

К ТЕОРИИ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО УШИРЕНИЯ ПРИМЕСНЫХ УРОВНЕЙ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Э. А. КАСАМАНЯН

Исследуется „классическое“ уширение примесных уровней в компенсированном полупроводнике, связанное с общим изменением потенциала в окрестности данного примесного центра благодаря воздействию остальных. В случае экранированного (свободными носителями) потенциала примесей используется стандартное хаотическое усреднение по конфигурациям примесей. Рассматривается также случай полного отсутствия экранирования статических зарядов свободными; предложен более реалистичный способ усреднения, позволяющий корректно учитывать вклад больших расстояний (между разноименными зарядами). Вычисляется концентрационная зависимость ширины уровня в обоих случаях.

Влияние примеси на энергетический спектр электронов в полупроводниках существенным образом зависит от ее концентрации. Для систем со сравнительно малой концентрацией примесных центров можно рассматривать задачу об одном электроне в поле одного центра и таким образом исследовать примесные уровни в полупроводниках. Однако одноцентровый подход приводит (разумеется в отсутствие взаимодействия электрона с другими отклонениями от идеальности кристалла, например, с фононами) к появлению δ -образных особенностей плотности состояний, т. е. к пренебрежению шириной уровня. В реальных условиях уровень имеет конечную ширину, зависящую, например, от концентрации примеси.

Теория концентрационного уширения уровней в твердых растворах (без специализации конкретного вида квазичастиц) была разработана в работе И. М. Лифшица [1] (см. также обзорную статью [2]). Было показано, что в случае дальнего действия потенциала основным является „классическое“ уширение уровней, связанное с общим понижением потенциала в окрестности данного центра благодаря воздействию остальных. В случае короткого действия потенциала уширение, в основном, связано с перекрытием волновых функций локальных состояний.

В условиях, типичных для полупроводников, потенциал обычно дальнего действия (т. е. радиус экранирования превышает радиус локального состояния). Поэтому достаточно ограничиться исследованием классического вклада в уширение. В полупроводниках примеси могут быть заряженными и, из-за условия нейтральности системы, необходимо принимать во внимание заряды противоположного знака. В случае донорной примеси, в поле которой электрон может локализоваться, нейтральность системы обеспечивается наличием либо акцепторов (случай компенсации), либо других электронов (полупроводник

n-типа). В настоящей работе исследуется концентрационное (классическое) уширение примесных уровней в полупроводниках. В отличие от [1] мы примем во внимание примеси двух сортов (заряженные) и укажем способ преодоления трудностей в случае кулоновских потенциалов.

§ 1. Классическое уширение уровней в модели хаотического усреднения

При исследовании энергетического спектра неупорядоченных структур одним из необходимых условий является усреднение по конфигурациям примесей и, следовательно, принятие той или иной модели. Одной из них является хорошо известная модель хаотического усреднения.

Мы рассмотрим случай компенсации, т. е. предположим, что в системе имеются доноры и акцепторы, со средними концентрациями n_d и n_a соответственно. Помимо этого пусть в системе имеются носители заряда (электроны и дырки), приводящие к экранированию статических зарядов, а также обеспечивающие нейтральность системы в целом (при $n_a \neq n_d$). Для исследования классического уширения уровней выделим один донорный центр, расположив его в начале координат. Взаимодействие электрона с этим центром может привести к образованию локального состояния. Наличие в системе других примесных центров (в классическом случае) приводит к сдвигу этого уровня. Согласно теории возмущений, случайный сдвиг уровня есть

$$\Delta E = \sum_{i=1}^{N_d} V_d(\vec{X}_i) + \sum_{i=1}^{N_a} (V_a(\vec{R}_i)), \quad (1)$$

где \vec{X}_i — координаты i -го донорного центра, $V_d(\vec{X}_i)$ — его потенциал, N_d — полное их число (кроме выделенного); второе слагаемое соответствует акцепторам. Будем считать, что примеси расположены хаотично. При $V_a = -V_d \equiv V > 0$ и в пределе $\Omega \rightarrow \infty$ (Ω — объем системы), после выполнения стандартного усреднения, для плотности состояний получаем формулу (см. [1,3]).

$$\rho(E) = \frac{n_d}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} ds e^{i\eta s + \alpha_2(s)}, \quad (2)$$

где $\eta = E - E_0$, E_0 — положение локального уровня;

$$\begin{aligned} \alpha_2(s) = & - (n_d + n_a) \int d\vec{r} [1 - \cos sV(r)] - i(n_d - n_a) \times \\ & \times \int d\vec{r} [sV(r) - \sin sV(r)]. \end{aligned} \quad (3)$$

Мы рассмотрим случай $n_d \sim n_a$, когда второе слагаемое в (3) мало. Оставшаяся часть есть четная функция s , вследствие чего плотность состояний становится симметричной относительно E_0 . В случае примесей одного типа, как известно (см. [1]), плотность состояний резко антисимметрична относительно E_0 . Далее, основной вклад в плотность состояний (2) дают сравнительно малые значения переменной интегрирования s , поэтому выражение для $a_2(s)$ можно вычислить разложением косинуса в ряд. Мы ограничимся первым неисчезающим приближением, что соответствует приближению малых флуктуаций. Как известно [3], в случае сильного легирования, эта аппроксимация может стать недостаточной, но в сильно легированном полупроводнике вообще не существует уровней вблизи одного центра, ибо радиус локального состояния превышает среднее расстояние между примесными центрами.

В случае слабого легирования, когда вообще можно говорить об уровнях, а также при условии $n_d \sim n_a \equiv n$, наша аппроксимация оказывается достаточной. Поэтому вместо (3) приближенно имеем

$$a_2(s) = -\gamma s^2, \quad \gamma = n \int d\vec{r} V^2(\vec{r}) > 0. \quad (3a)$$

Подставляя теперь выражение (3a) в формулу (2), для плотности состояний получаем хорошо известный гауссовский вид

$$\rho(E) = \frac{n}{\sqrt{4\pi\gamma}} \exp\left\{-\frac{(E-E_0)^2}{4\gamma}\right\}. \quad (4)$$

В частности, в случае потенциала Дебая, для эффективной ширины уровня имеем

$$\Delta = 2\sqrt{\gamma} = |E_0| 4\sqrt{2\pi} (n^{1/3} a_0)(r_0 n^{1/3})^{1/2}, \quad (5)$$

где a_0 — боровский радиус в кристалле, $|E_0|$ — теперь уже боровская энергия в кристалле. Как видим, ширина уровня зависит от радиуса экранирования r_0 , определяющегося здесь свободными носителями заряда. Интерес может представить случай полной компенсации ($n_a = n_d$) при низких температурах, когда свободных носителей заряда может и вовсе не быть. Это приводит к отсутствию рассмотренного выше экранирования ($r_0 \rightarrow \infty$) со всеми вытекающими отсюда последствиями. Однако в этом случае нарушается условие применимости формулы (4). Действительно, она получена из теории возмущений с последующим хаотическим усреднением. Пределы ее применимости определяются очевидным условием $\frac{\Delta}{|E_0|} \ll 1$, накладывающим ограничение (сверху) на радиус экранирования. В отсутствие экранирующих носителей потенциалы заряженных примесных атомов являются кулоновскими. Следует подчеркнуть, что расходимость в γ (при $r_0 \rightarrow \infty$) возникает именно из-за хаотического усреднения. Ниже мы покажем, что теория возмущений для сдвига уровня (1) остается в силе, если отказаться

от хаотического усреднения и выбрать несколько более реалистичскую модель. Очевидно, результаты, полученные на основе модельных предположений, представляют интерес лишь тогда, когда они слабо зависят от принятой модели. Поэтому мы рассмотрим другую модель и сравним результаты обеих моделей.

§ 2. Случай компенсации

В соответствии со сказанным выше мы здесь рассмотрим случай полной компенсации, когда экранирование статических зарядов свободными вообще отсутствует. Прежде всего необходимо яснее представить себе причины, приводящие к неприменимости хаотического усреднения в случае кулоновских потенциалов. Как легко убедиться, расходимость в $a_2(s)$ ((3) или (3.а)) возникает (при $r_0 \rightarrow \infty$) из-за больших расстояний. Причина заключается в медленности падения потенциала и в предположении, что расстояния между разноименными зарядами с равной вероятностью могут принимать значения от нуля до бесконечности. В случае кулоновских потенциалов оказываются существенными именно большие расстояния, имеющие большой удельный вес. Вследствие этого не компенсируется медленность падения потенциала. В реальном образце даже в отсутствие корреляции разноимен-

ные заряды находятся в среднем на расстояниях порядка $n^{\frac{1}{3}}$. Хаотическое усреднение, однако, допускает их бесконечное удаление. В случае эффективного экранирования потенциала это обстоятельство не существенно. Действительно, „удельный вес“ тех или иных расстояний (а также число примесных центров) пропорционален объему $\Omega \sim x^3$, в то время как с увеличением x потенциал экспоненциально убывает. В кулоновском случае это — не так. Чтобы корректно учесть вклад больших расстояний, необходимо несколько видоизменить способ усреднения.

Плотность состояний выражается через среднее

$$\begin{aligned} & \langle \exp \left\{ i s \sum_{i=1}^N [V(\vec{R}_i) - V(\vec{X}_i)] \right\} \rangle = \\ & = \int d\vec{R}_1 d\vec{X}_1 \cdots d\vec{R}_N d\vec{X}_N P(\vec{R}_1, \vec{X}_1, \cdots, \vec{R}_N, \vec{X}_N) \prod_{i=1}^N \exp \{ i s \times \\ & \quad \times [V(\vec{R}_i) - V(\vec{X}_i)] \}, \end{aligned} \quad (6)$$

где $P(\vec{R}_1, \vec{X}_1, \cdots, \vec{R}_N, \vec{X}_N)$ есть плотность вероятности распределения донорных (\vec{X}_i) и акцепторных (\vec{R}_i) атомов. Координаты \vec{X}_i и \vec{R}_i являются случайными величинами и, вообще говоря, могут принимать любые значения в объеме Ω . Из-за тождественности донорных атомов (соответственно, акцепторных атомов) плотность вероятности $P(\vec{R}_1, \vec{X}_1, \cdots, \vec{R}_N, \vec{X}_N)$

симметрична относительно всевозможных перестановок $\vec{R}_i \leftrightarrow \vec{R}_j$ ($\vec{X}_i \leftrightarrow \vec{X}_j$). Используя это обстоятельство, в дальнейшем мы будем одним и тем же индексом нумеровать ближайшие донорный и акцепторный атомы. Расстояние между ними $|\vec{R}_i - \vec{X}_i|$, в принципе, может быть любым. Однако большие расстояния $|\vec{R}_i - \vec{X}_i|$ имеют экспоненциально малую вероятность. Действительно, вероятность того, что в объеме Ω_i вокруг фиксированного донорного атома \vec{X}_i не находится ни одного акцепторного атома \vec{R}_i , есть

$$W_0^i = e^{-n\Omega_i} \left(N \rightarrow \infty, \Omega \rightarrow \infty, \frac{N}{\Omega} = n < \infty \right).$$

С другой стороны, вероятность того, что вблизи данного донорного атома находится какой-нибудь (а не данный!) акцепторный атом, есть

$$W_1^i = e^{-n\Omega_i} (n\Omega_i), \quad \Omega_i = \frac{4\pi}{3} |\vec{R}_i - \vec{X}_i|^3.$$

Фигурирующую в формуле (6) плотность вероятности мы разделим на N независимых частей

$$P(\vec{R}_1, \vec{X}_1, \dots, \vec{R}_N, \vec{X}_N) \approx \prod_{i=1}^N P_i(\vec{R}_i, \vec{X}_i), \quad (7)$$

где $P_i(\vec{R}_i, \vec{X}_i)$ есть „парная“ плотность вероятности. Поскольку одним и тем же индексом мы нумеруем ближайшие донорный и акцепторный атомы, то

$$P_i(\vec{R}_i, \vec{X}_i) \sim W_1^i.$$

Учитывая условие нормировки

$$\frac{1}{\Omega^2} \int d\vec{R}_i d\vec{X}_i P_i(\vec{R}_i, \vec{X}_i) = 1,$$

для „парной“ плотности вероятности получаем формулу

$$P_i(\vec{R}_i, \vec{X}_i) = \frac{n}{\Omega} \left[n \frac{4\pi}{3} |\vec{R}_i - \vec{X}_i|^3 \right] \exp \left\{ -n \frac{4\pi}{3} |\vec{R}_i - \vec{X}_i|^3 \right\}. \quad (8)$$

Во избежание недоразумений подчеркнем, что это не есть корреляционная функция двух фиксированных донорного и акцепторного атомов. Смысл формулы (8) очевиден. Если примеси распределены в среднем равномерно по образцу, то на расстояниях порядка среднего

$\frac{1}{3}$ от данного донорного атома подавляюще вероятно нахождение какого-нибудь акцепторного атома. Далее, учитывая выражения (7) и (8), из формулы (6) получаем

$$\langle \exp \left\{ i s \sum_{i=1}^N [V(\vec{R}_i) - V(\vec{X}_i)] \right\} \rangle = e^{\alpha(s)},$$

$$\alpha(s) = n^2 \int d\vec{r} d\vec{r}' \left(\frac{r'}{l} \right)^3 e^{-\left(\frac{r'}{l}\right)^3} \cdot [e^{i s [V(\vec{r} + \vec{r}') - V(\vec{r})]} - 1], \quad (9)$$

где

$$l = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \cdot n^{-1/3}.$$

В приближении малых флуктуаций, как и в предыдущем пункте, можно воспользоваться разложением по потенциалу взаимодействия. Тогда

$$\alpha(s) = -\gamma_1 s^2,$$

$$\gamma_1 = n^2 \int d\vec{r} d\vec{r}' \left(\frac{r'}{l} \right)^3 e^{-\left(\frac{r'}{l}\right)^3} V(\vec{r}) [V(\vec{r}) - V(\vec{r} + \vec{r}')]. \quad (10)$$

Следовательно, для плотности состояний имеем гауссовский вид (4), теперь, однако, эффективная ширина другая. В частности, в интересующем нас случае кулоновского вида потенциала $V(\vec{r})$ имеем

$$\Delta_1 = 2 \sqrt{\gamma_1} = |E_0| n^{1/3} a_0 \cdot b, \quad b = \frac{8}{3} \sqrt{3\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)} \sqrt{\frac{3\pi^2}{4}} \sim 7. \quad (11)$$

Как видим ширина уровня мала при условии

$$n^{1/3} a_0 \ll 1.$$

Это есть хорошо известный критерий слабого легирования. Сравнение результатов обеих моделей (ср. (11) с (5)) показывает, что ширина уровня зависит от модели. В модель хаотического усреднения входит „лишняя“ длина r_0 . Однако ширина уровня слабо зависит от модели, поскольку результаты предыдущего пункта справедливы при условии $r_0 n^{1/3} \lesssim 1$, что приводит к той же порядковой оценке (11)

По поводу модели настоящего пункта следует отметить следующее. Если учитывать примеси одного типа в случае кулоновского потенциала, с учетом также условия нейтральности, расходимость по-прежнему остается. Поэтому в подобных задачах нельзя ограничиться лишь изменением, вносимым условием нейтральности. В нашем случае оказывается возможным устранить расходимость, не применяя стандартного экранирования. Как видно из нашего рассмотрения, медленность падения кулоновских потенциалов на самом деле компенсируется статическими зарядами противоположного знака. Хотя в экспериментальных условиях трудно достичь полной компенсации, тем не менее наше рассмотрение не остается беспредметным.

Если радиус экранирования, определяемый свободными носителями, присутствующими из-за неполной компенсации, превышает среднее расстояние между примесными атомами, то необходимо явно принимать во внимание статические заряды противоположного знака. Иначе

говоря, для ширины уровня вместо выражения (5) необходимо пользоваться выражением (11).

До сих пор мы интересовались уширением мелких уровней в компенсированном полупроводнике. Однако изложенное с тривиальным изменением справедливо и в случае уширения глубоких уровней мелкими примесями. Действительно, основное предположение заключается в справедливости выражения (1) для случайного сдвига уровня. Последнее имеет место и в случае глубокого уровня, ибо для него также

волновая функция экспоненциально падает на расстояниях $n^{-\frac{1}{3}}$. Поэтому ширина уровня дается выражением (11), но формулу (4) следует заменить на

$$\rho(E) = \frac{n_i}{\sqrt{4\pi\gamma_1}} \exp \left\{ -\frac{(E - E_0^1)^2}{4\gamma_1} \right\}, \quad \gamma_1 = \frac{\Delta_1^2}{4},$$

E_0^1 — положение глубокого уровня, n_i — концентрация примеси, создающей этот уровень. Любопытно, что ширина уровня Δ_1 вообще не зависит от положения глубокого уровня.

В заключение обсудим вкратце случай примеси одного типа, например, доноров. Нейтральность системы обеспечивается наличием компенсирующих электронов. В соответствии с теорией возмущений в сдвиг уровня (1) вместо акцепторного потенциала следует подставить самосогласованный потенциал, например, в приближении Хартри

$$V_a \rightarrow V_e = \int d\vec{r}_j \psi^*(\vec{r}_j) V(\vec{x}_0 - \vec{r}_j) \psi(\vec{r}_j),$$

где $\psi(\vec{r}_j)$ — волновая функция j -го электрона, \vec{x}_0 — координаты рассмотренного электрона, находящегося вблизи ранее выбранного донорного центра. Очевидно, вклад электронов в уширение существенно зависит от их волновых функций. Если считать, что электроны почти свободны, то они приводят лишь к сохранению условия нейтральности

(одновременно нужно учитывать слабое ($r_0 \sim n^{-\frac{1}{3}}$) экранирование зарядов донорных центров). При этом плотность состояний дается той же формулой (2), но заменой $a_2(s)$ на $a_1(s)$ (см. [1,3]:

$$a_1(s) = n \int d\vec{r} \left[e^{-isV(\vec{r})} + isV(\vec{r}) - 1 \right].$$

С другой стороны, если j -й электрон локализован вблизи j -го атома, то он приводит к экранированию заряда атома с радиусом экранирования, равным радиусу локального состояния. Из-за нейтральности атома здесь могут оказаться существенными поляризационные силы. Однако подробное рассмотрение случая примеси одного типа не входит в нашу задачу.

Автор благодарит В. Л. Бонч-Бруевича за полезное обсуждение и ценные замечания.

Ереванский гос. университет

Поступила 16.VI.1970

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ, 44, 1723 (1963).
2. И. М. Лифшиц, УФН, 83, 617 (1964).
3. В. Л. Бонч-Бруевич, в сб. Физика твердого тела, Изд. АН СССР, М., 1965.

ԿԻՍԱՀԱՍՈՐՈՒԹՆԵՐՈՒՄ ԽԱՌՆՈՒՐՈՒՄՆԵՐԻ ՄՍԿԱՐԳԱԿՆԵՐԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻՈՆ ԼԱՅՆԱՑՄԱՆ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԼ

Չ. Հ. ԿԱՍԱՄԱՆՅԱՆ

Կոմպենսացված կիսահաղորդիչում հետադոսովում է խառնուրդային մակարդակների «դասական» լայնացումը, որը պայմանավորված է տվյալ դոնորային խառնուրդային կենտրոնի մոտակայքում պոտենցիալի ընդհանուր փոփոխությամբ՝ ի հաշիվ մյուս խառնուրդային ատոմների ազդեցության: Խառնուրդների էկրանացված (ազատ մասնիկների շնորհիվ) պոտենցիալի դեպքում կիրառվում է ըստ խառնուրդների դասավորվածության հայտնի քառային միջինացումը:

Քննարկվում է նաև ազատ մասնիկների կողմից պոտենցիալի էկրանացման լրիվ բացակայության դեպքը. առաջարկված է իրականին ավելի մոտ միջինացման ձև, որը հնարավորություն է տալիս կորեկտ հաշվի առնել մեծ հեռավորությունների (տարանուն իջքերի միջև) ներդրումը: Երկու դեպքերի համար հաշված է մակարդակների լայնության կոնցենտրացիոն կախվածությունը:

ON THE THEORY OF CONCENTRATION BROADENING OF IMPURITY LEVELS IN SEMICONDUCTORS

Z. H. KASAMIAN

The „classical“ broadening of impurity levels in compensated semiconductors depending on the general variation of the potential in the vicinity of a given impurity center due to the influence of the other ones is investigated. In the case of screening potential of impurities (by free carriers) the standard chaotic averaging over the impurity configurations is used. The case of total absence of screening by free carriers of static charges is also considered. A more realistic way of averaging is proposed which enables correct accounting for the contribution of far distances (between charges having different signs). In both cases the concentration dependence of the width of a level is calculated.