

Министерство общего и профессионального образования
Российской Федерации

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

В. А. Кособукин

ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМ

Локализованные состояния

Учебное пособие

Санкт-Петербург
Издательство СПбГУ
2000

УДК 539.2

Кособукин В.А. Физика твердого тела. Введение в теорию неупорядоченных систем. Локализованные состояния. Учеб. пособие. СПб: Изд-во СПбГТУ, 2000, 63 с.

Пособие соответствует Государственному общеобразовательному стандарту по дисциплине "Физика твердого тела" направления 553100 "Техническая физика" бакалаврской и магистерской подготовки по специальностям 553102 "Физика и техника полупроводников" и 553104 "Физика структур пониженной размерности". Представляет собой вводную часть курса лекций "Теория неупорядоченных систем", читаемых студентам физико-технического факультета СПбГТУ параллельно с традиционным курсом "Физика твердого тела", посвященным кристаллам. Обсуждаются структура неупорядоченных твердых тел, теория состояний, локализованных на примесях и дефектах кристалла, и прыжковая проводимость по локализованным состояниям.

Предназначено для студентов физико-технического факультета.
Илл. 10.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Санкт-Петербургского государственного технического университета

© Кособукин В.А., 2000
© Санкт-Петербургский государственный
технический университет, 2000

Глава 1. Введение в теорию неупорядоченных систем

§ 1. Немного об истории вопроса

На начальном этапе развития теории твердого тела выдающиеся успехи были достигнуты в изучении кристаллов благодаря их трансляционной симметрии. В частности, использование теоремы Блоха, основанной на периодичности кристаллического потенциала, позволило дать квантовомеханическое объяснение разной природы проводимости металлов и диэлектриков (полупроводников), а также рассчитать энергетическую зонную структуру многих веществ. И в настоящее время периодичность структуры вещества на атомном или надмолекулярном уровне используется для создания новых материалов и твердотельных структур с уникальными физическими свойствами.

С другой стороны, все вещества в природе в той или иной мере неупорядочены. Так, монокристаллы чрезвычайно редки, и даже они всегда содержат те или иные примеси (в “сверхчистом” кристалле концентрация остаточных примесей составляет не меньше чем 10^{10} см^{-3}). Легированные кристаллы и сплавы могут содержать количество примесей, сопоставимое с количеством атомных мест в образце. Наконец, существует общая концепция, согласно которой почти все материалы, если их достаточно быстро охладить значительно ниже температуры кристаллизации, могут быть получены в виде аморфных твердых тел, для которых характерно отсутствие кристаллического порядка в расположении атомов.

Таким образом, вопрос об изучении твердых тел, не обладающих периодическим строением, был поставлен логикой развития науки. Вместе с тем интерес к неупорядоченным материалам связан с их необычными электрическими, оптическими, механическими и другими свойствами, важными для технических приложений. Вначале изучались жидкие металлы, а также некоторые жидкие, аморфные и стеклообразные полупроводники. Позже к ним добавились разнообразные другие вещества, в частности аморфный кремний, проводящие полимеры, материалы, подвергнутые действию мощных ионизирующих излучений, и многие другие.

Начало целенаправленного теоретического изучения неупорядо-

ченных веществ как принципиально нового класса твердых тел можно отнести к 50-м годам. Необходимость отказа от трансляционной симметрии (дальнего порядка в расположении атомов) казалась катастрофичной с точки зрения уже существовавшей и весьма развитой зонной теории кристаллов. Действительно, отсутствие периодичности строения вещества означает, строго говоря, неприменимость к нему таких фундаментальных понятий, как блоховские состояния, квазиимпульс, зоны Бриллюэна, теоретико-групповые правила отбора и т.д.

В то же время экспериментальное изучение проводимости металлических расплавов и оптических свойств аморфных полупроводников показывали, что никакой катастрофы нет. Например, при плавлении металла, когда исчезает дальний порядок, но мало меняется относительное расположение (координация) ближайших атомов, проводимость уменьшается всего в два - три раза, то есть намного меньше, чем проводимость меняется при переходе от одного металла к другому. Для некоторых металлов проводимость даже незначительно увеличивается при плавлении, и это коррелирует с увеличением плотности упаковки атомов. При плавлении полупроводников возможны две ситуации. Для таких веществ, как Si и Ge, в результате плавления наблюдается разрушение тетраэдрической координации и переход к более плотной упаковке атомов, которая характеризуется металлической проводимостью. Для полупроводников типа Se, цепочечная структура которых не разрушается при плавлении, величина проводимости меняется незначительно, причем сохраняется ее полупроводниковый характер.

В случае аморфных полупроводников было обнаружено, что при сохранении ближнего порядка в некотором смысле сохраняется понятие о запрещенной зоне. Эти наблюдения привели А.Ф. Иоффе к выводу, что на самом деле особенности энергетического спектра и характер проводимости твердых тел определяются ближним порядком и особенностями их химического строения, а не дальним порядком (трансляционной симметрией). Эта точка зрения фактически лежит в основе физики некристаллических материалов. Еще один большой и важный класс проводящих неупорядоченных систем составляют легированные кристаллические полупроводники и некоторые сплавы. Несмотря на нарушение пространственной периодичности, в них остаются хорошо выраженными свойства основного кристалла, на

фоне которых проявляются свойства подсистемы примесных атомов.

В основе теории неупорядоченных систем нет столь общих математических принципов, как теорема Блоха и связанные с симметрией кристаллической решетки теоретико-групповые построения. Физические свойства неупорядоченных систем имеют, как правило, статистическую природу, и для их описания требуется специальный математический аппарат. Он использует понятия теории вероятностей и ориентирован на изучение статистических (а не детерминированных, как в случае кристаллов) закономерностей. Разнообразие неупорядоченных систем приводит к тому, что при наличии беспорядка теория сильно ориентирована на интерпретацию конкретных свойств определенных групп веществ, и это подчас требует более изощренного использования разнообразных физических представлений и методов расчета, чем в хорошо формализованной физике кристаллов. Ясно, что при этом роль эксперимента, как критерия правильности развиваемых теоретических представлений, существенно возрастает.

В данном курсе лекций на основе простых, но достаточно общих задач излагаются основные понятия теории неупорядоченных систем и некоторые результаты, которые можно считать вполне устоявшимися. Хотя обсуждение ведется применительно к электронным свойствам разупорядоченных твердых тел, некоторые из обсуждаемых идей имеют более широкое физическое содержание. Выбор конкретных вопросов из моря известных фактов (см., в частности, [1–5, 10–18]) связан со специализацией студентов в области электроники и оптики твердых тел. На отбор материала оказало влияние и то, что многие из излагаемых фундаментальных идей были выдвинуты, разработаны и продолжают развиваться в Физико-техническом институте, авторитет которого в физике неупорядоченных систем признан всемирно.

§ 2. Определение неупорядоченной системы и примеры

Понятие *порядок* в физике твердого тела означает коррелированность (согласованность) в расположении атомов. *Дальним порядком* называют корреляцию в расположении атомов на расстояниях, значительно превышающих межатомные, а теоретически – при неограниченном увеличении расстояния. Примером полностью упорядоченной макроскопической системы является кристалл,

в котором расположение атомов полностью детерминировано вследствие трансляционной симметрии. Наличие структурной корреляции только на малых расстояниях, сравнимых со средним расстоянием между ближайшими атомами, называется *ближним порядком*. Термином *аморфный* определяется твердое или жидкое состояние вещества, в котором отсутствует дальний порядок в расположении средних положений атомов. *Стеклообразное* состояние, будучи аморфным, обладает некоторыми характеристиками (например, температурой стеклования), которые не являются общими для всех аморфных тел. Термин *неупорядоченное* состояние имеет более общий смысл, чем “аморфное”, и может означать отсутствие порядка как в расположении атомов, так и в химической структуре вещества. Этот термин позволяет включить в рассмотрение кристаллические смеси изотопов и сплавы, а также легированные полупроводники, которые обладают решеткой, но не упорядочены вследствие случайного расположения составляющих их разных атомов в узлах решетки. Неупорядоченность в физике конденсированных сред предполагает не хаос, а, скорее, наличие нарушенного порядка, которое обычно носит *случайный* (статистический) характер. Именно с этой точки зрения обычно подходят к построению теории неупорядоченных твердых тел.

Исходя из этих определений, в дальнейшем будем рассматривать неупорядоченные системы, удовлетворяющие следующей совокупности требований. 1) Система макроскопична, и в ней отсутствует дальний порядок в расположении частиц или/и их химическом составе (ближний порядок может сохраняться). 2) Средние межатомные расстояния сравнимы с размерами самих атомов (конденсированная среда). 3) Время перестройки атомной структуры настолько велико, что каждую заданную конфигурацию атомов твердого тела можно считать квазистатической. Тривиальным примером полностью неупорядоченной системы служит сильно разреженный газ, но газы в дальнейшем не рассматриваются, так как они не обладают свойствами 2 и 3. Не рассматриваются также текучие жидкости: в них атомные перестройки происходят довольно быстро (за времена порядка ста периодов атомных колебаний), и это противоречит условию 3.

Таким образом, важной особенностью рассматриваемых неупорядоченных твердых тел является наличие жесткого (неизменяемого) геометрического “каркаса”, который определяется средними положе-

ниями атомов вещества (в кристалле таким “каркасом” является решетка). На фоне этого каркаса реализуются быстрые степени свободы (элементарные возбуждения разной физической природы) в системе электронов и атомов. Элементарными возбуждениями, которые представляют для нас главный интерес, являются несвязанные электронно-дырочные возбуждения, колебания атомов, экситоны, спиновые возбуждения и т. д.

Неупорядоченные твердые тела, как правило, не находятся в состоянии термодинамического равновесия: минимуму свободной энергии при нулевой температуре отвечает упорядоченное расположение атомов. Однако соответствующие времена перехода из метастабильного состояния в равновесное могут составлять многие годы, и поэтому имеет смысл говорить о равновесии только по отношению к элементарным возбуждениям. Количество разнообразных систем, не обладающих периодичностью структуры, огромно, и среди них есть системы как со статистическим беспорядком, так и детерминированные (последние можно считать промежуточными между кристаллами и статистически неупорядоченными системами). Дадим некоторые типичные примеры неупорядоченных систем (см. также [10]), хотя в отдельных случаях эти примеры выходят за пределы указанных выше требований 1–3.

Неупорядоченные сплавы. В бинарных сплавах замещения типа A_xB_{1-x} (x – концентрация атомов A) имеется кристаллическая решетка, узлы которой случайным образом заполнены атомами сорта A или B с концентрациями x или $1-x$ соответственно. Дальний порядок отсутствует из-за некоррелированного заполнения узлов.

Легированные полупроводники. Основу этих материалов составляет кристалл полупроводника, в который добавляются атомы примеси. Нарушение дальнего порядка связано со случайным распределением примесных атомов по узлам решетки основного кристалла. При этом могут быть существенными, в частности, пространственные флуктуации концентрации примеси в различных частях образца.

Аморфные полупроводники представляют собой статистические сетки различной размерности, образованные ковалентно связанными атомами. Материалы в аморфном состоянии получают обычно путем быстрого охлаждения из расплава или путем осаждения на холодных подложках в виде тонких пленок. Как примеры, укажем

1) S, Se, Te, в которых сетки образованы одномерными изогнутыми цепочками, 2) As_2Se_3 , образующие структуры с неупорядоченными слоями, и 3) $a-Si$ и $a-Ge$ ($a \equiv amorphous$), в которых трехмерные сетки атомов приблизительно тетраэдрически координированы.

Стекла являются важной разновидностью аморфных тел. Среди них особый интерес представляют *халькогенидные стекла* – это полупроводники, включающие атомы одного из халькогенов S, Se или Te в составе двойных типа Se - As (VI–IV), тройных типа Se-As-Ge (VI–V–IV) или более сложных многокомпонентных соединений. *Оксидные стекла*, такие как SiO_2 , GeO_2 , являются диэлектриками, которые имеют самостоятельное значение, но часто в виде окислов сопутствуют полупроводникам. Особое место занимают силикатные стекла типа $v-SiO_2$ или смешанные соединения, такие как $Si_{1-x}Ge_xO_2$.

Поверхность кристалла. Даже если в объеме кристалл близок к идеальному, то на его поверхности могут существовать дефекты структуры (ступени, террасы), адсорбированные атомы и молекулы, разорванные (“болтающиеся”) связи и т. д. С ними связано нарушение дальнего порядка в плоскости поверхности, которое превращает поверхность в двумерную неупорядоченную систему.

Полимеры – это вещества, построенные из макромолекул. Электрические свойства веществ типа полимеров разнообразны: среди них есть полупроводники (например, Se, Te), диэлектрики (полиэтилен $(-CH_2-)_n$ и др.), проводящие соединения (полиацетилен $(-CH=)_n$). У полимеров встречаются все конденсированные состояния – жидкое, кристаллическое, стеклообразное. Главной особенностью полимеров с точки зрения их структуры является гибкость макромолекул, которая обусловлена сравнительно легким относительным вращением сегментов макромолекулы вокруг их общей валентной связи. Следствием этого является сложная статистическая конфигурация полимерных цепей, отчетливо проявляющаяся в механических свойствах некристаллических полимеров.

Несоизмеримые системы. Для разнообразных несоизмеримых систем типично то, что они не могут быть охарактеризованы периодом. Проиллюстрируем это на примере одномерной решетки

Фибоначчи. Она представляет собой последовательность твердотельных структур F_m , построенных по закону $F_{m+1} = F_m|F_{m-1}$ из слоев A толщиной d_A и B толщиной d_B , начиная со структур $F_0 = B$ и $F_1 = A$. Закон $F_{m+1} = F_m|F_{m-1}$ означает, что структура F_{m+1} получается путем наращивания структуры F_m на предыдущую структуру F_{m-1} ; это дает $F_2 = A|B$, $F_3 = AB|A$, $F_4 = ABA|AB$, $F_5 = ABAAB|ABA$ и т. д. Такой закон построения решеток соответствует закону построения последовательности целых чисел Фибоначчи $a_{m+1} = a_m + a_{m-1}$ с $a_0 = a_1 = 1$. Нетрудно убедиться, что структура F_{m+1} содержит a_{m+1} слоев, среди них a_m слоев типа A и a_{m-1} – типа B , толщины которых равны $d_A \cdot a_m$ и $d_B \cdot a_{m-1}$, соответственно. Из свойства чисел Фибоначчи $\lim_{m \rightarrow \infty} (a_m/a_{m-1}) = (\sqrt{5} + 1)/2$ следует, что $\lim_{m \rightarrow \infty} (d_A a_m/d_B a_{m-1}) = (d_A/d_B)(\sqrt{5} + 1)/2$. Иррациональность этого отношения означает, что совокупные толщины слоев A и B в структуре несоизмеримы, следовательно, для бесконечной решетки Фибоначчи нельзя указать период, включающий в себя конечные числа блоков типа A и B . Несозмеримые системы не являются ни периодическими, ни статистическими и имеют свойства, промежуточные между свойствами указанных предельных структур.

§ 3. Основные модели беспорядка в твердых телах

Приведенные примеры неупорядоченных систем показывают, что на микроскопическом уровне нарушить периодичность кристалла можно следующими двумя способами: 1) путем статистического изменения состава (композиции) атомов, заполняющих узлы некоторой решетки; 2) путем случайного изменения структуры (смещения атомов) при неизменности химического состава. С этими способами связаны две основные модели беспорядка (рис. 1б и 1в), которые обсуждаются далее [10]. Возможны и комбинации этих способов разупорядочения, как в стеклах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$, но такие усложненные ситуации мы обсуждать не будем.

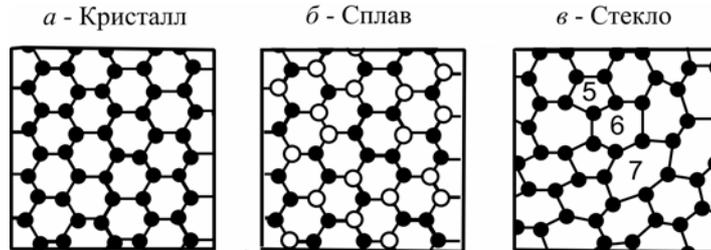


Рис. 1. Сравнение структуры твердых тел:
 а) кристаллическая решетка, б) композиционный беспорядок в сплаве, в) структурный беспорядок в стекле.

А. *Композиционный беспорядок* (беспорядок замещения). В этом случае имеется кристаллическая решетка, узлы которой статистически заполняются атомами двух или более типов (под атомами могут пониматься атомы изотопов, примесей, вакансии и т. д.). Например, в бинарных соединениях типа A_xB_{1-x} каждый узел решетки может быть заполнен атомом типа A с вероятностью x или атомом типа B с вероятностью $1-x$ (рис. 1б). Этот тип беспорядка реализуется в сплавах замещения (твердых растворах) и в определенном смысле в легированных полупроводниках. При замещении атома типа A атомом типа B решетка может локально искажаться; однако обычно такие искажения невелики (их эффект либо не учитывается, либо включается в параметры, характеризующие атом B или некоторую эффективную решетку). В случае беспорядка замещения одноэлектронное уравнение Шредингера можно записать в виде:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\{A\}} V_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) + \sum_{\{B\}} V_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \right\} \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}). \quad (3.1)$$

Здесь $\{A\}$ ($\{B\}$) – множество узлов, занятых атомами A (B),

$$\mathbf{R}_n = n_1 \cdot \mathbf{a}_1 + n_2 \cdot \mathbf{a}_2 + n_3 \cdot \mathbf{a}_3 - \quad (3.2)$$

радиус-векторы узлов решетки с базисными векторами \mathbf{a}_i и $n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, а $V_{A(B)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ – потенциальная энергия электрона в поле атома A (B), расположенного в узле \mathbf{R}_n . Уравнение (3.1) будет

разным для различных конфигураций атомов A и B в решетке. Его можно решать методами теории возмущений, если концентрация атомов B мала. Тогда

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\{\text{по решетке } A\}} V_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) + \sum_{\{\text{по узлам } B\}} [V_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) - V_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)] \right\} \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}), \quad (3.3)$$

причем первые два члена в гамильтониане соответствуют регулярному кристаллу, а разности $[V_B - V_A]$ определяют случайный возмущающий потенциал. Если беспорядок связан с атомами I , расположенными в междузлиях \mathbf{R}_i идеальной кристаллической решетки типа A , то в качестве случайного потенциала в уравнении (3.3) следует использовать $\sum_i V_I(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$.

Б. *Структурный беспорядок* возникает при случайных изменениях в расположении атомов при неизменном химическом составе (рис. 1в). Структурный беспорядок типичен для некристаллических твердых тел, которые характеризуются валентным типом межатомной связи и малыми координационными числами. В этом случае для одноэлектронного уравнения Шредингера

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\{\mathbf{R}_i\}} V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \right\} \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

характерно то, что потенциалы $V(\mathbf{r})$ всех атомов одинаковы, но центрированы в точках со случайными радиус-векторами $\{\mathbf{R}_i\}$.

Сведения о структуре конденсированной среды обычно получают из экспериментов по рассеянию рентгеновских лучей, электронов или нейтронов, длина волны которых сравнима с межатомными расстояниями [10]. Угловые зависимости дифракции рентгеновских лучей определяются взаимным расположением атомов и распределением электронной плотности в них. При этом интенсивность дифракции связана с плотностью вероятности

$$dP(R)/dR = 4\pi R^2 g(R)/\Omega \quad (3.5)$$

того, что вблизи некоторого атома, выбранного за центр, в шаровом

слое между сферами с радиусами R и $R + dR$ находится другой атом, причем $\int P'(R) dR = 1$. Знания входящей в (3.5) бинарной (парной) радиальной корреляционной функции $g(R)$ достаточно для описания практически всех данных, связанных с расположением атомов в конденсированной среде. Формула (3.5) записана для макроскопически однородной и изотропной среды, что обычно верно для некристаллических твердых тел.

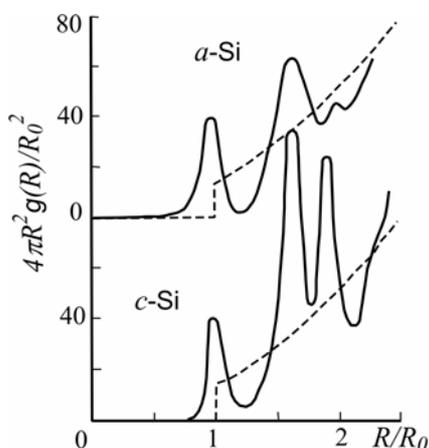


Рис. 2. Радиальные корреляционные функции, измеренные для аморфного (a -Si) и кристаллического (c -Si) кремния.

кремния ($c - Si$, $c \equiv crystal$). Штриховая линия на рис. 2 соответствует функции (3.5) в случае полностью некоррелированного расположения атомов, когда $g(R) = 0$ при $R \leq R_0$ и $g(R) = 1$ при $R > R_0$ (как, например, для газа атомов, рассматриваемого в модели жестких шаров радиуса R_0). В некристаллическом твердом теле масштаб ближнего (локального) порядка определяется как расстояние R , за пределами которого функция $g(R)$ становится практически равной единице. Как видно из рис.2, в аморфном кремнии

Радиальную корреляционную функцию $g(R) \sim \sum_n \delta(R - |\mathbf{R}_n|)/N_0$ идеального кристалла с плотностью атомов N_0 можно представить в виде совокупности пиков $z_s \delta(R - R_s)/N_0$, каждый из которых относится к некоторой s -й координационной сфере с радиусом R_s и координационным числом z_s . В реальных кристаллах эти пики уширены вследствие тепловых отклонений атомов от своих средних положений, что показывает рис. 2 для кристаллического

($a-Si$, $a \equiv \text{amorphous}$) ближний порядок распространяется на две координационные сферы, т. е. на расстояние $\sim R_0$. Из-за случайного расположения атомов радиусы более далеких координационных сфер и число атомов в них флуктуируют тем сильнее, чем больше номер сферы; это выражается в размытии соответствующих пиков функции $g(R)$. В некристаллических веществах ближний порядок обычно охватывает не более чем 2–3 координационных сферы, в то время как для кристаллов удается наблюдать до 10–12 максимумов радиальной корреляционной функции.

В ковалентных соединениях, к которым относятся, в частности, аморфные и стеклообразные полупроводники, искажение структуры происходит преимущественно за счет случайного изменения сравнительно мягких углов между валентными связями. Обычно эти изменения малы: в аморфном кремнии $a-Si$ в отличие от кристаллического $c-Si$ угол Si-Si-Si между валентными связями Si-Si имеет статистическое распределение со среднеквадратическим отклонением $\approx 9^\circ$ относительно среднего (тетраэдрического) угла $\approx 109^\circ$. Таким образом, можно говорить о приблизительном сохранении в $a-Si$ тетраэдрической координации и связанного с ней ближнего порядка. Кварц может служить другим примером вещества, которое может существовать в кристаллической ($c-SiO_2$) и стеклообразной ($v-SiO_2$, $v \equiv \text{vitreous}$) модификациях. Кварцевое стекло построено из тетраэдров SiO_4 с атомом кремния в центре и атомами кислорода в вершинах, причем атомы кислорода являются мостиками, через которые соседние тетраэдры связаны друг с другом. Вследствие мягкости углов Si-O-Si возможна взаимная разориентация тетраэдров со среднеквадратическим отклонением $\approx 15^\circ$ от среднего значения угла $\approx 150^\circ$. Накопление угловых искажений при удалении от центрального атома приводит к тому, что корреляция с положением центрального атома практически исчезает для атомов приблизительно 3-й координационной сферы. Очевидно, что структуру, деформированную путем изменения только валентных углов, можно без разрыва связей привести к структуре идеального кристалла, то есть при разупорядочении описанного типа сохраняется топология системы. Соответствующие деформированные структуры обычно метастабильны: они сравнительно легко могут кристаллизо-

ваться по прошествии достаточно большого времени (реально это время может составлять и многие годы). С такими структурами связано понятие *идеального стекла* (разупорядоченного аналога идеального кристалла), в котором все связи насыщены и отсутствуют дефектные связи и примеси.

Разновидностью структурного беспорядка, представляющей особый интерес, является *топологический* беспорядок. Для него характерны случайные свойства связности структуры, т. е. различные способы соединения атомов в структуре. Например, в структуре, показанной на рис. 1в, это выражается в наличии наряду с шестизвенными кольцами, типичными для соответствующего кристалла (рис. 1а), колец с другим числом звеньев (на рис. 1в выделены пятизвенные и семизвенные кольца). Понятно, что преобразование такой топологически неупорядоченной структуры в кристаллическую без разрыва связей невозможно. В реальных образцах нарушения топологии могут сопровождаться появлением разорванных (“болтающихся”) связей, которые существенно усложняют картину беспорядка. Описанная картина структурного беспорядка может реализоваться в системах разной размерности. Так, для стекол $v\text{-SiO}_2$ и аморфных полупроводников $a\text{-Si}$ и $a\text{-Ge}$ характерно образование трехмерной сетки атомов. Халькогенидные стекла типа As_2Se_3 являются слоистыми структурами, образованными двумерными неупорядоченными сетками атомов. Стеклообразные полупроводники Se, Te, S образованы случайно изогнутыми одномерными валентными цепочками, связанными между собой силами Ван-дер-Ваальса.

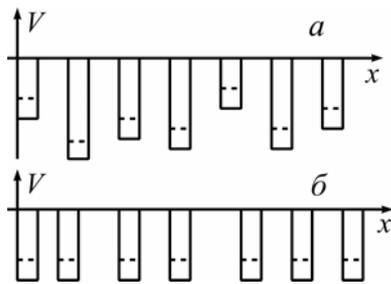


Рис. 3.

Задача. Обсудить физические следствия показанных на рис. 3 типов разупорядочения одномерной периодической цепочки прямоугольных потенциальных ям и барьеров (модель Кронига–Пенни). Указать соответствие этих моделей композиционному и структурному беспорядку. Возможен ли в одномерной модели топологический беспорядок?

§ 4. Уравнения движения электронов и ионов в аperiodических структурах

Уравнения движения частиц и волн в случайно неупорядоченных системах становятся *стохастическими*, так как они определяются случайным расположением атомов. При этом решение уравнений Шредингера типа (3.1) или (3.4) для многих неупорядоченных систем оказывается невозможным. Однако даже если бы такое уравнение было решено, то ответ содержал бы избыточную информацию, например, о ненаблюдаемой фазе волновой функции. Это делает попытку прямого решения дифференциального уравнения Шредингера со случайным потенциалом нерациональной. Поэтому в дальнейшем обсуждении мы будем использовать эквивалентную, но более простую и практичную формулировку вероятностных задач на основе уравнений движения в разностной форме. Такие уравнения содержат случайные параметры, которые имеют ясный физический смысл и определяются соответствующим статистическим распределением; это удобно для численного моделирования. Разностные уравнения движения имеют сходную форму как для классических (колебания атомов), так и квантовых (движение электронов) задач. Это позволяет анализировать свойства различных элементарных возбуждений в неупорядоченной системе с единых позиций и выделять те их особенности, которые не связаны с типом механики микрочастиц.

А. Колебательная задача. Рассмотрим модель связанных гармонических осцилляторов в аperiodической структуре. Мгновенное положение i -го атома (осциллятора) в момент времени t системы определим радиусом-вектором $\mathbf{R}_i(t)$, а смещение этого атома из положения равновесия \mathbf{R}_i^0 определим величиной $u_i = R_i - R_i^0$. Для простоты здесь и далее используются скалярные обозначения для смещений атомов; это может означать, что атомы движутся вдоль одного направления или что все декартовы индексы включены в i . Движение атомов в неупорядоченной системе описывается классическими уравнениями движения точечных атомных масс M_i , квазиупруго взаимодействующих друг с другом. При этом кинетическая энергия атомов равна

$$T = \frac{1}{2} \sum_i M_i (du_i/dt)^2. \quad (4.1)$$

При условии, что смещения атомов малы по сравнению с расстояниями между ними ($|u/(R_i^0 - R_j^0)| \ll 1$), потенциальную энергию U взаимодействия атомов разложим в ряд $U(u_1, u_2, \dots) = U^{(0)} + U^{(1)} + U^{(2)} + \dots$, где $|U^{(n)}| \sim |u|^n$. Положив $U^{(0)} = 0$, $(\partial U / \partial R_i)_{\{R_i^0\}} = 0$ и $K_{ij} = (\partial^2 U / \partial R_i \partial R_j)_{\{R_i^0\}} = K_{ji}$ (квазиупругие постоянные), в гармоническом приближении получаем

$$U \approx U^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{ij} u_i u_j \quad (4.2)$$

и пренебрегаем ангармоническими членами с $n \geq 3$.

Далее из уравнения Лагранжа $d(\partial L / \partial \dot{u}_i) / dt - \partial L / \partial u_i = 0$, в котором $L = T - U$, находим для амплитуд гармонических колебаний атомов $u_i(t) = U_i(\omega) \exp(-i\omega t)$ систему уравнений

$$-\omega^2 M_i U_i + \sum_j K_{ij} U_j = 0. \quad (4.3)$$

Выделим из суммы в (4.3) член с $i = j$ и перейдем к амплитудам $v_i = U_i \sqrt{M_i}$, что дает уравнения

$$(\omega_i^2 - \omega^2) v_i + \sum_{j(\neq i)} \Delta_{ij} v_j = 0. \quad (4.4)$$

Для неупорядоченной системы частот осцилляторов $\omega_i = \sqrt{K_{ii} / M_i}$ и постоянные их взаимодействия $\Delta_{ij} = K_{ij} / \sqrt{M_i M_j}$, которые учитываются приближении взаимодействия ближайших атомов, могут быть *случайными величинами*. Условием разрешимости однородной системы линейных алгебраических уравнений (4.4) при заданном наборе значений случайных величин ω_i^2 и Δ_{ij} для связанных осцилляторов является обращение в нуль определителя

$$\det \left\{ (\omega_i^2 - \omega^2) \delta_{ij} + \Delta_{ij} (1 - \delta_{ij}) \right\} = 0, \quad (4.5)$$

где δ_{ij} – символ Кронекера. Уравнение (4.5) определяет собственные числа (спектр частот) конкретной реализации системы случайных

осцилляторов, связанных случайными упругими связями.

Б. Электронная задача. Сформулируем теперь задачу о движении электрона в случайном потенциале, создаваемом неупорядоченной системой ионных остовов (атомов, из которых удален валентный электрон). Для нахождения значений энергии и собственных функций электрона используем *приближение сильной связи* [5]. Последнее предполагает, что в нулевом приближении каждый электрон принадлежит только своему атому, а его взаимодействие с другими атомами учитывается в приближении слабого перекрытия волновых функций разных атомов. Пусть известно решение стационарного уравнения Шредингера для электрона в изолированном j -м атоме

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_j(\mathbf{r}) \right\} \varphi_j(\mathbf{r}) = E_j \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (4.6)$$

(нулевое приближение). Здесь индекс j включает в себя полный набор квантовых чисел задачи. Для простоты ограничимся *однозонным* приближением, когда используется уравнение (4.6) только для одного квантового уровня (расстояние по энергии до других уровней значительно больше, чем энергетический масштаб задачи).

В *одноэлектронном* приближении волновую функцию электрона $\Psi(\mathbf{r}, t)$, движущегося в поле многих атомных центров, определим из нестационарного уравнения Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_j V_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \right\} \Psi(\mathbf{r}, t) . \quad (4.7)$$

Согласно (4.6) здесь $V_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ – потенциальная энергия электрона в поле j -го атома с центром в точке \mathbf{R}_j . Волновую функцию ищем в виде *линейной комбинации атомных орбиталей* $\varphi_j(\mathbf{r})$ из (4.6), т. е.

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_j C_j(t) \cdot \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j), \quad (4.8)$$

где коэффициенты $C_j(t)$ предстоит вычислить. Подставив (4.8) в (4.7) и учитывая (4.6), получаем уравнение

$$\sum_k \left\{ i\hbar \frac{d}{dt} C_k(t) - \left[E_k + \sum_{j(\neq k)} V_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \right] C_k(t) \right\} \varphi_k(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) = 0. \quad (4.9)$$

Умножим это уравнение на функцию $\varphi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ и проинтегрируем по пространству. При этом учитываем *интеграл перекрытия* в нулевом приближении

$$\int d^3r \varphi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \cdot \varphi_k(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) = \delta_{ik} \quad (4.10)$$

и преобразование

$$\sum_k C_k \sum_{j(\neq k)} \int d^3r \varphi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \cdot V_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \cdot \varphi_k(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) = \sum_{k(\neq i)} V_{ik} C_k. \quad (4.11)$$

В (4.11) введен *энергетический интеграл перекрытия*

$$V_{ik} = \int d^3r \varphi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \cdot V_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \cdot \varphi_k(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k), \quad (4.12)$$

и в сумме сохранен только член $j = i$, единственно существенный из-за слабого перекрытия волновых функций и потенциальных полей разных атомов.

В результате этих преобразований получаем уравнение

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_i(t) = E_i C_i(t) + \sum_{j(\neq i)} V_{ij} C_j(t), \quad (4.13)$$

где матричные элементы V_{ii} включены в E_i в соответствии с (4.6).

Для стационарной задачи, когда $C_i(t) = c_i \exp(-iEt/\hbar)$, уравнение (4.13) дает

$$(E_i - E) c_i + \sum_{j(\neq i)} V_{ij} c_j = 0. \quad (4.14)$$

Энергетический интеграл перекрытия (4.12), или *интеграл переноса*, описывает туннельный переход электрона между атомами $k \rightarrow i$ под действием атомного поля. Ненулевые решения $C_i(t) \neq 0$ с $i \neq 0$ уравнений (4.13) при начальных условиях $C_i(0) = \delta_{i0}$ (при $t = 0$ электрон находится на узле $i = 0$) возможны только при $V_{ij} \neq 0$. Для электронных s -состояний величины (4.12) с $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \sim \exp(-|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|/a)$ имеют асимптотические выражения [11, 12]

$$|V_{ij}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|)| \sim (e^2/a) \exp(-|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|/a). \quad (4.15)$$

Таким образом, мы получили для неупорядоченной системы уравнения, описывающие атомные колебания (4.4) и электронные состояния (4.13), (4.14). Уравнение типа (4.5) для электронной задачи определяется матрицей с элементами $\delta_{ij}E_i + (1 - \delta_{ij})V_{ij}$. Диагональные элементы E_i соответствуют электронным уровням энергии изолированных атомов, а недиагональные V_{ij} определяют вероятность переноса электрона между ближайшими атомами. Говорят, что в неупорядоченной системе случайные величины E_i описывают *диагональный* беспорядок, а V_{ij} – *недиагональный* беспорядок. Ясно, что беспорядок замещения должен проявляться как преимущественно диагональный, а структурный беспорядок – как недиагональный. Подчеркнем, что уравнения (4.13), (4.14) и величины E_i, V_{ij} допускают весьма широкую физическую интерпретацию, если под $V_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ понимать потенциальные ямы произвольной физической природы.

Для того чтобы вычислить какую-либо наблюдаемую физическую величину из уравнения типа (4.4) или (4.14), требуется сначала вычислить ее для различных *реализаций* неупорядоченной системы из некоторого ансамбля. В данном случае реализация неупорядоченной системы определяется выбором конкретных значений случайных параметров в уравнении типа (4.14). Этот выбор можно сделать, например, с помощью генератора случайных чисел, определяемых статистикой задачи. На конечном этапе вычислений наблюдаемые величины следует усреднить по ансамблю реализаций.

Как пример использования уравнения (4.14) опишем алгоритм численного моделирования *плотности состояний*

$$g(E) = (1/\Omega) \Delta N(E) / \Delta E . \quad (4.16)$$

Эта величина определяет рассчитанное на единицу объема число состояний ΔN , уровни которых попадают в интервал энергий от E до $E + \Delta E$. Она нормируется условием $\int_{-\infty}^{\infty} g(E) dE = N/\Omega$, где N – полное число собственных состояний (с данным спином) в системе объема Ω . Под плотностью состояний макроскопической системы понимается предел выражения (4.16) при $\Omega \rightarrow \infty$ и $N/\Omega = const$.

Зададим значения случайных параметров в уравнении (4.14) для некоторой (i -й) реализации неупорядоченной системы и из уравнения

типа (4.5), являющегося условием разрешимости (4.14), найдем набор собственных чисел $E_n(i)$ (здесь $n = 1, 2, \dots, N$, причем $N \gg 1$). Этот набор $E_n(i)$ распределим по энергетическим интервалам шириной ΔE и выразим число состояний с энергиями, лежащими в каждом интервале ΔE (между E и $E + \Delta E$), в виде гистограммы $g_i(E)$. Повторив такие вычисления Q раз для различных реализаций системы, найдем среднее по всем гистограммам $(1/Q) \sum_{i=1}^Q g_i(E)$. Оно окажется тем ближе к средней плотности состояний $\langle g(E) \rangle$ макроскопической неупорядоченной системы, чем больше число атомов в системе N и число "испытаний" Q .

В заключение на основе уравнения (4.14) решим вспомогательную задачу об электронном спектре кристалла, в котором положения атомов задаются векторами решетки (3.2), т. е. $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_n$. Будем считать, что $E_n = \bar{E}$, а матричные элементы $V_{nn'} = V_{n-n'}$ не равны нулю только если \mathbf{n} и \mathbf{n}' относятся к ближайшим соседним атомам, для которых $V_{n-n'} = -I$. Используя в (4.14) блоховское представление $c_n = c_0 \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n)$ на решетке с узлами $\{\mathbf{R}_n\}$, находим

$$E(\mathbf{q}) = \bar{E} - I \sum_{\mathbf{n}(\neq 0)} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n), \quad (4.17)$$

где \mathbf{q} – квазиволновой вектор электрона. Отсюда для трехмерного кристалла с простой кубической решеткой получаем закон дисперсии

$$E(\mathbf{q}) = \bar{E} - 2I \left\{ \cos(q_x a_0) + \cos(q_y a_0) + \cos(q_z a_0) \right\}, \quad (4.18)$$

где a_0 – период решетки. Выражение (4.18) определяет зону разрешенных электронных состояний шириной $B = 12I$ (дну зоны соответствует $E(0) = \bar{E} - 6I$, а потолку – $E(\mathbf{q}_M) = \bar{E} + 6I$ при $\mathbf{q}_M = (\pi/a_0) \times (\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$). Вблизи дна зоны, где $q \ll \pi/a_0$, справедлива параболическая аппроксимация

$$E(\mathbf{q}) \approx \bar{E} - 6I + I a_0^2 q^2 = E(0) + (\hbar q)^2 / (2m) \quad (4.19)$$

с эффективной массой электрона

$$m = \hbar^2 / (2 I a_0^2) . \quad (4.20)$$

Задача. Из выражения типа (4.17) вывести закон дисперсии электрона в одномерной периодической цепочке атомов

$$E(q) = \bar{E} - 2I \cos(qa_0) . \quad (4.21)$$

Убедиться, что дну зоны соответствует $E(0) = \bar{E} - 2I$, потолку $-E(\pi/a_0) = \bar{E} + 2I$, ширина зоны равна $B = 4I$, а эффективная масса электрона выражается формулой (4.20).

Вычислим для одномерного (1D) кристалла плотность состояний, определенную формулой (4.16). Учитывая, что $dN(E) = \Omega dq(E)/(2\pi)$ или $dN/dE = \Omega(2\pi)^{-1} |dq/dE|$, где в согласии с (4.21) $q(E) = (1/a_0) \times \arccos[(\bar{E} - E)/2I]$, из (4.16) находим

$$g^{(1D)}(E) = \frac{1}{a_0 \sqrt{(E_{\max} - E) \cdot (E - E_{\min})}} \quad (4.22)$$

в разрешенной зоне (при $E_{\min} < E < E_{\max}$, где $E_{\min} = \bar{E} - 2I$ и $E_{\max} = \bar{E} + 2I$) и $g^{(1D)}(E) = 0$ вне этой зоны. Выражение (4.22) показывает наличие корневой особенности вида $g^{(1D)}(E) \sim \left(\left| E_{\text{кр}}^{(1D)} - E \right| \right)^{-1/2}$ вблизи краев $E_{\text{кр}}^{(1D)}$ одномерной разрешенной зоны.

Заметим, что для трехмерных (3D) кристаллов анализ показывает вблизи краев разрешенной зоны особенности другого вида:

$$g^{(3D)}(E) \sim \sqrt{\left| E_{\text{кр}}^{(3D)} - E \right|} . \quad (4.23)$$

Указанные особенности являются разновидностями сингулярностей Ван-Хова в плотности состояний кристалла, которые связаны с определенными (критическими) точками его зоны Бриллюэна.

Из уравнений (4.4) и (4.14) видно следующее соответствие между параметрами электронной и колебательной задач:

$$E \rightarrow \omega^2, \quad E_i \rightarrow \omega_i^2, \quad V_{ij} \rightarrow \Delta_{ij} . \quad (4.24)$$

Используя эти соотношения, нетрудно вывести аналоги выражений

(4.16) – (4.23) для колебательных состояний [18].

Задача. С учетом взаимодействия ближайших соседей из уравнения (4.4) по аналогии с (4.21) вывести закон дисперсии оптических колебаний

$$\omega^2(q) = \bar{\omega}^2 + 2\Delta \cos(qa_0) \quad (4.25)$$

одномерной цепочки атомов с периодом a_0 , $\omega_i = \bar{\omega}$ и $\Delta_{ij} = \Delta$.

Глава 2. Состояния, локализованные на дефектах кристалла

Рассмотрим теперь, к каким качественно новым особенностям собственного спектра и собственных состояний приводит нарушение трансляционной симметрии кристалла. Проявление локального изменения структуры кристалла, которое будем называть *дефектом* кристалла, существенно зависит от его размерности. Под размерностью дефекта понимается количество измерений, по которым он имеет макроскопические размеры. В трехмерном кристалле различают точечные (нульмерные), линейные (одномерные) и плоские (двумерные) дефекты. Точечными дефектами являются примесные атомы, вакансии и междоузельные атомы, имеющие атомный масштаб по трем измерениям. Примерами одномерных дефектов могут служить дислокации в кристалле, а к двумерным дефектам относятся атомарно тонкие слои в кристалле. Рассмотрим, как проявляется в спектре кристалла изолированное локальное нарушение его структуры, которое не имеет статистического характера.

§ 5. Локализованные состояния вблизи дефектов кристалла

А. Постановка задачи. Исследуем собственные состояния электрона в атомной решетке с узлами $\mathbf{R}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, где $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$ с $n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, предполагая, что в узле $\mathbf{n} = 0$ находится дефект. Пусть этот дефект представляет собой атом, в котором уровень энергии электрона сдвинут на величину $\Delta\bar{E}$ относительно уровня энергии \bar{E} , характерного для атомов основного кристалла. При этом в уравнении (4.14) величины E_n равны \bar{E} для атомов

основной решетки ($\mathbf{n} \neq 0$) и $\bar{E} + \Delta\bar{E}$ для дефекта ($\mathbf{n} = 0$). Будем считать, что энергетические интегралы перекрытия $V_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}$ не меняются при образовании дефекта. Тогда при наличии дефекта систему уравнений (4.14) можно записать в виде:

$$(\bar{E} - E)c_{\mathbf{n}} + \sum_{\mathbf{n}'(\neq \mathbf{n})} V_{\mathbf{n}-\mathbf{n}'} c_{\mathbf{n}'} = -\Delta\bar{E} \delta_{\mathbf{n},0} c_0. \quad (5.1)$$

Здесь суммирование по \mathbf{n}' распространяется на узлы, ближайшие к узлу \mathbf{n} , так как только для них $V_{\mathbf{n}-\mathbf{n}'} = -I$ считаются не равными нулю. В правой части уравнения (5.1) стоит возмущение, а левая часть соответствует идеальному кристаллу и поэтому диагонализуется путем преобразования Фурье

$$c_{\mathbf{n}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} u_{\mathbf{q}} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{\mathbf{n}}), \quad u_{\mathbf{q}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} c_{\mathbf{n}} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{\mathbf{n}}), \quad (5.2)$$

где N – нормировочный множитель, равный числу узлов решетки. Применив второе из преобразований (5.2) к уравнению (5.1), находим

$$[E(\mathbf{q}) - E] u_{\mathbf{q}} = -\frac{1}{\sqrt{N}} \Delta\bar{E} c_0. \quad (5.3)$$

Здесь $E(\mathbf{q})$ – закон дисперсии (4.17) электрона в кристалле и учтено тождество $\sum_{\mathbf{n}} \exp[-i(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \cdot \mathbf{R}_{\mathbf{n}}] = N\delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}$. Выразив из (5.3) $u_{\mathbf{q}}$ в явной форме, после его обратного преобразования Фурье (5.2) получаем уравнение

$$c_{\mathbf{n}} = -c_0 \frac{\Delta\bar{E}}{N} \sum_{\mathbf{q}} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{\mathbf{n}}) \frac{1}{E(\mathbf{q}) - E}, \quad (5.4)$$

которое определяет энергетический спектр электрона и амплитуды в разложении (4.8) его волновой функции.

Б. Спектр электрона в кристалле с дефектом. Значения энергии электрона вычисляются из уравнения (5.4) с $\mathbf{n} = 0$, которое при условии $c_0 \neq 0$ дает

$$1 = \Delta\bar{E} \cdot \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{E - E(\mathbf{q})} = \Delta\bar{E} \cdot F(E). \quad (5.5)$$

Обсудим качественно решение уравнения (5.5) для одномерного кристалла с постоянной решетки a_0 . Введя циклические граничные

условия с периодичностью $\mathbf{N}a_0$, определим N дискретных значений $q_n = 2\pi n/(\mathbf{N}a_0)$ квазиволнового вектора. Тогда суммирование по \mathbf{q} в (5.5) можно связать с “размерно-квантованными” компонентами $\{q_n\}$. Функция $F(E)$ в (5.5) имеет полюсы при энергиях $E_n = E(q_n)$ ($F(E) \rightarrow \mp\infty$ при $E \rightarrow E_n \mp 0$), что схематически показано на рис. 4.

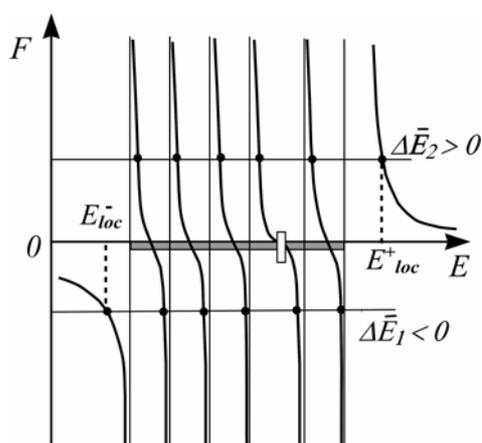


Рис. 4. Графическое решение уравнения (5.5). Штриховкой выделена зона блоховских состояний идеального кристалла.

Видно, что решениями уравнения (5.5) при заданном возмущении $\Delta\bar{E} \neq 0$ являются значения энергии E , которые соответствуют точкам пересечения функции $F(E)$ с горизонтальной прямой $1/\Delta\bar{E}$. Анализ этих решений с помощью рис. 4 приводит к следующим выводам. Если $\Delta\bar{E} \neq 0$, то внутри разрешенной энергетической зоны кристалла шириной $B = \max E(q) - \min E(q)$ имеется $N-1$ состояние блоховского типа, а не N значений E_1, E_2, \dots, E_N , как в идеальном кристалле. При наличии дефекта каждый из этих уровней смещен по энергии вверх (при $\Delta\bar{E} > 0$) или вниз (при $\Delta\bar{E} < 0$) на величину $\sim B/N$ порядка расстояния между ближайшими уровнями в зоне блоховских состояний. Принципиальной особенностью спектра кристалла с дефектом является то, что при $\Delta\bar{E} \neq 0$ появляется решение уравнения (5.5) вне зоны

блеховских состояний. Именно при $\Delta\bar{E} > 0$ вверх от разрешенной зоны периодического кристалла отщепляется энергетический уровень E_{loc}^+ , а при $\Delta\bar{E} < 0$ вниз от зоны отщепляется уровень E_{loc}^- .

В. Волновая функция локального состояния. Найденное из (5.5) значение энергии $E = E_{loc}$, т. е. E_{loc}^- или E_{loc}^+ в зависимости от знака $\Delta\bar{E}$, подставим в уравнение (5.4), которое теперь определяет амплитуды $c_{\mathbf{n}}$ электронной волновой функции при энергии E_{loc} . Для суммирования по зоне Бриллюэна d -мерного кристалла, имеющего объем Ω , используем хорошо известное правило

$$\sum_{\mathbf{q}} f(\mathbf{q}) = \int \frac{\Omega d\mathbf{q}}{(2\pi)^d} f(\mathbf{q}). \quad (5.6)$$

Для одномерного ($d = 1$) кристалла с периодом a_0 из (5.4) находим

$$c_n = -c_0 \Delta\bar{E} \frac{a_0}{2\pi} \int_{-\pi/a_0}^{\pi/a_0} dq \frac{\exp(iqna_0)}{E(q) - E_{loc}}. \quad (5.7)$$

Для трехмерного ($d = 3$) кристалла с простой кубической решеткой получаем

$$c_{\mathbf{n}} = -c_0 \Delta\bar{E} \left(\frac{a_0}{2\pi}\right)^3 \int q^2 dq \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{\exp(iq|\mathbf{R}_{\mathbf{n}}|\cos\theta)}{E(\mathbf{q}) - E_{loc}}, \quad (5.8)$$

где θ – угол между векторами \mathbf{q} и $\mathbf{R}_{\mathbf{n}}$, а интегрирование проводится по шаровой области в обратном пространстве, которая равновелика зоне Бриллюэна кристалла.

Задача. Показать, что при интегрировании по всему пространству вектора \mathbf{q} и $a > 0$

$$\int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \frac{\exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})}{q^2 + a^{-2}} = \frac{1}{4\pi r} \exp(-r/a). \quad (5.9)$$

Из (5.9) следует, что $1/(q^2 + a^{-2})$ – это преобразование Фурье функции $r^{-1} \exp(-r/a)$, являющейся "волновым пакетом" шириной $\sim 1/a$.

Вычислим амплитуды (5.8) для простой кубической решетки. В асимптотической области $|\mathbf{R}_{\mathbf{n}}| \gg a_0$ значения $c_{\mathbf{n}}$ определяются длинноволновыми вкладами с $q \ll 1/a_0$. При этом существенно

поведение закона дисперсии (4.18) только вблизи краев $E_{\text{кр}}^{\pm}$ разрешенной зоны, где $E^{\pm}(\mathbf{q}) \approx E_{\text{кр}}^{\pm} \mp I(qa_0)^2$ согласно (4.19). Поскольку при интегрировании по q в (5.8) существенны только малые ($q \ll 1/a_0$) волновые векторы, то верхний предел интеграла заменим на ∞ , что дает

$$c_{\mathbf{n}} = -c_0 \frac{\Delta \bar{E}}{I} \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{(\Delta E_{loc}^-/I) + x^2} \int_{-1}^1 d\eta \cdot \exp(ix|\mathbf{R}_{\mathbf{n}}|\eta/a_0) \quad (5.10)$$

при $\Delta \bar{E} < 0$, где $x = qa_0$ и $\eta = \cos\theta$, а $\Delta E_{loc}^- = E(0) - E_{loc}^- > 0$. Интегрируя по η и учитывая как при вычислении (5.9) интеграл $\int_0^{\infty} dx x \sin(bx) / (x^2 + |z|^2) = (\pi/2) \exp(-b|z|)$ с $b > 0$, получаем

$$c_{\mathbf{n}} = -\frac{1}{4\pi} c_0 \frac{\Delta \bar{E}}{I} \frac{a_0}{|\mathbf{R}_{\mathbf{n}}|} \exp\left\{-\sqrt{|\Delta E_{loc}^-|/I} (|\mathbf{R}_{\mathbf{n}}|/a_0)\right\}. \quad (5.11)$$

В соответствии с (4.8) выражение (5.11) определяет зависимость от $\mathbf{R}_{\mathbf{n}}$ огибающей волновой функции электрона, локализованного на дефекте. Решение данной задачи одинаково для состояний, отщепляющихся от верхнего и нижнего краев разрешенной зоны. Это учтено при записи выражения (5.11), которое относится к обоим указанным случаям. В нем под $|\Delta E_{loc}^-|$ в (5.11) следует понимать $|E_{\text{кр}}^{\pm} - E_{loc}^{\pm}|$, где $E_{\text{кр}}^+$ обозначает верхний край разрешенной зоны (4.19) при $\Delta \bar{E} > 0$, а $E_{\text{кр}}^-$ – нижний край при $\Delta \bar{E} < 0$ соответственно.

По предположению, в (5.11) $|\mathbf{R}_{\mathbf{n}}| \gg a_0$ и $I = B/12$ кристалла с простой кубической решеткой, для которого B – ширина разрешенной зоны. Определяемые выражением (5.11) амплитуды вероятности в разложении типа (4.8) убывают по экспоненциальному закону при удалении от дефекта. Характерный масштаб убывания величины (5.11) в зависимости от функции $\mathbf{R}_{\mathbf{n}}$

$$a_{loc} = a_0 \sqrt{I/|\Delta E_{loc}^-|} \quad (5.12)$$

называется *радиусом локализации* состояния. Этот радиус тем меньше,

чем дальше локальное состояние отщеплено по энергии от зоны блоховских состояний идеального кристалла. Так, $a_{loc} \gg a_0$ для *мелких* уровней, которые здесь можно определить условием $|\Delta E_{loc}| \ll B$, тогда как для *глубоких* уровней с $|\Delta E_{loc}| \sim I \sim B$ следует ожидать $a_{loc} \sim a_0$.

Для одномерного кристалла из (5.4) находим

$$c_n = -c_0 \frac{\Delta \bar{E}}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\exp(inx) dx}{\bar{E} - 2I \cos x - E_{loc}}, \quad (5.13)$$

где $x = qa_0$. Интегрирование дает

$$c_n = 2c_0 \frac{\Delta \bar{E}}{B} \frac{(-1)^{|n|}}{\sqrt{1/p^2 - 1}} \left(\sqrt{\frac{1}{p^2} - 1} + \frac{1}{p} \right)^{|n|} \sim \exp(-|n| \ln A), \quad (5.14)$$

где $p = 1/(1 + 2|\Delta E_{loc}|/B)$ удовлетворяет условиям $0 < p < 1$, $B = 4I$, а смысл величины $A(p)$ ясен из выражения (5.14).

Г. Условия образования локализованных состояний. Определим закон, по которому уровень отщепляется от зоны квазинепрерывного спектра при увеличении $|\Delta \bar{E}|$ от нуля до некоторого значения $|\Delta \bar{E}| \ll B$. В качестве примера рассмотрим уравнение (5.14) для *одномерного* кристалла с дефектом в условиях, когда локальный уровень E_{loc}^{\pm} только что отделился от зоны блоховских состояний. Полагая $n = 0$ в (5.14) и разлагая его правую часть по $|\Delta E_{loc}|/B \ll 1$, получим аналог уравнения (5.5) в низшем приближении по $|\Delta E_{loc}| \ll B$. Из него следует, что

$$\frac{|\Delta E_{loc}|}{B} \approx \frac{(\Delta \bar{E})^2}{B^2}, \quad (5.15)$$

где ширина разрешенной зоны $B \sim \hbar^2/(ma_0^2)$ в соответствии с (4.19)-(4.21). Таким образом, в *одномерном* случае локальное состояние существует при сколь угодно малом возмущении $|\Delta \bar{E}|/B$, при этом величина отщепления пропорциональна квадрату возмущения:

$$|\Delta E_{loc}| \sim (\Delta \bar{E})^2.$$

Эти выводы требуют пересмотра для систем с другой размерностью. Так, анализ уравнения типа (5.5) показывает, что в трехмерном кристалле локальные состояния возникают *пороговым* образом [12], т. е. только после того, как возмущение $|\Delta \bar{E}|$ превысит некоторое критическое значение. Заметим, что этот результат не следует из приведенного на рис. 4 схемы графического решения уравнения (5.5) в отличие от (5.11). Причиной является то, что переход к суммированию по состояниям энергии в формуле типа (5.5) должен производиться, строго говоря, по следующему правилу:

$$1 = \Delta \bar{E} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{E - E(\mathbf{q})} \Rightarrow 1 = \Delta \bar{E} \int \frac{g(E') dE'}{E - E'}, \quad (5.16)$$

где $g(E)$ – соответствующая плотность состояний кристалла. Существенно при этом, что согласно (5.4) огибающая волновой функции локального состояния, отщепленного от разрешенной зоны на величину $|\Delta E_{loc}|$, формируется из делокализованных функций (волн) разрешенной зоны, удаленных от края этой зоны по энергии на расстояние порядка $|\Delta E_{loc}|$. Различие условий локализации состояний в одномерном и трехмерном кристаллах связано с особенностями их плотности состояний $g(E)$ вблизи края разрешенной зоны. Для $g(E)$ одномерного кристалла характерна интегрируемая расходимость (4.22), а для $g(E)$ трехмерного кристалла – обращение ее в нуль согласно (4.23). В последнем случае при очень малых возмущениях набор плоских волн оказывается недостаточным, чтобы сформировать локализованное состояние. Рассмотренная выше теория локальных состояний дает хорошее качественное описание мелких уровней с $|\Delta E_{loc}| \ll B$, а для глубоких уровней ($|\Delta E_{loc}| \sim B$) требуется более тщательный анализ локализации на основе представлений (5.7) и (5.8).

Подчеркнем, что появление уровня энергии вне разрешенной зоны идеального кристалла при введении дефекта не связано с квантовой природой частиц, а носит общий характер. Чтобы показать это, обратимся к колебательной задаче (4.4) классической механики. Введем изотопический дефект в узле $\mathbf{n} = 0$ идеального кристалла, для

чего заменим в этом узле массу \bar{M} на $\bar{M} + \delta\bar{M}$. В случае $|\delta\bar{M}/\bar{M}| \ll 1$ появляются поправки $-\bar{\omega}^2 \delta\bar{M}/\bar{M}$ к диагональным ($i = j = 0$) и $-\Delta(\delta\bar{M}/2\bar{M})$ – к недиагональным матричным элементам в уравнении (4.4), где Δ – параметр Δ_{ij} взаимодействия соседних осцилляторов в идеальном кристалле. Если $|\Delta| \ll \bar{\omega}^2 = K/\bar{M}$, то недиагональными поправками можно пренебречь (слабая связь между массами), и колебательная задача становится тождественной электронной задаче (5.1). Согласно (4.24) между параметрами этих задач имеется следующее соответствие: $E \rightarrow \omega^2$, $\bar{E} \rightarrow \bar{\omega}^2$, $\Delta\bar{E} \rightarrow -\bar{\omega}^2 \delta M/\bar{M}$ и $-I \rightarrow \Delta$. Используя эту аналогию и показанную на рис. 4 схему решения уравнения типа (5.5), нетрудно показать, что при $\delta\bar{M} > 0$ (тяжелый изотоп) собственная частота локального колебания отщепляется вниз от зоны оптических колебаний (4.25) идеальной решетки, а при $\delta\bar{M} < 0$ (легкий изотоп) – вверх от этой зоны.

§ 6. Условия образования уровня энергии в квантовых ямах различной размерности

Удобной электронной моделью неупорядоченной системы может быть набор случайных потенциальных ям (рис. 3). Поэтому важно знать особенности локализации (образования связанного состояния) частицы для простейших моделей ям. Их обсуждению посвящен данный параграф. Мы рассмотрим результаты решения уравнения Шредингера для электрона в потенциальных ямах разной размерности d при условиях, что волновая функция и ее нормальная производная непрерывны на границе ямы. В d -мерной яме движение частицы квантуется в d направлениях, а в остальных $3-d$ направлениях ее движение квазисвободно, причем для простоты импульс этого движения \mathbf{p} далее будем считать равным нулю. Задача заключается в том, чтобы для симметричных потенциальных ям размерности d с глубиной $V_0 > 0$ и шириной b оценить энергию связи $|E_0|$ и размер волновой функции частицы в основном состоянии, для которого

уровень энергии имеет наименьшее значение из всех возможных. Нас интересует зависимость $|E_0|$ от параметра $\xi = mb^2V_0/\hbar^2$ при условии $|E_0| \ll V_0$, когда основное состояние только что появилось и является единственным.

1. Одномерная симметричная прямоугольная потенциальная яма определяется условиями

$$V(x) = \begin{cases} -V_0 & \text{при } |x| < b, \\ 0 & \text{при } |x| > b. \end{cases} \quad (6.1)$$

Уравнение Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E \psi(x) \quad (6.2)$$

при $\xi \ll 1$ (*мелкая яма*) дает для энергии связи $|E_0|$ в основном состоянии и волновой функции $\psi_0(x)$ выражения [6, задача 2.8]:

$$|E_0|/V_0 = 2mV_0b^2/\hbar^2 = 2\xi, \quad \psi_0(x) \sim \exp\left(-|x|\sqrt{2m|E_0|}/\hbar\right), \quad (6.3)$$

где $|x| > b$. Первое из выражений (6.3) показывает, что локализованное состояние с энергией связи $|E_0|$ существует при любом значении V_0 , причем в мелкой яме $|E_0| \sim V_0^2$. При этом радиус локализации a волновой функции $\psi_0(x)$ значительно превышает размер ямы b : $a = b\hbar/\sqrt{2m|E_0|} = b/(2\xi) \gg b$. Заметим, что первая из формул (6.3) является частным случаем общей формулы

$$|E_0| = \frac{m}{2\hbar^2} \left(\int_{-\infty}^{\infty} V(x) dx \right)^2, \quad (6.4)$$

определяющей уровень энергии основного состояния в мелкой одномерной яме с произвольной потенциальной функцией $V(x)$ [7, § 45].

2. Двумерная (круговая) потенциальная яма задается условиями

$$V(\rho) = \begin{cases} -V_0 & \text{при } \rho < b, \\ 0 & \text{при } \rho > b \end{cases} \quad (6.5)$$

в цилиндрических координатах. Уравнение Шредингера в общем случае имеет решение $\Psi = \exp(iM\varphi)\chi_{n,|M|}(\rho)$ при $p_z = 0$ [6], причем для радиальной функции имеем уравнение

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \frac{M^2}{\rho^2} \right) + V(\rho) \right] \chi_{n,|M|}(\rho) = E \chi_{n,|M|}(\rho), \quad (6.6)$$

где M – угловое квантовое число. При $\xi \ll 1$ и $M = 0$ оно дает [6, задача 4.9] для энергии и асимптотики волновой функции основного состояния следующие выражения:

$$|E_0|/V_0 = (2/\xi) \exp(-2/\xi), \quad \psi_0(\rho) \sim \exp\left(-\rho\sqrt{2m|E_0|}/\hbar\right)/\sqrt{\rho}, \quad (6.7)$$

где $\rho > b$. Величина $a = b\hbar/\sqrt{2m|E_0|} = b/(2\xi) \gg b$ имеет смысл радиуса состояния с энергией связи $|E_0|$, которое локализовано в двух измерениях. Формула (6.7) согласуется с выражением [7, § 45]

$$|E_0| \sim \frac{\hbar^2}{mb^2} \exp\left(-\frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{\left| \int_0^\infty V(\rho) \rho d\rho \right|}\right) \quad (6.8)$$

для энергии связи частицы в основном состоянии в двумерной яме с потенциалом произвольной формы $V(\rho)$. Действительно, если в (6.8) принять $\xi = mb^2\bar{V}/\hbar^2$, где $\bar{V} = (2/b^2) \left| \int_0^\infty V(\rho) \rho d\rho \right| < \infty$, то величина $|E_0|/\bar{V}$ из (6.8) как функция ξ совпадает с (6.7). Таким образом, выражения (6.7) и (6.8) показывают, что в мелкой двумерной яме при любом ξ имеется состояние дискретного спектра с $M = 0$. Однако энергия связи (6.8) в этом состоянии экспоненциально мала при $\xi \ll 1$ в отличие от (6.3) для одномерной ямы. Подчеркнем, что состояния дискретного спектра с $M \neq 0$ в двумерной яме при $\xi \ll 1$ отсутствуют [6, задача 4.10].

3. Трехмерная (сферическая) потенциальная яма задается в сферических координатах условиями

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & \text{при } r < b, \\ 0 & \text{при } r > b. \end{cases} \quad (6.9)$$

В центрально-симметричном поле (6.9) волновые функции имеют вид $\Psi = Y_{LM}(\theta, \varphi) \chi(r)$. Для основного состояния ($L = M = 0$) уравнение Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) + V(r) \right] \Psi_0(r) = E \Psi_0(r) \quad (6.10)$$

с потенциалом (6.9) дает решение в виде s -функции

$$\Psi_0(r) \sim \frac{1}{r} \exp\left(-\sqrt{2m|E_0|} \cdot r/\hbar\right), \quad (6.11)$$

где $r > b$. При очень малой глубине V_0 трехмерной потенциальной ямы частица не связывается ямой [7, § 33]. При увеличении V_0 первый уровень с отрицательной энергией (основное состояние) появляется при $\xi > \pi^2/8$, когда глубина ямы V_0 превысит значение $\bar{V}_0 = (\pi\hbar)^2 / (8mb^2)$, тем большее, чем меньше радиус ямы b . При $0 < (V_0 - \bar{V}_0) / \bar{V}_0 \ll 1$ имеем [7, § 33]:

$$\frac{|E_0|}{\bar{V}_0} \sim \frac{\pi^2}{16} \left(\frac{V_0}{\bar{V}_0} - 1 \right)^2. \quad (6.12)$$

При этом радиус $a = \hbar / \sqrt{2m|E_0|}$ связанного состояния (6.11) велик по сравнению с радиусом ямы: $a/b = \bar{V}_0 / (V_0 - \bar{V}_0) \gg 1$. Заметим, что необходимое условие существования связанного состояния в сферически симметричной яме с потенциалом притяжения $V(r) < 0$ произвольной формы [6, задача 4.46]

$$\frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty |V(r)| r dr \geq 1 \quad (6.13)$$

предсказывает в общем случае пороговый (критический) характер появления связанного состояния.

Таким образом, условия образования уровня основного состояния принципиально различны для ям разной размерности. В одномерной и двумерной ямах связанное состояние возникает при сколь угодно малой глубине ямы V_0 . Однако энергия связи $|E_0|$ зависит от V_0

степенным образом в случае одномерной ямы и экспоненциально мала при малых V_0 в случае двумерной, причем для состояний с ненулевым угловым квантовым числом в мелкой двумерной (цилиндрической) яме связанные состояния вообще не образуются. В трехмерной яме основное состояние возникает критическим (пороговым) образом, когда глубина ямы становится больше, чем $\bar{V}_0 = (\pi\hbar)^2 / (8mb^2)$. Отметим совпадение волновой функции (6.11) с (5.11), а также выражения (6.3), которое можно переписать как $|E_0|/\bar{E} \sim (V_0/\bar{E})^2$, где $\bar{E} = \hbar^2 / (2mb^2)$, с законом (5.15), по которому локализованное на дефекте состояние отщепляется от зоны блоховских состояний кристалла. Эти совпадения неслучайны: на самом деле введенный в уравнении (5.1) сдвиг уровня энергии $\Delta\bar{E}$ можно связать с потенциальной ямой $V(\mathbf{r})$, которую создает дефект решетки для блоховских электронов.

§ 7. Мелкие примесные уровни в полупроводниковом кристалле

В электронной теории легированных полупроводников используется специальная модель донорных или акцепторных уровней, создаваемых в запрещенной зоне гомеоплярного кристалла изолированными примесными атомами. Будем интересоваться *мелкими* уровнями, для которых характерна малая энергия ионизации (энергетический уровень удален от ближайшей к нему разрешенной зоны кристалла на расстояние, малое по сравнению с шириной запрещенной зоны). Для конкретности рассмотрим донорные уровни, которые возникают при введении атомов элемента V группы в полупроводник IV группы (например, примесные атомы *As* в кристалле *Ge*). В этом случае 4 валентных электрона примесного атома участвуют в образовании валентной связи с атомами кристалла, обладающего тетраэдрической координацией, а 1 валентный электрон атома примеси оказывается “лишним”. Однако чтобы удалить этот электрон на бесконечное расстояние, нужно совершить работу против силы его кулоновского притяжения к ионному остову примеси. Как следствие, такой электрон при низких температурах оказывается связанным с заряженным центром. С другой стороны, эта связь

сравнительно слабая, и электрон находится на достаточно большом среднем расстоянии от ионного остова по сравнению с постоянной решетки. Поэтому заряды электрона и ионного остова можно рассматривать как точечные, а экранирование их кулоновского взаимодействия кристаллом описывать с помощью однородной фоновой диэлектрической постоянной κ , что дает для потенциальной энергии взаимодействия $V(\mathbf{r}) = -e^2/(\kappa r)$. Предположение о "большом" радиусе волновой функции слабо связанного электрона позволяет использовать *метод эффективной массы* [5, с. 145]. Сущность последнего заключается в том, что электроны, находящиеся в поле периодического потенциала $U_{\text{крист.}}(\mathbf{r})$ кристаллической решетки и дополнительного потенциала $V(\mathbf{r})$, медленно меняющегося в пространстве, ведут себя вблизи нижнего края зоны проводимости кристалла как свободные частицы с некоторой *эффективной массой* m . Можно показать, что это соответствует исключению кристаллического потенциала $U_{\text{крист.}}(\mathbf{r})$ из гамильтониана путем замены массы свободного электрона m_0 на эффективную массу m по правилу: $(-\hbar^2/2m_0)\nabla^2 + U_{\text{крист.}}(\mathbf{r}) \rightarrow (-\hbar^2/2m)\nabla^2$. С учетом этих упрощений для электрона, слабо связанного с заряженным примесным центром, уравнение Шредингера принимает вид [5, с. 160]:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{\kappa r}\right)\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}). \quad (7.1)$$

Это уравнение формально совпадает с уравнением Шредингера для атома водорода, если считать, что электрон имеет эффективный заряд $e/\sqrt{\kappa}$ и массу m . Из результатов решения задачи о движении электро-на в кулоновом поле [7, § 36] находим, что спектр примесных состояний электронов имеет вид водородоподобной серии, возникающей в случае доноров ниже дна зоны проводимости $E = E_c$. Энергия и волновые функции основного состояния s -типа выражаются формулами (энергия отсчитывается от края зоны проводимости E_c):

$$E = -E_B, \quad \Psi(\mathbf{r}) = \left\{\frac{\pi a_B^3}{\kappa}\right\}^{-1/2} \exp\{-r/a_B\}, \quad (7.2)$$

где

$$E_B = \frac{1}{2} \frac{e^4 m}{\kappa^2 \hbar^2} = \frac{m_0 e^4}{2 \hbar^2} \left(\frac{1}{\kappa^2} \frac{m}{m_0} \right), \quad a_B = \frac{\hbar^2 \kappa}{m e^2} = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2} \left(\frac{m_0 \kappa}{m} \right) - \quad (7.3)$$

эффективные энергия связи и радиус волновой функции. Заметим, что эти величины удовлетворяют соотношению:

$$a_B = \hbar / \sqrt{2mE_B}.$$

Параметры примесного центра в кристалле аналогичны атомным параметрам – энергии Ридберга $m_0 e^4 / 2 \hbar^2 = 13.6$ эВ и боровскому радиусу $\hbar^2 / m_0 e^2 = 0.53 \cdot 10^{-8}$ см. Благодаря типичным условиям $m/m_0 \ll 1$ и $\kappa \gg 1$ в (7.3), для электрона на примесном центре энергия связи оказывается малой, а радиус волновой функции большим по сравнению с соответствующими атомными величинами: $E_B \ll m_0 e^4 / (2 \hbar^2)$ и $a_B \gg \hbar^2 / (m_0 e^2)$. Для *GaAs*, например, $\kappa = 12.6$, $m/m_0 = 0.066$, при этом $E_B \sim 10$ мэВ и $a_B \sim 10^{-6}$ см.

Таким образом, независимо от деталей во всех моделях, рассмотренных в параграфах § 6 и 7, локализованные состояния характеризуются экспоненциальным убыванием волновой функции при удалении от центра возмущающего потенциала.

§ 8. Локализация в модели одинаковых центров, расположенных случайно

Теперь мы изучим локализацию электронов для модели многих одинаковых потенциальных ям, расположенных случайно (рис. 3б). Ямы могут соответствовать атомам примеси или другим дефектам кристалла. Такой модели, исследованной И.М. Лифшицем [13], в уравнении (4.14) соответствуют одинаковые уровни энергии $E_j = -|E_0|$, но разные энергетические интегралы перекрытия V_{jk} . Одноэлектронное уравнение Шредингера, эквивалентное (4.7), имеет вид:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_j V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \right\} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}). \quad (8.1)$$

Здесь $V(\mathbf{r})$ - потенциал изолированной ямы с характерным размером b , \mathbf{R}_j - случайный радиус-вектор центра j -й ямы, m - эффективная масса электрона.

Предположим, что уравнение (8.1) в приближении изолированной ямы (4.6) определяет связанное состояние электрона, имеющее энергию $E = E_0 < 0$ и радиус волновой функции a , причем $b \ll a \ll N^{-1/3}$, где $N^{-1/3}$ - среднее расстояние между ямами, N - их концентрация (число ям в единице объема). Условие $b \ll a$ означает, что волновая функция $\psi(\mathbf{r})$ мало меняется в пределах области действия потенциала $V(\mathbf{r})$. Поэтому в уравнении (8.1) принимаем

$$V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \cdot \psi(\mathbf{r}) \cong V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \cdot \psi_j, \quad \text{где } \psi_j = \psi(\mathbf{R}_j). \quad (8.2)$$

Второе условие $a \ll N^{-1/3}$ означает, что волновые функции отдельных центров перекрываются слабо.

Далее мы решаем уравнение (8.1) методом преобразований Фурье, для чего используем представления

$$\psi(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \cdot u_{\mathbf{q}}, \quad W(\mathbf{q}) = \int d^3r \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \cdot V(\mathbf{r}). \quad (8.3)$$

При этом из уравнения (8.1) следует, что

$$(E(\mathbf{q}) - E) u_{\mathbf{q}} + W(\mathbf{q}) \sum_j \psi_j \cdot \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j) = 0, \quad (8.4)$$

где $E(\mathbf{q}) = (\hbar q)^2 / (2m)$ - энергия квазисвободного электрона.

Выполним обратное преобразование Фурье величины

$$u_{\mathbf{q}} = -W(\mathbf{q}) \cdot [E(\mathbf{q}) - E]^{-1} \sum_j \psi_j \cdot \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_j), \quad (8.5)$$

полученной из (8.4). Это дает

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_j \psi_j \cdot F(E, \mathbf{r} - \mathbf{R}_j), \quad (8.6)$$

где

$$F(E, \mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \frac{W(\mathbf{q})}{E - E(\mathbf{q})} \cdot \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)]. \quad (8.7)$$

Наконец, при условии $\mathbf{r} = \mathbf{R}_i$ из (8.6) получаем систему линейных алгебраических уравнений

$$\psi_i - \sum_j \psi_j \cdot F_{ij}(E, \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) = 0, \quad (8.8)$$

где $F_{ij}(E, \mathbf{R}_{ij}) \equiv F(E, \mathbf{R}_{ij})$. При заданных расстояниях между ямами $R_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ система уравнений (8.8) определяет спектр электронов и амплитуды волновых функций $\psi_i = \psi(\mathbf{R}_i)$ на ямах. Условием разрешимости (8.8) является обращение в нуль ее определителя:

$$\det\{\delta_{ij} - F_{ij}(E, \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)\} = 0. \quad (8.9)$$

Для сферически симметричных ям ($V(\mathbf{r}) = V(|\mathbf{r}|)$) уравнение (8.9) зависит от $R_{ij} = |\mathbf{R}_{ij}|$. В случае прямоугольной сферической ямы, заданной формулами (6.9), из (8.3) находим

$$W(\mathbf{q}) = -\left(4\pi V_0/q^3\right) \cdot [\sin(qb) - (qb)\cos(qb)]. \quad (8.10)$$

В случае *изолированной* ($i = j = 1$) мелкой ($|E_0| \ll V_0$ и $b \ll a = \hbar/\sqrt{2m|E_0|}$) ямы из (8.7) вычислим интеграл $F_{11}(E, 0)$ по q в бесконечных пределах. В результате уравнение (8.9) для E принимает вид:

$$1 - F_{11}(E, 0) = 1 - (V_0/|E|) [1 - e^{-\zeta}(1 + \zeta)] = 0, \text{ где } \zeta = b\sqrt{2m|E|}/\hbar.$$

Разлагая последнее уравнение по параметру $\zeta \ll 1$, который мал в силу условия $b/a \ll 1$, получаем решение $|E_0|/\tilde{V}_0 = (9/16)(V_0 - \tilde{V}_0)^2/V_0^2$ с $E_0 < 0$ и $\tilde{V}_0 = \hbar^2/(mb^2)$. Это решение, которое существует только при $V_0 > \tilde{V}_0$, соответствует нижнему (основному) электронному состоянию с энергией $E = -|E_0|$ и волновой функцией $\psi_0(\mathbf{r}) \sim \exp(-r/a)/r$ радиуса $a = \hbar/\sqrt{2m|E_0|}$. Этот результат показывает пороговый характер образования уровня энергии в трехмерной яме в полном согласии с (6.11), (6.12).

В случае *двух* ($i=1, j=2$) взаимодействующих одинаковых прямоугольных сферических ям из (8.9) получаем уравнение

$$(1 - F_{11})^2 - |F_{12}|^2 = 0. \quad (8.11)$$

Запишем разложение в ряд $1 - F_{11} = 1 - F_{22} \approx A(E + |E_0|)$ вблизи энергии $E = -|E_0|$ и результат интегрирования (8.7) $|F_{12}| = |F_{21}| \approx B \exp(-R_{12}/a)/R_{12}$, где A и B – константы. Решая уравнение (8.11) с этими матричными элементами, находим два уровня энергии

$$E_{1,2} = -|E_0| \mp \lambda \exp(-R_{12}/a)/R_{12}. \quad (8.12)$$

Они получаются в результате расщепления уровня $E = -|E_0|$ вследствие зависящего от $R_{12} = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$ взаимодействия, мерой которого является энергетическая постоянная $\lambda = B/A$. Уровни (8.12) относятся к электронным состояниям типа $\psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \pm \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2)$, которые соответствуют коллективизации электрона двумя ближайшими ямами.

Электронное состояние, принадлежащее *трем* ямам, может возникнуть, если выполнено условие $R_{12} = R_{23}$. Однако постоянные взаимодействия $\lambda \exp(-R_{ij}/a)$ экспоненциально зависят от расстояний между ямами R_{ij} . Поэтому достаточно изменить межъямное расстояние $R_{23} \sim N^{-1/3}$ на малую величину порядка $a \ll N^{-1/3}$, чтобы это взаимодействие изменилось в e раз и третья яма вышла из резонанса с первыми двумя, имеющими уровни энергии (8.12). Таким образом, при больших средних расстояниях между ямами резонансное взаимодействие трех или более ям является маловероятным событием.

Тщательный анализ [1, 13] показывает, что если $a \ll N^{-1/3}$, то энергетический спектр состоит в основном из синглетов $\varepsilon = 0$ и дублетов (8.12), уширенных из-за флуктуаций межъямных расстояний. При этом плотность электронных состояний $g(\varepsilon)$ как функция $\varepsilon = E + |E_0|$ имеет вид, показанный на рис. 5, а расстояние между максимумами $\Delta \sim \lambda N^{1/3} \exp(-1/(N^{1/3}a))$ определяется средним

расстоянием между ямами $\sim N^{-1/3}$. Уровни с очень малыми $|\varepsilon|$ соответствуют областям разрежения, в которых ямы удалены друг от друга на расстояния, большие по сравнению с $N^{-1/3}$. Уровни с $|\varepsilon| \gg \Delta$ относятся к ямам, расположенным аномально близко друг к другу (на расстояниях, малых по сравнению с $N^{-1/3}$). Подчеркнем, что все сделанные выше выводы о локализации состояний

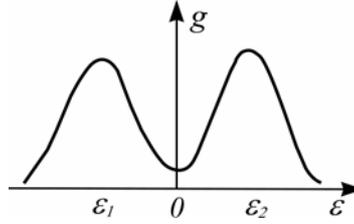


Рис. 5. Плотность состояний в модели И.М. Лифшица в зависимости от энергетического параметра $\varepsilon = E + |E_0|$, значения которого ε_1 и ε_2 даются формулой (8.12) с $R_{12} = N^{-1/3}$.

являются следствием условия малой концентрации $N \ll a^{-3}$. При увеличении концентрации ям данная модель предсказывает увеличение роли многоямных комплексов и, в конечном счете, должен произойти переход к делокализованным состояниям, когда расстояние между ямами $N^{-1/3}$ уменьшается до размера a волновой функции.

Итак, мы установили, что дефекты в кристалле приводят к образованию *локализованных* состояний. В случае изолированных дефектов локализованные состояния реализуются вне спектра делокализованных состояний основного кристалла. Рассмотренные выше механизмы локализации квантовых частиц связаны с образованием потенциальной ямы того или иного вида, которая связывает частицу. Локализованное состояние характеризуется тем, что его волновая функция на большом расстоянии от некоторого центра \mathbf{r}_0 убывает асимптотически по экспоненциальному закону: $\Psi(\mathbf{r}) \sim \exp(-|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|/a)$, где a – радиус локализации. Энергия связи $|E_0|$ и радиус a волновой функции частицы в локализованном состоянии удовлетворяют универсальному соотношению

$a \sim \hbar/\sqrt{2m|E_0|}$ независимо от природы возмущения и размерности системы. Возникновение локализованных состояний при нарушении периодичности системы характерно для систем, подчиняющихся как законам квантовой механики, так и для классических систем.

Глава 3. Структура примесной зоны в слабо легированных полупроводниках и прыжковая проводимость

§ 9. Понятие о примесной зоне

Представления о не взаимодействующих состояниях, локализованных на изолированных атомах или потенциальных ямах (§ 5–7) справедливы при очень малых концентрациях дефектов кристалла. Наша дальнейшая цель – обсудить формирование спектра примесных атомов, когда их концентрация (число локализованных состояний в единице объема) увеличивается. В качестве модели рассмотрим систему примесных состояний s -типа с волновыми функциями и энергиями из (7.2), которые принадлежат случайно расположенным примесным центрам легированных полупроводниковых кристаллов. Для величин (7.3) далее используем следующие более простые обозначения:

$$E_0 = e^4 m / (2\kappa^2 \hbar^2), \quad a = \hbar^2 \kappa / (m e^2), \quad (9.1)$$

и для определенности будем говорить о донорных состояниях, которые находятся под дном зоны проводимости E_c .

В случае изолированных примесей в идеальном кристалле примесные состояния с энергией $E = -E_0$ (далее $E_0 > 0$) многократно вырождены. Это приближение оправдано, лишь если не перекрываются ни волновые функции, ни силовые поля примесей. При конечной концентрации примесей из многократно вырожденного уровня возникает энергетическая *примесная зона* конечной ширины, образованная дискретными локальными уровнями (собственной шириной этих уровней пренебрегаем). Таким образом, термин “примесная зона” означает энергетический интервал, в котором плотность состояний обусловлена состояниями, локализованными на

примесях. Этим примесная зона принципиально отличается от разрешенных зон кристалла, которые заполнены делокализованными (блоховскими) состояниями.

Каковы механизмы, приводящие к возникновению примесной зоны? Причиной образования примесной зоны в отсутствие квантовомеханического перекрытия электронных волновых функций могут служить обусловленные примесями пространственные флуктуации электрического заряда (электрического поля), механические напряжения и т. д. Флуктуации полей вызывают случайные изменения потенциальной энергии носителей, локализованных на примесях в разных областях образца. Вследствие этого электронные уровни разных примесных атомов сдвигаются случайным образом относительно уровня энергии изолированного центра $E = -E_0$, и этот механизм называют *классическим уширением* уровней в примесную зону. Проводимость с участием строго локализованных электронных состояний примесной зоны возможна только при забросе электронов с этих уровней на делокализованные состояния зоны проводимости. Такая проводимость имеет активационный характер.

При дальнейшем увеличении концентрации появляется перекрытие волновых функций различных примесных центров, которое является причиной *квантового уширения* примесной зоны. При наличии квантового уширения происходит коллективизация электронов многими примесными центрами. (Задача, рассмотренная в § 8, фактически описывает начало формирования примесной зоны, но в ней учитывается только квантовое уширение.) При условии $Na^3 \ll 1$ примесная зона, образованная в результате действия двух описанных механизмов уширения, еще отделена хорошо выраженными щелями (запрещенными зонами) от валентной зоны и зоны проводимости.

Оценим соотношение между значениями параметров системы, при которых возникает классическое и квантовое уширение. Предположим, что классическое уширение связано с экранированием заряженных примесных центров свободными электронами, параметром которого является дебаевский радиус экранирования $\lambda_D = \sqrt{\kappa T / (6\pi n e^2)}$. Здесь считается, что однородная по образцу концентрация n электронного газа равна средней по объему

концентрации примесей N . Тогда в выражении для λ_D кинетическая энергия электрона T равна энергии Ферми ($T = \mu$) в случае вырожденного полупроводника и тепловой энергии ($T = 3kT/2$) – в случае невырожденного. Если $Na^3 \ll 1$ (среднее расстояние между примесями значительно превышает радиус волновой функции примесного центра a), то при условиях $n = N$ ($na^3 \ll 1$) и $T \sim E_0$ из соотношения $\lambda_D/a = (12\pi na^3)^{-1/2} (T/E_0)^{1/2}$ следует, что $\lambda_D/a > 1$.

Это означает, что условие $N\lambda_D^3 \ll 1$ слабости классического уширения нарушается и поля примесей начинают влиять на спектр электронов при значительно больших расстояниях между примесями $N^{-1/3}$, чем те, при которых становятся существенными эффекты квантового уширения, связанные с перекрытием волновых функций.

Теоретически условие $Na^3 \ll 1$ соответствует *слабо* легированным полупроводникам, а $Na^3 \geq 1$ – *сильно* легированным. Различие между слабо и сильно легированными полупроводниками определяется типом их статической (в постоянном электрическом поле) проводимости. В слабо легированных полупроводниках с примесями одного типа перенос заряда возможен только при активации электронов с локализованных состояний примесной зоны в делокализованные состояния зоны проводимости. Примесная проводимость зависит от температуры по закону $\sigma \sim \sigma_0 \exp(-E_A/kT)$ с энергией активации E_A , т.е. $\sigma \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$. В сильно легированных полупроводниках наблюдается образование делокализованных состояний, охватывающих весь образец. Как следствие, при этих условиях примесная проводимость приобретает металлический характер и слабо зависит от температуры. Границей между состояниями слабого и сильного легирования удобно считать такую концентрацию примесей N_M , при которой впервые появляется отличная от нуля проводимость при $T = 0$.

В этой главе рассматриваются особенности плотности состояний и проводимости в случае слабо легированных полупроводников. Хотя речь будет идти о полупроводниках n -типа, все сказанное в полной

мере относится и к полупроводникам p -типа.

§ 10. Компенсация и статистика примесей в легированных полупроводниках

При условии $Na^3 \ll 1$ примесные центры в значительной мере еще сохраняют свою индивидуальность, так как перекрытие их электронных состояний мало. В полупроводнике n -типа разброс энергетических уровней можно связать с двумя причинами. Одна из них – это поляризация окружения положительным зарядом донорного атома после удаления с него электрона в зону проводимости. Это взаимодействие проявляется как сдвиг энергии ионизации данного донора E_0 , зависящий от конфигурации соседних нейтральных доноров. Другой причиной разброса примесных уровней может быть случайное квантовое перекрытие волновых функций, которое в модели Лифшица приводит к расщеплению уровней и их уширению в зону (рис. 5).

Компенсированные полупроводники. С точки зрения низкотемпературной проводимости неупорядоченных систем большой интерес представляют легированные *компенсированные* полупроводники. Некомпенсированные полупроводники имеют неосновные носители только одного типа n или p . В компенсированных полупроводниках одновременно имеются донорные атомы с концентрацией N_D и акцепторные атомы с концентрацией N_A . Основным считается тот тип носителей или примеси, которому соответствует более высокая концентрация N_D или N_A . Степень компенсации K называется отношение концентрации неосновной примеси к концентрации основной, т. е. $K = N_A/N_D$ при $N_D > N_A$ (компенсированный полупроводник n -типа) и $K = N_D/N_A$ при $N_A > N_D$ (материал p -типа), при этом $0 < K < 1$. Условие $K \ll 1$ означает малую *степень компенсации* (малую компенсацию), а $1 - K \ll 1$ – большую степень компенсации.

Для определенности далее мы будем рассматривать компенсированный полупроводник донорного типа с компенсирующими акцепторными атомами (все выводы верны и для

полупроводника p -типа с компенсирующей примесью n -типа). В равновесном состоянии такого компенсированного полупроводника доля K электронов переходит с донорных атомов на акцепторные, где энергия электрона меньше на величину, почти равную ширине запрещенной зоны E_g . В результате акцепторные атомы A^- , имеющие концентрацию N_A , заряжаются отрицательно. Такую же концентрацию $N_D K$ имеют отдавшие электрон акцепторам и положительно заряженные доноры D^+ , а концентрация нейтральных доноров D^0 равна $N_D(1-K)$. Электроны с нейтральных доноров D^0 под влиянием внешних воздействий могут переходить на положительно заряженные D^+ , что интерпретируется как движение положительно заряженной дырки D^+ в направлении, противоположном направлению перемещения электрона. В состоянии термодинамического равновесия заряды распределены в кристалле по примесным центрам таким образом, что энергия их электростатического взаимодействия

$$E_{imp} = \frac{e^2}{\kappa} \left\{ \frac{1}{2} \sum_k^{\text{дон.}} \sum_{k'(\neq k)}^{\text{дон.}} \frac{(1-n_k)(1-n_{k'})}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_{k'}|} - \sum_k^{\text{дон.}} \sum_l^{\text{акц.}} \frac{1-n_k}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_l^{\text{акц.}} \sum_{l'(\neq l)}^{\text{акц.}} \frac{1}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}|} \right\} \quad (10.1)$$

минимальна. Здесь \mathbf{R}_k – радиусы-векторы примесей, заряды которых считаются точечными, так как в силу условия $N_D a^3 \ll 1$ радиус электронных состояний мал по сравнению со средним расстоянием между примесями. Числа заполнения n_k равны единице для заполненных электроном (D^0) и нулю для пустых (D^+) донорных атомов, так что $(1-n_k) = 0$ для нейтральных доноров D^0 , которые не дают вклада в электростатическую энергию (10.1). Распределение чисел заполнения $\{n_k\}$ по системе примесей находится из решения многоэлектронной задачи о минимизации энергии (10.1)

самосогласованным образом (обычно это делается с помощью ЭВМ).

Распределение примесей в кристалле. Очень важен вопрос о распределении примесей в полупроводнике, которое определяет конкретные конфигурации мест $\{\mathbf{R}_i\}$, занятых примесями. Существенно подчеркнуть, что локализованные примесные состояния, совершенно случайно и некоррелированно расположенные по узлам кристалла, дают идеальный пример "газовой" системы, обладающей к тому же предельным топологическим беспорядком. Вопрос о распределении примесей в конкретном образце не имеет общего теоретического решения. Поэтому если можно предположить, что способ приготовления образца не вносит какой-либо корреляции в распределение примесей по его объему, то обычно используется формула Пуассона [8, § 116].

Рассмотрим задачу о флуктуациях числа примесей в кристалле. Пусть Ω_0 и N_0 – макроскопический объем образца и число примесей в нем, а Ω – макроскопический подобъем внутри Ω_0 ($\Omega \ll \Omega_0$). При условии, что средняя концентрация частиц по образцу равна N_0/Ω_0 , определим вероятность $w_N(N_0)$ того, что в подобъеме Ω находится N частиц. Для вероятности такого события с учетом того, что для произвольно взятой частицы Ω/Ω_0 и $1-\Omega/\Omega_0$ суть вероятности находиться внутри объема Ω и вне его соответственно, получаем

$$w_N(N_0) = \frac{N}{N! (N_0 - N)!} \left(\frac{\bar{N}}{N_0} \right)^N \left(1 - \frac{\bar{N}}{N_0} \right)^{N_0 - N}, \quad (10.2)$$

(биномиальное распределение), где $\bar{N} = \Omega N_0 / \Omega_0$ – среднее число примесей в объеме Ω . Если $N_0 \rightarrow \infty$ и $\Omega_0 \rightarrow \infty$ при условии, что $N_0/\Omega_0 = N = const$, то разложение (10.2) по $N/N_0 \ll 1$ дает распределение Пуассона

$$w_N = \lim_{N_0 \rightarrow \infty} w_N(N) = \frac{\bar{N}^N}{N!} \exp(-\bar{N}). \quad (10.3)$$

Нетрудно убедиться, что

$$\sum_N w_N = 1, \quad \sum_N N \cdot w_N = \bar{N}, \quad \sum_N (N - \bar{N})^2 \cdot w_N = \bar{N}, \quad (10.4)$$

т. е. средний квадрат флуктуации равен \bar{N} , а относительная величина флуктуации $1/\sqrt{\bar{N}}$ тем меньше, чем больше частиц содержит рассматриваемый подобъем. Если $\bar{N} \gg 1$ в объеме Ω , то для малых флуктуаций при разложении (10.4) по $|N - \bar{N}|/\bar{N} \ll 1$ получаем, что $\ln w_N \cong -(N - \bar{N})^2 / (2\bar{N}) - (1/2) \ln (2\pi\bar{N})$. Это дает распределение Гаусса

$$w_N = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{N}}} \exp \left[-(N - \bar{N})^2 / (2\bar{N}) \right] \quad (10.5)$$

со средним значением \bar{N} , среднеквадратичной флуктуацией числа частиц $\sim 1/\sqrt{\bar{N}}$ и относительной флуктуацией $\sim 1/\sqrt{\bar{N}}$.

§ 11. Структура примесной зоны в слабо легированном компенсированном полупроводнике

Следуя [1], рассмотрим теперь структуру примесной зоны на основе модели донора (§ 7) с энергией связи E_0 и радиусом волновой функции a . Энергию $\varepsilon = E - (-E_0)$ будем отсчитывать от уровня донора $E = -E_0$ под дном зоны проводимости (рис. 6), так что $\varepsilon_i = E_i - (-E_0)$ для i -го донора, а набор энергий $\{\varepsilon_i\}$ определяет примесную зону. Как мы видели в § 10, в компенсированном полупроводнике n -типа ионы акцептора заряжены отрицательно A^- , а донора – либо заряжены положительно D^+ , либо нейтральны D^0 . В компенсированных полупроводниках именно случайно расположенные заряженные примесные центры A^- и D^+ ответственны за разброс энергий ε_i . Сдвиги уровней ε_i при наличии компенсации значительно превышают упоминавшиеся выше для некомпенсированных полупроводников экспоненциально малый разброс уровней $\sim \exp(-1/N^{1/3}a)$ в модели Лифшица (8.12) и разброс, связанный с дипольной поляризацией окружения.

При наличии компенсации уровень энергии ε_i в примесной зоне определяется потенциальной энергией находящегося на этом уровне

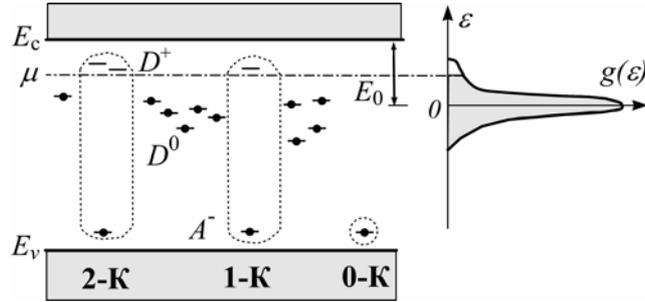


Рис. 6. Энергетическая схема и плотность состояний $g(\varepsilon)$ примесной зоны слабо компенсированного полупроводника n -типа. Ниже уровня Ферми μ лежат заполненные электронами уровни акцепторов A^- и нейтральных доноров D^0 , выше μ – пустые уровни доноров D^+ . Схематически показаны 0-комплекс A^- (0-К), 1-комплекс $A^- - D^+$ (1-К) и 2-комплекс $D^+ - A^- - D^+$ (2-К).

электрона в поле заряженных доноров D^+ и акцепторов A^- :

$$\varepsilon_i = \frac{e^2}{\kappa} \left\{ \sum_{l}^{\text{акц.}} \frac{1}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_l|} - \sum_{k(\neq i)}^{\text{дон.}} \frac{1 - n_k}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_k|} \right\}, \quad (11.1)$$

где $n_k = 0$ для пустых и $n_k = 1$ для занятых донорных состояний. Набор чисел $\{n_k\}$ при нулевой температуре определяется из условия минимума полной электростатической энергии взаимодействия примесей (10.1). При этом уровень Ферми μ находится в примесной зоне и разделяет занятые уровни, соответствующие нейтральным донорам D^0 с $n_k = 1$, и пустые уровни, принадлежащие заряженным донорам D^+ с $n_k = 0$. Потенциальная энергия электрона при малой и большой компенсации определяются разными причинами: при $K \ll 1$ основным оказывается эффект ближайшего примесного окружения, а при $1 - K \ll 1$ – крупномасштабные флуктуации плотности заряженных примесей [1]. Далее эти случаи обсуждаются по отдель-

ности.

Малая степень компенсации. Вклад в плотность состояний примесной зоны при $K \ll 1$ связан со следующими конфигурациями заряженных примесей (рис. 6). 1) Отрицательно заряженные акцепторы A^- , удаленные от других доноров (такая конфигурация называется 0-комплексом по числу заряженных доноров D^+ , входящих в его состав). 2) Нейтральные пары $A^- - D^+$ (1-комплексы). 3) Положительно заряженные тройки примесных атомов $D^+ - A^- - D^+$ (2-комплексы). Нуль-комплексы образуются в областях разрежения доноров, где акцептор A^- удален от доноров настолько, что в поле этого акцептора донорные уровни не могут сдвинуться выше энергии Ферми μ (в противном случае уровень донора должен опустошиться). Если рядом с акцептором находится донор, ионизовавшийся в поле акцептора, то образуется 1-комплекс. Устойчивость 1-комплекса обусловлена тем, что заряженные центры A^- и D^+ , находящиеся на характерном расстоянии $R_D \sim N_D^{-1/3}$ друг от друга, имеют электростатическую энергию связи $\sim e^2/(\kappa R_D)$ (такая энергия требуется, чтобы перенести электрон из бесконечности на донор D^+ и нейтрализовать его в поле акцептора A^-). Образование 2-комплекса путем присоединения к 1-комплексу еще одной дырки (донора D^+) сопровождается дополнительным понижением электростатической энергии на величину $\sim e^2/(2\kappa R_D)$. Такая энергия требуется, чтобы перенести электрон из бесконечности на один из доноров D^+ , входящих в конфигурацию $D^+ - A^- - D^+$, и нейтрализовать его.

Задача. Рассмотреть плоскую симметричную конфигурацию, когда атом A^- лежит в центре равностороннего треугольника, а три атома D^+ – в его вершинах. Из электростатических соображений показать, что такой 3-комплекс неустойчив относительно распада на 2-комплекс и удаленную дырку, т. е. удаление одной из дырок D^+ на бесконечность приводит к уменьшению энергии системы.

Из ответа этой задачи следует, что один акцептор A^- в слабо

компенсированном полупроводнике не может связать три дырки D^+ и более. Как следствие, в зависимости от расположения доноров вблизи заданного акцептора может реализоваться один из перечисленных трех комплексов. Эти комплексы и формируют примесную зону, для которой плотность состояний $g(\varepsilon)$ показана в правой части рис. 6. Поскольку $N_D \gg N_A$, то большая часть доноров нейтральна и расположена далеко от редко расположенных акцепторов. Их уровни мало сдвинуты относительно $E = -E_0$ и образуют острый максимум функции $g(\varepsilon)$ вблизи $\varepsilon = 0$. Вверх от $\varepsilon = 0$ до $\varepsilon \sim \varepsilon_D$ простирается "хвост" плотности состояний $g(\varepsilon)$, обусловленный заряженными 0- и 2-комплексами. В силу электронейтральности системы концентрации противоположно заряженных 0- и 2-комплексов одинаковы. Из этого условия в рамках статистики простейших комплексов находится [1] положение уровня Ферми $\mu = 0,61\varepsilon_D$, которое определяется характерной энергией электростатического взаимодействия заряженных примесей $\varepsilon_D = e^2/(\kappa R_D)$ на среднем расстоянии $R_D = (4\pi N_D/3)^{-1/3}$. Вблизи уровня Ферми плотность состояний равна $g(\mu) \approx N_A/\varepsilon_D$. Расчеты [1] показывают также, что число 0-комплексов составляет всего 1,3% от полного числа акцепторов, столько же 2-комплексов, а остальные 97,4% акцепторов связаны в 1-комплексы.

Уширение функции $g(\varepsilon)$ вблизи максимума связано с кулоновским взаимодействием между заряженными комплексами, которое в предыдущих рассуждениях не учитывалось. Именно причиной уширения максимума функции $g(\varepsilon)$ являются *гауссовы* пространственные флуктуации плотности заряда примесей, при которых, согласно (10.5), число частиц в рассматриваемом объеме мало отклоняется от среднего значения. Заряженные комплексы в слабо легированном полупроводнике удалены друг от друга на расстояния $\sim N_A^{-1/3}$, значительно превышающие расстояния между примесями $R_D \sim N_D^{-1/3}$. Перераспределение подвижных дырок D^+ между примесями приводит к электростатическому экранированию флуктуаций заряда примесей. Радиус корреляции самосогласованного

электростатического потенциала $\varphi(\mathbf{r})$, создаваемого флуктуациями заряда в компенсированном полупроводнике, равен $\lambda_c = 0,58 R_D K^{-1/2}$ при $K \ll 1$ [1]; он значительно превышает расстояние между примесями $\sim R_D$. При этом в силу макроскопической однородности образца распределение потенциальной энергии заряда e одинаково во всех точках образца и подчиняется нормальному закону

$$F(e\varphi) = (\sqrt{\pi}\gamma)^{-1} \exp\left[-(e\varphi)^2/\gamma^2\right], \text{ где } \gamma^2 = 2e^2 \langle \varphi^2(\mathbf{r}) \rangle. \quad (11.2)$$

Вследствие (11.2) для плотности состояний вблизи максимума при $\varepsilon = 0$ можно получить [1]

$$g(\varepsilon) \approx (N_D/\sqrt{\pi}\gamma) \exp(-\varepsilon^2/\gamma^2). \quad (11.3)$$

Оценка дисперсии случайной потенциальной энергии электрона в экранирующем поле имеет вид: $\gamma = 0,26 \varepsilon_D K^{1/4}$, где $K \ll 1$, следовательно $\gamma \ll \varepsilon_D$.

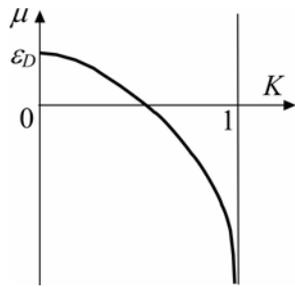


Рис. 7. Уровень Ферми μ , отсчитанный от энергии $E = -E_0$, как функция степени компенсации K .

Большая степень компенсации ($1 - K \ll 1$). При сильной компенсации концентрация $n = N_D - N_A$ электронов, заполняющих доноры D^0 , значительно меньше, чем концентрация всех донорных атомов N_D . Поэтому при низких температурах электроны распределяются по донорам D^0 , чьи электронные уровни сильно понижены из-за влияния соседних заряженных

примесей. При этом заполнено электронами лишь относительно малое число состояний примесной зоны, и уровень Ферми оказывается намного ниже уровня изолированной примеси $E = -E_0$. В пренебрежении крупномасштабными гауссовскими флуктуациями

примесей уровень Ферми при $1-K \ll 1$ выражается асимптотически как $\mu = -\varepsilon_D / \sqrt[3]{2(1-K)}$. Положение уровня Ферми относительно энергии $E = -E_0$ ($\varepsilon = 0$) при разных степенях компенсации изображено на рис. 7.

§ 12. Прыжковая проводимость. Модель случайной сетки сопротивлений

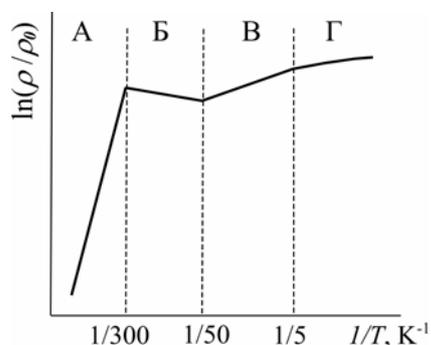


Рис. 8. Логарифм удельного сопротивления слабо легированных полупроводников как функция обратной температуры $1/T$. Границы между областями указаны по порядку величины.

На рис. 8 схематически показана зависимость логарифма статического сопротивления слабо легированного полупроводника от обратной температуры. Видны четыре характерных участка А – Г, которым соответствует проводимость, обусловленная разными активационными процессами. В области А собственная проводимость обусловлена активацией носителей через запрещенную зону полупроводника шириной $E_g \sim 1$ эВ, причем

$$\rho \sim \exp(E_g / 2kT).$$

В областях Б – Г проводимость имеет примесный характер, причем участки Б и В связаны с тепловым возбуждением носителей из примесной зоны в зону проводимости, имеющим энергию активации $E_0 \sim 10$ мэВ. В области Б собственная проводимость истощена, но все примеси ионизованы и поэтому концентрация носителей в зоне проводимости практически не зависит от температуры (уменьшение сопротивления в области Б связано с подавлением электрон-фононного взаимодействия при уменьшении температуры). При дальнейшем уменьшении T в области В заселенность донорных

уровней в примесной зоне растет (доноры вымораживаются), а концентрация свободных электронов в зоне проводимости уменьшается по закону $\sim \exp(-E_0/2kT)$. Наконец, в температурной области Γ , соответствующей условию $kT < E_0$, становится невозможной активация электронов из примесной зоны в зону проводимости.

Однако в этой области температур можно реализовать *прыжковую проводимость*, при которой перенос заряда осуществляется путем перескоков (прыжков) электронов между состояниями примесной зоны. При приложении электрического поля эти прыжки между примесными центрами приобретают направленный характер и в образце появляется ток. Необходимыми условиями прыжковой проводимости по примесной зоне являются наличие в ней свободных уровней и хотя бы слабое перекрытие электронных состояний примесей. При низких температурах свободные состояния в примесной зоне легированного полупроводника можно обеспечить только *компенсацией*. В этом и следующем параграфах мы обсудим особенности прыжковой проводимости, используя аргументацию Миллера и Абрахамса. Согласно последней, вычисление прыжковой электропроводности сводится к расчету эквивалентной сетки случайных сопротивлений, величина которых определяется микроскопическими параметрами примесной подсистемы и температурой образца [1].

Как уже отмечалось, перескоки электрона между примесными центрами возможны только при наличии перекрытия их волновых функций, мерой которого является энергетический интеграл перекрытия. Для пары доноров i и j , находящихся на расстоянии $R_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ друг от друга, он вычисляется на основе линейной комбинации водородоподобных волновых функций типа (7.2) этих центров. Это приводит к следующей формуле [1]

$$I(R_{ij}) = \frac{2}{3} \left(\frac{e^2}{\kappa a} \right) \left(\frac{R_{ij}}{a} \right) \exp\left(-\frac{R_{ij}}{a} \right), \quad (12.1)$$

причем уровни энергии электронов, обобществленных парой примесных центров, равны $E_{1,2} = -\left(E_0 + e^2/\kappa R_{ij} \right) \mp I(R_{ij})$.

Поскольку энергия (11.1) электрона на доноре сильно зависит от конфигурации окружающих этот донор заряженных примесей, нахождение рядом двух центров с очень близкими заполненным и свободным уровнями маловероятно. Поэтому перескок электрона между ближайшими центрами сопровождается поглощением или возбуждением акустического фонона, чем обеспечивается выполнение закона сохранения энергии. Вероятность перескока электрона $i \rightarrow j$ между заполненным состоянием, локализованным на доноре i , и свободным состоянием, локализованным на доноре j , определяется квантовомеханическим правилом

$$w_{ji} = \frac{2\pi}{\hbar} |A|^2 \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \left| \int d^3r \cdot \Psi_j^* \cdot \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \cdot \Psi_i' \right|^2 \delta(\Delta_{ji} - \hbar\omega(q)). \quad (12.2)$$

Здесь Δ_{ji} – разность энергий электрона в конечном (j) и начальном (i) состояниях с учетом их взаимодействия с окружающими заряженными примесями. В выражении (12.2) величина $|A|^2$ и интеграл по \mathbf{r} описывают электрон-фононное взаимодействие, которое приводит к поглощению акустических фононов с законом дисперсии $\omega(q) = sq$ и любым направлением волнового вектора \mathbf{q} . Из-за слабого взаимодействия между центрами волновые функции $\Psi_i' \equiv \Psi_i'(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ в (12.2) практически совпадают с функциями из (7.2). При учете стандартных условий $R_{ij} \sim N_D^{-1/3}$, $|\Delta_{ji}| \sim e^2 N_D^{1/3} / \kappa$ и $qR_{ji} \gg 1$ выражение (12.2) дает

$$w_{ji} = w_{ji}^0 \exp(-2R_{ij}/a) N_B(\Delta_{ji}). \quad (12.3)$$

Здесь первый множитель включает в себя характерные константы задачи, второй учитывает перекрытие волновых функций i -го и j -го доноров в соответствии с (12.1), а последний представляет собой распределение Бозе для поглощаемых фононов:

$$N_B(\Delta_{ji}) = \left[\exp(\Delta_{ji}/kT) - 1 \right]^{-1}. \quad (12.4)$$

Для вероятности "обратного" перескока $j \rightarrow i$ из занятого состояния j в свободное i с излучением фонона имеем

$$w_{ij} = w_{ji}^0 \exp(-2R_{ij}/a) [N_B(\Delta_{ji}) + 1], \quad (12.5)$$

где учтен принцип микроскопической обратимости в форме $w_{ij}^0 = w_{ji}^0$.

Каждый перескок электрона с примеси на примесь приводит к изменению конфигурации зарядов (чисел заполнения $\{n_k\}$), энергии электростатического взаимодействия примесей (10.1) и уровней энергии (11.1) в примесной зоне. Это означает, что при наличии прыжков мгновенные значения чисел заполнения n_i и величины (10.1), (11.1) флуктуируют во времени. При этом вероятность перескока электрона $i \rightarrow j$ в единицу времени должна выражаться величиной $W_{ji} = \langle w_{ji}(1-n_j)n_i \rangle$, а перескока $j \rightarrow i$ – величиной $W_{ij} = \langle w_{ji}n_j(1-n_i) \rangle$, где угловые скобки обозначают усреднение по времени. Это усреднение обычно заменяется на термодинамическое следующим образом. 1) Среднее число заполнения центра электроном $\langle n_k \rangle$ заменяется на его термодинамическое среднее значение f_k . 2) Энергия электронного уровня ε_i на i -м доноре определяется средним по времени выражением, которое соответствует замене $n_k \rightarrow f_k$ в (11.1). 3) Энергия фонона равна величине $\Delta_{ji} = \varepsilon_j - \varepsilon_i$. Тогда, учитывая (12.3) и (12.5), для средней вероятности перескока электрона $i \rightarrow j$ в единицу времени с поглощением фонона получаем

$$W_{ji} = w_{ji}^0 \exp(-2R_{ij}/a) (1-f_j) f_i N_B(\varepsilon_j - \varepsilon_i), \quad (12.6)$$

а для "обратного" перескока $j \rightarrow i$ с излучением фонона –

$$W_{ij} = w_{ji}^0 \exp(-2R_{ij}/a) f_j (1-f_i) [N_B(\varepsilon_j - \varepsilon_i) + 1]. \quad (12.7)$$

В этих формулах явно выделены физически важные факторы: экспонента $\exp(-2R_{ij}/a)$ характеризует перекрытие волновых функций в зависимости от расстояния между донорами R_{ij} , $N_B(\varepsilon_j - \varepsilon_i)$ – распределение Бозе (12.4) для фононов, $(1-f_j) f_i$ –

вероятность того, что узел i занят электроном, а j – свободен, w_{ji}^0 – константа.

Электрический ток между донорами i и j , обусловленный электронными перескоками, равен

$$I_{ij} = -e (W_{ji} - W_{ij}). \quad (12.8)$$

В отсутствие внешнего электрического поля величина f_i имеет вид $f_i^0 = \left\{ (1/2) \exp \left[(\varepsilon_i^0 - \mu) / kT \right] + 1 \right\}^{-1}$ (ср. с [9, с.268]), где ε_i^0 – среднее значение энергии электрона на i -м центре, а множитель $1/2$ связан с наличием двух спиновых состояний на занятом центре. Прямой подстановкой в (12.6) и (12.7) равновесных распределений f_i^0 и $N_B(\Delta_{ji}^0)$, где $\Delta_{ji}^0 = \varepsilon_j^0 - \varepsilon_i^0$, легко проверить, что имеет место детальный баланс $W_{ij}^0 = W_{ji}^0$, где W_{ji}^0 – средняя частота перескоков между донорами i и j в отсутствие поля. При этом из (12.8) следует, что $I_{ij}^0 = 0$, т. е. в отсутствие электрического поля тока нет.

При включении постоянного электрического поля \mathbf{E} этот баланс нарушается. Во-первых, появляются добавки $\delta f_i = f_i - f_i^0$, которые связаны с введением в выражении f_i^0 вместо μ локальных величин $\mu_i = \mu + \delta\mu_i$, которые описывают перераспределение электронов между донорами в электрическом поле. Во-вторых, в электрическом поле уровни энергии $\varepsilon_i = \varepsilon_i^0 + \delta\varepsilon_i$ в соответствии с (11.1) испытывают приращения

$$\delta\varepsilon_i = e \mathbf{E} \cdot \mathbf{R}_i + \frac{e^2}{\kappa} \sum_{k(\neq i)}^{\text{дон.}} \frac{\delta f_k}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_k|}. \quad (12.9)$$

В результате этого меняется и энергия фонона Δ_{ji} , являющаяся аргументом функции (12.4). В случае *разомкнутой* цепи в системе доноров возникает новое положение равновесия, для которого

$\delta\mu_i + \delta\varepsilon_i = 0$. В случае замкнутой цепи ($\delta\mu_i \neq -\delta\varepsilon_i$) разложение величин (12.6) и (12.7) по малым поправкам $\delta\mu_i/kT$ и $\delta\varepsilon_i/kT$ после подстановки в (12.8) дает выражение для тока в форме закона Ома [1]:

$$I_{ij} = \frac{e^2 W_{ji}^0}{kT} (U_i - U_j) = \frac{1}{R_{ij}} (U_i - U_j). \quad (12.10)$$

Величину $-eU_i$ в (12.10) можно рассматривать как отсчитанное от μ локальное значение электрохимического потенциала на i -м доноре, а $U_i - U_j$ - как напряжение на переходе $i \rightarrow j$. Тогда в (12.10) R_{ij} имеет смысл сопротивления перехода $i \rightarrow j$. В случае низких температур, когда $|\varepsilon_i^0 - \varepsilon_j^0|/kT \gg 1$, это сопротивление выражается формулой

$$R_{ij} = R_{ij}^0 \exp\left(\frac{2R_{ij}}{a} + \frac{\bar{\varepsilon}_{ij}}{kT}\right), \quad (12.11)$$

где $R_{ij}^0 = kT/(e^2 w_{ji}^0)$ и $\bar{\varepsilon}_{ij}$ - характерная энергия активации прыжка.

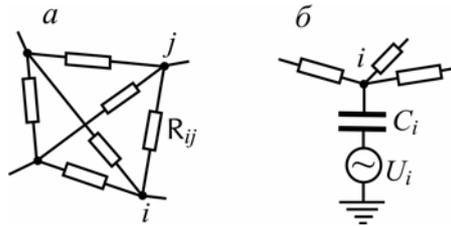


Рис. 9. а - Фрагмент сетки случайных сопротивлений для постоянного тока, б - модификация узла сетки для переменного тока.

Таким образом, прыжковая проводимость по примесям определяется случайными сопротивлениями (12.11), включенными между парами узлов сетки, которыми являются хаотически расположенные примесные центры. Элемент случайной сетки сопротивлений Миллера-

Абрахамса изображен на рис. 9а. Важной особенностью такой сетки является широкий (экспоненциальный) разброс величины сопротивлений (12.11). Так, при обычных для слабо легированных полупроводников средних расстояниях между примесями $R_D/a = 5 \div 10$ сопротивление (12.11) для пары центров с

расстоянием между ними, равным $2R_D$, оказывается в $e^{10} \div e^{20}$ раз больше, чем для пары с расстоянием, равным R_D . По этой причине для проводимости сетки несущественны аномально большие сопротивления между сильно удаленными друг от друга примесями. Значительный разброс сопротивлений связан и с различием энергий активации $\bar{\varepsilon}_{ij}$ в (12.11). Вычисление тока и пути его протекания через сетку случайных сопротивлений представляет собой сложную задачу теории перколяции [1]. Она решается при условии, что для примесей, находящихся вблизи металлического контакта, величины U_i равны его потенциалу. Во внутренней части сетки потенциалы U_i вычисляются с использованием законов Кирхгофа из теории электрических цепей.

Все сказанное относилось к случаю постоянного (с частотой $\omega = 0$) внешнего поля. В случае переменного поля (на частоте $\omega \neq 0$) модель случайной сетки обобщается: каждый узел i сетки соединяется с источником переменного напряжения U_i через некоторую случайную емкость C_i , как показано на рис. 9б [14, 16]. Вводимые таким образом процессы перезарядки емкостей в сетке случайных комплексных сопротивлений соответствуют запаздывающим релаксационным процессам в системе примесных центров.

§ 13. Прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. Закон Мотта

Как следует из выражения типа (12.11), для вероятности электронных перескоков между слабо перекрывающимися локальными состояниями w и связанной с ними удельной прыжковой проводимости σ справедлива оценка

$$w \sim \exp\left(-\frac{2\bar{R}}{a} - \frac{\bar{\varepsilon}}{kT}\right) \sim \sigma. \quad (13.1)$$

Здесь введены характерные значения длины прыжков \bar{R} и энергии активации перескоков $\bar{\varepsilon}$. Пользуясь выражением (13.1), покажем, что

если плотность состояний на уровне Ферми μ не равна нулю, т. е. $g(\mu) \neq 0$, то удельное сопротивление $\rho = 1/\sigma$ при прыжковой проводимости подчиняется закону Мотта:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left\{(T_0/T)^{1/4}\right\}, \quad \text{где } T_0 = \frac{\beta}{k g(\mu) a^3}. \quad (13.2)$$

В выражениях (13.1), (13.2) a – радиус локализованных состояний вблизи уровня Ферми, β – безразмерная постоянная, а электронных перескоков, вероятность которых пропорциональна экспоненте из формулы (13.1), существенно зависит от температуры. Перескоки при очень низких температурах происходят в узкой области энергий вблизи μ между состояниями, вероятность активации между которыми не мала при данной температуре. Это иллюстрирует рис. 10, где сравниваются перескоки при двух температурах, определяющих ширину области энергий для эффективных переходов. При понижении температуры интервал существенных энергий активации уменьшается, и поэтому средняя длина прыжков должна увеличиваться (ср. рис. 10а и б); при этом вероятность перескоков и проводимость уменьшаются.

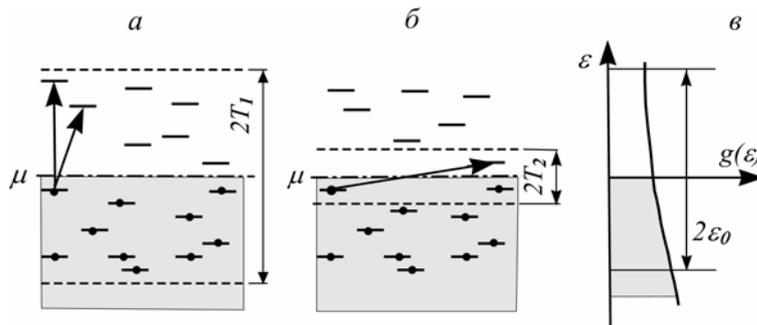


Рис. 10. Перескоки электронов между примесями с разной длиной прыжка при температурах T_1 (а) и T_2 (б), где $T_1 > T_2$, и (в) плотность состояний $g(\epsilon)$ и полоска энергии шириной $2\epsilon_0$ вблизи уровня Ферми μ .

В соответствии с этими замечаниями при выводе закона Мотта (13.2) предполагаем следующее. 1) При низких температурах

определяющий вклад в удельное сопротивление ρ дают состояния с очень малыми энергиями активации $\bar{\varepsilon}_{ij}$, т.е. состояния, находящиеся в некоторой узкой полоске энергий шириной $2\varepsilon_0$ вблизи уровня Ферми μ (рис. 10в). 2) Плотность состояний $g(\mu) \neq 0$ и $g(\varepsilon) \approx g(\mu)$ при $\mu - \varepsilon_0 < \varepsilon < \mu + \varepsilon_0$. 3) Радиус локализованных состояний a не зависит от ε . Тогда состояния, попадающие в полоску шириной $2\varepsilon_0$ вблизи уровня Ферми μ , в трехмерном кристалле имеют концентрацию $2\varepsilon_0 g(\mu) = N(\varepsilon_0) \sim 1/\bar{R}^3(\varepsilon_0)$. Отсюда получаем оценку $\bar{R}(\varepsilon_0) \sim 1/[\varepsilon_0 g(\mu)]^{1/3}$ для среднего расстояния между локальными центрами, уровни энергии которых попадают в полоску шириной $\sim \varepsilon_0$ (здесь и в дальнейших качественных оценках опускаем численные множители). Полагая $\bar{\varepsilon} \sim \varepsilon_0$ и $\bar{R} \sim \bar{R}(\varepsilon_0)$, из выражения (13.1) получаем оценку удельного сопротивления:

$$\rho \sim \rho_0 \exp\left(\frac{2\bar{R}(\varepsilon_0)}{a} + \frac{\varepsilon_0}{kT}\right). \quad (13.3)$$

При уменьшении ε_0 первое слагаемое в экспоненте (13.3) приводит к росту ρ , что соответствует увеличению среднего расстояния $\bar{R}(\varepsilon_0)$ между перекрывающимися волновыми функциями радиуса a , между которыми возможны активационные перескоки электронов. Напротив, второй член в экспоненте (13.3) вызывает уменьшение ρ при уменьшении ε_0 , так как уменьшается характерная энергия активации. Оптимальному (наименьшему) значению ρ при заданной температуре соответствует равенство по порядку величины двух членов в экспоненте (13.3), что дает

$$\bar{\varepsilon}_0 \sim (kT/a)^{3/4} [g(\mu)]^{-1/4}. \quad (13.4)$$

Предполагая, что удельное сопротивление образца при заданной температуре определяется оптимальной полоской ширины (13.4), после подстановки (13.4) вместо ε_0 в (13.3) получаем закон Мотта (13.2). Путем численного моделирования трехмерных сеток случайных

сопротивлений формуле (13.2) было найдено значение $\beta = 21.2 \pm 1.2$.

Средняя длина прыжка, вычисленная для оптимальной полоски (13.4), зависит от температуры:

$$\bar{R}(\bar{\varepsilon}_0) \approx [\bar{\varepsilon}_0(T) g(\mu)]^{-1/3} \sim a (T_0/T)^{1/4}, \quad (13.5)$$

увеличиваясь при уменьшении T (рис.10). Таким образом, в условиях применимости закона Мотта (область Г прыжковой проводимости на рис. 8) проявляется *проводимость с переменной длиной прыжка*.

Задача. По аналогии с (13.2) получить следующее выражение для удельного сопротивления при прыжковом переносе в системе с двумерной плотностью состояний $\tilde{g}(\mu)$:

$$\rho = \rho_0 \exp\left\{\left(\tilde{T}_0/T\right)^{1/3}\right\}, \quad \text{где } \tilde{T}_0 = \tilde{\beta}/\left[k\tilde{g}(\mu)a^2\right].$$

Численными методами найдено, что $\tilde{\beta} = 13.8 \pm 0.8$ [1].

Экспериментально установлено, что закон Мотта (13.2) выполняется для большинства аморфных полупроводников. В них прыжковая проводимость наблюдается при более высоких температурах, чем в легированных полупроводниках (например, в *a-Ge* при $T < 200$ K). Эти температуры соответствуют много меньшим энергиям активации, чем ширина квазизапрещенной зоны аморфного полупроводника. Перескоки электронов осуществляются между локализованными состояниями вблизи уровня Ферми в глубине щели для подвижности, где эти состояния имеют сравнительно малый радиус $a \sim 10$ Å и плотность состояний $g(\mu) \sim 10^{19}$ см⁻³ · эВ⁻¹.

Задача. Используя типичные значения параметров $g(\mu)$ и a , показать, что в формуле (13.2) $T_0 \sim 10^2$ K для слабо легированного полупроводника и $T_0 \sim 10^6$ K для аморфного полупроводника (на опыте $T_0 \sim 10^8$ K в *a-Ge*).

Анализ экспериментальных данных по прыжковой проводимости *легированных* полупроводников на основе обобщенного выражения

$$\rho = \rho_0 \exp\left[\left(T_0/T\right)^p\right] \quad (13.6)$$

показал, что для большинства образцов $p = 1/2$. Отклонение от закона

Мотта (13.2) связывают с наличием обусловленной межэлектронным взаимодействием *кулоновской щели* (минимума плотности состояний шириной Δ вблизи уровня Ферми) [1]. Если $g(\varepsilon) \approx (\kappa/e^2)^3 (\varepsilon - \mu)^2$ при $|\varepsilon - \mu| < \Delta/2$, то концентрация состояний, уровни которых попадают в энергетическую полосу шириной $2\varepsilon_0$ ($< \Delta$), оценивается как $N(\varepsilon_0) \sim (\varepsilon_0 \kappa / e^2)^3 \sim 1/\bar{R}^3(\varepsilon_0)$. Подставив найденное отсюда значение $\bar{R}(\varepsilon_0)$ в (13.2) и повторив предыдущие рассуждения, получаем $\bar{\varepsilon}_0 \sim e\sqrt{kT/\kappa a}$ и закон (13.6) с $p = 1/2$ и $T_0 = e^2/(\kappa a k)$.

Литература

Основная

1. Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. М., Наука, 1979.
2. R. Zallen. The Physics of Amorphous Solids, Wiley, N.Y., 1983.
3. А.Л. Эфрос. Физика и геометрия беспорядка. М., Наука, 1982.
4. В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, Р. Кайпер, А.Г. Миронов, Р. Эндерлайн, Б. Эссер. Электронная теория неупорядоченных полупроводников. М., Наука, 1981.
5. В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. Физика полупроводников. М., Наука, 1977.
6. В.М. Галицкий, Б.М. Карнаков, В.И. Коган. Задачи по квантовой механике. М., "Наука" 1981.
7. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика, том III, М. "Наука", 1982.
8. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика, том V, М. "Наука", 1964.
9. Р. Кубо. Статистическая механика. М., "Мир", 1967.

Дополнительная

10. Дж. Займан. Модели беспорядка. М., Мир, 1982.
11. Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., Мир, 1974; 2-е изд.: 1982.
12. Н.Ф. Мотт. Переходы металл-изолятор. М., Наука, 1979.
13. И.М. Лифшиц, С.А. Гредескул, Л.А. Пастур. Введение в теорию неупорядоченных систем. "Наука", М., 1982.
14. Теория и свойства неупорядоченных материалов. "Мир", М., 1977.
15. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. Под ред. К.Д. Цэндина. "Наука", С.-Петербург, 1996.
16. H. Bottger, V.V. Bryxin. Hopping conduction in solids. Academie-Verlag, Berlin, 1985.
17. S.R. Elliott. Physics of Amorphous Materials. Longman, London, 1990.
18. Х. Беттгер. Принципы динамической теории решетки. "Мир", М., 1986.

Оглавление

Глава 1. Введение в теорию неупорядоченных систем

§ 1. Немного об истории вопроса.....	3
§ 2. Определение неупорядоченной системы и примеры.....	5
§ 3. Основные модели беспорядка в твердых телах.....	9
§ 4. Уравнения движения электронов и ионов в аperiодических структурах.....	15

Глава 2. Теория состояний, локализованных на дефектах кристалла

§ 5. Локализованные состояния вблизи дефектов кристалла.....	23
§ 6. Условия образования уровня энергии в квантовых ямах различной размерности.....	30
§ 7. Мелкие примесные уровни в полупроводниковом кристалле.....	34
§ 8. Локализация в модели одинаковых центров, расположенных случайно.....	36

Глава 3. Структура примесной зоны в слабо легированных полупроводниках и прыжковая проводимость

§ 9. Понятие о примесной зоне.....	41
§ 10. Компенсация и статистика примесей в легированных полупроводниках.....	44
§ 11. Структура примесной зоны в слабо легированном полупроводнике.....	47
§ 12. Прыжковая проводимость. Модель случайной сетки сопротивлений.....	52
§ 13. Прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. Закон Мотта.....	58

Литература.....	62
-----------------	----

КОСОБУКИН Владимир Артемович

**ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМ.
ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ**

Учебное пособие

Лицензия ЛР № 020593 от 07.08.97

Подписано в печать 15.04.2000. Формат 60x84/16. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 4,0. Уч.-изд. л. 4,0. Тираж 100. Заказ 281.

Отпечатано с готового оригинал-макета, представленного автором,
в типографии Издательства СПбГТУ,
195251, Санкт-Петербург, Политехническая, 29