

УДК 537.311.322

©1993

## СКАЧОК КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ ПРИ ПЕРЕХОДЕ МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК В ЛЕГИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

В.М.Музеев

В модели сильной связи рассмотрен случай слабокомпенсированного полупроводника с равномерным распределением примесных центров донорного типа. Изучены плотность состояний в примесной зоне и концентрационные зависимости в окрестности перехода Мотта. В качестве примесных потенциалов взяты экранированные кулоновские потенциалы. Считается, что основной вклад в экранирование вносят свободные электроны. Показано, что это условие приводит к скачку концентрации электронов проводимости при переходе металл-диэлектрик с диэлектрической стороны. Величина скачка концентрации электронов проводимости зависит от эффективности механизмов экранирования. В случае модели Пайнса величина скачка равна концентрации доноров, т.е. все доноры ионизируются одновременно. В случае же, когда механизмы экранирования менее эффективны, величина скачка концентрации электронов проводимости меньше концентрации доноров. При этом на металлической стороне перехода Мотта существуют связанные состояния электронов на донорах.

1. Мы рассматриваем переход металл-диэлектрик в слабокомпенсированных полупроводниках, когда влиянием флуктуационных потенциалов можно пренебречь. В принятой нами модели все примесные атомы абсолютно идентичны и распределение их по образцу однородно. Таким образом, все вопросы, связанные с локализацией по Андерсону, остаются за пределами нашей теории. В этом случае переход металл-диэлектрик обусловлен сдвигом и уширением примесной полосы вследствие перекрытия волновых функций примесных электронов. Впервые расчеты для подобных систем производились Моттом [1]. Однако вычисления в модели сильной связи без учета электрон-электронного взаимодействия приводят к сдвигу примесной полосы в область отрицательных энергий на величину  $Z/R$ . (Здесь  $Z$  — координационное число,  $R = (3/4\pi N)^{1/3}$  — среднее расстояние между примесными центрами. Мы работаем в системе атомных единиц, а энергию отсчитываем от дна зоны проводимости). Поэтому Мотт трактует переход металл-диэлектрик как перекрытие нижней и верхней подзон Хаббарда [1], что соответствует металлизации примесной полосы, отделенной от зоны проводимости.

В работе автора [2] было показано, что при учете в гамильтониане задачи электрон-электронного взаимодействия в приближении Хартри сдвиг примесной полосы оказывается равным нулю. При этом в модернизированной таким образом модели сильной связи переход Мотта соответствует перекрытию примесной зоны (нижняя подзона Хаббарда) и

зоны проводимости, что хорошо согласуется с экспериментами [3]. Однако и в модернизированной таким образом модели полностью ионизированную систему примесных центров мы описать не можем, поскольку в модели сильной связи полная ионизация примесей означает, что примесная полоса вся целиком сдвинута в область положительных энергий.

В предлагаемой работе показано, что достаточно последовательного учета эффектов экранирования примесных потенциалов, чтобы получить сдвиг примесной полосы в область положительных энергий и тем самым описать полную ионизацию примесей в модернизированной нами модели сильной связи.

Назовем свободными электроны с положительной энергией и будем считать, что основной вклад в экранирование вносят лишь такие электроны, а вкладом электронов примесной зоны с отрицательными энергиями можно пренебречь. Пусть концентрация примесей (в данной работе рассматриваются примесные центры донорного типа) превысила некоторое критическое значение  $N_1$ , соответствующее началу перекрытия примесной зоны и зоны проводимости. При этом в зоне проводимости появляется некоторое количество свободных электронов, которые будут экранировать примесные потенциалы. В результате экранирования увеличатся радиусы волновых функций примесных электронов и, следовательно, возрастет ширина примесной зоны, что приведет к дальнейшему увеличению концентрации свободных электронов. Таким образом, возникает механизм обратной связи, который приводит к скачкообразному изменению концентрации свободных электронов при  $N_d = N_1$ .

Ниже мы предлагаем вывод системы самосогласованных уравнений, описывающих этот эффект, и их подробный анализ. Обобщения нашей модели на случай примесных состояний акцепторного типа проведены в работе автора [4].

2. Энергетический спектр примесных электронов в модели сильной связи в двухцентровом приближении описывается следующими формулами [2,5,6]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_k &= \varepsilon_i + \frac{ZB + A\delta_k}{1 + S\delta_k}, \\ \delta_k &= N^{-1} \sum_{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j| = R} \exp ik(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $\varepsilon_i$  — энергия связи на изолированном доноре;  $S = \int \varphi_a(\mathbf{r})\varphi_b^*(\mathbf{r})d\mathbf{r}$  — интеграл перекрытия;  $A = \int \varphi_a(\mathbf{r})\varphi_b^*(\mathbf{r})V_b(\mathbf{r})d\mathbf{r}$  — интеграл переноса, описывающий уширение примесной полосы,

$$\begin{aligned} B &= B_0 + \hat{B} = \int |\varphi_a(\mathbf{r})|^2 \{V_b(\mathbf{r}) + \hat{V}_b(\mathbf{r})\} d\mathbf{r}, \\ \hat{V}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) &= \frac{e^2}{\kappa} \int \frac{|\varphi(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (2)$$

Величина  $BZ$  ( $Z$  — координационное число) описывает сдвиг примесной полосы. При вычислении интегралов в формулах (1), (2) в качестве примесных потенциалов выбраны экранированные кулоновские потенциалы

$$V(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{\kappa r} e^{-r/r_0}.$$

Соответственно волновые функции имеют вид

$$\varphi(r) = \text{const } e^{-pr/2r_0},$$

где  $p$  — вариационный параметр, значения которого находятся из уравнения [7]

$$r_0 = (1 + p)^3 / 2p(p + 3), \quad (3)$$

а энергия связи  $\varepsilon_i$  определяется выражением

$$\varepsilon_i = -\frac{p^3(p-1)}{4r_0(p+1)^3}. \quad (4)$$

Ниже приведены результаты вычислений для интегралов, входящих в формулы (1), (2),

$$S = e^{-bp} (1 + bp + (bp)^2/3),$$

$$A = -e^{-b(1+p)} \frac{p^3}{2R(p+1)^2} \{ e^b [2b(1+p) - p] + pe^{-b} \},$$

$$B = -e^{-b(1+p)} \frac{p^3}{R(p^2-1)^2} \{ pe^{b(p-1)} - e^{-b(p-1)} [b(p^2-1) + p] \} + \frac{1}{R},$$

$$\delta_k = Z \sin kR/kR; \quad b = R/2r_0. \quad (5)$$

Эти формулы отличаются от соответствующих формул предыдущей работы [2] лишь выражением для  $B$ . В прежней работе выражение для  $B$ , описывающее сдвиг примесной полосы, вычислялось без учета экранирования и в двухцентровом приближении было равно нулю. Вычисления на экранированном потенциале приводят к сильному сдвигу примесной полосы в область положительных энергий.

Действительно, рассмотрим предельный случай  $r_0 \rightarrow 1$  (напомним, что, поскольку мы работаем в атомной системе единиц, все длины измеряются в боровских радиусах). Согласно формулам (4), в этом пределе вариационный параметр  $p \rightarrow 1$ , а энергия связи  $\varepsilon_i \rightarrow 0$ . При этом величина  $B \rightarrow +\infty$  по закону

$$\lim_{p \rightarrow 1} B = \frac{e^{-R}}{4(p-1)},$$

в то время как интеграл переноса  $A$ , описывающий уширение примесной полосы, стремится к конечному пределу

$$\lim_{p \rightarrow 1} A = -\frac{1}{8R} \left[ e^{-R/2} (2R-1) + e^{-3R/2} \right].$$

Таким образом, примесная зона вся окажется в области положительных энергий, т.е. все доноры окажутся ионизированными прежде, чем выполнится условие  $r_0 = 1$ , при котором исчезает связанное состояние на уединенном кулоновском центре. Поскольку минимальное значение энергии в примесной зоне, согласно формулам (1), (5), соответствует значению  $k = 0$ , то условие

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_i + \frac{Z(B+A)}{1+SZ} = 0 \quad (6)$$

выполнится при концентрации примесных центров  $N_d = N_2$  ( $N_2$  — критическая концентрация, соответствующая полной ионизации всех примесных центров).

Полученный нами результат допускает простую и достаточно наглядную трактовку. Поскольку интеграл  $B$  описывает взаимодействие электронного облака с потенциалом соседнего иона, то учет экранировки этого потенциала означает учет взаимодействия со свободными электронами, экранирующими этот потенциал. Таким образом учитывается энергия электрон-электронного отталкивания, которая в конечном счете и приводит к разрушению всех связанных состояний.

При вычислениях необходимо выбрать тот или иной механизм экранирования. В наших расчетах использован потенциал Юкавы, а для радиуса экранирования используется выражение [2]

$$r_e = C\sqrt{R'}, \quad (7)$$

где  $R'$  — расстояние между экранирующими электронами, а постоянная  $C$  принимает значения  $C = (\pi/12)^{1/3}$  в модели Томаса-Ферми и  $C = 1.47$  в модели Пайнса. Мы приняли модель, в которой учитывается вклад в экранирование лишь от свободных электронов с энергией  $\epsilon > 0$ .

В этом приближении  $R' = R(n^+)^{-1/3}$ , где  $n^+ = n(\epsilon > 0)/N_d$ . Формулы (1), (3), (5) и (7) позволяют найти плотность состояний в примесной зоне, а вместе с ней и все равновесные характеристики электронной системы полупроводника.

При проведении численных расчетов необходимо задать значение координационного числа  $Z$ . Напомним, что при получении формул (5) мы приняли модельное представление о равномерном распределении примесных центров [2]. В расчетах (см. ниже) мы положили  $Z = 6$ .

На рис. 1 приведены вычисленные нами значения концентрации свободных электронов в зависимости от среднего расстояния между примесными центрами. Кривая 5 получена без учета экранирования ( $C = \infty$ ). В этом случае концентрация свободных электронов с ростом концентрации доноров стремится к насыщению при значении  $n^+ \simeq 0.5$ , т.е. полная ионизация доноров в этом приближении невозможна. Кривые 1–4 получены на экранированных примесных потенциалах при различных значениях постоянной  $C$ . Кривая 1 соответствует модели Пайнса ( $C = 1.47$ ). В этом случае все доноры ионизированы при  $R = 3$ , что, согласно формуле (7), соответствует  $r_e = 2.5$ . При этом концентрация свободных электронов меняет свое значение скачком от 0 до 1, что соответствует полной ионизации доноров при концентрации  $N_d = N_1$ .

Величина скачка концентрации  $n^+$  зависит от эффективности механизмов экранирования, что демонстрируют наши вычисления (рис. 1). Кривые 2–4 расположены в порядке возрастания постоянной экранирования  $C$ . Из расчетов следует, что чем меньше значение постоянной  $C$ , т.е. чем эффективнее экранирование, тем больше величина скачка концентрации свободных электронов. При этом естественно не меняется критическое значение величины  $R_1 = 3$ , соответствующее критической концентрации  $N_1$ , при которой начинается перекрытие примесной зоны и зоны проводимости. На кривых 2–4 имеются плавно меняющиеся участки, соответствующие значениям  $R < R_1$ , которые описывают увеличение концентрации свободных электронов, связанное со сдвигом примесной полосы в область положительных энергий.

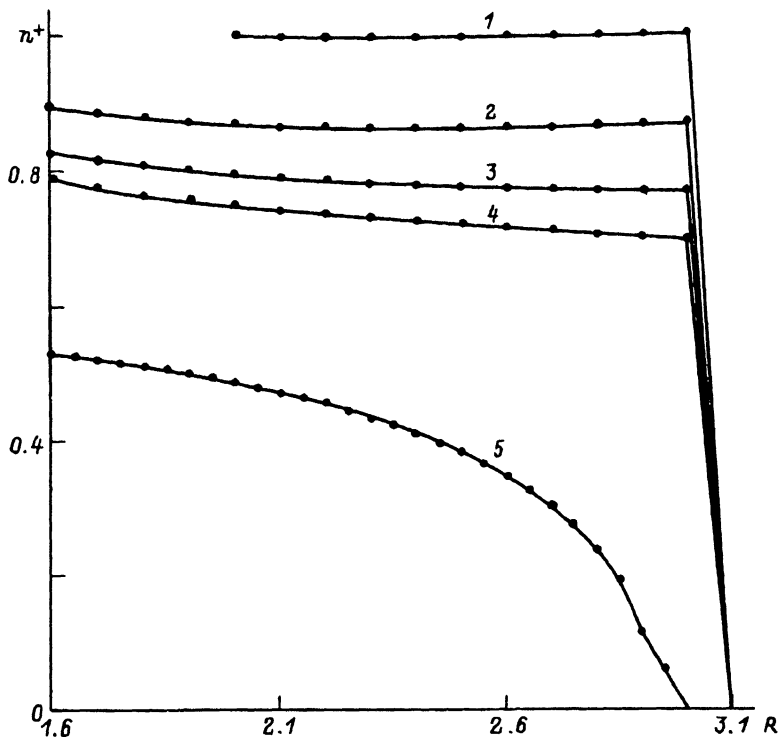


Рис. 1. Зависимость концентрации свободных электронов  $n^+$  от среднего расстояния между донорами  $R$ .  
 $C = 1.47$  (1),  $2.97$  (2),  $4.47$  (3),  $5.97$  (4). Кривая 5 вычислена без учета экранировки ( $C = \infty$ ).

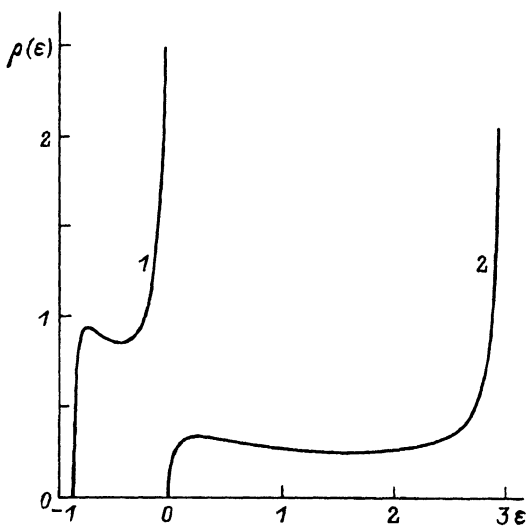


Рис. 2. Плотность состояний  $\rho(\epsilon)$  в примесной зоне.  
 $R = 3.01$  (1),  $3$  (2).  
 $\epsilon$  — энергия электрона в примесной зоне,  
 $R$  — среднее расстояние между примесями.

3. На рис. 2 изображена плотность состояний примесной зоны в окрестности критического значения концентрации доноров  $N_1$ . Кривая 1 соответствует диэлектрической, а кривая 2 — металлической стороне перехода. Эти плотности состояний вычислены при учете экранирования в модели Пайнса. Из рис. 2 видно, что на металлической стороне перехода при  $N_d = N_1$  вся примесная зона целиком сдвинута в область положительных энергий, что соответствует полной ионизации примесных центров. Итак, согласно нашим вычислениям, концентрация свободных электронов при переходе металл-диэлектрик меняется скачком. Однако наши уравнения, которые мы использовали при проведении численных расчетов, слишком сложны для качественного анализа. Поэтому мы преобразуем их в более простую систему самосогласованных уравнений, связывающих концентрацию свободных электронов с концентрацией доноров.

В нашей модели каждому значению квантового числа  $k$  соответствует одно состояние электрона в примесной зоне (нижняя зона Хаббарда). Обозначим число состояний в примесной зоне, лежащее в интервале энергий от  $\varepsilon_{\min}$  (минимальное значение энергии в зоне) до  $\varepsilon$  через  $n(\varepsilon)$ . Тогда величину  $n(\varepsilon)$  можно вычислить по формуле  $n(\varepsilon) = [k(\varepsilon)/k_1]^3$ , где  $k(\varepsilon)$  — значение  $k$ , соответствующее энергии  $\varepsilon$ , а  $k_1$  — значение квантового числа  $k$ , соответствующее максимальному значению энергии в примесной зоне (напомним, что в наших расчетах плотность состояний в примесной зоне нормирована на единицу). Соответственно концентрация свободных электронов  $n^+$  описывается выражением

$$n^+ = 1 - [k(0)/k_1]^3, \quad (8)$$

где  $k(0)$  — значение квантового числа, соответствующее энергии, равной нулю. Уравнение для определения  $k(0)$  мы получим, положив в формуле (1)  $\varepsilon_k = 0$ . Это уравнение для определения  $k(0)$  в совокупности с уравнениями (7) и (8) образует замкнутую систему самосогласованных уравнений для определения концентрации электронов  $n^+$  как функции от  $N_d$

$$n^+ = 1 - (Y_0/Y_1)^3, \quad (9a)$$

$$\delta_0 = \sin Y_0/Y_0, \quad (9б)$$

$$\delta_0 = -(\varepsilon_i + BZ)/Z(A + S\varepsilon_i), \quad (9в)$$

$$r_\circ = C\sqrt{R}/n^{+1/6}. \quad (9г)$$

Здесь уравнения (9б) и (9в) соответствуют уравнениям (1), в которых положено  $\varepsilon_k = 0$  и принято новое обозначение  $Y = kR$ . Величина  $Y_1$  определяется из уравнения  $\text{tg } Y_1 = Y_1$  [2].

Пусть концентрация доноров  $N_d$  возросла до значения критической концентрации  $N_1$ . При этом благодаря перекрытию примесной зоны и зоны проводимости в полупроводнике возрастает некоторое количество свободных электронов. Увеличение концентрации свободных электронов приводит к уменьшению радиуса экранирования ( $\partial r_\circ/\partial n^+ < 0$  согласно (9г)). Если производная  $\partial \delta_0/\partial r_\circ < 0$ , то с увеличением  $n^+$ , согласно (9б), величина  $Y_0$  уменьшится и, следовательно, согласно (9а), произойдет дальнейшее увеличение концентрации свободных электронов. Таким

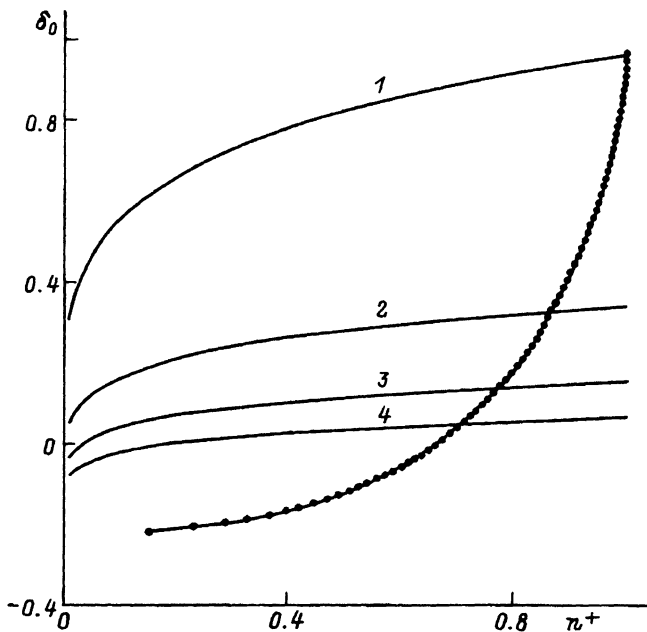


Рис. 3. Графическое решение системы уравнений (9).

Кривая с точками — универсальная зависимость параметра  $\delta_0$  от  $n^+$  из системы уравнений (9а) и (9б). Кривые 1–4 — зависимости  $\delta_0$  от  $n^+$  из системы уравнений (9в) и (9г) для  $C = 1.47, 2.97, 4.47, 5.97$  соответственно. Среднее межпримесное расстояние  $R = 3$ .

образом, при выполнении условия

$$\partial\delta_0/\partial r_0 < 0 \quad (10)$$

концентрация свободных электронов при переходе металл–диэлектрик в легированных полупроводниках меняется скачком. Для выполнения условия (10) необходимо, чтобы уменьшение радиуса экранирования приводило к увеличению концентрации свободных электронов в полупроводнике. Поскольку с уменьшением радиуса экранирования увеличивается перекрытие волновых функций примесных электронов, а следовательно, возрастает и ширина примесной зоны, то, по-видимому, условие (10) выполнено всегда.

На рис. 3 приведено графическое решение системы уравнений (9а)–(9г). Кривая с точками изображает зависимость параметра  $\delta_0$  от  $n^+$ , полученную из системы уравнений (9а) и (9б). Эта кривая является универсальной, поскольку эти уравнения не содержат параметров, характеризующих полупроводник. Кривые 1–4 изображают зависимости того же параметра  $\delta_0$  от  $n^+$ , полученные из системы уравнений (9в) и (9г). Вид этих кривых зависит от параметров, характеризующих конкретный полупроводник. В нашей модели таковыми параметрами являются концентрация доноров  $N_d$ , координационное число  $Z$  и постоянная экранирования  $C$ . На рис. 3 кривые 1–4 соответствуют критической концентрации доноров  $N_d = N_1$ . Поэтому точки пересечения этих кривых с универсальной кривой (кривая с точками) соответствуют значениям  $n^+$ , которые изображают скачок концентрации свободных электронов при переходе Мотта.

Заметим, что кривые 1-4 изображают монотонно возрастающие функции  $\delta_0$  от  $n^+$ , что соответствует условию  $\partial\delta_0/\partial r_a < 0$ . Наши вычисления показывают, что это условие выполняется при любом выборе параметров  $Z$  и  $C$ .

4. В заключение заметим, что в рамках нашей модели характер перехода металл-диэлектрик в легированных полупроводниках существенно зависит от параметров самого полупроводника. Так, при  $Z = 6$  и характерной длине экранирования, взятой из плазменной модели Пайнса, при переходе Мотта все доноры ионизируются одновременно и величина скачка концентрации свободных электронов равна единице. Однако возможен иной сценарий.

Если механизм экранирования не столь эффективен (кривые 2-4 на рис. 1, соответствующие значениям  $C > 1.47$ ), то величина скачка  $n^+$  меньше единицы. При этом переход металл-диэлектрик происходит в два этапа. Сначала при достижении критической концентрации доноров  $N_d = N_1$  благодаря перекрытию примесной зоны и зоны проводимости появляются свободные электроны, причем их концентрация по порядку величины сравнима с концентрацией доноров. При дальнейшем увеличении концентрации доноров возрастание электрон-электронного отталкивания приводит к разрушению всех связанных состояний при достижении критической концентрации  $N_d = N_2$  (напомним, что критическая концентрация  $N_2$  определяется из уравнения (6)).

В нашей модели часть электрон-электронного взаимодействия, описывающая этот эффект, связывается со взаимодействием донорного электрона с экранирующим электронным облаком соседнего иона. При этом в интервале концентраций  $N_1 < N_d < N_2$  существуют связанные состояния электронов на донорных центрах на металлической стороне перехода Мотта. Согласно нашим модельным представлениям, в экспериментах может осуществиться та или иная из этих альтернатив в зависимости от параметров данного образца. При этом значение координационного числа  $Z$  может меняться в зависимости от распределения примесных центров в образце. Что же касается учета экранировки, то, по-видимому, использование экранированного кулоновского потенциала с характерным экспоненциальным спадом несколько завышает влияние эффекта экранирования. Поэтому, с нашей точки зрения, в экспериментах проще реализовать ситуацию, когда на металлической стороне перехода Мотта существенно наличие электронов, связанных на примесных центрах.

Автор выражает признательность Г. И. Харусу за обсуждение работы.

### Список литературы

- [1] Мотт Н.Ф. Переходы металл-изолятор. М.: Наука, 1979. 342 с.
- [2] Михеев В.М. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 4. С. 1040-1045.
- [3] Пидильковский И.М., Матвеев Г.А., Лончаков А.Т. // ФТТ. 1986. Т. 20. № 3. С. 515-524.
- [4] Михеев В.М. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 7. С. 2075-2087.
- [5] Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердых телах. М.: Мир, 1965. 382 с.
- [6] Каллуэй Дж. Теория энергетической зонной структуры. М.: Мир, 1969. 358 с.
- [7] Флюгге З. Задачи по квантовой механике. Т. 1. М.: Мир, 1974. 341 с.

Институт физики металлов УрО РАН  
Екатеринбург

Поступило в Редакцию  
4 марта 1993 г.