*Полупроводники, широкий класс веществ, характеризующихся значениями электропроводности s, промежуточными между электропроводностью металлов (s ~ 106—104ом-1 см-1) и хороших диэлектриков (s£ 10-10—10-12ом-1см-1, электропроводность указана при комнатной температуре). Характерной особенностью Полупроводники, отличающей их от металлов, является возрастание электропроводности s с ростом температуры, причём, как правило, в достаточно широком интервале температур возрастание происходит экспоненциально: s = s0ехр (-EA/кТ). (1)*

 *Здесь k — Больцмана постоянная, EA — энергия активации электронов в Полупроводники, (s0 — коэффициент href ="../63/684.htm">пропорциональности (в действительности зависит от температуры, но медленнее, чем экспоненциальный множитель). С повышением температуры тепловое движение разрывает связи электронов, и часть их, пропорциональная exp (—EA/kT), становится свободными носителями тока.*

 *Связь электронов может быть разорвана не только тепловым движением, но и различными внешними воздействиями: светом, потоком быстрых частиц, сильным электрическим полем и т.д. Поэтому для Полупроводники характерна высокая чувствительность электропроводности к внешним воздействиям, а также к содержанию примесей и дефектов в кристаллах, поскольку во многих случаях энергия EA для электронов, локализованных вблизи примесей или дефектов, существенно меньше, чем в идеальном кристалле данного Полупроводники Возможность в широких пределах управлять электропроводностью Полупроводники изменением температуры, введением примесей и т.д. является основой их многочисленных и разнообразных применений.*

 *Полупроводники и диэлектрики. Классификация полупроводников. Различие между Полупроводники и диэлектриками является скорее количественным, чем качественным. Формула (1) относится в равной мере и к диэлектрикам, электропроводность которых может стать заметной при высокой температуре. Точнее было бы говорить о полупроводниковом состоянии неметаллических веществ, не выделяя Полупроводники в особый класс, а к истинным диэлектрикам относить лишь такие, у которых в силу больших значений EA и малых s0 электропроводность могла бы достигнуть заметных значений только при температурах, при которых они полностью испаряются.*

 *Однако термин «Полупроводники» часто понимают в более узком смысле, как совокупность нескольких наиболее типичных групп веществ, полупроводниковые свойства которых четко выражены уже при комнатной температуре (300 К). Примеры таких групп:*

 *1) Элементы IV группы периодической системы элементов Менделеева германий и кремний, которые как Полупроводники пока наиболее полно изучены и широко применяются в полупроводниковой электронике. Атомы этих элементов, обладая 4 валентными электронами, образуют кристаллические решётки типа алмаза с ковалентной связью атомов, Сам алмаз также обладает свойствами Полупроводники, однако величина EA для него значительно больше, чем у Ge и Si, и поэтому при Т = 300 К его собственная (не связанная с примесями или внешними воздействиями) электропроводность весьма мала.*

 *2) Алмазоподобные Полупроводники К ним относятся соединения элементов III группы периодической системы (Al, Ga, In) с элементами V группы (Р, As, Sb), называются Полупроводники типа AIII BV (GaAs, InSb, GaP, InP и т.п.). Атомы III группы имеют 3 валентных электрона, а V группы — 5, так что среднее число валентных электронов, приходящееся на 1 атом, в этих соединениях равно 4 (как и у Ge и Si). Каждый атом образует 4 валентные связи с ближайшими соседями, в результате чего получается кристаллическая решётка, подобная решётке алмаза с той лишь разницей, что ближайшие соседи атома AIII — атомы BV а соседи атома BV — атомы AIII. За счёт частичного перераспределения электронов атомы AIII и BV в такой структуре оказываются разноимённо заряженными. Поэтому связи в кристаллах AIII BV не полностью ковалентные, а частично ионные (см. Ионная связь). Однако ковалентная связь в них преобладает и определяет структуру, в результате чего эти кристаллы по многим свойствам являются ближайшими аналогами Ge и Si.*

 *Соединения элементов II и VI групп периодической системы — AIIBVI (ZnTe, ZnSe, CdTe, CdS и т.п.) также имеют в среднем 4 валентных электрона на 1 атом, но ионная связь у них более сильно выражена. У некоторых из них ковалентная связь преобладает над ионной, у других она слабее, но и те и другие обладают свойствами Полупроводники, хотя и не столь ярко выраженными, как в предыдущих группах.*

 *Представление о «средней четырёхвалентности» и «алмазоподобных» Полупроводники оказалось плодотворным для поиска новых Полупроводники, например типа AIIBIVC2V (ZnSnP2, CdGeAs2 и т.п.). Многие из алмазоподобных Полупроводники образуют сплавы, которые также являются Полупроводники, например Ge — Si, GaAs — GaP и др.*

 *3) Элементы VI и V групп и их аналоги. Элементы VI группы Te и Se как Полупроводники были известны раньше, чем Ge и Si, причём Se широко использовался в выпрямителях электрического тока и фотоэлементах. Элементы V группы As, Sb и Bi — полуметаллы, по свойствам близкие к Полупроводники, а их ближайшие аналоги — соединения типа AIV и BVI (PbS, PbTe, SnTe, GeTe и т.п.), имеющие в среднем по 5 валентных электронов на атом, образуют одну из наиболее важных групп Полупроводники, известную в первую очередь применением PbS, PbSe и PbTe в качестве приёмников инфракрасного излучения. Вообще среди соединений элементов VI группы (О, S, Se, Te) с элементами I—V групп очень много Полупроводники Большинство из них мало изучены. Примером более изученных и практически используемых могут служить Cu2O (купроксные выпрямители) и Bi2Te3 (термоэлементы).*

*4) Соединения элементов VI группы с переходными или редкоземельными металлами (Ti, V, Mn, Fe, Ni, Sm, Eu и т.п.). В этих Полупроводники преобладает ионная связь. Большинство из них обладает той или иной формой магнитного упорядочения (ферромагнетики или антиферромагнетики). Сочетание полупроводниковых и магнитных свойств и их взаимное влияние интересно как с теоретической точки зрения, так и для многих практических применений. Некоторые из них (V2O3, Fe3O4, NiS, EuO и др.) могут переходить из полупроводникового состояния в металлическое, причём превращение это происходит очень резко при изменении температуры.*

 *Органические Полупроводники Многие органические соединения также обладают свойствами Полупроводники Их электропроводность, как правило, мала (s~ 10-10 ом-1см-1) и сильно возрастает под действием света. Однако некоторые органические Полупроводники (кристаллы иполимеры на основе соединений тетрацианхинодиметана TCNQ, комплексы на основе фталоцианина, перилена, виолантрена и др.) имеют при комнатной температуре s, сравнимую с проводимостью хороших неорганических Полупроводники*

 *Электроны и дырки в полупроводниках. Т. к. в твёрдом теле атомы или ионы сближены на расстояние ~ атомного радиуса, то в нём происходят переходы валентных электронов от одного атома к другому. Такой электронный обмен может привести к образованию ковалентной связи. Это происходит в случае, когда электронные оболочки соседних атомов сильно перекрываются и переходы электронов между атомами происходят достаточно часто. Эта картина полностью применима к такому типичному Полупроводники, как Ge. Все атомы Ge нейтральны и связаны друг с другом ковалентной связью. Однако электронный обмен между атомами не приводит непосредственно к электропроводности, т.к. в целом распределение электронной плотности жестко фиксировано: по 2 электрона на связь между каждой парой атомов — ближайших соседей. Чтобы создать проводимость в таком кристалле, необходимо разорвать хотя бы одну из связей (нагрев, поглощение фотона и т.д.), т. е., удалив с неё электрон, перенести его в какую-либо др. ячейку кристалла, где все связи заполнены и этот электрон будет лишним. Такой электрон в дальнейшем свободно может переходить из ячейки в ячейку, т.к. все они для него эквивалентны, и, являясь всюду лишним, он переносит с собой избыточный отрицательный заряд, т. е. становится электроном проводимости. Разорванная же связь становится блуждающей по кристаллу дыркой, поскольку в условиях сильного обмена электрон одной из соседних связей быстро занимает место ушедшего, оставляя разорванной ту связь, откуда он ушёл. Недостаток электрона на одной из связей означает наличие у атома (или пары атомов) единичного положительного заряда, который, таким образом, переносится вместе с дыркой.*

 *В случае ионной связи перекрытие электронных оболочек меньше, электронные переходы менее часты. При разрыве связи также образуются электрон проводимости и дырка — лишний электрон в одной из ячеек кристалла и некомпенсированный положительный заряд в др. ячейке. Оба они могут перемещаться по кристаллу, переходя из одной ячейки в другую.*

 *Наличие двух разноимённо заряженных типов носителей тока — электронов и дырок является общим свойством Полупроводники и диэлектриков. В идеальных кристаллах эти носители появляются всегда парами — возбуждение одного из связанных электронов и превращение его в электрон проводимости неизбежно вызывает появление дырки, так что концентрации обоих типов носителей равны. Это не означает, что вклад их в электропроводность одинаков, т.к. скорость перехода из ячейки в ячейку (подвижность) у электронов и дырок может быть различной (см. ниже). В реальных кристаллах, содержащих примеси и дефекты структуры, равенство концентраций электронов и дырок может нарушаться, так что электропроводность осуществляется практически только одним типом носителей (см. ниже).*

 *Зонная структура полупроводников. Полное и строгое описание природы носителей тока в Полупроводники и законов их движения даётся в рамках квантовой теории твёрдого тела, основные результаты которой могут быть сформулированы следующим образом:*

 *а) В кристаллах энергетический спектр электронов состоит из интервалов энергий, сплошь заполненных уровнями энергии (разрешенные зоны) и разделённых друг от друга интервалами, в которых электронных уровней нет (запрещённые зоны) (рис. 1).*

*Рис. 1. Заполнение энергетических зон при абсолютном нуле температуры: а — в диэлектриках; б — в металлах; разрешенные зоны заштрихованы, заполненные зоны или их части заштрихованы дважды.*

 *б) Различные состояния электрона в пределах каждой зоны характеризуются, помимо энергии, квазиимпульсомр, принимающим любые значения в пределах некоторых ограниченных областей в импульсном пространстве (р-пространстве), называются зонами Бриллюэна. Форма и размеры зоны Бриллюэна определяются симметрией кристалла и его межатомными расстояниями d. Величина рмакс£h/d, где h — Планка постоянная. Уравнение движения электрона проводимости в кристалле похоже на уравнение движения электрона в вакууме с той, однако, существенной разницей, что соотношения E = р2/m0 и up= p/m0(m0 — масса свободного электрона, E— его энергия, р — импульс, u — скорость) заменяются более сложной и индивидуальной для каждого кристалла и каждой его энергетической зоны зависимостью E (p): up = .*

*в) При абсолютном нуле температуры электроны заполняют наинизшие уровни энергии. В силу Паули принципа в каждом состоянии, характеризующемся определённой энергией, квазиимпульсом и одной из двух возможных ориентаций спина, может находиться только один электрон. Поэтому в зависимости от концентрации электронов в кристалле они заполняют несколько наинизших разрешенных зон, оставляя более высоко лежащие зоны пустыми. Кристалл, у которого при Т = 0 К часть нижних зон целиком заполнена, а более высокие зоны пусты, является диэлектриком или Полупроводники (рис. 1, а), металл возникает лишь в том случае, если хотя бы одна из разрешенных зон уже при Т = 0 К заполнена частично (рис. 1, б).*

 *В Полупроводники и диэлектриках верхние из заполненных разрешенных зон называются валентными, а наиболее низкие из незаполненных — зонами проводимости. При Т > 0 К тепловое движение «выбрасывает» часть электронов из валентной зоны в зону проводимости (т. е. разрушает часть химических связей; см. выше). В валентной зоне при этом появляются дырки (рис. 2).*

*Рис. 2. Заполнение энергетических зон в полупроводнике; показаны только валентная зона и зона проводимости; чёрные кружочки — электроны в зоне проводимости, белые — дырки в валентной зоне.*

 *Носители тока в Полупроводники сосредоточены, как правило, в довольно узких областях энергий: электроны — вблизи нижнего края (дна) зоны проводимости Ec, на энергетических расстояниях ~kT от неё (kT — энергия теплового движения); дырки — в области такой же ширины вблизи верхнего края (потолка) валентной зоны Eu. Даже при самых высоких температурах (~ 1000°) kT ~ 0,1 эв, а ширина разрешенных зон обычно порядка 1—10 эв. В этих узких областях ~kT сложные зависимости E (p), как правило, принимают более простой вид. Например, для электронов вблизи дна зоны проводимости:*

*Здесь индекс i нумерует оси координат, p0i — квазиимпульсы, соответствующие Ec в зоне проводимости или Eu в валентной зоне. Коэффициенты mэi называются эффективными массами электронов проводимости. Они входят в уравнение движения электрона проводимости подобно m0 в уравнении движения свободного электрона. Всё сказанное справедливо для дырок валентной зоны, где .*

 *Эффективные массы электронов mэи дырок mд не совпадают с m0 и, как правило, анизотропны. Поэтому в разных условиях один и тот же носитель ведёт себя как частица с разными эффективными массами. Например, в электрическом поле Е, направленном вдоль оси oz, он ускоряется, как частица с зарядом е и массой mэz, а в магнитном поле H, направленном вдоль oz, движется по эллипсу в плоскости ^Н с циклотронной частотой:*

 *С квантовой точки зрения такое циклическое движение электронов и дырок в кристалле с частотой wс означает наличие уровней энергии (так называемых уровней Ландау), отстоящих друг от друга на wс. Значения эффективных масс электронов и дырок в разных Полупроводники варьируются от сотых долей m0 до сотен m0.*

*Ширина запрещенной зоны DE (минимальная энергия, отделяющая заполненную зону от пустой) также колеблется в широких пределах. Так, при Т ® 0 К DE = 0,165 эв в PbSe, 0,22 эв в InSb, 0,33 эв в Te, 0,745 эв в Ge, 1,17 эв в Si, 1,51 эв в GaAs, 2,32 эв в GaP, 2,58 эв в CdS, 5,6 эв в алмазе, а серое олово является примером Полупроводники, у которого DE = 0, т. е. верхний край валентной зоны точно совпадает с нижним краем зоны проводимости (полуметалл). Более сложные соединения и сплавы Полупроводники, близких по структуре, позволяют найти Полупроводники с любым DE от 0 до 2—3 эв.*

*Зонная структура наиболее полно изучена для алмазоподобных Полупроводники, в первую очередь Ge, Si и соединений AIIIBV; многое известно для Te, соединений AIVBVI и др. Весьма типичной является зонная структура Ge (рис. 3), у которого вблизи своего верхнего края соприкасаются две валентные зоны. Это означает существование двух типов дырок — тяжёлых и легких с эффективными массами 0,3 m0 и 0,04 m0. На 0,3 эв ниже расположена ещё одна валентная зона, в которую, однако, как правило, дырки уже не попадают. Для зоны проводимости Ge характерно наличие трёх типов минимумов функции E (р): L, Г и D. Наинизший из них — L-минимум, расположенный на границе зоны Бриллюэна в направлении кристаллографической оси [111]. Расстояние его от верхнего края валентной зоны и есть ширина запрещенной зоны DE = 0,74 эв (при температурах, близких к абсолютному нулю; с ростом температуры DE несколько уменьшается). Эффективные массы вблизи L-минимума сильно анизотропны: 1,6m0 для движения вдоль направления [111] и 0,08m0 для перпендикулярных направлений. Четырём эквивалентным направлениям [111] (диагонали куба) в кристалле Ge соответствуют 4 эквивалентных L-минимума. Минимумы Г и Д расположены соответственно при р = 0 и в направлении оси [100], по энергии выше L-минимума на 0,15 эв и 0,2 эв. Поэтому количество электронов проводимости в них, как правило, гораздо меньше, чем в L-минимуме.*

*Рис. 3. Схема энергетических зон Ge; DE — ширина запрещенной зоны, L, Г и D — три минимума зависимости E(р) в зоне проводимости вдоль осей [100] (D и Г) и [111] (L).*

 *Зонные структуры др. алмазоподобных Полупроводники подобны структуре Ge с некоторыми отличиями. Так, в Si, GaP и алмазе наинизшим является D-минимум, а в InSb, InAs, GaAs — Г-минимум, причём для последнего характерны изотропные и весьма малые эффективные массы (0,013 то в InSb и 0,07 то в GaAs). Структуры валентных зон у многих алмазоподобных Полупроводники подобны, но могут существенно отличаться от Полупроводники др. групп.*

 *Некристаллические полупроводники. В жидких, аморфных и стеклообразных Полупроводники отсутствует идеальная кристаллическая упорядоченность атомов, но ближайшее окружение каждого атома приблизительно сохраняется (см. Дальний порядок и ближний порядок). Однако ближний порядок не всегда бывает таким же, как и в кристаллической фазе того же вещества. Так, в ковалентных Полупроводники (Ge, Si, AIIIBV) после плавления у каждого атома становится не по 4 ближайших соседа, а по 8, по той причине, что ковалентные связи, весьма чувствительные как к расстоянию между атомами, так и к взаимной ориентации связей, разрушаются интенсивным тепловым движением атомов в жидкости. В результате такой перестройки ближнего порядка все эти вещества в расплавах становятся металлами (см. Жидкие металлы).*

*Однако в др. Полупроводники (Те, Se, AIVBVI и др.) ближний порядок при плавлении, по-видимому, не изменяется и они остаются Полупроводники в расплавах (см. Жидкие полупроводники). В применении к ним, а также к аморфным Полупроводники представления зонной теории требуют существенных изменений и дополнений. Отсутствие строгой упорядоченности в расположении атомов создаёт локальные флуктуации плотности и межатомных расстояний, которые делают не вполне одинаковыми энергии электрона вблизи разных атомов одного и того же сорта. Это затрудняет переход электрона от атома к атому, т.к. такие переходы связаны теперь с изменением энергии. Это обстоятельство не приводит к каким-либо качественным изменениям для носителей, энергии которых лежат в разрешенных зонах довольно далеко от их краев, поскольку они имеют достаточно большие энергии для того, чтобы сравнительно легко преодолевать энергетические барьеры между разными атомами одного сорта. Однако картина качественно изменяется для носителей с энергиями вблизи краев зон. У них уже не хватает энергии для преодоления разностей энергии между соседними атомами и поэтому они могут стать локализованными, т. е. потерять способность перемещаться. В результате возникают электронные уровни в диапазоне энергий, который в кристалле соответствовал бы запрещенной зоне. Находящиеся на этих уровнях электроны локализованы вблизи соответствующих флуктуаций, и к ним уже неприменимы такие понятия зонной теории, как квазиимпульс и др. Меняется и само понятие запрещенной зоны: теперь уже эта область энергий также заполнена электронными состояниями, однако природа этих состояний иная, чем в разрешенных зонах, — они локализованы (псевдозапрещённая зона).*

 *Оптические свойства полупроводников. Со структурой энергетических зон Полупроводники связан механизм поглощения ими света. Самым характерным для Полупроводники процессом поглощения является собственное поглощение, когда один из электронов валентной зоны с квазиимпульсом р, поглощая квант света, переходит в незаполненное состояние какой-либо из зон проводимости с квазиимпульсом р'. При этом энергия фотона w (w= 2pс/l) (w — частота света, l — его длина волны) связана с энергиями электрона в начальном Ен и конечном Ек состояниях соотношением: w = Ек (p’) — Ен (p), (5)*

*а для квазиимпульсов имеет место закон сохранения, аналогичный закону сохранения импульса: р' = р +q » р, (6)*

*где q — волновой вектор фотона. Импульс фотона q практически пренебрежимо мал по сравнению с квазиимпульсами электронов. Поэтому справедливо приближённое равенство ~p' » p.*

*Собственное поглощение света невозможно при энергии фотона w, меньшей ширины запрещенной зоны DE (минимальная энергия поглощаемых квантов w = DE называется порогом или краем поглощения). Это означает, что для длин волн l > lмакс = 2pc/DE (7)*

*чистый Полупроводники прозрачен. Строго говоря, минимальная энергия квантов, поглощаемых данным Полупроводники, может быть >DE, если края зоны проводимости Ec и валентной зоны Eu соответствуют различным р. Переход между ними не удовлетворяет требованию р = р’, в результате чего поглощение начинается с больших w, т. е. с более коротких длин волн (для Ge переходы в Г-минимум зоны проводимости, см. рис. 3).*

 *Однако переходы, для которых р ¹ р’, всё же возможны, если электрон, поглощая квант света, одновременно поглощает или испускает фонон. Если частота фонона wк, а импульс равен р — р’, то закон сохранения энергии имеет вид: w = Ек (р') — Ен (р) ± wк (8)*

 *Т. к. энергии фононов малы (wк~ 10-2 эв) по сравнению с DE, то их вклад в (8) мал. Оптические переходы, в которых электрон существенно изменяет свой квазиимпульс, называются непрямыми, в отличие от прямых, удовлетворяющих условию р = р'. Необходимость испускания или поглощения фонона делает непрямые переходы значительно менее вероятными, чем прямые. Поэтому. показатель поглощения света К, обусловленный непрямыми переходами, порядка 103см-1, в то время как в области прямых переходов показатель поглощения достигает 105см-1. Тем не менее у всех Полупроводники, где края зоны проводимости и валентной зоны соответствуют разным р, есть область l вблизи lмакс, где наблюдаются только непрямые переходы.*

 *Показатель поглощения света в Полупроводники определяется произведением вероятности поглощения фотона каждым электроном на число электронов, способных поглощать кванты данной энергии. Поэтому изучение частотной зависимости показателя поглощения даёт сведения о распределении плотности электронных состояний в зонах. Так, вблизи края поглощения в случае прямых переходов показатель поглощения пропорционален плотности состояний .*

 *Наличие в спектре поглощения Полупроводники широких и интенсивных полос в области, w порядка DE показывает, что большое число валентных электронов слабо связано. Т. к. слабая связь легко деформируется внешним электрическим полем, то это обусловливает высокую поляризуемость кристалла. И действительно, для многих Полупроводники (алмазоподобные, AIVBVI и др.) характерны большие значения диэлектрической проницаемостиe. Так, в Ge e = 16, в GaAs e =11, в PbTe e = 30. Благодаря большим значениям e кулоновское взаимодействие заряженных частиц, в частности электронов и дырок, друг с другом или с заряженными примесями, сильно ослаблено, если они находятся друг от друга на расстоянии, превышающем размеры элементарной ячейки, что и позволяет во многих случаях рассматривать движение каждого носителя независимо от других. Иначе свободные носители тока имели бы тенденцию образовывать комплексы, состоящие и из электрона и дырки Или заряженной примесной частицы с энергиями связи ~ 10 эв. Разорвать эти связи за счёт теплового движения, чтобы получить заметную электропроводность, при температурах ~ 300 К было бы практически невозможно.*

 *Однако попарное связывание электронов и дырок в комплексы всё же происходит, но связь эта слаба (Есв ~ 10-2эв) и легко разрушается тепловым движением. Такие связанные состояния электрона и дырки в Полупроводники, называются экситонами, проявляются в спектрах поглощения в виде узких линий, сдвинутых на величину Есв от края поглощения в сторону энергий, меньших энергий фотона. Экситоны образуются, когда электрон, поглотивший квант света и оставивший дырку на своём месте в валентной зоне, не уходит от этой дырки, а остаётся вблизи неё, удерживаемый кулоновским притяжением.*

 *Прозрачность Полупроводники в узкой области частот вблизи края собственного поглощения можно изменять с помощью внешних магнитных и электрических полей. Электрическое поле, ускоряя электроны, может в процессе оптического перехода передать ему дополнительную энергию (малую, т.к. время перехода очень мало), в результате чего становятся возможными переходы из валентной зоны в зону проводимости под действием квантов с энергией, несколько меньшей DE. Чёткий край области собственного поглощения Полупроводники при этом слегка размывается и смещается в область меньших частот.*

 *Магнитное поле изменяет характер электронных состояний, в результате чего частотная зависимость показателя поглощения вместо плавной зависимости K ~ принимает вид узких пиков поглощения, связанных с переходами электрона между уровнями Ландау валентной зоны и зоны проводимости. Наряду с собственным поглощением Полупроводники возможно поглощение света свободными носителями, связанное с их переходами в пределах зоны. Такие внутризонные переходы происходят только при участии фононов. Вклад их в поглощение мал, т.к. число свободных носителей в Полупроводники всегда очень мало по сравнению с полным числом валентных электронов. Поглощение свободными носителями объясняет поглощения излучения с w < DE в чистых Полупроводники В магнитном поле становятся возможными переходы носителей между уровнями Ландау одной и той же зоны, которые проявляются в виде резкого пика в частотной зависимости показателя поглощения на циклотронной частоте wс (см. Циклотронный резонанс). В полях ~103—105э при эффективной массе ~(1—0,01) m0wс= 1010—1013сек-1, что соответствует сверхвысоким частотам или далёкому инфракрасному диапазону.*

 *В Полупроводники с заметной долей ионной связи в далёкой инфракрасной области спектра (w ~ 10-2эв) наблюдаются полосы поглощения, связанные с возбуждением (фотонами) колебаний разноимённо заряженных ионов друг относительно друга.*

 *Роль примесей и дефектов в полупроводниках. Электропроводность Полупроводники может быть обусловлена как электронами собственных атомов данного вещества (собственная проводимость), так и электронами примесных атомов (примесная проводимость). Наряду с примесями источниками носителей тока могут быть и различные дефекты структуры, например вакансии, междоузельные атомы, а также недостаток или избыток атомов одного из компонентов в полупроводниковых соединениях (отклонения от стехиометрического состава), например недостаток Ni в NiO или S в PbS.*

 *Примеси и дефекты делятся на доноры и акцепторы. Доноры отдают в объём Полупроводники избыточные электроны и создают таким образом электронную проводимость (n-типа). Акцепторы захватывают валентные электроны вещества, в которое они внедрены, в результате чего создаются дырки и возникает дырочная проводимость (р-типа) (рис. 4). Типичные примеры доноров — примесные атомы элементов V группы (Р, As, Sb) в Ge и Si. Внедряясь в кристаллическую решётку, такой атом замещает в одной из ячеек атом Ge. При этом 4 из 5 его валентных электронов образуют с соседними атомами Ge ковалентные связи, а 5-й электрон оказывается для данной решётки «лишним», т.к. все связи уже насыщены. Не локализуясь ни в одной элементарной ячейке, он становится электроном проводимости. При этом примесный атом однократно положительно заряжен и притягивает электрон, что может привести к образованию связанного состояния электрона с примесным ионом. Однако эта связь очень слаба из-за того, что электростатическое притяжение электрона к примесному иону ослаблено большой поляризуемостью Полупроводники, а размеры области вблизи примеси, в которой локализован электрон, в десятки раз превышают размер элементарной ячейки кристалла. Энергия ионизации примеси ~0,01 эв в Ge и ~0,04 эв в Si, даже при температуре 77 К большинство примесей ионизовано, т. е. в Полупроводники имеются электроны проводимости с концентрацией, определяемой концентрацией донорных примесей.*

*Рис. 4. Электронные переходы, создающие электропроводность в полупроводнике: 1 — ионизация доноров (проводимость n-типа); 2 — захват валентных электронов акцепторами (проводимость р-типа); 3 — рождение электронно-дырочных пар (собственная проводимость); 4 — компенсация примесей.*

 *Аналогично атомы элементов III группы (В, Al, Ga, In) — типичные акцепторы в Ge и Si. Захватывая один из валентных электронов Ge в дополнение к своим 3 валентным электронам, они образуют 4 ковалентные связи с ближайшими соседями — атомами Ge — и превращаются в отрицательно заряженные ионы. В месте захваченного электрона остаётся дырка, которая так же, как электрон вблизи донорного иона, может быть удержана в окрестности акцепторного иона кулоновским притяжением к нему, однако на большом расстоянии и с очень малой энергией связи. Поэтому при не очень низких температурах эти дырки свободны.*

 *Такие же рассуждения объясняют в случае соединений AIII BV донорное действие примесей некоторых элементов VI группы (S, Se, Te), замещающих атом BV и акцепторное действие элементов II группы (Be, Zn, Cd), замещающих AIII. В Ge тот же Zn — двухзарядный акцептор. т.к. для того, чтобы образовать 4 валентные связи с соседями, он может захватить в дополнение к 2 своим валентным электронам ещё 2, т. е. создать 2 дырки. Атомы Cu, Au могут существовать в Ge в нейтральном, одно-, двух-и трёхзарядном состояниях, образуя одну, две или три дырки.*

 *Рассмотренные примеры относятся к примесям замещения. Примером примесей внедрения в Ge и Si является Li. Из-за малости иона Li+ он, не нарушая существенно структуры решётки, располагается между атомами Ge (в междоузлии); свой внешний валентный электрон, движущийся на существенно большем расстоянии, он притягивает очень слабо и легко отдаёт, являясь, т. о., типичным донором. Во многих Полупроводники типа AIVBVI источники свободных дырок — вакансии атомов AIV, а вакансии BVI — источники электронов проводимости. Из сказанного ясно, что введение определённых примесей (легирование Полупроводники) — эффективный метод получения Полупроводники с различными требуемыми свойствами.*

 *Сильно легированные полупроводники. При больших концентрациях примесей или дефектов проявляется их взаимодействие, ведущее к качественным изменениям свойств П. Это можно наблюдать в сильно легированных Полупроводники, содержащих примеси в столь больших концентрациях Nпр, что среднее расстояние между ними, пропорциональное N1/3пр, становится меньше (или порядка) среднего расстояния а, на котором находится от примеси захваченный ею электрон или дырка. В таких условиях носитель вообще не может локализоваться на каком-либо центре, т.к. он всё время находится на сравнимом расстоянии сразу от нескольких одинаковых примесей. Более того, воздействие примесей на движение электронов вообще мало, т.к. большое число носителей со знаком заряда, противоположным заряду примесных ионов, экранируют (т. е. существенно ослабляют) электрическое поле этих ионов. В результате все носители, вводимые с этими примесями, оказываются свободными даже при самых низких температурах.*

 *Условие сильного легирования: ×a ~ 1, легко достигается для примесей, создающих уровни с малой энергией связи (мелкие уровни). Например, в Ge и Si, легированных примесями элементов III или V групп, это условие выполняется уже при Nпр~ 1018—1019см-3 в то время как удаётся вводить эти примеси в концентрациях вплоть до Nпр ~ 1021см-3при плотности атомов основного вещества ~ 5×1022см-3. В Полупроводники AIVBV практически всегда с большой концентрацией (³ 1017—1018см-3) присутствуют вакансии одного из компонентов, а энергии связи носителей с этими вакансиями малы, так что условие a > 1 практически всегда выполнено.*

 *Равновесные концентрации носителей тока в полупроводниках. При отсутствии внешних воздействий (освещения, электрического поля и т.п.) концентрации электронов и дырок в Полупроводники полностью определяются температурой, шириной его запрещенной зоны DE, эффективными массами носителей, концентрациями и пространственным распределением примесей и дефектов, а также энергиями связи электронов и дырок с ними. Это т. н. равновесные концентрации носителей.*

 *При самых низких температурах (вблизи Т = 0 К) все собственные электроны Полупроводники находятся в валентной зоне и целиком заполняют её, а примесные локализованы вблизи примесей или дефектов, так что свободные носители отсутствуют. При наличии в образце доноров и акцепторов электроны с доноров могут перейти к акцепторам. Если концентрация доноров Nd больше концентрации акцепторов Na, то в образце окажется Na отрицательно заряженных акцепторных ионов и столько же положительно заряженных доноров. Только Nd — Na доноров останутся нейтральными и способными с повышением температуры отдать свои электроны в зону проводимости. Такой образец является Полупроводники n-типа с концентрацией носителей Nd — Na. Аналогично в случае Na> Nd Полупроводники имеет проводимость р-типа. Связывание донорных электронов акцепторами называется компенсацией примесей, а Полупроводники, содержащие доноры и акцепторы в сравнимых концентрациях, — компенсированными.*

 *С повышением температуры тепловое движение «выбрасывает» в зону проводимости электроны с донорных атомов и из валентной зоны (для определённости имеется в виду проводимость n-типа). Однако если энергия ионизации донора Ed<<DE (что обычно имеет место), а температура не слишком высока, то первый из этих процессов оказывается доминирующим, несмотря на то, что число доноров во много раз меньше числа валентных электронов. У Полупроводники появляется заметная примесная электронная проводимость, быстро растущая с ростом температуры. Концентрация электронов в зоне проводимости при этом во много раз больше концентрации дырок в валентной зоне. В таких условиях электроны называются основными носителями, а дырки — неосновными (в Полупроводники р-типа наоборот: основные носители — дырки, неосновные — электроны). Рост концентрации свободных носителей с температурой продолжается до тех пор, пока все доноры не окажутся ионизованными, после чего концентрация в широком температурном интервале остаётся почти постоянной и равной: n = Nd — Na. Число же электронов, забрасываемых тепловым движением в зону проводимости из валентной зоны, продолжает экспоненциально нарастать и при некоторой температуре становится сравнимым с концентрацией примесных электронов, а потом и во много раз большим, т. е. снова начинается быстрое возрастание с температурой суммарной концентрации свободных носителей. Это область собственной проводимости Полупроводники, когда концентрации электронов n и дырок р практически равны: n = p = ni. Рост числа собственных носителей тока продолжается вплоть до самых высоких температур, и концентрация их может достигать при Т = 1000 К значений, лишь на 1—3 порядка меньших, чем концентрация электронов проводимости в хороших металлах. температура, при которой происходит переход от примесной к собственной проводимости, зависит от соотношения между Edи DE, а также от концентраций Nd и Na. В Ge с примесью элементов V группы полная ионизация доноров происходит уже при температурах Т ~ 10 К, если Nd ~1013см-3 и при Т = 30 К, если Nd ~ 1016см-3, а переход к собственной проводимости при Т = 300 К для Nd~ 1013см-3 и при Т = 450 К для Nd~ 1016см-3 (рис. 5).*

*Рис. 5. Температурная зависимость концентрации n носителей тока в умеренно легированном (1) и сильно легированном (2) полупроводниках: I — область частичной ионизации примесей; II — область их полной ионизации; III — область собственной проводимости.*

 *Определение равновесных концентраций носителей тока в Полупроводники основывается на распределении Ферми (см. Статистическая физика) электронов по энергетическим состояниям (в зонах и на примесных уровнях). Вероятность f того, что состояние с энергией E занято электроном, даётся формулой:*

 *Здесь EF — уровень Ферми — энергия, отделяющая уровни преимущественно заполненные (f > 1/2) от преимущественно незаполненных (f < 1/2).*

*Если уровень Ферми лежит в запрещенной зоне на расстоянии > kT от дна зоны проводимости и от потолка валентной зоны, то в зоне проводимости f << 1, т. е. мало электронов, а в валентной зоне 1 — f << 1, т. е. мало дырок. В этом случае принято говорить, что электроны и дырки невырождены, в отличие от случая вырождения, когда уровень Ферми лежит внутри одной из разрешенных зон, например в зоне проводимости на расстоянии >> kT от её дна. Это означает, что все состояния в этой зоне от дна до уровня Ферми заполнены носителями тока с вероятностью f (E) » 1.*

*Положение уровня Ферми зависит от температуры и легирования. В объёме пространственного однородного Полупроводники оно определяется условием сохранения полного числа электронов или, иными словами, условием электронейтральности: n + Na-= р + N+d (10)*

 *Здесь Nd — концентрация ионизованных доноров, Na- — акцепторов, захвативших электрон.*

 *В сильно легированных Полупроводники концентрация носителей остаётся постоянной и равной (Nd — Na) при всех температурах вплоть до области собственной проводимости, где они не отличаются от др. Полупроводники (кривая 2, рис. 5). При низких температурах носители в сильно легированных Полупроводники вырождены, и такие Полупроводники формально следовало бы отнести к плохим металлам. Они действительно обнаруживают ряд металлических свойств, например сверхпроводимость (SrTiO3, GeTe, SnTe) при очень низких температурах.*

 *Неравновесные носители тока. Важной особенностью Полупроводники, определяющей многие их применения, является возможность относительно легко изменять в них концентрации носителей по сравнению с их равновесными значениями, т. е. вводить дополнительные, неравновесные (избыточные) электроны и дырки. Генерация избыточных носителей возникает под действием освещения, облучения потоком быстрых частиц, приложения сильного электрического поля и, наконец, инжекции («впрыскивания») через контакты с др. Полупроводники или металлом.*

 *Фотопроводимость полупроводников — увеличение электропроводности Полупроводники под действием света; как правило, обусловлена появлением дополнительных неравновесных носителей в результате поглощения электронами квантов света с энергией, превышающей энергию их связи. Различают собственную и примесную фотопроводимости. В первом случае фотон поглощается валентным электроном, что приводит к рождению пары электрон — дырка. Очевидно, такой процесс может происходить под действием света с длиной волны, соответствующей области собственного поглощения Полупроводники: w ³DE. Пары электрон — дырка могут создаваться и фотонами с энергией, несколько меньшей DE, т.к. возможны процессы, в которых электрон, поглощая фотон, получает дополнительную энергию за счёт теплового движения (кристаллической решётки или от равновесного носителя тока), например энергия w достаточна для создания экситона, который затем под действием теплового движения распадается на свободные электрон и дырку. Под действием существенно более длинноволнового света фотопроводимость возникает только при наличии примесей, создающих локальные уровни в запрещенной зоне, и связана с переходом электрона либо с локального уровня в зону проводимости, либо из валентной зоны на локальный уровень примеси (рождение дырки).*

 *Явление фотопроводимости позволяет за короткое время (~ мксек или ~ нсек) изменять электропроводность Полупроводники в очень широких пределах, а также даёт возможность создавать высокие концентрации носителей тока в Полупроводники, в которых из-за относительно большой DE и отсутствия подходящих примесей не удаётся получить заметных равновесных концентраций носителей. Использование фотопроводимости Полупроводники с разными DE и глубиной примесных уровней (Si, Te, InSb, PbS, CdS, РЬТе, Ge, легированный Zn или Au и т.д.) позволяет создавать высокочувствительные приёмники света для различных областей спектра от далёкой инфракрасной до видимой (см. Инфракрасное излучение, Фотопроводимость).*

*Прохождение быстрых частиц через полупроводники. Значит. доля энергии частицы (~30%) при этом тратится в конечном счёте на создание электронно-дырочных пар, число которых, т. о., порядка отношения DE к энергии частицы. Для частиц с энергиями от 10 кэв до 10 Мэв это отношение ~104— 107. Явление может использоваться для счёта и измерения энергии быстрых частиц (см. Полупроводниковый детектор).*

*Рекомбинация. Захват свободных носителей примесями или дефектами. Рекомбинацией называется любой процесс, приводящий к переходу электрона из зоны проводимости в валентную зону с заполнением какого-либо дырочного состояния, в результате чего происходит исчезновение электрона и дырки. Переход электрона из зоны проводимости в состояние, локализованное вблизи примеси или дефекта, называют его захватом. Захват дырки означает переход электрона с примесного уровня в незанятое электронами состояние в валентной зоне. В условиях термодинамического равновесия тепловая генерация носителей и ионизация доноров и акцепторов уравновешивают процессы рекомбинации и захвата, а скорости этих взаимно обратных процессов находятся как раз в таком соотношении, которое приводит к распределению Ферми для электронов по энергиям.*

 *Если же в Полупроводники появляются неравновесные носители, то число актов рекомбинации и захвата возрастет. Т. о., после прекращения внешнего воздействия рекомбинация происходит интенсивнее, чем генерация, и концентрация носителей начинает убывать, приближаясь к своему равновесному значению. Среднее время t, которое существуют неравновесные носители, называется временем их жизни. Оно обратно пропорционально быстроте рекомбинации или захвата примесями. Время жизни t носителей в Полупроводники варьируется от 10-3сек до 10-10сек. Даже в одном и том же Полупроводники в зависимости от температуры, содержания примесей или дефектов, концентрации неравновесных носителей значения t могут изменяться на несколько порядков.*

 *Рекомбинация и захват всегда означают переход носителя на более низкие уровни энергии (в валентную зону или запрещенную). Различные механизмы рекомбинации отличаются друг от друга тем, куда и каким образом передаётся выделяемая при таком переходе энергия. В частности, она может излучаться в виде кванта света. Такая излучательная рекомбинация наблюдается в любом Полупроводники Полное число актов излучательной рекомбинации в сек пропорционально произведению p-n и при небольших концентрациях носителей этот механизм рекомбинации мало эффективен. Однако при больших концентрациях (~1017см3) некоторые Полупроводники становятся эффективными источниками света (рекомбинационное излучение) в узком диапазоне длин волн, близких к lмакс. Ширина спектра ~kT, обусловленная различием энергии рекомбинирующих носителей, гораздо меньше средней энергии фотонов. Используя разные Полупроводники, можно создавать источники света почти любой длины волны в видимой и близкой инфракрасной областях спектра. Так, например, меняя в сплаве GaAs — GaP содержание GaP от 0 до 100%, удаётся перекрыть видимый спектр от красной до зелёной областей включительно.*

 *Если концентрация неравновесных носителей столь высока, что наступает их вырождение, т. е. вероятность заполнения носителем каждого состояния вблизи края соответствующей зоны больше 1/2, то возможно образование инверсной заселённости уровней, когда вышележащие по энергии уровни (у дна зоны проводимости) в большей степени заполнены электронами, чем нижележащие (у верхнего края валентной зоны). Тогда вынужденное излучение фотонов превосходит их поглощение, что может привести к усилению и генерации света. Таков принцип действия полупроводникового лазера.*

*При безызлучательной рекомбинации выделяемая энергия в конечном счёте превращается в тепловую энергию кристалла. Наиболее важным её механизмом при невысоких концентрациях носителей является рекомбинация через промежуточные состояния в запрещенной зоне, локализованные около примесей или дефектов. Сначала один из носителей захватывается примесью (изменяя её заряд на 1), а затем та же примесь захватывает носитель с зарядом противоположного знака. В результате оба захваченных носителя исчезают, а примесный центр возвращается в первоначальное состояние. Если концентрация неравновесных носителей мала по сравнению с равновесной концентрацией основных носителей, время жизни определяется быстротой захвата неосновных носителей (дырок в Полупроводники n-типа, электронов в Полупроводники р-типа), поскольку их значительно меньше, чем основных, и время попадания одного из них на примесный центр является наиболее длительной частью процесса рекомбинации. Роль центров рекомбинации могут играть многие примеси (например, Cu в Ge) и дефекты, имеющие уровни, расположенные глубоко в запрещенной зоне и эффективно захватывающие в одном зарядовом состоянии электроны из зоны проводимости, а в другом — дырки из валентной зоны. Далеко не все примеси и дефекты обладают этим свойством. Некоторые могут эффективно захватывать лишь один носитель и при не слишком низкой температуре раньше выбрасывают его обратно в зону, из которой он был захвачен, чем захватывают носитель противоположного заряда. Это т. н. центры прилипания, или ловушки. Они могут существенно удлинять время жизни неравновесных носителей, т.к. если, например, все неравновесные неосновные носители захвачены ловушками, то избыточным основным носителям не с чем рекомбинировать и др. примеси — центры рекомбинации оказываются неэффективными.*

 *Поверхностная рекомбинация имеет тот же механизм, что и рекомбинация на примесях, но центры, через которые идёт рекомбинация, связаны не с примесями, а с поверхностью кристалла. Из др. механизмов безызлучательной рекомбинации следует упомянуть процесс, когда электрон и дырка, рекомбинируя, отдают выделяемую энергию ~DE третьему носителю (Оже рекомбинация). Этот процесс заметен лишь при очень больших концентрациях свободных носителей, т.к. для него требуется столкновение трёх носителей, т. е. их одновременное попадание в область размером порядка элементарной ячейки кристалла.*

 *Электропроводность полупроводников. Электрическое поле, в которое помещен Полупроводники, вызывает направленное движение носителей (дрейф), обусловливающее протекание тока в Полупроводники Основным для круга вопросов, связанных с прохождением электрического тока в Полупроводники, является понятие подвижности носителей m, определяемое, как отношение средней скорости направленного их движения (скорости дрейфа), вызванного электрическим полем uд, к напряжённости Е этого поля: m = uд/Е (11)*

 *Подвижности разных типов носителей в одном и том же Полупроводники различны, а в анизотропных Полупроводники различны и подвижности каждого типа носителей для разных направлений поля. Дрейфовая скорость, возникающая в электрическом поле, добавляется к скорости теплового хаотического движения, не дающего вклада в ток. Тот факт, что при заданном поле носитель имеет постоянную дрейфовую скорость uд, а не ускоряется неограниченно, связан с наличием процессов торможения — рассеяния. В идеальном кристалле даже в отсутствие поля каждый носитель имел бы определённую и неизменную как по величине, так и по направлению скорость uд. Однако реальный кристалл содержит примеси и различные дефекты структуры, сталкиваясь с которыми носитель каждый раз меняет направление скорости — рассеивается, так что движение его становится хаотическим. Под действием поля носитель эффективно ускоряется только до момента очередного столкновения, а затем, рассеиваясь, теряет направленность своего движения и энергию, после чего ускорение в направлении поля Е начинается заново до следующего столкновения. Т. о., средняя скорость его направленного движения набирается только за интервал времени Dt между 2 последовательными столкновениями (время свободного пробега) и равна: uд = eEDt/m,*

*откуда: m = -еDt/т. (12)*

 *Процессы рассеяния носителей тока разнообразны. Наиболее общим для всех веществ является рассеяние на колебаниях кристаллической решётки (фононах), которые вызывают смещения атомов кристалла из их положений равновесия в решётке и тем самым также нарушают её упорядоченность. Испуская или поглощая фононы, носитель изменяет свой квазиимпульс, а следовательно, и скорость, т. е. рассеивается. Средняя частота столкновений 1/Dt зависит как от природы кристалла, интенсивности и характера его колебаний и содержания в нём примесей и дефектов, так и от энергии носителей. Поэтому m зависит от температуры. При температурах T ~ 300 К определяющим, как правило, является рассеяние на фононах. Однако с понижением температуры вероятность этого процесса падает, т.к. уменьшается интенсивность тепловых колебаний решётки, а кроме того, малая тепловая энергия самих носителей позволяет им испускать не любые возможные в данном кристалле фононы, а лишь небольшую часть из них, имеющих достаточно малые энергии (частоты). В таких условиях для не очень чистых кристаллов преобладающим становится рассеяние на заряженных примесях или дефектах, вероятность которого, наоборот, растет с понижением энергии носителей. В сильно легированных Полупроводники существенную роль может играть, по-видимому, рассеяние носителей тока друг на друге. В разных Полупроводники m варьируется в широких пределах (от 105 до 10-3см2/сек и меньше при Т = 300 К). Высокие подвижности (105—102 см2/сек), большие, чем в хороших металлах, характерны для Полупроводники первых 3 групп (см. выше). Так, при Т = 300 К в Ge для электронов mэ = 4×103 см2/сек, для дырок mд = 2×103 см2/сек, в InSb mэ =7×104см2/сек,mд = 103 см2/сек. Эти значения m соответствуют Dt ~ 10-12—10-13 сек. Соответствующие длины свободного пробега l = uDt (u— скорость теплового движения) в сотни или тысячи раз превышают межатомные расстояния в кристалле.*

 *Представления о свободном движении носителей, лишь изредка прерываемом актами рассеяния, применимы, однако, лишь к Полупроводники с не слишком малым m (m³ 1 см2/сек). Для меньшей подвижности l становится меньше размеров элементарной ячейки кристалла (~10-8см) и теряет смысл, т.к. само понятие «свободного» движения носителей в кристалле связано с переходом их из одной ячейки в другую (внутри каждой ячейки электрон движется, как в атоме или молекуле). Столь малые значения m характерны для многих химических соединений переходных и редкоземельных металлов с элементами VI группы периодической системы элементов и для большинства полупроводников органических. Причиной является, по-видимому, сильное взаимодействие носителей с локальными деформациями кристаллической решётки, проявляющееся в том, что носитель, локализованный в какой-либо элементарной ячейке, сильно взаимодействуя с образующими её и соседние ячейки атомами, смещает их из тех положений, которые они занимают, когда носителя нет. Энергия носителя в такой деформированной ячейке (поляроне) оказывается ниже, чем в соседних недеформированных, и переход его в соседнюю ячейку требует затраты энергии, которую он может получить от какой-либо тепловой флуктуации. После перехода покинутая носителем ячейка возвращается в недеформированное состояние, а деформируется та, в которую он перешёл. Поэтому следующий его переход в 3-ю ячейку снова потребует энергии активации и т.д. Такой механизм движения называется прыжковым, в отличие от рассмотренного выше зонного, связанного со свободным движением носителей в разрешенных зонах и не требующего затраты энергии на переход из ячейки в ячейку. При прыжковом механизме не имеют смысла такие представления зонной теории твёрдого тела, как квазиимпульс, эффективная масса, время и длина свободного пробега, но понятия средней скорости дрейфа под действием поля и подвижности остаются в силе, хотя уже не описываются формулой (12).*

 *Прыжковый механизм электропроводности характерен для многих аморфных и жидких полупроводников. Носители с энергиями в области псевдозапрещённой зоны переходят от состояния локализованного вблизи одной флуктуации к другой путём таких активированных перескоков (т.к. энергии состояний вблизи разных флуктуаций различны, поскольку сами флуктуации случайны и по расположению и по величине). В Полупроводники с высокой подвижностью иногда при низких температурах также наблюдается прыжковая проводимость (если подавляющее большинство носителей локализовано на примесях, они могут перескакивать с примеси на примесь). Явления переноса в Полупроводники с малой подвижностью пока поняты в меньшей мере, чем для Полупроводники с зонным механизмом проводимости.*

 *Диффузия носителей. С понятием подвижности связано понятие коэффициента диффузии D носителей, хаотичность движения которых в отсутствие поля создаёт тенденцию к равномерному распределению их в объёме Полупроводники, т. е. к выравниванию их концентрации. Если в образце Полупроводники есть области повышенной и пониженной концентраций, то в нём возникает «перетекание» носителей, т.к. число частиц, уходящих из любой области в результате хаотического движения, пропорционально числу частиц, находящихся в ней, а число приходящих — пропорционально числу частиц в соседних с ней областях. Диффузионные потоки jд, выравнивающие концентрации n, пропорциональны интенсивности теплового движения и перепаду концентраций и направлены в сторону её уменьшения: jд = Dgradn. (13)*

 *Это равенство определяет понятие коэфициента диффузии D, который связан с подвижностью m универсальным (если носители тока не вырождены) соотношением Эйнштейна: D = kTm/e, (14)*

*которое, в частности, отражает связь диффузии с интенсивностью теплового движения.*

 *Для неравновесных носителей важной характеристикой является длина диффузии lд — путь, который они успевают пройти диффузионным образом за время своей жизни t: lд =. (15)*

 *Величина lд может быть различной, достигая в чистых Полупроводники с большой подвижностью 0,1 см (Ge при 300 К).*

 *Гальваномагнитные явления в полупроводниках (явления, связанные с влиянием магнитного поля на прохождение тока в Полупроводники). Магнитное поле Н, перпендикулярное электрическому Е, отклоняет дрейфующие носители в поперечном направлении и они накапливаются на боковом торце образца, так что создаваемое ими поперечное электрическое поле компенсирует отклоняющее действие магнитного поля (см. Холла эффект). Отношение этого наведённого поперечного поля к произведению плотности тока на магнитное поле (постоянная Холла) в простейшем случае носителей одного типа с изотропной эффективной массой и независящим от энергии временем свободного пробега равно: 1/nec, т. е. непосредственно определяет концентрацию n носителей. Магнетосопротивление в этом случае отсутствует, т.к. эдс Холла компенсирует полностью Лоренца силу.*

*В Полупроводники гальваномагнитные явления значительно сложнее, чем в металлах, т.к. Полупроводники содержат 2 типа носителей (или больше, например тяжёлые и лёгкие дырки и электроны), времена их свободного пробега существенно зависят от энергии, а эффективные массы анизотропны. Магнитное поле отклоняет электроны и дырки в одну сторону (т.к. дрейфуют они в противоположные стороны). Поэтому их заряды и наведённое поле частично компенсируются в меру отношения их концентраций и подвижностей. Если время релаксации зависит от энергии, то дрейфовая скорость и вклад в полный ток носителей разных энергий неодинаковы. Действия магнитного и наведённого поперечного электрического полей компенсируются только в среднем, но не для каждого носителя, т.к. сила Лоренца пропорциональна скорости, а электрическая сила от неё не зависит, т. е. закручивающее действие магнитного поля как бы уменьшает длину свободного пробега более быстро дрейфующих частиц и тем самым уменьшает ток. Из-за анизотропии эффективных масс носители движутся в направлении поля и вся картина отклонения их магнитным полем меняется.*

 *Изучение гальваномагнитных эффектов в Полупроводники даёт обширную информацию о концентрациях носителей, о структуре энергетических зон Полупроводники и характере процессов рассеяния.*

 *Термоэлектрические явления в полупроводниках. Возможности использования термоэлектрических явлений в Полупроводники перспективны для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую, а также для охлаждения. Полупроводниковые термоэлементы позволяют получать кпд преобразования ~10% или охлаждение до 230 К. Причиной больших (на несколько порядков больших, чем в металлах) величин термоэдс и коэффициентов Пельтье (см. Пельтье эффект) в Полупроводники является относительная малость концентрации носителей. Электрон, переходя со дна зоны проводимости Ec на уровень Ферми EF металла, находящегося в контакте с данным Полупроводники, выделяет энергию (теплоту Пельтье) П = Ec EFили поглощает её при обратном переходе. С термодинамической точки зрения EF есть химический потенциал электронов и поэтому он должен быть одинаков по обе стороны контакта. В Полупроводники в области примесной проводимости величина П = Ec EFопределяется условием: n = Nd— Na. При не слишком высокой концентрации примесей она оказывается большой (П = Ec EF>> kT) и относительно быстро возрастающей с ростом температуры, что обеспечивает большие значения П и термоэдс а, связанной с П соотношением: П = aТ.*

 *В металлах EFлежит глубоко в разрешенной зоне и из-за очень сильного вырождения в переносе тока принимают участие лишь электроны с энергиями очень близкими к EF. Среднее изменение энергии электрона при прохождении контакта двух металлов оказывается поэтому очень малым: П ~ kT.*

*Контактные явления, р—n-переход. Контакты Полупроводники с металлом или с др. Полупроводники обладают иногда выпрямляющими свойствами, т. е. значительно эффективнее пропускают ток в одном направлении, чем в обратном. Это происходит потому, что в приконтактной области изменяется концентрация или даже тип носителей тока, т. е. образуется пространственный заряд, обеспечивающий контактную разность потенциалов, необходимую для выравнивания (в состоянии равновесия) уровней Ферми по обе стороны контакта. В отличие от металлов, в Полупроводники эта область оказывается достаточно широкой, чтобы при малой концентрации носителей обеспечить нужный перепад потенциала. Если знак контактной разности потенциалов таков, что концентрация носителей в приконтактной области становится меньшей, чем в объёме Полупроводники, то приконтактный слой определяет электросопротивление всей системы. Внешняя разность потенциалов дополнительно уменьшает число носителей в приконтактной области, если она добавляется к контактной разности потенциалов или, наоборот, увеличивает их концентрацию, если знак её противоположен. Т. о., сопротивление контакта для токов в прямом и обратном направлениях оказывается существенно разным, что и обеспечивает выпрямляющие свойства контакта (барьер Шотки).*

 *Такие контакты явились первыми полупроводниковыми приборами (выпрямители, детекторы), однако развитие полупроводниковой электроники началось лишь после того, как были созданы р—n-переходы (см. Электронно-дырочный переход) — контакты областей Полупроводники с разным типом проводимости внутри единого полупроводникового кристалла. Контактная разность потенциалов в этом случае близка к ширине запрещенной зоны, т.к. EFв n-области лежит вблизи дна зоны проводимости Ec, а в р-области — вблизи валентной зоны Eu. Уменьшающая её внешняя разность потенциалов вызывает диффузионные потоки электронов в р-область и дырок в n-область (инжекцию неосновных носителей тока). В обратном направлении р—n-переход практически не пропускает ток, т.к. оба типа носителей оттягиваются от области перехода. В Полупроводники с большой длиной диффузии, таких, как Ge и Si, инжектированные одним р —n -переходом неравновесные носители могут достигать другого, близко расположенного р—n-перехода, и существенно определять ток через него. Ток через р—n-переход можно изменять, создавая вблизи него неравновесные носители каким-либо др. способом, например освещением. Первая из этих возможностей управления током р—n -перехода (инжекция) является физической основой действия транзистора, а вторая (фотоэдс) — солнечных батарей.*

 *Горячие носители. Нелинейные явления в полупроводниках. Относительная малость концентрации свободных носителей и их средней энергии в Полупроводники (по сравнению с металлами), а также большие длины свободного пробега приводят к тому, что не только концентрации, но и распределение по энергиям носителей тока в соответствующей зоне сравнительно легко и в широких пределах можно изменять различными внешними воздействиями. Вместе с энергией носителей меняются и др. их характеристики (эффективная масса, время свободного пробега, подвижность и т.п.).*

 *Наиболее важно воздействие сильных электрических полей, которые способны изменять распределение носителей по энергиям и их концентрации. Для этого часто бывают достаточны поля ~ 100—1000 в/см, а иногда ещё меньше (см. ниже). Рассеиваясь на примесях и полностью утрачивая при этом направленность своего движения по полю, электрон вообще не отдаёт энергию, а при испускании фононов отдаёт лишь малую её долю d << 1. Поэтому, когда энергия, набираемая носителем за счёт ускорения его полем Е на длине свободного пробега l, равная eEl, становится столь большой, что deEl > kT, то электрон уже не способен полностью отдагь её на возбуждение колебаний решётки и его средняя энергия начинает возрастать. Существенно, что из-за хаотического изменения скорости при рассеянии возрастает именно энергия хаотического движения, а скорость направленного движения остаётся по-прежнему относительно малой (горячие носители). Более того, из-за возрастания числа столкновений с фононами, с ростом энергии носителей увеличение uд с дальнейшим ростом поля может замедлиться, а потом и вообще прекратиться. В результате, разогрев полем носителей тока приводит к отклонениям от закона Ома, причём характер этих отклонений весьма различен для разных Полупроводники и даже для одного и того же Полупроводники в зависимости от температуры, присутствия каких-либо специфических примесей, наличия магнитного поля и т.п. (рис. 6). Полупроводники с нелинейными характеристиками находят широкое применение в различных приборах полупроводниковой электроники.*

*Рис. 6. Различные типы нелинейных зависимостей плотности тока j = ennд от напряжённости электрического поля Е в полупроводниках; а — насыщающаяся; б — N-oбразная; в — S-oбразная.*

 *Если в некоторой области полей дрейфовая скорость убывает с ростом поля Е, то равномерное распределение тока по образцу при полях, больших некоторого критического, оказывается неустойчивым и вместо него спонтанно возникают движущиеся в направлении тока области (домены), в которых поле во много раз больше, чем в остальной части образца, а концентрация носителей также сильно отличается от её среднего по образцу значения. Прохождение доменов сопровождается сильными периодическими осцилляциями тока. Полупроводники в таких условиях является генератором электрических колебаний, иногда весьма высокочастотных (~1011гц). Это явление, связанное с N-образной характеристикой Полупроводники (рис. 6, б), называется Ганна эффектом и наблюдается в GaAs n-типа и некоторых соединениях типа AIIIBV. Оно объясняется тем, что электроны, находившиеся в Г-минимуме зоны проводимости, где их эффективная масса мала, под действием поля набирают энергию, достаточно большую (~0,35 эв) для перехода в D-минимум, где эффективная масса значительно больше, в результате чего их дрейфовая скорость уменьшается.*

 *В Полупроводники, обладающих пьезоэлектрическими свойствами (AIIIBV, AIIBVI, Te), где упругие волны в кристаллической решётке сопровождаются возникновением электрического поля, увеличивающим их взаимодействие с носителями, аналогичные нелинейные эффекты возникают также из-за отклонения от равновесного распределения фононов. В этих веществах поток носителей становится интенсивным излучателем упругих волн, когда дрейфовая скорость носителей превышает скорость звука. Электрический потенциал упругой волны достаточно большой амплитуды захватывает носители, т. е. заставляет их собираться в областях минимума этого потенциала, так что они движутся вместе с волной. Если дрейфовая скорость сгустка носителей превышает скорость волны, то волна тормозит их своим полем, отбирая у них энергию, и поэтому усиливается сама. В результате, достигнув скорости звука, дрейфовая скорость перестаёт нарастать с ростом поля, а все дальнейшие затраты энергии внешнего поля идут на усиление упругих волн. В таком режиме пьезополупроводники используются для усиления и генерации ультразвука.*

*Отклонения от закона Ома, включая и характеристики, показанные на рис. 6, могут быть вызваны не только нелинейной зависимостью uд от Е, но и изменением концентрации носителей под действием электрического поля, например из-за изменения скорости захвата носителей какими-либо примесями в условиях разогрева полем. Самым распространённым механизмом изменения концентрации носителей в сильном поле является ударная ионизация, когда горячие носители, набравшие энергию большую, чем ширина запрещенной зоны Полупроводники, сталкиваясь с электронами валентной зоны, выбрасывают их в зону проводимости, создавая тем самым новые электронно-дырочные пары.*

 *В достаточно сильном поле рожденные в результате ударной ионизации неравновесные носители могут за время своей жизни также создать новые пары, и тогда процесс нарастания концентрации носителей принимает лавинообразный характер, т. е. происходит пробой. В отличие от пробоя диэлектриков, пробой Полупроводники не сопровождается разрушением кристалла, т.к. пробивные поля для Полупроводники с шириной запрещенной зоны DE ~ 1—1,5 эв относительно невелики (£ 105в/см, а в InSb £ 250 в/см). Специфичный для Полупроводники пробой, связанный с ударной ионизацией примесей, имеющих малую энергию ионизации, при низких температурах происходит в полях ~1—10 в/см.*

*Электрическое поле может и непосредственно переводить валентный электрон в зону проводимости, т. е. рождать электронно-дырочные пары. Этот эффект имеет квантовомеханическую природу и связан с «просачиванием» электрона под действием внешнего поля через запрещенную зону (см. Туннельный эффект). Он наблюдается обычно лишь в весьма сильных полях, тем больших, чем шире запрещенная зона. Такие поля, однако, реализуются во многих полупроводниковых приборах; в ряде случаев туннельный эффект определяет характеристики этих приборов (см. Туннельный диод).*

*Экспериментальные методы исследования полупроводников (наиболее распространённые). Ширина запрещенной зоны DE, так же как и положение более высоких разрешенных зон, могут быть определены из спектров собственного поглощения или отражения света. Оптические методы особенно href ="../94/155.htm">эффективны в сочетании с воздействиями электрического поля, деформацией кристалла и др. (модуляционные методы). Минимальная ширина запрещенной зоны определяется также и по температурной зависимости собственной проводимости или по положению красной границы собственной фотопроводимости. Наиболее полные и точные сведения об эффективных массах дают исследования циклотронного резонанса и магнитооптических явлений (см. Магнитооптика). Для Полупроводники, в которых эти методы не удаётся использовать, например из-за малой подвижности носителей, оценить массу и плотности состояний можно по величине термоэдс. В некоторых случаях эффективны исследования гальваномагнитных явлений в сильных магнитных полях, особенно в вырожденных Полупроводники, где наблюдаются различные квантовые осцилляции типа Шубникова — Де Хааза эффекта. Основным методом измерения концентрации носителей и определения их знака в случае примесной проводимости является эффект Холла. Знак носителей может быть установлен и по направлению термоэдс. В сочетании с измерениями проводимости эффект Холла позволяет оценить и подвижность носителей. Положение примесных уровней в запрещенной зоне определяют по красной границе фотопроводимости или чаще по температурной зависимости примесной проводимости. Фотопроводимость, а также инжекция с контактов используются для определения времени жизни и длины диффузии неравновесных носителей.*

 *Л. В. Келдыш.*

*Историческая справка. Хотя Полупроводники как особый класс материалов были известны ещё к концу 19 в., только развитие квантовой теории позволило понять особенности диэлектриков, Полупроводники и металлов (Уилсон, США, 1931). Задолго до этого были обнаружены такие важные свойства Полупроводники, как выпрямление тока на контакте металл — Полупроводники, фотопроводимость и др. и построены первые приборы на их основе. О. В. Лосев доказал возможность использования полупроводниковых контактов для усиления и генерации колебаний — кристаллические детекторы. Однако в последующие годы кристаллические детекторы были вытеснены электронными лампами и лишь в начале 50-х гг. с открытием транзисторного эффекта (Бардин, Браттейн, Шокли, США, 1948) началось широкое использование Полупроводники (главным образом Ge и Si) в радиоэлектронике (см. Полупроводниковая электроника). Одновременно началось интенсивное изучение физики Полупроводники, чему способствовали успехи, достигнутые в технологии очистки кристаллов и их легирования. Интерес к оптическим свойствам Полупроводники возрос в связи с открытием вынужденного излучения в GaAs (Д. Н. Наследов, А. А. Рогачёв, С. М. Рывкин, Б. В. Царенков, СССР, 1962), что привело к созданию полупроводниковых лазеров вначале на р—n-переходе [Холл (США) и Б. М. Вул, А. Полупроводники Шотов и др. (СССР)], а затем на гетеропереходах (Ж. И. Алферов и др.).*

 *Широкие исследования Полупроводники в СССР были начаты ещё в конце 20-х гг. под руководством А. Ф. Иоффе в Физико-техническом институте АН СССР. Многие из основных теоретических понятий физики Полупроводники впервые сформулировали Я. И. Френкель, И. Е. Тамм, Б. И. Давыдов, Е. Ф. Гросс, В. А. Жузе, В. Е. Лашкарев, В. М. Тучкевич и др. Они же внесли значительный вклад в изучение Полупроводники и их техническое применение.*

 *Лит.: Иоффе А. Ф., Физика полупроводников, М. — Л., 1957; Шокли В., Теория электронных полупроводников, пер. с англ., М., 1953; Смит Р., Полупроводники, пер. с англ., М., 1962; Полупроводники. Сб. ст., под ред. Н. Б. Хеннея, пер. с англ., М., 1962; Ансельм А. И., Введение в теорию полупроводников, М. — Л., 1962; Блатт Ф., Физика электронной проводимости в твердых телах, пер. с англ., М., 1971; Стильбанс Л. С., Физика полупроводников, М., 1967; Пикус Г. Е., Основы теории полупроводниковых приборов, М., 1965; Гутман Ф., Лайонс Л., Органические полупроводники, пер. с англ., М., 1970; Остин И., Илуэлл Д., Магнитные полупроводники, «Успехи физических наук», 1972, т. 106, в. 2; Алексеев А. А., Андреев А, А., Прохоренко В. Я., Электрические свойства жидких металлов и полупроводников, там же, т. 106, в. 3.*