системе $As - S - Te$ сообщали Минами, Хаттори, Накамата и Такака [354]. Было установлено, что предэкспоненциальный множитель C ($\sigma = C \exp(-E/kT)$) не зависит от состава, за исключением образцов с высоким содержанием серы.

9.6.4. СИСТЕМА $As_2Se_3 - Sb_2S_3$

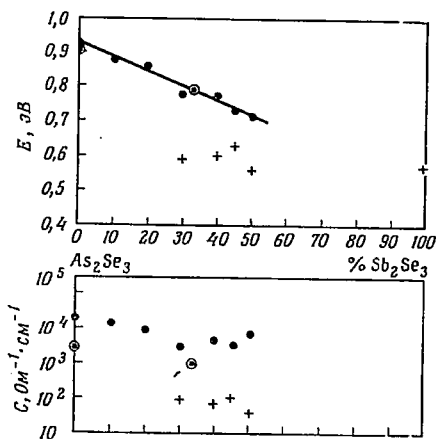
Эта смешанная система бинарных аморфных сплавов была исследована Платакисом, Садагопаном и Гатосом [415]. По данным этих авторов, закалка расплава с использованием непрерывного вращения ампулы с расплавом дает возможность получать стекла, содержащие до 50% Sb_2Se_3 .

На фиг. 9.31 сравнивается температурная зависимость сопротивления стекол нескольких составов с данными, полученными на поликристаллических материалах. Значения наклонов этих кривых (E) и предэкспоненциальных множителей (C) показаны на фиг. 9.32. Там же приводятся данные, полученные Эдмондом [149] для аморфного $As_4Sb_2Se_9$ (т. е. для $2As_2Se_3 \cdot Sb_2Se_3$).

Платакис и др. измерили также при комнатной температуре и при 77 К оптическое поглощение вплоть до $\alpha = 10^2 \text{ см}^{-1}$. Сдвиг края поглощения с составом соответствует изменению E . Прибли-



Ф и г. 9.31. Температурная зависимость удельного сопротивления в системе $(1-x) \text{As}_2\text{Se}_3 \cdot x \text{Sb}_2\text{Se}_3$ [415].



Ф и г. 9.32. Изменение величин E и C [$\sigma = C \exp(-E/kT)$] в системе $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$.

● — аморфные вещества; + — поликристаллические вещества [415]; ○ — аморфные вещества [149].

зительно экспоненциальные края эти авторы предпочли разделить на 2 прямые линии, подчиняющиеся соотношению $\alpha \sim (\hbar\omega - E_0)^2$, и на основании этого сделали вывод о наличии непрямых переходов с участием фононов. Если же за оптические ширины зон принять энергии фотонов, соответствующие $\alpha \approx 10^3 \text{ см}^{-1}$, то оказывается, что они на 0,25 эВ больше тех значений, которые приводятся Платакисом и др., и несколько больше соответствующих значений $2E$. Температурный коэффициент края поглощения равен $(6-7) \cdot 10^{-4} \text{ эВ} \cdot \text{К}^{-1}$.

9.7. ТЕЛЛУРИД ГЕРМАНИЯ GeTe

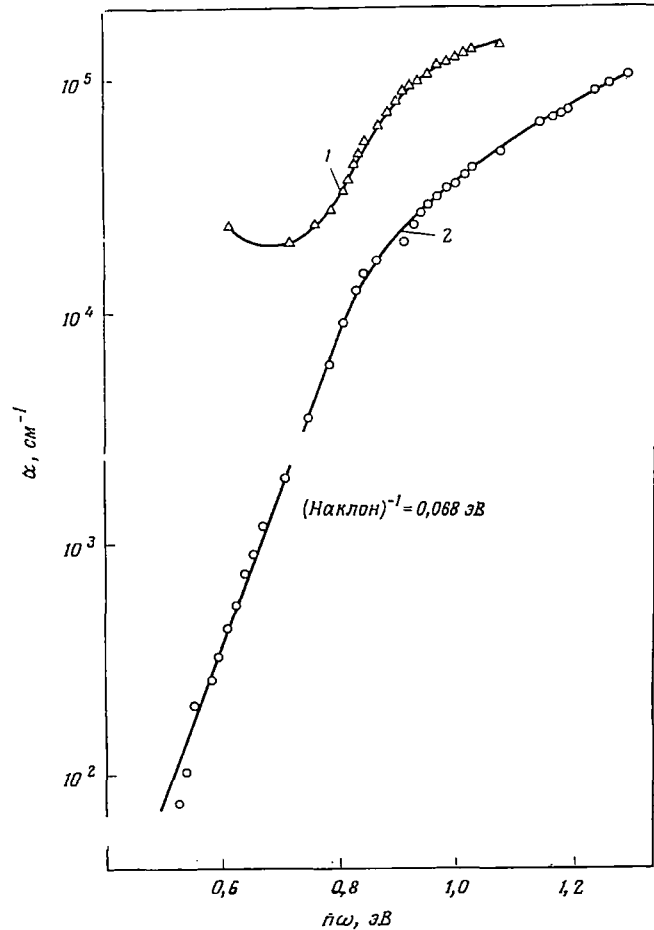
Аморфные слои GeTe можно получить методом вакуумного испарения или распыления с осаждением на подложки, температура которых ниже 50°C . При более высокой температуре подложек получающиеся слои являются либо поликристаллическими с ромбоэдрической структурой или же со структурой типа NaCl, либо представляют собой смесь двух фаз. Несмотря на то что при 600°C пары в основном состоят из GeTe, чтобы избежать избытка Te в слоях, вероятно, следует использовать материал, обогащенный германием.

Структурные исследования аморфных слоев $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$ были проведены Беттсом, Биненштоком и Овшинским [52], которые, исходя из кривой радиального распределения, полученной по данным дифракции рентгеновских лучей, нашли, что расстояние между ближайшими соседями в первой и второй координационных сферах равны 2,7 и 4,2 Å. Отсутствие пика, соответствующего расстоянию между атомами, равному 3 Å, наводит на мысль о том, что локальная координация в аморфном и кристаллическом материалах различна. Эти результаты совместно с данными, полученными Сентурия, Хьюсом и Адлером [453] при исследовании ядерного магнитного резонанса, обсуждались Адлером, Коэном, Фэгеном и Томпсоном [7]. Эти авторы предложили модель связей в GeTe, в которой все валентности насыщены (см. фиг. 2.15, в). Структура GeTe была исследована также Чопрой и Боллом [94] (см., кроме того, [138]).

Об электрических и оптических свойствах аморфного GeTe сообщали Бол и Чопра [36, 37], Тсу, Ховард и Исаки [510] и Ховард и Тсу [252].

Края оптического поглощения в аморфном и кристаллическом GeTe при комнатной температуре, по данным Бола и Чопры [36], приведены на фиг. 9.33. Хотя большого различия в положении двух краев нет, однако в действительности кристаллический GeTe является полупроводником с малой шириной запрещенной зоны ($\sim 0,3 \text{ эВ}$), но край его смещен в сторону больших энергий вследствие большого сдвига Бурштейна. Край поглощения в сло-

ях характеризуется наличием обычного экспоненциального «хвоста», однако наклон его $\Gamma \approx 15 \text{ эВ}^{-1}$ меньше тех значений, которые получены для большинства других материалов (см. табл. 7.4).



Ф и г. 9.33. Край оптического поглощения в кристаллическом (1) и аморфном (2) GeTe [36].

Тсу и др. нашли, что край поглощения в этом материале является еще более пологим ($\Gamma \approx 13 \text{ эВ}^{-1}$). Обе группы авторов отмечают, что выше экспоненциального края изменение коэффициента поглощения удовлетворяет соотношению $\alpha \hbar\omega = B (\hbar\omega - E_0)^2$. Бол и Чопра получили $B = 6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1} \cdot \text{эВ}^{-1}$, $E_0 = 0,8 \text{ эВ}$, а, согласно Тсу и др., $B = 2,1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1} \cdot \text{эВ}^{-1}$, $E_0 = 0,7 \text{ эВ}$.

Электропроводность аморфного GeTe подчиняется соотношению $\sigma = C \exp(-E/kT)$ с $E = 0,3-0,4 \text{ эВ}$. Типичные данные,

полученные Боллом и Чопрой [37], показаны на фиг. 9.34. Резкое уменьшение сопротивления вблизи 400 К соответствует необратимому переходу в кристаллическую фазу, удельное сопротивление которой (оно показано на вставке) изменяется с температурой в соответствии с зависимостью, характерной для вырожденного полупроводника. Предэкспоненциальный множитель для аморфного слоя равен примерно $700 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Отметим, что Тсу и др. нашли много меньшее значение $C \approx 100 \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$.

О нелинейных вольт-амперных характеристиках, о проводимости на переменном токе и о туннельной спектроскопии в слоях GeTe сообщалось в работе Бола и Чопры [37]. Эти результаты не будут здесь обсуждаться, так как они аналогичны описанным для других материалов.

Детальное измерение фотопроводимости в аморфном GeTe было описано Ховардом и Тсу [252]; их данные можно интерпретировать, исходя из существования у края валентной зоны (предполагается, что имеет место проводимость p -типа) локализованных

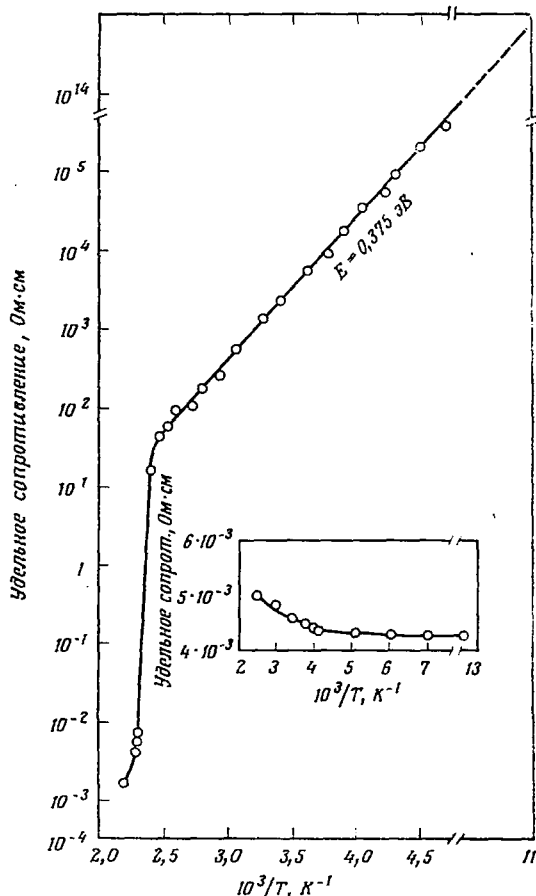
состояний, распределенных в интервале 0,2 эВ.

Фиг. 9.34. Температурная зависимость удельного сопротивления пленки GeTe толщиной 680 Å [37].

На вставке показано поведение пленки после кристаллизации.

Результаты и анализ аналогичны описанным для $\text{As}_2\text{Se}_3 \times 2 \text{As}_2\text{Te}_3$ в 7.5.

Интересное исследование зависимости порога фотопроводимости от электрического поля в аморфном GeTe было проведено Стайлесом, Чангом, Исаки и Тсу [475].



9.8. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СТЕКЛА

Здесь будут описаны результаты, полученные для аморфных полупроводников, состоящих из нескольких элементов, поскольку такие материалы представляют интерес с практической точки зрения. Однако в связи с тем, что классификация монокомпонентных стекол является затруднительной, а свойства их аналогичны свойствам стекол более простых систем, мы остановимся лишь на некоторых данных. Большое количество статей о свойствах материалов, обладающих пороговым переключением и эффектом памяти под действием сильного электрического поля, собрано в Трудах Симпозиума по полупроводниковым эффектам в аморфных материалах ¹⁾ и в Трудах Международной конференции по аморфным и жидким полупроводникам ²⁾, ³⁾.

Большинство материалов, обладающих эффектом переключения и наиболее детально исследованных, основано на As_2Te_3 , к которому в количестве до 20% добавляются один или несколько элементов Ge, Si, S, P. В частности, Фаген и Фрицше [165, 166] сообщали об оптических и электрических свойствах объемных образцов и пленок состава $As_{35}Te_{40}Ge_{11}S_{11}P_3$. Проводимость этого материала подчиняется соотношению $\sigma = C \exp(-E/kT)$ с $E \approx 0,45$ эВ. Малое значение C ($\approx 10^2$ Ом⁻¹·см⁻¹) и наличие слабого изгиба на графике зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ наводят на мысль, что проводимость осуществляется перескоками по локализованным состояниям. В таких сплавах, обладающих наряду со структурным беспорядком беспорядком по химическому составу, области локализованных состояний у краев зон являются более протяженными, чем в элементарных аморфных полупроводниках или бинарных системах. Край оптического поглощения в упомянутом выше составе и в других аналогичных материалах показаны на фиг. 7.33. Выше экспоненциального «хвоста» поглощения спектральная зависимость коэффициента поглощения удовлетворяет соотношению $\alpha \hbar \omega \sim (\hbar \omega - E_0)^s$ с $s = 3$ в отличие от более привычного значения $s = 2$. Кроме того, значение коэффициента поглощения при энергии фотонов, соответствующей удвоенной энергии активации для проводимости ($2E$), меньше, чем в большинстве других аморфных материалов. Эти наблюдения снова заставляют думать, что в многокомпонентных стеклах плотность состояний и степень локализации несколько отличны от случая простых систем. Тем не менее многие другие свойства, например фотопроводимость,

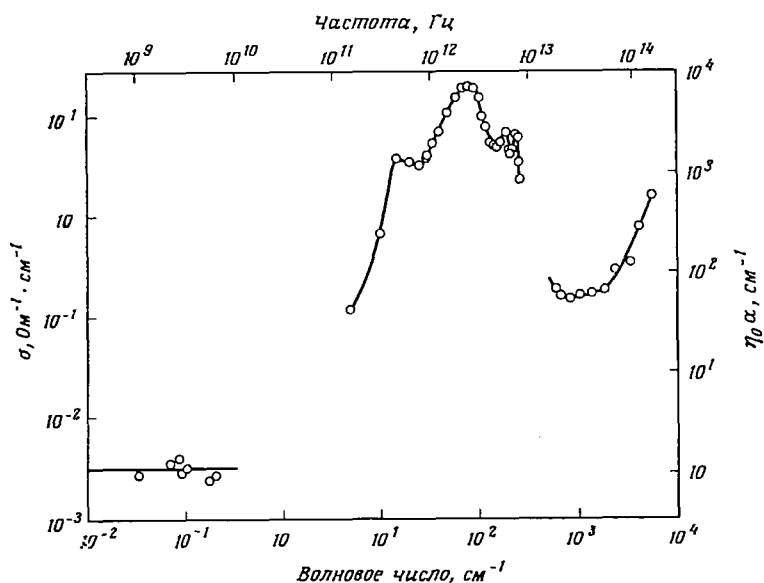
¹⁾ Journ. Non-Crystalline Solids, 2 (1970).

²⁾ Journ. Non-Crystalline Solids, 4 (1970).

³⁾ Первое сообщение об эффекте переключения в многокомпонентных халькогенидных стеклах было опубликовано Коломийцем и Лебедевым [778]. — *Прим. перев.*

проводимость на переменном токе, эффект Холла и т. д., аналогичны описанным для других материалов.

Оказывается, что стекла, содержащие Tl, также имеют свои специфические свойства. Мы упомянем здесь о температурной зависимости проводимости в жидком состоянии, полученной Эдмондом [149] и показанной на фиг. 7.20. При повышении температу-



Фиг. 9.35. Частотная зависимость проводимости (оптического поглощения) в стекле состава $\text{Tl}_2\text{Se} \cdot \text{As}_2\text{Te}_3$ [54].

ры энергия активации проводимости уменьшается — особенность, проявляемая другими материалами только при приближении к проводимости металлического типа порядка $10^3 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Частотная зависимость проводимости в $\text{Tl}_2\text{Se} \cdot \text{As}_2\text{Te}_3$ в широком интервале частот (оптическое поглощение), исследованная Бишопом, Тейлором, Митчеллом и Слэком [54], показана на фиг. 9.35. Увеличение проводимости, о котором говорилось в 7.4 в случае других материалов, в $\text{Tl}_2\text{Se} \cdot \text{As}_2\text{Te}_3$ не наблюдается, по крайней мере до частоты 10^{10} Гц. Это может быть объяснено тем, что любой вклад перескоковой проводимости маскируется высокой проводимостью на постоянном токе, характерной для этого материала. Выше фонового спектра, но ниже края основного поглощения наблюдается другая область, в которой проводимость не зависит от частоты. Бишоп и др. на основании того, что температурная зависимость поглощения в этой области характеризуется той же энергией активации, что и проводимость на постоянном токе, связывают ее с поглощением на свободных носителях.

СЕЛЕН, ТЕЛЛУР И ИХ СПЛАВЫ

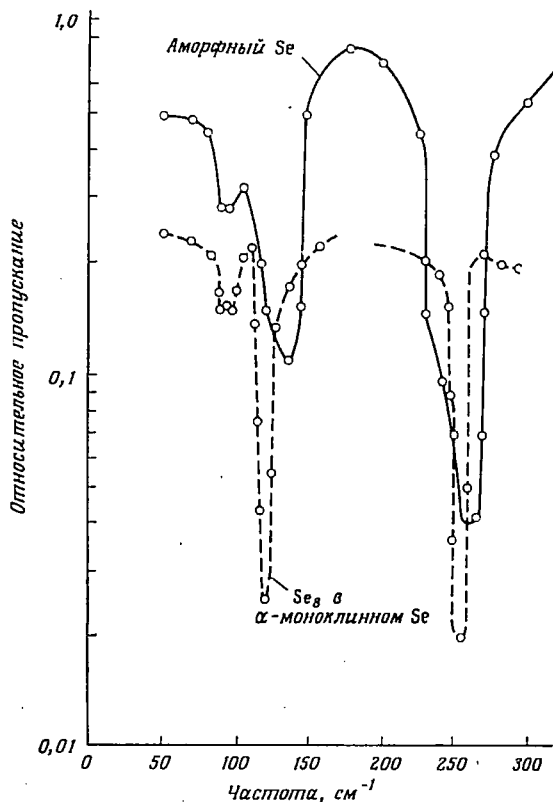
10.1. СТРУКТУРА АМОРФНОГО СЕЛЕНА И СПЛАВОВ СЕЛЕНА

Предполагается, что аморфный селен в основном представляет собой смесь двух структурных элементов — длинных спиральных цепей и восьмичленных колец, связанных между собой слабыми силами, возможно, типа Ван-дер-Ваальса. Между атомами в цепях и кольцах существуют сильные ковалентные связи. Относительное содержание структурных элементов, так же как и длина цепей, по-видимому, зависит от условий приготовления селена, который может быть получен либо методом закалки расплава, либо путем испарения в вакууме.

Доказательства существования такой структуры были получены при изучении дифракции рентгеновских лучей (см. [206, 267]). Хотя форма кривой радиального распределения и оказывается чувствительной к способу получения образцов, однако число ближайших соседей (2) и радиус первой координационной сферы ($\sim 2,3 \text{ \AA}$) остаются практически такими же, как в каждой из двух кристаллических форм (см. ниже). Для объяснения формы кривых радиального распределения в области, лежащей за первым координационным максимумом, был предложен ряд моделей структуры аморфного Se. Однако большинство из них основано на предположении о существовании селеновых колец (хотя и не обязательно восьмичленных), соединенных между собой структурными единицами цепочечного типа.

Особенно полезными при изучении структуры аморфного селена и его сплавов оказались методы молекулярной спектроскопии, инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния [323, 472], хотя для большинства других аморфных полупроводников, имеющих более сложную структурную сетку, они менее эффективны. В случае селена идентификация колебательных мод, которые приводят к сильному поглощению в инфракрасной области спектра [325], упрощается тем, что существуют две кристаллические формы селена: α -моноклинный Se (молекулярный кристалл, состоящий из гофрированных Se_8 -колец) и тригональный Se, построенный из длинных спиральных цепей. На фиг. 10.1 показана часть спектральной характеристики прозрачности аморфного селена в инфракрасной области спектра при комнатной температуре и для сравнения та же характеристика для α -моноклинного селена.

Полосы поглощения в кристалле были приписаны собственным колебаниям молекул Se_8 (этот спектр весьма аналогичен спектру, обнаруженному в орторомбической сере со шкалой энергий, измененной вдвое). В аморфном селене полосы поглощения при 95 и 254 см^{-1} и скачок вблизи 120 см^{-1} близки к дублету при $92-97 \text{ см}^{-1}$, синглету при 254 см^{-1} и дублету при $116-122 \text{ см}^{-1}$, наблюдаемым в кристаллическом селене. Другие полосы поглощения

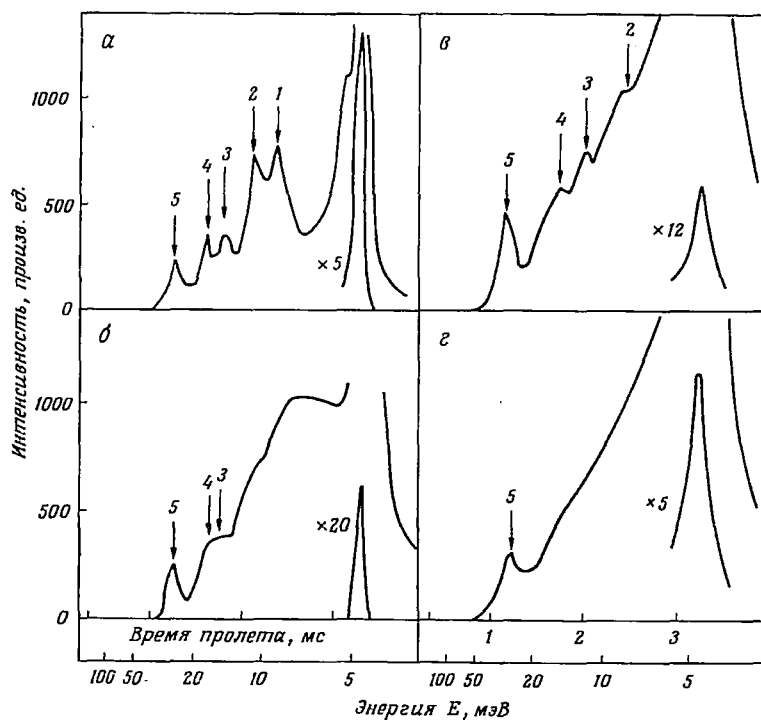


Ф и г. 10.1. Спектры оптического пропускания α -моноклинного и аморфного селена при комнатной температуре [322].

(комбинированные и полосы второго порядка), лежащие в области более высоких энергий и не показанные здесь, также имеются в том и другом спектрах. Глубокая полоса при 135 см^{-1} и скачок при 230 см^{-1} коррелируют с полосами поглощения, наблюдаемыми в тригональной форме селена, и, следовательно, могут быть приписаны колебательным модам спиральных цепей. Результаты исследования спектров комбинационного рассеяния [356] подтверждают сделанные выше заключения и, кроме того, позволяют

оценить относительное содержание двух типов структурных элементов.

Дополнительные доказательства частичного сохранения цепочной структуры тригонального селена в аморфной и жидкой фазах дает нейтронная спектроскопия. На фиг. 10.2 показаны результаты, полученные Оксманом и др. [33]. Пик под номером 5, расположенный вблизи 32 мэВ, приписывается колебаниям,



Ф и г. 10.2. Распределение времен пролета нейтронов в селене [33].
 а — поликристаллический селен (20° С); б — аморфный селен (20° С); в — жидкий селен (340° С); г — жидкий селен, содержащий 4 ат.% теллура (340° С).

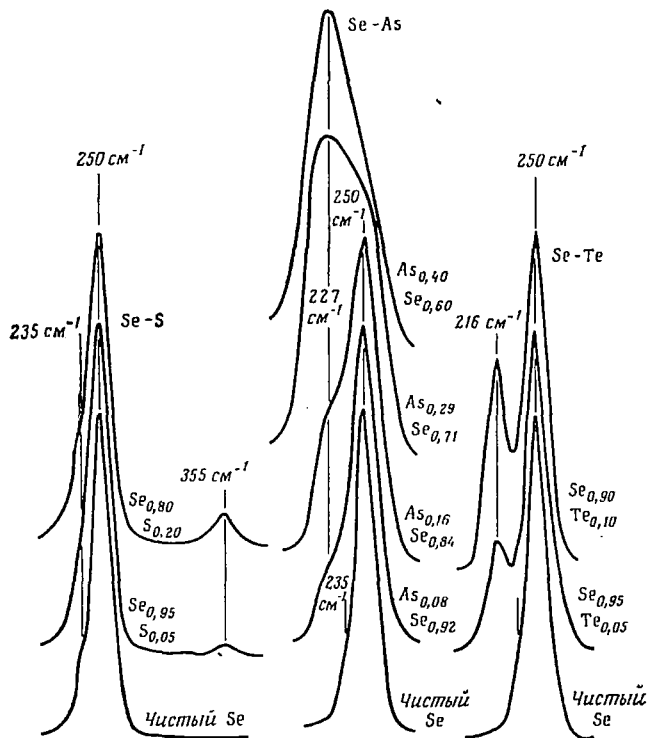
соответствующим растяжению связей в цепях селена. Этот пик сохраняется в жидкой и аморфной фазах. Пики 3 и 4 (соответствующие, вероятно, сдвиговым и крутильным колебаниям) размыты вследствие изменения связей внутри цепей, а также, возможно, и длины цепей. Структура спектра при более низких энергиях связывается с акустическими колебаниями. Интересно отметить, что в этой области спектра интенсивность рассеяния больше в разупорядоченных материалах. Пик при 4,8 мэВ представляет собой нерассеянное излучение.

Результаты исследования электронного парамагнитного резонанса в чистом аморфном селене [1] свидетельствуют о том, что электроны на концах селеновых цепей спарены. Большие сигналы, наблюдавшиеся в более ранней работе, по-видимому, были обусловлены углеводородными примесями.

Цепочечно-кольцевая модель аморфного Se служит основой для рассмотрения структуры бинарных сплавов, содержащих селен. Следуя Шоттмиллеру и др. [451], мы разделим стеклообразующие сплавы Se на три группы: сплавы с изоэлектронными добавками, Te и S; сплавы с одновалентными добавками Cl, Br, Tl, Na и K и сплавы с так называемыми разветвляющими добавками, As, Bi и Ge.

10.1.1. ИЗОЭЛЕКТРОННЫЕ ДОБАВКИ Te и S

Если в сплавах Se — Te и Se — S локальные валентные связи должны быть насыщены, то, по-видимому, любые другие струк-



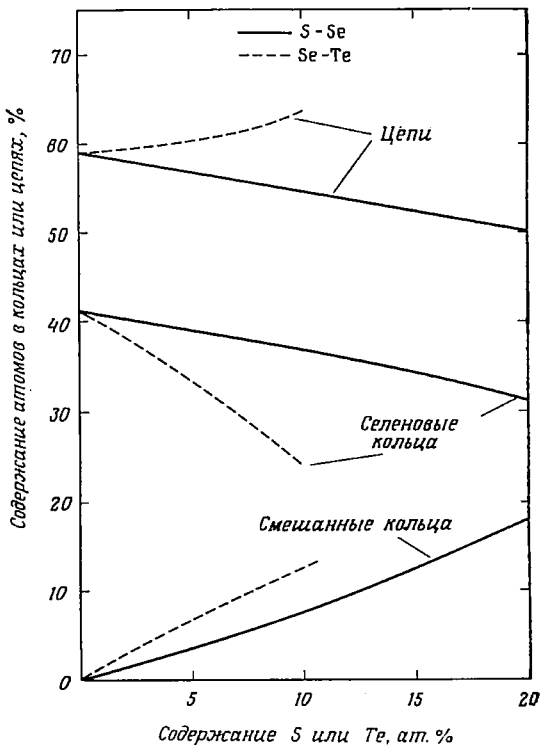
Ф и г. 10.3. Области Стокса в спектрах комбинационного рассеяния для сплавов Se — S, Se — As и Se — Te [451].

турные группировки, кроме цепей или колец, исключаются. Исследование спектров комбинационного рассеяния (фиг. 10.3)

показывает, что при увеличении процентного содержания серы в селене увеличивается пик при 355 см^{-1} , а при повышении содержания теллура — пик при 216 см^{-1} . Эти пики связываются с образованием смешанных восьмичленных колец, вероятно, вида Se_3S_5 и Se_6Te_2 . Увеличение концентрации этих колец и соответственно уменьшение концентрации колец Se_8 при введении в Se, S и Te показано на фиг. 10.4. Видно, что в чистом Se концентрация атомов, связанных в кольца, в соответствии с оценками, полученными при исследовании вязкости [273] и дифференциального растворения [66], составляет примерно 40%.

Хотя спектроскопические исследования дают меньше данных о компонентах цепей, однако теоретический анализ, основанный на равновесии в жидкой фазе, позволяет предполагать, что добавление S снижает концентрацию атомов, занятых в цепях, тогда как добавление Te слегка ее увеличивает. В то же время

оба эти элемента, вероятно, эффективно уменьшают длину цепей. Данные, полученные методом нейтронной спектроскопии [33] для жидкого теллура, свидетельствуют о сильном разрушении в нем цепочечной структуры. Удивительно, что при введении Te в Se вязкость последнего увеличивается [308]. По-видимому, это обусловлено усилением взаимодействия между цепями.



Ф и г. 10.4. Атомные распределения в аморфных сплавах Se — S и Se — Te [451].

10.1.2. ОДНОВАЛЕНТНЫЕ ДОБАВКИ Cl, Br, I, Tl, Na и K

Уменьшение вязкости жидкого Se, вызванное добавлением перечисленных выше одновалентных элементов, интерпретируется как следствие значительного уменьшения длины цепей. Поскольку

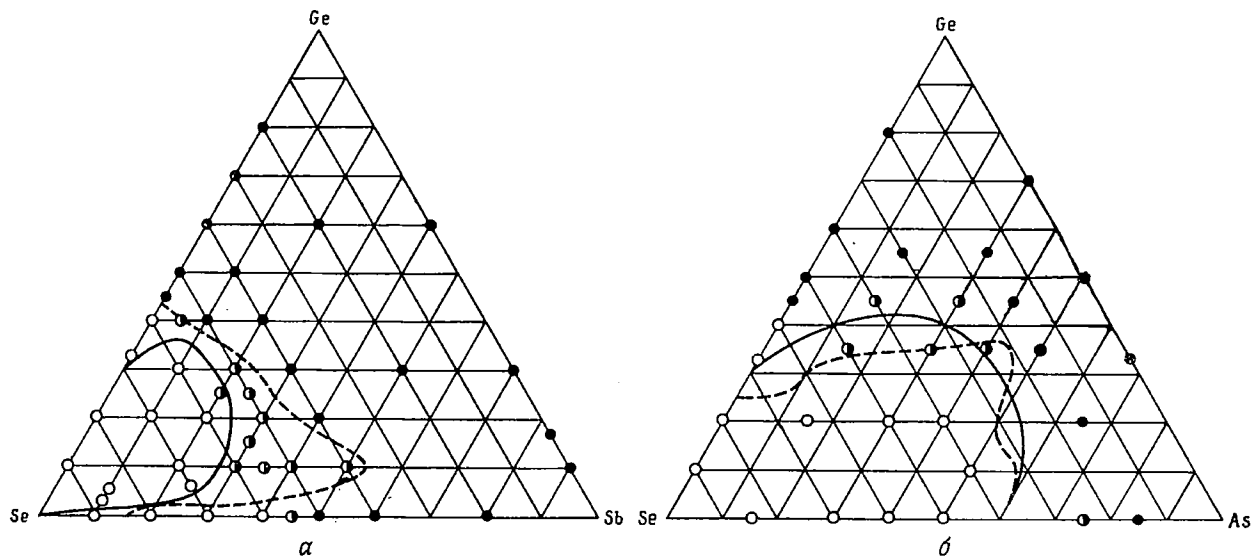
по данным спектроскопических исследований соотношение между атомами, связанными в кольца и цепи, изменяется мало, то предполагается, что действие этих добавок приводит к разрыву и ограничению цепей¹⁾. В Se, легированном хлором, полоса поглощения при 340 см^{-1} связывается с локализованной колебательной модой цепи, ограниченной хлором [323]. О присутствии коротких цепей в жидком Se, содержащем 4 ат. % хлора, свидетельствуют результаты нейтронной спектроскопии, показанные на фиг. 10.2, г.

10.1.3. РАЗВЕТВЛЯЮЩИЕ ДОБАВКИ As, Bi и Ge

При введении в селен мышьяка содержание колец Se_8 снижается. Это отчетливо видно из спектров инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния. Если посмотреть на комбинационный спектр, представленный на фиг. 10.3, то видно, что при увеличении содержания мышьяка высота пика при 250 см^{-1} , который связывается с кольцами Se_8 , уменьшается по сравнению с пиком при 227 см^{-1} , характерным для As_2Se_3 . Результаты исследования поглощения в инфракрасной области спектра [322] указывают на то, что концентрация колец Se_8 линейно падает по мере увеличения концентрации As и приближается к нулю, когда содержание колец Se_8 достигает 20%. Кроме того, при содержании As, превышающем пределы 0—40%, в инфракрасной области спектра появляется полоса поглощения при 650 см^{-1} , которая наблюдается также в стекле As_2Se_3 и связывается с колебательной модой структурной единицы вида $\text{AsSe}_{3/2}$. Возрастание температуры размягчения Se при увеличении содержания в нем As Майерс и Фелти объяснили как результат образования случайно распределенных разветвляющихся узлов $\text{AsSe}_{3/2}$, которые при содержании As, превышающем 8%, начинают объединяться. Таким образом, влияние добавки As можно наглядно представить себе как разрыв колец Se_8 и появление связей между цепями. В результате, когда концентрация As становится такой же, как в As_2Se_3 , образуется полностью увязанная трехмерная сетка атомов без сколько-нибудь заметного содержания молекулярных структурных единиц. Предполагается, что сплавы, образованные с Bi и Ge, ведут себя аналогично.

Обширные сведения об электрических свойствах расплавов в системах Se — Ge — Sb и Se — Ge — As содержатся в работах Хейсти и Кребса [219, 220]. Их данные касаются корреляции между проводимостью (и ее температурной зависимостью) и близостью состава к границе стеклообразования в этих сплавах. Результаты, полученные указанными авторами, суммируются на фиг. 10.5. Пунктирной линией на 10.5, а показана область

¹⁾ Имеется в виду, что одновалентные добавки разрывают длинные цепи на более короткие и занимают места на концах цепей.— *Прим. перев.*



Ф и г. 10.5. Области стеклообразования и характер проводимости в расплавах [219].

а — в системе Se — Ge — Sb; б — в системе Se — Ge — As.

Белые кружки соответствуют полупроводниковому типу проводимости, черные — металлическому. Частично зачерненные кружки соответствуют высокой проводимости, но с заметной положительной зависимостью ее от температуры. Области стеклообразования на фиг. 10.5, а определены при закалке на воздухе (сплошная линия) и при закалке в воде (пунктирная линия); на фиг. 10.5, б две кривые соответствуют данным различных авторов.

стеклообразования, соответствующая быстрой закалке. Хейсти и Кребс делают несколько замечаний, касающихся структуры сплавов Se, которые подтверждают рассмотренные выше общие идеи относительно роли различных добавок. Мы перечислим ряд их замечаний, отражающих связь между структурой данного сплава и его способностью к стеклообразованию.

а) В Se для насыщения валентных связей необходимо, чтобы каждый атом имел двух соседей. Это достигается при образовании либо малых молекул Se_8 , либо линейных полимерных цепей Se_n . Селен может плавиться без существенного изменения этих структурных единиц; при этом требуемое случайное расположение атомов достигается за счет разрыва слабых связей между структурными единицами (между кольцами и цепями) и за счет возможного теперь изгиба цепей. При охлаждении перестройка атомов в кристаллическую структуру затруднена, а стекло образуется легко. Это связано с тем, что для кристаллизации требуется частичная диссоциация цепей с последующей перестройкой отрезков в упорядоченную линию. Стеклообразный селен кристаллизуется в результате довольно слабого нагревания, что, по-видимому, обусловлено диссоциацией малого числа селеновых связей.

б) На кристаллизацию селена каталитическое действие оказывает добавление теллура. Присутствие Te в цепях Se, по-видимому, облегчает их термическую диссоциацию, поскольку связь Se — Te слабее, чем связь Se — Se. Это облегчает кристаллизацию, способствуя тому, что плотная упаковка нескольких цепей Se образует зародыши кристаллизации. Увеличивающееся взаимодействие между цепями, обусловленное введением Te, вероятно, также способствует кристаллизации.

в) Сурьма способствует кристаллизации селена даже сильнее, чем теллур (см. уменьшенную область стеклообразования на фиг. 10.5). С первого взгляда это кажется удивительным, так как атомы Sb образуют три сильные связи и поэтому должны приводить к формированию поперечных связей между цепями. Однако Хейсти и Кребс [219] утверждают, что имеются более слабые связи между атомами Sb и атомами Se соседних цепей, в результате чего связи в этих цепях ослабляются.

г) Добавление As и Ge вплоть до концентраций порядка 30 или 60% соответственно препятствует кристаллизации Se. Аналогичное действие оказывает Bi. Однако при более высоких концентрациях эти элементы оказывают противоположное действие и при закалке расплава стекла не образуются. Это обусловлено тем, что высоковалентные элементы почти всегда действуют как разветвляющие и образующие поперечные связи между цепями, приводя к образованию трехмерных сеток. Добавление As, Ge или Bi в малых количествах должно препятствовать упорядочению в расположении цепей при охлаждении жидкости и, следо-

вательно, способствовать стеклообразованию. Однако в случае сильно развитой пространственной сетки, как это будет иметь место при высокой концентрации As и Ge, плавление или размягчение расстеклованного вещества становится затруднительным. Эти процессы возможны только при полном разрушении структурной сетки, а не при термической диссоциации малого числа связей. О различии в структуре кристаллического и жидкого Ge как о причине неудач получения аморфного Ge при закалке расплава упоминалось в гл. 7. Направленные гибридные sp_3 -связи в кристалле не благоприятствуют смещению атомов, однако небольшая добавка энергии делает возможным переход в систему с $р$ -связями, в которой подвижность атомов более высока, и, следовательно, к плавлению кристалла. В случае Ge последнее приводит к более тесной упаковке атомов и соответственно к металлической проводимости. Аналогично поведение сплавов Ge и As с Se. Вне области стеклообразования расплавы ведут себя как металлы; связь такова, что атомы подвижны и перестройка их в кристаллическую структуру при охлаждении не встречает затруднений. Вблизи границы области стеклообразования расплавы также имеют высокую проводимость, но ее температурная зависимость такая же, как и в полупроводниках. Таким образом, связь более локализована и перестройка атомов в кристаллическую структуру затруднена. Однако стеклообразные образцы в этой области можно кристаллизовать при слабом нагревании.

Штоурач и др. [478] при сплавлении Se с Ge наблюдали увеличение теплопроводности и скорости распространения продольных акустических волн. Эти авторы сообщали также о росте полосы поглощения при 560 см^{-1} , которую они приписывают связям, характерным для GeSe_2 . Эти наблюдения подтверждают гипотезу о том, что германий входит в цепи селена, замещая его, и действует как элемент, образующий поперечные связи между цепями. В результате слабые связи, осуществляемые силами Ван-дер-Ваальса, заменяются сильными ковалентными связями.

10.2. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНОГО СЕЛЕНА И СПЛАВОВ СЕЛЕНА

10.2.1. ПРОВОДИМОСТЬ

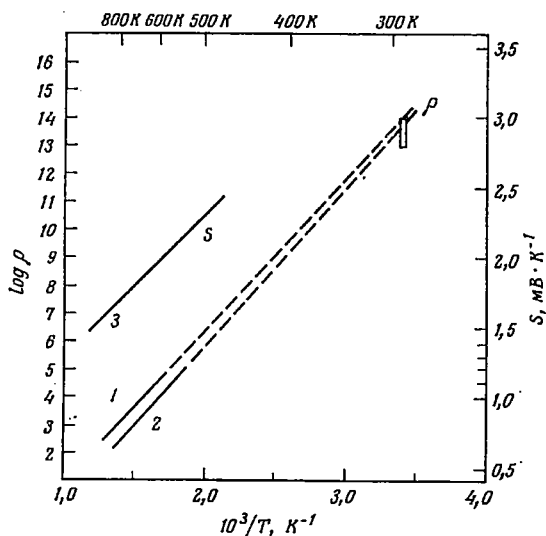
Хотя аморфный селен может быть получен в результате переохлаждения жидкости, большинство измерений его электрических свойств было проведено на пленках, полученных испарением в вакууме. Это обусловлено тем, что селен в виде тонких пленок широко применяется в технике (в выпрямителях, фотоэлементах, видиконах, в ксерографии). Однако нет никаких указаний на то, что свойства массивных образцов должны существенно отличаться от свойств пленок.

Проводимость чистого аморфного селена при комнатной температуре очень низка ($\sim 10^{-16}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$) [229]. Это отличает его от многих других аморфных полупроводников со сравнимой шириной запрещенной зоны (> 2 эВ), и, как показано на фиг. 7.8, значение C оценивается величиной порядка 10^4 Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$, если предполагать, что $\sigma = C \exp(-E/kT)$. К сожалению, температурный интервал, в котором могут быть выполнены измерения проводимости, сильно ограничен вследствие высокого удельного сопротивления при низких температурах и из-за низкой температуры кристаллизации. Измерения, проведенные в жидком селене (фиг. 10.6), дают $E = 1,13$ эВ, а экстраполированные значения проводимости при комнатной температуре приблизительно совпадают с теми значениями, которые обычно находят для твердого стекла. Результаты измерения термо-э.д.с. (также показанные на фиг. 10.6) в предположении монополярной проводимости дают $E = 1,15$ эВ.

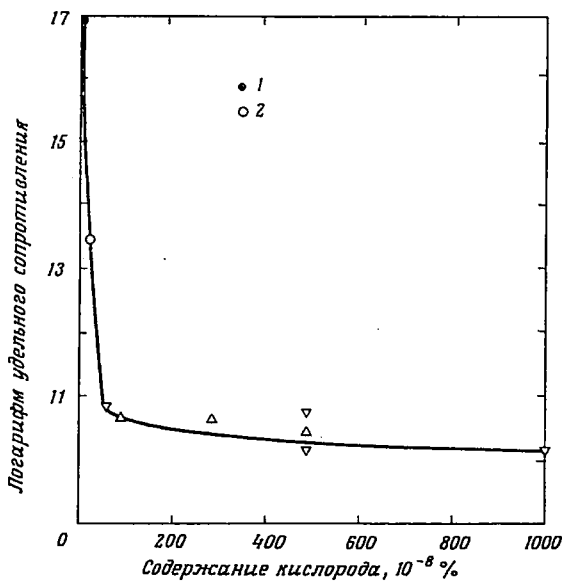
Заброс значений проводимости, полученных при измерении на постоянном токе, частично может быть объяснен чувствительностью селена к наличию в нем примесей, и прежде всего кислорода. На фиг. 10.7 показаны результаты Лакурса и др. [302]. Сопротивление чистого, освобожденного от кислорода селена ($< 2 \cdot 10^{-4}$ %O $_2$) в соответствии с данными этих авторов составляет примерно 10^{17} Ом·см, а в присутствии приблизительно $5 \cdot 10^{-3}$ % O $_2$ оно падает более чем на шесть порядков величины. Дальнейшее добавление кислорода (в виде SeO $_2$) оказывает слабое действие. Эффект, аналогичный восстановлению, наблюдается при введении Si, а также Hg, Ag, Bi и K. Следует упомянуть, что действие этих примесей на удельное сопротивление Se, по-видимому, лучше объяснять модификацией структуры, а не легированием в обычном смысле. Влияние кислорода на удельное сопротивление жидкого селена, рассмотренное в гл. 3, прямо противоположно тому, которое описывается здесь для твердого стекла.

Несмотря на трудности получения точной информации о температурной зависимости проводимости, измеренной на постоянном токе, для аморфного селена имеется большое количество полезных данных, касающихся явления переноса. Эта ситуация обусловлена главным образом успешным применением для измерения дрейфовой подвижности импульсной техники, развитой и использованной для этого материала Спиром [466], Хартке [229], Табаком [488] и др.

Была измерена дрейфовая подвижность дырок и электронов, установлена зависимость подвижности от температуры, давления, электрического поля и от изменения условий приготовления образцов, таких, как температура осаждения и концентрация добавок.



Ф и г. 10.6. Температурная зависимость удельного сопротивления и термо-э. д. с. в жидком селене.
1 — из работы [237]; 2—[321]; 3—[397] (см. также фиг. 3.19).



Ф и г. 10.7. Влияние кислорода на проводимость стеклообразного селена [302].
1 — селен, очищенный от кислорода; 2 — селен, содержащий As.

10.2.2. ДРЕЙФОВЫЕ ПОДВИЖНОСТИ

Методика измерения дрейфовых подвижностей была описана в гл. 7 и в работе Спира [468]. Она сводится главным образом к измерению времени, необходимого тонкому слою носителей заряда, образованному на одной из поверхностей образца при облучении его фотонами или электронами, для прохождения через образец под действием приложенного к нему напряжения. Температурная зависимость дрейфовой подвижности электронов и ды-

Таблица 10.1

Параметры переноса в аморфном селене

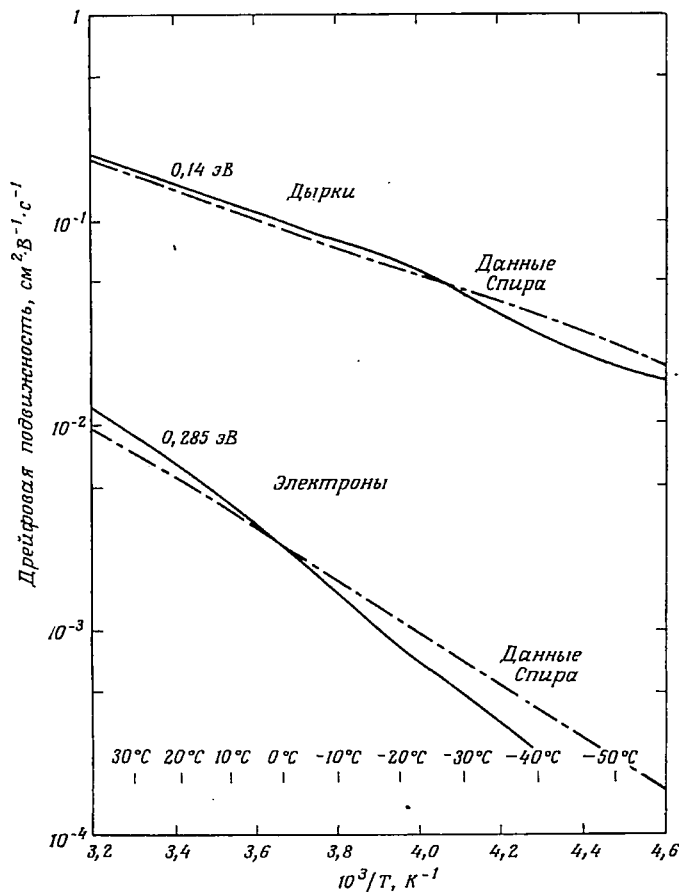
μ_D — дрейфовая подвижность ($\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), E_D — энергия активации (в эВ).

Электроны		Дырки		Литература
$\mu_D, 10^{-3}$	E_D	μ_D	E_D	
5,2	0,25	0,135	0,14	[446, 447]
7,8	0,285	0,165	0,14	[229]
4,5 5,8	0,25 0,33	0,11 0,12	0,20 0,25	[215]
6,0 8,3	0,33	0,13 0,16	0,16	[451]
		0,13 0,17	0,23	[488]

рок в аморфном селене [229] представлена на фиг. 10.8. В табл. 10.1 приведены дрейфовые подвижности μ_D и энергии активации подвижности E_D , взятые из фиг. 10.8, а также по данным других авторов. С учетом различия исходных материалов и условий осаждения слоев согласованность данных представляется весьма примечательной. Разброс результатов Грюнвальда и Блекни [215] соответствует интервалу изменения температуры подложек от 25 до 58° С (энергия активации с увеличением температуры подложки растет почти линейно). Подложки в экспериментах Табака поддерживались при постоянной температуре 55° С.

Существует по крайней мере два объяснения активации дрейфовой подвижности. Одно из них — это ограничение подвижности мелкими ловушками. Суть его состоит в том, что носители заряда во время своего движения через кристалл непрерывно захватыва-

ются на ловушки и термически освобождаются из них, поскольку ловушки расположены близко к валентной зоне (зоне проводимости). В этой модели наблюдаемое время переноса больше того времени, которое было бы необходимо в отсутствие прилипания, на полное время задержки носителей в ловушках. Конечно, в этом



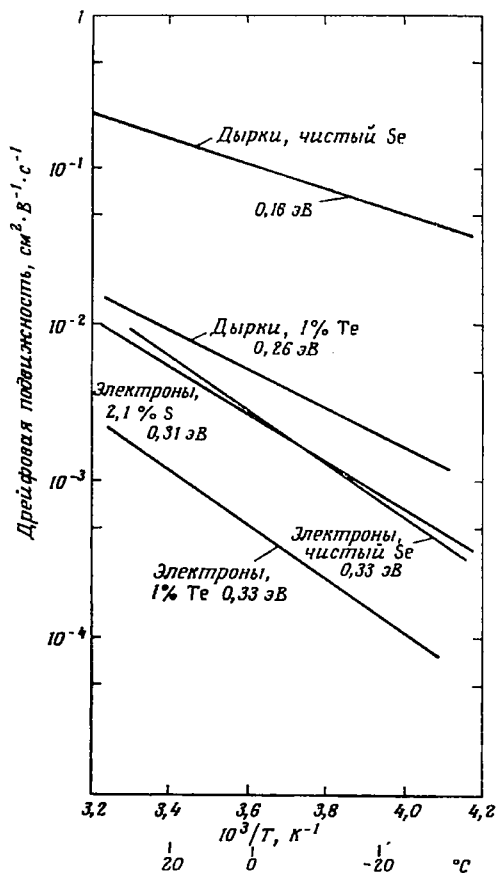
Ф и г. 10.8. Температурная зависимость подвижности дырок и электронов в аморфном селене [229].

случае время переноса является функцией температуры. Соотношение между дрейфовой подвижностью μ_D и подвижностью в зоне нелокализованных состояний μ_0 для различных видов распределения ловушек было дано в гл. 7. Другое объяснение состоит в том, что активационное поведение проводимости и связанной с ней подвижности обусловлено перескоковым механизмом переноса носителей заряда. Какое из этих объяснений справедливо

в случае аморфного селена, не ясно, хотя в силу приводимых здесь доводов, по-видимому, более вероятно, что дрейфовая подвижность контролируется ловушками. Во всяком случае, ясно, что между переносом дырок и электронов имеется существенное различие.

Обобщим некоторые наблюдения и выводы, касающиеся процесса переноса в аморфном селене.

а) При комнатной температуре заметных потерь носителей заряда во время их движения через пленку не наблюдается, за исключением области низких значений полей ($< 100 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$). Однако, как будет показано ниже, для полной уверенности в том, что большая часть носителей покидает область генерации, необходимы значительно более высокие поля. Кроме того, формы импульсов (линейно нарастающие для напряжения и прямоугольные для тока) не сглаживаются, давая как для дырок, так и для электронов хорошо разрешаемые времена переноса. Эти наблюдения фактически означают, что тонкий слой носителей заряда не размывается, что имело бы место в случае широкого набора времен нахождения носителей в ловушках. Однако эти опыты не устанавли-



Фиг. 10.9. Температурная зависимость дрейфовой подвижности в Se и в сплавах Se — Te и Se — S [451].

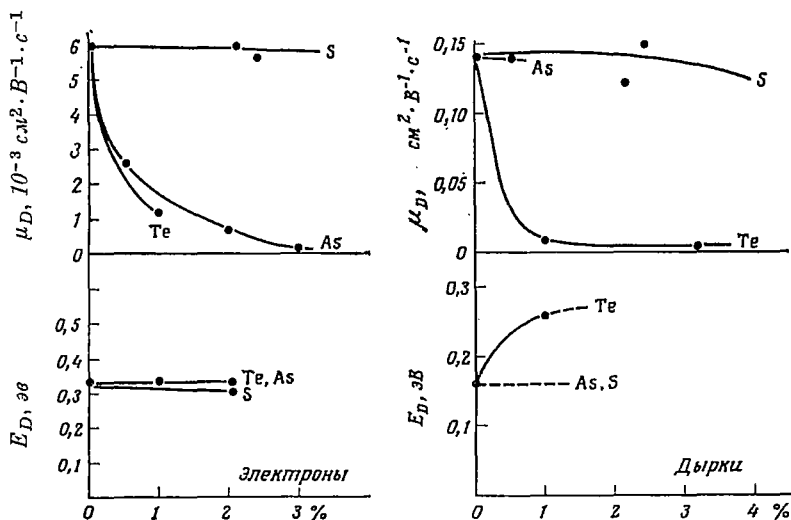
ливают связи между спектром ловушек и временами нахождения носителей в ловушках, которые намного меньше времен переноса.

б) Дрейфовые подвижности не зависят от величины приложенного электрического поля, за исключением области низких температур ($< 200 \text{ К}$).

в) При приложении гидростатического давления в 4,2 кбар заметного изменения величин подвижности или энергии активации не наблюдается [131]. По-видимому, это является сильным дово-

дом против перескокового механизма переноса инжектированных носителей по крайней мере в интервале температур 230—300 К. В других материалах, таких, как сера и антрацен, где перескоковый механизм вполне возможен, действие давления велико.

г) В случае переноса дырок при сплавлении селена с As [229] или с S при содержании этих элементов, достигающем 2%, ни величина дрейфовой подвижности, ни ее энергия активации не



Ф и г. 10.10. Изменение дрейфовой подвижности μ_D и связанной с ней энергии активации E_D при сплавлении селена с различными элементами.

изменяются. Сплавление же с Te понижает значение дрейфовой подвижности при комнатной температуре и увеличивает энергию активации.

л) В случае переноса электронов энергия активации дрейфовой подвижности при введении небольшого количества As, S или Te не изменяется. В то же время дрейфовая подвижность при сплавлении с As и Te уменьшается, а при сплавлении с S не изменяется.

Влияние сплавления Se с различными элементами показано на фиг. 10.9 и 10.10. Ввиду предполагаемого различия переноса дырок и электронов они будут обсуждаться раздельно¹⁾.

Перенос электронов. Оказывается, имеется некоторая корреляция между наличием колец Se_3 и переносом электронов. Умень-

¹⁾ Впервые детальное исследование влияния примесей на дрейфовую подвижность носителей заряда в аморфных слоях селена было проведено Коломыйцем и Лебедевым [922].— *Прим. перев.*

шение содержания колец Se_8 при сплавлении селена с другими элементами обсуждалось в разд. 10.1. Напомним, что сера существенно менее эффективно снижает содержание колец, чем As или Te, и соответственно в этом случае имеет место более слабое уменьшение подвижности при комнатной температуре (фиг. 10.10) (при содержании серы, равном 12%, что не показано на этом графике, подвижность уменьшается примерно в 3 раза). Остается неясным, участвуют ли в процессе переноса электронные состояния, связанные с кольцами Se_8 непосредственно, как предполагают Шоттмиллер и др. [451], или разрушение колец приводит к увеличению беспорядка где-то в другом месте, например разрушаются связи $\text{Se} - \text{Se}$ в цепях.

Постоянство E_D при сплавлении селена с указанными выше элементами наводит на мысль, что интервал энергий, занятый локализованными состояниями, у края зоны проводимости остается неизменным. Интерпретация данных по дрейфовой подвижности электронов с позиций соотношения (7.11), а именно

$$\mu_D = \mu_0 \frac{N_c}{N_t} \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right)$$

при $\mu_0 = 10 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и N_c , эффективной плотности состояний на краю зоны по подвижности, равной 10^{20} см^{-3} , приводит к значению плотности дискретных уровней прилипания N_t в чистом Se, примерно равному 10^{18} см^{-3} . Уменьшение μ_D при сплавлении Se с другими элементами можно связывать с увеличением N_t . Исходя из этой модели, удалось определить, что увеличение N_t при сплавлении Se с As приблизительно равно числу введенных атомов As.

Перенос дырок. Предполагается, что дрейфовая подвижность дырок, так же как и подвижность электронов, ограничивается ловушками. Однако вычисление плотности ловушек, согласно упомянутому выше соотношению, дает для чистого Se величину $N_t \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Ввиду столь высокой плотности, по-видимому, следует считать, что ловушки в этом случае распределены в некотором интервале энергий у края валентной зоны. Цепочечная структура селена, вероятно, придает существенно одномерный характер переносу в нем и позволяет также считать, что плотность состояний вблизи краев зон возрастает очень быстро [122]. Таким образом, можно ожидать, что энергетический интервал, занятый локализованными состояниями, в аморфном селене очень мал. Если предполагать, что наблюдаемая энергия активации дырочной подвижности ($\sim 0,15$ эВ для подложек, поддерживаемых при комнатной температуре) равна этому интервалу, то в соответствии с выражением (7.13) значение μ_0 равно примерно $10 - 20 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. При сплавлении Se с 1% Te дрейфовая подвижность снижается более чем на порядок величины, достигая значения $\sim 9 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (см. фиг. 10.10). Одновременно энергия акти-

вадии увеличивается до $\sim 0,26$ эВ. Если эти изменения связывать с увеличением интервала локализованных состояний, создаваемых разупорядочением, то вычисленное значение μ_0 для этого сплава будет равно примерно $30 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Можно ожидать, что сплавы Se с S и As при высокой концентрации последних будут вести себя аналогично. К сожалению, при введении этих добавок время жизни дырок уменьшается так быстро (см. ниже), что в этих сплавах нельзя определить время переноса достаточно точно.

При низких температурах маловероятно, что дырки, однажды захваченные на ловушки, будут снова возбуждаться в зону нелокализованных состояний. В этом случае дрейфовая подвижность должна отражать перенос, осуществляемый перескоками между локализованными состояниями. Табак [488] сообщает, что в аморфном Se при температуре ниже 200 К времена переноса становятся трудно определяемыми, и, например, при 178 К после того, как первые инжектированные носители заряда достигают противоположного электрода, через образец продолжает протекать приблизительно около 40 % общего инжектированного заряда. Кроме того, значения подвижностей, определяемые при таких условиях переноса, становятся зависящими от электрического поля. Используя для определения подвижностей самые малые времена переноса и экстраполируя данные к нулевым электрическим полям, Табак находит, что ниже 200 К энергия активации E_D такая же, как при температурах выше 200 К, и приходит к заключению, что зависимость времен переноса от электрического поля обусловлена зависимостью от поля времен нахождения носителей на ловушках. В противоположность Табаку Оуэн (частное сообщение), используя аналогичную процедуру, находит, что при уменьшении температуры наклон прямой на графике зависимости $\ln \mu_D$ от $1/T$ уменьшается, что, по его мнению, свидетельствует об изменении механизма переноса. По-видимому, в любом случае при низких температурах основная часть носителей проходит через образец посредством перескоков; в таком случае следует ожидать сильной зависимости переноса от электрического поля (см. 7.8).

10.2.3. ВРЕМЕНА ЖИЗНИ И ДЛИНЫ ПРОБЕГА НОСИТЕЛЕЙ

Длина пробега носителей, инжектированных в образец, — это расстояние, которое проходит носитель под действием единицы поля до того момента, пока он не захватится на глубокую ловушку или не рекомбинирует. Она равна произведению дрейфовой подвижности на время жизни носителя τ . Использование низких полей в описанных выше экспериментах по дрейфовой подвижности может приводить к тому, что времена переноса будут порядка τ или меньше. В этом случае импульсы сигналов становятся экспо-

ненциальными, и из их анализа можно получать значения τ . Используя этот метод, Табак и Вартер [490] определили следующие значения времен жизни для дырок и электронов при комнатной температуре:

$$\tau_{\text{д}} = 10\text{--}45 \text{ мкс},$$

$$\tau_{\text{э}} = 40\text{--}50 \text{ мкс}.$$

Эти значения τ дают соответственно длины пробега при комнатной температуре, равные

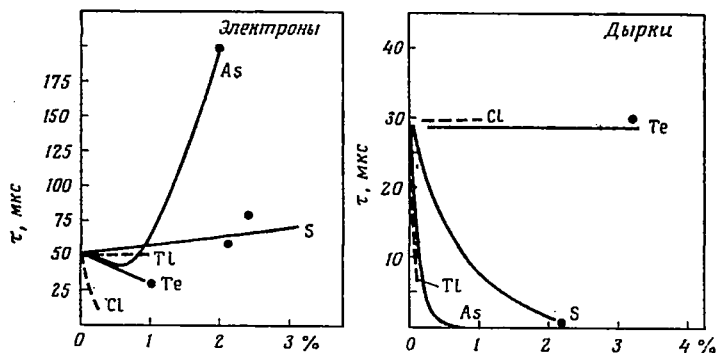
$$1,3 \text{ -- } 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \text{ для дырок}$$

и

$$2,4\text{--}3,1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \text{ для электронов}.$$

Следует отметить, что время жизни и длина пробега дырок, полученные этим методом, в 20—100 раз больше предыдущих оценок, сделанных Хартке [229]. По-видимому, он использовал неподходящий метод Гехта при анализе зависимости амплитуды импульсов от электрического поля.

Интересно рассмотреть вопрос о влиянии легирования на времена жизни носителей. Следует, по-видимому, подчеркнуть, что



Ф и г. 10.11. Изменение времени жизни электронов и дырок в аморфном селене при сплавлении его с различными элементами.

Данные получены из экспериментов по переходной фотопроводимости.

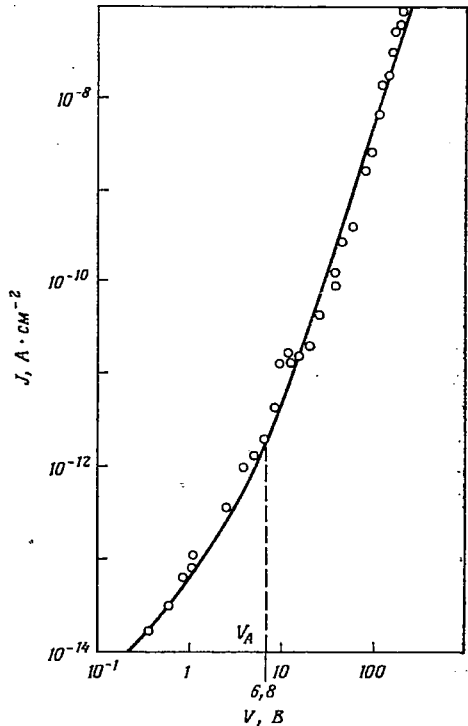
времена жизни контролируются глубокими уровнями и поэтому могут не коррелировать с подвижностями, которые контролируются мелкими ловушками. На фиг. 10.11 показано, что добавление As даже в малых количествах очень сильно снижает времена жизни дырок и одновременно увеличивает времена жизни электронов. Время жизни дырок уменьшается также при сплавлении селена с S и Tl, но при сплавлении с Te и Cl оно меняется незначительно. Время жизни электронов снижается при введении Cl и, возможно, Te, добавление же Tl или S на времена жизни существенно не влияет.

При малых временах жизни носителей заряда измерение дрейфовой подвижности становится затруднительным вследствие потери значительной доли инжектированных носителей за счет прилипания их на глубоких ловушках. Например, в системе As — Se перенос дырок не может наблюдаться в сплавах, содержащих от 2 до 6% As. При содержании As выше 6% сигнал переноса вновь появляется. Однако теперь сигналы имеют другой вид [451]. Они и не экспоненциальные (что соответствовало бы ограниченному времени жизни) и не линейно нарастающие (что означало бы перенос тонкого слоя заряда). После начального быстрого переходного участка форма сигнала становится логарифмической, свидетельствуя о том, что эффективное время переноса носителей примерно на пять порядков величины больше того, которое наблюдается в чистом аморфном Se. Фактически это перенос такого же типа, какой наблюдается в Se при низких температурах и в аморфных As_2S_3 и As_2Se_3 (см. гл. 9).

10.2.4. ИЗМЕРЕНИЕ ТОКОВ, ОГРАНИЧЕННЫХ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ ЗАРЯДОМ

Из измерений вольтамперных характеристик в условиях токов, ограниченных пространственным зарядом, в аморфном Se Ланьон и Спир [309] и Хартке [229] получили данные о плотности распределения ловушек вблизи равновесного уровня Ферми в этом материале.

Экспериментальные результаты Хартке для трех образцов (толщиной порядка 2 мкм), полученные при комнатной температуре, показаны на фиг. 10.12. Один электрод (стекло, покрытое слоем SnO_2) блокировал электроны, другой (Te или Au) инжектировал дырки. При напряжении выше примерно 1 В число инжектируемых дырок становится выше нормальной равновесной плот-



Ф и г. 10.12. Токи, ограниченные пространственным зарядом, в аморфном селене.

Кружки — экспериментальные данные [229]; сплошная линия — теоретическая кривая [307].

ности и ток превышает то значение, которого можно было бы ожидать в случае омического поведения.

Вольтамперные характеристики для токов, ограниченных пространственным зарядом, в случае одного типа носителей и различных видов распределения ловушек вблизи уровня Ферми были получены Хартке [229]. С экспериментальными результатами Хартке Ланьон [307] согласовал теоретическую кривую (фиг. 10.12), справедливую в случае экспоненциального распределения ловушек для дырок: $N(E) = N(0)e^{-E/\Delta}$. Здесь E измеряется от края валентной зоны. Такой характер изменения плотности ловушек с энергией при условиях токов, ограниченных пространственным зарядом, приводит к вольтамперной характеристике следующего вида:

$$J = \sigma_0 \left(1 + \frac{V}{V_A} \right)^{\Delta/kT} \frac{V}{L},$$

где σ_0 — проводимость при данной температуре, V_A — константа (пропорциональная числу захваченных дырок при $V = 0$), L — толщина образца. Таким образом, за омической областью ($J \sim V$) следует область, описываемая степенным законом вида $J \sim V^{\Delta+kT/kT}$. Для аморфного селена Ланьон нашел, что $J \sim V^{3,8}$, т. е. $\Delta = 2,8 kT$. Следует отметить, что при такой интерпретации из эксперимента можно получить данные о характере распределения ловушек только в пределах нескольких десятых электронвольта в области, лежащей ниже равновесного уровня Ферми, и, конечно, трудно предполагать, что такое же распределение продолжается вплоть до края зоны по подвижности. Однако если это все же имеет место и плотность у края зоны порядка $10^{20} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$, то в соответствии с подгонкой Ланьона плотность состояний на уровне Ферми ($E_F = 1 \text{ эВ}$) при $V = 0$ составляет около $10^{20} e^{-14,3}$, т. е. меньше $10^{14} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$.

Другие виды распределения ловушек также хорошо объясняют экспериментальные результаты. Сам Хартке предполагает, что при напряжениях выше примерно 10 В наилучшая подгонка эксперимента к теории соответствует выражению $J \sim V \exp(\text{const} \cdot V)$. Оно справедливо для токов, ограниченных пространственным зарядом, в случае однородного распределения ловушек по энергиям. С позиций такой интерпретации Хартке оценивает общую плотность ловушек величиной порядка $1,5-9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, причем энергии уровней распределены в интервале по крайней мере 0,15 эВ. Мюллер и Мюллер [383] нашли, что $\log j \sim F^{1/2}$.

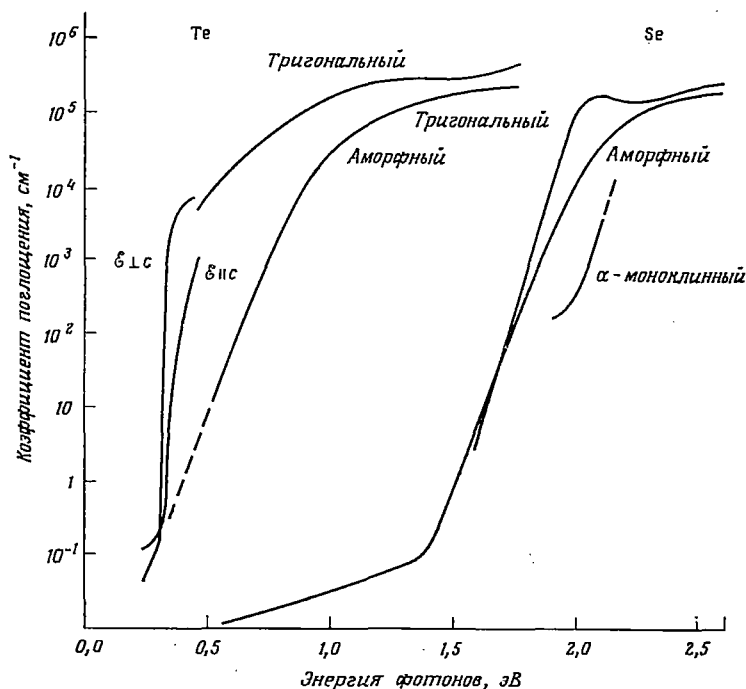
10.3. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА

На фиг. 10.13 для сравнения приведены края оптического поглощения аморфных селена и теллура и их кристаллических модификаций. Экспоненциальный участок края поглощения

в аморфном селене в соответствии с данными Хартке и Регенбургера ([231]); см. также фиг. 7.27) описывается выражением

$$\alpha = 7,35 \cdot 10^{-12} \exp\left(\frac{\hbar\omega}{0,058 \text{ эВ}}\right) \text{ см}^{-1}.$$

Другие экспериментаторы находят несколько иные параметры. Край поглощения аморфного селена расположен между краями двух его кристаллических модификаций [425, 433]. Край поглощения аморфного теллура имеет наклон, примерно такой же, как

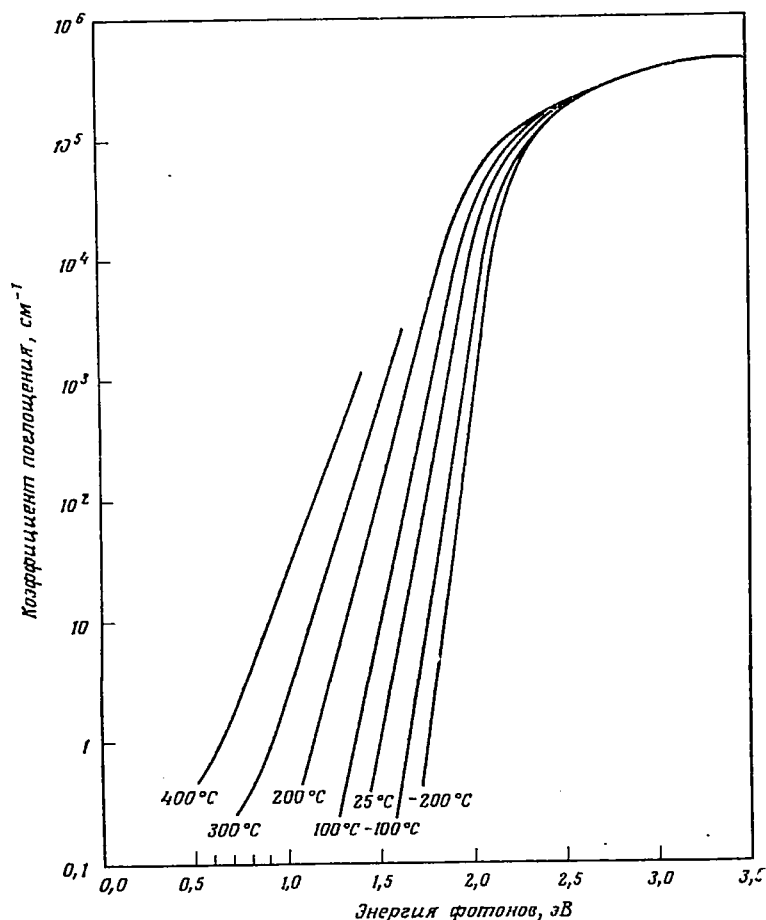


Ф и г. 10.13. Край оптического поглощения в аморфном и кристаллическом теллуре и селене при комнатной температуре [482].

в случае аморфного селена, но существенно смещен относительно более крутого края тригонального теллура [214, 512] в сторону более высоких энергий. Моноклинная форма теллура неизвестна. Более сильное смещение края в теллуре при аморфизации по сравнению с селеном может быть связано с более сильным влиянием взаимодействия между цепями в этом материале.

Температурная зависимость края оптического поглощения в аморфном и жидком селене показана на фиг. 10.14. В жидком состоянии (выше 400 К) изменение наклона края находится в соот-

ветствии с правилом Урбаха (7.61). При температуре ниже комнатной сдвиг края почти параллелен (Найтс, частное сообщение) и соответствует температурному коэффициенту, примерно равному $-7 \cdot 10^{-4}$ эВ \cdot К $^{-1}$. В тригональном Se [433] правило Урбаха



Ф и г. 10.14. Температурная зависимость края оптического поглощения в аморфном и жидком селене [458].

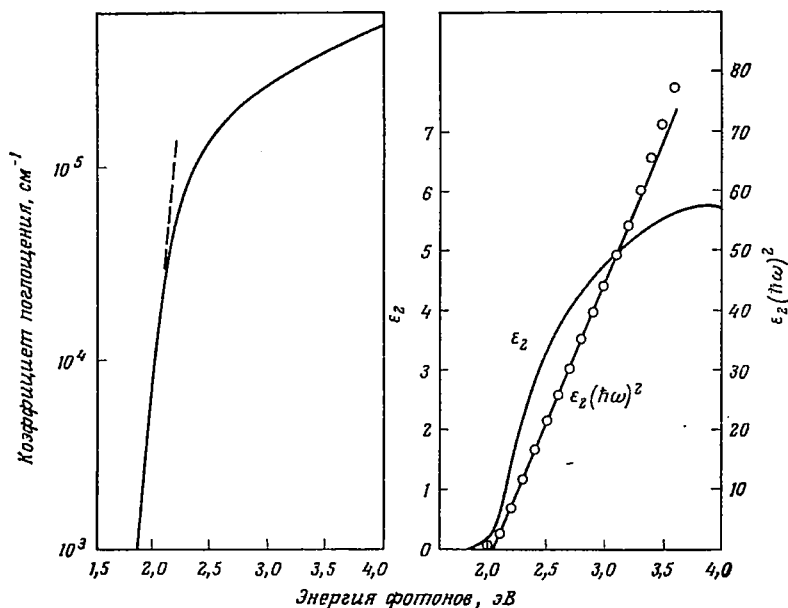
выполняется для $\mathcal{E} \perp c$ вплоть до 77 К, но аналогичное значение для температурного коэффициента было получено для непрямого края, наблюдаемого при $\mathcal{E} \parallel c$.

Выше экспоненциального участка края спектральная зависимость коэффициента поглощения в аморфном селене удовлетво-

рует соотношению

$$\alpha \hbar \omega \approx \varepsilon_2 (\hbar \omega)^2 \sim (\hbar \omega - E_0),$$

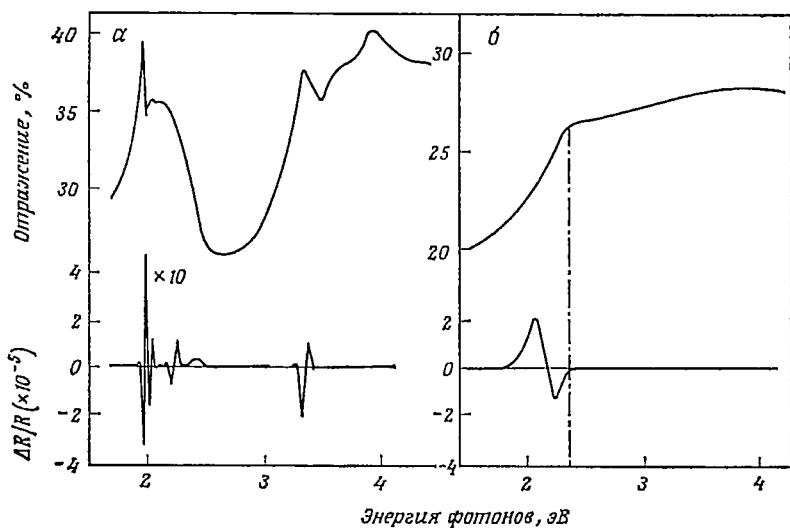
где $E = 2,05$ эВ при комнатной температуре (фиг. 10.15). Это соотношение в противоположность общепринятому соотношению $\alpha \hbar \omega \sim (\hbar \omega - E_0)^2$, по-видимому, обусловлено резким возрастанием



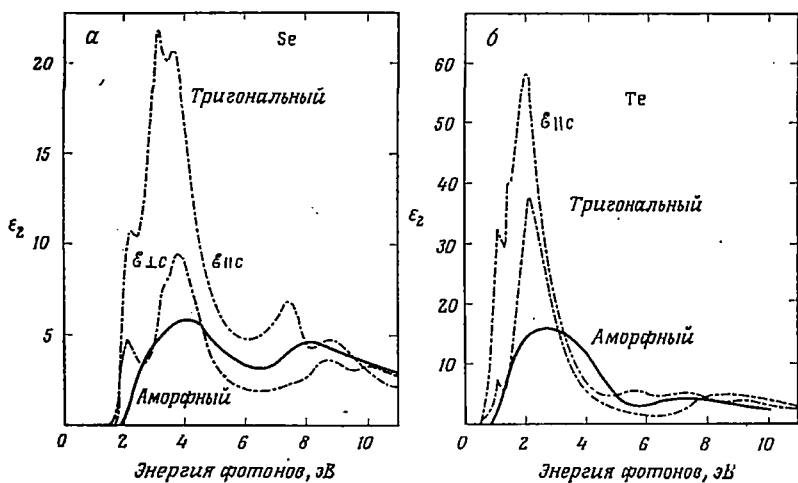
Фиг. 10.15. Край оптического поглощения в аморфном селене при комнатной температуре, представленный в виде зависимостей α , ε_2 и $\varepsilon_2 (\hbar \omega)^2$ от $\hbar \omega$ [120].

плотности состояний на краях зон [120, 122], что вполне вероятно вследствие одномерной природы структуры цепочечного типа.

Результаты экспериментов по электромодулированному отражению в области края в аморфном и кристаллическом Se показаны на фиг. 10.16. Острые максимумы электроотражения, обнаруженные для кристалла, в аморфном Se отсутствуют. Наблюдаемый размытый сигнал вблизи края имеет знак, противоположный знаку сигнала электроотражения, наблюдаемому в кристалле вблизи 2 эВ, и, кроме того, обнаружено, что он имеет противоположную температурную зависимость. Вайзер и Штуке [535] связывают этот сигнал с экситонами Френкеля, локализованными на кольцах Se_8 . Другое возможное объяснение состоит в том, что электрическое поле ($\sim 2 \cdot 10^5$ В·см⁻¹) приводит просто к размытию



Ф и г. 10.16. Спектры отражения и электроотражения [535].
 а — тригональный селен, $\mathcal{E} \parallel c$; б — аморфный селен.

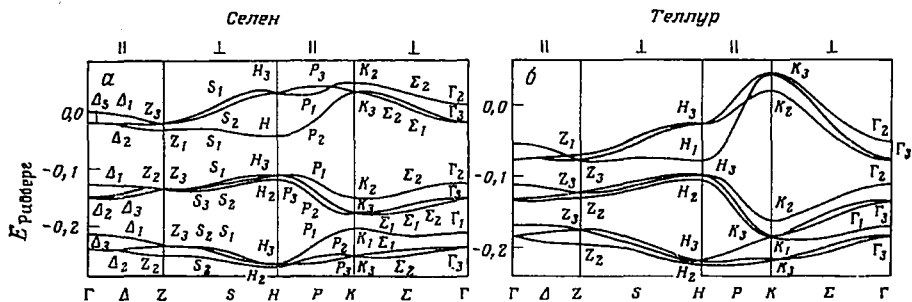


Ф и г. 10.17. Спектральная зависимость энергии ϵ_2 [482].
 а — в аморфном и кристаллическом селене; б — в аморфном и кристаллическом теллуре.

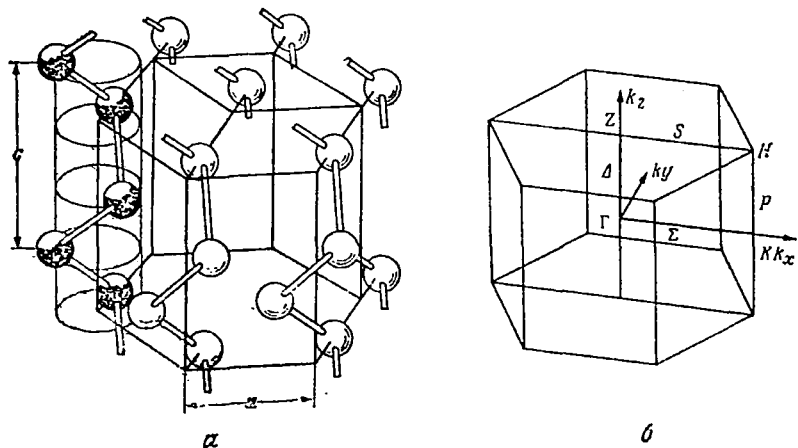
края поглощения, как это описывали Доу и Редфилд [139] (см. 7.6.1). Однако эксперименты по электропоглощению указывают на параллельный сдвиг края [141, 484], аналогичный обнаруженному Коломийцем и др. [291] (см. 9.3) в аморфном As_2S_3 , который авторы интерпретируют как эффект Франца — Келдыша.

Спектры поглощения в селене и теллуре в области, лежащей за краем основного поглощения в сторону высоких энергий, показаны на фиг. 10.17. Основные характерные особенности спектров для кристаллов (тригональных в обоих случаях) можно понять, исходя из рассчитанной зонной структуры [442, 509], изображенной на фиг. 10.18. Группировка зон в три набора триплетов (образованных из атомных p -состояний) делит спектр поглощения на две части. Это наиболее очевидно в случае Se, в котором спектральная зависимость ϵ_2 имеет глубокий минимум вблизи 6 эВ для обоих основных направлений поляризации излучения относительно кристаллографической оси c (фиг. 10.19, *a*). У моноклинного селена, обладающего кольцевой структурой, но с аналогичными расстояниями и углами между ближайшими соседними атомами, также имеется минимум вблизи этой энергии [314]. Эта характерная особенность спектра остается и в аморфной фазе Se, так как в ней ближний порядок в форме колец и цепей сохраняется. Стоит отметить, что электронная зонная структура в Δ -направлении ($\Gamma - Z$) зоны Бриллюэна (фиг. 10.19, *b*) может быть вычислена также с помощью метода сильной связи для одной цепочки, и при этом получаются аналогичные результаты [392]. Однако наименьший зазор находится в окрестности точки H , а именно в направлении от Γ , соответствующем кристаллографической оси, которая ни параллельна, ни перпендикулярна оси c . Зонная структура в направлении $H - K$ существенно определяется взаимодействием между цепями. Различие между взаимодействием в кристаллическом и аморфном состояниях, вероятно, ответственно за исчезновение в аморфном селене сильного пика при 2 эВ, показанного для кристалла на фиг. 10.13 и 10.17.

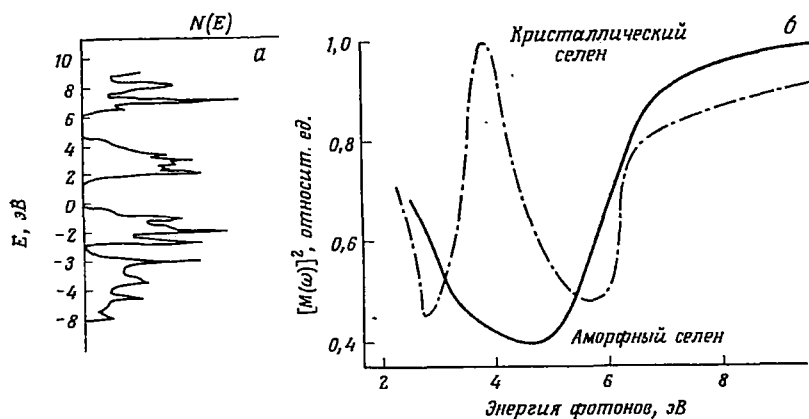
За исключением этой особенности в области края, спектр поглощения в аморфном селене был успешно объяснен Крамером и др. [295] (см. также [294, 345]) на основе модели, допускающей невыполнение закона сохранения импульса, которая обсуждается в 7.6. Используя плотность состояний, соответствующую тригональному Se (фиг. 10.20, *a*), и учитывая выполнение закона сохранения импульса для междузонных переходов, эти авторы вычислили спектр, который очень хорошо согласуется с экспериментальной кривой. В предположении постоянства значений матричных элементов можно достичь требуемого исчезновения тонкой структуры спектра, но для воспроизведения относительных высот двух размытых максимумов, которые видны на фиг. 10.17, необходимо использовать усредненные матричные элементы для



Ф и г. 10.18. Рассчитанная структура электронных зон [509]
 а — кристаллический селен; б — кристаллический теллур.



Ф и г. 10.19. а — кристаллическая структура тригонального селена и теллура; б — зона Бриллюэна.



Ф и г. 10.20. а — плотность состояний тригонального селена, определенная из рассчитанной структуры зон, часть которой показана на фиг. 10.18.
 б — энергетическая зависимость матричных элементов в тригональном и аморфном селене, вычисленная Машке и Томасом [345].

кристалла, которые, как показано на фиг. 10.20, б, зависят от энергии. Следует отметить, что матричные элементы, соответствующие кристаллу до усреднения, имеют выраженный максимум вблизи 4 эВ, обусловленный усилением за счет процессов переброса. Это является причиной столь высокого поглощения в кристалле вблизи 4 эВ. Вследствие того, что в этих особых переходах участвует лишь малая область зоны Бриллюэна (верхнее плато $H - M - Z$), при усреднении этот пик понижается.

Предположение о том, что плотность состояний, соответствующая кристаллу, не изменяется в аморфной фазе, подтверждается результатами измерения электронных энергетических потерь, а также экспериментами по синхротронному облучению, описанными в гл. 7 (см. фиг. 7.37).

Оптические константы аморфного селена в широком спектральном диапазоне от рентгеновских лучей до инфракрасной области спектра были определены Вашко [520].

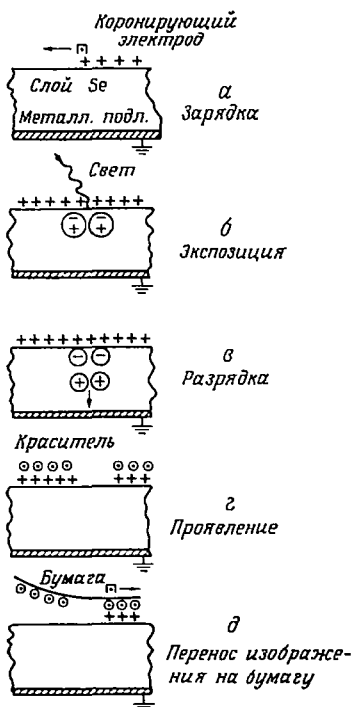
10.4. ФОТОВОЗБУЖДЕНИЕ В АМОРФНОМ СЕЛЕНЕ: КСЕРОГРАФИЯ

Зарядка слоя селена (или сплава селена) в электростатическом копировальном процессе, известном под названием ксерографии (фиг. 10.21)¹, включает в себя создание за счет оптического поглощения электронно-дырочных пар в тонком слое на поверхности и их последующее разделение под действием электрического поля. Эксперименты по переходной фотопроводимости [399, 490] в аморфном селене показали, что даже для достаточно высоких электрических полей, когда захват в объеме образца становится незначительным, квантовый выход процесса все еще существенно меньше единицы. Было установлено, что квантовый выход, определяемый как число свободных электронно-дырочных пар, создаваемых одним поглощенным фотоном, возрастает при увеличении электрического поля, температуры и энергии фотонов. При высоких значениях этих параметров он приближается к единице.

Зависимость квантового выхода от энергии фотонов при комнатной температуре и при высоких значениях электрических полей была показана в гл. 7 (фиг. 7.27). Смещение порога квантового выхода относительно края оптического поглощения обсуждалось в 7.5.

Зависимость квантового выхода от электрического поля при различных энергиях фотонов и при комнатной температуре показана на фиг. 10.22. Почти линейная зависимость в области низких

¹ Для ознакомления с деталями процесса см. монографию *J. H. Dessauer, H. E. Clark, Xerography and Related Processes*, New York, 1965. [На русском языке можно рекомендовать монографию: *С. Г. Гренишин, Электрофотографический процесс*, изд-во «Наука», 1970; *Р. Шафферт, Электрофотография*, изд-во «Мир», 1968. — Прим. перев.]



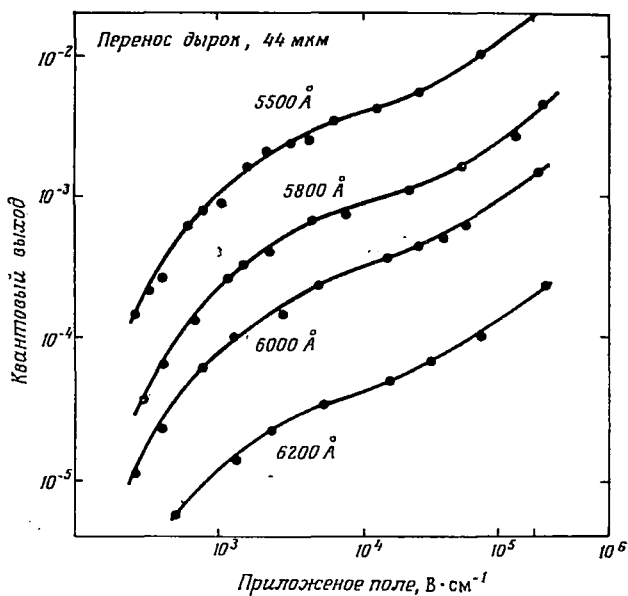
Фиг. 10.21. Ксерографический процесс. а — коронирующий электрод, движущийся параллельно поверхности фоточувствительного слоя, заряжает его положительно.

б — на слой проецируется изображение документа, с которого необходимо снять копию. Фотоны, отраженные от светлых областей оригинала, поглощаются слоем, создавая в нем электронно-дырочные пары.

в — под действием электрического поля дырки движутся по направлению к металлической подложке, а электроны — в противоположном направлении и нейтрализуют положительный заряд, созданный на поверхности слоя.

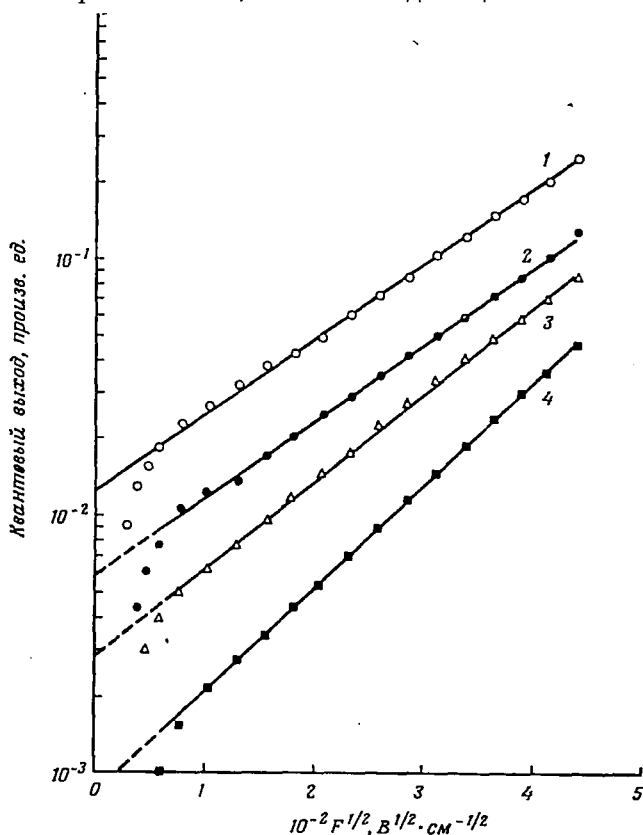
г — на слой наносится отрицательно заряженные частицы красителя (сажа, диспергированная в легкоплавкой смоле), которые прилипают к неразряженным участкам слоя.

д — с помощью второго коронного разряда краситель переносится со слоя на бумагу. После этого бумагу убирают и полученное на ней изображение закрепляют с помощью нагревания.



Фиг. 10.22. Зависимость от электрического поля квантового выхода дырок в аморфном селене, измеренная при комнатной температуре и при четырех различных длинах волн.

полей переходит в экспоненциальную при полях выше примерно $10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$. При более высоких значениях энергий фотонов, которые здесь не показаны (см. [490]), область экспоненциальной зависимости отсутствует, а квантовый выход имеет тенденцию к насыщению при значении, близком к единице. Экспоненциальная



Ф и г. 10.23. Зависимость от электрического поля относительного квантового выхода в аморфном селене при $\lambda = 5600 \text{ \AA}$ и четырех различных температурах [399].

Толщина пленки $d = 15 \text{ мкм}$; $J_{\text{полн}} = 7,5 \cdot 10^{14} \text{ фотон} \cdot \text{м}^{-2}$.

1 — $T = 295 \text{ К}$, $\beta = 2,82 \cdot 10^{-24}$; 2 — $T = 279,5 \text{ К}$, $\beta = 2,82 \cdot 10^{-24}$; 3 — $T = 257 \text{ К}$; $\beta = 2,83 \cdot 10^{-24}$; 4 — $T = 224 \text{ К}$, $\beta = 2,85 \cdot 10^{-24}$.

зависимость квантового выхода от поля для одного значения энергии фотонов и ограниченного интервала температур показана на фиг. 10.23. Было обнаружено, что квантовый выход η изменяется в соответствии с выражением

$$\eta \sim \exp \left(- \frac{E_1 - \beta F^{1/2}}{kT} \right).$$

Хотя, строго говоря, коэффициент β не является независимым от T , он с точностью до множителя 2 равен коэффициенту Френкеля — Пула (см. 7.8). Однако в ситуации, обычно описываемой эффектом Френкеля — Пула, величина E_1 отождествляется с основным состоянием донора (или акцептора), в то время как здесь E_1 является функцией энергии фотонов. Следуя Пэю и Ингу [399], мы в такой ситуации отождествляем E_1 с энергией связи электронно-дырочной пары после ее термализации. Зависимость E_1 от энергии фотонов, приводящая к подъему в спектральной зависимости квантового выхода, обсуждалась в 7.5. Модификация модели Френкеля — Пула для объяснения линейной зависимости квантового выхода от поля в области низких полей (ниже 10^4 В·см⁻¹) была предложена Дэвисом [120]. Альтернативный подход с позиций эффекта Франца — Келдыша был предложен Луковским [324].

ПРИЛОЖЕНИЕ

ТАБЛИЦА П.1

Символами σ , α , R_H и μ_H обозначены электропроводность, термо-э.д.с., коэффициент Холла и холловская подвижность. Данные относятся к самым низким температурам жидкой фазы, при которых можно было провести измерения. В большинстве случаев эти температуры находятся в пределах нескольких градусов от точек плавления. $R_{HO} = 1/n_v e$, где n_v — полная концентрация валентных электронов в жидкости. Данные, расположенные на отдельных строках, соответствующих какой-либо определенной жидкости, относятся к различным результатам, не согласующимся друг с другом. Символы в столбцах $d\sigma/dT$, $d|\alpha|/dT$ и $d|R_H|/dT$, отделенные друг от друга запятыми, указывают знаки соответствующих величин при переходе от более низких к более высоким температурам. Обозначение в виде «галочки» в столбце σ_{\min} указывает на существование σ в зависимости от состава резкого минимума при данном составе. (Авторы благодарят д-ра Алгайера за подготовку таблицы.)

Жидкость	σ , Ом-1.см-1	Знак $d\sigma/dT$	$\sigma_{МИП}$	α , мкВ.град-1	Знак $d \alpha /dT$	R_H , см ³ .К-1	R_H/R_{HO}	Знак $d R_H /dT$	μ_H , см ² .В-1.с-1	Литература
Na	104 000	—		-7,9	+	$-2,5 \cdot 10^{-4}$	-0,98	0	26	[7, 12, 34, 44]
K	77 100	—		-14,0	+					[12, 44]
GeSi	63 000	—		—						[2]
Ag	58 000	—		+8,5		$-1,22 \cdot 10^{-4}$	-1,02	0	7,1	[8, 12, 28]
Cu	50 000	—		+16,7		$-8,25 \cdot 10^{-5}$	-1,00	0	4,1	[8, 12]
Rb	45 500	—		-7,1	+	$-4,2 \cdot 10^{-5}$	-0,7		1,9	[12, 44, 56]
				-6,3						
Li	41 700	—		+21,7	+					[12, 44]
Al	41 300	—		-2,0	+	$-3,9 \cdot 10^{-5}$	-1,00	0	2,0	[8, 12, 45]
	50 000									
Ga	38 800	—		-0,3	+	$-3,83 \cdot 10^{-5}$	-0,97	0	1,5	{ [7, 12, 21] [34, 45]
				+1,0						
Mg	36 500	~ 0		+1,5						[12, 28]
Au	32 000	—		+4,5		$-1,18 \cdot 10^{-4}$	-1,00	0	3,8	[8, 12, 28]
In	30 200	—		-1,5	+	$-5,65 \cdot 10^{-5}$	-1,00	0	1,6	{ [8, 12, 21] [25, 28, 45]
				-1,0						
Cd	29 700	0, —		+0,8	+	$-7,2 \cdot 10^{-5}$	-0,99	0	2,1	{ [7, 12, 28] [34, 45]
				+0,5	+					
Cs	27 800	—		+6,4	{ + —					[12, 44, 56]
Zn	26 700	+, —		+0,2	+	$-5,2 \cdot 10^{-5}$	-1,01	{ —, 0 0	1,4	[7, 12, 25] [34, 45]
Mn	25 000									[12]
Sn	20 800	—		-0,5	+	$-4,4 \cdot 10^{-5}$	-1,00	0	0,92	[12, 28, 34, 45]
Tl	13 700	—		-0,7	+	$-4,8 \cdot 10^{-5}$	-0,76	0	0,66	[12, 26, 28] [34, 45]
				-0,5						
Tl ₄ As	12 800	—		-16	+					[55]
Si	12 000	—								[12, 33]
	16 700									

Жидкость	σ , Ом \cdot л \cdot см \cdot -1	Знак $d\sigma/dT$	$\sigma_{\text{мин}}$	α , мкВ \cdot град \cdot -1	Знак $d \alpha /dT$	R_H , см \cdot л \cdot К \cdot -1	R_H/R_{HO}	Знак $d R_H /dT$	μ_H , см \cdot л \cdot В \cdot -1 \cdot с \cdot -1	Литература
Tl ₃ Sb	11 900	—		-15	+					[55]
Ni	11 800	—								[12]
Ge	11 800	—	} ~ 0	~ 0	~ 0	-3,6 \cdot 10 \cdot -5	-1,06	0	0,50	{ [7, 12, 33]
	14 000	—								{ [34]
	16 000	—								
Hg	11 000	—		-3,5	+	-7,6 \cdot 10 \cdot -5	-0,99	0	0,84	[7, 12, 34, 45]
Mg ₂ Sn	10 600	+								[33]
GaSb	10 600	—	✓	-60	—					[33]
Pb	10 500	—		-3,6	+	-3,7 \cdot 10 \cdot -5	-0,72	0	0,39	{ [7, 12, 28]
										{ [34, 45]
InSb	10 000	—	✓	{ -20	—	-5 \cdot 10 \cdot -5	-1,0	0	0,5	[8, 26, 33]
					{ +0,4					
AlSb	9 900	0, +	✓	-60	—					[33]
Co	9 800	—								[12]
Mg ₂ Si	9 800	+								[33]
Fe	9 090	—								[12]
Sb	8 810	—		{ +4,6	—	-4,4 \cdot 10 \cdot -5	-1,14	0	0,39	{ [7, 12, 22]
					{ 0					{ [28, 34]
Mg ₂ Pb	8 600	+								[33]
Tl ₇ Sb ₂	8 500	—		-22	+					[55]
Mg ₂ Ge	8 400	+								[33]
GaAs	7 900	0								[33]
Bi	7 810	—		{ -1,2	+	-3,0 \cdot 10 \cdot -5	-0,69	0	0,23	{ [7, 12, 28]
					{ -0,7					{ [34, 45]
Ba	7 460									[12]
Tl ₃ Bi ₅	7 200	—		-19	+					[55]
InAs	6 800	—								[33]
CoTe ₂	6 000	—								[40]
Ni ₃ S ₂	5 200	—	✓	+20	+					[17, 19]

Жидкость	σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	Знак $d\sigma/dT$	$\sigma_{\text{мин}}$	α , мкВ·град ⁻¹	Знак $d \alpha /dT$	R_H , см ³ ·К ⁻¹	R_H/R_{HO}	Знак $d R_H /dT$	μ_H , см ² ·В ⁻¹ ·с ⁻¹	Литература
NiS	5 100	—		+20	+					[20]
CdSb	5 040	+	✓	~ 0	~ 0	$-8,3 \cdot 10^{-5}$	-1,5	+, 0	0,42	[8, 26, 47]
	5 200	+, —								
ZnSb	4 200	+								
	5 280	+		+3	—	$-5,3 \cdot 10^{-5}$	-1,2	0	0,28	[8, 26, 40]
	5 400	+, —								
CO ₄ S ₃	4 100	—	✓							[17]
AuTe ₂	3 440	+				$-8,0 \cdot 10^{-5}$	-2,1	0	0,28	[27]
Bi ₂ S ₃	3 370	—								[20]
CdSnAs ₂	3 200	+								[50]
GeTe	2 600	+		+21	—	$-1,4 \cdot 10^{-4}$	-3,6		0,36	[3, 33]
Bi ₂ Te ₃	2 580	+		-3	{ 0	$-8,7 \cdot 10^{-5}$	-2,2	+, 0	0,29	[26, 33, 62]
	3 360	+		+4	{ +					
BiTe ₂	2 000	+	✓							[33]
CuTe	1 920	+		+60	0	$-1,6 \cdot 10^{-4}$	-4,0	0	0,31	[18, 27]
	2 200	+								
Sb ₂ Te ₃	1 850	+	✓	+11	{ —, 0	$-1,4 \cdot 10^{-4}$	-3,9	0	0,26	[26, 33]
				+14	{ —					
Te	1 800	{ + +, 0 +, —		+20	—	$-1,26 \cdot 10^{-4}$	-3,3	—	0,23	{ [7, 8, 13, 26] [33, 53, 57]
NiTe ₂	1 400	—								[40]
SnTe	1 400	+		+28	—	$-1,2 \cdot 10^{-4}$	{ -2,7	+, —	0,22	{ [3, 18, 26]
	1 800	+		+10		$-1,0 \cdot 10^{-4}$	{ -2,3			{ [33]
PbTe	1 100	+	✓	-10	+	$-1,0 \cdot 10^{-4}$	-2,1		0,15	[3, 33, 40]
	1 520	+								
Te ₉₂ Sb ₈	1 050	+				$-2,2 \cdot 10^{-4}$	-6	0	0,23	[3, 7]
Bi ₂ Se ₃	900	+	✓	-35	—					[33]
AgSbTe ₂	850	+		+80	—					[49]

Жидкость	σ , Ом \cdot л \cdot см \cdot -1	Знак $d\sigma/dT$	$\sigma_{\text{МИН}}$	α , мкВ град \cdot -1	Знак $d \alpha /dT$	R_H , см \cdot л \cdot К \cdot -1	R_H/R_{HO}	Знак $d R_H /dT$	μ_H , см \cdot л \cdot В \cdot -1 \cdot с \cdot -1	Литература
Te $_4$ Se	100	+		+120	-					[53]
Tl $_2$ Te	70	+	✓	-150	-	-1,6 \cdot 10 \cdot -3	-28		0,25	[14, 15, 29]
	156									
Tl $_{53}$ Se $_{47}$	50	+		+350	-					[51]
Cu $_2$ S	45	+	✓	+325						[10, 17, 59]
	50									
	60									
CdTe	40	+	✓							[33]
ZnTe	40	+	✓							[33]
Bi $_2$ l $_3$	39	+		+85	-					[35, 54]
HgSe	32	+								[40]
In $_2$ Te $_3$	30	{+, 0	✓	{ +30	{ -, 0					[33, 61]
	60	{+, 0		{ +20	{ +					
As $_2$ Te $_3$	25	+		+200	-					[31]
SnS	24	+								[11, 20]
	69									
Ga $_2$ Te $_3$	10	{+, 0	✓	-100	-					[33, 61]
	30	{+, 0								
Te $_7$ Se $_3$	8,5	+		+250	-					[53]
Tl $_2$ Se	3,0	+	✓	{ +1540	{ -					[51, 55]
	11,7			{ +100	{ +					
Nb $_2$ O $_5$	2,5	+								[46]
Sb $_2$ Se $_3$	2	+	✓	+2	-					[43]
Tl $_2$ Se $_3$	1,6	+		+360	-					[55]
GeSe	1,35	+								[39]
MoO $_3$	1,2	+								[6]
TlSe	1,1	+		+310	-					[55]
TeO $_2$	1,1	+								[6]

Жидкость	σ , Ом ⁻¹ .см ⁻¹	Знак $d\sigma/dT$	$\sigma_{\text{мин}}$	α , мкВ.град ⁻¹	Знак $d \alpha /dT$	R_H , см ³ .К ⁻¹	R_H/R_{HO}	Знак $d R_H /dT$	μ_H , см ² .В ⁻¹ .с ⁻¹	Литература
PbO	1,1	+								[6]
Te ₃ Se ₂	0,85	+		+410	-					[53]
CuO	0,4	+								[30]
InSe	0,3	+		-100	-					[58]
BiI ₃	0,28	+								[35]
As ₂ SeTe ₂	0,15	+		+500	-	-0,6		-	0,1	[31, 48]
TeSe	0,12	+		+690	-					[53]
TlS	0,1	+		+580	-					[55]
Tl ₂ S ₃	1,7·10 ⁻²	+		+250	-					[55]
As ₂ Tl ₂ ·Se ₃ Te	1,5·10 ⁻²	+		+700	-	-0,5		-	0,1	[31, 48]
Tl ₄ Se ₃	6,5·10 ⁻³	+		+1140	-					[55]
AsTlSe ₂	1·10 ⁻³	+				-10 ²		-	0,1	[31, 48]
V ₂ O ₅	2·10 ⁻⁴	+		+						[6, 60, 63]
	4,6·10 ⁻²									
	1,5·10 ⁻¹									
Tl ₂ S	1·10 ⁻⁴	+								[40]
As ₂ Se ₂ Te	5·10 ⁻⁵	+		+850	-	-1,3·10 ³		-	0,1	[31, 48]
Bi ₂ O ₃	5·10 ⁻⁵	+								[40]
Sb ₂ S ₃	2·10 ⁻⁵	+		+						[20, 40, 60]
	1,5·10 ⁻²									
	2·10 ⁻¹									
Sb ₂ O ₃	1,3·10 ⁻⁵	+								[6]
Cr ₂ O ₃	6·10 ⁻⁶	+								[6]
Se	4·10 ⁻⁹	+		-100	+	-3·10 ⁵		~0	0,03	[1, 5, 33]
	10 ⁻⁷			до						[38, 40]
				+100						
S	<10 ⁻¹²	+		+1900	-					[32]

ЛИТЕРАТУРА К ТАБЛИЦЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

1. *Абдуллаев Г. Б., Алиев Г. М., Баркинхоев Х. Г., Аскеров Ш. М., Ларионкина Л. С.*, ФТТ, 6, 1018 (1964) (Se).
2. *Аблова М. С., Елпатьевская О. Д., Регель А. Р.*, ЖТФ, 26, 1366 (1956) (GeSi).
3. *Андреев А. А., Регель А. Р.*, ФТП, 1, 1832 (1967) (GeTe, SnTe, PbTe, Te₉₂Sb₈).
4. *Argyriades D., Derge G., Pound G. M.*, Am. Inst. Min. metall. Engrs Trans., 215, 909 (1959) (FeS).
5. *Алиев Г. М., Абдинов Д. Ш., Мехтиева С. И.*, ДАН СССР, 167, 782 (1966) (Se).
6. *van Arkle A., Flood E. A., Bright N.*, Can Journ. Chem., 31, 1009 (1953) (MoO₃, TeO₂, PbO, V₂O₅, Sb₂O₃, Cr₂O₃).
7. *Busch G., Tièche Y.*, Phys. kondens. Materie, 1, 78 (1963) (Liquid metals and semiconductors).
8. *Busch G., Güntherodt H.-J.*, Phys. kondens. Materie, 6, 325 (1967) (Liquid metals and alloys).
9. *Bell M. C., Flengas S. N.*, Journ. electrochem. Soc., 113, 31 (1966) (PbS).
10. *Bourgon M., Derge G., Pound G. M.*, Am. Inst. Min. metall. Engrs Trans., 209, 1454 (1957) (Cu₂S).
11. *Boutin D., Bourgon M.*, Can. Journ. Chem., 39, 915 (1961) (SnS).
12. *Cusack N. E.*, Rep. Prog. Phys., 26, 361 (1963) (Liquid metals).
13. *Cutler M., Mallon C. E.*, Journ. Chem. Phys., 37, 2677 (1962) (Tl — Se).
14. *Cutler M., Mallon C. E.*, Journ. appl. Phys., 36, 201 (1965) (Tl — Te).
15. *Cutler M., Mallon C. E.*, Phys. Rev., 144, 642 (1966) (Tl — Te).
16. *Cutler M., Field M. B.*, Phys. Rev., 169, 632 (1968) (Tl — Te).
17. *Dancy E. A., Derge G. J.*, Am. Inst. Min. metall. Engrs Trans., 227, 1034 (1963) (Co₄S₃, Ni₃S₂, Cu₂S).
18. *Dancy E. A.*, Am. Inst. Min. metall. Engrs, 233, 270 (1965) (Cu — Te, Ag — Te, Sn — Te).
19. *Dancy E. A., Pastorek R. L., Derge G. J.*, Am. Inst. Min. metall. Engrs Trans., 233, 1645 (1965) (Ni₃S₂).
20. *Дельмарский Ю. К., Великанов А. А.*, Журнал неорг. химии, 3, 1075 (1958) (SnS, Sb₂S₃, Bi₂S₃, NiS).
21. *Дутчак Я. И., Прохоренко В. Я.*, Укр. физ. журнал, 12, 2057 (1967) (Ga, In).
22. *Дутчак Я. И., Стецков О. П.*, ФММ, 22, 123 (1966) (Sb).
23. *Donally J. M., Cutler M.*, Phys. Rev., 176, 1003 (1968) (Tl — Te).
24. *Dong N. V., Tung P. N.*, Phys. Stat. Solidi, 30, 557 (1968) (Ag₂Te).
25. *Enderby J. E.*, Proc. phys. Soc., 81, 772 (1963) (Liquid metals).
26. *Enderby J. E., Walsh L.*, Phil. Mag., 14, 991 (1966) (CdSb, ZnSb, Bi₂Te₃, Sb₂Te₃, Te, Tl₂Te, SnTe).
27. *Enderby J. E., Hasan S. B., Simmons C. J.*, Adv. Phys., 16, 667 (1967) (AuTe₂, AgTe, CuTe).
28. *Enderby J. E., van Zytveld J. B., Howe R. A., Mian A. J.*, Phys. Lett., A28, 144 (1968) (Metals).
29. *Enderby J. E., Simmons C. J.*, Phil. Mag., 20, 125 (1969) (Tl — Te, AgTe).
30. *Есин О. А., Зязев В. Л.*, Журнал неорг. химии, 2, 1998 (1957) (CuO).
31. *Edmond J. T.*, Br. Journ. appl. Phys., 17, 979 (1966) (As₂Te₃).
32. *Feher F., Lutz H. D.*, Zs. anorg. allg. Chem., 333, 216 (1964) (S).
33. *Глазов В. М., Чижевская С. Н., Глаголева Н. Н.*, «Жидкие полупроводники», изд-во «Наука», М., 1967.
34. *Greenfield A. J.*, Phys. Rev., A135, 1589 (1964) (Metals).
35. *Grantham L. F., Yosim S. J.*, Journ. chem. Phys., 38, 1671 (1963) (Bi — I).
36. *Глазов В. М., Ситулина О. В.*, ДАН СССР, 187, 799 (1969) (Pb — Se, Sn — Se).

37. Глазов В. М., Махмудова Н. М., Крестовников А. Н., Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 5, 1185 (1969) (Ag_2Se).
38. Henkeis H. W., Maczuk J., Journ. appl. Phys., 24, 1056 (1953) (Se).
39. Handfield G., D'Amboise M., Bourgon M., Can. Journ. Chem., 44, 853 (1966) (GeS).
40. Поффе А. Ф., Регель А. Р., Prog. Semicand., 4, 239 (1960).
41. Inouye H., Chipman J., Tomlinson J. W., Trans. Faraday Soc., 49, 796 (1953) (FeO).
42. Ischner B. R., Wagner C., Acta Metall., 6, 712 (1958) (Mg_3Bi_2).
43. Казанджан Б. И., ФТП, 2, 400 (1968) (Sb_2Se_3).
44. Kendall P. W., Phys. Chem. Liquids, 1, 33 (1968) (Metals).
45. Marwaha A. S., Adv. Phys., 16, 617 (1967) (Metals).
46. Мананов А. И., Есин О. А., Ленинских Б. М., Журнал неорг. химии, 7, 2220 (1962) (Nb_2O_5).
47. Miller E., Paces J., Komarek K. L., Am. Inst. Min. metall. Engrs Trans., 230, 1557 (1964) (CdSb).
48. Male J. C., Br. Journ. appl. Phys., 18, 1543 (1967) ($\text{As}_2\text{Se}_2\text{Te}$, As_2SeTe_2 , AsTiSe_2 , $\text{As}_2\text{Ti}_2\text{Se}_3\text{Te}$).
49. Мальсагов А. У., Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 5, 1389 (1968) (AgSbTe_2).
50. Никольская Г. Ф., Бергер Л. И., Ефимовский И. В., Кагирова Г. Н., Щукина И. К., Ковалева И. С., Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 2, 1876 (1966) (CdSnAs_2).
51. Nakamura Y., Shimoji M., Trans. Faraday Soc., 65, 1509 (1969) (Tl — Se).
52. Pound G. M., Degre G., Osuch G., Am. Inst. Min. metall. Engrs Trans., 203, 481 (1955) (FeS).
53. Perron J. C., Adv. Phys., 16, 657 (1967) (Te — Se).
54. Raleigh D. O., Journ. Chem. Phys., 41, 3179 (1964) (Bi — I).
55. Stoneburner D. F., Am. Inst. Min. metall. Engrs Trans., 233, 153 (1965) (Metals and semiconductors).
56. Sundström L. J., Phil. Mag., 11, 657 (1965) (Metals).
57. Tièche Y., Zareba A., Phys. kondens. Materie, 1, 402 (1963) (Te).
58. Tuèche Y., Zareba A., Phys. Stat. Solidi, 14, K139 (1966) (InSe).
59. Yang L., Pound G. M., Derge G., Am. Inst. Min. metall. Engrs Trans., 206, 783 (1956) (Cu_2S).
60. Юрков В. А., ЖЭТФ, 22, 223 (1952) (V_2O_5 , Sb_2S_3).
61. Жузе В. П., Шелих А. И., ФТТ, 7, 1175 (1965) (In_2Te_3 , Ga_2Te_3).
62. Жузе А. П., Регель А. Р., Proceedings of the International Conference on Semiconductor Physics, p. 929. Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague (1961) (Bi_2Te_3).
63. Зяев В. Л., Есин О. А., ЖТФ, 28, 18 (1958) (V_2O_5).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Abkowitz M.*, Journ. chem. Phys., 46, 4537 (1967).
2. *Abrahám A., Gregora I., Hrubý A., Matyáš M., Štourač L., Tauc J., Vorlíček V., Závětová M.*, Proceedings of the 10th international conference on the physics of semiconductors, Cambridge, Massachusetts (eds. S. P. Keller, J. C. Hensel and F. Stern), United States Atomic Energy Commission, 1970, p. 784.
3. *Acrivos J. V., Mott N. F.*, Phil. Mag., 24, 19 (1971).
4. *Adams P. D., Kravitz S.*, Department of Metallurgy, Imperial College, London (1961), internal report.
5. *Adkins C. J., Freake S. M., Hamilton E. M.*, Phil. Mag., 22, 183 (1970).
6. *Adler D.*, Solid St. Phys., 21, 1 (1968).
7. *Adler D., Cohen M. H., Fagen E. A., Thompson J. C.*, Journ. non-cryst. Solids, 3, 402 (1970).
8. *Афромоуш М. А., Редфильд Д.*, Труды 9-й Международной конференции по физике полупроводников, Москва, изд-во «Наука», Л., 1968, p. 98.
9. *Aldea A.*, Zs. Phys., 244, 206 (1971).
10. *Alexander M. N., Holcomb D. F.*, Rev. Mod. Phys., 40, 815 (1968).
11. *Allcock G. R.*, Adv. Phys., 5, 412 (1956).
12. *Allgaier R. S.*, Phys. Rev., 185, 227 (1969).
13. *Allgaier R. S.*, Phys. Rev., B2, 2257 (1970).
14. *Allgaier R. S., Houston B. B.*, Proceedings of the international conference on the physics of semiconductors, Exeter, The Institute of Physics and The Physical Society, London, 1962, p. 172.
15. *Allgaier R. S., Scanlon W. W.*, Phys. Rev., 111, 1029 (1958).
16. *Amitay M., Pollak M.*, Proceedings of the international conference on the physics of semiconductors, Kyoto. Journ. phys. Soc. Japan (Suppl.), 21, 549 (1966).
17. *Amrhein E. M., Mueller F. H.*, Trans. Farad. Soc., 64, 666 (1968).
18. *Anderson P. W.*, Phys. Rev., 109, 1492 (1958).
19. *Anderson P. W.*, Comments Solid St. Phys., 2, 193 (1970).
20. *Andrews P. V., West M. B., Robeson C.R.*, Phil. Mag., 19, 887 (1969).
21. *Андрейчин Р. Е.*, Journ. non-cryst. Solids, 4, 73 (1970).
22. *Андрейчин Р. Е., Гетов Г. К., Симиличева П. А.*, ФТТ, 8, 1951 (1966).
23. *Андрейчин Р., Никифорова М., Симиличева Р.*, Compt. Rend., 21, 753 (1968).
24. *Андрюшев А. М., Коломиец Б. Т.*, ФТТ, 5, 1461 (1963).
25. *Animalu A. O. E., Heine V.*, Phil. Mag., 12, 1249 (1965).
26. *Антонов В. Н., Конаев Ю. В., Пашищев Ю. И., Раков А. В.*, ФТТ, 11, 1160 (1968).
27. *Appel J.*, Solid St. Phys., 21, 193 (1968).
28. *Ashcroft N. W.*, Phys. Lett., 23, 529 (1966).
29. *Ashcroft N. W., Lekner J.*, Phys. Rev. 145, 83 (1966).
30. *Austin I. G.*, Phil. Mag., 7, 961 (1962).
31. *Austin I. G., Garbett E. S.*, Phil. Mag., 23, 17 (1971).
32. *Austin I. G., Mott N. F.*, Adv. Phys., 18, 41 (1969).

33. *Azmann A., Gissler W., Kollmar A., Springer T.*, Disc. Farad. Soc., № 50, 74 (1971).
34. *Baars J. W.*, II — VI semiconducting compounds (ed. D. G. Thomas), New York, 1967, p. 631.
35. *Baber W. G.*, Proc. Roy. Soc., A158, 383 (1937).
36. *Bahl S. K., Chopra K. L.*, Journ. Appl. Phys., 40, 4940 (1969).
37. *Bahl S. K., Chopra K. L.*, Journ. Appl. Phys., 41, 2196 (1970).
38. *Байдаков Л. А., Борусова З. У., Ипатьева В. В.*, Вестник ЛГУ, Сер. физ. хим., 4, № 22, 90 (1962).
39. *Ballentine L. E.*, Ph. D. thesis, Cambridge, 1965.
40. *Ballentine L. E.*, Can Journ. Phys., 44, 2533 (1966).
41. *Banus M. D., Reed T. B.*, The chemistry of extended defects in non-metallic solids (eds. LeRoy Eyring and M. O'Keefe), Amsterdam, 1970, p. 488.
42. *Banyai L.*, Physique des semiconducteurs (ed. M. Hulin), Paris, 1964, p. 417.
43. *Banyai L., Aldea A.*, Phys. Rev., 143, 652 (1966).
44. *Bardasis A., Hone D.*, Phys. Rev., 153, 849 (1967).
45. *Bardeen J., Shockley W.*, Phys. Rev., 80, 72 (1950).
46. *Beaglehole D., Zvetova M.*, Journ. non-cryst. Solids, 4, 272 (1970).
47. *Beckman O., Hanamura E., Neuringer L. J.*, Phys. Rev. Lett., 18, 773 (1967).
48. *Beeby J. L.*, Proc. Roy. Soc., A279, 82 (1964).
49. *Bell R. J., Bird N. F., Dean P.*, Journ. Phys. C: Solid St. Phys., 1, 299 (1968).
50. *Bell R. J., Dean P.*, Disc. Farad. Soc., № 50, 55 (1970).
51. *Berglund C. N., Spicer W. E.*, Phys. Rev., 136, A1044 (1964).
52. *Betts F., Bienenstock A., Ovshinsky S. R.*, Journ. non-cryst. Solids, 4, 554 (1970).
53. *Bhatia A. B., Krishnan K. S.*, Proc. Roy. Soc., A194, 185 (1948).
54. *Bishop S. G., Taylor P. C., Mitchell D. L., Slack L. H.*, Journ. non-cryst. Solids, 5, 351 (1971).
55. *Blakemore J. S.*, Semiconductor statistics, London, 1962 (см. перевод: Дж. Блекмор, Статистика электронов в полупроводниках, изд-во «Мир», 1964).
56. *Blinowski J., Mycielski J.*, Phys. Rev., A136, 266 (1964).
57. *Böer K. W.*, Journ. non-cryst. Solids, 4, 583 (1970).
58. *Böer K. W., Haislip R.*, Phys. Rev. Lett., 24, 230 (1970a).
59. *Богомолов В. Н., Кудинов Е. К., Фурсов Ю. А.*, ФТТ, 9, 2077 (1967).
60. *Bonch-Bruevich V. L.*, Journ. non-cryst. Solids, 4, 410 (1970).
61. *Bonch-Bruevich V. L.*, Phys. Stat. Solidi, 42, 35 (1970).
62. *Borland R. E.*, Proc. Roy. Soc., A274, 529 (1963).
63. *Bosman A. J., Crevecoeur C.*, Phys. Rev. 144, 763 (1966).
64. *Bosman A. J., van Daal H. J.*, Adv. Phys., 19, 1 (1970).
65. *Bradley C. C., Faber T. E., Wilson E. G., Ziman J. M.*, Phil. Mag., 7, 865 (1962).
66. *Briegleb G.*, Zs. phys. Chem., A144, 321 (1929).
67. *Brinkman W. F., Rice T. M.*, Phys. Rev., B2, 1324 (1970).
68. *Brinkman W. F., Rice T. M.*, Phys. Rev., B2, 4302 (1970).
69. *Brinson M. E., Dunstan W.*, Journ. Phys. C: Solid St. Phys., 3, 483 (1970).
70. *Brodsky M. H., Tittle R. S.*, Phys. Rev. Lett., 23, 581 (1969).
71. *Brodsky M. H., Tittle R. S., Weiser K., Pettit G. D.*, Phys. Rev., B1, 2632 (1970).
72. *Brust D.*, Phys. Rev. Lett., 23, 1232 (1969).
73. *Bunker D. L.*, Journ. chem. Phys., 40, 1946 (1964).
74. *Busch G., Güntherodt H. J., Künzi H. U., Schweiger A.*, Phys. Lett., A33, 64 (1970).
75. *Cabane B., Friedel J.*, Journ. Phys., Paris, 32, 73 (1971).

76. Cabane B., Froidevaux C., Phys. Lett., 29A, 512 (1969).
77. Callaerts R., Denayer M., Hashmi F. H., Nagels P., Disc. Rarad. Soc., № 50, 27 (1971).
78. Cardona M., Modulation spectroscopy, Solid. St. Phys. Suppl. 11, New York, 1969 (см. перевод: М. Кардона, Модуляционная спектроскопия, изд-во «Мир», 1972).
79. Cardona M., Gudat W., Sonntag B., Yu P. Y., Proceedings of the 10th international conference on the physics of semiconductors, Cambridge, Massachusetts (eds. S. P. Keller, J. C. Hensel and F. Stern). United States Atomic Energy Commission, 1970, p. 209.
80. Caron L. G., Pratt G. W., Rev. Mod. Phys., 40, 802 (1968).
81. Castellan G. W., Seitz F., Semi-conducting materials (Proceedings of a conference at the University of Reading) (ed. H. K. Henisch), London, 1951, p. 8.
82. Catterall J. A., Trotter J., Phil. Mag. 8, 897 (1963).
83. Catterall R., Phil. Mag., 22, 779 (1970).
84. Catterall R., Mott N. F., Adv. Phys., 18, 665 (1969).
85. Červinka L., Hosemann R., Vogel W., Journ. non-cryst. Solids, 3, 294 (1970).
86. Červinka L., Hrubý A., Maryáš M., Šimeček T., Škácha J., Štourač L., Trauc J., Vorlíček V., Hoschl P., Journ. non-cryst. Solids, 4, 258 (1970).
87. Chen H. S., Wang T. T., Phys. Stat. Solidi (a), 2, 79 (1970).
88. Chen I., Phys. Rev., B2, 1053, 1060 (1970).
89. Chittick R. C., Journ. non-cryst. Solids, 3, 255 (1970).
90. Chittick R. C., Alexander J. H., Sterling H. F., Journ. electrochem. Soc., 116, 77 (1969).
91. Cho S. J., Phys. Rev., 157, 632 (1967).
92. Cho S. J., Phys. Rev., B1, 4589 (1970).
93. Chopra K. L., Thin film phenomena, New York, 1969 (см. перевод: К. Л. Чопра, Электрические явления в тонких пленках, изд-во «Мир», 1972).
94. Chopra K. L., Bahl S. K., Journ. Appl. Phys., 40, 4171 (1969).
95. Chopra K. L., Bahl S. K., Phys. Rev., B1, 2545 (1970).
96. Chroboczek J. A., Prohovsky E. W., Sladek R. J., Phys. Rev., 169, 593 (1968).
97. Chroboczek J. A., Trylski J., Journ. non-cryst. Solids, 4, 200 (1970).
98. Cimpr Z., Kosek F., Matyás M., Phys. Stat. Solidi, 41, 535 (1970).
99. Clark A. H., Phys. Rev., 154, 750 (1967).
100. Cohen M. H., Journ. non-cryst. Solids, 2, 432; 4, 391 (1970).
101. Cohen M. H., Fritzsche H., Ovshinsky S. R., Phys. Rev. Lett., 22, 1065 (1969).
102. Cohen M. H., Thompson J. C., Adv. Phys., 17, 857 (1968).
103. Coleman M. V., Thomas D. J. D., Phys. Stat. Solidi, 25, 241 (1968).
104. Collings E. W., Phys. kondens. Materie, 8, 284 (1969).
105. Conwell E. M., Phys. Rev., 103, 51 (1956).
106. Cook B. E., Spear W. E., Journ. Phys. Chem. Solids, 30, 1125 (1969).
107. Crevecoeur C., de Wit H. J., Solid St. Commun., 6, 295 (1968).
108. Croitoru N., Vescan L., Thin Solid Films, 3, 269 (1969).
109. Croitoru N., Vescan L., Popescu C., Lăzărescu M., Journ. non-cryst. Solids, 4, 493 (1970).
110. Cumming J. B., Katcoff S., Porile N. T., Tanaka S., Wytttenbach A., Phys. Rev., 134, B1262 (1964).
111. Cusack N. E., Rep. Prog. Phys., 26, 361 (1963).
112. Cutler M., Phil. Mag., 24, 381 (1971).
113. Cutler M., Field M. B., Phys. Rev., 169, 632 (1968).
114. Cutler M., Leavy J. E., Phys. Rev., 133, A1153 (1964).
115. Cutler M., Mallon C. E., Journ. Appl. Phys., 36, 201 (1965).

416. *Cutler M., Mott N. F.*, Phys. Rev., 181, 1336 (1969).
417. *D'Altroy F. A., Fan H. Y.*, Phys. Rev., 103, 1671 (1956).
418. *Darby J. K., March N. H.*, Proc. phys. Soc., 84, 591 (1964).
419. *Dash W. C., Newman R.*, Phys. Rev., 99, 1151 (1955).
420. *Davis E. A.*, Journ. non-cryst. Solids, 4, 107 (1970).
421. *Davis E. A., Compton W. D.*, Phys. Rev., 140, A2183 (1965).
422. *Davis E. A., Mott N. F.*, Phil. Mag., 22, 903 (1970).
423. *Davis E. A., Shaw R. F.*, Journ. non-cryst. Solids, 2, 406 (1970).
424. *de Boer J. H., Verwey E. J. W.*, Proc. phys. Soc., A49, 59 (1937).
425. *de Gennes P. G.*, Phys. Rev., 118, 141 (1960).
426. *de Gennes P. G., Friedel J.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 4, 71 (1958).
427. *Des Cloizeaux J.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 26, 259 (1965).
428. *Dévényi A., Belu A., Korony G.*, Journ. non-cryst. Solids, 4, 380 (1970).
429. *Dexter D. L.*, Phys. Rev. Lett., 19, 1383 (1967).
430. *Dexter D. L., Knox R. S.*, Excitons, New York, 1965.
431. *Dolezalek F. K., Spear W. E.*, Journ. non-cryst. Solids, 4, 97 (1970).
432. *Domb C.*, Journ. Phys. C: Solid St. Phys., 3, 256 (1970).
433. *Doniach S.*, Adv. Phys., 18, 819 (1969).
434. *Donovan T. M., Ashley E. J., Spicer W. E.*, Phys. Lett., A32, 85 (1970).
435. *Donovan T. M., Spicer W. E.*, Phys. Rev. Lett., 21, 1572 (1968).
436. *Donovan T. M., Spicer W. F., Bennett J. M.*, Phys. Rev. Lett., 22, 1058 (1969).
437. *Donovan T. M., Spicer W. E., Bennett J. M., Ashley E. J.*, Phys. Rev., B2, 397 (1970).
438. *Dove D. B., Heritage M. B., Chopra K. L., Bahl S. K.*, Appl. Phys. Lett., 16, 138 (1970).
439. *Dow J. D., Redfield D.*, Phys. Rev., B1, 3358 (1970).
440. *Drake C. F., Scanlan I. F.*, Journ. non-cryst. Solids, 4, 234 (1970).
441. *Drews R. E.*, Appl. Phys. Lett., 9, 347 (1966).
442. *Drews R. E., Davis E. A., Leiga A. G.*, Phys. Rev. Lett., 18, 1194 (1967).
443. *Drickamer H. G., Lynch R. W., Clendenen R. L., Perez-Albuerna E. A.*, Solid. St. Phys., 19, 135 (1966).
444. *Durkan J., Elliott R. J., March N. H.*, Rev. Mod. Phys., 40, 812 (1968).
445. *Dussel G. A., Böer K. W.*, Phys. Stat. Solidi, 39, 375 (1970).
446. *Eckenbach W., Fuhs W., Stuke J.*, Journ. non-cryst. Solids, 5, 264 (1971).
447. *Economou E. N., Cohen M. H.*, Phys. Rev. Lett., 24, 218 (1970).
448. *Edmond J. T.*, Br. Journ. Appl. Phys., 17, 979 (1966).
449. *Edmond J. T.*, Journ. non-cryst. Solids, 1, 39 (1968).
450. *Edwards S. F.*, Phil. Mag., 3, 1020 (1958).
451. *Edwards S. F.*, Phil. Mag., 6, 617 (1961).
452. *Edwards S. F.*, Proc. Roy. Soc., A267, 518 (1962).
453. *Edwards S. F.*, Journ. non-cryst. Solids, 4, 417 (1970).
454. *Emin D., Holstein T.*, Ann. Phys., 53, 439 (1969).
455. *Enderby J. E., Collings E. W.*, Journ. non-cryst. Solids, 4, 161 (1970).
456. *Enderby J. E., Howe R. A.*, Phil. Mag., 18, 923 (1968).
457. *Enderby J. E., North D. M., Egelstaff P. A.*, Phil. Mag., 14, 961 (1966).
458. *Enderby J. E., Simmons C. J.*, Phil. Mag., 20, 125 (1970).
459. *Evans B. L., Young P. A.*, Proc. Roy. Soc., A297, 230 (1967).
460. *Evans R.*, Journ. Phys. C: Solid St. Phys., 3, S137 (1970).
461. *Faber T. E.*, Adv. Phys., 15, 547 (1966).
462. *Faber T. E.*, Adv. Phys., 16, 637 (1967).
463. *Faber T. E.*, An introduction to the theory of liquid metals, Cambridge University Press, 1971.
464. *Faber T. E., Ziman J. M.*, Phil. Mag., 11, 153 (1965).
465. *Fagen E. A., Fritzsche H.*, Journ. non-cryst. Solids, 2, 170, 180 (1970).
466. *Fagen E. A., Fritzsche H.*, Journ. non-cryst. Solids, 4, 480 (1970).

167. *Fagen E. A., Holmberg S. H., Seguin R. W., Thompson J. C., Fritzsche H.*, Proceedings of the 10th international conference on the physics of semiconductors, Cambridge, Massachusetts (eds. S. P. Keller, J. C. Hensel and F. Stern). United States Atomic Energy Commission, 1970, p. 672.
168. *Fan H. Y.*, Phys. Rev., 82, 900 (1951).
169. *Felly E. J., Lucovsky G., Myers M. B.*, Solid St. Commun., 5, 555 (1967).
170. *Felly E. J., Myers M. B.*, Journ. Am. Ceram. Soc., 50, 335 (1967).
171. *Ferrier R. P., Herrell D. J.*, Phil. Mag., 19, 853 (1969).
172. *Feynman R. P., Hellwarth R. W., Iddings C. K., Platzman P. M.*, Phys. Rev., 127, 1004 (1962).
173. *Фирсов Ю. А.*, ФТТ, 5, 2149 (1963).
174. *Фицмюль В. И.*, Сильно легированные полупроводники, изд-во «Наука», 1967.
175. *Flaschen S. S., Pearson A. D., Northover W. R.*, Journ. Am. Ceram. Soc., 42, 450 (1959).
176. *Franz W.*, Zs. Naturf., 13a, 484 (1958).
177. *Freiser M. J., Holtzberg F., Methfessel S., Pettit G. D., Shafer M. W., Suits J. C.*, Helv. phys. Acta, 41, 832 (1968).
178. *Френкель Я.*, Phys. Rev., 54, 647 (1938).
179. *Friedel J.*, Adv. Phys., 3, 446 (1954).
180. *Friedman L.*, Journ. non-cryst. Solids, 6, 329 (1971).
181. *Friedman L., Holstein T.*, Ann. Phys., 21, 494 (1963).
182. *Frisch H. L., Lloyd S. P.*, Phys. Rev., 120, 1175 (1960).
183. *Fritzsche H.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 6, 69 (1958).
184. *Fritzsche H.*, Phys. Rev., 115, 336 (1959).
185. *Fritzsche H.*, Phys. Rev., 119, 1899 (1960).
186. *Fritzsche H.*, IBM JI Res. Dev., 13, 515 (1969).
187. *Fritzsche H., Cuevas M.*, Phys. Rev., 119, 1238 (1960).
188. *Fritzsche H., Lark-Horovitz K.*, Phys. Rev., 113, 999 (1959).
189. *Fritzsche H., Oushinsky S. R.*, Journ. non-cryst. Solids, 2, 148 (1970).
190. *Fröhlich H.*, Proc. Roy. Soc., 188A, 521 (1947).
191. *Fröhlich H.*, Adv. Phys., 3, 325 (1954).
192. *Fröhlich H.*, Theory of dielectrics, 2nd edn., Oxford (см. перевод: Г. Фрелих, Теория диэлектриков, ИЛ, 1960).
193. *Fuhs W., Stuke J.*, Mater. Res. Bull., 5, 611 (1970).
194. *Fulenwider J. E., Herskowitz G. J.*, Phys. Rev. Lett., 25, 292 (1970).
195. *Geballe T. H., Hull G. W.*, Phys. Rev., 98, 940 (1955).
196. *Гетов Г., Семидицеева П., Никуфорова М., Андрейчин Р.*, Phys. Stat. Solidi, 21, K87 (1967).
197. *Ghosh P. K., Spear W. E.*, Journ. Phys. C: Solid St. Phys., 1, 1347 (1968).
198. *Gibbons D. J., Paradakis A. C.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 29, 115 (1968).
199. *Глазов В. М., Чижевская С. Н., Глаголева Н. Н.*, Жидкие полупроводники, изд-во «Наука», 1967.
200. *Golin S.*, Phys. Rev., 132, 178 (1963).
201. *Горюнова Н. А., Гросс Е. Ф., Златкин Л. Б., Иванов Е. К.*, Journ. non-cryst. Solids, 4, 57 (1970).
202. *Grant A. J., Yoffe A. D.*, Solid. St. Comm., 8, 1919 (1970).
203. *Greene M. P., Kohn W.*, Phys. Rev., 137, 513 (1965).
204. *Greenfield A. J.*, Phys. Rev. Lett., 16, 6 (1966).
205. *Greenwood D. A.*, Proc. phys. Soc., 71, 585 (1958).
206. *Grigorovici R.*, Journ. non-cryst. Solids, 1, 303 (1969).
207. *Grigorovici R., Croitoru N., Dévényi A.*, Phys. Stat. Solidi, 16, K143 (1966).
208. *Grigorovici R., Croitoru N., Dévényi A.*, Phys. Stat. Solidi, 23, 621 (1967).
209. *Grigorovici R., Croitoru N., Dévényi A.*, Phys. Stat. Solidi, 23, 627 (1967).
210. *Grigorovici R., Croitoru N., Dévényi A., Teleman E.*, Proceedings of the international conference on physics of semiconductors, Paris, 1964, p. 423.

211. Григоровичи Р., Девенли А., Труды 9-й Международной конференции по физике полупроводников, М., изд-во «Наука», Л., 1968.
212. Grigorovici R., Mănăilă R., Thin Solid Films, 1, 343 (1968).
213. Grigorovici R., Vancu A., Thin Solid Films, 2, 105 (1968).
214. Grosse P., Die Festkörpereigenschaften von Tellur (Springer Tracts in Modern Physics, vol. 48), Springer, Berlin.
215. Grunwald H. P., Blakney R. M., Phys. Rev., 165, 1006 (1968).
216. Губанов А. И., Квантово-электронная теория аморфных полупроводников, изд-во АН СССР, 1963.
217. Gutzwiller M. C., Phys. Rev. Lett., 10, 159 (1963).
218. Gutzwiller M. C., Phys. Rev., 134, A923 (1964).
219. Haisty R. W., Krebs H., Journ. non-cryst. Solids, 1, 399 (1969).
220. Haisty R. W., Krebs H., Journ. non-cryst. Solids, 1, 427 (1969).
221. Halbo L., Sladek R. L., Journ. non-cryst. Solids, 4, 192 (1970).
222. Halperin B. I., Adv. chem. Phys., 13, 123 (1967).
223. Halperin B. I., Laz, M., Phys. Rev., 148, 722 (1966).
224. Halperin B. I., Rice T. M., Rev. Mod. Phys., 40, 755 (1968).
225. Halpern B., Lekner J., Rice S. A., Gomer R., Phys. Rev., 156, 351 (1967).
226. Ham F. S., Phys. Rev., 128, 82, 2524 (1962).
227. Haneman D., Phys. Rev., 170, 705 (1968).
228. Harrison W. A., Pseudopotentials in the theory of metals, New York, 1966 (см. перевод: У. Харрисон, Псевдопотенциалы в теории металлов, изд-во «Мир», 1968).
229. Hartke J. L., Phys. Rev., 125, 1177 (1962).
230. Hartke J. L., Journ. Appl. Phys., 39, 4871 (1968).
231. Hartke J. L., Regensburger P. J., Phys. Rev., 139, A970 (1965).
232. Hartman R., Phys. Rev., 181, 1070 (1969).
233. Hasegawa A., Journ. phys. Soc. Japan, 19, 504 (1964).
234. Heikes R. R., Ure R. W., Thermoelectricity, New York, 1961, p. 81.
235. Heine V., Solid St. Phys., 24, 1 (1970).
236. Heine V., Phys. Rev. Lett., 27, 811 (1971).
237. Henkels H. W., Maczuk J., Journ. Appl. Phys., 24, 1056 (1953).
238. Hensel F., Franck E. U., Rev. Mod. Phys., 40, 697 (1968).
239. Herman F., Kortum R. L., Kuglin C. C., Shay J. L., II — VI semiconducting compounds (ed. D. G. Thomas), New York, 1967, p. 503.
240. Herman F. van Dyke J. P., Phys. Rev. Lett., 21, 1575 (1968).
241. Herring C., Magnetism (eds. G. T. Rado and H. Suhl), vol. 4, New York, 1966.
242. Hill R. M., Phil. Mag., 23, 59 (1971).
243. Hilton A. R., Journ. non-cryst. Solids, 2, 28 (1970).
244. Hilton A. R., Brau M., Infrared Phys., 3, 69 (1963).
245. Hindley N. K., Journ. non-cryst. Solids, 5, 17, 31 (1970).
246. Hodgson J. N., Phil. Mag., 8, 735 (1963).
247. Holland L., Vacuum deposition of thin films, London (см. перевод: Л. Холлэнд, Нанесение тонких пленок в вакууме, Госэнергоиздат, 1963).
248. Holstein R., Friedman L., Phys. Rev., 165, 1019 (1968).
249. Holstein T., Ann. Phys., 8, 343 (1959).
250. Holstein T., Phys. Rev., 124, 1329 (1961).
251. Hopfield J. J., Comments Solid St. Phys., 1, 16 (1968).
252. Howard W. E., Tsu R., Proceedings of the 10th international conference on the physics of semiconductors, Cambridge, Massachusetts (eds. S. P. Keller, J. C. Hensel and F. Stern). United States Atomic Energy Commission, 1970, p. 789.
253. Hubbard J., Proc. Roy. Soc., A277, 237 (1964).
254. Hulthén L., Laurikainen K. V., Rev. Mod. Phys., 23, 1 (1951).
255. Hung C. S., Gleissman J. R., Phys. Rev., 79, 726 (1950).
256. Iischner B. R., Wagner C., Acta metall., 6, 712 (1958).

257. Иоффе А. Ф., Регель А. Р., Prog. Semicond., 4, 237 (1960).
258. Ивкин Е. В., Коломиец Б. Т., Journ. non-cryst. Solids, 3, 41 (1970).
259. James H. M., Ginzburg A. S., Journ. phys. Chem., 57, 840 (1953).
260. Jayaraman A., McWhan D. B., Remeika J. P., Dernier P. D., Phys. Rev., B2, 3751 (1970).
261. Jayaraman A., Narayanamurti V., Bucher E., Maines R. G., Phys. Rev. Lett., 25, 368 (1970).
262. Jonscher A. K., Thin Solid Films, 1, 213 (1967).
263. Jortner J., Journ. chem. Phys., 30, 839 (1959).
264. Jullien R., Jerome D., Journ. Phys. Chem. Solids, 32, 257 (1971).
265. Казан Ю., Жернов А. П., ЖЭТФ, 50, 1107 (1966).
266. Kanamori J., Prog. theor. Phys., 30, 275 (1963).
267. Kaplow R., Rowe T. A., Averbach B. L., Phys. Rev., 168, 1068 (1968).
268. Kasen M. B., Phil. Mag., 21, 599 (1970).
269. Kasuya T., Yanase A., Rev. Mod. Phys., 40, 684 (1968).
270. Kasuya T., Yanase A., Takeda T., Solid State Commun., 8, 1551 (1970).
271. Katz M. J., Phys. Rev., 140, A1323 (1965).
272. Katz M. J., Koenig S. H., Lopez A. A., Phys. Rev. Lett., 15, 828 (1965).
273. Keizer R. C., Bailey M. W., Mater. Res. Bull., 2, 185 (1967).
274. Keil T. H., Phys. Rev., 144, 582 (1966).
275. Келдыш Л. В., Конаев Ю. В., ФТТ, 6, 2791 (1964).
276. Keller H., Stuke J., Phys. Stat. Solidi, 8, 831 (1965).
277. Kemeny G., Caron L. G., Phys. Rev., 159, 768 (1967).
278. Keyes R. W., Sladek R. J., Journ. Phys. Chem. Solids, 1, 143 (1956).
279. Klima J., McGill T. C., Disc. Farad. Soc., № 50, 20 (1971).
280. Knox R. S., Theory of excitons, Solid St. Phys. Suppl. 5. Academic Press, 1963 (см. перевод: Р. Нокс, Теория экситонов, изд-во «Мир», 1966).
281. Kobe A., Handrich K., Phys. Stat. Solidi, 42, K69 (1970).
282. Kohn W., Phys. Rev., 133, A171 (1964).
283. Kohn W., Phys. Rev. Lett., 19, 439 (1967).
284. Коломиец Б. Т., Phys. Stat. Solidi, 7, 359, 713 (1964).
285. Коломиец Б. Т., Лебедев Э. А., ФТП, 1, 300 (1967).
286. Коломиец Б. Т., Любин В. М., ФТТ, 2, 52 (1960).
287. Коломиец Б. Т., Мамонтова Т. Н., Бабаев А. А., Journ. non-cryst. Solids, 4, 289 (1970).
288. Коломиец Б. Т., Мамонтова Т. Н., Негрескул В. В., Phys. Stat. Solidi, 27, K15 (1968).
289. Коломиец Б. Т., Мазец Т. Ф., Journ. non-cryst. Solids, 3, 46, (1970).
290. Коломиец Б. Т., Мазец Т. Ф., Эфендиев Ш. М., ФТТ, 4, 1103 (1970).
291. Коломиец Б. Т., Мазец Т. Ф., Эфендиев Ш. М., Андриеш А. М., Journ. non-cryst. Solids, 4, 45 (1970).
292. Коломиец Б. Т., Распопова Е. М., ФТТ, 4, 157 (1970).
293. Kosek F., Tauc J., Czech. Journ. Phys., B20, 94 (1970).
294. Kramer B., Phys. Stat. Solidi, 41, 725 (1970).
295. Kramer B., Maschke K., Thomas P., Treusch J., Phys. Rev. Lett., 25, 1020 (1970).
296. Krebs H., Semiconducting materials (ed. H. K. Henisch), London, 1951, p. 246.
297. Krebs H., Journ. non-cryst. Solids, 1, 455 (1969).
298. Krebs H., Fischer P., Disc. Farad. Soc., № 50, 35 (1971).
299. Krieger J. B., Strauss S., Phys. Rev., 169, 674 (1968).
300. Krishnan K. S., Bhatia A. B., Nature, 156, 503 (1945).
301. Kubo R., Phys. Rev., 86, 929 (1952).
302. LaCourse W. A., Twaddell V. A., Mackenzie J. D., Journ. non-cryst. Solids, 3, 234 (1970).
303. Ландау Л. Д., Собр. трудов, т. 1—2, изд-во «Наука», 1969.
304. Landauer R., Phil. Mag., 21, 863 (1970).

305. Landauer R., Helland J. C., Journ. chem. Phys., 22, 1655 (1954).
306. Langreth D. C., Phys. Rev., 159, 717 (1967).
307. Lanyon H. P. D., Phys. Rev., 130, 134 (1963).
308. Lanyon H. P. D., The physics of selenium and tellurium (ed. W. C. Cooper), Pergamon Press, 1969, p. 205.
309. Lanyon H. P. D., Spear W. E., Proc. phys. Soc., 77, 1157 (1961).
310. Lax M., Rev. Mod. Phys., 23, 287 (1951).
311. Lax M., Phys. Rev., 85, 621 (1952).
312. Lax M., Phillips J. C., Phys. Rev., 110, 41 (1958).
313. Le Comber P. G., Spear W. E., Phys. Rev. Lett., 25, 509 (1970).
314. Leiga A. G., Journ. opt. Soc. Am., 58, 1441 (1968).
315. Lekner J., Phys. Rev., 158, 130 (1967).
316. Lekner J., Phys. Lett., A27, 341 (1968).
317. Lieb E. H., Wu F. Y., Phys. Rev. Lett., 20, 1445 (1968).
318. Lien S. Y., Sivertsen J. M., Phil. Mag., 20, 759 (1969).
319. Луфшуйц И. М., Adv. Phys. 13, 483 (1964).
320. Луфшуйц И. М., Казаков М. И., УФН, 78, 411 (1962).
321. Lizell B., Journ. chem. Phys., 20, 672 (1952).
322. Lucovsky G., Mater. Res. Bull., 4, 505 (1969).
323. Lucovsky G., The physics of selenium and tellurium (ed. W. C. Cooper), Pergamon Press, 1969, p. 255.
324. Lucovsky G., Proceedings of the 10th international conference on the physics of semiconductor, Cambridge, Massachusetts (eds. S. P. Keller, J. C. Hensel and F. Stern). United States Atomic Energy Commission, 1970, p. 799.
325. Lucovsky G., Mooradian A., Taylor W., Wright G. B., Keezer R. C., Solid St. Commun., 5, 113 (1967).
326. Lueder H., Spenke E., Zs. techn. Phys., 16, 11 (1935).
327. Lukes F., Czech. Journ. Phys., 9, 118 (1959).
328. Lukes T., Somaratna K. T. S., Journ. non-cryst. Solids, 4, 452 (1970).
329. Luttinger J. M., Phys. Rev., 119, 1153 (1960).
330. Mackenzie R. C., Differential thermal analysis (ed. R. C. Mackenzie), London, 1970.
331. Mackintosh A. R., Journ. chem. Phys., 38, 1991 (1963).
332. McGill T. C., Klima J., Journ. Phys. C: Solid St. Phys., 3, L163 (1970).
333. McGill T. C., Rice T. M., Phys. Rev. Lett., 22, 887 (1969).
334. McGill T. C., Klima J., Remeika J. P., Phys. Rev. Lett., 23, 1384 (1969).
335. McGill T. C., Klima J., Schmidt P. H., Phys. Rev., 177, 1063 (1969).
336. Mader S., Journ. Vac. Sci. Techn., 2, 35 (1965).
337. Mader S., Widmer H., d'Heurle F. M., Nowick A. S., Appl. Phys. Lett., 3, 201 (1963).
338. Mahan G. D., Phys. Rev., 145, 602 (1966).
339. Mahr H., Phys. Rev., 132, 1880 (1963).
340. Makinson R. E. B., Roberts A. P., Proc. phys. Soc., 79, 222 (1962).
341. Male J. C., Br. Journ. Appl. Phys., 18, 1543 (1967).
342. Male J. C., Electronics Lett., 6, 91 (1970).
343. Many A., Rakavy G., Phys. Rev., 125, 1980 (1962).
344. Mark P., Hartman T. E., Journ. Appl. Phys., 39, 2163 (1968).
345. Maschke K., Thomas P., Phys. Stat. Solidi, 41, 743 (1970).
346. Matheiss L. F., Phys. Rev., 133, A1399 (1964).
347. Meeks T., Krieger J. B., Phys. Rev., 185, 1068 (1969).
348. Mell H., Stuke J., Journ. non-cryst. Solids, 4, 304 (1970).
349. Methfessel S., Mattis D. C., Handb. Phys., 18, 387 (1968).
350. Miller A., Abrahams E., Phys. Rev., 120, 745 (1960).
351. Miller A., Abrahams E., Proceedings of the international conference on semiconductor physics. Prague, p. 218, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, 1961.
352. Miller L. S., Howe S., Spear W. E., Phys. Rev., 166, 871 (1968).

353. *Milward R. C., Neuringer L. J.*, Phys. Rev. Lett., 15, 664 (1965).
354. *Miyami T., Hattori M., Nakamachi F., Tanaka M.*, Journ. non-cryst. Solids, 3, 327 (1970).
355. *Moon R. M.*, Phys. Rev. Lett., 25, 527 (1970).
356. *Mooradian A., Wright G. B.*, The physics of selenium and tellurium (ed. W. C. Cooper), Pergamon Press, 1969, p. 269.
357. *Moorjani K., Feldman C.*, Journ. non-cryst. Solids, 4, 248 (1970).
358. *Moss S. C., Graczyk J. E.*, Phys. Rev. Lett., 23, 1167 (1969).
359. *Moss S. C., Graczyk J. E.*, Proceedings of the 10th international conference on the physics of semiconductors, Cambridge, Massachusetts (eds. S. P. Keller, J. C. Hensel and F. Stern). United States Atomic Energy Commission, 1970, p. 658.
360. *Mott N. F.*, Proc. phys. Soc., A62, 416 (1949).
361. *Mott N. F.*, Can. Journ. Phys., 34, 1356 (1956).
362. *Mott N. F.*, Phil. Mag., 6, 287 (1961).
363. *Mott N. F.*, Adv. Phys., 13, 325 (1964).
364. *Mott N. F.*, Phil. Mag. 13, 989 (1966).
365. *Mott N. F.*, Adv. Phys., 16, 49 (1967).
366. *Mott N. F.*, Journ. non-cryst. Solids, 1, 1 (1968).
367. *Mott N. F.*, Rev. Mod. Phys., 40, 677 (1968).
368. *Mott N. F.*, Phil. Mag., 19, 835 (1969).
369. *Mott N. F.*, Phil. Mag., 20, 1 (1969).
370. *Mott N. F.*, Festkörperprobleme, 9, 22 (1969).
371. *Mott N. F.*, Phil. Mag., 22, 7 (1970).
372. *Mott N. F.*, Phil. Mag., Paper VI, 24, 1 (1971).
373. *Mott N. F.*, Phil. Mag., Paper VII, 24 (1971).
374. *Mott N. F.*, Phil. Mag., Paper VIII, 24 (1971).
375. *Mott N. F.*, Phil. Mag., Paper IX, 24 (1971).
376. *Mott N. F., Allgaier R. S.*, Phys. Stat. Solidi, 21, 343 (1967).
377. *Mott N. F., Davis E. A.*, Phil. Mag., 17, 1269 (1968).
378. *Mott N. F., Gurney R. W.*, Electronic processes in ionic crystals, Oxford, 1940 (см. перевод: *Н. Ф. Мотт, Р. В. Герни*, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950).
379. *Mott N. F., Jones H.*, The theory of the properties of metals and alloys, Oxford, 1936.
380. *Mott N. F., Massey H. S. W.*, The theory of atomic collisions, 3rd ed., Oxford, 1965, p. 86 (см. перевод: *Н. Мотт, Г. Мессу*, Теория атомных столкновений. изд-во «Мир», 1969).
381. *Mott N. F., Twose W. D.*, Adv. Phys., 10, 107 (1961).
382. *Mott N. F., Zinamon Z.*, Rep. Prog. Phys., 33, 881 (1970).
383. *Müller L., Müller M.*, Journ. non-cryst. Solids, 4, 504 (1970).
384. *Myers M. B., Felty E. J.*, Mater. Res. Bull., 2, 535 (1967).
385. *Nagaoka Y.*, Phys. Rev., 147, 392 (1966).
386. *Neustadter H. E., Coopersmith M. H.*, Phys. Rev. Lett., 23, 585 (1969).
387. *Nishimura H.*, Phys. Rev., 138, A815 (1965).
388. *Nordheim L.*, Ann. Phys., 9, 641 (1931).
389. *North D. M., Enderby J. E., Egelstaff P. A.*, Journ. Phys. C: Solid St. Phys., 1, 1075 (1968).
390. *Norwood T. E., Fry J. L.*, Phys. Rev., B2, 472 (1970).
391. *Nwachuku A., Kuhn M.*, Appl. Phys. Lett., 12, 163 (1968).
392. *Olechna D. J., Knox R. S.*, Phys. Rev., 140, A986 (1965).
393. *Osmun J. W., Fritzsche H.*, Appl. Phys. Lett., 16, 87 (1970).
394. *Overhauser A. W.*, Phys. Rev., 128, 1437 (1962).
395. *Ovshinsky S. R.*, Phys. Rev. Lett., 21, 1450 (1968).
396. *Owen A. E.*, Glass Ind., 48, 637, 695 (1967).
397. *Owen A. E.*, Contemp. Phys., 11, 227, 257 (1970).
398. *Owen A. E., Robertson J. M.*, Journ. non-cryst. Solids, 2, 40 (1977).

399. *Pai D. M., Ing S. W., Jr.*, Phys. Rev., 173, 729 (1968).
400. *Паноса Г. X., Жернос А. П., Кутайцев В. И.*, ЖЭТФ, 53, 423 (1967).
401. *Papadakis A. C.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 28, 641 (1967).
402. *Paul W.*, Mater. Res. Bull., 5, 691 (1970).
403. *Pearson A. D.*, Journ. non-cryst. Solids, 2, 1 (1970).
404. *Pearson A. D., Dewald J. F., Northover W. R., Peck W. F.*, Advances in Glass Technology, part I, New York, 1970, p. 357.
405. *Peierls R. E.*, Proc. phys. Soc., 49, 3 (1937).
406. *Penn D. R.*, Phys. Rev., 128, 2093 (1962).
407. *Penn D. R., Cohen M. H.*, Phys. Rev., 155, 468 (1967).
408. *Penny T.*, Solid St. Commun., 7, 3 (1969).
409. *Perron J. C.*, Adv. Phys., 16, 657 (1967).
410. *Phariseau P., Ziman J. M.*, Phil. Mag., 8, 1487 (1963).
411. *Phillips J. C.*, Solid St. Phys., 18, 56 (1966).
412. *Phillips J. C.*, Proceedings of the 10th international conference on the physics of semiconductors, Cambridge, Massachusetts (eds. S. P. Keller, J. C. Hensel, and F. Stern). United States Atomic Energy Commission, 1970, p. 22.
413. *Piller H., Seraphin B. O., Markel K., Fischer J. E.*, Phys. Rev., Lett., 23, 775 (1969).
414. *Pippard A. B.*, The dynamics of conduction electrons, New York, 1965, p. 90.
415. *Platakis N. S., Sadagopan V., Gatos H. C.*, Journ. electrochem. Soc., 116, 1436 (1969).
416. *Polk D. E.*, Journ. non-cryst. Solids, 5, 365 (1971).
417. *Pollak M.*, Phys. Rev., 133, A564 (1964).
418. *Pollak M.*, Phys. Rev., 138, A1822 (1965).
419. *Pollak M.*, Disc. Farad. Soc., № 50 (1971).
420. *Pollak M.*, Phil. Mag., 23, 519 (1971).
421. *Pollak M., Geballe T. H.*, Phys. Rev., 122, 1742 (1961).
422. *Poole H. H.*, Phil. Mag., 32, 112 (1946).
423. *Poole H. H.*, Phil. Mag., 34, 195 (1917).
424. *Postill D. R., Ross R. G., Cusack N. E.*, Adv. Phys., 16, 493 (1967).
425. *Prosser V.*, Proceedings of the international conference on semiconductor physics, Prague. Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, 1961, p. 993.
426. *Rawson H.*, Inorganic glass-forming systems, London and New York, 1967 (см. перевод: Г. Роусон, Неорганические стеклообразующие системы, изд-во «Мнр», 1970).
427. *Raz B., Jortner J.*, Proc. Roy. Soc., A317, 113 (1970).
428. *Redfield D.*, Phys. Rev., 130, 916 (1963).
429. *Резель А. Р., Андреев А. А., Котов В. А., Мамадалиев М., Окунева И. М., Смирнов И. А., Шадринцев Е. В.*, Journ. non-cryst. Solids, 4, 151 (1970).
430. *Rice T. M., Barker A. S., Halperin B. I., McWhan D. B.*, Journ. Appl. Phys., 40, 1337 (1969).
431. *Richter H., Breitling G.*, Zs. Naturf., 13a, 988 (1958).
432. *Ridley B. K.*, Proc. phys. Soc., 82, 954 (1963).
433. *Roberts G. G., Tutihasi S., Keezer R. C.*, Phys. Rev., 166, 637 (1968).
434. *Robins J. L.*, Proc. phys. Soc., 79, 119 (1962).
435. *Robinson J. E.*, Phys. Rev., 161, 533 (1957).
436. *Rockstad H. K.*, Journ. non-cryst. Solids, 2, 192 (1970).
437. *Розачев А. А.*, Труды 9-й Международной конференции по физике полупроводников, изд-во «Наука», Л., 1968, стр. 431.
438. *Розачев А. А., Саблина Н. И.*, ФТП, 2, 921 (1968).
439. *Roulet B., Gavoret J., Nozières P.*, Phys. Rev., 178, 1072 (1969).
440. *Rubio J.*, Journ. Phys. C: Solid St. Phys., 2, 288 (1969).
441. *Saitoh M., Fukuyama H., Uemura Y., Shiba H.*, Journ. Phys. Soc. Japan, 27, 26 (1969).

442. Sandrock R., Phys. Rev., 169, 642 (1968).
443. Sasaki W., Journ. Phys. Soc. Japan., 20, 825 (1965).
444. Sasaki W., Proceedings of the 10th international conference on the physics of semiconductors, Cambridge, Massachusetts (eds. S. P. Keller, J. C. Hensel and F. Stern), United States Atomic Energy Commission, 1970, p. 583.
445. Savage J. A., Nielsen S., Infrared Phys., 5, 195 (1965).
446. Savage J. A., Nielsen S., Physics and Chemistry of Glasses, 6, 90 (1965).
447. Schmid A. P., Journ. appl. Phys., 39, 3140 (1968).
448. Schnakenberg J., Zs. Phys., 185, 123 (1965).
449. Schnakenberg J., Phys. Stat. Solidi, 28, 623 (1968).
450. Schnyders H., Rice S. A., Meyer L., Phys. Rev., 150, 127 (1966).
451. Schottmiller J., Tabak M., Lucovsky G., Ward A., Journ. non-cryst. Solids, 4, 80 (1970).
452. Schriempf J. T., Schindler A. I., Mills D. L., Phys. Rev., 187, 959 (1969).
453. Senturia S. D., Hewes C. R., Adler D., Journ. Appl. Phys., 41, 430 (1970).
454. Shanks H. R., Sidles P. H., Danielson G. C., Nonstoichiometric compounds (Adv. Chem. Ser., 39; ed. R. Ward), 1963, p. 237.
455. Shaw R. F., Liang W. Y., Yoffe A. D., Journ. non-cryst. Solids, 4, 29 (1970).
456. Shockley K., Electrons and holes in semiconductors, Princeton, New Jersey, 1950 (см. перевод: В. Шокли, Теория электронных полупроводников, ИИЛ, 1953).
457. Sienko M. J., Solutions métal-ammoniac, Colloque Weyl 1963 (eds. G. Lepoutre and M. J. Sienko), New York, 1964, p. 23.
458. Siemsen K. J., Fenton E. W., Phys. Rev., 161, 632 (1967).
459. Simmons J. G., Phys. Rev., 155, 657 (1967).
460. Simpson A. W., Phys. Stat. Solidi, 40, 207 (1970).
461. Simpson J. H., Proc. Roy. Soc., 197, 269 (1949).
462. Slater J. C., Phys. Rev., 82, 538 (1951).
463. Slater J. C., Phys. Rev., 165, 658 (1968).
464. Slater J. C., Journ. appl. Phys., 39, 761 (1968).
465. Sonder E., Stevens D. K., Phys. Rev., 110, 1027 (1958).
466. Spear W. E., Proc. phys. Soc., B70, 669 (1957).
467. Spear W. E., Proc. phys. Soc., 76, 826 (1960).
468. Spear W. E., Journ. non-cryst. Solids, 1, 197 (1969).
469. Spicer W. E., Donovan T. M., Journ. non-cryst. Solids, 2, 66 (1970).
470. Spicer W. E., Donovan T. M., Proceedings of the 10th international conference on the physics of semiconductors, Cambridge, Massachusetts (eds. S. P. Keller, J. C. Hensel and F. Stern), United States Atomic Energy Commission, 1970, p. 677.
471. Springthorpe A. J., Austin I. G., Smith B. A., Solid St. Commun., 3, 143 (1965).
472. Srb I., Vaško A., Czech. Journ. Phys., B13, 827 (1963).
473. Srinivasan G., Cohen M. H., Journ. non-cryst. Solids, 3, 393 (1970).
474. Stern F., Phys. Rev., B3, 2636 (1971).
475. Stiles P. J., Chang L. L., Esaki L., Tsu R., Appl. Phys. Lett., 16, 380 (1970).
476. Stocker H. J., Barlow C. A., Weirauch D. F., Journ. non-cryst. Solids, 4, 523 (1970).
477. Stolen R. H., Physics and Chemistry of Glasses, 11, 83 (1970).
478. Štourač L., Vaško A., Srb I., Musil C., Štrba F., Czech. Journ. Phys., B18, 1067 (1967).
479. Straub W. D., Roth H., Bernard S., Goldstein S., Mulhern J. E., Phys. Rev. Lett., 21, 752 (1968).
480. Street R. A., Davies G. R., Yoffe A. D., Journ. non-cryst. Solids, 5, 276 (1971).
481. Stuke J., Festkörperprobleme, 9, 46 (1969).
482. Stuke J., Journ. non-cryst. Solids, 4, 1 (1970).
483. Stuke J., Proceedings of the 10th international conference on the physics

- of semiconductors, Cambridge, Massachusetts (eds. S. P. Keller, J. C. Hensel and F. Stern), United States Atomic Energy Commission, 1970, p. 14.
484. *Stuke J., Weiser G.*, Phys. Stat. Solidi, 17, 343 (1966).
485. *Sundfors R. K., Holcomb D. F.*, Phys. Rev., 136, A810 (1964).
486. *Szekely G.*, Journ. electrochem. Soc., 98, 318 (1951).
487. *Szekely G.*, Phys. Rev., B2, 2104 (1970).
488. *Tabak M. D.*, Phys. Rev., B2, 2104 (1970).
489. *Tabak M. D.*, Proceedings of the third international conference on photoconductivity, Pergamon, Oxford, 1971, p. 87.
490. *Tabak M. D., Warter P. J., Jr.*, Phys. Rev., 173, 899 (1968).
491. *Tanaka S., Fan H. Y.*, Phys. Rev., 132, 1516 (1963).
492. *Tauc J.*, Optical properties of solids (ed. F. Abeles), Amsterdam, 1970 (см. перевод: Я. Тауц, Оптические свойства полупроводников, изд-во «Мир», 1967).
493. *Tauc J.*, Mater. Res. Bull., 5, 721 (1970).
494. *Tauc J., Abraham A.*, Czech. Journ. Phys., B19, 1246 (1969).
495. *Tauc J., Abraham A., Pajasová L., Grigorovici R., Vancu A.*, Proceedings of the international conference on physics of non-crystalline solids, Delft, Amsterdam, 1965, p. 606.
496. *Tauc J., Abraham A., Zallen R., Slade M.*, Journ. non-cryst. Solids, 4, 279 (1970).
497. *Tauc J., Grigorovici R., Vancu A.*, Phys. Stat. Solidi, 15, 627 (1966).
498. *Tauc J., Menthe A., Wood D. L.*, Phys. Rev. Lett., 25, 749 (1970).
499. *Тауц Д., Штоурач Л., Ворличек В., Заветова М.*, Труды 9-й Международной конференции по физике полупроводников, Москва, изд-во «Наука», 1968, стр. 1323.
500. *Taylor P. C., Bishop S. G., Mitchell D. L.*, Solid St. Commun., 8, 1783 (1970).
501. *Thompson J. C.*, Solvated electrons (Adv. Chem. Ser. No. 50), 96 (1965).
502. *Thorner K. K., Feynman R. P.*, Phys. Rev., B1, 4099, (1970).
503. *Thouless D. J.*, Journ. Phys. C: Solid St. Phys., 3, 1559 (1970).
504. *Tièche Y., Zareba A.*, Phys. kondens. Materie, 1, 402 (1963).
505. *Timbie J. P., White R. M.*, Phys. Rev., B1, 2409 (1970).
506. *Toyozawa Y.*, Prog. theor. Phys. Suppl., 12, 111 (1959); Prog. theor. Phys., 22, 455 (1959).
507. *Toyozawa Y.*, Journ. phys. Soc. Japan, 17, 986 (1962).
508. *Toyozawa Y.*, Tech. Rep. Inst. Solid St. Phys. (Univ. Tokyo), A, no. 119 (1964).
509. *Treusch J., Sandrock R.*, Phys. Stat. Solidi, 16, 487 (1966).
510. *Tsu R., Howard W. E., Esaki L.*, Journ. non-cryst. Solids, 4, 322 (1970).
511. *Turnbull D.*, Contemp. Phys., 10, 473 (1969).
512. *Tutikasi S., Roberts G. G., Keezer R. C., Drews R. E.*, Phys. Rev., 177, 1143 (1969).
513. *Twose W. D.*, Ph. D. Thesis, University of Cambridge, 1959.
514. *Uphoff H. L., Healy J. H.*, Journ. Appl. Phys., 32, 950 (1961).
515. *Urbach F.*, Phys. Rev., 92, 1324 (1953).
516. *Urbain G., Übelacker E.*, C.r. hebdom. Séanc. Acad. Sci. Paris, 262, 699 (1966).
517. *Вайнголин А. А., Порай-Кошвиц Е. А.*, ФТТ, 2, 1656 (1960).
518. *Вайнголин А. А., Порай-Кошвиц Е. А.*, ФТТ, 5, 246 (1963).
519. *van Zandt L. L., Honig J. M., Goodenough J. B.*, Journ. appl. Phys., 39, 594 (1968).
520. *Vasko A.*, Journ. non-cryst. Solids, 3, 225 (1970).
521. *Velický B., Kirkpatrick S., Ehrenreich H.*, Phys. Rev., 175, 747 (1968).
522. *Венгелъ Т. Н., Коломиец Б. Т.*, ЖТФ, 27, 2484 (1957).
523. *von Molnar S.*, IBM J1 Res. Dev., 14, 269 (1970).
524. *von Molnar S., Kasuya T.*, Phys. Rev. Lett., 21, 1757 (1968).
525. *Volger J.*, Prog. Semicond., 4, 205 (1960).
526. *Wachter P., Weber P.*, Solid St. Commun., 8, 1133 (1970).

527. *Wagner C. N. J.*, Journ. Vac. Sci. Tech., 6, 650 (1969).
 528. *Walley P. A.*, Ph. D. Thesis, University of London (1968).
 529. *Walley P. A.*, Thin Solid Films, 2, 327 (1968).
 530. *Walley P. A., Jonscher A. K.*, Thin Solid Films, 1, 367 (1968).
 531. *Walters G. K., Esile T. L.*, Journ. appl. Phys., 32, 1854 (1961).
 532. *Warren W. W.*, Journ. non-cryst. Solids, 4, 168 (1970).
 533. *Warren W. W.*, Solid St. Commun., 8, 1269 (1970).
 534. *Weaire D.*, Phys. Rev. Lett., 26, 1541 (1971).
 535. *Weiser G., Stuke J.*, Phys. Stat. Solidi, 35, 747 (1969).
 536. *Weiser K., Brodsky M. H.*, Phys. Rev., B1, 791 (1970).
 537. *Weiser K., Fischer R., Brodsky M. H.*, Proceeding of the 10th international conference on the physics of semiconductors, Cambridge, Massachusetts (eds. S. P. Keller, J. C. Hensel and F. Stern), United States Atomic Energy Commission, 1970, p. 667.
 538. *Wemple S. H.*, Phys. Rev., 137, A1575 (1965).
 539. *White R. M., Woolsey R. B.*, Phys. Rev., 176, 908 (1968).
 540. *Wigner E.*, Trans. Farad. Soc., 34, 678 (1938).
 541. *Wilson A. H.*, Proc. Roy. Soc., 133, 458 (1931).
 542. *Wilson T. M.*, Journ. appl. Phys., 40, 1588 (1969).
 543. *Wilson T. M.*, Int. Journ. quant. Chem., 3S, 757 (1970).
 544. *Wiser N., Greenfield A. J.*, Phys. Rev. Lett., 17, 586 (1966).
 545. *Wolf E. L., Losee D. L., Cullen D. E., Compton W. D.*, Phys. Rev. Lett., 26, 438 (1971).
 546. *Wong P. T. T., Whalley E.*, Disc. Farad. Soc., № 50, 94 (1971).
 547. *Yafet Y., Keyes R. W., Adams E. N.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 1, 137 (1956).
 548. *Yamanouchi C.*, Journ. phys. Soc. Japan, 18, 1775 (1963).
 549. *Yamanouchi C., Mizuguchi K., Sasaki W.*, Journ. phys. Soc. Japan, 22, 859 (1967).
 550. *Yeargan J. R., Taylor H. L.*, Journ. appl. Phys., 39, 5600 (1968).
 551. *Zachariassen W. H.*, Journ. Am. Chem. Soc., 54, 3841 (1932).
 552. *Zallen R.*, Phys. Rev., 173, 824 (1968).
 553. *Zener C.*, Phys. Rev., 82, 403 (1951).
 554. *Ziman J. M.*, Electrons and Phonons, Oxford University Press, 1960 (см. перевод: Дж. Займан, Электроны и фононы, ИЛ, 1962).
 555. *Ziman J. M.*, Phil. Mag., 6, 1013 (1961).
 556. *Ziman J. M.*, Adv. Phys., 16, 421 (1967).
 557. *Ziman J. M.*, Adv. Phys., 16, 551 (1967).
 558. *Ziman J. M.*, Journ. Phys. C: Solid St. Phys., 2, 1230 (1969).
 559. *Ziman J. M.*, Journ. non-cryst. Solids, 4, 426 (1970).
 560. *Zimmerer G.*, Thesis, University of Marburg, 1970.
 561. *Zinamon Z.*, Phil. Mag. 21, 347 (1970).
 562. *Zinamon Z., Mott N. F.*, Phil. Mag., 21, 881 (1970).
 563. *Zittartz J., Langer J. S.*, Phys. Rev., 148, 741 (1966).
 564. *Златкин Л. Б., Маржов Ю. Ф., Степанов А. И., Шур М. С.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 31, 567 (1970).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

К главе 1

565. *Губанов А. И.*, ФТТ, 4, 2873 (1962).
 Флуктуационные локальные уровни в аморфных полупроводниках.
 566. *Резель А. Р.*, в сб. «Вопросы теории и исследования полупроводников и процессов полупроводниковой металлургии», изд-во АН СССР (1955), стр. 12.

К главе 2

567. *Abram R. A., Edwards S. F.*, Journ. Phys. C: Solid State Phys., 5, 1183 (1972); 5, 1196 (1972).
The nature of the electronic states in a disordered system. I. Localized states. II. Extended states.
568. *Alben R., Goldstein S., Thorpe M. F., Weaire D.*, Phys. Status solidi (b), 53, 345 (1972).
The band structure of Si III and Ge III.
569. *Allgaier R. S.*, Journ. Vac. Sci. and Technol., 8, 113 (1971).
Theories and models of the amorphous state.
570. *Ausloos M.*, Phys. Letters, A36, 183 (1971).
Perturbation-variation potential for disordered systems.
571. *Barbe D. F.*, Journ. Vac. Sci. and Technol., 8, 102 (1971).
Theory of the field effect in amorphous covalent semiconductor films.
572. *Bhattacharya A. K., Roy C. L.*, Phys. Status Solidi (b) 46, 509 (1971).
Electron states of disordered systems.
573. *Bell R. I.*, Journ. Phys. C: Solid State Phys., 5, L 315 (1972).
Localization in a topological disordered chain.
574. *Böer K. W.*, Phys. Status Solidi (b), 45, K161 (1971).
Ideal semiconducting glasses.
575. *Beeby J. L., Hayes T. M.*, Journ. Phys. C: Solid State Phys., 4, 1757 (1971).
The a.c. conductivity of disordered systems.
576. *Blair D. G.*, Phys. Rev., B5, 2097 (1972).
Mean free path of electrons in one-dimensional liquid model.
577. *Bloch A. N., Weisman R. B., Varma C. M.*, Phys. Rev. Letters, 28, 753 (1972).
Identification of a class of disordered one-dimensional conductors.
578. *Ball M. A.*, Journ. Phys. C: Solid State Phys., 4, L107 (1971); 4, 1747 (1971); 5, L13 (1972).
Are the localized states in a disordered solid singly occupied?
The electronic structure of disordered systems: the density of states in the Anderson tight binding model. The electronic structure of disordered systems. II. The nature of the localized states.
579. *Boon M. R.*, Phys. Status Solidi (b), 49, K163 (1972); 51, K11 (1972).
Anomalous relative sign of Hall and Seebeck coefficients in disordered systems. Charge carrier mobility at the mobility edge in amorphous and liquid semiconductors.
580. *Boon M. R.*, Thin Solid Films, 10, 333 (1972).
Space charge limited hopping conduction.
581. *Бонч-Бруевич В. Л.*, ФТП, 2, 363 (1968).
К вопросу об исследовании зонной структуры неупорядоченных систем.
582. *Бонч-Бруевич В. Л.*, ДАН, 189, 505 (1969).
Междузонные переходы в неупорядоченных системах с медленно меняющимся случайным полем.
583. *Бонч-Бруевич В. Л.*, ЖЭТФ, 59, 985 (1970); 61, 1168 (1971).
К теории поглощения низкочастотных электромагнитных волн в неупорядоченных полупроводниках.
О дискретных уровнях в запрещенной зоне неупорядоченного полупроводника.
584. *Бонч-Бруевич В. Л.*, Труды XI Международной конференции по физике полупроводников, Варшава (1972), стр. 502.
Some problems of the theory of the energy spectrum und charge carrier kinetics in disordered semiconductors.
585. *Бонч-Бруевич В. Л.*, Письма в ЖЭТФ, 15, 553 (1972).
Дискретные уровни в случайном поле звуковых волн и новый механизм нелинейности коэффициента усиления звука.

586. *Бонч-Бруевич В. Л., Чанек В. К.*, Письма в ЖЭТФ, 16, 109 (1972).
Об одном механизме проводимости неупорядоченных полупроводников.
587. *Brandt W., Reinheimer J.*, Phys. Letters, A35, 109 (1971).
Impurity screening in amorphous semiconductors.
588. *Brenig W., Wolfle P., Döhler G.*, Phys. Letters, A35, 77 (1971).
Kinetic theory of hopping conductivity in amorphous solids.
589. *Brodsky M. H., Stiles P. J.*, Phys. Rev. Letters, 25, 798 (1970).
Electronic dielectric constant of amorphous semiconductors.
590. *Burtsev E. V.*, Phys. Status Solidi, 51, 241 (1972).
On the theory of optical absorption spectra of disordered semiconductors.
591. *Бурцев Е. В.*, Известия вузов, Физика, 4, 121 (1972).
К теории междузонного оптического поглощения в квазиклассическом случайном поле.
592. *Weaire D., Thorpe M. F.*, Phys. Rev. B4, 2508 (1971).
Electronic properties of an amorphous solid. I. A simple tight-binding theory.
593. *Wong T. C., Tong B. Y.*, Can. Journ. Phys., 50, 1078 (1972).
Electronic structure for a disordered chain.
594. *Gaspard J. P., Cyrot-Lackmann F.*, Journ. Phys. C: Solid State Phys., 5, 3047 (1972).
A generalized cumulant expansion for disordered systems.
595. *Гредескул С. А.*, ФТТ, 12, 1302 (1970).
Плотность флуктуационных уровней в неупорядоченных системах.
596. *Губанов А. И.*, ЖЭТФ, 26, 139 (1954); 28, 401 (1953).
Зонная теория одномерной модели жидкости.
Зонная теория трехмерной модели жидкости.
597. *Губанов А. И.*, ФТТ, 3, 2336 (1961).
К теории примесных уровней в аморфных полупроводниках.
598. *Губанов А. И.*, ФТТ, 4, 1510 (1962).
Спектр электрона в одномерной и трехмерной модели жидкости.
599. *Губанов А. И.*, ДАН СССР, 159, 46 (1964).
Одноэлектронный расчет произвольной системы атомов.
600. *Губанов А. И.*, ФТТ, 7, 3145 (1965).
Метод ЛКАО для произвольной системы атомов.
601. *Губанов А. И.*, Phys. Status Solidi, 17, 807 (1966).
The LCAO method for Arbitrary Mixture of Atoms.
602. *Губанов А. И.*, ФТП, 1, 317 (1967).
Плотность флуктуационных уровней в аморфных полупроводниках.
603. *Губанов А. И.*, ФТТ, 11, 928 (1969).
Вариационный метод ЛКАО для расчета колебаний аморфного тела.
604. *Губанов А. И.*, ФТП, 3, 651 (1969).
Вариационный метод ЛКАО для аморфных полупроводников.
605. *Губанов А. И.*, ФТП, 5, 531 (1971).
Метод ячеек для аморфных полупроводников.
606. *Губанов А. И.*, Phys. Status Solidi, 47, 329 (1971).
Kohn's Variational Method for Amorphous Semiconductors.
607. *Губанов А. И.*, ФТП, 6, 1378 (1972).
О флуктуационных уровнях в аморфных полупроводниках с цепочечной и слоистой структурой.
608. *Губанов А. И., Гашимова Ф. М.*, ФТТ, 6, 1030 (1964).
Плотность электронных состояний в хвостах зон.
609. *Губанов А. И., Гущина Н. А.*, ФТТ, 8, 1569 (1966).
Расчет неупорядоченной цепочки методом ЛКАО.
610. *Губанов А. И., Дунаевский С. С.*, ФТП, 4, 1963 (1970).
Расчет электронного спектра аморфного Se методом ЛКАО.
611. *Губанов А. И., Руденко В. Г.*, ФТТ, 31, 907 (1971).
Расчет электронного спектра неупорядоченных растворов методом ЛКАО.

612. *Губанов А. И., Руденко В. Г.*, ФТП, 5, 1547 (1971).
Расчет растворов методом ЛКАО.
613. *Губанов А. И., Сморгонская Э. А.*, ФММ, 31, 51 (1971).
Расчет электронного спектра жидких щелочных металлов методом ЛКАО.
614. *Губанов А. И., Сморгонская Э. А.*, ФТП, 6, 1062 (1972).
О влиянии деформации валентных углов на электронный спектр Ge при аморфизации.
615. *Губанов А. И., Старбунова Т. А.*, Phys. Status Solidi, 47, 337 (1971).
Calculation of the electronic energy spectrum for liquid alkali metals by Kohn's variational method.
616. *Губанов А. И., Царев Ю. Н.*, ФТТ, 11, 1 (1969).
О постоянной Маделунга для аморфных веществ.
617. *Губанов А. И., Черемисин А. И.*, Известия вузов, Физика, 9, 156 (1972).
Расчет спектра жидких металлов методом ячеек.
618. *Jones H. C. H.*, Journ. Phys. C: Solid State Phys., 4, 1149 (1971).
Localized states in disordered systems.
619. *Jonscher A. K.*, Journ. Vac. Sci and Technol., 8, 135 (1971).
Electronic conduction in amorphous semiconductors.
620. *Jonscher A. K.*, Journ. Phys. C: Solid State Phys., 4, 1331 (1971).
Energy losses in hopping conduction at high electric fields.
621. *Edwards S. F., Jones R. C.*, Journ. Phys. C: Solid State Phys., 4, 2109 (1971).
A Green function theory of spin waves in randomly disordered systems. I. The ferromagnet.
622. *Edwards J. T., Thouless D. J.*, Journ. Phys. C: Solid State Phys., 5, 807 (1972).
Numerical study of localization in disordered systems.
623. *Eggarter T. P.*, Phys. Rev., A5, 2496 (1972).
Semiclassical theory of electron transport properties in a disordered material.
624. *Eggarter T. P.*, Phys. Rev., B5, 3863 (1972).
Some exact results on electronic energy levels in certain one-dimensional random potentials.
625. *Economou E. N., Cohen M. H.*, Phys. Rev., B4, 396 (1971).
Localization in one-dimensional disordered systems.
626. *Economou E. N., Cohen M. H.*, Phys. Rev., B5, 2931 (1972).
Existence of mobility edges in Anderson's model random lattices.
627. *Ehrenfreund E., Etemad S., Coleman L. B., Rybczewski E. F., Garito A. F., Heeger A. J.*, Phys. Rev. Letters, 29, 269 (1972).
Role of disorder in a class of one-dimensional conductors.
628. *Esser B.*, Phys. Status. Solidi (b), 51, 735 (1972); 55, 503 (1973).
On the theory of electroabsorption in disordered semiconductors. Phonon assisted interband optical transitions in disordered semiconductors.
629. *Ziman J. M.*, Journ. Phys. C: Solid State Phys., 4, 3129 (1971).
Electron states in glassy semiconductors.
630. *Zallen R., Scher H.*, Phys. Rev., B4, 4471 (1971).
Percolation on a continuum and the localization-delocalization transition in amorphous semiconductors.
631. *Заславский Г. М., Покровский В. Л.*, ЖЭТФ, 51, 2 (1966).
Об энергетическом спектре в одномерной модели жидкости.
632. *Keer R., Phariseau P.*, Physica, 54, 281 (1971).
A formal theory of conductivity in disordered materials.
633. *Kirkpatrick S.*, Phys. Rev. Letters, 27, 1722 (1971).
Classes of transport in disordered medium scaling and effective media theories.

634. *Klinger M. I.*, ДАН СССР, 183, 311 (1968).
О перескоковом переносе в неупорядоченной решетке.
635. *Klinger M. I.*, Rep. Progr. Phys., 38, 225 (1968).
Electrons in low-mobility and distorted semiconductors: theory of transport and related optical phenomena.
636. *Коломиец Б. Т., Венгель Т. Н.*, ЖТФ, 27, 2484 (1957).
Стеклообразные полупроводники. Некоторые свойства материалов в системе $As_2Se_3 - As_2Te_3$. II.
637. *Коломиец Б. Т., Горюнова Н. А.*, ЖТФ, 25, 2069 (1955).
Свойства и структура тройных полупроводниковых систем. II. Электрические свойства и структура материалов в системах селенидов теллура, сурьмы и мышьяка.
638. *Коломиец Б. Т., Назарова Т. Ф.*, в сб. «Физика твердого тела», т. II, стр. 22 (1959).
Стеклообразные полупроводники. К вопросу о роли примеси в проводимости стеклообразных полупроводников.
639. *Cohen M. H.*, Phys. Today, 24, 26 (1971).
Theory of amorphous semiconductors.
640. *Khor K. E., Smith P. V.*, Journ. Phys. C: Solid State Phys., 4, 2029 (1971); 4, 2041 (1971).
Localization of electron states in two-dimensional disordered potential array.
Derivation of the band tailing in Anderson model.
641. *Croitoru N., Popescu C., Telnic M., Vescan L.*, Phys. Status Solidi (b), 48, 429 (1971).
On the temperature dependence of the d.c. conductivity in disordered materials.
642. *Kubo R., Hasegawa H., Hashitsume N.*, Journ. Phys. Soc. Japan, 14, 56 (1959).
Quantum theory of galvanomagnetic effect I. Basic considerations. (см. перевод в сб. «Вопросы квантовой теории необратимых процессов» под ред. В. Л. Бонч-Бруевича, ИЛ, 1961).
643. *Matsubara T.*, Progr. Theor. Phys., 44, 1116 (1970).
Note on the equivalence of expanding in localized and Bloch states in disordered alloys.
644. *Nagle J. F., Bonner J. C., Thorpe M. F.*, Phys. Rev., B5, 2233 (1972).
Cycle-free approximation to amorphous semiconductors.
645. *Nickel B. G., Krumhansl J. A.*, Phys. Letters, A36, 111 (1971).
Pair effects in random lattices; a generalized C.P.A. and its equivalence to diagrammatic expansions.
646. *Penchina C. M., Mitchell D. L.*, Journ. Non-Cryst. Solids, 7, 127 (1972).
Electrical conductivity in a one-dimensional aperiodic solid.
647. *Pierce D. T., Spicer W. E.*, Phys. Rev. Letters, 27, 1217 (1971).
Lack of photoemission evidence for tailing of density of states into energy gap of amorphous Si.
648. *Pollak M.*, Journ. Non-Crystalline Solids, 11, 1 (1972).
A percolation treatment of d.c. hopping conduction.
649. *Pollak M., Pike G. E.*, Phys. Rev. Letters, 28, 1149 (1972).
A. c. conductivity of glasses.
650. *Pottier N., Colecki D.*, Solid State Commun., 9, 1489 (1971).
Contribution to the theory of the electronic density of states in disordered structures.
651. *Puff H.*, Phys. Status Solidi (b), 52, 111 (1972).
Theory of disordered systems. II. Functional equation of the self-energy.
652. *Reading J. F., Sigel J. L.*, Phys. Rev., B5, 556 (1972).
Exact solution of the one-dimensional Schrödinger equation with δ -function potential of arbitrary position and strength.

653. *Roy. C. L., Bhattacharya A. K.*, Phys. Letters, A35, 274 (1971).
On electronic states of disordered systems.
654. *Rockstad H.*, Solid State Communs., 9, 2233 (1971).
Comments on the a.c. conductivity of amorphous chalcogenides.
655. *Sak J.*, Journ. Phys. C: Solid State Phys., 5, 1335 (1972).
Statistical electron-hole correlation in disordered systems: interband transitions.
656. *Cyrot-Lackmann F.*, Phys. Rev. Letters, 27, 429 (1971).
Self-consistent theory of clusters in disordered alloys.
657. *Cyrot-Lackmann F.*, Journ. Phys. C: Solid State Phys., 5, 300 (1972).
Spectral limits in disordered systems.
658. *Cyrot-Lackmann F., Ducastelle F.*, Phys. Rev. Letters, 27, 429 (1971).
Self-consistent theory of clusters in disordered alloys.
659. *Сморгонская Э. А.*, ФТП, 5, 1360 (1971).
Расчет электронного спектра аморфного германия вариационным методом ЛКАО.
660. *Stern R. A.*, Phys. Rev., B4, 342 (1971).
New approximation in the electronic theory of disordered alloys.
661. *Tong B. Y., Wong T. C.*, Phys. Rev., B6, 4482 (1972).
Electronic wave functions in one-dimensional disordered systems.
662. *Thornton D. E., Sampanther S.*, Journ. Phys. C: Solid State Phys., 4, L 271 (1971).
Single site coherent potentials for cellular and structural disorder.
663. *Thouless D. J.*, Journ. Phys. C: Solid State Phys., 5, 77 (1972).
A relation between the density of states and range of localization for one dimensional random systems.
664. *Phillips J. C.*, Phys. Status Solidi (b), 44, K1 (1971).
Electronic structure and optical spectra of amorphous semiconductors.
665. *Fischbeck H. J.*, Phys. Status Solidi (b), 49, 829 (1972).
Theory of disordered systems. I. The functional average.
666. *Freed K. F.*, Phys. Rev., B5, 4802 (1972).
Electron localisation in disordered system.
667. *Freed K. F., Cohen M. H.*, 3, 3400 (1971).
Cluster theory of the electronic structure of disordered systems.
668. *Fritzsche H.*, Journ. Non-Crystalline Solids, 6, 49 (1971).
Optical and electrical energy gaps in amorphous semiconductors.
669. *Fukuyama H., Ebisawa H., Tsuzuki T.*, Progr. Theor. Phys., 46, 1028 (1971).
Fluctuation of the order parameter and Hall effect.
670. *Halpern V.*, Journ. Phys. C: Solid State Phys., 5, 3322 (1972).
The electronic density of states for some model disordered systems.
671. *Herbert D. C., Jones R.*, Journ. Phys. C: Solid State Phys., 4, 1145 (1971).
Localized states in disordered systems.
672. *Hill R. M.*, Phil. Mag. 24, 1307 (1971).
Hopping conduction in amorphous solids.
673. *Hirota T., Ishii K.*, Progs. Theor. Phys., 45, 1713 (1971).
Exactly soluble models of one-dimensional disordered systems.
674. *Хомский Д. И.*, Теор. и матем. физика, 11, 130 (1972).
Энергетический спектр одномерной неупорядоченной цепочки с корреляцией.
675. *Hulin M.*, Phys. Status Solidi (b), 52, 119 (1972).
LCAO energies and wave functions in a covalent semiconductor with topological disorder.
676. *Hulin M., Pottier N.*, Phys. Status Solidi (b), 51, 613 (1972).
A new model for covalent semiconductors with topological disorder.
677. *Hulls K., McMillan P. W.*, Journ. Phys. D: Appl. Phys., 5, 865 (1972).
Amorphous semiconductors: a review of current theories.

678. Шкловский Б. И., Письма в ЖЭТФ, 14, 397 (1971).
Оптическая и электрическая запрещенные зоны аморфного полупроводника.

К главе 3

679. Алексеев В. А., Андреев А. А., Прохоренко В. Я., УФН, 106, 393 (1972).
Электрические свойства жидких металлов и полупроводников.
680. Андреев А. А., Регель А. Р., ФТТ, 8, 3681 (1966).
Коэффициент Холла в жидких металлах Ag, Ga, In, Sn и сплавах In_2Bi , Hg — Sn.
681. Андреев А. А., Алексеев В. А., Зайнутдинов Д. С., Тургунов Т., Шмуратов Е. А., ФТП, 7, 842 (1973).
К вопросу о природе эффекта переключения в аморфных и жидких полупроводниках.
682. Андреев А. А., Алексеев В. А., Лебедев Э. А., Мамадалиев М., Мелех Б. Т., Регель А. Р., Рыжков Ю. Ф., ФТП, 6, 661 (1972).
Эффект переключения в жидких полупроводниках.
683. Андреев А. А., Алексеев В. А., Манукян Л., Шумилова Л. Н., ФТТ, 15, 382 (1973).
О переходе к металлической проводимости в расплавах Se — Te при высоких температурах.
684. Андреев А. А., Зайнутдинов Д. С., Мелех Б. Т., Тургунов Т., Шмуратов Е. А., ФТТ, 14, 3702 (1972).
Эффект переключения в расплавленных окислах Sb_2O_3 и V_2O_3 .
685. Андреев А. А., Мамадалиев М., Регель А. Р., ФТП, 5, 2187 (1971).
Эффект переключения в расплавах Se и Sb_2S_3 .
686. Андреев А. А., Мамадалиев М., Регель А. Р., ФТТ, 14, 2382 (1972).
Механизм переноса и эффект Холла в жидких полупроводниках.
687. Андреев А. А., Манукян Л., Певцов Е. Б., ФТТ, 15, 1643 (1973).
Электропроводность жидкого селена на инфракрасных частотах.
688. Андреев А. А., Манукян Л., Певцов Е. Б., Шумилова Л. Н., ФТТ, 14, 3701 (1972).
Частотная дисперсия электропроводности в жидком селене и сплавах селен — теллур.
689. Андреев А. А., Тургунов Т., ФТТ, 15, 1645 (1973).
Эффект Холла в расплавах систем Te — Se, As_2Te_3 — As_2Se_3 и In — Te.
690. Андреев А. А., Тургунов Т., ФТТ, 15, (1973), в печати.
Коэффициент Холла в металлоподобных расплавах полупроводников.
691. Андреев А. А., Тургунов Т., Шмуратов Е. А., ФТТ, 15, (1973), в печати.
Эффект сильного электрического поля в жидких полупроводниках.
692. Белашенко Д. К. «Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках», Атомиздат, М., 1970.
693. Gilbert R., Morgan G. J., Phys. Status Solidi (b), 47, 71 (1971).
A transport equation for electrons in simple liquid metals.
694. Devlin J. F., Lugt W., Phys. Rev., B6, 4462 (1972).
Accurate resistivity and thermoelectric-power calculations for liquid Na and liquid K.
695. Evans K., Güntherodt H.-J., Kunzi H. V., Zimmermann A., Phys. Letters, 38A, 151 (1972).
An extension of the Faber-Ziman formula to liquid alloys of transition metals.
696. Казанджан Б. И., Лобанов А. А., Селин Ю. И., Цуриков А. А. Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 7, 1061 (1971).
Электропроводность и термо-э.д.с. халькогенидов таллия состава $\text{Tl}_2\text{B}^{\text{IV}}$ в жидком состоянии.

697. *Kotzé I. A., Kuhlmann-Wilsdorf D.*, *Phil. Mag.*, **23**, 1133 (1971).
Radial correlation function of metallic melts calculated from structural models of the liquid state.
698. *M. Cuiter*, *Phil. Mag.*, **24**, 401 (1971).
A molecular bonding theory for liquid Tl — Te alloys. II. Thermal equilibrium of broken Te — Te bonds.
699. *Morris V. J.*, *Phil. Mag.*, **24**, 1221 (1971).
Electrical and thermoelectrical measurements on the liquid In — In₂S₃ partial system.
700. *Paasch G., Schwerdtner A., Trepte P.*, *Journ. Phys. C: Solid State Phys.*, **5**, 2991 (1972).
Resistivity of liquid Mg — Sn.
701. *Регель А. Р., Андреев А. А., Казанджан Б. И., Мамадалиев М.*, *ФТТ*, **13**, 2702 (1971).
Эффект Холла в жидком полупроводнике Sb₂Se₃.
702. *Регель А. Р., Андреев А. А., Мамадалиев М., Мелех Б. Т.*, *ФТТ*, **13**, 3345 (1971).
Эффект Холла в жидком селениде германия.
703. *Регель А. Р., Андреев А. А., Мамадалиев М., Смирнов И. А., Шадричев Е. В.*, *ФТП*, **4**, 7, 1277 (1970).
Исследование кинетических явлений в жидкостях с электронной проводимостью неметаллического характера.
704. *Регель А. Р., Смирнов И. А., Шадричев Е. В.*, *Phys. Status Solidi*, **5**, 13 (1971).
Thermal conductivity of salt, metal, and semiconducting melts.
705. *Roth L. M.*, *Phys. Rev. Letters*, **28**, 1570 (1972).
Tight-binding model of electronic states in a liquid metal.
706. *Singh M., Verma G. S.*, *Phys. Status Solidi (b)* **48**, K19 (1971).
Electrical resistivity and thermoelectric power of liquid metals using Shaw's modified Heine-Abarenkov model potential.
707. *Hodkinson R. J.*, *Phil. Mag.*, **23**, 673 (1971).
Structure and conductivity mechanisms in some liquid semiconductors.

К главе 4

708. *Böttger, H.*, *Phys. Status Solidi (b)* **51**, 139 (1972).
On the localisation of vibrational states in a disordered solid.
709. *Богомолов В. Н., Кудинов Е. К., Мирлин Д. Н., Фирсов Ю. А.*, *ФТТ*, **9**, 2077 (1967).
О поляроном механизме поглощения света в кристаллах рутила.
710. *Брыксин В. В., Фирсов Ю. А.*, *ФТТ*, **10**, 2600 (1968).
О времени релаксации для поляронов малого радиуса.
711. *Брыксин В. В., Фирсов Ю. А.*, *ФТТ*, **14**, 3599 (1972).
Подвижность поляронов малого радиуса в сильном электрическом поле.
712. *Волженский Д. С., Пашковский М. В.*, *ФТТ*, **11**, 1168 (1969).
Механизм проводимости пентаоксида ванадия (V₂O₅).
713. *Губанов А. И.*, *ЖЭТФ*, **31**, 462 (1956).
Рассеяние электронов в жидкости на тепловых колебаниях.
714. *Губанов А. И.*, *ЖТФ*, **27**, 3 (1957).
Электропроводность, теплопроводность, термо-э. д. с., постоянная Холла и постоянная Нернста для аморфных тел с электронной проводимостью.
715. *Дмитриева Л. В., Иоффе В. А., Патрина И. Б.*, *ФТТ*, **7**, 2755 (1965).
О связи между электропроводностью и состоянием ионов V⁴⁺ в кристаллах V₂O₅.
716. *Emin D., Seager C. H., Quinn R. K.*, *Phys. Rev. Letters*, **28**, 813 (1972).
Small-polaron hopping motion in some chalcogenide glasses.

717. *Иоффе В. А., Патрина И. Б.*, Phys. Status Solidi, 40, 389 (1970).
Comparison of the small-polaron theory with the experimental data of current transport in V_2O_5 .
718. *Кудинов Е. К., Фирсов Ю. А.*, ЖЭТФ, 49, 867 (1965).
Стохастические аспекты теории малой подвижности.
719. *Кудинов Е. К., Фирсов Ю. А.*, ФТТ, 8, 666 (1966).
Некоторые соотношения в кинетике и их стохастическая интерпретация.
720. *Ланг И. Г., Фирсов Ю. А.*, ЖЭТФ, 43, 1843 (1962).
Кинетическая теория полупроводников с малой подвижностью.
721. *Мирошниченко О. Я., Климашевский Л. М.*, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 6, 1893 (1970).
Стекло из пентаоксида ванадия.
722. *Патрина И. Б., Иоффе В. А.*, ФТТ, 6, 3227 (1964).
Электрические свойства пентаоксида ванадия.
723. *Пекар С. И.*, ЖЭТФ, 16, 341 (1946).
Локальные квантовые состояния электрона в идеальном ионном кристалле.
724. *Пекар С. И.*, «Исследования по электронной теории кристаллов», ГИТТЛ, М. — Л., 1951.
725. *Takeo Sh., Goda M.*, Progr. Theor. Phys., 47, 790 (1972).
A theory of phonon-like excitation in non-crystalline solids and liquids.
726. *Фирсов Ю. А.*, ФТТ, 10, 1950 (1968).
О форме кривой поглощения при взаимодействии света с поляронами малого радиуса.
727. *Фирсов Ю. А.*, ФТТ, 10, 3027 (1968).
Об эффекте Холла в поляронных полупроводниках.
728. *Фирсов Ю. А.*, в сб. «Полярны», изд-во «Наука» (1973).
Полярны малого радиуса. Явления переноса.
729. *Fulde P., Wagner H.*, Phys. Rev. Letters, 27, 1280 (1971).
Low-temperature specific heat and thermal conductivity of non-crystalline solids.
- К главе 5
730. *Adler D., Brooks H.*, Phys. Rev. 155, 826 (1967).
Theory of semiconductor-to-metal transitions.
731. *Андреев В. Н., Аронов А. Г., Чудновский Ф. А.*, ЖЭТФ, 61, 705 (1971).
Фазовый переход полупроводник — металл в сильном электрическом поле в V_2O_3 .
732. *Андреев В. Н., Аронов А. Г., Чудновский Ф. А.*, ФТТ, 12, 1557 (1970).
Фазовый переход в электрическом поле в V_2O_3 и эффект переключения.
733. *Аронов А. Г., Кудинов Е. К.*, ЖЭТФ, 55, 1344 (1968).
Фазовый переход при сильном электрон-фононном взаимодействии.
734. *Бакланов Е. В., Чаплик А. В.*, ФТТ, 7, 2768 (1965).
Диэлектрическая постоянная в двухзонной модели полуметалла.
735. *Vöer K. W.*, Phys. Status Solidi (a), 5, 753 (1971).
Second-order phase transition to a high conductivity state in semiconducting glasses.
736. *Бразовский С. А.*, ЖЭТФ, 62, 820 (1972).
О фазовом переходе полуметалл — диэлектрик в магнитном поле.
737. *Брандт Н. Б., Чудинов С. М.*, Письма в ЖЭТФ, 13, 146 (1971).
Образование фазы экситонного диэлектрика в магнитном поле при переходе металл — полупроводник.
738. *Булаевский Л. Н., Хомский Д. И.*, ФТТ, 9, 1070 (1967).
Фазовый переход диэлектрик — металл в антиферромагнетиках.
739. *Валиев К. А., Копеев Ю. В., Мокеров В. Г., Раков А. В.*, ЖЭТФ, 60, 2175 (1971).

- Электронная структура и фазовые переходы в низких окислах ванадия в электрическом поле.
740. *Wilson J. A., Pitt G. D.*, *Phil. Mag.*, **23**, 1297 (1971).
Metal-insulator transition in NiS_2 .
741. *Gossard A. C., Menth A., Warren W. W., Jr., Remeika J. P.*, *Phys. Rev.* **B3**, 3993 (1971).
Metal-insulator transitions of V_2O_3 : magnetic susceptibility and nuclear-magnetic-resonance studies.
742. *Козлов Н. А., Максимов Л. А.*, *ЖЭТФ*, **48**, 1184 (1965).
О фазовом переходе металл — диэлектрик. Двухвалентный кристалл.
743. *Конаев Ю. В.*, *ФТТ*, **8**, 223 (1966); **12**, 3 (1969).
О возможности существования двух критических температур при фазовом переходе полуметалл — полупроводник.
744. *Конаев Ю. В., Русинов А. И.*, *ФТТ*, **11**, 1306 (1969).
Теория примесных состояний в экситонном изоляторе.
745. *Конаев Ю. В., Тилеров Р.*, *ФТТ*, **13**, 122 (1971).
Влияние примесных состояний на фазовый переход полуметалл — полупроводник.
746. *Mattis D. C., Langer W. D.*, *Phys. Rev. Letters*, **25**, 376 (1970).
Role of phonons and band structure in metal-insulator phase transition.
747. *Rice T. M., McWhan D. B.*, *IBM Journ. Res. and Develop.*, **14**, 251 (1970).
Metal-insulator transition in transition metal oxides.
748. *Foidy L. L.*, *Phys. Rev.*, **B3**, 3472 (1971).
Phase transition in a Wigner lattice.
749. *Friedman L., Mott N. F.*, *Journ. Non-Crystalline Solids*, **7**, 103 (1972).
The Hall effect near the metal-insulator transition.
750. *Хомский Д. И.*, *ФММ*, **29**, 31 (1970).
Электронные корреляции в узких зонах (модель Хаббарда).
751. *Chakraverty B. K.*, *Czechosl. Journ. Phys.*, **B21**, 343 (1971).
Insulator-metal transition in thin films of ferrite Fe_3O_4 .
752. *Чаплик А. В.*, *ЖЭТФ*, **62**, 746 (1972).
О возможности кристаллизации носителей заряда в инверсных слоях низкой плотности.
753. *Rev. Mod. Phys.*, **40**, 673 (1968).
754. *Rev. Mod. Phys.*, **41**, 924 (1968).

К главе 6

755. *Андреев И. В.*, *ЖЭТФ*, **48**, 1437 (1965).
Электроны в случайном поле.
756. *Гальперн Ю. С., Эфрос А. Л.*, *ФТТ*, **11**, 2301 (1969).
Внутризонное поглощение электромагнитных волн в легированных полупроводниках.
757. *Гальперн Ю. С., Эфрос А. Л.*, *ФТП*, **6**, 1081 (1972).
Электронные свойства компенсированных полупроводников с коррелированным распределением примесей.
758. *Gerhardt R. R.*, *Solid State Commun.*, **10**, 107 (1972).
Note to the Hall effect of an electron gas with random impurity scattering.
759. *Jones R.*, *Journ. Phys. C: Solid State Phys.*, **5**, 43 (1972).
Theory of impurity band hopping conduction.
760. *Касаманян Э. А.*, *ФТП*, **3**, 1709 (1968).
К вопросу о влиянии примеси на энергетический спектр электронов в полупроводниках.
761. *Stern F.*, *Phys. Rev.*, **B3**, 3559 (1971).
Optical absorption edge of compensated germanium.

762. Шкловский Б. И., ФТП, 6, 1197 (1972); 2335 (1972).
Прыжковая проводимость слабо легированных полупроводников.
Прыжковая проводимость полупроводников в электрическом поле.
763. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л., ФТП, 4, 305 (1970).
Хвосты плотности состояний в сильно легированных полупроводниках.
764. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л., ЖЭТФ, 59, 10 (1970); 60, 867 (1971); 61, 816 (1971); 62, 1156 (1972).
Межзонное поглощение света в сильно легированных полупроводниках.
Примесная зона и проводимость компенсированных полупроводников.
Переход от металлической проводимости к активационной в компенсированных полупроводниках.
Полностью компенсированный кристаллический полупроводник как модель аморфного полупроводника.
765. Шкловский Б. И. и др., Письма в ЖЭТФ, 14, 348 (1971).
766. Эфрос А. Л., ЖЭТФ, 59, 880 (1970).
Теория электронных состояний в сильно легированных полупроводниках.
767. Эфрос А. Л., Гальперн Ю. С., Шкловский Б. И., Proc. Int. Conf. Phys. Semicond., Warsaw, 1972, p. 126.
Low temperature conductivity of strongly compensated semiconductors.
- К главе 7
768. Bagley B. G., Solid State Commun., 8, 345 (1970).
The field dependent mobility of localized electron carriers.
769. Berglund C. N., Klein N., Proc. IEEE, 59, 1099 (1971).
Thermal effects on switching of solid films from an insulating to a conductive state.
770. Böer K. W., Phys. Status Solidi, A1, K21 (1970).
Remarks to the Ovshinsky effect.
771. Böer K. W., Phys. Status Solidi (a), 3, 1007 (1970).
Ideal-real semiconducting glass and low-high conductivity transition.
772. Böer K. W., Phys. Status Solidi (a), 4, 571 (1971).
Electro-thermal effects in ovonics.
773. Böer K. W., Phys. Status Solidi (a), 10, K31 (1972).
Ovshinsky switching and double injection.
774. Борисова З. У., в сб. «Химическая связь в кристаллах», изд-во «Наука и техника», Минск, 1969 г., стр. 462.
Влияние характера химической связи на физико-химические свойства стеклообразных полупроводников.
775. Döhler G., Phys. Status Solidi, A1, 125 (1970).
On the switching initiation in ovonics.
776. Dorr R. C., Kannervurf C. R., Journ. Non-Crystalline Solids, 6, 113 (1971).
Switching effects in $As_{14}Tl_{14}Sb_6Se_{16}Te_{21}$.
777. Fida M., Hamada A., Jap. Journ. Appl. Phys., 10, 224 (1971).
Electrical switching in mobility-gap materials.
778. Коломиец Б. Т., Лебедев Э. А., Журнал радиотехн. и электрон., 8, 2097 (1963).
Вольтамперная характеристика точечного контакта со стеклообразным полупроводником.
779. Lee S. H., Grundy P. J., Journ. Non-Crystalline Solids, 11, 192 (1972).
Thermal and non-thermal processes in threshold switching.
780. Lucas I., Journ. Non-Crystalline Solids, 6, 136 (1971).
Interpretation of the switching effect in amorphous semiconductors as a recombination instability.
781. McMillan P. W., Nesvadba P., Journ. Phys. D: Appl. Phys., 4, 1401 (1971).
A critical evaluation of a thermal mechanism of switching.

782. *Оксман Я. А., Сизова Г. А.*, ФТТ, 2, 1817 (1968).
О прыжковой проводимости, измеряемой на переменном токе.
783. *Рыбкин С. М.*, ЖЭТФ, 15, 632 (1972).
О механизме переключения в аморфных полупроводниках.
784. *Silver M., Du K. S., Huang I. L.*, Phys. Rev. Letters, 27, 21 (1971).
Monte Carlo calculation of the transient photocurrent in low-carrier-mobility materials.
785. *Feinleib J., de Neufville J., Moss S. C., Ovshinsky S. C.*, Appl. Phys. Letters, 18, 254 (1971).
Rapid reversible light-induced crystallization of amorphous semiconductors.
786. *Phillips J. C.*, Comments Solid State Phys., 3, 105 (1970).
Switching in amorphous semiconductors.
787. *Fox S. J., Locklar H. C.*, Journ. Bull. Amer. Phys. Soc., 16, 500 (1971).
Electric field dependent mobility in amorphous and crystalline materials.
788. *Haberland D. R., Kehrer H. P.*, Solid-State Electronics, 13, 451 (1970).
Mikroskopische Untersuchungen an Festkorperschaltern aus halbleitendem Glas.
789. *Haden C. R., Stone J. L., Linder J. S.*, Proc. IEEE, 58, 1852 (1970).
Bulk switching of an amorphous semiconductor.
790. *Chan Yu., Jayadevaiah T. S.*, Phys. Status Solidi (b), 49, K129 (1972).
Screening effects on Poole — Frenkel conductivity in amorphous solids.
791. *Sheng W. W., Westgate C. R.*, Solid State Commun., 9, 387 (1971).
On the preswitching phenomena in semiconducting glasses.

К главе 8

792. *Аветикян Г. А., Байдаков Л. А., Горюнова Н. А., Коузова Н. И.*, ЖПХ, 42, 2345 (1969).
Магнитные свойства CdGeAs_2 в стеклообразном и кристаллическом состояниях.
793. *Акимченко И. П., Иванов В. С., Борщевский А. С.*, ФТП, 7, 425 (1973).
Спектры электроотражения кристаллического и стеклообразного CdGeAs_2 .
794. *Аксенов В. В., Петров В. М., Харазорин Ф. Ф.*, Известия АН СССР, Неорг. материалы, 8, 1152 (1972).
Фотоэлектрические свойства стеклообразных полупроводников $\text{CdSi}_x\text{Ge}_{1-x}\text{As}_2$.
795. *Аксенов В. В., Петров В. М., Харазорин Ф. Ф., Юрушкин Б. И.*, Известия АН СССР, Неорг. материалы, 6, 826 (1970).
Полупроводниковые свойства стекол системы $\text{CdGeAs}_2 - \text{CdSnAs}_2$.
796. *Барышев В. Г., Болтовец Н. С., Борщевский А. С.*, ФТП, 4, 1164 (1970).
Переключающее устройство на основе стеклообразного CdGeAs_2 .
797. *Барышев В. Г., Болтовец Н. С., Борщевский А. С., Горюнова Н. А., Орешкин П. Т.*, ФТП, 4, 372 (1970).
Особенности ВАХ аморфных слоев на основе тройных систем.
798. *Барышев В. Г., Верейкин Е. В., Орешкин П. Т.*, ФТП, 5, 77 (1971).
Явления переключения на поверхности стеклообразного CdGeAs_2 .
799. *Болтовец Н. С., Борщевский А. С., Митюрев В. К., Османов Э. О., Тахтарева Н. К.*, Известия АН СССР, Неорг. материалы, 7, 19 (1971).
Кинетика кристаллизации стеклообразного CdGeAs_2 .
800. *Болтовец Н. С., Борщевский А. С., Османов Э. О.*, Mater. Sci. Eng., 7, 56 (1974).
Features of glass formation on the tetrahedral phases on the basis of the $\text{A}^2 - \text{B}^4 - \text{C}^5$ systems.
801. *Болтовец Н. С., Горюнова Н. А., Прочухан В. Д., Сергинов М.*, ДАН СССР, 190, 619 (1970).
Получение CdSiAs_2 в стеклообразном состоянии.

802. *Борисова Э. У., Горюнова Н. А., Коузова Н. И., Османов Э. О., Рудь Ю. В.*, ФТП, 2, 1548 (1968).
Оптические и термические энергии активации носителей заряда в стеклах системы $\text{CdGe}(\text{As}_x\text{P}_{1-x})_2$.
803. *Brodsky M. H.*, Journ. Vac. Sci. and Technol., 8, 125 (1971).
Relations between structure and the optical and electrical properties of amorphous Ge and Si.
804. *Вайнолин А. А., Османов Э. О., Рудь Ю. В.*, ФТТ, 7, 2266 (1965).
Алмазоподобные полупроводники в стеклообразном состоянии.
805. *Вейц Б. Н., Григалис В. Я., Лисин Ю. Д., Лошакова Г. В., Османов Э. О., Рудь Ю. В.*, Известия АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук, № 5, 26 (1969).
Эффект Мессбауэра в стеклообразных и кристаллических образцах системы $\text{Cd}(\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x})\text{As}_2$.
806. *Voliček V., Zvára M.*, Phys. Status Solidi (b), 48, 93 (1971).
Faraday rotation in amorphous CdGeAs_2 .
807. *McGill T. C., Klima J.*, Phys. Rev., B5, 1517 (1972).
Short-range order and pseudogaps in elemental covalent semiconductors.
808. *Горюнова Н. А.*, Сложные алмазоподобные полупроводники, изд-во «Советское Радио», 1968.
809. *Горюнова Н. А.*, Семейство алмазоподобных полупроводников, изд-во «Знание», М., 1970.
810. *Горюнова Н. А., Златкин Л. Б., Марков Ю. Ф., Степанов А. И.*, ДАН СССР, 184, 582 (1969).
О существовании алмазоподобного полупроводника в стеклообразном состоянии.
811. *Горюнова Н. А., Кузьменко Г. С., Мамедов Б. Х., Османов Э. О.*, Phys. Status Solidi (a), 8, 383 (1971).
Infrared absorption spectra in glasses on the basis of tetrahedral phases.
812. *Горюнова Н. А., Кузьменко Г. С., Османов Э. О.*, Mater. Sci. Eng., 7, 54 (1971).
Glasses on the basis of the $\text{A}^2\text{B}^4\text{C}_2^6$, A^2C_2^6 compounds and their intermediate alloys.
813. *Горюнова Н. А., Рывкин С. М., Шпеньков Г. Р., Тыхина И. И., Федотов В. Г.*, Phys. Status Solidi, 28, 389 (1968).
Investigation of some properties of vitreous and crystalline CdGeP_2 .
814. *Závětová M., Vorlíček V.*, Phys. Status Solidi (b), 48, 113 (1971).
Temperature dependence of the absorption edge of amorphous germanium.
815. *Златкин Л. Б., Иванов Е. К.*, Journ. Phys. Chem. Solids, 32, 1733 (1971).
Character disorder at transition from crystal to vitreous phase in semiconductors.
816. *Cargill G. S.*, Phys. Rev. Letters, 28, 1372 (1972).
Anisotropic microstructure in evaporated amorphous germanium films.
817. *Clark A. H., Burke T. J.*, Phys. Rev. Letters, 28, 678 (1972).
Search for anisotropic electrical properties in amorphous germanium.
818. *Кожина И. И., Болтовец Н. С., Борщевский А. С., Горюнова Н. А.*, Вестник ЛГУ, 10, 93 (1969).
Высокотемпературные исследования CdGeAs_2 .
819. *Le Comber P. G., Madan A., Spear W. E.*, Journ. Non-Crystalline Solids, 11, 219 (1972).
Electronic transport and state distribution in amorphous Si films.
820. *Croitoru N., Niklas J., Stuke J.*, Proc. II-th Int. Conf. Phys. Semicon., Warsaw, 1972, p. 536.
Field dependence of electrical conduction in amorphous Si and GaAs.
821. *Luby Š., Červenák J., Kubek J., Marcin M., Schilder J.*, Czechosl. Journ. Phys., B21, 878 (1971).
Switching phenomena in amorphous thin films.

822. *Morgan M., Walley P. A.*, Phil. Mag. 23, 661 (1971).
Localized conduction processes in amorphous germanium.
823. *Немилов С. В., Кузьменко Г. С., Османов Э. О.*, ЖПХ, 44, 2400 (1971).
Вязкость и упругие свойства стеклообразных полупроводников в системах $CdAs_2 - CdGeAs_2$ и $CdGeAs_2 - CdGeP_2$.
824. *Середний А. П., Горюнова Н. А., Тьчина И. И., Никольская Г. Ф., Ефимовский И. В., Новикова А. Н., Ковалева И. С.*, Phys. Status Solidi, 34, 439 (1969).
The investigation of electroconductivity and viscosity of the melt $CdGeP_2$.
825. *Stern F.*, Phys. Rev., B3, 2636 (1971).
Band-tail model for optical absorption and for mobility edge in amorphous silicon.
826. *Thÿye M. L.*, Mater. Res. Bull., 6, 103 (1971).
Influence of annealing on the optical properties of amorphous germanium films.
827. *Тьчина И. И., Федотов В. Г., Иванова И. М.*, в сб. «Химическая связь в полупроводниках», изд-во «Наука и техника», Минск, 1969 г., стр. 334.
Свойства полупроводникового соединения $CdGeP_2$ в кристаллическом стеклообразном состоянии.
828. *Угай Я. А., Зюбина Т. А., Алейникова К. Б.*, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 4, 17 (1968).
Получение и электрические свойства стеклообразного $CdAs_2$.
829. *Федотов В. Г., Леонов Е. И., Иважно В. Н., Горюнова Н. А., Тьчина И. И.*, ФТП, 3, 1739 (1969).
О некоторых электронных свойствах стеклообразного $CdGeP_2$.
830. *Харизорин Ф. Ф. Аксенов В. В.*, ФТП, 1, 961 (1967).
Диффузия золота в кристаллические и стеклообразные образцы $CdGeAs_2$.
831. *Hauser J. J.*, Phys. Rev. Letters, 29, 476 (1972).
Anisotropic electrical properties of amorphous germanium.
832. *Heine V.*, Journ. Phys. C: Solid State Phys., 4, L221 (1971).
Proof of an energy gap in a model of amorphous Ge.
833. *Hrubý A., Štourač L.*, Mater. Res. Bull., 6, 247 (1971).
Glassy semiconducting $CdAs_2$.
834. *Chopra K. L., Bahl S. K.*, Thin Solid Films, 11, 277 (1972).
Exponential tail of the optical absorption edge of amorphous semiconductors.
835. *Sharma S. K., Jain S. C., Aggarwal S. S., Bhide V. G.*, Journ. Non-Crystalline Solids, 7, 285 (1972).
Structure and electrical resistivity of thin amorphous germanium films.
836. *Schröder B., Gieger J.*, Phys. Rev. Letters, 28, 301 (1972).
Electron-spectrometric study of amorphous germanium and silicon in the two-photon region.
837. *Stuke J., Zimmerer G.*, Phys. Status Solidi (b), 49, 513 (1972).
Optical properties of amorphous III-IV compounds. I. Experiment.
838. *Jungk G.*, Phys. Status Solidi (b), 46, 603 (1971).
Determination of optical constants: interband transitions in amorphous Ge, Si and Se.

К главе 9

839. *Abrahám A., Hrubý A., Štourač L., Závětová M.*, Czechosl. Journ. Phys., B22, 1168 (1972).
Electronic properties of glassy As_2Te_3 .
840. *Аверьянов В. Л., Коломиец Б. Т., Любин В. М.*, ФТП, 4, 394 (1970).
Исследование локальных состояний в аморфных полупроводниках методом термостимулированной деполяризации.
841. *Аверьянов В. Л., Карпова Л. Н., Коломиец Б. Т., Любин В. Л., Федорова Е. И.*, ФТП, 6, 1709 (1972).

Исследование локальных состояний в стеклообразных полупроводниках системы Se — As.

842. Айо Л. Г., Ефимов А. М., Кокорина В. Ф., в сб. «Стеклообразные системы и новые стекла на их основе», изд-во ВИНТИ, 1971, стр. 288.
Оптические постоянные стекол бескислородных систем на основе серы и селена.
843. Allison J., Dawe V. R., Electron. Letters, 8, 437 (1972).
Interpretation of the preswitching behaviour of chalcogenideglass switches in terms of a space-charge injection mechanism.
844. Алтунян С. А., Минаев В. С., Стафеев В. И., Гасанов Л. С., Дешеввой А. С., Скачков Б. К., ФТП, 5, 490 (1971).
Исследование электрических характеристик переключающих элементов «с памятью» и «без памяти» на основе халькогенидного стекла.
845. Андрейчин Р. Е., Баева М. Б., Скордева Е. Р., Александрова С. П., Докл. Болг. АН, 24, 1465 (1971).
Фотополяризация и фотоэлектрическое состояние кристаллического и стеклообразного сульфида мышьяка.
846. Андриевский А. И., Каширин Г. Ф., Укр. физ. журнал, 15, 1082 (1970).
Низкочастотная электропроводность полупроводниковых стеклообразных сплавов системы As — Se.
847. Андриеш А. М., Кройтору Н., ФТП, 4, 563 (1970).
Вольт-амперные характеристики стеклообразного полупроводника TlAsSe_2 в области больших напряжений.
848. Андриеш А. М., Соболев В. В., в сб. «Химическая связь в полупроводниках и термодинамика», изд-во «Наука и техника», Минск, 1966.
К вопросу об энергетическом спектре электронов кристаллических и стеклообразных халькогенидов мышьяка.
849. Андриеш А. М., Соболев В. В., Лерман И. Н., Изв. АН Молд. ССР, сер. физ.-мат. 6, 91 (1967).
К вопросу об электронной структуре сульфида мышьяка.
850. Андриеш А. М., Шутлов С. Д., Йову М. С., Phys. Status Solidi (a), 11, K43 (1972).
Application of Fermi-level analysis to the investigation of localized states distribution in the energy gap of vitreous As_2S_3 .
851. Андриеш А. М., Циуляну Д. И., ФТП, 7, 417 (1973).
Исследование края поглощения стеклообразных материалов в системе As_2S_3 — Ge.
852. Arai K., Kuwahata T., Namikawa H., Saito Sh., Jap. Journ. Appl. Phys., 11, 1080 (1972).
Electrical properties of silver doped As — Se glasses.
853. Arnoldussen T. C., Vube R. H., Fagen E. A., Holmberg S., Journ. Appl. Phys., 43, 1798 (1972).
Analysis of photoconductivity in amorphous chalcogenides.
854. Байдаков Л. А., Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 6, 2106 (1970).
Магнитная восприимчивость и структура ближнего порядка в бинарных стеклообразных системах As — Se, Ge — Se и As — S.
855. Байдаков Л. А., Аветикян Г. Б., ФТТ, 12, 2499 (1970).
Оценка магнитной восприимчивости стеклообразных халькогенидных соединений.
856. Байдаков Л. А., Блинов Л. Н., Страхов Л. П., в сб. «Вопросы электроники твердого тела» № 2, 1968, стр. 49.
Магнитная восприимчивость триселенида мышьяка в стеклообразном и кристаллическом состояниях.
857. Байдаков Л. А., Борисова З. У., Блинов Л. Н., Вестник ЛГУ, сер. физ. хим., 10, 116, 1970.
Электропроводность и магнитная восприимчивость селенидов мышьяка, обогащенных селеном.

858. *Байдаков Л. А., Викторовский И. В.*, Изв. АН СССР, Неорг. материалы 7, 516 (1971); 7, 222 (1971).
Оптические свойства стекол псевдобинарного разреза $\text{AsSe}_{1,5} - \text{Tl}$. Исследование концентрации зависимости магнитной восприимчивости стекол псевдобинарного разреза $\text{AsSe}_{1,5} - \text{Tl}$.
859. *Байдаков Л. А., Михайлов В. Н.*, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 8, 1384 (1972).
Температурная зависимость магнитной восприимчивости стеклообразных соединений AsSeI и AsSI .
860. *Байдаков Л. А., Новоселов С. К., Страхов Л. П.*, ФТТ, 11, 1564 (1969).
Температурная зависимость магнитной восприимчивости As_2Se_3 при фазовых переходах кристалл — расплав, стекло — расплав.
861. *Байдаков Л. А., Новоселова Н. А., Новоселов С. К.*, ЖПХ, 44, 2548, 1970.
Термические свойства стеклообразных сульфидов мышьяка.
862. *Байдаков Л. А., Новоселова Н. А., Страхов Л. П.*, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 4, 193 (1968).
Магнитная восприимчивость стеклообразного сульфида мышьяка.
863. *Бартнев Г. М., Цыганов А. Д., Дембовский С. А., Михайлов В. И.*, Журнал структурной химии, 12, 926 (1971).
Эффект Мессбауэра в оловосодержащих халькогенидных стеклах.
864. *Белле М. Л., Коломиец Б. Т., Павлов Б. В.*, ФТП, 2, 1448 (1968).
Сравнительное исследование оптических свойств халькогенидов мышьяка при переходе из кристаллического в стеклообразное состояние.
865. *Berkes J. S., Ing. S. W., Hillegas W. J.*, Journ. Appl. Phys., 42, 4908 (1971).
Photodecomposition of amorphous As_2Se_3 and As_2S_3 .
866. *Bermuder V. M.*, Journ. Chem. Phys., 57, 2793 (1972).
Vibrations of glasslike disordered systems. II. The A_2B_3 network in two dimensions — application to vitreous As_2Se_3 and As_2S_3 .
867. *Блинов Л. Н., Байдаков Л. А., Страхов Л. П.*, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 4, 22 (1968).
Исследование магнитной восприимчивости стеклообразной системы $\text{As} - \text{Se}$.
868. *Богомолова Л. Д., Лазукин В. Н.*, ДАН СССР, 168, 560 (1966).
Влияние термической обработки некоторых халькогенидных стекол на спектры электронного парамагнитного резонанса в них.
869. *Борисова З. У.*, в сб. «Стеклообразное состояние», труды Всесоюзного симпозиума, изд-во АН Арм. ССР, 1970, стр. 89.
Некоторые вопросы строения халькогенидных стекол по данным измерения электропроводности.
870. *Борисова З. У.*, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 7, 1720 (1971).
Некоторые особенности стеклообразования в халькогенидных системах.
871. *Борисова З. У., Дойников Л. И.*, в сб. «Стеклообразное состояние», изд-во «Наука», 1965, стр. 181.
Исследование стеклообразных сплавов AsSe_xI_y .
872. *Борисова З. У., Крылова Л. А.*, ЖПХ, 40, 61 (1967).
Электропроводность и микротвердость стекол системы мышьяк — фосфор — селен.
873. *Борисова З. У., Михайлов В. Н., Кулешина А. Н.*, ЖПХ, 45, 1198 (1972).
Электропроводность йодосодержащих халькогенидных стекол.
874. *Борисова З. У., Чернова Г. А.*, в сб. «Химия твердого тела», изд-во ЛГУ, 1965, стр. 119.
Электропроводность стеклообразной системы $\text{As} - \text{S} - \text{Se}$.
875. *Brasen D.*, Journ. Non-Crystalline Solids, 11, 131 (1972).
Electrical properties of glassy As_2Te_3 .

876. *Bunton B. V.*, Journ. Non-Crystalline Solids, 6, 72 (1971).
The structure of some chalcogenide glasses.
877. *Вайнолин А. А.*, Журнал структурной химии, 11, 484 (1970).
Строение халькогенидов мышьяка и проблема стеклообразования.
878. *Weiser K., Fischer R., Brodsky M. H.*, Proc. 10-th. Int. Conf. Phys. Semiconductors, Cambridge, 1970, p. 667.
D. C. conductivity, optical absorption and photoconductivity of amorphous $2As_2Te_3 \cdot As_2Se_3$ films.
879. *Webb L. M., Baker E. H.*, Journ. Chem. Soc. Dalton Trans., 6, 769 (1972).
Arsenic triselenide: preparation and electrical conductivity at high temperatures.
880. *Виноградова Г. З., Дембовский С. А., Кузьмина Т. Н., Чернов А. П.*, Журнал неорг. химии, 12, 3240 (1967).
Вязкость и структура стекол системы сера — мышьяк.
881. *De Wit H. J., Crevesoeur C.*, Solid-State Electronics, 15, 729 (1972).
The electrical conduction of As_2Se_3 glass at high fields.
882. *Воинова Л. Г., Дембовский С. А., Базакуца В. А.*, Изв. вузов, Физика, 4, 152 (1969).
Исследование термоэлектрической эффективности тонких слоев халькогенидов $A_{III}B_{IV}C_{VI}$.
883. *Wood D. L., Tauc J.*, Phys. Rev., B5, 3144 (1972).
Weak absorption tails in amorphous semiconductors.
884. *Gaidelis V., Montrimas E., Pažera A., Višćakas J.*, in «Current Problems in Electrophotography», Berlin—New York, 1971, p. 178.
Investigation of space charge and its distribution in electrophotographic layers.
885. *Galkiewicz P. K., Tauc J.*, Solid State Commun., 10, 1261 (1972).
Photoelastic properties of amorphous As_2S_3 .
886. *Гетов Г., Кандиларов Б., Симидчиева П., Андрейчин Р.*, Phys. Status Solidi, 13, K97 (1966).
887. *Гетов Г., Симидчиева П., Никифорова М., Андрейчин Р.*, Phys. Status Solidi, 21, K87 (1967).
Effect of some elements on the optical absorption edge of vitreous As_2S_3 .
888. *Gill W. D., Kanazawa K. K.*, Journ. Appl. Phys., 46, 2 (1972).
Transient photocurrent for field-dependent mobilities.
889. *Gubser D. V., Taylor P. C.*, Phys. Letters, A40, 3 (1972).
Low temperature magnetic susceptibility of vitreous As_2Se_3 .
890. *Горбань И. С., Дашковская Р. Н.*, ФТТ, 6, 2389 (1964).
891. *Дембовский С. А.*, Phys. Chem. Glasses, 10, 73 (1969).
The elastic constants, softening temperature, and structure of chalcogenide glasses.
892. *Дембовский С. А., Кириленко В. В., Хворостенко А. С.*, Журнал неорг. химии, 14, 2561 (1969).
Система $As_2Se_3 - Tl_2Se$.
893. *Дембовский С. А., Лужная Н. П.*, Журнал неорг. химии, 9, 660 (1964).
Диаграмма состояния системы As — Se.
894. *Дембовский С. А., Чернов А. П.*, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 4, 1229 (1968).
Синтез и некоторые свойства соединений $AsSI$, $AsSeI$ и $As_4Te_5I_2$.
895. *Довгомей Н. И., Турянца И. Д., Чепур Д. В., Мучичка И. И.*, Изв. ВУЗ'ов, Физика, 12, 131 (1970).
Некоторые оптические свойства образцов $AsS_xSe_{1-x}I$.
896. *Дойников Л. И., Борисова З. У.*, в сб. «Химия твердого тела», изд.-во ЛГУ, 1965 г., стр. 93.
Влияние некоторых примесей на электропроводность селенидов мышьяка.
897. *Доморяд И. А., Коломиец Б. Т.*, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 4, 2196 (1970); 7, 1620 (1971).

- Изменение микротвердости стекол $\text{TlSe} \cdot \text{As}_2\text{Se}_3$ и $\text{Tl}_2\text{Se} \cdot \text{As}_2\text{Se}_3$ под влиянием γ -облучения.
Изменение упругих свойств стекол системы $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{As}_2\text{S}_3$ под действием проникающей радиации.
898. *Drews R. E., Emerald R. L., Slade M. L., Zallen R.*, Solid State Communs, 10, 293 (1972).
Interband spectra of As_2S_3 and As_2Se_3 crystals and glasses.
899. *Doimeng M., Коломиец Б. Т., Лебедев Э. А., Шпунт В. Х., Тахсами И. А.*, Phys. Status Solidi (a) II, 189 (1972).
Interdependance des effets de commutation et de mémorisation et du comportement thermique d'une série de verres chalcogenures.
900. *Ефимов А. М., Кокорина В. Ф.*, в сб. «Стеклообразное состояние». Труды, V Всесоюзного совещания, Ленинград, 1969 г., изд-во «Наука», 1971, стр. 92.
О соотношении структуры ближнего порядка в стекле и кристалле.
901. *Ефимов А. М., Харькозов В. А.*, в сб. «Стеклообразное состояние». Труды V Всесоюзного совещания, Ленинград, 1969 г., изд-во «Наука», 1971, стр. 370.
Диэлектрические свойства и структура халькогенидных стекол системы мышьяк — селен и германий — селен.
902. *Залива В. И., Захаров В. П.*, Письма в ЖЭТФ, 13, 133 (1971).
Коллания тока в аморфных полупроводниках.
903. *Zallen R., Drews R. E., Emerald R. L., Slade M. L.*, Phys. Rev. Letters, 26, 1564 (1971).
Electronic structure of crystalline and amorphous As_2S_3 and As_2Se_3 .
904. *Zallen R., Slade M. L., Ward A. T.*, Phys. Rev. B3, 4257 (1971).
Lattice vibrations and interlayer interactions in crystalline As_2S_3 and As_2Se_3 .
905. *Zamečnik J.*, Czechosl. Journ. Phys., B21, 1302 (1971).
Effect of hydrostatic pressure on VA-characteristics of amorphous semiconductors $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{81}\text{S}_2\text{As}_2$.
906. *Захаров В. П., Герасименко В. С., Кучеренко Л. П.*, ФТТ, 14, 2466 (1972).
Оптические фононы в аморфных пленках халькогенидов мышьяка.
907. *Златкин Л. Б., Марков Ю. Ф.*, Phys. Status Solidi (a), 4, 391 (1971).
On the nature of the optical vibrations in As_2S_3 and As_2Se_3 glasses.
908. *Зорина Е. Л., Дембовский С. А., Величкова В. Б., Виноградова Г. З.*, Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1, 1889 (1965).
Инфракрасное поглощение стеклообразных As_2S_3 , As_2Se_3 , As_2Se_4 .
909. *Явкин Е. Б., Коломиец Б. Т., Распопова Е. М., Цэндин К. Д.*, ФТП, 5, 1787 (1971).
Влияние давления на проводимость халькогенидных стекол на высокой частоте.
910. *Iizima S., Sugi M., Kikuchi M., Tanaka K.*, Solid State Communs., 8, 1621. (1970).
Effect of stabilization on electrical conductivity in chalcogenide glasses.
911. *Ing S. W., Jr., Neyhart J. H., Schmidlin F.*, Journ. Appl. Phys., 42, 696 (1971).
Charge transport and photoconductivity in amorphous arsenic trisulfide films.
912. *Kalade J., Montrimas E., Pažera A.*, Phys. Status Solidi (a), 13, 187 (1972).
Kinetics of drift mobility of small charge and determination of lifetime of charge carriers.
913. *Callaerts R., Nagels P., Denayer M.*, Phys. Letters, A38, 15 (1972).
Thermopower in amorphous As_2Se_3 .

914. *Касаткин Б. Е., Борисова Э. У.*, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 8, 1554 (1972).
Электропроводность стекол системы мышьяк — селен.
915. *Kastner M.*, Bull. Amer. Phys. Soc., March 1972, p. 345.
Pressure dependence of the refractive index for several chalcogenide amorphous semiconductors.
916. *Кокорина В. Ф.*, в сб. «Стеклообразное состояние», Труды IV Всесоюзного совещания, Ленинград, 1964 г., изд-во «Наука», 1965. стр. 174.
Некоторые вопросы строения стекла по данным исследования бескислородных стекол.
917. *Кокорина В. Ф.*, в сб. «Стеклообразное состояние». Труды X Всесоюзного совещания, Ленинград, 1969 г., изд-во «Наука», 1971, стр. 87.
Влияние химической связи на стеклообразование и свойства стекол.
918. *Костышин М. Т., Романенко П. Ф.*, Укр. физ. журнал, 8, 102 (1963).
919. *Коломиец Б. Т., Любин В. М.*, ФТП, 4, 401 (1962).
920. *Коломиец Б. Т.*, Труды IX Международной конференции по физике полупроводников, Москва, 1968, изд-во «Наука», 1968, стр. 1335.
Энергетический спектр и механизм переноса носителей тока в аморфных полупроводниках.
921. *Коломиец Б. Т.*, Вестник АН СССР, 6, 54 (1969).
Стеклообразные полупроводники.
922. *Коломиец Б. Т., Лебедев Э. А.*, ФТП, 8, 1136 (1966).
923. *Коломиец Б. Т., Лебедев Э. А.*, ФТП, 1, 815 (1967).
Изучение локальных центров в стеклообразном селениде мышьяка методом токов, органиченных пространственным зарядом.
924. *Коломиец Б. Т., Лебедев Э. А.*, ФТП, 7, 189 (1973).
Переходный ток, органиченный пространственным зарядом, и подвижность в халькогенидных стеклах.
925. *Коломиец Б. Т., Лебедев Э. А., Сморгонская Э. А.*, ФТП, 6, 2073 (1972).
К вопросу о механизме пробоя халькогенидных стекол.
926. *Коломиец Б. Т., Лебедев Э. А., Таксами И. А.*, ФТП, 3, 312 (1969).
К вопросу о механизме пробоя в слоях стеклообразных халькогенидных полупроводников.
927. *Коломиец Б. Т., Лебедев Э. А., Таксами И. А.*, ФТП, 3, 731 (1969).
Основные параметры переключателей на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников.
928. *Коломиец Б. Т., Лебедев Э. А., Цэндин К. Д.*, ФТП 5, 1568 (1971).
Влияние токов, органиченных пространственным зарядом, на тепловой пробой.
929. *Коломиец Б. Т., Любин В. М., Аверьянов В. Л.*, Mat. Res. Bull., 5, 655 (1970).
The investigation of local states in vitreous semiconductors by photoconductivity and thermally stimulated depolarization methods.
930. *Коломиец Б. Т., Любин В. М., Майдзинский В. Р., Плисова Р. А., Федорова Г. А., Федорова Е. И.*, ФТП, 5, 1533 (1971).
Электрические и фотоэлектрические свойства некоторых пленочных аморфных гетероструктур.
931. *Коломиец Б. Т., Любин В. М., Наливайко В. И., Фомина В. И., Цукерман В. Г.*, ФТП, 6, 2144 (1972).
Особенности кинетики фотопроводимости слоев As_2Se_3 в видимой и рентгеновской области спектра.
932. *Коломиец Б. Т., Любин В. М., Шило В. П.*, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 7, 858 (1971).
О температуре размягчения стекла As_2Se_3 .
933. *Коломиец Б. Т., Мамонтова Т. Н., Сморгонская Э. А., Бабеев А. А.*, Phys. Status Solidi (a) 11, 441 (1972).
Study of the mechanism of radiative recombination in vitreous and monocrystalline arsenic selenide.

934. Коломиец Б. Т., Мамонтова Т. Н., Степанов Г. И., ФТТ, 7, 1630 (1965).
О примесной и индуцированной фотопроводимости халькогенидного стекла $Tl_2Se \cdot As_2Te_3$.
935. Коломиец Б. Т., Мамонтова Т. Н., Степанов Г. И., ФТТ, 9, 27 (1967).
Флукуационные уровни в стеклообразном полупроводнике $Tl_2Se \cdot As_2Te_3$.
936. Коломиец Б. Т., Мамонтова Т. Н., Степанов Г. И., Phys. Status Solidi (a) 3, 309 (1970).
Influence of Impurities on the energy spectrum of charge carriers in vitreous- $Tl_2Se \cdot As_2Te_3$.
937. Коломиец Б. Т., Мамонтова Т. Н., Степанов Г. И., Сморгонская Э. А., Phys. Status Solidi (a) 12, K119 (1972).
Photoactivation in vitreous $Tl_2Se \cdot As_2Te_3$.
938. Коломиец Б. Т., Мазец Т. Ф., Сарсембинов М. Ш., Лусис А. Р., Лагздонс Ю. Л., ФТП, 5, 2327 (1971).
Термопоглощение в стеклообразных As_2Se_3 и As_2S_3 .
939. Коломиец Б. Т., Мазец Т. Ф., Сарсембинов Ш. Ш., Эфендиев Ш. М., ФТП, 5, 2292 (1971).
Изменение оптических свойств стеклообразных слоев As_2Se_3 под действием электрического поля.
940. Коломиец Б. Т., Мазец Т. Ф., Эфендиев Ш. М., ФТТ, 12, 661 (1970).
Эффективная масса носителей заряда в стеклообразных халькогенидах мышьяка.
941. Коломиец Б. Т., Павлов Б. В., Оптика и спектроскопия, 22, 275 (1967).
Оптические параметры стеклообразных халькогенидов мышьяка.
942. Коломиец Б. Т., Павлов Б. В., ФТП, 1, 426 (1967).
Изменение ширины запрещенной зоны халькогенидов мышьяка при переходе из стекла в кристалл.
943. Коломиец Б. Т., Распопова Е. М., ФТП, 4, 1226 (1970).
Фотопроводимость и тепловой заброс носителей в аморфном и монокристаллическом As_2Se_3 .
944. Коломиец Б. Т., Распопова Е. М., ФТП, 5, 1541 (1971).
Исследование высокоомных халькогенидных стекол методом термо-э. д. с.
945. Коломиец Б. Т., Рухлядев Ю. В., ФТТ, 8, 2762 (1966).
Влияние Ge и Sn на фотоэлектрические свойства As_2Se_3 .
946. Коломиец Б. Т., Рухлядев Ю. В., Шило В. П., Journ. of Non-Crystalline Solids, 5, 77 (1970); 5, 90 (1970).
The effect of copper and silver on the conductivity and photoelectric properties of glassy arsenic selenide.
The effect of gallium, indium and thallium of the conductivity and photoelectric properties of glassy arsenic selenide.
947. Коломиец Б. Т., Степанов Г. И., ФТТ, 7, 2698 (1965).
Примесная фотопроводимость в стеклообразном и кристаллическом As_2Se_3 .
948. Коломиец Б. Т., Шило В. П., Stourac L., Musil C., Striba F., Czechosl. Journ. Phys., 13, 21 (1971).
Thermal conductivity of amorphous As_2Se_3 with Cu.
949. Connel N., Phys. Status Solidi (b), 53, 213 (1972).
The temperature dependence of the absorption edge in some amorphous semiconductors.
950. Костышин М. Т., Михайловская Е. В., Романенко П. Ф., ФТТ, 8, 571 (1966).
Об эффекте фотографической чувствительности тонких полупроводниковых слоев, находящихся на металлических подложках.
951. Костышин М. Г., Романенко П. Ф., Дембовский С. Л., Виноградова Г. З., Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 7, 210 (1971).

- Фотохимические превращения в системах $As_2Se_3 - Ag$ и $Ge - As - Se - Ag$.
952. *Косышин М. Т., Романенко П. Ф., Красноженов Е. П.*, ФТП, 2, 1164 (1966).
О применимости правила Урбаха для описания светочувствительности и поглощения света полупроводниковыми слоями с примесями и дефектами.
953. *Косышин М. Т., Романенко П. Ф., Шарый В. М., Дембовский С. А., Виноградова Г. З.*, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 6, 1073 (1970).
Температурная зависимость скорости фотохимических превращений системы $As - S$ на серебре.
954. *Croitoru N., Popescu C.*, Rev. Roum. Phys., 16, 129 (1971).
Thermal mechanism of the switching phenomenon.
955. *Crevescoeur C., de Wit H. J.*, Solid State Commun., 9, 445 (1971).
Dielectric losses in As_2Se_3 glass.
956. *Круглов В. И., Зимкина Т. М.*, ФТТ, 10, 226 (1968).
Исследование зонной структуры в аморфном As_2Se_3 методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии.
957. *Круглов В. И., Страхов Л. П.*, ФТП, 4, 1541 (1970).
Фотоувствительность стеклообразной системы $As - Se$.
958. *Круглов В. И., Страхов Л. П., Гришин Н. А.*, Вестник ЛГУ, 10, 62 (1968).
Дрейфовая подвижность в аморфных слоях As_2Se_3 .
959. *Lacatos A. J.*, Bull. Amer. Phys. Soc., 16, 348 (1971).
Protoelectric and electric properties of metal contacts on amorphous As_2Se_3 .
960. *Lacatos A. J., Abkowitz M.*, Phys. Rev., B3, 1791 (1971).
Electrical properties of amorphous Se , As_2Se_3 and As_2S_3 .
961. *Ležal D., Trkal V., Srb I., Dokoupil S., Smid V., Rosická V.*, Phys. Status Solidi (a), 12, K39 (1972).
Some physical properties of vitreous As_2Se_3 doped with III A group elements.
962. *Licovsky G.*, Phys. Rev., B6, 1480 (1972).
Optic modes in amorphous As_2S_3 and As_2Se_3 .
963. *Любин В. М., Мостовский А. А., Прокастор Л. М., Федорова Г. А., Федорова Е. И.*, в сб. «Проблемы физики соединений $A^{IV}B^{VI}$ », т. 2, Вильнюс, 1972, стр. 142.
Гетеропереходы: селенид кадмия — аморфный полупроводник.
964. *Любин В. М., Федорова Г. А.*, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 6, 1891 (1970).
Получение и свойства тонких пленок многокомпонентных стеклообразных полупроводников.
965. *Любин В. М., Фомина В. И., Цирлин Л. Э.*, ДАН СССР, 161, 324 (1965).
Особенности проводимости и фотопроводимости тонких слоев системы $Se - As$ и областях сильных электрических полей.
966. *Марков Ю. Ф., Решетняк Н. Б.*, ФТТ, 14, 1242 (1972).
Спектры комбинационного рассеяния кристаллического и стеклообразного As_2S_3 .
967. *Marshall J. M., Owen A. E.*, Phil. Mag. 24, 192 (1971).
Drift mobility studies in vitreous arsenic triselenide.
968. *Matsuda A., Okushi H., Saito M., Kikuchi M., Hirai Y.*, Solid State Commun., 11, 387 (1972).
Observation of on and off states of the polarized memory effects in amorphous semiconductors.
969. *Мельниченко Т. Н., Михалько И. П., Семак Д. Г., Турянница И. Д., Ченур Д. В.*, Известия АН СССР, Неорг. материалы, 7, 1065 (1971).
Некоторые физические свойства мышьяковистых стекол системы $A^{IV}B^{VI}C^{VII}$.

970. *Miami T., Yoshida A., Tanaka M.*, Journ. Non-Crystalline Solids, 7, 328 (1972).
Gamma-ray induced conductivity of vitreous semiconductors in the systems As — S — Te and As — Se — Te.
971. *Монтримас Э., Пажера А., Вищакас Ю.*, Phys. Status Solidi (a), 3, K199 (1970).
The drift of charge carriers in Se — As layers.
972. *Монтримас Э. А., Пажера А. А., Таурайтене С. А., Таурайтис А. С.*, Литов. физ. сборник, 9, 345 (1969).
Кинетика фотопроводимости слоев селенида мышьяка.
973. *Мучичка И. И., Довгомей Н. И., Чепур Д. В., Турияница И. Д.*, ФТП, 6, 2296 (1972).
Термостимулированные токи в халькогенидных стеклах AsSeI и AsSI.
974. *Мюллер Р. Л., Тимофеева В. Н., Борисова Э. У.*, в сб. «Химия твердого тела», изд-во ЛГУ, 1965, стр. 75.
Исследование электропроводности системы мышьяк — сера — германий в стеклообразном состоянии.
975. *Мюллер Р. Л., Эль Мосли М., Борисова Э. У.*, Вестник ЛГУ, 22, 94 (1964).
Влияние термической обработки на электропроводность и микротвердость стеклообразных селенидов мышьяка.
976. *Nonushita M., Arai H.*, Solid State Commun., 11, 213 (1972).
Energy-band gap in Si — As — Te amorphous semiconductors.
977. *Образцов А. А., Борисова Э. У.*, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 8, 1417 (1970).
Электропроводность и температура размягчения стекол системы As — Se — Te.
978. *Onomichi M., Arai T., Kudo N.*, Journ. Non-Crystalline Solids, 6, 362 (1971).
Optical properties of amorphous compounds As₂S₃ and As₂Se₃ in the infrared region.
979. *Орешкин П. Т., Глебов А. С., Орешкин В. П., Беляев В. А., Михайличенко А. Д.*, Изв. ВУЗ'ов, Физика, 10, 136 (1969).
Особенности ВАХ «пленочно-торцевых» пороговых переключателей на основе халькогенидного стекла.
980. *Орлова Г. М., Никандрова Г. А., Борисова Э. У., Епимахова Г. Н.*, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 6, 1935 (1970).
Влияние галлия на физико-химические свойства стеклообразных селенидов мышьяка.
981. *Орлова Г. М., Никандрова Г. А., Остапенко Л. В.*, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 4, 1646 (1968).
Фотопроводимость стеклообразных сплавов AsSe_x.
982. *Austin I. G., Garbett E. S.*, Phil. Mag., 23, 17 (1971).
Far infra-red vibrational spectra of crystalline and amorphous As₂Se₃.
983. *Панус В. Р., Борисова Э. У.*, Вестник ЛГУ, 16, 149 (1966).
Оптические свойства стекол системы As — Ge — Te.
984. *Панус В. Р., Борисова Э. У., Алексева Т. Т.*, ЖПХ, 41, 2759 (1968).
Электропроводность стекол системы As — Si — Te.
985. *Панус В. Р., Ксендзов Я. М., Борисова Э. У.*, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 4, 888 (1968); 4, 892 (1968).
Эффект Холла в стеклообразных полупроводниках системы As — Ge — Te.
Термо-э. д. с. в стеклообразных полупроводниках системы As — Ge — Te.
986. *Polanco J. I., Roberts G. G., Myers M. B.*, Phil. Mag., 25, 117 (1972).
A.c. and d.c. electrical conductivity in amorphous arsenic trisulphide films.

987. Pryor R. W., Henisch H. K., Appl. Phys. Letters, 18, 324 (1971).
Mechanism of threshold switching.
988. Pryor R. W., Henisch H. K., Journ. Non-Crystalline Solids, 7, 181 (1972).
Nature of the on-state in chalcogenide glass threshold switches.
989. Пуга П. П., Пуга Г. Д., Борец А. А., Турияница И. Д., Оптика и спектроскопия, 32, 284 (1972).
Инфракрасные спектры стекол $\text{In}_x\text{As}_{1-x}\text{SeI}$.
990. Розов И. А., Чудновский А. Ф., Нокорина В. Ф., ФТП, 1, 1159 (1967).
О теплопроводности стеклообразных полупроводников.
991. Roilos M., Journ. Non-Crystalline Solids, 6, 5 (1971).
Conductivity and Hall effect in vitreous $\text{As}_2(\text{Se}_3\text{Te})_3$.
992. Roilos M., Meimaris D., Zigiris K., Journ. Non-Crystalline Solids, 7, 271 (1972).
Electrical properties of vitreous $\text{As}_2(\text{Se}, \text{Te})_3$ before and after annealing.
993. Roosbroeck W., Phys. Rev. Letters, 28, 1120 (1972).
Electronic basis of switching in amorphous semiconductor alloys.
994. Salvo F. J., Menh A., Waszczak J. V., Tauc J., Phys. Rev., B6, 4574 (1972).
Magnetic susceptibility of amorphous semiconductors.
995. Серегин П. П., Васильев Л. Н., ФТТ, 13, 2699 (1971).
Влияние перехода стекло — кристалл на локальное окружение атомов Те в As_2Te_3 и $\text{As}_2\text{Se}_3 \cdot \text{As}_2\text{Te}_3$.
996. Cimpr Z., Rosek F., Matyáš M., Phys. status solidi, 41, 535 (1970).
Magnetic properties of As_2S_x glasses.
997. Соболев В. В., Донецких В. И., Хворостенко А. С., Phys. Status Solidi (a), 6, K117 (1971).
The energy spectra of arsenic chalcogenides.
998. Стафеев В. И., Алтунян С. А., Стремин В. И., Гасанов Л. С., Минаев В. С., Петровский В. И., ФТП, 5, 548 (1971).
Некоторые исследования электрофизических свойств халькогенидных полупроводниковых стекол.
999. Street R. A., Yoffe A. D., Thin Solid Films, 11, 161 (1972).
Thermally stimulated conductivity in amorphous chalcogenids.
1000. Stubb T., Suntola T., Tiainen O. J. A., Solid-State Electronics, 15, 611 (1972).
High field effects in chalcogenide thin films.
1001. Tabak M. D., Pai D. M., Scharfe M. E., Journ. Non-Crystalline Solids, 6, 357 (1971).
Field dependent drift mobilities in amorphous semiconductors.
1002. Тарасов В. В., Жданов В. М., Журнал физ. химии, 44, 2384 (1970).
Низкотемпературная теплоемкость стеклообразного трисульфида мышьяка.
1003. Тарасов В. В., Жданов В. М., Дембовский С. А., Мальцев А. К., Журнал физ. химии, 42, 2118 (1968).
Химическая микронеоднородность стекол в системе $\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ по данным низкотемпературной теплоемкости и электронной микроскопии.
1004. Таурайтене С. А., Таурайтис А. С., Монтримас Э. А., в сб. «Несеребряные материалы и необычные фотографические процессы», 1970, стр. 244.
Электрофотографические слои $\text{As} - \text{Se}$.
1005. Taylor P. C., Bischof S. G., Mitchell D. L., Phys. Rev. Letters, 27, 414 (1971).
Temperature dependence of local order in the layer-type liquid semiconductors As_2Se_3 and $\text{Tl}_2\text{SeAs}_2\text{Te}_3$.
1006. Thomas C. B., Fray A. F., Bosnell J., Phil. Mag., 26, 617 (1972).
The switching behaviour of thin films of chalcogenide glass.

1007. *Thornburg D.*, Journ. Non-Crystalline Solids, **11**, 113 (1972).
Memory switching in amorphous arsenic triselenide.
1008. *White R. M., Anderson P. W.*, Phil. Mag., **25**, 737 (1972).
Magnetic properties of amorphous semiconductors. I. Diamagnetic enhancement.
1009. *Fisher R., Heim U., Stern F., Weiser K.*, Phys. Rev. Letters, **26**, 1182 (1971).
Photoluminescence of amorphous $2As_2Te_3As_2Se_3$ films.
1010. *Hamada A., Kurosu T., Saito M., Kikuchi M.*, Appl. Phys. Letters, **20**, 9 (1972).
Transient phenomena of the light-induced memory in amorphous semiconductor films.
1011. *Hamada A., Saito M., Kikuchi M.*, Jap. Journ. Appl. Phys., **10**, 530 (1971).
Energy gap discrepancy in amorphous semiconductors of A — Te — Ge system.
1012. *Hamaguchi Ch., Sasaki Yo., Nakai J.*, Jap. Journ. Appl. Phys., **9**, 1195 (1970).
Electrical conduction and switching in amorphous semiconductors.
1013. *Хворостенко А. С., Дембовский С. А., Лужная Н. П.*, Журнал неорг. химии, **15**, 1705 (1970).
Система As_2Se_3 — As_2Te_3 .
1014. *Дыганов А. Д., Дембовский С. А., Михайлов В. И.*, ФТП, **4**, 2184 (1970).
К вопросу о зарядовых состояниях атомов в халькогенидных стеклообразующих соединениях.
1015. *Chan K. K., Shields L.*, Phys. Status Solidi (a), **5**, K187 (1971).
An ESR study of vitreous arsenic trisulphide and single crystals of gallium arsenide.
1016. *Chaudhari P. K., Chenette E. R., Van Der Ziel A.*, Journ. Appl. Phys., **43**, 3145 (1972); **43**, 3149 (1972).
Amorphous semiconducting $3As_2Se_32Sb_2Se_3$ films I. Optical properties; II. Electrical properties.
1017. *Чепелева И. В., Лазукин В. Н., Дембовский С. А.*, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, **4**, 661 (1968); **4**, 1927 (1968).
Электронный парамагнитный резонанс ионов Me^{2+} и Cd^{3+} в стеклах As_2S_3 и As_2S_5 .
Электронный парамагнитный резонанс ионов Mn^{2+} и Cd^{3+} в стеклообразном $TlAsS_2$.
1018. *Чепелева И. В., Лазукин В. Н., Ожерельев Б. В., Дембовский С. А.*, ДАН СССР, **204**, 324 (1972).
ЭПР ионов Fe^{3+} в халькогенидных стеклах As_2Se_3 и $TlAsSe_2$.
1019. *Чернов А. П., Дембовский С. А.*, Журнал физ. химии, **44**, 2272 (1970).
Скорость распространения ультразвука, структура стекол и энергия химического взаимодействия в некоторых халькогенидных стеклообразующих материалах.
1020. *Scharfe E.*, Phys. Rev., **B2**, 5025 (1970).
Transient photoconductivity in vitreous As_2Se_3 .
1021. *Sheng W. W., Westgate C. R., Nguyen H. P. F.*, IEEE Trans. Electron Devices, **19**, 288 (1972).
Thermal switching in chalcogenide glasses.
1022. *Shimakawa K., Inagaki Y., Nitta Sh., Arzumi T.*, Jap. Journ. Appl. Phys., **10**, 956 (1971).
Dependences of the resistivity and the switching on composition in chalcogenide glasses.
1023. *Stougař L., Коломиец Б. Т., Шило В. П.*, Czechosl. Journ. Phys., **18**, 92 (1968).

Influence of Ge and Ag impurities on the thermal conductivity of semiconducting amorphous As_2Se_3 .

1024. Young P. A., Journ. Phys. C: Solid State Phys., 4, 93 (1971).
Optical properties of vitreous arsenic trisulphide.
1025. Young P. A., Appl. Optics, 10, 222 (1971).
Reflectivity of vitreous arsenic trisulfide.
1026. Young P. A., Thege W. G., Thin Solid Films, 7, 41 (1971).
Structure of evaporated films of arsenic trisulphide.
1027. Юрлова Г. А., Гудков И. Д., Коломиец Б. Т., ФТП 4, 1627 (1970).
Стекла в системе Ge — As — Te и приборы на их основе.
1028. Юрлова Г. А., Козленкова Н. И., Касаткина Т. М., ФТП, 5, 2096 (1971).
Влияние химического состава стекол $Ga_{0,12}As_2Se_{3-x}Te_x$ на форму вольт-амперных характеристик.

К главе 10

1029. Абдуллаев Г. Б., Ланге В. Н., Мамедов К. П., Одобреску А. И., Физика и химия обработки материалов, 3, 151 (1972).
Влияние электрического поля на процесс кристаллизации селена.
1030. Абдуллаев Г. Б., Мехтиева С. И., Абдинов Л. Ш., Алиев Г. М., в сб. «Спектроскопия твердого тела», № 4, изд-во «Наука», 1969, стр. 103.
Оптические свойства аморфного селена.
1031. Андреева Г. А., Журнал научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 15, 208 (1970).
Продольный фотоэффект в слоях аморфного селена.
1032. Armitage D., Champness C. H., Can. Journ. Phys., 49, 2718 (1971).
Memory switching and crystallization in selenium.
1033. Armitage D., Champness C. H., Journ. Non-Crystalline Solids, 7, 410 (1972).
Switching in amorphous selenium.
1034. Беляев И. П., Тазенков Б. А., Ученые записки Ленингр. гос. пед. ин-та им. А. И. Герцена, 384, 111 (1968).
Отрицательная фотопроводимость аморфного селена.
1035. Белан С. А., Болотов И. Е., Комарова Л. И., Изв. ВУЗ'ов, Физика, 6, 106 (1971).
Влияние электрического поля на кристаллизацию аморфного селена.
1036. Voop M. R., Journ. Non-Crystalline Solids, 6, 177 (1971).
Theoretical model of photoconduction quantum efficiency in amorphous selenium.
1037. Ward A. T., Journ. Phys. Chem., 74, 4110 (1970).
Molecular structure of dilute vitreous selenium-sulfur and selenium-tellurium alloys.
1038. Венгерс С. А., Вищакас Ю. К., Скалас А. П., Юшка Г. Б., ФТП, 6, 1037 (1972).
Фотогенерация и перенос заряда в жидком селене.
1039. Vautier C., Carles D., Viger C., Journ. Non-Crystalline Solids, 7, 117 (1972).
Temperature dependence of electrical conduction in amorphous Se layers.
1040. Геллер И. Х., Коломиец Б. Т., Попов А. И., Балахтарь Г. М., Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 8, 1005 (1972).
Влияние электрического поля на скорость кристаллизации аморфного селена.
1041. Гаджиев Ф. Б., Аскеров Ш. М., Алиев Г. М., Phys. Status Solidi, 29, K47 (1968).
Effect of heat treatment and natrium admixtures on the temperature dependence of electric conductivity of amorphous selenium.

1042. *Gobrecht H., Mahdjuri F.*, Journ. Phys. C: Solid State Phys., 5, 366 (1972). Switching and memory effects in liquid selenium.
1043. *Gobrecht H., Mahdjuri F., Gawlik D.*, Journ. Phys. C: Solid State Phys., 4, 2247 (1971). Electrical properties of liquid selenium up to 1300 K.
1044. *Gombay L., Lang J., Kispeter J.*, Acta phis. et chem. Szeged., 18, 39 (1972). Untersuchungen an in Vakuum Aufgedampften amorphen Selenschichten mit Lichtstreifenbelichtung bei der Absorptionkante.
1045. *Грешинин Ф. Г., Черкасов Ю. А.*, ФТТ, 6, 28 (1964). Исследование абсолютного квантового выхода внутреннего фотоэффекта высокоомных полупроводников.
1046. *Grochowski E. G., Brenner W.*, Journ. Non-Crystalline Solids, 6, 83 (1971). Resistivity-structure characterization of amorphous selenium.
1047. *Das G. C., Bever M. B., Uhlmann D. R., Moss S. C.*, Journ. Non-Crystalline Solids, 7, 251 (1972). Relaxation phenomena in amorphous selenium-tellurium alloys.
1048. *Джамлилов С. В., Раев К. И.*, Phys. Status Solidi, 20, 261 (1967). On the phenomenon of selenium vetrification.
1049. *Дмитриев М. Т., Тагиев М. А.*, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 8, 942 (1972). Исследование распространения ультразвука в аморфном селене.
1050. *Захарова Н. Б., Черкасов Ю. А.*, ФТТ, 12, 1977 (1970). Аморфные аналоги кристаллических структур селена и их спектральные фотоэлектрические свойства.
1051. *Захарова Н. Б., Черкасов Ю. А.*, Журнал научн. и прикл. фотографии и кинематографии, 16, 380 (1971). $n - p$ гетероструктурные слои аморфного селена с пзонанхроматической электрофотографической чувствительностью.
1052. *Золотарев В. Ф., Кихинеши А. А., Семак Д. Г., Ченур Д. В., Федак В. В.*, ФТП, 3, 1565 (1969). Исследование уровней прилипания в пленках аморфного селена.
1053. *Каладе Ю. А., Монтримас Э. А., Пажера А. А.*, Литовск. физ. сборник, 11, 653 (1971). Исследование времени жизни носителей тока в аморфных слоях Se и As — Se.
1054. *Carles D., Vautier C.*, Compt. Rend., 274, B357 (1972). Determination d'une distribution exponentielle de pieges dans la bande interdite du sélénium amorphe.
1055. *Carles D., Vautier C., Colombani A.*, Thin Solid Films, 5, 113 (1970). Piégeage des porteurs minoritaires dans les couches minces de selenium amorphe.
1056. *Коломиец Б. Т., Лебедев Э. А.*, ФТТ, 8, 1136 (1966). Влияние примесей на подвижность носителей заряда в аморфном Se.
1058. *Корсунский М. И., Волчек А. Д., Гаргер К. С., Клименко В. В.*, ДАН СССР, 183, 71 (1968). Роль ртути в процессе возникновения аномальной фотопроводимости аморфного селена.
1058. *Корсунский М. И., Волчек А. Д., Клименко В. В.*, ФТТ, 12, 3341 (1970). Кинетика восстановления темновой проводимости в пленках аморфного селена.
1059. *Корсунский М. И., Ретивов Н. А., Тыщенко А. П.*, Изв. АН Каз. ССР, Сер. физ.-мат. № 4, 77 (1971). О влиянии толщины пленки аморфного селена, активированного ртутью, на аномальную фотопроводимость этой пленки.
1060. *Корсунский М. И., Тыщенко А. П., Ретивов Н. А.*, Известия АН Каз. ССР, Сер. физ.-мат., 4, 64 (1971).

- Влияние вещества электродов на аномальную фотопроводимость пленок активированного ртутью аморфного селена.
1061. *Laude L. D., Willis R. F., Fitton B.*, Phys. Rev. Letters, 29, 472 (1972).
Localized states in amorphous tellurium.
1062. *Marchall I. M., Owen A. E.*, Phys. Status Solidi (a), 12, 181 (1972).
The hole drift mobility of vitreous selenium.
1063. *Matsushita T., Yamagami T., Okuda M.*, Jap. Journ. Appl. Phys., 11, 606 (1972).
Polarized memory effect observed on amorphous selenium thin films.
1064. *Mort I., Sher S. Ch.*, Phys. Rev., B3, 3034 (1971).
Faraday rotation in the absorption edge of amorphous selenium.
1065. *Мыльникова А. И., Черкасов Ю. А.*, ДАН СССР, 163, 613 (1965).
Влияние кристаллической фазы в аморфном селене на знак темновых и световых носителей заряда.
1066. *Nielsen P.*, Solid State Commun., 9, 1745 (1971).
Energy gap states and interfacial barriers in amorphous Se and As_2Se_3 .
1067. *Pong W.*, Journ. Appl. Phys., 43, 2018 (1972).
Attenuation length of excited electrons in amorphous selenium.
1068. *Pfister G., Lakatos A. I.*, Phys. Rev. B, 6, 3012 (1972).
One-carrier and two-carrier steady-state space-charge-limited currents in amorphous selenium films.
1069. *Richter H.*, Int. Conf. Phys. and Chem. Semicond Heterojunct. and Layer Struct. Budapest, 1970, v. 3, Budapest, 1971, p. 237.
Two forms of solid amorphous selenium.
1070. *Resiter E. L., Warfield G.*, Journ. Appl. Phys., 42, 2527 (1971).
Transient space-charge limited current in amorphous selenium thin films.
1071. *Sarrau J. M., Carles D., Vautier C.*, Thin. Solid Films, 7, 247 (1971).
Photoconduction en lumière pulsée dans les couches minces de sélénium amorphe.
1072. *Seki H.*, Phys. Rev., B2, 4877 (1970).
Field-dependent photoinjection efficiency of carriers in amorphous Se films.
1073. *Стрельцов Л. Н., Киселева Н. М., Киреев П. С.*, ФТТ, 8, 980 (1966).
Аномальный сдвиг края собственного поглощения под влиянием электрического поля в пленках и аморфных образцах селена.
1074. *Трофимов О. А., Соминская Н. В.*, в сб. «Вопросы общей и прикл. физики», изд-во «Наука», 1969, стр. 8.
Вольтамперные характеристики образцов аморфного селена с аномальной проводимостью.
1075. *Черкасов Ю. А., Ионов Л. Н.*, ФТТ, 9, 930 (1967).
Фотопроводимость слоев аморфного селена на частоте 10^{10} Гц.
1076. *Черкасов Ю. А., Юркан И. Ю.*, ФТП, 2, 1008 (1968).
Термостимулированная проводимость слоев стеклообразного селена.
1077. *Чистов С. Ф., Чернов А. П., Дембовский С. А.*, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 4, 2085 (1968).
Исследование линейного расширения стеклообразного и полукристаллического селена и As_2Se_3 .
1078. *Юшка Г., Матулионис А., Вишакас Ю.*, Phys. Status Solidi (a), 4, 787 (1971).
Hole generation in amorphous selenium.
1079. *Юшка Г., Матулионис А., Сакалас А., Вишакас Ю.*, Phys. Status Solidi, 36, K121 (1969).
Hall mobility in vitreous high-polimeric selenium.
1080. *Юшка Г., Матулионис А., Сакалас А., Вишакас Ю.*, Bull. Amer. Phys. Soc., 14, 1161 (1969).
Charge transport in high-polimeric non-crystalline selenium.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абрагам (Abraham) 331
 Абрахамс (Abrahams) 50, 112, 166, 167, 169, 171
 Адкинс (Adkins) 50
 Адлер (Adler) 46, 47, 151, 380
 Акривос (Acrivios) 160
 Алгайер (Allgaier) 62, 71, 98
 Алдея (Aldea) 62, 119
 Александр (Alexander) 172, 174, 175
 Амрейн (Amrhein) 230
 Андерсон (Anderson) 14, 19, 27
 Андрейчин Р. Е. 345, 354
 Андриеш А. М. 353
 Анималу (Animalu) 75, 81
 Антонов В. Н. 174
- Бабаев А. А. 351
 Байдаков Л. А. 378
 Баллентейн (Ballentine) 82
 Баль (Bahl) 236
 Банус (Banus) 179
 Ваньян (Banyai) 40, 62
 Вейбер (Baber) 71, 130, 149
 Вейли (Bailey) 207
 Белл (Bell) 275
 Белле М. Л. 353
 Беннет (Bennett) 301
 Беттс (Betts) 203, 380
 Бёр (Bber) 62
 Биглехоул (Beaglehole) 321, 326
 Биененшток (Bienenstock) 380
 Бишоп (Bishop) 231, 274, 372, 384
 Блекни (Blakney) 396
 Богомолов В. Н. 122, 125
 Бол (Bah) 293, 296, 297, 312, 380, 382
 Борисова З. У. 378
 Борланд (Borland) 65
 Босман (Bosman) 172, 181
 Брайтлинг (Breitling) 288
 Брост (Brust) 320
 Бредли (Bradley) 79
 Бринкман (Brinkman) 141, 151
 Бринсон (Brinson) 176
 Бродский (Brodsky) 277, 303, 305, 306, 324, 325, 326, 372, 376
 Бхатия (Bhatia) 72
- Вагнер (Wagner) 85
 Вайзер (Weiser) 243, 245, 247, 372, 376, 378, 407
 ван Дааль (van Daal) 127
 Ван-Дайк (Van Dyke) 269, 318, 322
 Ван-Зандт (van Zandt) 152
 Ванку (Vancu) 324, 326
 Варгер (Warter) 247, 402
 Вашко (Vasko) 411
 Вемпл (Wemple) 159
- Венгель Т. Н. 361, 376
 Вервей (Verwey) 130
 Вескан (Vescan) 293
 Вигнер (Wigner) 144
 Видмер (Widmer) 86
 Вильсон (Wilson) 129, 136
 Волли (Whalley) 275
 Вольф (Wolf) 39, 197
 Ву (Wu) 142
 Вуд (Wood) 348, 359
 Вулси (Woolsey) 186
- Гаворе (Gavoret) 85
 Галперн (Halpern) 86
 Гальперин (Halperin) 64, 65
 Гамильтон (Hamilton) 50
 Гарбе (Garbett) 229, 230, 231, 372
 Гартман (Hartman) 71
 Гатос (Gatos) 378
 Герман (Herman) 269, 318, 322
 Гершкович (Herskowitz) 283
 Гетов Р. К. 345, 354, 355
 Глаголева Н. Н. 96
 Глазов В. М. 96
 Глейссман (Gleissman) 162
 Голин (Golin) 197
 Голкомб (Holcomb) 161, 172, 174, 175
 Гомер (Gomer) 86
 Горбань И. С. 345
 Горюнова Н. А. 334, 337
 Гош (Ghosh) 126
 Грант (Grant) 368
 Грачак (Graczyk) 291, 292, 308
 Григоровичи (Grigorovici) 206, 236, 288, 289, 291, 295, 302, 315, 324, 326
 Грин (Greene) 69, 76
 Гринвуд (Greenwood) 18, 20
 Гринфилд (Greenfield) 74
 Грюнвальд (Grunwald) 396
 Губанов А. И. 44, 46, 64, 96, 110
 Гудинаф (Goodenough) 152
 Гультен (Hulthen) 142
- Д'Алтрой (D'Altroy) 166
 Даниельсон (Danielson) 159
 Дарби (Darby) 76
 Дашковская Р. Н. 345
 Де-Бур (de Boer) 130
 Де-Женн (de Gennes) 186, 187
 Девени (Dèvenyi) 305, 312
 Де Вит (de Wit) 127
 Де Клуазо (des Cloizeaux) 146
 Декстер (Dexter) 254, 258
 Дерль (d'Heurle) 86
 Жеболл (Geballe) 60, 175, 195, 196
 Джоншер (Jonscher) 279, 293, 297, 302, 303

- Джортнер (Jortner) 128
 Дин (Dean) 275
 Долежалек (Dolezalek) 221
 Домб (Domb) 28
 Донецких В. И. 353
 Донован (Donovan) 266, 277, 286, 301, 312
 Доу (Dow) 254, 349, 409
 Дрикамер (Drickamer) 130
 Дрюс (Drews) 345, 361
 Дунстан (Dunstan) 176
 Дэвис (Davis) 60, 61, 143, 150, 156, 157, 171, 172, 176, 210, 224, 228, 249, 352, 416
 Дэш (Dash) 324
- Ерген (Yeargan) 280
- Жернов А. П. 110
 Жером (Jerome) 147
 Жюльен (Jullien) 147
- Заветова М. 321, 326
 Займан (Ziman) 27, 71, 74, 76, 79, 83
 Зайнамон (Zinamon) 128, 137, 140, 154, 194, 180, 186
 Заллен (Zallen) 345, 361, 364
 Зинер (Zener) 186
 Златкин Л. Б. 345
- Ивкен Е. В. 226, 230, 370
 Иддингс (Iddings) 123
 Инг (Ing) 221, 247, 354, 355, 356, 357
 Иоффе А. Ф. 17, 26, 96, 361, 368
 Ипатьева В. В. 378
 Исаки (Esaki) 380, 383
- Кабан (Cabane) 100, 102
 Каганов М. И. 143
 Казен (Kasen) 86
 Каллаэртс (Callaerts) 332
 Камминг (Cumming) 194
 Кандиларов Б. 345
 Кардона (Cardona) 270, 271
 Карон (Caron) 140
 Касуя (Kasuya) 188, 189, 191
 Катлер (Cutler) 50, 63, 103, 106, 109, 178
 Катц (Katz) 71
 Кейл (Keil) 253
 Кейс (Keeyes) 193
 Келдыш Л. В. 146
 Кемени (Kemeny) 140
 Кениг (Koenig) 71
 Каттролл (Catterall) 85, 160, 161
 Кизер (Keeser) 207
 Киркпатрик (Kirkpatrick) 136
 Кларк (Clark) 239, 302, 305
 Клима (Klima) 208, 321
 Кобе (Kobe) 161
 Коллингс (Collings) 84
 Коломнец Б. Т. 52, 226, 230, 243, 341, 346, 348, 349, 351, 361, 363, 364, 368, 370, 376, 377
 Комптон (Compton) 157, 171, 176
 Кон (Kohn) 69, 76, 133, 138, 143, 146, 210
 Конвелл (Conwell) 162
 Конаев Ю. В. 146
 Косек (Kosek) 346, 348, 360
 Костышин М. Т. 345
 Коулмен (Coleman) 288
 Коэн (Cohen) 52, 60, 65, 145, 160, 210, 380
- Крамер (Kramer) 409
 Кребс (Krebs) 218, 390, 392
 Кривекёр (Crevescoeur) 127, 181
 Кришнан (Krishnan) 72
 Кройтору (Croitoru) 280, 293, 305, 312, 374, 375
 Кубо (Kubo) 20, 114
 Кудинов Е. К. 122
 Кун (Kuhn) 304
 Кутайцев В. И. 110
 Куэвас (Cuevas) 162, 170
 Кьюсак (Cusack) 83
- Лакурс (LaCourse) 394
 Ландау Л. Д. 138
 Ландауэр (Landauer) 64, 65
 Ланьон (Lanyon) 403, 404
 Лаурикайнен (Laurikainen) 142
 Лесосдев Е. А. 370
 Лекнер (Lekner) 86, 87
 Ле Комбер (Le Comber) 221, 309
 Лерман И. Н. 353
 Лианг (Liang) 361
 Либ (Lieb) 142
 Ливи (Leavy) 50, 178
 Лифшиц И. М. 38, 143
 Лопец (Lopez) 71
 Луковский Г. 248, 369, 372, 378, 414
 Любин В. М. 243, 369
- Мазец Т. Ф. 363
 Майерс (Myers) 249, 360, 362
 Маквон (McWhan) 147, 151, 154
 Мак-Гилл (McGill) 208, 321
 Маниттош (Maskintosh) 159
 Мак-Миллан (McMillan) 372
 Мамонтова Т. Н. 351, 364, 377
 Манайла (Mänailä) 288, 289
 Мар (Mahr) 253
 Марк (Mark) 280
 Марков Ю. Ф. 345
 Марч (March) 76
 Маттис (Mattis) 136
 Махан (Mahan) 253
 Машке (Maschke) 410
 Мейдер (Mader) 86
 Мейер (Meyer) 86
 Мейл (Male) 239, 343, 368, 369, 371, 372, 378, 390
 Мелл (Mell) 239, 296, 297, 327
 Меллон (Mallon) 103, 109
 Милворд (Millward) 194
 Миллер (Miller A.) 50, 112, 166, 167, 169, 171
 Миллер (Miller L.) 86
 Миллс (Mills) 130
 Минами (Minami) 378
 Митчелл (Mitchell) 231, 372, 384
 Мициельский (Mycielski) 194
 Мипугути (Mizuguchi) 172
 Мосс (Moss) 291, 292, 308
 Мотт (Mott) 14, 29, 30, 33, 35, 39, 40, 43, 49, 54, 60, 61, 64, 78, 91, 102, 128, 137, 146, 154, 160, 178, 184, 194, 210, 265, 352
 Музил (Musil) 376
 Мурьяни (Moorjani) 280
 Мэйкинсон (Makinson) 64
 Манс (Menthe) 348, 359
 Мюллер (Muller L.) 281, 404
 Мюллер (Muller M.) 281, 404
- Нагаока (Nagaoka) 140
 Накамачи (Nakamachi) 378

- Нвачуку (Nwachuku) 304
 Негрескул (Negreskul) 377
 Нейринджер (Neuringer) 194
 Нейхарг (Neuhart) 221, 247, 354, 355, 356, 357
 Нилсен (Nielsen) 361
 Нисимура (Nishimura) 141
 Новик (Nowick) 86
 Нозьер (Nozières) 85
 Нокс (Knox) 146
 Норвуд (Norwood) 180
 Норт (North) 72
 Ньюмен (Newman) 324
- Оверхаузер (Overhauser) 145
 Овшинский (Ovshinsky) 20, 60, 207, 210, 243, 245, 380
 Олкок (Allcock) 123
 Осмун (Osmun) 304
 Остин (Austin) 117, 120, 181, 184, 224, 229, 372
 Оуэн (Owen) 226, 233, 339, 357, 370
- Павлов Б. В. 353
 Паи (Pai) 247
 Пайерлс (Peierls) 131
 Панова Г. X. 110
 Пекар С. И. 122
 Пенн (Penn) 145, 270
 Пенни (Penney) 191
 Перрон (Perron) 103, 235
 Пиллер (Piller) 317
 Пиппард (Pippard) 191
 Пирсон (Pearson) 283
 Платакис (Platakis) 378
 Платцман (Platzman) 123
 Полк (Polk) 290
 Поллак (Pollak) 60, 166, 195, 196, 224, 229, 376
 Пратт (Pratt) 140
 Проховский (Prohovsky) 192
- Райс (Rice) 86, 141, 151, 154, 186
 Распопова Е. М. 368
 Регель (Regel) 17, 26, 96, 103, 108
 Регенсбургер (Regensburger) 247, 248, 405
 Редфилд (Redfield) 254, 349, 409
 Ремейка (Remelka) 154
 Рид (Reed) 179
 Ридли (Ridley) 282
 Рихтер (Richter) 288
 Робертс (Roberts) 64
 Робертсон (Robertson) 86, 226, 229, 233, 357, 370
 Рогачев А. А. 178
 Рокстад (Rockstad) 361, 372, 376, 377
 Романенко П. Ф. 345
 Роусон (Rawson) 200
 Руле (Roulet) 85
- Садагопан (Sadagopan) 378
 Сандфорс (Sundfors) 161
 Сасаки (Sasaki) 172, 185, 194
 Семидчиева П. А. 345
 Сентурия (Senturia) 47, 380
 Сидлс (Sidles) 159
 Сиенко (Sienko) 160
 Симмонс (Simmons) 280, 281
 Симпсон (Simpson) 125, 161
 Скэнлон (Scanlon) 71
 Сладек (Sladdek) 192, 193
- Слэйд (Slade) 345
 Слэк (Slack) 384
 Слатер (Slater) 136
 Смит (Smith) 181
 Соболев В. В. 353
 Сондер (Sonder) 185
 Спейсер (Spicer) 277, 286, 301, 312, 320
 Спир (Spear) 86, 126, 219, 309, 394, 396, 403
 Спрингторп (Springthorpe) 181
 Стайлес (Stiles) 383
 Стивенс (Stevens) 185
 Стоулен (Stolen) 275
 Сэвидж (Savage) 361
- Табак (Tabak) 247, 370, 394, 401, 402
 Тайл (Title) 277, 303, 305
 Такэда (Takeda) 188, 190
 Танака (Tanaka) 30, 194, 378
 Таулес (Thouless) 27
 Тауц (Tauc) 61, 262, 279, 286, 312, 315, 318, 333, 346, 359
 Тейлор (Taylor) 231, 280, 372, 384
 Тернболл (Turnbull) 200
 Тобозава (Toyozaawa) 194, 253
 Томас (Thomas) 288, 410
 Томпсон (Thompson) 160, 380
 Торнбер (Thornber) 123
 Троттер (Trotter) 85
 Трыльский (Trylski) 192
 Тсу (Tsu) 247, 262, 380, 383
 Туз (Twose) 166, 169, 174
- Уайзер (Wiser) 74
 Уайт (White) 186
 Уолли (Walley) 293, 297, 302, 303, 305
 Уонг (Wang) 275
 Уорд (Ward) 345
 Уоррен (Warren) 109, 283
 Урбах (Urbach) 253
 Урбен (Urbain) 102
 Уффоф (Uphoff) 363, 376
 Уэйр (Weaire) 44
 Уэст (West) 86
- Фабер (Faber) 71, 76, 81, 82
 Фаген (Fagen) 241, 243, 247, 380, 382
 Фейнман (Feynman) 123
 Фелти (Felty) 249, 360, 362, 368, 369, 371, 372, 378, 390
 Фельдман (Feldman) 280
 Ферми (Fermi) 136
 Феррье (Ferrier) 93, 94, 95
 Филлипс (Phillips) 269, 318, 329
 Фирсов Ю. А. 122
 Фистуль (Fistul) 176
 Фишер (Fischer) 376
 Фольгер (Volger) 57
 Фрай (Fry) 180
 Франк (Franck) 92
 Франц (Franz) 379, 363
 Фрёлх (Fröhlich) 40, 122, 123
 Фридель (Friedel) 102
 Фридман (Friedman) 61, 63, 81, 96, 273, 302
 Фрик (Freake) 50
 Фрицше (Fritzsche) 60, 170, 200, 207, 210, 241, 245, 304, 383
 Фруадево (Froidevaux) 100
 Фуленвидер (Fulenwider) 283
 Фус (Fuhs) 329
 Фан (Fan) 30, 166, 194

- Хаббард (Hubbard) 133, 139, 142
 Хайслип (Haislip) 62
 Халл (Hull) 175
 Халс (Hulls) 372
 Ханг (Hung) 162
 Хартке (Hartke) 247, 248, 279, 394, 403, 404
 Хартман (Hartman) 280
 Хасегава (Hasegawa) 76
 Хаттори (Hattori) 378
 Хаустон (Houston) 71
 Хворостенко А. С. 353
 Хейкс (Heikes) 56
 Хейне (Heine) 44, 75, 81
 Хейсти (Haisty) 218, 390, 392
 Хелланд (Helland) 64
 Хеллуарт (Hellwarth) 123
 Хем (Ham) 82
 Хензел (Hensel) 92
 Херрелл (Herrell) 93, 94, 95
 Херринг (Herring) 140
 Хиндли (Hindley) 61, 111, 273
 Хили (Healy) 365, 376
 Ховард (Howard) 380, 382
 Ходгсон (Hodgson) 91
 Холланд (Holland) 202
 Холстейн (Holstein) 61, 63, 119, 124
 Хопфилд (Hopfield) 253
 Хов (Howe) 78, 86
 Хьюс (Hewes) 47, 380
 Хэндрич (Handrich) 161
- Цимпл (Cimpl) 279
- Чанг (Chang) 383
 Чен (Chen) 248
 Червинка (Cervinka) 278, 329, 330, 331
 Чижевская С. Н. 96
 Читтик (Chittick) 286, 299, 308, 316, 325
 Чопра (Chopra) 202, 236, 293, 296, 297, 312, 380, 382
- Шилю В. П. 376
 Шиндлер (Schindler) 130
 Шкловский В. И. 168, 282
 Шнайдерс (Schnyders) 86
 Шнакенберг (Schnakenberg) 119, 120
 Шокли (Shockley) 219
 Шоттмиллер (Schottmiller) 380
 Шоу (Shaw) 229, 361, 368
 Шпенке (Spenske) 282
 Шримпф (Schriempf) 130
 Штоурач (Stourač) 376, 393
 Штрба (Strba) 376
 Штуке (Stuke) 52, 100, 214, 235, 239, 260, 294, 295, 296, 297, 312, 320, 322, 327, 329, 407
- Эванс (Evans) 78, 345, 348
 Эгельштафф (Egelstaff) 72
 Эдвардс (Edwards) 69, 81, 89
 Эдмонд (Edmond) 235, 271, 345, 353, 354, 361, 362, 364, 366, 372, 376, 377, 378
 Эконому (Economou) 65
 Эмин (Emin) 119, 124, 125
 Эндерби (Enderby) 63, 72, 78, 103
 Эндрюс (Andrews) 86
 Эренрайх (Ehrenreich) 136
 Эшкрофт (Ashcroft) 75
 Эшли (Ashley) 286
 Эфендиев Ш. М. 363
 Эфрос А. Л. 168
- Юбелакер (Ubelacker) 102
 Юр (Ure) 56
- Яманоути (Yamanouchi) 172
 Янасе (Yanase) 188, 190
 Янг (Young) 345, 348
 Янчев И. Я. 168
 Яфет (Yafet) 193
 Яраман (Jayaraman) 130

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аморфная смешанная бинарная система
 As_2Se_3 — As_2Te_3 234, 238, 242, 341, 344, 376
 — — — As_2Se_3 — As_2S_3 342, 378
 — — — — As_2S_3 — As_2Te_3 378
 — — — — As_2Se_3 — Sb_2Se_3 341, 378
 Аморфные металлические пленки 85, 93
 — полупроводники 40, 51, 61, 96, 198, 282, 285
 — — селен и теллур 385
 — — с тетраэдрической структурой 285
 — — халькогены 338
 Аморфон 289
 Андерсона локализация 28
 — в аморфных полупроводниках 51
 — — жидких металлах и полупроводниках 89
 — — легированных полупроводниках 176
 — — окиси ванадия 179
 — — сульфиде церия 178
 — — и переход металл — неметалл 155, 176
 Ансамбль 19
 Аргон жидкий, перенос заряда 87
- Бейбера формула 149
 Блоха — Вильсона теория 43, 45
 Бьеррума дефект 128
- Вакансии 180
 Ванадиевые стекла 47, 183
 Вигнера кристаллизация 144
 Вильсона переход 130
 Внутрязонное поглощение 271
 Вольфрамовые бронзы 158
 Время диэлектрической релаксации 219
 Время жизни носителей в аморфном селене 402
 — — рекомбинации 242
- Германий аморфный 285
 — — инфракрасные спектры поглощения 315
 — — магнетосопротивление 239
 — — методы получения 285
 — — оптические свойства 255, 266
 — — плотность 286, 318
 — — состояний 30
 — — показатель преломления 314, 315
 — — проводимость 238, 292
 — — на переменном токе 303
 — — пьезосопротивление 294, 296
 — — радиальная функция распределения 205, 287
 — — структура 287
- Германий аморфный, туннельный ток 304
 — — фотопроводимость 305
 — — электроотражение 317
 — — ЭИР 277, 304
 — — эффект Холла 239, 302
 Границы зерен 86
- Двуокись титана 125
 Деформационный потенциал 87, 112
 Дифференциальный тепловой анализ 199, 207
 Дрейфовая подвижность 218
 — — в аморфном As_2Se_3 357
 — — — — кремнии 310
 — — — — селене и сплавах 386
 — — — — твердом и жидком криптоне 87
 Друде формула 23, 36, 57, 90, 222, 273
- Европий 188
- Жидкие металлы 71
 — сплавы 76
 — халькогениды 234, 238, 271
 Жидкий селен 99, 394, 395, 406
- Инертные газы 86
 Иттербий 130, 147
- Квантовый выход 222, 241
 — — в аморфном селене 249
 Кремний аморфный, дрейфовая подвижность 310, 311
 — — кривая радиального распределения 289, 291
 — — магнетосопротивление 239, 312
 — — оптические свойства 264, 312, 321
 — — показатель преломления 307, 323
 — — получение 285, 309
 — — правила отбора по квазиимпульсу 325
 — — проводимость 236, 305
 — — структура 288
 — — термо-э. д. с. 236
 — — фотопроводимость 312
 — — электрические свойства 305
 — — ЭИР 277, 305, 307
 — — кристаллический, зональная структура 322
 — — проводимость по примесям 169, 172, 174
 — — термо-э. д. с. 175, 311
 Криптон, дрейфовая подвижность 87
 Ксерография 412
 Кубо — Гринвуда формула 18, 20, 23, 69
 $CdGeAs_2$ и аналогичные тройные соединения 329

- CdGeAs_2 и аналогичные тройные соединения, магнитная восприимчивость 330
 — — — — оптические свойства 256, 334
 — — — — получение и структура 329
 — — — — температурный коэффициент оптической щели 215
 — — — — электрические свойства 331
- Магнетосопротивление аморфного германия 240, 294, 296
 — — кремния, InSb , GeTe 240
 — — легированных полупроводников 191
- Магнитная восприимчивость 184
 — — аморфных материалов 36
 — — — полупроводников 278
 — — жидких металлов 83
 — — легированных полупроводников 37, 185
 — — твердого и жидкого теллура 102
- Магнитные полупроводники 188
 — — поляроны 186
- Межзонные переходы в аморфных материалах 60, 250, 261
 — — — As_2S_3 256, 264, 346
 — — — As_2Se_3 230, 256, 264, 360
 — — — As_2Te_3 256, 264, 372
 — — — CdGeAs_2 256, 334
 — — — германия 312
 — — — GeTe 256, 381
 — — — кремния 264, 321
 — — — многокомпонентных стеклах 256, 265, 383
 — — — селене и теллуре 247, 257, 405
 — — — халькогенидных стеклах 242, 343
- Металл-аммиачные растворы 128, 159
- Металлическая проводимость минимальная 35, 37, 50
- Металл — неметалл переходы 129
 — — — в легированных полупроводниках 172
- Мотта переход 131, 142
 — — — в легированных полупроводниках 171
 — d -фактор 45, 79, 89
- Мотта — Хаббарда изоляторы 131, 135
- Найта сдвиг в жидких металлах 82, 109
 — — — легированных полупроводниках 175
 — — — теллуре 100
- Неомический режим проводимости 279
- Оборванные связи 47, 60, 210, 278, 290
 Окись никеля 127, 134, 181
- Оптические свойства аморфных полупроводников 60, 250, 256
 — — — халькогенидов 242
 — — — германия 256, 267, 301, 312
 — — — жидких металлов 91
 — — — полупроводников 90
 — — — кремния 263, 264, 311
 — — — кристаллических полупроводников 250, 253
 — — — селена 247, 257, 405
 — — — теллура 91, 405
- Орнштейна — Цернике формула 73, 87
- Осаждение в тлеющем разряде 286
 — — электролитическое 286
- Пельтье коэффициент 55
 Плотность состояний 44
 — — — в аморфном AsSe_3 353
 — — — — германии 277, 295, 301
 — — — — $\text{Mg}-\text{Bi}$ 93, 95
 — — — аморфных полупроводниках 208, 209
 — — — жидких металлах 81, 88
 — — — кристаллическом германии 319
 — — — тригональном селене 410
- Поглощение на свободных носителях 223, 272, 384
- Подвижности скачок 51, 208
 Подвижность 51, 212
- Полуметаллы 137
 — — аморфные 93, 206
 — — жидкие 96
 — — кристаллические 206
- Полупроводники аморфные 198
 — — — переключение 282
 — — — теория проводимости 51
 — — — вырожденные 69
 — — — жидкие 96
 — — — легированные 162
 — — — магнитные 188
- Поляроны 120
 — — андерсоновская локализация 127
 — — в жидкостях 128
 — — вырожденный газ 128
 — — магнитные 186
 — — перескакивающие 125
 — — термо-э.д.с. 126
- Приближение сильной связи 23
- Проводимость на переменном токе 21
 — — — — в аморфном германии 297
 — — — — — As_2S_3 226, 228, 359
 — — — — — As_2Se_3 226, 228, 370
 — — — — — $\text{Ti}_2\text{SeAs}_3\text{Te}_3$ 384
 — — — — — Te_2AsSi , $\text{Te}_{43}\text{As}_{30}\text{Si}_{12}\text{Ge}_{10}$ 226, 228
 — — — — аморфных полупроводниках 211
 — — — — легированных полупроводников 163, 194
 — — — — стеклах 183
 — — — — перескоковая 57, 185
 — — — по примесям 162
 — — — в ионных соединениях 180
 — — — — магнитных полупроводниках 188
- Псевдопотенциал 68, 72, 75
 Псевдощель 43, 64, 89, 98
- Пьезосопротивление 294, 296, 329
- Радиальная функция распределения 205
 — — — для германия 205, 275
 — — — — кремния 290
 — — — — селена 385
 — — — — халькогенидных стекол 345
- Рамановские спектры 275, 385
- Распространенные состояния 19, 33, 52, 208
- Распыление 286
- Рассеяние электронов на электронах 71, 130
- Рекомбинационное излучение 351, 354, 364
- Рекомбинационный край 245
- Рентгеновский спектр излучения 84
- Ртуть амальгамы 78
 — — — проводимость 92
- Селен аморфный 385
 — — — время жизни носителей 401

- Селен аморфный, дрейфовые подвижности 221, 396
 — — измерение токов, ограниченных пространственным зарядом 403
 — — квантовый выход 247, 411
 — — оптические свойства 247, 256, 270, 404
 — — проводимость 393
 — — спектры отражения 408
 — — структура 385
 — — — сплавов 388, 399, 400
 — — фотопроводимость 247, 411
 — — ЭПР 388
 — — жидкий, проводимость и термо-э.д.с. 98, 393
 — — сплав с теллуром 103
 — — структура 387
 — — кристаллический, зонная структура 410
 — — плотность состояний 410
 — — структура 410
 Сплавы 69
 — магния с висмутом 93
 — — удельное сопротивление 71
 Стекла 199
 Стеклообразование 200, 390
- Теллур аморфный 384
 — — оптические свойства 405
 — — сплавы 388, 399
 — — жидкий, магнитная восприимчивость 102
 — — Найта сдвиг 100
 — — оптические свойства 90, 405
 — — поглощение 91
 — — проводимость 100
 — — сплавы с селеном 103
 — — — — — таллием 103, 106, 107
 — — Холла эффект 100
 — — кристаллический 405, 408
 Теллурид германия аморфный 215, 256, 380
 — — — — оптические свойства 256, 263, 381
 — — — — получение 380
 — — — — проводимость 341
 — — — — структура 46, 380
 — — — — фотопроводимость 383
 Температура стеклования 199
 — — в As_2Se_3 363
 — — в системе As — S 360
 — — — — As — Se 368
 Теория скоростей химических реакций 120
 Термо-э.д.с. аморфных полупроводников 231
 — — — халькогенидов 99, 233, 342, 366
 — — — жидких металлов 79
 — — — легированных полупроводников 175
 — — — теория 55
 Титанаты 158
 Токи, ограниченные объемным зарядом 375, 403
 Триселенид мышьяка аморфный 360
 — — — дрейфовая подвижность 221, 370
 — — — коэффициент изменения ширины зоны под действием давления 368
 — — — — — температуры 215, 233, 363, 365, 367, 368
 — — — — оптическое поглощение 242, 257, 264, 271, 360
 — — — — поглощение в инфракрасной области 229, 275, 372
 — — — — получение 360
 — — — — проводимость 99, 217, 234, 341, 344, 364, 369
 — — — — на переменном токе 226, 228, 370
 — — — — рекомбинационное излучение 364
- Триселенид мышьяка аморфный, спектры отражения 364
 — — — структура 206, 361
 — — — термо-э.д.с. 99, 234, 366
 — — — фотопроводимость 242, 368
 — — — электропоглощение 363
 Трисульфид мышьяка аморфный 345
 — — — влияние серебра и других примесей 354, 359
 — — — магнитная восприимчивость 359
 — — — оптическое поглощение 256, 264, 346
 — — — — получение 346
 — — — — проводимость на переменном токе 226, 228, 359
 — — — — рекомбинационное излучение 351
 — — — — сдвиг края поглощения 349, 355
 — — — — спектры отражения 352
 — — — — структура 345, 346
 — — — — температура размягчения 360
 — — — — температурный коэффициент щели 215
 — — — — — фотопроводимость 249, 350, 351, 355
 — — — — — электропроводность 341, 344, 353
 Трителлурид мышьяка аморфный 372
 — — — оптическое поглощение 242, 256, 264, 372
 — — — — — получение 372
 — — — — — проводимость 217, 234, 341, 373
 — — — — — на переменном токе 226, 228, 375
 — — — — — температурный коэффициент оптической щели 215, 235
 — — — — — термо-э.д.с. 234
 — — — — — фотопроводимость 242, 375
- Урбаха правило 250, 313, 343
- Фононы 110
 Фотопроводимость 241
 — германия 303
 — кремния 312
 — селена 247
 — халькогенидов 243
 Фотоэмиссия 275
 Франца — Келдыша эффект 254, 349, 409
 Френеля — Пула эффект 279
- Хаббарда гампльтониан 139, 140
 — — шель 140, 147
 Холла коэффициент 13, 63, 185
 — — подвижность 61, 62, 71, 238
 — — — эффект 61, 185, 237
 — — — в аморфном $CdGe_xAs_2$ 332
 — — — — германии 239, 302
 — — — — аморфных полупроводниках 237
 — — — — жидких металлах 80, 96, 415
 — — — — — в жидком теллуре 100
 — — — — — Te — Tl 108
 — — — — — Sb_2Se_3 108
 — — — — — легированных полупроводниках 173, 185
 — — — — — халькогенидных стеклах и жидкостях 238, 342
- Экситонный изолятор 146
 Экситоны 88, 254
 Электронный парамагнитный резонанс 277, 303, 305, 307, 388
 Электроотражение 271, 317, 407

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора русского издания	5
Предисловие автора к русскому изданию	8
Предисловие авторов к английскому изданию	9
Глава 1. Введение	11
Глава 2. Теория электронов в некристаллической среде	16
2.1. Введение	16
2.2. Локализованные состояния	18
2.3. Формула Кубо — Гринвуда	20
2.4. Отсутствие проводимости в случае локализованных состояний; закон ω^2	23
2.5. Случаи, когда состояния локализованы в одной области энергий и не локализованы в другой	31
2.6. Многоэлектронные эффекты и магнитная восприимчивость	36
2.7. Плотность состояний	38
2.7.1. Беспорядочное распределение центров в пространстве (38). 2.7.2. Жидкости, стекла и аморфные твердые тела (40).	
2.8. Проводники и диэлектрики	43
2.9. Проводимость, зависящая от температуры	47
2.9.1. Проводимость, обусловленная электронами с энергиями вблизи уровня Ферми (48). 2.9.2. Аморфные полупроводники; скачок подвижности (51). 2.9.3. Термо-э. д. с. (55).	
2.10. Перескоковая проводимость на переменном токе	57
2.10.1. Дебаевская потеря энергии при перескоковой проводимости (58).	
2.11. Оптические межзонные переходы в полупроводниках	60
2.12. Эффект Холла	61
2.13. Одномерные задачи	64
Глава 3. Жидкие металлы, полуметаллы и полупроводники	67
3.1. Введение	67
3.2. Рассеяние электронов беспорядочно распределенными силовыми центрами; вырожденные полупроводники	69
3.3. Удельное сопротивление жидких металлов; теория Займана [555]	71
3.4. Абсолютная величина удельного сопротивления	74
3.5. Удельное сопротивление жидких сплавов	76
3.6. Термо-э. д. с	79
3.7. Эффект Холла	80
3.8. Плотность состояний	81

3.9.	Сдвиг Найта	82
3.10.	Изменение магнитной восприимчивости при плавлении	83
3.11.	Рентгеновский спектр излучения	84
3.12.	Аморфные металлические пленки; границы зерен	85
3.13.	Электроны, инжектированные в жидкие инертные газы	86
3.14.	Влияние плотности состояний на проводимость	88
3.15.	Оптические свойства	90
3.16.	Жидкие и аморфные полуметаллы	91
	3.16.1. Ртуть при малой плотности (91). 3.16.2. Аморфные сплавы магния с висмутом (93).	
3.17.	Жидкие полупроводники и полуметаллы	96
	3.17.1. Полупроводники класса «г»; селен (98). 3.17.2. Теллур (100). 3.17.3. Жидкие сплавы теллур — селен (103). 3.17.4. Жидкие сплавы теллура с металлами (103).	
Глава 4.	Фононы и поляроны	110
4.1.	Введение	110
4.2.	Рассеяние электронов фононами	110
4.3.	Термически активированные перескоки	111
4.4.	Искажение решетки вокруг захваченного электрона	115
4.5.	Переходы от одного локализованного состояния к другому в полярной решетке	117
4.6.	Перескоки при низкой температуре	120
4.7.	Поляроны в кристаллах	120
4.8.	Движение полярона в кристаллической решетке	123
4.9.	Энергия, необходимая для освобождения носителя тока из донорного центра	124
4.10.	Примеры перескакивающих поляронов	125
4.11.	Термо-э. д. с., обусловленная поляронами	126
4.12.	Андерсоновская локализация поляронов	127
4.13.	Вырожденный газ поляронов	128
4.14.	Поляроны в жидкостях	128
Глава 5.	Переход металл — неметалл	129
5.1.	Введение	129
5.2.	Изоляторы Мотта — Хаббарда	131
5.3.	Зонное описание изоляторов Мотта — Хаббарда	135
5.4.	Поведение вблизи точки перехода	137
5.5.	Гамильтониан Хаббарда	139
5.6.	Влияние дальнедействующих сил	141
5.7.	Кристаллизация Вигнера	144
5.8.	Экситонный изолятор	146
5.9.	Модель Кона для перехода Мотта	149
5.10.	Окислы переходных металлов	151
5.11.	Переход металл — неметалл в неупорядоченных системах	155
5.12.	Проводимость неупорядоченных систем вблизи точки перехода	157
5.13.	Материалы с высокой диэлектрической проницаемостью; переходы в легированных титанатах	158
5.14.	Металл-аммиачные растворы	159
Глава 6.	Проводимость по примесям и примесные зоны	162
6.1.	Введение	162
6.2.	Модели Туза и Миллера и Абрахамса	167
6.3.	Проводимость по примесям в кремнии и германии	169

6.4.	Термо-э. д. с.	175
6.5.	Андерсоновская локализация на металлической стороне перехода металл — неметалл	176
6.6.	Локализация Андерсона в сульфиде церия и моноокиси ванадия	178
6.7.	Проводимость по примесям в ионных соединениях	180
6.8.	Проводимость в стеклах, содержащих ионы переходных металлов	183
6.9.	Магнитная восприимчивость	184
6.10.	Эффект Холла	185
6.11.	Магнитные полярны	186
6.12.	Магнитные полупроводники	188
6.13.	Магнетосопротивление	191
6.14.	Высокочастотная проводимость и поглощение света	194
Глава 7. Некристаллические полупроводники		198
7.1.	Введение	198
7.2.	Получение аморфных полупроводников и их классификация	198
7.3.	Изучение структур аморфных веществ	204
7.4.	Электрические свойства некристаллических полупроводников	207
7.4.1.	Основные теоретические представления (207).	
7.4.2.	Температурная зависимость проводимости на постоянном токе (211).	
7.4.3.	Дрейфовые подвижности (218).	
7.4.4.	Проводимость на переменном токе (222).	
7.4.5.	Термо-э. д. с. (231).	
7.4.6.	Эффект Холла (237).	
7.4.7.	Магнетосопротивление (239).	
7.4.8.	Термически активированная проводимость (241).	
7.5.	Фотопроводимость и квантовый выход	241
7.6.	Оптическое поглощение	250
7.6.1.	Край поглощения и правило Урбаха (250).	
7.6.2.	Межзонное поглощение (261).	
7.6.3.	Поглощение при высоких энергиях фотона (266).	
7.6.4.	Модуляционные эксперименты (271).	
7.6.5.	Внутризонное поглощение (271).	
7.6.6.	Фононное поглощение (274).	
7.7.	Другие результаты измерений	275
7.7.1.	Фотоэмиссия из аморфных полупроводников (275).	
7.7.2.	Электронный парамагнитный резонанс (277).	
7.7.3.	Магнитная восприимчивость (278).	
7.8.	Неомический режим проводимости в сильных полях	279
7.9.	Эффект переключения в аморфных полупроводниках	282
Глава 8. Свойства аморфных германия, кремния и других полупроводников с тетраэдрической атомной структурой		285
8.1.	Аморфные германий и кремний	285
8.1.1.	Методы получения (285).	
8.1.2.	Структура аморфных германия и кремния (287).	
8.1.3.	Электрические свойства аморфного германия (292).	
8.1.4.	Электрические свойства аморфного кремния (305).	
8.1.5.	Оптические свойства аморфного германия (312).	
8.1.6.	Оптические свойства аморфного кремния (321).	
8.2.	InSb и другие полупроводники типа $A^{III}B^V$	326
8.3.	CdGeAs ₂ и аналогичные тройные соединения	329
8.3.1.	Электрические свойства стекол типа CdGeAs ₂ (331).	
8.3.2.	Оптические свойства стекол типа CdGeAs ₂ (334).	

Глава 9. Халькогенидные стекла	338
9.1. Введение	338
9.2. Электрические и оптические свойства халькогенидных стекол	341
9.3. Трисульфид мышьяка As_2S_3 в системе As — S	345
9.4. Триселенид мышьяка As_2Se_3 и система As — Se	360
9.5. Трителлурид мышьяка As_2Te_3	372
9.6. Смешанные бинарные системы	376
9.6.1. Система As_2Se_3 — As_2Te_3 (376). 9.6.2. Система As_2S_3 — As_2Se_3 (378). 9.6.3. Система As_2S_3 — As_2Te_3 (378). 9.6.4. Система As_2Se_3 — Sb_2S_3 (378).	
9.7. Теллурид германия GeTe	380
9.8. Многокомпонентные стекла	383
Глава 10. Селен, теллур и их сплавы	385
10.1. Структура аморфного селена и сплавов селена	385
10.1.1. Изоэлектронные добавки Te и S (388). 10.1.2. Одновалентные добавки Cl, Br, I, Tl, Na и K (389). 10.1.3. Разветвляющие добавки As, Bi и Ge (390).	
10.2. Электрические свойства аморфного селена и сплавов селена	393
10.2.1. Проводимость (393). 10.2.2. Дрейфовые подвижности (396). 10.2.3. Времена жизни и длины пробега носителей (401). 10.2.4. Измерение токов, ограниченных пространственным зарядом (403).	
10.3. Оптические свойства аморфных селена и теллура	404
10.4. Фотовозбуждение в аморфном селене: ксерография	411
Приложение. Таблица П.1.	415
Литература к таблице приложения	422
Литература	424
Именной указатель	462
Предметный указатель	466

Н. Мотт, Э. Девис

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ

Редактор В. И. Самсонова. Художник А. Интойо. Художественный редактор Е. Н. Урусов
Технический редактор Э. И. Резник

Сдано в набор 23/VII 1973 г. Подписано к печати 26/XII 1973 г. Бумага № 2
60×90/16=14,75 бум. л. 29,5 печ. л. Уч.-изд. л. 30,33 Изд. № 2/6869 Цена 2 р. 96 к.
Зак. 01142

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ордена Трудового Красного знамени Московская типография № 7 «Искра революции»
Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам
издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва, К-1, Трехпрудный пер., 9

44

1906