Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 4

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

И. М. ЦИДИЛЬКОВСКИЙ

К ВОПРОСУ ОБ ИОННОЙ И ГОМЕОПОЛЯРНОЙ СВЯЗИ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 16 II 1955)

Принято считать ([1–6]), что большинство полупроводниковых кристаллов — окислов, сульфидов, селенидов и теллуридов металлов, в том числе типичные полупроводники Cu_2O, ZnO, PbS, PbSe, обладают ионными решетками. Между тем имеется ряд указаний на то, что в ZnO, Cu_2O, PbS и др. преобладает не ионная, а гомеополярная связь. Так, например, рентгено- и электронографические исследования ZnO ([7]) показали, что электронное облако распределено не сферически симметрично вокруг атомов цинка и кислорода, а сосредоточено между атомом цинка и ближайшим атомом кислорода — это означает, что в кристалле ZnO имеются выраженные ковалентные связи.

Особого внимания заслуживают те свойства кристаллов, которые связаны с переносом электричества в них. Формулы Фрелиха и Мотта ([8]) и Пекара ([1]) для подвижности носителей тока в ионных кристаллах не имеют, на наш взгляд, достоверного экспериментального подтверждения. Действительно, экспонента, которой аппроксимируется экспериментальная зависимость подвижности носителей тока от температуры в Cu_2O, получается главным образом за счет одной далеко отстоящей от остальных точек, измеренной Энгельгардом ([9]) при температуре жидкого кислорода. Кроме того, авторы ([10]) показали, что образцы Энгельгарда не были свободны от внедрений окиси меди, что могло служить причиной большого разброса экспериментальных значений подвижности.

Новейшие измерения электропроводности и эффекта Холла в закиси меди приводят к зависимостям: $u \sim T^{-3/2}$ (u — подвижность носителей тока, T — температура) при $T < 300\,^\circ\mathrm{K}$ ([11]); $u \sim T^{-5}$ при $T < 423\,^\circ\mathrm{K}$ и $u \sim T^{-7}$ при $T > 423\,^\circ\mathrm{K}$ ([12]). В кристаллах ZnO подвижность носителей тока очень слабо растет с понижением температуры, а при температурах ниже $\sim 140\,^\circ\mathrm{K}$ и вовсе перестает возрастать ([13, 14]). Температурная зависимость подвижности электронов в PbS, полученная экспериментально Ю. А. Дунаевым и Ю. П. Маслаковцем ([15]), аппроксимируется в ([1]) тоже экспонентой. При этом из сравнения теории с экспериментом значение характеристической температуры Θ найдено равным $865\,^\circ\mathrm{K}$, в то время как в ([16]) для PbS приводится значение $\Theta \sim 223\,^\circ\mathrm{K}$. Далее, в области температур, где экспериментальные данные представлены экспонентой, как для Cu_2O, так и для PbS плохо соблюдается необходимое условие $T \ll \Theta$. Как показывает проверка, экспериментальная кривая $u(T)$ ([15]) хорошо аппроксимируется на всем исследованном температурном интервале степенной функцией вида $u \sim T^{-2,3}$. Итак, ни у Cu_2O, ни у PbS зависимость $u(T)$ не соответствует теоретическим формулам для ионных кристаллов.

С целью нахождения иных путей к решению вопроса о причинах

расхождения теории с экспериментом нами были предприняты исследования термо- и гальваномагнитных явлений в PbS, PbSe, PbTe и — в небольшом интервале температур — в Cu_2O. Исследования электропроводности и эффекта Холла, с одной стороны, и эффекта Нернста — Эттингсгаузена (Н. Э.), с другой (на одних и тех же образцах), дали возможность надежно установить температурную зависимость подвижности носителей тока. Выбор эффекта Н. Э. определяется не только тем обстоятельством, что он позволяет непосредственно определять величину подвижности носителей тока, но главным образом тем, что он является среди всех гальвано- и термомагнитных эффектов наиболее удобным и надежным индикатором характера взаимодействия носителей тока с решеткой, т. е. в конечном счете индикатором типа химической связи кристаллов с проводимостью одного знака.

В случае слабых эффективных магнитных полей ($uH/c \ll 1$) безразмерное поле Н. Э.

$$\mathcal{E}_y = \frac{E_y}{\frac{k}{l}\frac{dT}{dx}} = \frac{1-n}{2} a_n \frac{uH}{c}, \qquad (1)$$

где E_y — поле Н. Э.; H — напряженность магнитного поля; dT/dx — градиент температуры в полупроводнике; c — скорость света; n — показатель степени в формуле для зависимости длины свободного пробега носителей тока l от скорости v: $l = l_0(T)\, v^n$; $a_n = \frac{3\sqrt{\pi}\,\Gamma(n+3/2)}{4\Gamma^2(n/2+2)}$; Γ — гамма-функция.

Согласно теории для полупроводников с атомной решеткой (при учете рассеяния носителей тока на акустических колебаниях решетки) $n = 0$, для ионных кристаллов при $T \ll \Theta$ $n = 1$, при $T \gg \Theta$ $n = 2$ по блоховской схеме электронов в периодическом поле и $n = 4$ согласно теории поляронов С. И. Пекара; для случая рассеяния носителей тока на дефектах решетки $n = 4$. Таким образом, согласно теории знак эффекта Н. Э. должен однозначно определяться типом химической связи в кристалле (рассеяние на дефектах решетки должно сказаться лишь при достаточно низких температурах): эффект должен быть положительным для гомеополярной связи и отрицательным для ионной.

Измерения производились на поликристаллических образцах, часть из которых получена охлаждением расплава после синтезирования, часть — горячим прессованием порошка. Образцы закиси меди получены обычным путем окисления медных пластинок при температуре ≈ 1000°C. Магнитное поле в опытах составляло 9200—9300 эрст. Эффект Н. Э. исследовался в интервале температур $-150 \div +200$ °C; электропроводность и эффект Холла измерялись и при более высоких температурах. Для измерений эдс применялась потенциометрическая схема чувствительностью 10^{-7} в. Общая погрешность эксперимента не превышала 1%.

У всех исследованных полупроводников с проводимостью одного знака эффект Н. Э. оказался положительным *. Специально было проверено на образцах PbSe и PbTe, что знак эффекта не зависит от типа проводимости (дырочная или электронная). Отметим, что, кроме указанных выше веществ, нами были исследованы образцы с явным преобладанием гомеополярной связи (HgSe) и интерметаллические соединения (InSb). Здесь мы ограничимся указанием, что и у этих веществ знак эффекта Н. Э. положителен.

---

* Отметим, что положительный знак эффекта Н. Э. наблюдался также другими авторами на закиси меди ([17]) и на кремнии ([18]).

Положительный знак эффекта свидетельствует о том, что $n < 1$. При этом условии существующая теория предсказывает лишь одно возможное значение n, а именно $n = 0$. Чтобы определить значение n, мы на одной установке одновременно с поперечным эффектом Н. Э. измеряли и продольный эффект Н. Э.

Безразмерное поле продольного эффекта Н. Э. при $uH/c \ll 1$

$$\mathscr{E}_x = \frac{E_x}{\frac{k}{l}\frac{dT}{dx}} = (1-n)\left(b_n - \frac{a_n^2}{2}\right)\left(\frac{uH}{c}\right)^2, \qquad (2)$$

где $b_n = \frac{9\pi}{16}\frac{\Gamma(3n/2+1)}{\Gamma^3(n/2+2)}$. Из (1) и (2) имеем:

$$\frac{\mathscr{E}_y^2}{\mathscr{E}_x} = \frac{1-n}{4}\frac{a_n^2}{b_n - \frac{a_n^2}{2}} = C(n). \qquad (3)$$

Величина $C(n)$ вычислена нами для различных n: при $n = 0$ $C = +0{,}3233$; при $n = 1$ $C = 0$; при $n = 2$ $C = -0{,}4262$ и при $n = 4$ $C = -0{,}7025$.

В области низких температур (на рис. 1 левее излома кривой) были определены при помощи формулы (3) значения C для всех исследованных полупроводников, за исключением Cu_2O, где продольный эффект Н. Э. не удалось измерить. Экспериментальные значения C для разных образцов находятся в пределах $+0{,}25 \div +0{,}35$, а это и значит, что при низких температурах $n = 0$.

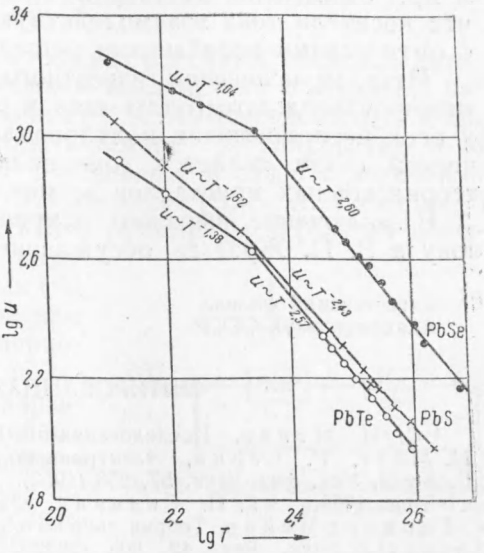


Рис. 1

В области высоких температур (правее излома) величина $\mathscr{E}_x$ становится малой, и ошибка в определении C, а следовательно, и n, возрастает.

Температурная зависимость подвижности носителей тока у исследованных образцов, определенная по эффекту Н. Э., полностью совпадает с данными измерений электропроводности и эффекта Холла. На рис. 1 представлена зависимость подвижности, вычисленной по эффекту Н. Э., от температуры для PbS (σ электронная), PbSe (σ дырочная) и PbTe (σ электронная), у которых при 300 °K электропроводности равны, соответственно, 450, 165 и 240 $ом^{-1}\,см^{-1}$. У этих полупроводников температурный коэффициент проводимости до температур 450—500 °C отрицателен.

При комнатных и более высоких температурах зависимость $u(T)$ у всех образцов примерно одинакова: $u \sim T^{-2,4} \div T^{-2,6}$. С понижением температуры возрастает роль рассеяния носителей тока на дефектах решетки, и подвижность изменяется с температурой медленнее: $u \sim T^{-1,0} \div T^{-1,8}$.

Эффект Н. Э. у образцов Cu_2O с $\sigma = 1{,}38 \div 1{,}40 \cdot 10^{-4}$ $ом^{-1}\,см^{-1}$ был исследован в небольшой температурной области. Температурная зависимость подвижности дырок, определенная по эффекту Н. Э. (табл. 1), соответствует закону $u \sim T^{-5}$, что совпадает с результатами [12].

Таблица 1

T в °K	326,7	332,1	350,2	363,6	386,7
u в см²/сек	97,5	93,5	71,6	54,5	43,7

Таким образом, ни у одного из исследованных полупроводников не обнаружено ни экспоненциальной зависимости $u(T)$, как этого требует теория ионных кристаллов при $T \ll \Theta$, ни зависимости $u \sim T^{-1/2}$, как должно было бы быть при $T \gg \Theta$. Следует отметить, что зависимость $u \sim T^{-2,3} \div T^{-2,5}$ наблюдалась рядом авторов в PbS ([19]), PbSe и PbTe ([19], [20]), HgSe ([21]), p-Ge ([22]), Cu_2O (при температурах ниже комнатной) ([11]) и др. Это свидетельствует о недостаточности теории атомных полупроводников, согласно которой подвижность носителей тока $u \sim T^{-3/2}$. Возможно, что в таких кристаллах, как PbS, PbSe и др., отклонения от теории гомеополярных кристаллов связаны с тем, что носители тока взаимодействуют не только с акустическими, но и с оптическими колебаниями решетки*.

Итак, на основании известного нам экспериментального материала можно утверждать (опять-таки в рамках существующей теории), что у всех исследованных полупроводников преобладающим типом химической связи является гомеополярная связь и что именно поэтому теория ионных кристаллов не могла получить на них подтверждения.

В заключение выражаю искреннюю благодарность Х. И. Амирханову и В. П. Жузе за обсуждение результатов и ценные замечания.

Дагестанский филиал
Академии наук СССР

Поступило
11 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. И. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, 1951. [2] Н. Мотт, Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, 1950. [3] Г. Буш, Усп. физ. наук, **57**, 258 (1952). [4] Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, 1949. [5] Г. И. Сканави, Физика диэлектриков, 1949. [6] М. Борн, М. Гепперт-Мейер, Теория твердого тела, 1938. [7] H. J. Yearian, K. Lark-Horovitz, Phys. Rev., **42**, 905 (1932); K. Lark-Horovitz, H. J. Yearian, J. D. Howe, Phys. Rev., **47**, 331 (1935); H. J. Yearian, Phys. Rev., **48**, 631 (1936); K. Lark-Horovitz, C. H. Ehrhardt, Phys. Rev., **55**, № 6, 605 (1939); H. H. James, V. A. Johnson, Phys. Rev., **56**, № 1, 119 (1939). [8] H. Fröhlich, N. F. Mott, Proc. Roy. Soc., **171**, 496 (1939). [9] E. Engelhard, Ann. d. Phys., **17**, 501 (1933). [10] G. Blankenberg, O. Böttger, Ann. d. Phys., **10**, 241 (1952). [11] P. Schmidt, Ann. d. Phys., **14**, 265 (1954). [12] W. Feldmann, Phys. Rev., **64**, 113 (1943). [13] O. Fritsch, Ann. d. Phys., **22**, 375 (1935). [14] S. E. Harrison, Phys. Rev., **93**, 52 (1954). [15] Ю. А. Дунаев, Ю. П. Маслаковец, ЖЭТФ, **17**, 901 (1947). [16] Intern. Crit. Tabl., **5**, 90 (1929). [17] М. М. Носков, ЖЭТФ, **7**, 401 (1937). [18] G. Gottstein, Ann. d. Phys., **43**, 1079 (1914). [19] R. A. Smith, Advances Phys., **2**, 321 (1953). [20] S. J. Silverman, H. Levinstein, Phys. Rev., **94**, 871 (1954). [21] А. И. Блум, А. Р. Регель, ЖТФ, **21**, 316 (1951). [22] F. J. Morin, Phys. Rev., **93**, 62 (1954). [23] Т. А. Конторова, ЖТФ, **24**, 2217 (1954).

* Когда настоящая работа была подготовлена к печати, появилась статья Т. А. Конторовой ([23]), в которой учет взаимодействия носителей тока с оптическими колебаниями решетки при высоких температурах позволил теоретически обосновать температурную зависимость подвижности $u \sim T^{-3/2}$ для ряда полупроводников. Однако следует отметить, что полученная Конторовой зависимость длины свободного пробега носителей тока от энергии w ($l \sim 1/w$) не дает возможности рассчитать гальвано- и термомагнитные эффекты обычным путем.