

УДК 537.311.33

© 1992

## ДЕФЕКТЫ С КОРОТКОДЕЙСТВУЮЩИМ ПОТЕНЦИАЛОМ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ С ТЕНДЕНЦИЕЙ К АВТОЛОКАЛИЗАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

Э. Л. Нагаев

Тенденция к автолокализации носителей заряда резко облегчает образование дискретных уровней в поле дельтаобразного притягивающего потенциала. В полярных кристаллах электрон-Фононное взаимодействие даже при малых константах связи может в несколько раз уменьшить значение потенциала, в котором отщепляется уровень. В магнитных и сегнетоэлектрических полупроводниках отщепление уровней может происходить скачком.

Если в полупроводнике существует тенденция к автолокализации носителей заряда, то она должна существенно влиять на примесные уровни в нем независимо от того, выполняются или нет достаточные условия для автолокализации свободных носителей. Проблема примесных уровней в таких полупроводниках (например, полярных, магнитных или сегнетоэлектрических) уже давно привлекает внимание исследователей. Но до сих пор исследования ограничивались дефектами с кулоновским потенциалом ( $F$ -центры в полярных кристаллах [1], связанные ферроны в магнитных полупроводниках [2, 3] и т. д.). Между тем очевидный физический интерес представляет и захват носителей заряда дефектами с короткодействующим потенциалом в полупроводниках с тенденцией к автолокализации. Его исследованию и посвящена эта работа.

Как известно, если электрон проводимости не влияет на состояние кристалла, то в трехмерном случае дискретный уровень в поле короткодействующего потенциала  $V$  появляется начиная с некоторого его критического значения  $V_c$ . Появление дискретного уровня можно интерпретировать как фазовый переход второго рода в электронном спектре, происходящий при изменении  $V$ . Роль параметра порядка может играть обратный радиус  $R^{-1}$  локализованного состояния. Квантово-механическую теорию, описывающую отщепление дискретного уровня, можно построить в полной аналогии с феноменологической теорией фазовых переходов Ландау—Лифшица. Для этого следует воспользоваться вариационным принципом, считая пробную функцию зависящей от вариационного параметра  $R^{-1}$  и выбрав ее в таком виде, чтобы при оптимальном значении  $R^{-1}$  она совпадала с точной собственной функцией задачи. Тогда средняя энергия системы, вычисленная при помощи такой пробной функции, будучи представлена в виде разложения по  $R^{-1}$ , является прямым аналогом неполного термодинамического потенциала Ландау—Лифшица (аналогию между ними можно сделать еще более полной, выбрав в качестве параметра порядка не  $R^{-1}$ , а  $R^{-1/2}$ . Тогда и здесь в разложении будут фигурировать только четные степени параметра порядка). После минимизации средней энергии по параметру порядка получается ее оптимальное значение.

Можно ожидать, что подобный подход окажется эффективным и при исследовании появления дискретного уровня в кристаллах, состояние которых меняется

под действием электрона проводимости (из-за чего и возникает тенденция к его автолокализации). Однако, как будет показано ниже, разложения энергии по  $R^{-1}$  для таких кристаллов оказываются иного типа, чем обсужденное выше.

## 1. Полярные кристаллы

Расчет электронного спектра в полярном кристалле производится с использованием приближения эффективной массы. Точечный дефект аппроксимируется прямоугольной потенциальной ямой глубиной  $V$  и радиуса  $l$

$$H = H_e + H_p \quad (1)$$

$$H_e = -\frac{1}{2m} \Delta - V\Theta(l-r), \quad (h=1),$$

$$H_p = \omega \sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^* b_{\mathbf{q}} + i \left( \frac{2\lambda\omega e^2}{V\epsilon^*} \right)^{1/2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})}{q} (b_{\mathbf{q}} - b_{-\mathbf{q}}^*),$$

$$\frac{1}{\epsilon^*} = -\frac{1}{\epsilon_0} + \frac{1}{\epsilon_{\infty}},$$

где  $\Theta(x)$  — функция Хевисайда;  $b_{\mathbf{q}}^*$ ,  $b_{\mathbf{q}}$  — операторы продольных оптических фононов с импульсом  $\mathbf{q}$  и частотой  $\omega$ ;  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_{\infty}$  — статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости кристалла.

Как известно из теории полярона, в реальных материалах постоянная электрон-фононной связи  $\alpha = (m/2\omega)^{1/2} l^2 / \epsilon^*$  недостаточно велика для применимости адиабатического приближения Пекара к свободному электрону, т. е. его автолокализации не происходит. Реально применима теория возмущений по электрон-фононному взаимодействию, в рамках которой поляронный эффект проявляется лишь как небольшое увеличение эффективной массы квазичастицы. Однако ситуация радикально изменяется, если электрон локализован. На расстояниях, больших по сравнению с радиусом орбиты  $R$ , поляризуемая среда чувствует электрон через его среднее поле, что соответствует адиабатическому приближению. Таким образом, если  $R$  не слишком велик, адиабатическое приближение работает и при слабой электрон-фононной связи.

Из сказанного следует, что по мере уменьшения радиуса орбиты при некотором его значении  $R_c$  должен происходить кроссовер от теории возмущений к адиабатическому приближению. Величину  $R_c$  можно оценить, приравняв поляронный сдвиг энергии в приближении слабой связи, равный  $\alpha\omega$ , энергии поляризации решетки локализованным электронам, равный  $l^2/\epsilon^* R_c$ . Отсюда следует, что  $R_c$  должен составлять величину порядка  $(W/\omega)^{1/2}$  постоянных решетки  $a$ , где  $W \sim 1/ma^2$  — ширина зоны проводимости. С учетом того что реально  $W \sim 3 \div 5$  эВ, а  $\omega \sim 0.01$  эВ,  $R_c$  должна быть величиной порядка 100 Å, что оправдывает возможность использования адиабатического приближения в области.

Для проведения расчета электронная часть пробной волновой функции выбирается в виде, соответствующем точной волновой функции при  $\alpha = 0$

$$\psi = \frac{1}{r} \left\{ C_1 \exp[-\lambda(r-l)] \Theta(r-l) + C_2 \sin \left[ \left( \frac{\pi}{2} + \beta \right) r \right] \Theta(l-r) \right\}, \quad (2)$$

где связь между вариационными параметрами  $\beta \sim R^{-1}$  и  $\lambda \sim \beta/l$  устанавливается условием непрерывности логарифмической производной при  $r=l$ . Усредняя

гамильтониан  $H_p$  (1) по волновой функции (2) и производя сдвиг фоновых операторов, устраняющий в нем члены, линейные по этим операторам, получаем выражение для энергии электронной поляризации. Будучи разложено по  $\beta$  совместно с потенциальной и кинетической энергией электрона, определяемых из гамильтониана  $H_f$  (1) при помощи (2), оно входит в следующее выражение для энергии системы:

$$E(\beta) = A_1\beta + A_2\beta^2 + A_3\beta^2 \ln \beta, \quad (3)$$

$$A_1(\epsilon^*) = \frac{\pi + 1}{2} \left( -V + \frac{\pi^2}{8ml^2} \right) - \frac{2\pi e^2 \ln 2}{\epsilon^* l},$$

$$A_2(\epsilon^*) = \frac{\pi(\pi + 2)}{8ml^2} - \frac{\pi}{2} \left( 1 - \frac{3}{2\pi} + \frac{\pi}{2} \right) \left( -V + \frac{\pi^2}{8ml^2} \right) + \frac{6e^2}{\epsilon^* l},$$

$$A_3(\epsilon^*) = -\frac{e^2}{2\epsilon^*} \pi(\pi - 1).$$

Очевидно, в отсутствие электрон-фононного взаимодействия ( $\alpha \sim 1/\epsilon^* \rightarrow 0$ ) разложение (3) соответствует фазовому переходу второго рода. Параметр порядка  $\eta = \beta^{1/2}$  в этом случае при  $V > V_c^0$  пропорционален  $(V - V_c^0)^{1/2}$ , где  $V_c^0 = \pi^2/8ml^2 -$  критическое значение потенциала, при котором происходит фазовый переход. Таким образом, критический индекс для параметра порядка в рассматриваемом случае точно совпадает с результатом теории самосогласованного поля, хотя на самом деле самосогласование здесь не производится.

Учет электрон-фононного взаимодействия не меняет типа фазового перехода в электронном спектре. Однако его количественные характеристики, вообще говоря, существенно изменяются. Прежде всего это взаимодействие, согласно (3), понижает критическое значение потенциала, при котором появляется дискретный уровень. Как следует из (1), это понижение оказывается в  $(W/\omega)^{1/2}$  раз больше, чем получилось бы по теории возмущений. При радиусе потенциальной ямы  $l$  порядка  $a$  и  $\epsilon^* \approx 10$  оно составляет десятые эВ, т. е. сравнимо с величиной  $V_c^0$  при эффективной массе электрона  $m$ , равной истинной. Таким образом, даже относительно слабая поляризация решетки резко облегчает захват электрона дефектом.

Далее, при  $\beta \ll 1$ , член  $-\beta^2 \ln \beta$  в (3) превосходит член  $\sim \beta^2$ . Отсюда следует, что параметр порядка зависит от  $(V - V_c)$  нестепенным образом, т. е. что критический индекс для фазового перехода в электронном спектре здесь ввести нельзя. Соответственно энергия дискретного уровня зависит от  $V$  по закону  $(V - V_c)^2 \ln^{-1}(V - V_c)$ .

Следует заметить, что пробная функция (2) обеспечивает высокую точность, когда электрон-фононное взаимодействие играет подчиненную роль по отношению к примесному потенциалу. При  $V=0$  более низкую энергию дает водородоподобная экспоненциальная функция  $\psi \sim \exp(-\lambda r)$ , которая приводит к стандартному результату адиабатического приближения, т. е. к полярону Пекара, который, как уже упоминалось выше, при реальных параметрах материалов не осуществляется. Причина, по которой при  $V=0$  такая волновая функция оказывается более точной, чем (2), состоит в дальнедействующем характере потенциала, создаваемого поляризованной областью кристалла.

Экспериментально влияние поляризации на захват носителя дефектом с короткодействующим потенциалом должно наблюдаться, в частности, в сегнетоэлектрических и пирозлектрических полупроводниках, где статическая диэлектрическая проницаемость сильно зависит от температуры, а температурная зависимость высокочастотной диэлектрической проницаемости слабая. Так, в

сегнетоэлектрических полупроводниках  $\epsilon_0$  обращается в бесконечность в точке Кюри  $T_c$ , что приводит к максимуму электрон-фононной связи в ней. Поэтому там наиболее существенно понижение дискретного уровня за счет поляризации решетки. Если же мощность дефекта вдали от  $T_c$  была недостаточной для захвата электрона, то вблизи  $T_c$  захват электрона дефектом становится возможным.

Усиление электрон-фононной связи в  $T_c$  существенно и для дефектов с дальнедействующим потенциалом. Поскольку  $\epsilon_0(T_c)$  расходится, кулоновское поле должно исчезать в  $T_c$ , что, на первый взгляд, должно бы было приводить к полной ионизации доноров или акцепторов в  $T_c$ . Как показано в [4], этому препятствуют нелинейные эффекты. По существу полученные выше результаты указывают иную причину, по которой не происходит полной ионизации кулоновских дефектов в  $T_c$ . Потенциал доноров и акцепторов, кроме дальнедействующей кулоновской, включает в себя и короткодействующую «химическую» часть. Мощность же последней, как обсуждалось выше, вблизи  $T_c$  усиливается за счет поляронных эффектов.

## 2. Кристаллы с легко изменяемым фазовым состоянием

Кроме поляронных эффектов, при локализации электрона в поле дефекта может быть существенно влияние электрона на упорядочение в окрестности дефекта, если фазовое состояние полупроводника легко изменяемо. Примером таких полупроводников служат магнитные и сегнетоэлектрические. Поскольку интересы автора традиционно лежат в сфере первых из них, дальнейшее исследование полупроводников с легко изменяемым фазовым состоянием будет проведено на примере антиферромагнитных полупроводников.

Расчет проводится в рамках  $s-d$  ( $f$ )-модели, причем считается, что энергия  $s-d$ -обмена  $AS/2$  мала по сравнению с шириной зоны проводимости  $W$  ( $A$  — интеграл  $s-d$ -обмена,  $S$  — величина  $d$ -спина). В этом приближении воздействие  $s$ -электрона проводимости на локализованный  $d$ -спин атома  $q$ , на котором он находится, эквивалентно действию молекулярного поля величины  $A |\psi(\mathbf{g})|^2/2$ , где  $\psi(\mathbf{g})$  — электронная волновая функция подвижного  $s$ -электрона в узельном представлении [2]. Тогда выражение для магнитной части энергии системы  $E_M$  записывается следующим образом:

$$E_M = -\frac{|A|S}{2} \sum_{\mathbf{g}} |\psi(\mathbf{g})|^2 \cos \theta_{\mathbf{g}} - \frac{\mathcal{J}^2}{2} \sum_{\mathbf{g}\Delta} \cos(\theta_{\mathbf{g}} + \theta_{\mathbf{g}+\Delta}), \quad (4)$$

где  $\mathcal{J}$  — интеграл  $d-d$ -обмена, предполагаемый отрицательным;  $\theta_{\mathbf{g}}$  — угол между спином атома  $\mathbf{g}$  и направлением спина подвижного  $s$ -электрона. При этом предполагается, что решетка кристалла простая кубическая и антиферромагнитное упорядочение в ней вдали от дефекта типа Нееля (шахматное). Поэтому угол между спинами атома  $\mathbf{g}$  и его ближайшего соседа  $\mathbf{g}+\Delta$  с учетом того, что из соображений симметрии спин  $s$ -электрона должен быть перпендикулярен вектору антиферромагнетизма, дается суммой углов  $\theta_{\mathbf{g}}$  и  $\theta_{\mathbf{g}+\Delta}$ .

Выражение (4) отражает тот факт, что молекулярное поле электрона, движущегося по кристаллу, стремится направить локализованные  $d$ -спины в одну и ту же сторону, чему препятствует  $d-d$ -обменное взаимодействие, стремящееся направить спины ближайших соседей противоположно друг другу. При благоприятных условиях свободный электрон в кристалле может создать ферромагнитную микрообласть, являющуюся для него потенциальной ямой глубиной  $|A|S/2$ , и стабилизировать ее своей локализацией внутри нее (автолокализованное ферронное состояние [2]). Однако возникновение свободного феррона не всегда энергетически выгодно. Если же  $s$ -электрон захвачен дефектом, то в любых условиях он создает отличную от нуля намагниченность в области своей

локализации. Это не обязательно означает возникновение микрообласти с насыщенным ферромагнитным упорядочением вокруг дефекта: достаточно, если там возникнет скошенное антиферромагнитное упорядочение с  $0 < \theta_{\mathbf{g}} < \pi/2$ . Во всяком случае именно такова ситуация, когда радиус локализованного состояния велик, как это предполагается в проводимом здесь расчете.

В принятом здесь приближении по  $R^{-1}$  можно пренебречь разницей между  $\theta_{\mathbf{g}}$  и  $\theta_{\mathbf{g}+\Delta}$ . Далее, если использовать приближение самосогласованного поля, волновая функция  $\psi(\mathbf{g})$  не зависит от угловых переменных  $d$ -спинов. Тогда минимум магнитной энергии  $E_M$  достигается при их значениях

$$\cos \theta_{\mathbf{g}} = - |A|S|\psi(\mathbf{g})|^2/2J, \quad J = z\mathcal{J}^2, \quad (5)$$

где  $z$  — число ближайших соседей. С учетом (1), (4), (5) энергетический функционал системы записывается в виде ( $\epsilon^* \rightarrow \infty$ )

$$E_M = \int \psi^* \left\{ -\frac{1}{2m} \Delta - V\theta(l-r) \right\} \psi d^3r - ka^3 \int d^3r |\psi(r)|^4, \\ k = (AS)^2/16|J|. \quad (6)$$

Согласно (5), эффективный потенциал, действующий на электрон со стороны скошенной магнитной структуры, пропорционален  $|\psi(r)|^2$ , т. е. убывает на расстоянии  $R/2$ . Тем самым в отличие от потенциала поляризации магнитный потенциал может рассматриваться как короткодействующий и использование пробной электронной волновой функции (2) здесь вполне оправдано. Если еще учесть и поляризацию решетки, которая входит в энергетический функционал аддитивно, то из (6) для него получается выражение со структурой (3), но с ренормированными коэффициентами  $\tilde{A}_i$ , фигурирующими в нем вместо  $A_i$

$$\tilde{A}_1(\epsilon^*) = A_1(\epsilon^*), \quad \tilde{A}_2(\epsilon^*) = A_2(\epsilon^*) - \frac{\pi}{4}k, \\ \tilde{A}_3(\epsilon^*) = A_3(\epsilon^*). \quad (7)$$

Обсудим сначала случай пренебрежимо малой поляризации решетки ( $\epsilon^* \rightarrow \infty$ ). Тенденция к автолокализации за счет изменения фазового состояния полупроводника проявляется только в члене  $\sim \beta^2$ . Если коэффициент перед ним положителен, то взаимодействие с магнитной подсистемой не сдвигает критического значения потенциала  $V_c^0$ , начиная с которого происходит отщепление дискретного уровня. Однако из-за этой подсистемы нарастание глубины уровня с ростом  $V$  при  $V > V_c^0$  происходит существенно быстрее. Если же коэффициент  $\tilde{A}_2$  отрицателен, то образование связанного состояния происходит при значении  $V_c$ , которое может быть существенно меньше  $V_c^0$ . В отличие от обсужденных выше случаев отщепление дискретного уровня происходит не как фазовый переход второго рода, а как первого рода: возникающий дискретный уровень сразу оказывается конечной глубины.

Необходимое условие для фазового перехода первого рода в электронном спектре можно сформулировать следующим образом. При  $\tilde{A}_1 > 0$ ,  $\tilde{A}_2 < 0$  энергия (3), (7) как функция этой величины вначале возрастает, а затем, пройдя через максимум при некотором  $\beta_m$ , начинает спадать. Чтобы локализованное состояние осуществилось, необходимо, чтобы его радиус был больше постоянной решетки. Стало быть, во всяком случае должно выполняться неравенство

$$\beta_m = \tilde{A}_1/2|\tilde{A}_2| < 1, \quad (\tilde{A}_2 < 0), \quad (8)$$

предполагающее достаточно большую величину  $|\tilde{A}_2|$ .

Неравенство (8) может быть выполнено и при автолокализации электрона проводимости в намагниченной микрообласти в отсутствие потенциала дефекта (свободный феррон). Параметрически оно соответствует соотношению

$$A^2 S^2 / W > |J|, \quad (9)$$

совместному с условием существования феррона, установленному на простой модели в [2].

Обсудим теперь роль поляризации решетки. Согласно [5], поляризация решетки автолокализованным электроном в ферронном состоянии существенно понижает его энергию. Как следует из проведенного выше рассмотрения, это относится и к локализованному феррону. Причины для этого те же, что были указаны в предыдущем пункте: условие стабильности делокализованного состояния  $\tilde{A}_1 > 0$  с ростом  $V$  нарушается тем быстрее, чем меньше  $\epsilon^*$ . Появление уровня с ростом  $V$  может происходить либо по сценарию, описанному в предыдущем пункте, т. е. через фазовый переход второго рода, либо по сценарию этого пункта, т. е. через фазовый переход первого рода, в зависимости от того, доминируют ли поляронные или ферронные эффекты. Но в обоих случаях существование этих эффектов усиливает тенденцию к локализации электрона.

#### Список литературы

- [1] Пекар С. И. Исследования по электронной теории кристаллов. М.: Гостехиздат, 1951. 305 с.
- [2] Нагаев Э. Л. // Письма в ЖЭТФ. 1967. Т. 6. № 3. С. 484—486; ЖЭТФ. 1968. Т. 54. № 1. С. 228—238; Nagaev E. L. Physics of magnetic semiconductors. М.: Mir, 1983. P. 388.
- [3] Kasuya T., Yanase A. // Rev. Mod. Phys. 1968. V. 40. N 3. P. 684—694.
- [4] Епифанов Ю. Н., Леванюк А. П. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 3. С. 883—893.
- [5] Лахно В. Д., Нагаев Э. Л. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 1. С. 3429—3435.

Государственное научно-производственное  
предприятие «Квант»  
Москва

Поступило в Редакцию  
1 апреля 1992 г.