

ФЛУКТУАЦИОННЫЕ СОСТОЯНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ С ВЫРОЖДЕННЫМИ ЗОНАМИ

В. Г. Карпов, А. В. Субашиев

Санкт-Петербургский государственный технический университет, 195251, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 30 ноября 1992 г. Принята к печати 2 декабря 1992 г.)

Рассмотрено флуктуационное размытие электронного спектра в двухатомном кристалле, зонная структура которого обеспечивает существование двух статистически независимых механизмов размытия края спектра, связанных с флуктуациями локальной концентрации состава кристалла и с флуктуациями локального распределения атомов по подрешеткам. Показано, что один из механизмов может быть малоэффективным в области малых энергий локализации. При этом на зависимости плотности состояний от энергии может возникнуть пик флуктуационного происхождения.

1. В твердых растворах и кристаллах с дефектами происходит размытие краев разрешенных зон и образование хвостов плотности электронных состояний [1]. Состояния хвостов локализованы в потенциальных ямах, порождаемых флуктуациями случайного потенциала. Вероятность возникновения потенциальной ямы экспоненциально убывает с увеличением ее размера и глубины. Это ведет к экспоненциальному спаду плотности состояний $\rho(E)$ с ростом энергии E , отсчитываемой от края подвижности в глубь запрещенной зоны. Расчеты плотности состояний с учетом различных механизмов флуктуационного размытия спектра посвящено множество работ (см. недавний обзор [2]), однако большинство имеющихся результатов получено в простых моделях, когда спектр носителей заряда считается квадратичным и имеет один флуктуирующий параметр.

В настоящей работе рассмотрено флуктуационное размытие зон в кристаллах, структура которых обеспечивает существование двух статистически независимых механизмов размытия края спектра. Показано, что при определенном виде зонного спектра носителей заряда один из механизмов может оказаться малоэффективным в области малых энергий, а зависимость $\rho(E)$ — немонотонной.

2. Рассмотрим, для определенности, флуктуационное размытие вырожденной зоны (или зоны, близкой к вырождению) в двухатомном кристалле со структурой алмаза, легированном изоэлектронными примесями замещения (ниже в качестве примера мы рассмотрим спектр электронных состояний в твердом растворе $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$). Будем характеризовать распределение атомов по узлам решетки переменными $c_{n\alpha}$, принимающими два значения — 0, если в узле подрешетки α в n -й элементарной ячейке с координатой $\mathbf{r} = \mathbf{r}_n$ находится атом чистого кристалла, и 1, если в этом узле находится атом примеси. При этом энергия макроскопических локализованных состояний с характерным размером $r_E \gg a$ (a — постоянная решетки) зависит от двух статистически независимых переменных, а именно от локальной концентрации примесей $f(\mathbf{r}) = 1/2 [c_1(\mathbf{r}) + c_2(\mathbf{r})]$ и, кроме того, от размещения атомов примесей по подрешеткам, которое будем характеризовать локальным значением параметра порядка $g(\mathbf{r}) = 1/2 [c_1(\mathbf{r}) - c_2(\mathbf{r})]$. При неравномерном заполнении подрешеток $g(\mathbf{r}) \neq 0$ и локальная симметрия кристалла

оказывается пониженной, что может приводить к расщеплению электронного спектра.

Эффективный гамильтониан носителей вырожденной зоны удобно записать в виде

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} T_+ + V & W \\ W & T_- + V \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Здесь потенциал $V = U_1 f(r)$ описывает концентрационное смещение зоны, а $W = U_2 g(r)$ — расщепление спектра при отклонении заполнения двух подрешеток атомами примеси от равного, постоянные U_1 и U_2 имеют порядок атомных энергий, T_+ , T_- — операторы кинетической энергии, соответствующие двум ветвям спектра чистого кристалла. В дальнейшем будем отсчитывать энергию от края зоны, сдвинутого на величину $U_1 \langle f \rangle = U_1 c$, где c — относительная доля примеси.

Энергия электрона в поле случайного потенциала $\hat{V} + \hat{W}$ находится из условия минимума функционала $J[\psi]$ ($E = \min J[\psi]$):

$$J[\psi] = \bar{T} + \bar{X} + \bar{Y},$$

где

$$\bar{T} = \int d^3 r \psi^* \hat{T} \psi, \quad (2)$$

$\psi = \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}$ — двухкомпонентная нормированная волновая функция,

$$\bar{X} = U_1 \int d^3 r |\psi|^2 f(r), \quad (3)$$

$$\bar{Y} = U_2 \int d^3 r (\psi^* \hat{\sigma}_x \psi) g(r). \quad (4)$$

Здесь $\hat{f} = f - c$, $\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ матрица Паули. Для крупномасштабных флуктуаций величины \bar{X} и \bar{Y} из (3), (4) содержат большое число случайных слагаемых, так что для них справедлива гауссова статистика, а именно распределение вероятностей имеет вид

$$P(\bar{X}, \bar{Y}) = \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\bar{X}^2}{D_x} + \frac{\bar{Y}^2}{D_y} \right) \right] = \exp [-S(\bar{X}, \bar{Y})], \quad (5)$$

причем

$$D_x \equiv \langle \bar{X}^2 \rangle = U_1^2 \int d^3 r_1 d^3 r_2 |\psi(r_1)|^2 |\psi(r_2)|^2 \langle \hat{f}(r_1) \hat{f}(r_2) \rangle, \quad (6)$$

$$D_y \equiv \langle \bar{Y}^2 \rangle = U_2^2 \int d^3 r_1 d^3 r_2 [\psi^*(r_1) \hat{\sigma}_x \psi(r_1)] [\psi^*(r_2) \hat{\sigma}_x \psi(r_2)] \langle g(r_1) g(r_2) \rangle. \quad (7)$$

Нахождение состояний $\rho(E)$ сводится к отысканию вероятности оптимальной флуктуации из требования минимума $S(\bar{X}, \bar{Y})$ при заданной энергии состояния $E = E(\bar{X}, \bar{Y})$. Это вариационное условие дает $\bar{X} = \lambda D_x$, $\bar{Y} = \lambda D_y$, где λ — множитель Лагранжа, который находится из соотношения

$$E = \bar{T} + \lambda (D_x + D_y). \quad (8)$$

Волновая функция находится из условия экстремума функционала

$$\Phi [\psi] = \bar{T} + \frac{1}{2} \lambda (D_x + D_y) \quad (9)$$

относительно вариаций ψ . Используя условие минимума, величину $S(E)$ из (5) можно записать в виде

$$S(E) = \frac{1}{2} \frac{(E - \bar{T})^2}{D_x + D_y} \quad (10)$$

3. Рассмотрим сначала случай $U_2 \ll U_1$ (соответственно $D_y \ll D_x$). Из (10) следует, что в первом приближении по D_y изменение величины $S(E)$ описывается формулой

$$S(E) = S_0(E)(1 - D_y/D_x), \quad (11)$$

где S_0 — «невозмущенное» значение $S(E)$, найденное при $D_y = 0$. При выводе (11) использовано условие экстремума функционала $\Phi[\psi]$, из которого следует связь между малыми изменениями кинетической δT и потенциальной δD_x энергий состояния с заданной энергией E :

$$\delta T + \frac{1}{2} \frac{E - \bar{T}}{D_x} \delta D_x = 0. \quad (12)$$

Формула (11) описывает увеличение плотности состояний при данной энергии за счет дополнительного слабого статистически независимого механизма размытия края спектра носителей. Существенно, что при разной зависимости величин D_x и D_y от энергии, в частности, в областях, где отношение D_y/D_x резко растет с увеличением E , функция $S(E)$ (а значит, и плотность состояний) может оказаться немонотонной.

Зависимость величины D_y/D_x от энергии E претерпевает сильные изменения при изменении соотношений между радиусом локализованных состояний с данной энергией r_E и радиусами корреляции $r_{c,f}$ и $r_{c,g}$, характеризующими расстояния, на которых убывают корреляторы $\langle f(r) \bar{f}(0) \rangle$ и $\langle g(r) \bar{g}(0) \rangle$. Наибольший интерес представляет случай резко различных радиусов корреляции, когда может выполняться условие $r_{c,f} \ll r_E \ll r_{c,g}$. При этом атомы каждого сорта в малых объемах $\approx r_{c,g}^3 > r_E^3$ заполняют преимущественно одну из подрешеток, тогда как пространственная корреляция флуктуаций концентрации имеет место на расстояниях, меньших r_E , и потому несущественна. На этом основании можно считать, что

$$\begin{aligned} \langle \bar{f}(r_1) \bar{f}(r_2) \rangle &= \frac{c(1-c)}{N} \delta(r_1 - r_2), \\ \langle g(r_1) g(r_2) \rangle &= \frac{1}{N} B^{(0)}, \end{aligned} \quad (13)$$

где N — число узлов решетки в единице объема. Тогда имеем

$$\begin{aligned} D_x &= \frac{c(1-c)}{4N} U_1^2 \int d^3r (|u|^2 + |v|^2), \\ D_y &= \frac{B^{(0)}}{4N} U_2^2 \left[\int d^3r (u^*v + v^*u) \right]^2. \end{aligned} \quad (14)$$

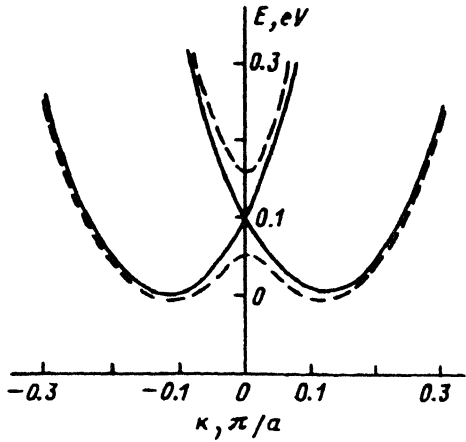


Рис. 1. Электронный спектр кремния вблизи точки X (сплошная линия) и его расщепление при отличном от нуля значении параметра порядка g (штриховая).

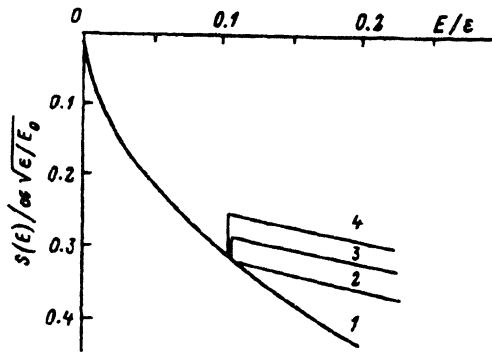


Рис. 2. Зависимость от энергии показателя экспоненты плотности флуктуационных состояний $S(E)$, вычисленная вариационным методом. Значения параметра R : 1 — 0, 2 — 1, 3 — 1.5, 4 — 2.

Как видно из (14), величина D_y сильно зависит от интерференции состояния двух ветвей спектра и может оказаться anomalно малой в области малых энергий, вблизи точки вырождения.

4. Дальнейшие вычисления мы выполним для модели зонного спектра, соответствующей электронным состояниям Si. Электронный спектр n -Si содержит шесть эквивалентных эллипсоидов, центры которых отстоят от краев зоны Бриллюэна на расстояние $k_0 \approx 0.1\pi/a$ [3]. Краю зоны Бриллюэна соответствует дважды вырожденное состояние типа X_1 . Вырождение спектра в точке X связано с инвариантностью кристаллического потенциала Si при инверсии относительно середины расстояния между ближайшими соседями и отсутствует в кристаллах со структурой цинковой обманки. При расчете плотности состояний необходимо рассматривать пары близких к краю зоны Бриллюэна эллипсоидов. Спектр одной из пар показан на рис. 1. Эффективный гамильтониан носителей имеет вид (1), в котором

$$T_{\pm} = \frac{\hbar^2 (\hat{k}_z \pm k_0)^2}{2m_{\parallel}} + \frac{\hbar^2 (\hat{k}_x^2 + \hat{k}_y^2)}{2m_{\perp}}, \quad (15)$$

$\hat{k}_x = -i \partial / \partial x_x$. При малых энергиях состояния нижней ветви спектра описываются волновой функцией вида

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \exp [i (k_0 z - \theta)] \\ \exp [-i (k_0 z - \theta)] \end{pmatrix} \varphi(r),$$

так что

$$D_x = \frac{c(1-c)}{N} U_1^2 \int d^3 r \varphi^4(r),$$

$$D_y = \frac{B^{(0)}}{N} U_2^2 \left(\int d^3 r \varphi^2(r) \cos [2(k_0 z - \theta)] \right)^2. \quad (16)$$

Из (16) следует, что в области малых энергий, когда $r_E \gg 1/k_0$, величина D_y экспоненциально мала, $D_y \ll D_x$ и $S \approx S_0$. При $r_E \ll 1/k_0$ $D_y = \text{const}(E)$, тогда

как величина D_x растёт, $D_x \sim E^{3/2}$. В результате и в этой области $D_y \ll D_x$ и $S \approx S_0$. В промежуточной области энергий $r_E \sim 1/k_0$, $S < S_0$, причем разность $|S(E) - S_0(E)|$ растёт с ростом отношения U_2/U_1 . Поэтому при достаточно большом отношении U_2/U_1 функция $S(E)$ должна быть немонотонной. Зависимость $S(E)$ может быть найдена только численно. Для качественного анализа этой зависимости будем аппроксимировать волновую функцию $\varphi(r)$ электрона в поле оптимальной флуктуации (в нулевом по D_y приближении) вариационной функцией вида

$$\varphi_0 = (2\gamma^2/\pi)^{3/4} \exp(-\gamma^2\rho^2),$$

где $\rho^2 = [m_\perp(x^2 + y^2) + m_\parallel z^2]/m^*$, $m^* = (m_\perp^2 m_\parallel)^{1/3}$, γ — вариационный параметр, соответствующий минимальной величине $S_0(E)$, $\gamma = \sqrt{2m^*E/\hbar}$. Вычисляя интегралы (16) из (10), (11), получим

$$S(E) = \alpha \sqrt{\frac{E}{E_0}} \left[1 - R \left(\frac{\varepsilon}{E} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{E}\right) \right]. \quad (17)$$

Здесь $E_0 = c^2(1-c)^2 U_1^4 (m^*)^3 / \hbar^6 N^2$, $\varepsilon = \hbar^2 k_0^2 / 2m_\parallel$, $R = U_2^2 B^{(0)} m_\parallel / U_1^2 c \times \times (1-c) k_0^3 m_\perp \omega(r_c, gk_0)^{-3}$, $\alpha = 15.6$ [заметим, что использование точного численного решения $\varphi_0(\rho)$ даёт весьма близкое значение $-\alpha = 13.34$]. Согласно (17), разность $|S(E) - S_0(E)|$ резко возрастает с ростом E при малых E , убывает при $E > \varepsilon$ и имеет максимум при $E = \varepsilon$. При $R > R_c \approx 1$ это приводит к немонотонной зависимости $S(E)$. Значению $R = R_c$ соответствует наличие перегиба в $S(E)$ при $E \approx 0.3\varepsilon$, вблизи которого $(S_0 - S)/S \approx 0.25$, т. е. < 1 , что оправдывает применение теории возмущений.

Для иллюстрации зависимости $S(E)$ при $U_2 \approx U_1$ мы приведем результаты вариационного расчёта с использованием пробной функции вида $\varphi_1 = c/\text{ch}(\tilde{\gamma}\rho)$, близкой к точному численному решению $\varphi_0(\rho)$ как в области малых, так и в области больших значений ρ [рассчитанное с помощью $\varphi_1(\rho)$ значение α равно 13.66]. Вычисляя входящие в (10) и (8) величины \tilde{T} , D_x и D_y , получим зависимости $S(\tilde{\gamma})$ и $E(\tilde{\gamma})$, определяющие функцию $S(E)$ в неявном виде. Зависимости $S(E/\varepsilon, R, \varepsilon/E_0)$, полученные исключением $\tilde{\gamma}$, показаны для ряда значений параметра R на рис. 2. Заметный пик в плотности состояний возникает при $R > 1.2$.

Таким образом, в работе показано, что при наличии в твёрдом растворе двух статистически независимых механизмов размывания края спектра носителей в плотности состояний может возникнуть дополнительный пик флуктуационного происхождения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] И. М. Лифшиц, С. А. Гредескул, Л. А. Пастур. Введение в теорию неупорядоченных систем. М. (1982).
- [2] P. van Mieghem. Rev. Mod. Phys., 64, 755 (1992).
- [3] И. М. Цидильковский. Зонная структура полупроводников. М. (1978).