

ПРОВОДЯЩАЯ ЗОНА В УСЛОВИЯХ СТРУКТУРНОГО БЕСПОРЯДКА

Гинзбург Л. П.

Развита аналитическая теория, позволяющая интерпретировать границы энергетического спектра таких систем, как D^- -зона в $\text{Ge}\langle\text{Sb}\rangle$ и $\alpha\text{-SiO}_2$. Проводится сравнение с численными методами и экспериментальными данными.

Введение. Энергетический спектр некоторых неупорядоченных полупроводниковых систем обнаруживает аномалию: проводящая зона оказывается на энергетической шкале ниже полосы локализованных состояний. Такой эффект наблюдался, например, в работе [1], где исследовалась фотопроводимость, обусловленная D^- -центрами в $\text{Ge}\langle\text{Sb}\rangle$. При определенной концентрации примеси N здесь наблюдался переход кривой фотоотклика от вида «примесь—зона» к виду «зона—зона». Это свидетельствовало о делокализации D^- -состояний. Однако при этом низкочастотный участок кривых сохранял признаки локализованных состояний («горбы» на рис. 8 [1]). С повышением температуры «горбы» исчезали, что указывало на опустошение локализованных состояний в верхней части D^- -зоны. Другой пример связан с изучением носителей в $\alpha\text{-SiO}_2$. Как экспериментальные данные [2, 3], так и модельные численные оценки [4] показывают, что нижняя часть зоны проводимости локализованных состояний не содержит. В то же время в верхней части валентной зоны (а также зоны проводимости [4]) присутствует полоса локализованных состояний.

Следует заметить, что подобный вид спектра вообще оказывается присущим структурно неупорядоченным системам (СНС) при их анализе численными методами. Так, в работе [5] рассматривалась достаточно общая модель СНС с интегралами переноса вида

$$V(R) = -V_0 \exp(-R/a). \quad (1)$$

Численными методами изучены энергетические зависимости индекса распространения Белла—Дина (что дает сведения о локализации [6]), а также соответствующей плотности состояний, причем при разных N . Результаты [5] можно сформулировать следующим образом. При $N^{1/2}a \geq 1.47$ все состояния делокализованы. При $N^{1/2}a < 1.47$ в верхней части спектра появляется узкая полоса локализованных состояний, которая четкой границей отделена от расположенной ниже проводящей зоны. При дальнейшем понижении $N^{1/2}a$ ширина указанной полосы изменяется мало, но нижняя граница проводящей зоны движется вверх, и при $N^{1/2}a = 0.37$ имеет место переход Андерсона.

Таким образом, данные работ [1-3] согласуются с результатами общего численного анализа СНС. Однако аналитически СНС изучены заметно слабее систем с диагональным беспорядком. Поэтому физические аспекты всех приведенных выше данных (как экспериментальных, так и численных) остаются во многом неясными. В настоящей работе предпринята попытка восполнить этот пробел и дать аналитическую интерпретацию результатов работ [1-5].

Гамильтониан СНС имеет вид

$$H = \sum_n a_n^+ a_n \left(E + \sum_{l \neq n} U(R_{ln}) \right) + \sum_{m \neq n} \sum_l a_m^+ a_n \left(E \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle + V(R) + \sum_{l \neq m, n} \langle \varphi_m | W(|r - R_l|) | \varphi_n \rangle \right). \quad (2)$$

В формуле (2) a_n^+ , a_n — операторы рождения и уничтожения электрона на центре в точке \mathbf{R}_n , E — одноцентровая энергия, $\varphi_n \equiv \varphi(|r - \mathbf{R}_n|)$ — одноцентровые волновые функции, $\mathbf{R}_{mn} = \mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n$,

$$U(R_{ln}) = \langle \varphi_n | W(|r - \mathbf{R}_l|) | \varphi_n \rangle, \quad (3)$$

$$V(R_{mn}) = \langle \varphi_m | W(|r - \mathbf{R}_m|) | \varphi_n \rangle \quad (4)$$

и $W(r)$ — эффективный одноцентровый потенциал. При этом координаты центров \mathbf{R}_n считаются распределенными в пространстве случайно. Воспользуемся преобразованиями

$$a_n^+ = (N\Omega)^{-1/2} \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{K}}^+ \exp(-i\mathbf{K}R_n), \quad a_n = (N\Omega)^{-1/2} \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{K}} \exp(i\mathbf{K}R_n), \quad (5)$$

где Ω — объем системы. Заметим, что так как координаты \mathbf{R}_n случайны, то вектор \mathbf{K} нельзя отождествлять с квазиволновым. Подставив (5) в (2) и положив $E=0$, мы, отбросив последний (трехцентровый) член, будем иметь

$$H = \sum_{\mathbf{K}_\alpha} \sum_{\mathbf{K}_\beta} C_{\mathbf{K}_\alpha}^+ C_{\mathbf{K}_\beta} \left[(N\Omega)^{-1} \sum_n e^{i(\mathbf{K}_\alpha - \mathbf{K}_\beta)R_n} \sum_{l \neq n} U(R_{ln}) + (N\Omega)^{-1} \sum_n e^{i(\mathbf{K}_\alpha - \mathbf{K}_\beta)R_n} \sum_{m \neq n} e^{-i\mathbf{K}_\beta R_{mn}} V(R_{mn}) \right]. \quad (6)$$

Рассмотрим второй член в квадратных скобках (6). Полагая, что справедливо разложение в двойной интеграл Фурье

$$e^{-i\mathbf{K}_\beta R_{mn}} V(R_{mn}) = (8\pi^3)^{-1} \int d\mathbf{q} e^{i\mathbf{q}R_{mn}} \int dR e^{-i(\mathbf{K}_\beta + \mathbf{q})R} V(R) \quad (7)$$

и что интеграл по \mathbf{q} сходится относительно \mathbf{R}_{mn} равномерно, мы в рассматриваемом члене можем суммирование по m и интегрирование поменять местами. В результате

$$(N\Omega)^{-1} \sum_n e^{i(\mathbf{K}_\alpha - \mathbf{K}_\beta)R_n} \sum_{m \neq n} e^{-i\mathbf{K}_\beta R_{mn}} V(R_{mn}) = (8\pi^3)^{-1} \sum_n e^{i(\mathbf{K}_\alpha - \mathbf{K}_\beta)R_n} \int d\mathbf{q} e^{-i\mathbf{q}R_n} P_{\mathbf{q}}^{(n)} \int dR e^{-i(\mathbf{K}_\beta + \mathbf{q})R} V(R), \quad (8)$$

где

$$P_{\mathbf{q}}^{(n)} = (N\Omega)^{-1} \sum_{m \neq n} e^{i\mathbf{q}R_m}. \quad (9)$$

Будем считать, что координаты \mathbf{R}_m полностью независимы и что слагаемые в (9) имеют одну и ту же функцию распределения $\Omega^{-1} d\mathbf{R}_m$. При перечисленных условиях

$$\langle |\exp(i\mathbf{q}R_m)| \rangle = \Omega^{-1} \int d\mathbf{R}_m = i < \infty. \quad (10)$$

Согласно [7] (§ 5, теорема III), при выполнении (10) будем иметь

$$\text{Prob} \left[(N\Omega)^{-1} \sum_{m \neq n} \exp(i\mathbf{q}R_m) = \langle \exp(i\mathbf{q}R_m) \rangle \right] = 1, \quad N\Omega \rightarrow \infty. \quad (11)$$

Соотношение (11) означает, что в пределе большого объема равенство

$$P_{\mathbf{q}}^{(n)} = \Omega^{-1} \int d\mathbf{R}_m e^{i\mathbf{q}R_m} = \frac{8\pi^3}{\Omega} \delta(\mathbf{q}) = \delta_{\mathbf{q}, 0} \quad (12)$$

асимптотически превращается в достоверное событие. Более того, учитывая, что дисперсия суммы случайных величин равна сумме дисперсий слагаемых [7, 8], несложно убедиться в том, что дисперсия $P_q^{(n)}$ имеет порядок малости $(N\Omega)^{-1}$. Таким образом, в термодинамическом пределе $P_q^{(n)}$ сходится к $\delta_{q,0}$ не только по вероятности, но и в среднем. Если же (12) подставить в (8), то сможем написать

$$(N\Omega)^{-1} \sum_n e^{i(K_\alpha - K_\beta)R_n} \sum_{m \neq n} e^{-iK_\beta R_{mn}} V(R_{mn}) = P(K_\alpha - K_\beta) N \int dR e^{-iK_\beta R} V(R), \quad (13)$$

где

$$P(K_\alpha - K_\beta) = (N\Omega)^{-1} \sum_n e^{i(K_\alpha - K_\beta)R_n}. \quad (14)$$

Без нарушения общности проведенный выше анализ можно распространить на первый член в квадратных скобках (6). Поэтому получаем

$$H = \sum_{K_\alpha} \sum_{K_\beta} C_{K_\beta}^+ C_{K_\alpha} P(K_\alpha - K_\beta) E_{K_\beta}, \quad (15)$$

где

$$E_K = N \int dR [U(R) + e^{-iKR} V(R)]. \quad (16)$$

Выражение (14) аналогично (9), поэтому в (15) должен присутствовать заметный вклад со стороны диагональных членов. Однако непосредственное распространение (12) на этот случай требует осторожности. Как указывалось, дисперсия величины $P(K_\alpha - K_\beta)$ имеет порядок $(N\Omega)^{-1}$. В то же время недиагональные члены в (15) содержат лишнее суммирование по $K_\beta \neq K_\alpha$. Поэтому в силу преобразования $\sum_k (\dots) \rightarrow \frac{\Omega}{8\pi^3} \int dK (\dots)$ указанная малость может оказаться

компенсированной. Важно, что проблема оценки вклада недиагональных членов в (15) непосредственно связана с проблемой локализации. Действительно, предположим, что $\Psi(Q)$ — собственный вектор гамильтониана H , который соответствует присутствию электрона в некотором состоянии Q :

$$\langle \Psi(Q) | H | \Psi(Q) \rangle = E(Q). \quad (17)$$

Введем обозначения

$$E_1(Q) = \frac{\sum_{K_\alpha} E_{K_\alpha} \sum_{K_\beta \neq K_\alpha} \langle \Psi(Q) | C_{K_\alpha}^+ C_{K_\beta} | \Psi(Q) \rangle P(K_\beta - K_\alpha)}{\sum_{K_\alpha} \sum_{K_\beta \neq K_\alpha} \langle \Psi(Q) | C_{K_\alpha}^+ C_{K_\beta} | \Psi(Q) \rangle P(K_\beta - K_\alpha)}, \quad (18)$$

$$E_2(Q) = \frac{\sum_{K_\alpha} E_{K_\alpha} \langle \Psi(Q) | C_{K_\alpha}^+ C_{K_\alpha} | \Psi(Q) \rangle}{\sum_{K_\alpha} \langle \Psi(Q) | C_{K_\alpha}^+ C_{K_\alpha} | \Psi(Q) \rangle}. \quad (19)$$

В Приложении показано, что из (17)—(19), (15) следует

$$E(Q) = \sum_K E_K \langle \Psi(Q) | C_K^+ C_K | \Psi(Q) \rangle \left(1 + \frac{E_1(Q)}{E_2(Q)} L_Q \right), \quad (20)$$

где

$$|L_Q|^2 = \frac{\sum_n |\langle \Psi(Q) | a_n^+ a_n | \Psi(Q) \rangle|^2}{\left| \sum_n \langle \Psi(Q) | a_n^+ a_n | \Psi(Q) \rangle \right|^2}. \quad (21)$$

Величина, определяемая (21), представляет собой не что иное, как обратный индекс распространения, который изучался в [5]. Локализации Q -состояния

соответствует условию $|L_0|^2=1$, а делокализации — условию $|L_0|^2 \sim \sim (N\Omega)^{-1} \rightarrow 0$. Согласно (18), (19), в общем случае $0 < E_{1,2}(Q) < \infty$. Поэтому в условиях делокализации из (20) следует

$$E(Q) = \sum_K E_K \langle \Psi(Q) | C_K^+ C_K | \Psi(Q) \rangle. \quad (22)$$

В силу линейной независимости слагаемых правой части (22) это равенство возможно при условии, что для некоторого K выполняется соотношение $E(Q) = E_K$. Таким образом, мы приходим к выводу, что формула (16) определяет энергетический спектр проводящей зоны. В частности, для нижней ее границы получаем

$$E_0 = N \int dR [U(R) + V(R)]. \quad (23)$$

2. Порог подвижности

Попытаемся теперь установить происхождение и расположение полосы локализованных состояний. Воспользуемся критерием делокализации Иоффе—Регеля

$$kL \geq \pi. \quad (24)$$

Здесь k — квазиволновой вектор, L — длина свободного пробега электрона. Так как вектор K нельзя отождествить с квазиволновым, мы используем соотношение

$$k^2 \sim \frac{2m\Delta T_K}{\hbar^2}, \quad (25)$$

где ΔT_K — отклонение средней кинетической энергии в K -состоянии от одноцентровой. Для оператора кинетической энергии мы имеем

$$T = H - \sum_m \sum_n a_m^+ a_n \langle \varphi_m | \sum_l W(|r - R_l|) | \varphi_n \rangle. \quad (26)$$

Используя (2), (5), по аналогии с (15) получим

$$T = \sum_{K_\alpha} \sum_{K_\beta} C_{K_\beta}^+ C_{K_\alpha} P(K_\alpha - K_\beta) T_{K_\beta}, \quad (27)$$

где

$$T_K = -U(R_m) - N \int dR e^{-iKR} V(R). \quad (28)$$

Величина $-U(R_m)$ определяет среднюю кинетическую энергию одноцентрового связанного состояния. Поэтому, сравнивая с (16), получаем

$$\Delta T_K = -N \int dR e^{-iKR} V(R) = \bar{E} - E_K, \quad (29)$$

где $\bar{E} = N \int dR U(R)$. Согласно (25), (29), условие (24) эквивалентно требованию

$$E_K \leq \bar{E} - \pi^2 \frac{\hbar^2}{2mL^2}. \quad (30)$$

Из (30) видно, что проводящая зона, определяемая (16), действительно должна занимать нижнюю часть энергетического спектра. При этом правая часть (30) определяет положение порога подвижности, а величина

$$\Delta = \pi^2 \frac{\hbar^2}{2m\beta^2} N^{2/3}, \quad (31)$$

где мы положили $L = \beta N^{-1/3}$, — ширину полосы локализованных состояний.

Если (1) подставить в (23), то будем иметь

$$E_0 - \bar{E} = 8\pi N a^3 V_0. \quad (32)$$

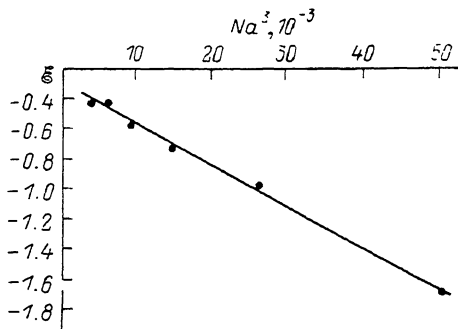
В работе [5] энергия оценивалась в единицах $V_0 \exp(-n^{1/2}/\sqrt{2} N^{1/2} a)$, где $n=4 \cdot 10^{-4}$. Поэтому в случае справедливости (32) должна соблюдаться зависимость

$$\mathcal{E} = -8\pi N a^3, \quad (33)$$

где \mathcal{E} — безразмерная энергия, определяемая равенством

$$\mathcal{E} = E_c \exp(-n^{1/2}/\sqrt{2} N^{1/2} a). \quad (34)$$

В соотношении (34) E_c — нижняя граница полосы делокализованных состояний, приведенная на рис. 2 работы [5]. Из рисунка следует, что линейная зависимость \mathcal{E} от $N^{1/2} a$ в [5] действительно присутствует. При этом тангенс угла наклона, равный 28.7, близок к величине $8\pi=25.1$. Разумеется, небольшие отклонения угла и расположения прямой на рисунке вполне логичны, так как в численном методе термодинамический предел соблюдается не строго.



Зависимость величины $\mathcal{E} = E_c \exp(-n^{1/2}/\sqrt{2} N^{1/2} a)$ от $N a^3$.

Точки соответствуют значениям нижней границы безразмерного энергетического спектра на рис. 2 работы [5].

Для проверки формулы (31) примем во внимание следующее. Согласно (24), (25), (29), (30), в условиях (1) критерий появления проводящей зоны приобретает вид

$$\frac{16 m a^2}{\hbar^2} \frac{N^{1/2} a V_0 \beta^2}{\pi} \geq 1 \quad (35)$$

В условиях D^- -зоны [9] $a = a_0/\alpha$, $V_0 = W_0 \alpha^3 A$, $A = 3.08$, $\hbar^2/2m = W_0 a_0^2$, $\alpha = 0.235$, где a_0 — радиус основного состояния примеси. Из (35) в этом случае следует $N^{1/2} a_0 \geq \pi/8\beta^2 A$. В [1] признаки D^- -зоны впервые появляются при $N^{1/2} a_0 \sim 0.124$. Отсюда $\beta = 1.014$. С помощью написанной цифры формулу (31) можно сравнить с результатами работ [1, 3]. Соответствующие данные приведены в таблице. В случае $a\text{-SiO}_2$ было принято во внимание, что основной структур-

Ширина полосы локализованных состояний

Вещество	m/m_0	N , см ⁻³	Δ , эВ	Δ (эксп.), эВ
$a\text{-SiO}_2$	10	$7.3 \cdot 10^{21}$	0.14	0.16 [3]
$\text{Ge}\langle\text{Sb}\rangle$	0.22	$3.7 \cdot 10^{16}$	$1.83 \cdot 10^{-3}$	$1.50 \cdot 10^{-3}$ [1]

ной единицей является тетраэдр $\text{Si}(\text{O}_{1/2})_4$ и что углы, образующие связь $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, могут меняться в пределах $120-180^\circ$. Поэтому можно было считать, что центры масс тетраэдров коррелированы в пространстве слабо и в качестве N принять концентрацию атомов Si. В случае $\text{Ge}\langle\text{Sb}\rangle$ экспериментальное значение ширины полосы локализованных состояний Δ (эксп.) определялось как разность между порогами фотопроводимости при высоких и низких температурах. Из таблицы видно, что при перечисленных условиях формула (31) согласуется с данными наблюдения.

Наконец, отметим, что формулы (33) и (31) позволяют понять, почему в результатах [5] на фоне заметно меняющейся с N нижней границы спектра не обнаружено изменения ширины полосы локализованных состояний: если первая пропорциональна N , то вторая — $N^{2/3}$.

Приложение

Соотношение (15) можно переписать в виде

$$H = \sum_{K_\alpha} E_{K_\alpha}^- C_{K_\alpha}^+ C_{K_\alpha} + \sum_{K_\alpha} \sum_{K_\beta \neq K_\alpha} E_{K_\alpha} C_{K_\alpha}^+ C_{K_\beta} P(K_\beta - K_\alpha). \quad (\text{П. 1})$$

С помощью (17)—(19) из (П. 1) получаем

$$E(Q) = \sum_{K_\alpha} E_{K_\alpha} \langle \Psi(Q) | C_{K_\alpha}^+ C_{K_\alpha} | \Psi(Q) \rangle \times \\ \times \left[1 + \frac{E_1(Q)}{E_2(Q)} \frac{\sum_{K_\alpha} \sum_{K_\beta \neq K_\alpha} \langle \Psi(Q) | C_{K_\alpha}^+ C_{K_\beta} | \Psi(Q) \rangle P(K_\beta - K_\alpha)}{\sum_{K_\alpha} \langle \Psi(Q) | C_{K_\alpha}^+ C_{K_\alpha} | \Psi(Q) \rangle} \right]. \quad (\text{П. 2})$$

Рассмотрим величину

$$\xi(Q) = \left| \sum_{K_\alpha} \sum_{K_\beta \neq K_\alpha} \langle \Psi(Q) | C_{K_\alpha}^+ C_{K_\beta} | \Psi(Q) \rangle P(K_\beta - K_\alpha) \right|^2 = \\ = \sum_{K_\alpha} \sum_{K_\mu} \sum_{K_\beta \neq K_\alpha} \sum_{K_\nu \neq K_\mu} \langle \Psi(Q) | C_{K_\alpha}^+ C_{K_\beta} | \Psi(Q) \rangle \langle \Psi(Q) | C_{K_\mu} C_{K_\nu}^+ | \Psi(Q) \rangle \times \\ \times P(K_\beta - K_\alpha) P(K_\mu - K_\nu). \quad (\text{П. 3})$$

Введя обозначения $K_\beta - K_\alpha = L_1$, $K_\nu - K_\mu = L_2$ и учитывая (14), в пределе $N\Omega \rightarrow \infty$ будем иметь

$$\xi(Q) = (N\Omega)^{-1} \sum_{K_\alpha} \sum_{K_\mu} \sum_{L \neq 0} \langle \Psi(Q) | C_{K_\alpha}^+ C_{K_\alpha+L} | \Psi(Q) \rangle \langle \Psi(Q) | C_{K_\mu} C_{K_\mu+L}^+ | \Psi(Q) \rangle. \quad (\text{П. 4})$$

С помощью (5) и (12) несложно проверить, что

$$C_K^+ = (N\Omega)^{-1/2} \sum_n \exp(iKR_n) a_n^+, \quad C_K = (N\Omega)^{-1/2} \sum_n \exp(-iKR_n) a_n. \quad (\text{П. 5})$$

Заметим, что справедливость (12) здесь не должна вызывать сомнений, так как не возникает двойных сумм по K . В то же время из сравнения (П. 5) и (5) следует¹

$$(N\Omega)^{-1} \sum_K \exp(iK(R_m - R_n)) = \delta_{nm}. \quad (\text{П. 6})$$

Подставив (П. 5) в (П. 4) и используя (П. 6), получим

$$\xi_Q = \sum_n |\langle \Psi(Q) | a_n^+ a_n | \Psi(Q) \rangle|^2. \quad (\text{П. 7})$$

Далее с помощью (П. 5), (П. 6) получаем

$$\sum_{K_\alpha} \langle \Psi(Q) | C_{K_\alpha}^+ C_{K_\alpha} | \Psi(Q) \rangle = \sum_n \langle \Psi(Q) | a_n^+ a_n | \Psi(Q) \rangle. \quad (\text{П. 8})$$

Сравнивая (П. 7), (П. 8), (П. 3), (П. 2), убеждаемся в справедливости (20), (21).

¹ В справедливости (П. 6) можно убедиться и непосредственно.

Список литературы

- [1] Taniguchi M., Narita S., Hasegawa N., Kobayashi M. // J. Phys. Soc. Japan. 1978. V. 45. N 2. P. 545—552.
- [2] Hughes R. C. // Phys. Rev. Lett. 1973. V. 30. N 26. P. 1333—1336.
- [3] Hughes R. C. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. N 4. P. 2012—2020.
- [4] Ching W. Y. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. N 12. P. 6622—6632.
- [5] Ching W. Y., Huber D. L. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. N 2. P. 1096—1100.
- [6] Эфрос А. Л. // УФН. 1978. Т. 126. В. 1. С. 41—65.
- [7] Колмогоров А. Н. Основные понятия теории вероятностей. М., 1974. 119 с.
- [8] Худсон Д. Статистика для физиков. М., 1970. 296 с.
- [9] Nishimura H. // Phys. Rev. 1965. V. 138. N 3A. P. 815—821.

Московский
электротехнический институт связи

Получена 26.09.1988
Принята к печати 20.12.1988

