

УДК 537.311.322

© 1991

ПРИМЕСНАЯ ЗОНА ЛЕГИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ В МОДЕЛИ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ

В. М. Михеев

Изучено влияние уровня легирования на плотность состояний примесной зоны вблизи перехода Мотта—Андерсена. Электрон-электронное взаимодействие учтено в гамильтониане задачи в приближении самосогласованного поля Хартри. Влияние экранирования учитывалось в моделях Томаса—Ферми и Пайнса. Показано, что учет перекрытия волновых функций электронов для соседних примесных центров приводит к формированию двух пиков плотности состояний примесной зоны в окрестности перехода Мотта—Андерсена.

В первоначальной формулировке метода сильной связи (подробное обсуждение вопроса см. у Ж. Фриделя в сб. [1]), предназначенной для расчета узких d -зон, решеточный (хартриевский) потенциал записывается как сумма атомных потенциалов V_i с центрами в различных узлах решетки $V = \sum_i V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$. Трудности самосогласованных вычислений в рамках этой схемы связаны с тем фактом, что потенциалы нейтральных атомов меняются с изменением расстояния между узлами решетки. Поэтому при расчетах в качестве V_i выбирают потенциалы положительных ионов, а не нейтральных атомов, как того требует схема Хартри. Именно такая упрощенная схема описана и использована у Дж. Каллуэя [2] при зонных расчетах. Главный недостаток этой схемы заключается в том, что она использует дальнедействующие части ионных потенциалов. И если при расчетах d -зон они частично экранируются s - и d -электронами, то в случае примесной зоны экранировка связанными электронами на диэлектрической стороне перехода Мотта слишком слаба, чтобы обрезать кулоновские хвосты примесных ионов.

В нашей работе предлагается расчетная схема, занимающая промежуточное место между первоначальной формулировкой Хартри и упрощенной формулировкой, когда в качестве V_i выбирают потенциалы положительных ионов, а именно: к сумме потенциалов положительных ионов мы добавляем гамильтониан, соответствующий электрон-электронному взаимодействию в приближении самосогласованного поля. Из наших расчетов следует, что даже столь грубая схема учета электрон-электронного взаимодействия достаточно эффективно обрезает кулоновские хвосты примесных ионов, что приводит к перекрытию примесной зоны и зоны проводимости в окрестности перехода Мотта—Андерсена.

1. Схема расчета и основные формулы

Гамильтониан задачи в модели сильной связи включает в себя сумму потенциалов положительных ионов, центрированных (в нашем случае) на примесных центрах. С учетом электрон-электронного взаимодействия гамильтониан [2] имеет вид

$$H = H_0 + \sum_{R_j \neq 0} V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) + \sum_{R_j \neq 0} \hat{V}(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (1)$$

где $H_0 = P^2/2m + V(\mathbf{r})$; $V(\mathbf{r}) = e^2/xr$. Здесь P — оператор импульса, m — эффективная масса, x — диэлектрическая постоянная. Последнее слагаемое в гамильтониане (1) представляет собой электрон-электронное взаимодействие в приближении Хартри

$$\hat{V}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = \frac{e^2}{x} \int \frac{|\varphi(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_j)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2)$$

Энергетический спектр электронов, полученный из гамильтониана (1) на волновых функциях

$$\chi_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_j} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$$

в двухцентровом приближении для одной зоны, описывается выражением [2]

$$\epsilon_k = \epsilon_i + \frac{(ZB + A\delta_k)}{1 + S\delta_k}, \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} \delta_k &= \frac{1}{N} \sum_{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j| = R} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}, \\ S &= \int \varphi_a(\mathbf{r}) \varphi_b(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad A = \int \varphi_a(\mathbf{r}) \varphi_b(\mathbf{r}) V_b(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \\ B &= B_0 + \hat{B} = \int |\varphi_a(\mathbf{r})|^2 \{V_b(\mathbf{r}) + \hat{V}_b(\mathbf{r})\} d\mathbf{r}, \end{aligned}$$

ϵ_i — энергия связи на изолированном центре, Z — число ближайших соседей, N — концентрация примесных центров, $R = (3/4\pi N)^{1/3}$ — среднее расстояние между примесными центрами, $\varphi(\mathbf{r})$ — волновая функция атома водорода в основном состоянии. Волновые функции $\varphi_a(\mathbf{r})$ и $\varphi_b(\mathbf{r})$ центрированы на узлах a и b , разделенных расстоянием R . В формулах (3) отброшены хартриевские члены, описывающие самодействие. Поэтому в двухцентровом приближении электрон-электронное взаимодействие содержится лишь в подынтегральном выражении для B .

Интегралы S , A и B , вычисленные на волновых функциях атома водорода, имеют вид [3]

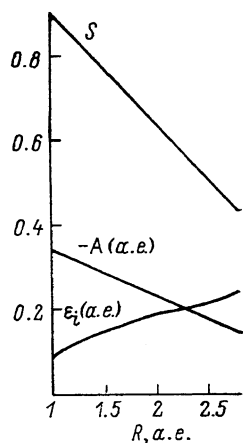


Рис. 1. Значения основных параметров в модели Пайнса.

S — интеграл перекрытия, A — интеграл переноса, ϵ_i — энергия связи на экранированном кулоновском центре, R — среднее межпримесное расстояние.

$$\begin{aligned} S &= e^{-R} \left(1 + R + \frac{R}{3} \right), \quad A = e^{-R} (1 + R), \quad B = -\frac{1}{R}, \\ \hat{B} &= \frac{1}{R} - e^{-2R} \left(\frac{1}{R} + \frac{11}{8} + \frac{3}{4}R + \frac{1}{6}R^2 \right). \end{aligned} \quad (4)$$

Мы работаем в системе атомных единиц ($\epsilon_i = -1/2$, радиус атома Бора $a_b = 1$) (рис. 1) Интеграл переноса A описывает уширение примесного уровня, а величина BZ — сдвиг примесной зоны в область отрицательных энергий с ростом перекрытия волновых функций. Если отбросить хартриевские члены в гамильтониане (1), то сдвиг зоны сравнивается с энергией связи ϵ_i при $R = 2Z$, и, следовательно переход металл—диэлектрик должен произойти в примесной полосе, отделенной от зоны проводимости широким интервалом запрещенных энергий [4].

Учет электрон-электронного взаимодействия приводит к перенормированному значению интеграла B , пропорциональному $\exp(-2R)$. Поэтому в двухцентровом приближении, когда учитывают лишь члены, про-

порци ональные $\exp(-R)$, необходимо положить $B=0$. Поскольку энергетический зазор между верхней и нижней полосами Хаббарда $W_k \approx \varepsilon_i$, то при $B=0$ верхняя полоса сильно перекрыта с зоной проводимости. Таким образом, в нашем случае, когда $B=0$, переход Мотта—Андерсена соответствует перекрытию примесной зоны (нижняя полоса Хаббарда) и зоны проводимости.

2. Экранирование примесных потенциалов

Заметим кулоновский потенциал $V(r)$ в гамильтониане (1) на потенциал Юкавы $(I/r) \exp(-r/r_0)$, где r_0 — радиус экранирования. Соответствующая задача для изолированного центра неоднократно решалась вариационными методами [5]. Используя новые волновые функции $\varphi(r) = \text{const} \exp(-pr/2r_0)$ вместо функций атома водорода, получим для величин A и S следующие выражения:

$$S = e^{-a} \left(1 + a + \frac{a^3}{3} \right), \quad A = -\frac{p}{k} \frac{a^2}{2b^2(a+b)^2} e^{-(a+b)} \{ e^b [2b(a+b) - ae^{-b}] - \varepsilon_i \},$$

$$\varepsilon_i = -\frac{1}{2K} \frac{p^3(p-1)}{(p+1)^3}. \quad (5)$$

Здесь $a = R(p/K)$, $b = R/K$, $K = 2r_0$. Вариационный параметр p связан с K соотношением $K = (1+p)^3/p(p+3)$ [5].

При вычислениях использовалось выражение для r_0 , полученное в моделях Томаса—Ферми [6] и Пайнса [7, 8]. В обеих моделях r_0 описывается выражением

$$r_0 = C \sqrt{R'}, \quad (6)$$

где R' — среднее расстояние между экранирующими электронами, а C — постоянная, принимающая значения $C = (\pi/12)^{1/3}$ в модели Томаса—Ферми и $C = 1.47$ в модели Пайнса. Заряд экранирующего электронного облака должен равняться заряду экранируемого потенциала. Поэтому потенциал Юкавы можно использовать лишь в том случае, если N_r — среднее число электронов в сфере радиуса r_0 близко к единице. Эмпирическое условие перехода Мотта—Андерсена соответствует среднему расстоянию между примесными центрами $R_{\text{кр}} \approx 2.5$. При таких концентрациях примесей из формулы (6), где R' заменили на R , следует что $N_r \approx 0.06$ в модели Томаса—Ферми и $N_r \approx 0.8$ в модели Пайнса. Следовательно, в окрестности перехода Мотта—Андерсена для описания эффектов экранирования необходимо использовать модель Пайнса. Наши выводы подтверждаются расчетами работы [9], в которой использовался метод многократного рассеяния на экранированном кулоновском потенциале. При этом в модели Томаса—Ферми условию перехода Мотта соответствует $R_{\text{кр}} \approx 5$, что на порядок превышает значение критической концентрации примесных центров, и лишь при увеличении силы потенциала примерно в два раза авторы [9] получили значение $R_{\text{кр}}$, близкое к эмпирическому.

3. Эволюция примесной зоны вблизи перехода Мотта—Андерсена

Формулы (3)—(6) позволяют рассчитать энергетический спектр, а следовательно, и плотность состояний в примесной зоне $\rho(\varepsilon)$. Для учета экранирования необходимы самосогласованные вычисления, которые проводились методом итераций. В качестве нулевого приближения использовалась плотность состояний $\rho_0(\varepsilon)$, которая рассчитывалась с помощью формул (4) для неэкранированного кулоновского потенциала.

Для проведения этой программы необходимо было оценить суммы, представляющие δ_k в формулах (3). Мы провели вычисления для случая хао-

гического распределения примесных центров. Тогда, согласно Кону и Латтинджеру [10], сумму по R_j можно заменить интегралом. В результате интегрирования по углам в (3) получим

$$\delta_k = Z \frac{\sin kR}{kR}. \quad (7)$$

В нашем случае примесной зоны определим область изменения k как область значений от 0 до k_{\max} , в которой $k(\epsilon)$ — однозначная функция энергии. Тогда k_{\max} определится условием

$$\operatorname{tg} k_{\max} R - k_{\max} R = 0. \quad (8)$$

Согласно формулам (7), (8), производная $dk/d\epsilon$, а вместе с ней и плотность состояний $\rho(\epsilon)$ обращаются в бесконечность при $\epsilon = \epsilon(k_{\max})$. Однако, как легко убедиться, эта особенность является интегрируемой и поэтому расходимость в плотности состояний не влияет на результаты наших вычислений.

При описании примесной зоны будем использовать величину N^+ — концентрацию электронов с энергиями $\epsilon > 0$

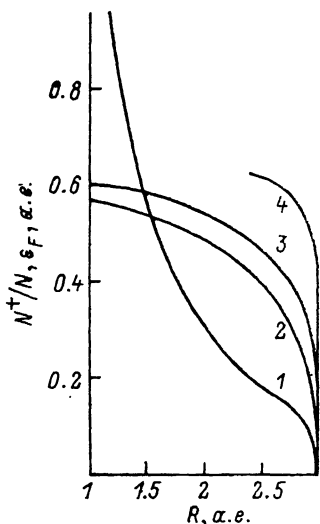


Рис. 2. Уровень Ферми ϵ_F (1), относительная концентрация электронов в области перекрытия зон N^+/N как функция от R (2—4).

2 — кулоновский потенциал без учета экранировки; 3, 4 — расчет на экранированном потенциале в моделях Пайнса и Томасо—Ферми соответственно.

В наших расчетах мы отождествляем величину N^+ с концентрацией электронов, участвующих в экранировании примесных потенциалов, и полагаем $R' = (3/4\pi N^+)^{1/3}$.

Результаты численных расчетов представлены графически. На рис. 2 изображены зависимости N^+/N от R , рассчитанные на кулоновском потенциале и потенциале Юкавы. Согласно расчетным кривым, перекрытие примесной зоны и зоны проводимости наступает при критическом значении концентрации примесей N_1 , соответствующей $R_1=3$. С дальнейшим уменьшением R концентрация электронов в области перекрытия зон N^+ круто растет и выходит на насыщение, составляя около 50 % от N . Уровень Ферми достаточно высок в области насыщения (рис. 2, кривая 1) и достигает значения $\epsilon_F=0.2$ уже при $R=2.5$, которое соответствует эмпирическому условию перехода Мотта—Андерсена.

Введем критическую концентрацию N_2 и соответственно критическое межпримесное расстояние R_2 , при которых не существует связанного состояния на изолированном примесном центре. Эти критические параметры соответствуют условию $r_s=1$. Поэтому, согласно формуле (6), в модели Томаса—Ферми $R_2=2.5$, а в модели Пайнса $R_2=0.46$. И, следовательно,

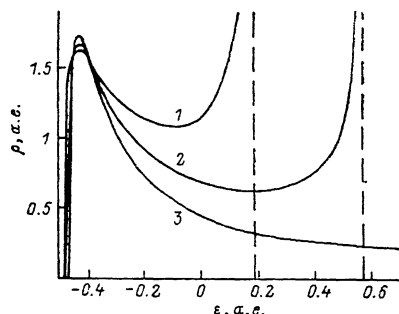


Рис. 3. Плотность состояний примесной зоны $\rho(\epsilon)$ при $R=2.8$ (1), 2.4 (2), 1.8 (3).

$$N^+/N = \int_0^{\infty} \rho(\epsilon) d\epsilon. \quad (9)$$

Здесь и в дальнейшем плотность состояний $\rho(\epsilon)$ нормирована на единицу. В наших

в первом случае $N_2 \approx 2N_1$, а во втором $N_2 \approx 10^2 N_1$. Эти результаты качественно согласуются с экспериментальными данными по переходу Мотта—Андерсена в легированных полупроводниках (эксперимент и ссылки на прочие экспериментальные работы см. в [11]). Действительно, согласно [11], шубниковские осцилляции в Ge наблюдаются уже при $R \approx 2.5$, соответствующем эмпирическому значению критической концентрации $N_{кр}$, а остаточные явления, связанные с наличием примесных состояний, сохраняются вплоть до концентраций $N = 10N_{кр}$.

Таким образом, лишь в модели Пайнса можно объяснить существование столь широкого интервала примесных концентраций, в котором сосуществуют связанные и свободные состояния электронов. К сожалению, мы ничего не можем сказать о структуре примесной зоны в окрестности $N = N_2$, поскольку при столь сильных перекрытиях волновых функций двухцентровое приближение, составляющее основу наших расчетов, не работает.

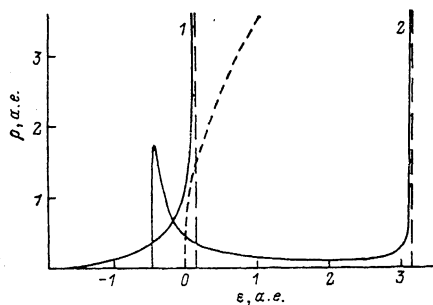


Рис. 4. Плотность состояний примесной зоны $\rho(\epsilon)$ (сплошные линии) — без учета (1) и с учетом (2) перекрытия волновых функций соседних примесных центров. Плотность состояний зоны проводимости (штрихи). Среднее межпримесное расстояние $R = 1.8$.

Кривая 2 (рис. 2) — зависимость N^+/N от R , вычисленная на кулоновских потенциалах без учета экранирования. Как видно из этого рисунка, в количественном отношении разница между кривыми 2 и 3 (кривая 3 — расчет в модели Пайнса) незначительна. Это свидетельствует о достаточной эффективности предложенной процедуры обрезания кулоновских хвостов примесных потенциалов путем включения электрон-электронного взаимодействия в гамильтониан задачи. Тем не менее все дальнейшие расчеты выполнены с учетом экранирования по теории Пайнса [8].

Эволюция плотности состояний примесной зоны $\rho(\epsilon)$ представлена на рис. 3. Зонная плотность состояний, нормированная на единицу, имеет вид

$$\bar{\rho}(\epsilon) = \frac{2^{3/2}}{3\pi} R^3 \sqrt{\epsilon}. \quad (10)$$

Сравнение зонной и примесной плотности состояний на уровне Ферми показывает, что при $R = 2.4$ (рис. 3, кривая 2) $\rho(\epsilon_F)/\bar{\rho}(\epsilon_F) \approx 0.14$. Таким образом, уже при $N \approx N_{кр}$ подавляющее число состояний на уровне Ферми — зонные, чем, по-видимому, и обусловлено наличие осцилляций Шубникова при этих концентрациях примесей.

Перекрытие волновых функций, центрированных на соседних примесных ионах, приводит к формированию двух пиков плотности состояний примесной зоны (рис. 3). Впервые на этот факт было указано, по-видимому, Лифшицем [12], хотя для d -зоны этот результат широко известен [2]. Выражение для энергии ϵ_k (3) описывает два типа состояний. В области энергий $\epsilon_k < \epsilon_i$ ($\delta_k > 0$) расположены состояния типа связывающих, а в области энергий $\epsilon_k > \epsilon_i$ ($\delta_k < 0$) расположены состояния типа антисвязывающих. При достаточно больших концентрациях примесей (по нашим расчетам, при условии $R \leq 3$) из асимметричного пика плотности состояний формируются пики плотности связывающих и антисвязывающих состоя-

ний. С ростом N пик плотности антисвязывающих состояний смещается в область больших энергий и оказывается выше уровня Ферми.

Насколько нам известно, до сих пор при расчетах примесной зоны пренебрегали перекрытием волновых функций соседних центров, считая, что они обуславливают лишь количественные поправки [4]. К примеру, сошлемся на последние работы [13], авторы которых учли поправки, связанные с гибридизацией примесных и зонных состояний, и тем не менее пренебрегли неортогональностью волновых функций. Наши расчеты показывают, что учет неортогональности существенно меняет положение уровня Ферми в примесной зоне. Результаты расчетов для $R=1.8$ представлены на рис. 4. Как видно из этого рисунка, без учета перекрытия (кривая 1) уровень Ферми попадает на пик плотности примесных состояний, а в случае учета перекрытия (кривая 2) состояния на уровне Ферми носят зонный характер. Экспериментальное наблюдение осцилляций Шубникова при столь высоких концентрациях примесей ($R=1.8$) в германии [11] указывает на зонный характер состояний вблизи уровня Ферми. Поэтому мы считаем, что необходимо учитывать перекрытие волновых функций соседних примесных центров при расчетах примесной зоны в окрестности перехода Мотта—Андерсена.

В заключение автор выражает признательность Г. И. Харусу за обсуждение работы.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Фридель Ж. // Физика металлов. I. Электроны. М.: Мир, 1972. С. 373—444.
- [2] Каллуэй Дж. Теория энергетической зонной структуры. М.: Мир, 1969. 358 с.
- [3] Слэтер Дж. Электронная структура молекул. М.: Мир, 1965. 587 с.
- [4] Мотт Н. Ф. Переходы металл—изолятор. М.: Наука, 1979. 342 с.
- [5] Флүгге З. Задачи по квантовой механике. Т. 1. М.: Мир, 1974. 341 с.
- [6] Займан Дж. Электроны и фононы. М.: ИЛ, 1962. 448 с.
- [7] Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердых телах. М.: Мир, 1965. 382 с.
- [8] Pines D. // Solid State Physics, 1955. V. 1. P. 367—378.
- [9] Serre J., Ghazali A. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. N 8. P. 4704—4715.
- [10] Kohn W., Luttinger J. // Phys. Rev. 1960. V. 120. P. 1179—1187.
- [11] Цидильковский И. М., Матвеев Г. А., Лончаков А. Т. // ФТТ. 1986. Т. 20. № 3. С. 515—524.
- [12] Лифшиц И. М. // УФН. 1964. Т. 83. С. 617—675.
- [13] Radjenovic B., Tjapkin D. // Phys. Stat. sol. (b). 1989. V. 156. N 2. P. 487—495; Semicond. Sci. Technol. 1990. V. 5. N 4. P. 299—304.

Свердловский институт
физики металлов

Поступило в Редакцию
30 июля 1990 г.