

УДК 621.315.592

# Теория электронной структуры полупроводниковых твердых растворов замещения. Аналитические подходы<sup>1</sup>

## Обзор

© А.Ю. Захаров<sup>†</sup>

Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого,  
173003 Великий Новгород, Россия

(Получена 30 сентября 2014 г. Принята к печати 11 декабря 2014 г.)

Работа посвящена обзору методов прогнозирования электронной структуры полупроводниковых неупорядоченных твердых растворов преимущественно изоэлектронного замещения. Особое внимание уделено методам аналитического исследования существующих моделей твердых растворов. Приведено приближенное уравнение для порога локализации электронных состояний в модели Лифшица и оценена погрешность этого уравнения. С помощью уравнений Фаддеева выполнен анализ вкладов возмущающего потенциала одиночной примеси и искажений кристаллической решетки в окрестности примесного центра. Выполнены оценки вкладов собственно примесных потенциалов и объемных эффектов в формирование электронной структуры твердых растворов полупроводников. Приведены методы вычисления матричных элементов возмущающих потенциалов изоэлектронных примесей в растворах с учетом деформационных эффектов. Представлена схема расчета зависимости ширины запрещенной зоны многокомпонентных растворов от состава. Выполнен сравнительный анализ различных методов прогнозирования связанных состояний электронов на одиночных изоэлектронных примесях в полупроводниках. Представлена теория энергетического спектра заряженных примесей в изоэлектронных твердых растворах.

## 1. Введение

В последние годы аналитические методы в теории конденсированного состояния вещества все в большей степени уступают место чисто численным расчетам (иногда так называемым „ab initio“ численным расчетам). Тем не менее аналитические методы несколько не утратили своих преимуществ перед численными методами. Это вовсе не означает, что численные методы должны быть исключены из расчетов: в реальности представляется целесообразным максимально далекое продвижение в решении проблем аналитическими методами и подключение численных методов на заключительной стадии. Такое сочетание аналитических и численных методов позволяет не только многократно сократить огромный объем рутинной вычислительной работы, но и отследить проявление параметров используемых моделей и допущений в окончательных результатах вычислений. Это особенно существенно в случаях, когда есть необходимость нахождения параметров моделей на основе экспериментальных данных.

Цель данной работы состоит в обзоре основных методов расчета электронной структуры неупорядоченных твердых растворов полупроводников. Основное внимание уделено методу функций Грина. Преимущества этого метода заключаются в следующем.

— Функция Грина электронов в неупорядоченных системах является „самоусредняющейся“ величиной, т. е.

структура энергетического спектра электронов в неупорядоченных системах может быть найдена из функции Грина, усредненной по конфигурациям случайного поля.

— Существуют эффективные методы вычисления функции Грина электрона в случайном поле для разных моделей неупорядоченных систем — от квазиклассического приближения до модели И.М. Лифшица.

— В рамках метода функций Грина могут быть учтены основные факторы, определяющие структуру энергетического спектра электронов в твердых растворах: собственно примесные потенциалы; объемные эффекты, связанные с различием атомных размеров компонентов раствора; искажения кристаллической решетки.

— Метод функций Грина позволяет найти порог локализации электронных состояний в моделях, характеризующихся *дискретными случайными величинами*, в том числе в модели Лифшица. Особый интерес представляют пороги локализации легких и тяжелых дырок в полупроводниках *p*-типа и связанные с ними особенности электропроводности квазибинарных твердых растворов полупроводниковых соединений типа  $A^{III}B^V$ .

— Одночастичные функции Грина могут быть использованы для вычисления кинетических и оптических свойств неупорядоченных систем на основе метода неравновесных функций Грина в формулировке Каданова–Бейма. Для этого требуется знание массового оператора как функционала от функции Грина. Этот подход позволяет заменить проблему усреднения двухчастичной функции Грина в формуле Кубо на поиск решения интегро-дифференциального уравнения. Для статической проводимости при этом существует вариационный принцип, обобщающий известный вариаци-

<sup>†</sup> E-mail: Anatoly.Zakharov@novsu.ru

<sup>1</sup> Посвящается памяти моих Учителей проф. Юлия Михайловича Иванченко (18 декабря 1938–26 декабря 2014) и чл.-кор. АН Украинской ССР, проф. Кирилла Борисовича Толпыго (3 мая 1916–13 мая 1994).

онный принцип, используемый для решения уравнения Больцмана.

## 2. Электронная структура неупорядоченных твердых растворов: качественные результаты

### 2.1. Предел малой концентрации примеси: одиночные примеси и их комплексы

Простейший предел в теории растворов реализуется в случае исчезающе малой концентрации примеси, когда каждый из электронов находится в поле не более чем одной примеси. Этот простейший предел — далеко не тривиальная задача, поскольку не известен потенциал примеси. Сравнительно хорошо дело обстоит лишь в случае однозарядной донорной или акцепторной примеси в полупроводнике, когда примесный потенциал можно считать кулоновским; при этом радиус основного состояния оказывается значительно больше постоянной решетки, что приводит к возможности использования макроскопической диэлектрической константы в выражении для потенциала электрона. Тем не менее разные мелкие доноры (как, впрочем, и акцепторы) в одном и том же полупроводнике дают слегка различные дискретные спектры [1], что обусловлено отличием короткодействующих частей примесных потенциалов и, возможно, деформацией кристаллической решетки в окрестности примесного атома. Решение задачи о нахождении амплитуды рассеяния электрона на суперпозиции кулоновского и короткодействующего потенциалов получено ван Херингом [2], но этот результат для расчета спектра заряженных примесей в кристаллах, по-видимому, не использовался.

Значительно более сложной представляется задача определения потенциалов многозарядных примесей в кристаллах. В работах [3,4] показано, что существенный вклад в электронную структуру многозарядных примесей дают многочастичные эффекты.

В случае, если замещающий и замещаемый атомы принадлежат одной группе и подгруппе Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, примесь называется изовалентной или изоэлектронной [5]. В силу электрической нейтральности изоэлектронной примеси возмущающий потенциал ее обычно считается короткодействующим, хотя вокруг этой примеси имеется поле деформации кристаллической решетки. В модели Лифшица матричные элементы возмущающего потенциала одиночной примеси, взятые на блоховских функциях, имеют вид

$$\langle \mathbf{k}, n | V | n', \mathbf{k}' \rangle = \frac{V_n \Omega_0}{(2\pi)^3} \delta_{nn'}, \quad (1)$$

где  $n, n'$  — номера зон,  $\mathbf{k}, \mathbf{k}'$  — квазиимпульсы,  $(2\pi)^3/\Omega_0$  — объем зоны Бриллюэна. Модель примесного потенциала в таком виде была предложена Лифшицем

(см. обзор ранних работ Лифшица [6]) и, несколько позже, Костером и Слэтером [7,8]. Заметим, что Костер и Слэтер ограничились анализом электронной структуры одиночных примесных атомов, погруженных в кристалл, а в работах Лифшица и его школы (см. обзоры [9–12]) исследована общая структура спектра неупорядоченных систем.

Анализ уравнения для спектра электрона в кристалле с одиночной примесью в этой модели

$$V_0 \Omega_0 \int \frac{\rho(\omega)}{E - \omega} d\omega - 1 = 0 \quad (2)$$

( $\rho(\omega)$  — плотность электронных состояний в кристалле) показывает, что при достаточно больших значениях  $V_0$  в запрещенной зоне появляется дискретный уровень, отщепившийся (в зависимости от знака  $V_0$ ) от потолка либо дна разрешенной зоны. Обобщение модели результатов Лифшица на двухзонную модель выполнено Сергеевой [13].

Существенно, что в этих работах нейтральная примесь характеризуется единственным параметром  $V_0$ . При этом не учитываются такие факторы, как поле деформации кристаллической решетки, перераспределение электронной плотности, конечность радиуса действия примесного потенциала и др. обстоятельный обзор состояния теории и экспериментальных данных по электронной структуре одиночных дефектов в твердых телах содержится в работах [1,5,14–25].

Заметим, что одиночные дефекты в определенных условиях могут образовывать более сложные образования — „комплексы“. Расчет электронной структуры таких комплексов представляет собой гораздо более трудную задачу. Тем не менее и в этом направлении имеется определенный прогресс в точном аналитическом вычислении амплитуд рассеяния электрона, взаимодействующего с конечным и даже бесконечным числом центров с точечным потенциалом:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \sum_j^{N(\infty)} \mu_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j). \quad (3)$$

Результаты в этом направлении систематизированы в монографии [26]. Однако, большая часть этих результатов пока не нашла применения в физических исследованиях.

Несколько более общий класс потенциалов, допускающих формально точное решение для рассеяния электронов как на одиночных примесях, так и на примесных комплексах, — это сепарабельные потенциалы

$$\langle \mathbf{k}, n | V | n', \mathbf{k}' \rangle = \frac{V_{nn'}}{(2\pi)^3} \varphi_n^*(\mathbf{k}) \varphi_{n'}(\mathbf{k}'), \quad (4)$$

где  $V_{nn'}$  — константы. Для сепарабельных потенциалов интегральные уравнения для нахождения амплитуд рассеяния содержат вырожденные ядра и допускают точное сведение к конечной системе линейных алгебраических

уравнений. Однако большая часть исследований систем с сепарабельными потенциалами связана не с электронной структурой растворов, а с атомной и ядерной физикой [28–30].

## 2.2. Модели растворов с конечной концентрацией примеси

В случае раствора с заметной концентрацией примеси задача расчета энергетического спектра электронов усложняется из-за следующих факторов.

1. Неизвестен не только потенциал одиночной примеси, но и характер пространственного распределения атомов. Строго говоря, задача о распределении атомов должна решаться одновременно с нахождением электронной структуры; сложность этой задачи вынуждает прибегать к упрощениям. В подавляющем большинстве работ по электронной теории растворов пренебрегается всеми корреляциями в распределении атомов, кроме невозможности занятия одного узла несколькими атомами.

2. Изменение собственных потенциалов атомов под влиянием окружения. С изменением состава раствора происходит изменение окружения примесных атомов и, следовательно, изменение собственных потенциалов. Заметим, что этот эффект является по существу многочастичным, поскольку изменение атомного потенциала обусловлено перераспределением электронной плотности. В подавляющем большинстве работ по электронной теории сплавов это обстоятельство во внимание не принимается (приближение жестких ионов).

3. Искажение кристаллической решетки. Поскольку собственные размеры атомов разных компонентов отличаются друг от друга, атомы распределяются по узлам искаженной „решетки“.

Одновременный учет всех трех факторов представляет собой исключительно сложную задачу, тем более что нет надежных оценок, характеризующих относительные величины соответствующих (вообще говоря, не аддитивных) вкладов. Поэтому в теории неупорядоченных систем сформировался подход, основанный на изучении упрощенных моделей, учитывающих лишь часть этих факторов. Наиболее подробно исследованы модели Андерсона, Лифшица и Ллойда.

**2.2.1. Модель Андерсона.** Гамильтониан электрона в модели Андерсона [31] берется в виде

$$\hat{H} = \sum_n \varepsilon_n a_n^+ a_n + \sum_{m,n} V_{mn} a_m^+ a_n, \quad (5)$$

где  $a_n^+, a_n$  — операторы рождения и уничтожения электрона на  $n$ -м узле,  $\varepsilon_n$  — случайная величина (узельная энергия), равномерно распределенная по промежутку от  $-W/2$  до  $W/2$

$$P(\varepsilon) = \begin{cases} 1/W, & \text{если } -W/2 \leq \varepsilon \leq W/2, \\ 0, & \text{в противном случае} \end{cases} \quad (6)$$

и

$$V_{mn} = \begin{cases} V, & \text{если } m \text{ и } n \text{ — ближайшие соседи,} \\ 0, & \text{в противном случае.} \end{cases} \quad (7)$$

Мерой беспорядка в этой модели является величина  $\delta = W/zV$  ( $z$  — координационное число). Используя разложение в ряд теории возмущений и введя несколько дополнительных допущений, Андерсон показал, что существует критическое значение  $\delta_c$ , начиная с которого все состояния в зоне становятся локализованными. При промежуточных значениях величины  $\delta$  наступает локализация лишь части состояний, расположенных у краев исходной зоны. Точная оценка величины  $\delta_c$  затруднительна — разные методы дают заметно различающиеся значения. Несмотря на обилие работ, в которых изучается модель Андерсона, теореме Андерсона, по образному выражению Займана [32], „окружает туман предположений и неопределенностей“.

Следует заметить, что при сколько-нибудь заметном разбросе узельных энергий  $\varepsilon_n$  и связанном с этим разбросе радиусов локализации волновых функций трудно ожидать постоянства матричных элементов  $V_{mn}$ . В связи с этим выполнено исследование некоторых моделей с недиагональным беспорядком. Полученные результаты в этом направлении носят преимущественно качественный характер [33,34].

**2.2.2. Модель Лифшица.** Гамильтониан электрона в модели Лифшица имеет вид

$$H = H_0 + U(\mathbf{r}), \quad (8)$$

где  $H_0$  — гамильтониан электрона в идеальном кристалле,  $U(\mathbf{r})$  — случайный потенциал, обусловленный различием между потенциалами электрона в окрестности примеси и в окрестности замещаемого атома,

$$U(\mathbf{r}) = \sum_j \xi(\mathbf{R}_j) V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j), \quad (9)$$

$V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$  — возмущающий потенциал одиночной примеси (т.е. разность собственных потенциалов замещаемого и замещаемого атомов),  $\xi(\mathbf{R}_j)$  — случайная переменная, равная единице, если в  $j$ -м узле находится атом примеси, и нулю в противном случае; суммирование по  $j$  осуществляется по всем узлам решетки. Матричный элемент возмущающего потенциала примеси  $V(\mathbf{r})$ , взятый на блоховских функциях идеального кристалла, имеет вид (1).

Качественная структура спектра в этой модели исследована Лифшицем [6]. В частности, им установлено существование истинных границ спектра. Плотность электронных состояний в окрестности этих границ имеет вид

$$\rho(\omega) \sim e^{\lambda\omega - 3/2 \ln c}, \quad (10)$$

где  $\lambda > 0$ ,  $c$  — концентрация примеси, энергетический параметр  $\omega$  отсчитывается от истинной границы спектра.

Некоторое уточнение результатов Лифшица (включая нахождение предэкспоненциального множителя в формуле (10)) выполнено Латтинджером и Тао [35] с помощью метода континуального интегрирования.

Детальный обзор результатов, относящихся к модели Лифшица, содержится в работах [9–12]. В целом модель Лифшица относится к числу наиболее хорошо изученных моделей неупорядоченных систем, хотя многие важные вопросы в этой модели остаются открытыми и прежде всего — это проблема локализации электронных состояний.

**2.2.3. Модель Ллойда.** Особый интерес представляет собой *точно решаемая* модель Ллойда [36], гамильтониан которой идентичен гамильтониану Андерсона, но с иной функцией распределения узельных энергий

$$P(\varepsilon_n) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\varepsilon_n - \varepsilon_0)^2 + \Gamma^2}. \quad (11)$$

Усредненная одночастичная функция Грина электрона в модели Ллойда получается из функции Грина идеального кристалла заменой  $\omega \rightarrow \omega - \varepsilon_0 + i\Gamma \text{sign}(\text{Im}\omega)$ . Основным результатом работы Ллойда — вывод об аналитичности усредненной плотности электронных состояний. На этом основании Ллойд сделал вывод об отсутствии локализованных состояний в своей модели. Впоследствии Эдвардсом и Таулессом [37] была показана аналитичность усредненной плотности состояний в модели Андерсона, и таким образом стало ясно, что плотность электронных состояний в неупорядоченных системах на пороге подвижности может не иметь особенностей [38]. Доказательство существования порога локализации в модели Ллойда получено Сайто [39,40].

Дальнейший прогресс в изучении *аналитических свойств* плотности состояний электронов в неупорядоченных системах связан главным образом с работами [41–46]. Вегнер [41] доказал ограниченность усредненной плотности состояний внутри зоны в модели сильной связи с диагональным и (или) недиагональным беспорядком. В этой же работе показано, что в модели сильной связи плотность состояний на пороге подвижности не может обращаться в нуль или расходиться. В работе КонстантINESКУ, Фрелиха и Спенсера [42] исследован гамильтониан Андерсона на решетке с сильным диагональным гауссовым беспорядком и доказана аналитичность усредненной плотности состояний в области хвоста. В работах [43–45] исследован дискретный аналог уравнения Шредингера со случайным гамильтонианом, коэффициенты которого являются однородными эргодическими случайными полями. В работе Пастура [43] установлены общие спектральные свойства бесконечных неупорядоченных систем с указанным гамильтонианом, в работах [44,45] доказана непрерывность числа состояний

$$N(E) = \int_{-\infty}^E \rho(\omega) d\omega \quad (12)$$

и получена оценка

$$|N(E) - N(E')| \leq C |\ln |E - E'||^{-1}. \quad (13)$$

В работе [46] доказан абсолютно гладкий характер плотности электронных состояний в одномерных неупорядоченных системах даже при наличии особенностей в распределении случайного потенциала.

### 2.3. Порог локализации электронных состояний

Если разупорядочение не слишком велико, то локализована лишь часть электронных состояний. В работе Мотта [47] высказано предположение о существовании порога локализации — границы, разделяющей локализованные и делокализованные состояния. Поведение плотности состояний на флуктуационном участке спектра исследовано Лифшицем [6]. Дальнейшее развитие теории осуществлялось многими авторами; обзор и обобщение этих результатов содержатся в работах [9,10]. Как показано в работе [9], флуктуационная область спектра допускает разбиение на участки, в каждом из которых первоначальный случайный потенциал эквивалентен некоему эффективному потенциалу. Окрестность истинной границы спектра с соответствующим эффективным потенциалом дает определяющий вклад в плотность состояний этого участка спектра. Этот результат в идейном отношении напоминает введение плавного псевдопотенциала, эквивалентного системе рассеивателей с сингулярными потенциалами [48].

Высокоэнергетическая область хорошо описывается квазиклассическим приближением [10]. Наиболее трудной для описания является окрестность порога локализации. Андерсоном [31] сформулирован критерий локализации в следующей форме

$$\lim_{t \rightarrow \infty} |\psi_i(t)|^2 = 0, \quad (14)$$

где  $\psi_i(t)$  — волновая функция электрона на  $i$ -м узле, в котором он находился в начальный момент времени  $t = 0$ .

Непосредственное использование этого критерия весьма затруднительно, поэтому в последующие годы было предложено несколько других критериев локализации; обзор их содержится в работах [32,38,49–52]. Существенно, что эквивалентность (или неэквивалентность) различных критериев не доказана; кроме того, многие существенные вопросы теории локализации пока не разрешены ни в одном из этих подходов. Одним из таких вопросов является поведение плотности состояний в окрестности порога локализации. Сейчас стала общепризнанной точка зрения, согласно которой в окрестности порога локализации плотность состояний не имеет особенностей (хотя существует и противоположная точка зрения [53]). Весьма веские доводы (но не доказательства!) в пользу этих представлений содержатся в работе Вегнера [41].

В работе [50] предложен вариант аналитического решения проблемы локализации на основе аналогии с проблемой фазового перехода. Рассматривается модель для электрона в гауссовом случайном поле, обусловленном хаотически распределенной примесью с плотностью  $\rho \rightarrow \infty$  и потенциалом  $V \rightarrow 0$  при дополнительном условии  $\rho V^2 = \text{const}$ . Усредненная функция Грина электрона в этой модели определяется как функция Грина евклидовой скалярной теории поля с лагранжианом

$$L = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \left[ \frac{1}{2m} (\nabla \Phi_j)^2 - E \Phi_j^2 \right] - \frac{1}{8} \rho V^2 \left( \sum_{j=1}^n \Phi_j^2 \right)^2, \quad (15)$$

где  $m$  и  $E$  — масса и энергия электрона,  $n$  — число компонент поля. Лагранжиан  $L$  уже не содержит случайных параметров, функция Грина определяется соответствующим функциональным интегралом, причем число компонент поля  $n$  после вычислений устремляется к нулю. К сожалению, функциональный интеграл для функции Грина расходится из-за отрицательности „константы связи“  $g = -\rho V^2$ , поэтому  $g$  считается комплексным параметром, по которому осуществляется аналитическое продолжение с положительных значений на отрицательную полуось. В данном подходе найдена величина порога локализации состояний  $E_0$  и гинзбургской критической окрестности

$$|E - E_0| \lesssim E_{sc} = \frac{1}{2ma^2} \left( \frac{u}{4-d} \right)^{\frac{2}{4-d}}, \quad (16)$$

в которой неприменима теория возмущений ( $u = (m^2/2\pi^2) \rho V^2 a^{4-d}$  — безразмерная константа взаимодействия,  $a$  — постоянная решетки).

Дальнейшее продвижение в этой области осуществлено в работе [54], в которой проблема неправильного знака решена с помощью континуального интегрирования по антикоммутирующим (грасмановым) полям. В работах [55–57] введено смешанное представление для функций Грина с помощью континуальных интегралов по коммутирующим и антикоммутирующим полям. Это выражение удобно для усреднения функции Грина по случайному полю. Получающийся функционал „свободной энергии“ не зависит от случайных переменных и может быть использован для расчета термодинамических и кинетических характеристик.

#### 2.4. Порог локализации электронных состояний в модели Лифшица

Существование двух типов электронных состояний — локализованных (флуктуационных) и делокализованных „зонных“ состояний — является общим *качественным* свойством неупорядоченных систем. *Количественные* характеристики электронной структуры неупорядоченных систем весьма чувствительны к выбору модели случайного потенциала.

Существующие в настоящее время модели, используемые для исследования электронной структуры неупо-

рядоченных систем, могут быть подразделены на две группы.

1. Модели, случайный потенциал в которых характеризуется *непрерывными* случайными переменными. К числу таких моделей относятся модель Андерсона [31], модели сильно легированных полупроводников [49,51] и некоторые другие.

2. Модели, случайный потенциал в которых характеризуется *дискретными* случайными переменными. К числу таких моделей относится модель Лифшица [6], которая может быть использована для исследования электронной структуры полупроводниковых твердых растворов. Гамильтониан электрона в этой модели имеет вид (8) и характеризуется случайными переменными  $\xi(\mathbf{R}_j)$ , определенными на узлах решетки. Таким образом, в модели Лифшица предполагается, что твердый раствор сохраняет атомную структуру кристалла; неупорядоченность характеризуется распределением примеси по узлам некоторой идеальной кристаллической решетки.

Локализованные состояния электронов в неупорядоченных системах, независимо от того дискретными или непрерывными случайными переменными они характеризуются, принадлежат дискретному участку спектра. Каждой конкретной реализации случайного потенциала соответствует свой набор дискретных уровней, причем бесконечно малая вариация случайного потенциала приводит к бесконечно малой вариации дискретного спектра. В случае моделей, характеризуемых непрерывными случайными величинами (как это имеет место, к примеру, в модели Андерсона, характеризуемой равномерно распределенной по промежутку случайной „узельной энергией“), усреднение приводит к сглаживанию плотности состояний. В этих моделях „хвосты“ плотности состояний описываются несингулярными функциями энергетического параметра  $\omega$ .

Совершенно иная ситуация имеет место в случае модели Лифшица (8), характеризуемой дискретными случайными величинами  $\xi(\mathbf{R}_j)$ , принимающими всего лишь два значения. В этом случае бесконечно малые вариации случайного потенциала невозможны в принципе. Поэтому усреднение по всем возможным конфигурациям случайного потенциала приводит только к усложнению структуры дискретного участка спектра без какого бы то ни было сглаживания. По этой причине усредненная плотность состояний в моделях с дискретными случайными характеристиками (включая модель Лифшица) в области локализованных состояний описывается сингулярными функциями энергетического параметра  $\omega$ . Соответственно порог локализации электронных состояний — это граница регулярной части плотности состояний.

Определим одночастичную функцию (оператор!) Грина операторным соотношением:

$$G(\omega) = [\omega - H]^{-1}; \quad (17)$$

$\omega$  — энергетический параметр. Особые точки (полюсы) оператора Грина на комплексной плоскости  $\omega$  опре-

деляют спектр случайного гамильтониана (8). Так как плотность электронных состояний  $\rho(\omega)$  определяется следом мнимой части оператора Грина

$$\rho(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Sp Im } G(\omega), \quad (18)$$

то возникает проблема усреднения функции Грина (17) по распределению примеси.

Один из вариантов усреднения заключается в следующем. Используем точное уравнение Липпмана–Швингера [58], связывающее точную функцию Грина электрона в неупорядоченной системе с функцией Грина электрона в идеальном кристалле

$$G(\omega) = G_0(\omega) + G_0(\omega)UG(\omega), \quad (19)$$

где  $G(\omega)$  — точная функция Грина электрона, определенная соотношением (17),  $U$  — случайный потенциал,

$$G_0(\omega) = [\omega - H_0]^{-1}, \quad (20)$$

$H_0$  — гамильтониан электрона в идеальном кристалле. Решение этого уравнения представим в виде ряда теории возмущений

$$G(\omega) = G_0(\omega) + G_0(\omega)UG_0(\omega) + G_0(\omega)UG_0(\omega)UG_0(\omega) + \dots \quad (21)$$

и выполним усреднение обеих частей этого уравнения по случайному полю:

$$g(\omega) = \langle G(\omega) \rangle = G_0(\omega) + G_0(\omega) \langle U \rangle G_0(\omega) + G_0(\omega) \langle UG_0(\omega)U \rangle G_0(\omega) + \dots \quad (22)$$

(угловые скобки  $\langle \dots \rangle$  обозначают усреднение).

Таким образом, вычисление усредненной функции Грина сводится к расчету средних типа

$$\langle U [G_0(\omega)U]^n \rangle \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (23)$$

и суммированию ряда в правой части уравнения (22). Нахождение средних типа (23) предполагает знание характеристик случайного поля  $U$  — именно эти характеристики определяют модель неупорядоченной системы.

В частности, для однозонной модели Лифшица матричный элемент возмущающего потенциала одиночной примеси, находящейся в точке  $\mathbf{R}_n$ , имеет вид

$$\langle \mathbf{p} | V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) | \mathbf{p}' \rangle = e^{-i(\mathbf{p}-\mathbf{p}')\mathbf{R}_n} \langle \mathbf{p} | V(\mathbf{r}) | \mathbf{p}' \rangle, \quad (24)$$

а матричный элемент  $\langle \mathbf{p} | V(\mathbf{r}) | \mathbf{p}' \rangle$  не зависит от  $\mathbf{p}, \mathbf{p}'$  и определяется выражением (1). Таким образом, для нахождения усредненной функции Грина необходимо усреднять величины, называемые моментами:

$$M_s(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_s) = \langle \rho(\mathbf{p}_1)\rho(\mathbf{p}_2)\dots\rho(\mathbf{p}_s) \rangle, \quad (25)$$

где

$$\rho(\mathbf{p}_1) = \sum_j \xi(\mathbf{R}_j) e^{-i\mathbf{p}_1\mathbf{R}_j}, \quad (26)$$

$\xi(\mathbf{R}_j)$  — случайные переменные (числа заполнения), определенные в (8), суммирование по  $j$  выполняется по всем узлам решетки.

В работах Лифшица пренебрегалось всеми корреляциями в распределении примесных атомов по узлам решетки, кроме невозможности занятия одного узла более чем одним примесным атомом. Однако даже в таком приближении точное суммирование ряда (22) вряд ли возможно.

Определим массовый оператор  $\Sigma(\omega)$  (собственно энергетическую часть) и спектральную плотность  $A(\omega)$  операторными соотношениями:

$$g(\omega) = [\omega - H_0 - \Sigma(\omega)]^{-1}. \quad (27)$$

$$A(\omega) = \frac{1}{2\pi i} [g(\omega - i\delta) - g(\omega + i\delta)] \quad (28)$$

( $\delta = +0$ ). По спектральной плотности в свою очередь можно восстановить функцию Грина

$$g(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{A(\omega')}{\omega - \omega'}. \quad (29)$$

В рамках одночастичного приближения функция Грина содержит достаточно информации для расчета равновесных свойств сплава, включая электронную структуру. Знания одной из функций  $A(\omega), g(\omega), \Sigma(\omega)$  достаточно для вычисления всех остальных, поэтому основная проблема заключается в нахождении какой-либо из этих функций.

Введение массового оператора позволяет заменить случайный гамильтониан на некоторый *несамосопряженный* оператор, зависящий от энергетического параметра  $\omega$ :

$$H_{\text{eff}} = H_0 + \Sigma(\omega). \quad (30)$$

$\Sigma(\omega)$  характеризует перенормировку энергетического спектра, причем  $\text{Re}\Sigma(\omega)$  часто называют поправкой к спектру, а  $\text{Im}\Sigma(\omega)$  определяет затухание электронных состояний [59].

Поскольку оператор  $H_{\text{eff}}$  обладает полной симметрией кристаллической решетки, то оператор  $g(\omega)$  диагонализуются на собственных функциях оператора  $H_0$

$$\langle \mathbf{p} | g | \mathbf{p}' \rangle = \delta_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} g(\mathbf{p}, \omega) = \delta_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} [\omega - \epsilon(\mathbf{p}) - \Sigma(\omega)]^{-1}, \quad (31)$$

где  $\epsilon(\mathbf{p})$  — „затравочный“ спектр (т.е. спектр оператора  $H_0$ ),  $\Sigma(\omega)$  не зависит от  $\mathbf{p}$  в силу того, что матричные элементы примесного потенциала (1) в модели Лифшица не зависят от  $\mathbf{p}, \mathbf{p}'$ .

Выделим в массовом операторе  $\Sigma(\omega)$  вещественную  $S(\Omega)$  и мнимую  $\frac{\Gamma(\omega)}{2}$  части

$$\Sigma(\omega) = S(\omega) + i \frac{\Gamma(\omega)}{2} \quad (32)$$

и найдем спектральную плотность

$$A(\mathbf{p}, \omega) = 2\text{Im}g(\mathbf{p}, \omega) = \frac{\Gamma(\omega)}{[\omega - \epsilon(\mathbf{p}) - S(\omega)]^2 + \frac{\Gamma^2(\omega)}{4}}. \quad (33)$$

Отсюда найдем плотность электронных состояний, используя (18)

$$\rho(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \frac{\Gamma(\omega)}{[\omega - \epsilon(\mathbf{p}) - S(\omega)]^2 + \frac{\Gamma^2(\omega)}{4}}. \quad (34)$$

В случае параболического затравочного закона дисперсии  $\epsilon(\mathbf{p})$  эта формула приводится к виду

$$\rho(\omega) = \frac{(2m)^{3/2}}{2\sqrt{2}\pi^2} \times \left[ \sqrt{(\omega - S(\omega))^2 + \frac{\Gamma^2(\omega)}{4}} + (\omega - S(\omega)) \right]^{1/2}. \quad (35)$$

Таким образом, плотность состояний может быть вычислена, если известен массовый оператор.

К сожалению, найти сумму ряда в правой части уравнения (22) в модели пока не удалось, однако это не имеет решающего значения. Важно, что эта сумма существует и является в модели Лифшица (1) аналитическим функционалом от  $G_0(\omega)$  в области делокализованных состояний: аналитичность нарушается только в области локализованных (связанных) состояний, где усредненная функция Грина  $g(\omega)$  имеет полюса на комплексной плоскости  $\omega$ . Этот факт представим в виде

$$g = g(c, V_0, \{G_0(\omega)\}). \quad (36)$$

С другой стороны, определение массового оператора (27) может быть представлено в форме

$$\Sigma(\omega) = G_0^{-1}(\omega) - g^{-1}(\omega), \quad (37)$$

Таким образом, три функции  $g, G_0, \Sigma$  связаны между собой двумя соотношениями (36) и (37). Поэтому можно сохранить любые две из этих трех функций, связанных в виде одного соотношения, исключив третью функцию. Исключая из соотношений (36) и (37) функцию  $G_0(\omega)$ , получим, что массовый оператор допускает представление в виде

$$\Sigma = \Sigma(c, V_0, \{g(c, \omega, V_0)\}). \quad (38)$$

Следует отметить, что это представление эквивалентно использованию так называемой улучшенной теории возмущений в квантовой теории поля и квантовой статистике, в которых разложение массового оператора в ряд теории возмущений осуществляется не по нулевым  $G_0$ , а по полным функциям Грина  $g$ . Такое разложение имеет то преимущество, что каждый член улучшенной теории возмущений содержит бесконечный

ряд слагаемых определенного класса обычной теории возмущений. Конкретный пример такого типа разложения будет приведен далее при обсуждении приближения Йонезавы–Мацубары.

Таким образом, массовый оператор в (квази)импульсном представлении, согласно (38), является функционалом от комплекснозначной гриновской функции  $g(\mathbf{p}, \omega)$ , состоящей из вещественной и мнимой частей. Мнимая часть гриновской функции, согласно (29), является спектральной плотностью

$$\text{Im}g(\mathbf{p}, \omega) = A(\mathbf{p}, \omega). \quad (39)$$

Разложим массовый оператор  $\Sigma(\omega)$  по степеням спектральной плотности  $A(\mathbf{p}, \omega)$  в окрестности вещественной оси на комплексной плоскости  $g$ :

$$\Sigma(\omega) = \sum_{k=0}^{\infty} (i/2)^k \frac{1}{k!} \underbrace{\int \dots \int}_{k \text{ times}} \left[ \prod_{j=0}^k \frac{d\mathbf{p}_j}{(2\pi)^3} A(\mathbf{p}_j, \omega) \right] \times \left[ \frac{\delta^k \Sigma}{\delta g(\mathbf{p}_j, \omega) \dots \delta g(\mathbf{p}_k, \omega)} \right]_{A(\mathbf{p}, \omega)=0}. \quad (40)$$

Поскольку спектральная плотность неотрицательна  $A(\mathbf{p}, \omega) \geq 0$ , использование теоремы о среднем значении приводит к результату:

$$\Sigma(\omega) = \sum_{k=0}^{\infty} (i\pi)^k \frac{B_k(\omega)}{k!} [\rho(\omega)]^k, \quad (41)$$

где  $\rho(\omega)$  — плотность электронных состояний,  $B_k(\omega)$  — среднее значение функциональной производной  $k$ -го порядка от массового оператора на вещественной оси, т.е. при  $A(\mathbf{p}, \omega) = 0$ . Отметим, что вещественная часть массового оператора  $\text{Re}\Sigma(\omega)$  в (41) содержит только четные степени  $\rho(\omega)$ , а мнимая часть  $\text{Im}\Sigma(\omega) = \Gamma(\omega)/2$  — только нечетные степени:

$$S(\omega) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\pi^2)^k}{(2k)!} B_{2k}(\omega) \rho^{2k}(\omega); \quad (42)$$

$$\Gamma(\omega) = 2\pi\rho(\omega) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\pi^2)^k}{(2k+1)!} B_{2k+1}(\omega) \rho^{2k}(\omega). \quad (43)$$

Уравнения (41) и (34) образуют систему уравнений относительно плотности электронных состояний  $\rho(\omega)$ :

$$\begin{cases} \rho(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \frac{\Gamma(\omega)}{[\omega - \epsilon(\mathbf{p}) - S(\omega)]^2 + \frac{\Gamma^2(\omega)}{4}}; \\ \Sigma(\omega) = \sum_{k=0}^{\infty} (i\pi)^k \frac{B_k(\omega)}{k!} [\rho(\omega)]^k. \end{cases} \quad (44)$$

Эта система уравнений допускает решение при малых значениях функции  $\rho(\omega)$ , когда

$$S(\omega) \approx B_0(\omega), \quad (45)$$

$$\Gamma(\omega) \approx 2\pi B_1(\omega) \rho(\omega). \quad (46)$$

Для параболического „затравочного“ спектра  $\epsilon(\mathbf{p})$  и малых плотностей состояний решение этой системы уравнений имеет вид:

$$\rho(\omega) = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2} \sqrt{\omega - B_0(\omega) + \frac{m^3}{2\pi^2} [B_1(\omega)]^2}. \quad (47)$$

Поскольку функции  $B_0(\omega)$ ,  $B_1(\omega)$  слабо зависят от  $\omega$  (в массовом операторе осуществляется интегрирование гриновских функций, в результате чего сингулярности сглаживаются), существует вещественное значение  $\omega_0$ , при котором плотность состояний  $\rho(\omega)$  обращается в нуль:

$$\rho(\omega_0) = 0. \quad (48)$$

При этом в окрестности точки  $\omega_0$  плотность состояний

$$\rho(\omega) \propto (\omega - \omega_0)^{1/2}, \quad (49)$$

т.е. плотность токовых состояний имеет вид, характерный для идеальных кристаллов.

Обсудим теперь область применимости полученных результатов. Здесь были использованы следующие допущения.

1. Малость плотности электронных состояний

$$|V_0 \Omega_0 \rho(\omega)| \ll 1 \quad (50)$$

( $\Omega_0$  — объем элементарной ячейки), откуда

$$\left| \frac{V_0}{E} \right| \left| \frac{\omega - \omega_0}{E} \right|^{1/2} \ll 1 \quad (51)$$

где  $E$  — ширина разрешенной зоны.

2. Аналитичность функционала  $\Sigma\{g\}$ , которая имеет место в области сходимости ряда (21), т.е. вне „гинзбургской“ критической области в окрестности порога локализации  $E_0$  (16)

$$|\omega - E_0| \gtrsim E_{sc} = \frac{1}{2ma^2} \left( \frac{u}{4-d} \right)^{2/(4-d)}, \quad (52)$$

для которой безразмерная константа связи  $u$  применительно к модели Лифшица имеет вид:

$$u = \frac{m^2 a^{4-d}}{2\pi^2} \frac{c}{\Omega_0} V_0^2 \Omega_0^2. \quad (53)$$

При  $d = 3$

$$E_{sc} = \frac{9}{64} c^2 \left| \frac{V_0}{E} \right|^4 E. \quad (54)$$

Поскольку

$$E_0 - E_{sc} \leq \omega_0 \leq E_0 + E_{sc}, \quad (55)$$

то

$$|\omega_0 - E_0| \leq E_{sc}. \quad (56)$$

Величина  $V_0$  редко превосходит 1 эВ [61], а ширина валентных зон полупроводников обычно составляет 2–4 эВ, поэтому

$$\frac{E_{sc}}{E} \lesssim 5 \cdot 10^{-4}, \quad (57)$$

т.е. с точностью до  $10^{-3}$  эВ  $\omega_0$  может быть приравнено к порогу локализации электронных состояний. Соответственно выражение (47) применимо при условиях

$$E_{sc} \lesssim |\omega - \omega_0| \ll \frac{E^3}{V_0^2}. \quad (58)$$

Сравним величины  $\Gamma(\omega)$  с  $|\omega - \omega_0|$  в окрестности точки  $\omega_0$ :

$$\frac{\Gamma(\omega)}{|\omega - \omega_0|} \cong \frac{3\pi}{2\sqrt{2}} c(1-c) \left| \frac{V_0}{E} \right|^2 \left( \frac{E}{|\omega - \omega_0|} \right)^{1/2}. \quad (59)$$

Отсюда найдем

$$\frac{3\pi}{2\sqrt{2}} c(1-c) \left| \frac{V_0}{E} \right|^2 \ll \frac{\Gamma(\omega)}{|\omega - \omega_0|} \lesssim 2\sqrt{2}\pi. \quad (60)$$

Следовательно, затухание состояний  $\Gamma(\omega)$  сравнимо с  $(\omega - \omega_0)$ , а в окрестности границы локализации даже заметно превосходит величину  $|\omega - \omega_0|$ . Это означает, что элементарные возбуждения с заданными энергиями и квазиимпульсами в этой области плохо определены, хотя плотность электронных состояний в точности соответствует плотности состояний электронов в идеальных кристаллах. В этом случае описание спектра электронов в сплаве с помощью „закона дисперсии“ типа

$$\omega = \epsilon(\mathbf{p}) + \text{Re}\Sigma(\omega) \quad (61)$$

некорректно. Вторая причина некорректности подобного описания спектра заключается в наличии слагаемого  $\frac{m^3}{2\pi^2} [B_1(\omega)]^2$  в формуле (47).

Подчеркнем, что отсюда следует отсутствие какого-либо закона дисперсии вообще, поскольку делокализованные состояния имеют конечное время жизни: мнимая часть массового оператора сравнима (и даже больше!) с энергией состояний, отсчитываемой от порога локализации.

Таким образом, в модели неупорядоченных растворов Лифшица с короткодействующим примесным потенциалом плотность токовых (делокализованных) состояний в окрестности порога локализации стремится к нулю. При выводе этого результата существенно использовалось предположение о короткодействующем характере возмущающего потенциала примеси. Как будет показано далее, эта модель с некоторыми поправками может быть применена к изоэлектронным твердым растворам полупроводников, таким как  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ,  $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$  и др.

### 3. Методы количественного расчета электронной структуры твердых растворов

Численные расчеты электронной структуры растворов в настоящее время выполняются преимущественно на основе двух приближений — приближения средней



$t$ -матрицы [59] и приближения когерентного потенциала [62]. В обоих приближениях точно учитывается рассеяние электрона на одиночных примесях, а окружение учитывается в приближении эффективного поля. Приближения такого типа называются одноузельными, поскольку в них не учитываются флуктуационные эффекты, ответственные за формирование „хвостов“ плотности состояний. Кроме того, оба метода изначально рассчитаны на численную реализацию, которая далеко не всегда позволяет проследить за генезисом электронных состояний. Наконец, самое существенное — эти методы не позволяют учесть в явном виде такие факторы, как неизбежная деформация кристаллической решетки, перераспределение электронной плотности в окрестности примеси и конечность радиуса действия примесного потенциала.

Все эти осложняющие расчеты обстоятельства могут быть учтены с помощью объединения двух теорий — теории кумулянтных разложений Йонезавы и Мацубары [63–67] и теории деформационного потенциала [68,69].

### 3.1. Метод кумулянтных разложений для бинарных растворов

Метод кумулянтных разложений для массового оператора электрона в неупорядоченном бинарном сплаве предложен Йонезавой и Мацубарой [63–65]. Этот метод позволяет провести детальный анализ массового оператора и процедуры усреднения по распределению примеси, а также обладает весьма существенными вычислительными преимуществами перед приближениями средней  $t$ -матрицы и когерентного потенциала.

Результаты Йонезавы и Мацубары основаны на анализе моментов (25). Для моментов 1-го и 2-го порядков имеем

$$M_1(\mathbf{p}_1) = \left\langle \sum_j \xi(\mathbf{R}_j) e^{-i\mathbf{p}_1 \mathbf{R}_j} \right\rangle = Nc \delta(\mathbf{p}_1) = C_1(\mathbf{p}_1) \quad (62)$$

(здесь учтено, что для макроскопически однородного образца среднее значение случайной переменной  $\xi(\mathbf{R}_j)$  равно концентрации примеси  $c$ ) и

$$M_2(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \left\langle \sum_{j_1=j_2} \xi(\mathbf{R}_{j_1}) \xi(\mathbf{R}_{j_2}) e^{-i(\mathbf{p}_1 \mathbf{R}_{j_1} + \mathbf{p}_2 \mathbf{R}_{j_2})} \right\rangle + \left\langle \sum_{j_1 \neq j_2} \xi(\mathbf{R}_{j_1}) \xi(\mathbf{R}_{j_2}) e^{-i(\mathbf{p}_1 \mathbf{R}_{j_1} + \mathbf{p}_2 \mathbf{R}_{j_2})} \right\rangle = Nc \delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2) + c^2 \{N^2 \delta(\mathbf{p}_1) \delta(\mathbf{p}_2) - N \delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2)\} = C_1(\mathbf{p}_1) C_1(\mathbf{p}_2) + C_2(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2), \quad (63)$$

где  $N$  — полное число атомов (узлов решетки),  $c$  — атомная концентрация примеси.

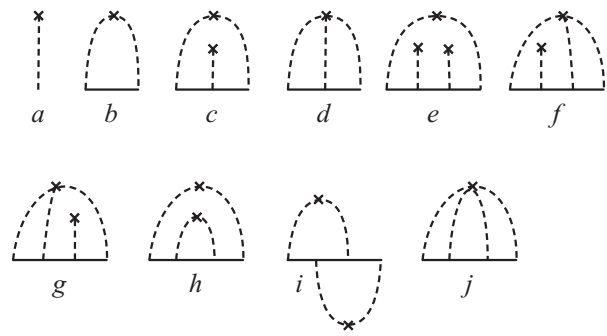


Рис. 1.

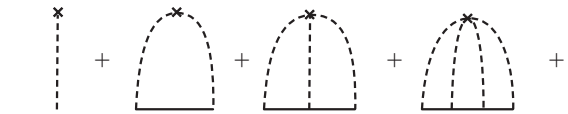


Рис. 2.

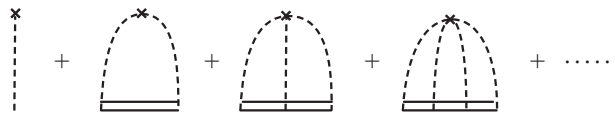


Рис. 3.

Кумулянты  $P_s(c)$  определяются соотношением

$$C_s(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_s) = NP_s(c) \delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 + \dots + \mathbf{p}_s) \quad (64)$$

и являются полиномами степени  $s$  относительно концентрации  $c$ . Для них известна производящая функция  $\mathcal{G}(x, c)$  [64]

$$\mathcal{G}(x, c) = \sum_{s=1}^{\infty} P_s(c) \frac{x^s}{s!} = \ln[1 - c + c \exp(x)]. \quad (65)$$

Самосогласованное одноузельное выражение для массового оператора получается в три этапа.

1. Выписывается диаграммное разложение массового оператора, представленное на рис. 1.
2. В одноузельном (не самосогласованном) приближении сохраняются лишь диаграммы, представленные на рис. 2.
3. Выполняется замена „свободных“ пропагаторов  $G_0$  на истинные  $g$ . При этом получается самосогласованный ряд одноузельных диаграмм, представленных на рис. 3.

Аналитическое выражение для массового оператора в самосогласованном одноузельном приближении имеет вид [64]

$$\Sigma = \int_0^{\infty} e^{-t} \frac{cV \exp(tgV)}{1 - c + c \exp(tgV)} dt \quad (66)$$

(заметим, что  $g$  — усредненная функция Грина, т.е.  $g = (G_0^{-1} - \Sigma)^{-1}$ ).

### 3.2. Массовый оператор в многокомпонентном растворе

Рассмотрим геометрически правильную решетку, по узлам которой распределены атомы трех типов А, В, С с концентрациями  $(1 - c_1 - c_2)$ ,  $c_1$ ,  $c_2$  соответственно. Гамильтониан электрона в такой системе выберем в виде

$$H = H_0 + \sum_j \xi_1(\mathbf{R}_j) V_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) + \sum_j \xi_2(\mathbf{R}_j) V_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j), \quad (67)$$

где  $H_0$  — гамильтониан электрона в идеальном кристалле, состоящем из атомов типа А,  $V_1(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$  и  $V_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$  — возмущающие потенциалы примесей В и С (т.е. разности собственных потенциалов замещающих атомов В, С и и замещаемого атома А соответственно),  $\xi_1(\mathbf{R}_j)$  и  $\xi_2(\mathbf{R}_j)$  — случайные переменные, равные единице, если в узле  $\mathbf{R}_j$  находится атом В или С соответственно, и нулю в противном случае.

Матричные элементы оператора возмущения  $V$  на блоховских функциях гамильтониана  $H_0$  имеют вид

$$\langle \mathbf{p} | V | \mathbf{p}' \rangle = \langle \mathbf{p} | V_1 | \mathbf{p}' \rangle \rho_1(\mathbf{p} - \mathbf{p}') + \langle \mathbf{p} | V_2 | \mathbf{p}' \rangle \rho_2(\mathbf{p} - \mathbf{p}'), \quad (68)$$

где

$$\rho_k(\mathbf{p} - \mathbf{p}') = \sum_j \xi_k(\mathbf{R}_j) \exp \{-i(\mathbf{p} - \mathbf{p}') \mathbf{R}_j\}. \quad (69)$$

Массовый оператор электронов в твердом растворе с двумя или большим числом типов примесей в самосогласованном одноузельном приближении в данной модели имеет вид [70,71]

$$\Sigma(c_1, V_1; c_2, V_2; \dots; c_s, V_s) = \int_0^\infty e^{-t} \frac{\sum_{k=1}^s [c_k V_k \exp(g V_k t)]}{1 - \sum_{k=1}^s [c_k (1 - \exp(g V_k t))]} dt, \quad (70)$$

где  $s$  — число типов примесей в растворе. Это выражение обобщает формулу Йонезавы–Мацубары (66) и удовлетворяет следующим условиям согласования, физический смысл которых вполне очевиден:

$$\Sigma(c_1, V_1; c_2, V_2) = V_1 - \Sigma(1 - c_1 - c_2, -V_1; c_2, V_2 - V_1);$$

$$\Sigma(c, V_1; 1 - c, V_2) = V_2 + \Sigma(c, V_1 - V_2; 0, 0). \quad (71)$$

Отметим, что формулы (66), (70) определяют массовый оператор как функционал от усредненной функции Грина  $g$ , при этом в случае модели Лифшица  $\Sigma$  зависит от интегральной характеристики функции Грина

$$g(\omega) = \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} g(\mathbf{p}, \omega)$$

$$= \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \frac{1}{\omega - \epsilon(\mathbf{p}) - \Sigma(\omega)}. \quad (72)$$

### 3.3. Учет деформации кристаллической решетки в твердых растворах

Введение одиночной примеси замещения в кристалл приводит к появлению дальнедействующего поля деформаций кристаллической решетки, убывающего на больших расстояниях по закону [72]

$$|\delta \mathbf{R}_n| \propto \frac{1}{|\mathbf{R}_n|^2}, \quad (73)$$

при этом поля деформаций обусловлены не только различием атомных размеров компонентов, но и межатомными потенциалами. Полный возмущающий потенциал примеси для электрона обусловлен следующими факторами:

- 1) отличие собственных потенциалов замещающего и замещаемого атомов;
- 2) деформация кристаллической решетки, связанная с различием атомных размеров примеси и замещаемого атома;
- 3) изменение собственных потенциалов атомов, окружающих примесь, вследствие ее силового поля.

Таким образом, рассеивателем для электрона в примесном кристалле является не сам примесный атом, а комплекс „примесный атом плюс окружение примесного атома в кристалле“.

Рассмотрим вначале предел малой концентрации примеси одного типа. В этом случае массовый оператор допускает представление в виде

$$\Sigma = cT, \quad (74)$$

где  $T$  — амплитуда рассеяния ( $T$  — матрица) электрона на одиночной примеси, удовлетворяющая операторному уравнению Липпмана–Швингера [58]

$$T = V + V G_0 T, \quad (75)$$

$V$  — полный потенциал рассеивателя.

Пусть  $V$  состоит из суммы нескольких слагаемых

$$V = \sum_n V_n. \quad (76)$$

Поставим каждому из  $V_n$  в соответствие амплитуду рассеяния  $t_n$  с помощью уравнения

$$t_n = V_n + V_n G_0 t_n. \quad (77)$$

Ясно, что  $T \neq \sum_n t_n$ . Определим  $t'_n$  матрицы с помощью соотношения [58]

$$t'_n = V_n + V_n G_0 T. \quad (78)$$

Тогда

$$\sum_n t'_n = T. \quad (79)$$

Исключая  $V_n$  из уравнений (77), (78) найдем

$$t'_n = t_n + t_n G_0 \sum_{m \neq n} t'_m. \quad (80)$$

Эта система уравнений получена Фаддеевым [73]. Она позволяет выразить полную амплитуду рассеяния электрона (79) при нескольких механизмах рассеяния через *точные амплитуды рассеяния* электрона  $t_n$  на отдельных вкладах  $V_n$  в полный потенциал  $V$ . Основной областью применения уравнений Фаддеева в настоящее время является теория малочастичных систем [26,29,74].

Применим уравнения Фаддеева для нахождения амплитуды рассеяния электрона на примеси в кристалле с учетом собственного возмущающего потенциала примесного атома  $V_1$  и потенциала  $V_2$ , связанного с деформацией кристаллической решетки в окрестности примесного атома,

$$V = V_1 + V_2. \quad (81)$$

Полагая  $V_1$  короткодействующим, найдем  $t_1$ :

$$\langle \mathbf{p} | t_1 | \mathbf{p}' \rangle = V_0 [1 - G_0(\omega) V_0]^{-1} = t_1(\omega), \quad (82)$$

где

$$G_0(\omega) = \sum_{\mathbf{p}} [\omega - \epsilon(\mathbf{p})]^{-1}, \quad (83)$$

$V_0$  — „интенсивность“ потенциала  $V_1$ , суммирование по  $\mathbf{p}$  осуществляется в пределах зоны Бриллюэна. Будем предполагать, что матричные элементы  $\langle \mathbf{p} | t_2 | \mathbf{p}' \rangle$  амплитуды рассеяния электрона на потенциале  $V_2$  известны.

Система уравнений (80) в данном случае имеет вид

$$\begin{cases} t'_1 = t_1 + t_1 G_0 t'_2; \\ t'_2 = t_2 + t_2 G_0 t'_1, \end{cases} \quad (84)$$

причем эта система приводится к системе двух *независимых* уравнений

$$\begin{cases} t'_1 = t_1 + t_1 G_0 t_2 + t_1 G_0 t_2 G_0 t'_1; \\ t'_2 = t_2 + t_2 G_0 t_1 + t_2 G_0 t_1 G_0 t'_2. \end{cases} \quad (85)$$

Благодаря тому что матричные элементы  $\langle \mathbf{p} | t_1 | \mathbf{p}' \rangle$  не зависят от  $\mathbf{p}, \mathbf{p}'$ , эти уравнения допускают точное аналитическое решение. Используя это решение и соотношение (79), найдем точное выражение для амплитуды рассеяния электрона на потенциале (81), т.е. полную  $T$ -матрицу

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p} | T | \mathbf{p}' \rangle &= \langle \mathbf{p} | t_2 | \mathbf{p}' \rangle \\ &+ t_1(\omega) \left[ 1 + \sum_{\mathbf{q}_1} \frac{\langle \mathbf{q}_1 | t_2 | \mathbf{p}' \rangle}{\omega - \epsilon(\mathbf{q}_1)} \right] \left[ 1 + \sum_{\mathbf{q}_2} \frac{\langle \mathbf{p} | t_2 | \mathbf{q}_2 \rangle}{\omega - \epsilon(\mathbf{q}_2)} \right] \\ &\times \left\{ 1 - t_1(\omega) \sum_{\mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4} \frac{\langle \mathbf{q}_3 | t_2 | \mathbf{q}_4 \rangle}{[\omega - \epsilon(\mathbf{q}_3)] [\omega - \epsilon(\mathbf{q}_4)]} \right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (86)$$

Таким образом, если потенциал рассеивателя представляет собой сумму двух вкладов, один из которых является сепарабельным (в частности, короткодействующим), а для второго известна амплитуда рассеяния, то для полной амплитуды рассеяния может быть найдено точное аналитическое решение.

Найдем потенциал, создаваемый полем деформации кристаллической решетки в окрестности примесного атома,

$$\begin{aligned} V_2(\mathbf{r}) &= \sum_n [v_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) - v_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^0)] \\ &\cong \sum_n (\nabla v_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^0) \delta \mathbf{R}_n), \end{aligned} \quad (87)$$

где [72]

$$\delta \mathbf{R}_n = \frac{\Delta v_1}{12\pi} \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \frac{\mathbf{R}_n^0}{|\mathbf{R}_n^0|^3}, \quad (88)$$

$\Delta v_1$  — изменение объема, обусловленное одним примесным атомом,  $\nu$  — коэффициент Пуассона кристалла ( $0 \leq \nu \leq 1/2$ ), примесный атом расположен в начале координат.

Матричный элемент потенциала  $V_2(\mathbf{r})$  имеет вид

$$\langle \mathbf{p} | V_2 | \mathbf{p}' \rangle = \frac{\Delta v_1}{3\Omega_0} \langle \mathbf{p} | v_0 | \mathbf{p}' \rangle \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \frac{\sin(|\mathbf{p} - \mathbf{p}'| a_0)}{|\mathbf{p} - \mathbf{p}'| a_0}, \quad (89)$$

где  $\langle \mathbf{p} | v_0 | \mathbf{p}' \rangle$  — матричный элемент атомного потенциала кристалла,  $\Omega_0$  — объем элементарной ячейки кристалла,  $a_0$  — постоянная решетки.

В формуле (87) сохранены только линейные по  $\Delta v_1/\Omega_0$  члены, поэтому необходимо сохранить только линейные члены в выражении для  $\langle \mathbf{p} | t_2 | \mathbf{p}' \rangle$ , т.е.

$$\langle \mathbf{p} | t_2 | \mathbf{p}' \rangle \cong \langle \mathbf{p} | V_2 | \mathbf{p}' \rangle. \quad (90)$$

Формула (86) в этом приближении приводится к виду

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p} | T | \mathbf{p}' \rangle &= t_1(\omega) + \langle \mathbf{p} | V_2 | \mathbf{p}' \rangle + t_1(\omega) \left[ \sum_{\mathbf{q}_1} \frac{\langle \mathbf{q}_1 | V_2 | \mathbf{p}' \rangle}{\omega - \epsilon(\mathbf{q}_1)} \right. \\ &\left. + \sum_{\mathbf{q}_2} \frac{\langle \mathbf{p} | V_2 | \mathbf{q}_2 \rangle}{\omega - \epsilon(\mathbf{q}_2)} + t_1(\omega) \sum_{\mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4} \frac{\langle \mathbf{q}_3 | V_2 | \mathbf{q}_4 \rangle}{[\omega - \epsilon(\mathbf{q}_3)] [\omega - \epsilon(\mathbf{q}_4)]} \right]. \end{aligned} \quad (91)$$

Таким образом, при малом значении величины  $\Delta v_1/\Omega_0$  полная амплитуда рассеяния электрона на комплексе „примесный атом + поле искажений кристаллической решетки вокруг примеси“ допускает представление в виде суммы трех слагаемых

1) амплитуды рассеяния на собственно примесном атоме  $t_1(\omega)$ ;

2) амплитуды рассеяния на поле искажений кристаллической решетки, обусловленном различием размеров замещающего и замещаемого атомов  $\langle \mathbf{p} | V_2 | \mathbf{p}' \rangle$ ;

3) интерференционного члена  $t_1(\omega)$

$$\left[ \sum_{\mathbf{q}_1} \frac{\langle \mathbf{q}_1 | V_2 | \mathbf{p}' \rangle}{\omega - \epsilon(\mathbf{q}_1)} + \sum_{\mathbf{q}_2} \frac{\langle \mathbf{p} | V_2 | \mathbf{q}_2 \rangle}{\omega - \epsilon(\mathbf{q}_2)} + t_1(\omega) \sum_{\mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4} \frac{\langle \mathbf{q}_3 | V_2 | \mathbf{q}_4 \rangle}{[\omega - \epsilon(\mathbf{q}_3)] [\omega - \epsilon(\mathbf{q}_4)]} \right].$$

Следует подчеркнуть, что последнее слагаемое обусловлено связью между распределением примесных атомов в кристалле и искажениями кристаллической решетки. Действительно, рассмотрим случай неупорядоченной системы с суперпозицией двух независимых случайных полей, одно из которых создается короткодействующей примесью, а второе — примесью, создающей только искажения кристаллической решетки. При малых концентрациях  $c_1, c_2$  обеих примесей массовый оператор системы имеет вид

$$\Sigma = c_1 t_1 + c_2 t_2, \quad (92)$$

где  $t_1, t_2$  — амплитуды рассеяния электрона на потенциалах одиночных примесей соответствующих типов, удовлетворяющие уравнению (75). Поскольку  $c_1 \ll 1, c_2 \ll 1$ , то в обоих уравнениях (для  $t_1$  и  $t_2$  соответственно) фигурирует одна и та же функция  $G_0$  — функция Грина электрона в идеальном кристалле. Таким образом, в отсутствие связи между распределением примеси и искажениями решетки интерференционный член при малых концентрациях отсутствует.

Сравним между собой все три вклада в полную амплитуду рассеяния (91). Для квадратичного закона дисперсии  $\epsilon(\mathbf{q}) = -q^2/2m$  и  $\omega > 0$  имеем

$$\sum_{\mathbf{q}_1} \frac{\langle \mathbf{q}_1 | V_2 | \mathbf{p}' \rangle}{\omega - \epsilon(\mathbf{q}_1)} = \frac{2m}{p'} \int_0^\infty V_2(r) \sin(p'r) e^{-\sqrt{2m\omega}r} dr, \quad (93)$$

где  $p' = |\mathbf{p}'|$ ,  $r = |\mathbf{r}|$ ,  $V_2(r)$  — потенциал (87). Используя формулы (87), (88) при  $|\mathbf{R}_n^0| \geq a$  ( $a$  — постоянная решетки), преобразуем это выражение к виду

$$\sum_{\mathbf{q}_1} \frac{\langle \mathbf{q}_1 | V_2 | \mathbf{p}' \rangle}{\omega - \epsilon(\mathbf{q}_1)} \simeq \frac{\sin(ap')}{ap'} \frac{\Delta v_1}{12\pi\Omega_0} \frac{v_0}{E} \frac{1+v}{1-v} e^{-\sqrt{2m\omega}a}, \quad (94)$$

$v_0$  — характерное значение атомного потенциала,  $E$  — ширина разрешенной зоны.

Поскольку  $|\sin(ap')/(ap')| \lesssim 1$ , то слагаемые

$$\sum_{\mathbf{q}_1} \frac{\langle \mathbf{q}_1 | t_2 | \mathbf{p}' \rangle}{\omega - \epsilon(\mathbf{q}_1)}, \quad \sum_{\mathbf{q}_2} \frac{\langle \mathbf{p} | V_2 | \mathbf{q}_2 \rangle}{\omega - \epsilon(\mathbf{q}_2)} \quad (95)$$

в (86) малы по сравнению с единицей даже при  $\Delta v_1 \sim \Omega_0$ . Что касается величины

$$t_1(\omega) \sum_{\mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4} \frac{\langle \mathbf{q}_3 | V_2 | \mathbf{q}_4 \rangle}{[\omega - \epsilon(\mathbf{q}_3)] [\omega - \epsilon(\mathbf{q}_4)]} \quad (96)$$

в фигурных скобках (86), то она при тех же допущениях приводится к следующему виду:

$$t_1(\omega) \sum_{\mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4} \frac{\langle \mathbf{q}_3 | V_2 | \mathbf{q}_4 \rangle}{[\omega - \epsilon(\mathbf{q}_3)] [\omega - \epsilon(\mathbf{q}_4)]} \simeq \frac{\Delta v_1}{48\pi^2\Omega_0} \frac{v_0 t_1(\omega)}{E^2} \frac{1+v}{1-v}. \quad (97)$$

Если короткодействующая часть  $V_1(\mathbf{r})$  примесного потенциала недостаточно велика для образования связанного состояния электрона (т.е.  $t_1(\omega)$  не имеет полюсов), то слагаемое (97) пренебрежимо мало и по сравнению с членами (95), и по сравнению с единицей.

Приведем выражения (95), (96) к более полезному виду, используя (89). Диагональный элемент  $\langle \mathbf{p} | V_2 | \mathbf{p} \rangle$  в линейном по  $(\Delta v_1/\Omega_0)$  приближении дает чисто деформационную поправку к спектру. При  $c = 1$  эта поправка имеет вид

$$\Delta \epsilon_a(\mathbf{p}) = \langle \mathbf{p} | v_0 | \mathbf{p} \rangle \frac{1}{3} \frac{\Omega - \Omega_0}{\Omega_0} \frac{1+v}{1-v}, \quad (98)$$

где  $\frac{\Omega - \Omega_0}{\Omega_0}$  — относительное изменение объема элементарной ячейки кристалла при переходе от  $c = 0$  к  $c = 1$ . Поэтому имеет место равенство

$$\frac{1}{3} \langle \mathbf{p} | v_0 | \mathbf{p} \rangle \frac{1+v}{1-v} = \frac{\partial \epsilon(\mathbf{p})}{\partial \ln \Omega}. \quad (99)$$

С учетом этого имеем

$$\left| \sum_{\mathbf{q}} \frac{\langle \mathbf{p} | V_2 | \mathbf{q} \rangle}{\omega - \epsilon(\mathbf{q})} \right| \lesssim \left| \frac{\partial \epsilon(\mathbf{p})}{\partial \ln \Omega} \right| \frac{1}{4\pi E};$$

$$\left| t_1(\omega) \sum_{\mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4} \frac{\langle \mathbf{q}_3 | V_2 | \mathbf{q}_4 \rangle}{[\omega - \epsilon(\mathbf{q}_3)] [\omega - \epsilon(\mathbf{q}_4)]} \right| \lesssim \frac{1}{16\pi^2} \left| \frac{\partial \epsilon(\mathbf{p})}{\partial \ln \Omega} \right| \frac{|t_1(\omega)|}{E^2}, \quad (100)$$

при этом оба неравенства дают равномерные по  $\omega$  оценки.

Таким образом, если примесь не образует связанного состояния электрона, то вклад интерференционного члена в полную амплитуду рассеяния электрона на комплексе „изоэлектронная примесь плюс деформация решетки вокруг этой примеси“ относительно невелик и по порядку величины не превосходит 0.1 от чисто примесного вклада.

### 3.4. Нахождение примесных потенциалов в изоэлектронных твердых растворах

Для расчета электронной структуры изоэлектронных твердых растворов требуется знание матричных элементов возмущающих потенциалов примесей. Нахождение их из „первых принципов“ весьма проблематично. Будем предполагать, что зонные структуры и некоторые другие характеристики компонентов твердого раствора известны из эксперимента либо из надежных расчетов.

Рассмотрим твердый раствор изоэлектронного замещения, в котором часть атомов основного вещества

А замещена на примесные атомы В. Гамильтониан электрона выберем в виде

$$H = H_0 + \sum_n V_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) + \sum_n \xi(\mathbf{R}_n) V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n), \quad (101)$$

где  $H_0$  — гамильтониан свободного электрона,  $V_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$  — потенциал взаимодействия электрона с  $j$ -м атомом основного вещества,  $V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$  — возмущающий потенциал примесного атома.

Отличие атомных размеров компонентов раствора А и В приводит к макроскопическому изменению объема образца, поэтому положения атомов в растворе и в исходном идеальном кристалле существенно различны: всегда найдутся атомы, смещение которых  $\delta\mathbf{R}_n$  значительно превосходит атомные размеры. Поэтому атомные потенциалы, содержащиеся в (101), не могут быть разложены по степеням  $\delta\mathbf{R}_n$ .

В качестве нулевого приближения выберем идеальный кристалл исходного вещества, приведенный с помощью однородной деформации к объему твердого раствора [75,76]. Тогда

$$H = \tilde{H}_0 + \tilde{V}, \quad (102)$$

где

$$\tilde{H} = H_0 + \sum_n V_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^0), \quad (103)$$

$$\tilde{V} = \sum_n \xi(\mathbf{R}_n) V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) + \sum_n [V_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) - V_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^0)], \quad (104)$$

$\mathbf{R}_n^0$  — узлы кристалла нулевого приближения (КНП).

Смещения атомов в растворе относительно узлов КНП малы, поэтому разложение по степеням  $\delta\mathbf{R}_n = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_n^0$  допустимо. Все матричные элементы в дальнейшем должны вычисляться на собственных функциях электрона в КНП.

Зонная структура исходного идеального кристалла предполагается известной. На первом этапе требуется найти зонную структуру КНП. Поскольку последний получается из исходного кристалла с помощью однородной деформации, то расчет его зонной структуры может быть осуществлен стандартными методами [68]. В частности, при обычно выполняющемся условии  $\Delta\Omega/\Omega \ll 1$  поправку к спектру в какой-либо точке  $\mathbf{p}$ -пространства  $n$ -й зоны можно представить в виде

$$\Delta\epsilon_n^a(\mathbf{p}) = \frac{\partial \epsilon_n(\mathbf{p})}{\partial \ln \Omega} \frac{\Delta\Omega}{\Omega}. \quad (105)$$

Заметим, что величина  $\frac{\partial \epsilon_n(\mathbf{p})}{\partial \ln \Omega}$  весьма существенно зависит от  $\mathbf{p}$ ; к примеру, для многих полупроводников этот коэффициент в точках (000) и (100) имеет противоположные знаки.

Рассмотрим теперь полное возмущение (104). Разложим его по степеням отклонений положений атомов в

растворе от узлов КНП:

$$\begin{aligned} \tilde{V} = & \sum_n \xi(\mathbf{R}_n) V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^0) + \left[ \sum_n \xi(\mathbf{R}_n) (\nabla_{\mathbf{r}} V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^0) \delta\mathbf{R}_n) \right. \\ & \left. + \sum_n (\nabla_{\mathbf{r}} V_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^0) \cdot \delta\mathbf{R}_n) \right] \\ & + \frac{1}{2} \sum_{n,i,j} \left\{ \xi(\mathbf{R}_n) \frac{\partial^2 V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^0)}{\partial r_i \partial r_j} + \frac{\partial^2 V_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n^0)}{\partial r_i \partial r_j} \right\} \delta R_n^i \delta R_n^j, \end{aligned} \quad (106)$$

индексы  $i, j$  нумеруют декартовы проекции векторов смещения  $\delta\mathbf{R}_n$ .

Линейный по степеням смещений член здесь соответствует интерференционному вкладу в амплитуду рассеяния, найденному и оцененному в предыдущем разделе; им можно пренебречь — это соответствует учету только однородной части деформации кристаллической решетки и пренебрежению связью между распределением примеси и искажениями решетки.<sup>1</sup>

Оценка среднеквадратичных смещений для простой кубической решетки имеет вид [72]

$$\langle \delta\mathbf{R}_n^2 \rangle = 5.87 \cdot 10^{-2} \frac{3}{4\pi^2} c(1-c) a^2 \frac{1+\nu}{1-\nu} \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial c} \right)^2. \quad (107)$$

Среднеквадратичные смещения для других структур имеют такой же порядок величин.

Таким образом, основной вклад возмущения (104) определяется членами нулевого порядка по  $\delta\mathbf{R}_n$

$$\tilde{V} \approx \sum_n \xi(\mathbf{R}_n) V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n). \quad (108)$$

Массовый оператор электрона из-за короткодействующего характера примесного потенциала и отсутствия корреляций в распределении примеси не зависит от квазиимпульсов, но в общем случае может быть недиагональным по зонным индексам

$$\langle n | \Sigma | n' \rangle = \Sigma_{nn'}(c, \omega) \quad (109)$$

( $\omega$  — энергетический параметр,  $n, n'$  — номера зон). При  $c = 1$  имеем

$$\Sigma_{nn'}(1, \omega) = \langle \mathbf{p}, n | V | n', \mathbf{p}' \rangle \quad (110)$$

(заметим, что матричные элементы потенциала берутся на блоховских функциях КНП). Перейдем от блоховских функций к функциям Ванье

$$\langle \mathbf{p}, n | V | n', \mathbf{p}' \rangle = \int a_n^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) a_{n'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (111)$$

<sup>1</sup> Заметим, что в случае существенно неравномерного распределения компонентов раствора в пределах образца это приближение может оказаться некорректным.

и рассмотрим диагональные по  $n$  матричные элементы потенциала  $\langle n | V | n' \rangle$ . Заметим следующие обстоятельства.

1. Функция Ванье электрона из валентной зоны (т.е. электрона, образующего химическую связь) локализована в большей степени, чем функция Ванье электрона из зоны проводимости (это одна из причин существенного различия эффективных масс носителей — электронов и дырок).

2. Электрон из валентной зоны значительно чувствительнее к локализованному возмущающему потенциалу примеси, чем относительно „свободный“ из зоны проводимости, поскольку возмущающий потенциал в значительной мере экранируется валентными электронами.

3. Наконец, произведение  $r^2$  на квадрат модуля функции Ванье из зоны проводимости  $|a_c(\mathbf{r})|^2$  достигает своего наибольшего значения на большем расстоянии, чем аналогичная величина для валентного электрона, а короткодействующий потенциал  $V(\mathbf{r})$  быстро убывает с ростом  $r$ .

Исходя из этих физических допущений, положим

$$|\langle \mathbf{p}, c | V | c, \mathbf{p}' \rangle| \ll |\langle \mathbf{p}, v | V | v, \mathbf{p}' \rangle|, \quad (112)$$

где  $c$  и  $v$  обозначают зону проводимости и валентную зону соответственно. Эти физические соображения дают основание пренебречь матричными элементами возмущающего потенциала изоэлектронной примеси на функциях зоны проводимости.<sup>2</sup>

Рассмотрим теперь матричные элементы примесного потенциала на функциях двух валентных зон (подзон легких и тяжелых дырок), соприкасающихся в точке  $\mathbf{p} = 0$  в предельных случаях концентраций, равных нулю и единице. Спектр электронов в кристалле при  $c = 1$  определяется из уравнения

$$\det \{ [\omega - \epsilon_n(\mathbf{p})] \delta_{nn'} - V_{nn'} \} = 0, \quad (113)$$

где  $\epsilon_n(\mathbf{p})$  — спектр электронов в  $n$ -й валентной зоне КНП ( $n, n' = 1, 2$ ).

Условия вырожденности состояний в потолке валентной зоны и КНП, и идеального кристалла, образованного примесными атомами, выполняются в том и только в том случае, если

$$V_{12} = V_{21} = 0; \quad V_{11} = V_{22}. \quad (114)$$

Таким образом, межзонные матричные элементы примесного потенциала обращаются в нуль, что приводит к диагональности массового оператора по зонным индексам

$$\Sigma_{nn'}(c, \omega) = \delta_{nn'} \Sigma_n(c, \omega). \quad (115)$$

<sup>2</sup> В принципе более точные оценки матричных потенциалов могут быть выполнены, к примеру, для водородоподобных волновых функций и различных моделей локализованного примесного потенциала. В силу отсутствия достоверной информации о виде функции  $V(r)$  ограничимся только приведенными физическими соображениями.

Строго говоря, при учете искажений кристаллической решетки появляется недиагональная часть полного возмущения и массовый оператор становится недиагональным. Относительная малость соответствующих матричных элементов доказана в предыдущем разделе.

Найдем полную поправку к спектру  $i$ -й зоны при изменении концентрации примеси от  $c = 0$  до  $c = 1$ :

$$\Delta \epsilon_i(\mathbf{p}) = \Delta \epsilon_i^a(\mathbf{p}) + V_{ii}. \quad (116)$$

Здесь  $\Delta \epsilon_i^a(\mathbf{p})$  — поправка к спектру, обусловленная переходом от исходного идеального кристалла к КНП — это исходный идеальный кристалл, составленный из атомов А и приведенный к объему кристалла В.

Найдем изменение энергетического зазора между зоной проводимости и валентной зоной при  $\mathbf{p} = 0$  при переходе от  $c = 0$  к  $c = 1$  с учетом неравенства (112):

$$\Delta E = [\Delta \epsilon_c^a(0) - \delta \epsilon_v^a(0)] - V_v. \quad (117)$$

Если зонные структуры компонентов А и В известны, то величина  $\delta E$  легко вычисляется (если минимум зоны проводимости находится в точке (000), то  $\Delta E$  есть просто разность запрещенных зон компонентов). Слагаемое в квадратных скобках с помощью формул (98), (99) приводится к виду

$$\Delta \epsilon_c^a(0) - \delta \epsilon_v^a(0) = \frac{\partial E}{\partial \ln \Omega} \frac{\Delta \Omega}{\Omega}, \quad (118)$$

при этом величины  $\partial E / \partial \ln \Omega$ ,  $\Delta \Omega$  и  $\Omega$  обычно известны из опыта. Таким образом, при наличии экспериментальных данных по зонным структурам компонентов можно найти матричный элемент возмущающего потенциала примеси

$$V_v = \left( \frac{\partial E_g^A}{\partial \ln \Omega} \right) \frac{\Omega_B - \Omega_A}{\Omega_A} - (E_g^B - E_g^A), \quad (119)$$

где  $E_g^A$  и  $E_g^B$  — энергетические зазоры между зоной проводимости и валентной зоной компонентов А и В соответственно.

Сделав замену  $A \rightleftharpoons B$ , найдем аналогично предыдущему

$$-V'_v = \left( \frac{\partial E_g^B}{\partial \ln \Omega} \right) \frac{\Omega_A - \Omega_B}{\Omega_B} - (E_g^A - E_g^B). \quad (120)$$

Заметим, что величины  $V_v$  и  $V'_v$ , определяемые из уравнений (119) и (120), могут отличаться друг от друга. Причина вполне понятна: уравнение (119) определяет матричный элемент примесного потенциала  $V_v = V_B - V_A$ , взятый на волновых функциях в образце А, приведенном к объему В, а уравнение (120) — матричный элемент примесного потенциала  $-V'_v = V_A - V_B$  на функциях электрона в образце В, приведенном к объему А. Изменение объема элементарной ячейки КНП приводит к неизбежной „деформации“ волновых

функций и соответствующему изменению матричных элементов потенциала. Таким образом, матричные элементы примесных потенциалов, взятые на блоховских функциях электрона в КНП, вообще говоря, зависят от состава раствора, поскольку изменение состава изменяет объем элементарной ячейки КНП, к которому приводится исходный идеальный кристалл:

$$V_v = V_v(c). \quad (121)$$

Вычисленные с помощью уравнений (119), (120) значения  $V_v(c)$  при  $c = 0$  и  $c = 1$ , конечно же, не определяют однозначно функцию  $V_v(c)$  на всем промежутке состава раствора. При относительно малых значениях величины  $|\Delta\Omega/\Omega|$  функцию  $V_v(c)$  будем аппроксимировать линейной функцией

$$V_v(c) = V_v(0) + c(V_v(1) - V_v(0)). \quad (122)$$

### 3.5. Схема расчета зависимости ширины запрещенной зоны твердых растворов от состава

Ширина запрещенной зоны — один из важнейших параметров полупроводника. Величина энергетического зазора между порогами локализации электронов и тяжелых дырок определяет ширину запрещенной зоны, соответствующую электрическим измерениям. Оптическая ширина запрещенной зоны в общем случае должна быть меньше из-за „хвостов“ плотности состояний. Приведем общую методику расчета зависимости ширины запрещенной зоны твердых растворов применительно к сплавам изоэлектронного замещения  $A^{III}B^V$  или  $A^{II}B^{VI}$  [77,78]. В качестве примера рассмотрим систему  $Al_{c_1^{(1)}}Ga_{c_2^{(1)}}In_{1-c_1^{(1)}-c_2^{(1)}}P_{c_1^{(2)}}As_{c_2^{(2)}}Sb_{1-c_1^{(2)}-c_2^{(2)}}$ .

Выберем в качестве нулевого приближения идеальный кристалл с постоянной решетки  $a_0$  и некоторой зонной структурой, определяемой законом дисперсии  $\epsilon_n^0(\mathbf{p})$ . Любой из полупроводников рассматриваемого семейства получается из него с помощью однородной деформации и введения примесных атомов двух типов в соответствующие подрешетки. Закон дисперсии в полупроводнике в  $n$ -й зоне связан со спектром  $\epsilon_n^0(\mathbf{p})$  соотношением

$$\epsilon_n^{ij}(\mathbf{p}) = \epsilon_n^0(\mathbf{p}) + \Delta\epsilon_n^a(\mathbf{p}) + V_i^{(1)} + V_j^{(2)}, \quad (123)$$

где  $\Delta\epsilon_n^a(\mathbf{p})$  — деформационная поправка к спектру,  $V_i^{(1)}$  и  $V_j^{(2)}$  — матричные элементы возмущающих потенциалов атомов в катионной и анионной подрешетках, взятые на блоховских функциях соответствующей зоны исходного кристалла, приведенного к объему полупроводника, индекс  $i$  нумерует компоненты катионной подрешетки,  $j$  — анионной.

Матричные элементы потенциалов  $V_i^{(1)}$  и  $V_j^{(2)}$  зависят от объема элементарной ячейки полупроводника  $\Omega_{ij}$ , при этом в случае малого отличия  $\Omega_{ij}$  от  $\Omega_0$  ( $\Omega_0$  —

объем элементарной ячейки, соответствующей выбору нулевого приближения) положим

$$V_i^{(1)} = V_i^{(1)}(\Omega_0) + \varepsilon_{ij}w_i^{(1)}, \quad (124)$$

$$V_j^{(2)} = V_j^{(2)}(\Omega_0) + \varepsilon_{ij}w_j^{(2)}, \quad (125)$$

где

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\Omega_{ij} - \Omega_0}{\Omega_0}. \quad (126)$$

Тогда величина энергетического зазора между точками  $\Gamma_1^c$  и  $\Gamma_{15}^v$  с учетом условия (112) определяется формулой

$$E_{ij} = E_0 + \left[ \frac{\partial E_0}{\partial \ln \Omega} - w_i^{(1)} - w_j^{(2)} \right] \varepsilon_{ij} - \left[ V_i^{(1)}(\Omega_0) + V_j^{(2)}(\Omega_0) \right], \quad (127)$$

где  $E_0$  — величина соответствующего зазора в КНП, т. е. при  $\Omega = \Omega_0$ .

Заметим, что величины

$$\frac{\partial E_0}{\partial \ln \Omega} - w_i^{(1)} - w_j^{(2)} = A_{ij}, \quad (128)$$

входящие в систему (127), представляют собой деформационные потенциалы

$$A_{ij} = \frac{\partial}{\partial \ln \Omega} [E_{ij}(\Gamma_1^c) - E_{ij}(\Gamma_{15}^v)], \quad (129)$$

которые для многих полупроводников известны [69,79-82].

Будем считать, что  $i, j$  пробегает значения 1, 2, 3: для полупроводниковых соединений  $A^{III}B^V$   $i = 1, 2, 3$  для элементов Al, Ga, In, а  $j = 1, 2, 3$  для элементов P, As, Sb соответственно. Аналогично вводится нумерация элементов для соединений  $A^{II}B^{VI}$ .

Системы (127), (128) содержат по девять уравнений, суммарное число неизвестных равно 14 ( $V_i^{(1)}(\Omega_0), V_j^{(2)}(\Omega_0), w_i^{(1)}, w_j^{(2)}, E_0, \partial E_0/\partial \ln \Omega$ ). Ранг основной матрицы системы уравнений (128) равен 5. Следовательно, для ее совместности требуется, чтобы величины  $A_{ij}$  удовлетворяли четырем соотношениям

$$\begin{cases} A_{11} - A_{12} = A_{21} - A_{22} = A_{31} - A_{32}; \\ A_{11} - A_{13} = A_{21} - A_{23} = A_{31} - A_{33}. \end{cases} \quad (130)$$

Поскольку система девяти уравнений (128) связывает только 7 неизвестных ( $w_i^{(1)}, w_j^{(2)}, \partial E_0/\partial \ln \Omega$ ), ее общее решение содержит два произвольных параметра  $u_1$  и  $u_2$ :

$$\begin{cases} \partial E_0/\partial \ln \Omega = u_1 + u_2 + A_{33}, \\ w_1^{(1)} = u_2 - A_{11} + A_{31}, \\ w_2^{(1)} = u_2 - A_{21} + A_{31}, \\ w_3^{(1)} = u_2; \\ w_1^{(2)} = u_1 - A_{11} + A_{13}, \\ w_2^{(2)} = u_1 - A_{12} + A_{13}, \\ w_3^{(2)} = u_1. \end{cases} \quad (131)$$

Аналогично рассмотрим систему уравнений (127), в которую подставим уже известные значения  $A_{ij}$ :

$$E_0 - [V_i^{(1)}(\Omega_0) + V_j^{(2)}(\Omega_0)] = E_{ij} - A_{ij}\varepsilon_{ij}, \quad (i, j = 1, 2, 3). \quad (132)$$

Эта система уравнений также содержит 7 неизвестных ( $V_i^{(1)}, V_j^{(2)}, E_0$ ), ранг основной матрицы равен 5. Условия совместности системы, аналогичные (130), имеют вид

$$\begin{cases} [E_{11} - \varepsilon_{11}A_{11}] - [E_{12} - \varepsilon_{12}A_{12}] \\ \quad = [E_{21} - \varepsilon_{21}A_{21}] - [E_{22} - \varepsilon_{22}A_{22}], \\ [E_{11} - \varepsilon_{11}A_{11}] - [E_{12} - \varepsilon_{12}A_{12}] \\ \quad = [E_{31} - \varepsilon_{31}A_{31}] - [E_{32} - \varepsilon_{32}A_{32}], \\ [E_{11} - \varepsilon_{11}A_{11}] - [E_{13} - \varepsilon_{13}A_{13}] \\ \quad = [E_{21} - \varepsilon_{21}A_{21}] - [E_{23} - \varepsilon_{23}A_{23}], \\ [E_{11} - \varepsilon_{11}A_{11}] - [E_{13} - \varepsilon_{13}A_{13}] \\ \quad = [E_{31} - \varepsilon_{31}A_{31}] - [E_{33} - \varepsilon_{33}A_{33}]. \end{cases} \quad (133)$$

Общее решение системы уравнений (132) содержит два произвольных параметра  $u_3$  и  $u_4$  и имеет вид

$$\begin{cases} E_0 = u_3 + u_4 + [E_{33} - \varepsilon_{33}A_{33}], \\ V_1^{(1)}(\Omega_0) = u_4 - [E_{11} - \varepsilon_{11}A_{11}] + [E_{31} - \varepsilon_{31}A_{31}], \\ V_2^{(1)}(\Omega_0) = u_4 - [E_{21} - \varepsilon_{21}A_{21}] + [E_{31} - \varepsilon_{31}A_{31}], \\ V_3^{(1)}(\Omega_0) = u_4, \\ V_1^{(2)}(\Omega_0) = u_3 - [E_{11} - \varepsilon_{11}A_{11}] + [E_{13} - \varepsilon_{13}A_{13}], \\ V_2^{(2)}(\Omega_0) = u_3 - [E_{12} - \varepsilon_{12}A_{12}] + [E_{13} - \varepsilon_{13}A_{13}], \\ V_3^{(2)}(\Omega_0) = u_3. \end{cases} \quad (134)$$

Формулы (131) и (134) в рамках сделанных допущений определяют микроскопические параметры — матричные элементы примесных потенциалов в изоэлектронных твердых растворах полупроводников ( $V_i^{(1)}, V_i^{(2)}$ ) — через макроскопические измеряемые в эксперименте свойства компонентов растворов. Однако эти матричные элементы содержат четыре произвольных параметра  $u_1, u_2, u_3, u_4$ , а также пока незафиксированные характеристики кристалла нулевого приближения, в том числе  $\Omega_0$ . Рассмотрим один из вариантов решения указанных вопросов.

Параметр  $\Omega_0$  определим так, чтобы минимизировать относительные изменения объемов в твердых растворах, т.е. величины  $|(\Omega_{ij} - \Omega_0)/\Omega_0|$ . Поэтому в качестве  $\Omega_0$  выберем среднее арифметическое значение объемом элементарных ячеек компонентов раствора, т.е.

$$\Omega_0 = \langle \Omega_{ij} \rangle = \frac{1}{9} \sum_{i,j=1}^3 \Omega_{ij}. \quad (135)$$

Обсудим теперь условия совместности (130), (133) систем уравнений (128) и (132).

Условия совместности содержат 27 измеряемых в опыте величин:  $\varepsilon_{ij}, E_{ij}, A_{ij}$ . Величины  $\varepsilon_{ij}$  могут быть найдены по надежно установленным значениям постоянной решетки полупроводников. Чуть менее надежно установлены значения  $E_{ij}$  — величины энергетических зазоров между точками  $\Gamma_1^c$  и  $\Gamma_{15}^v$ . Значительно хуже обстоит дело с величинами  $A_{ij}$ : их экспериментальные значения для одних и тех же полупроводников по разным литературным источникам различаются весьма существенно. К примеру, для сравнительно хорошо изученного арсенида галлия величина деформационного потенциала ( $A_{22}$ ), согласно [79], заключена между  $-7$  и  $-9$  эВ, в то время, как в работе [69] приводится значение  $-9.8$  эВ. Для остальных соединений  $A^{III}V$  разные источники приводят значения деформационных потенциалов, различающиеся в два-три раза. Поэтому будем рассматривать 8 уравнений совместности (130) и (133) как систему уравнений относительно величин  $A_{ij}$ :

$$\begin{cases} A_{11} - A_{12} - A_{21} + A_{22} = 0, \\ A_{11} - A_{12} - A_{31} + A_{32} = 0, \\ A_{11} - A_{13} - A_{21} + A_{23} = 0, \\ A_{11} - A_{13} - A_{31} + A_{33} = 0, \\ \varepsilon_{11}A_{11} - \varepsilon_{12}A_{12} - \varepsilon_{21}A_{21} + \varepsilon_{22}A_{22} \\ \quad = E_{11} - E_{12} - E_{21} + E_{22}, \\ \varepsilon_{11}A_{11} - \varepsilon_{12}A_{12} - \varepsilon_{31}A_{31} + \varepsilon_{32}A_{32} \\ \quad = E_{11} - E_{12} - E_{31} + E_{32}, \\ \varepsilon_{11}A_{11} - \varepsilon_{13}A_{13} - \varepsilon_{21}A_{21} + \varepsilon_{23}A_{23} \\ \quad = E_{11} - E_{13} - E_{21} + E_{23}, \\ \varepsilon_{11}A_{11} - \varepsilon_{13}A_{13} - \varepsilon_{31}A_{31} + \varepsilon_{33}A_{33} \\ \quad = E_{11} - E_{13} - E_{31} + E_{33}. \end{cases} \quad (136)$$

Ранг основной матрицы этой системы уравнений равен 8, а число неизвестных равно 9. Поэтому общее решение содержит один произвольный параметр  $u$ , который определим из условия, чтобы все  $A_{ij}$  попадали в промежутки, допускаемые имеющимися экспериментальными данными. Найденные таким образом матричные элементы примесных потенциалов и деформационные потенциалы могут быть использованы для расчетов электронной структуры твердых растворов.

Состав твердого раствора соединений  $A^{III}V$  описывается шестью переменными  $c_i^{(1)}, c_j^{(2)}$  — концентрациями  $i$ -го и  $j$ -го компонентов в катионной и анионной подрешетках, при этом

$$\sum_{i=1}^3 c_i^\alpha = 1, \quad (\alpha = 1, 2). \quad (137)$$

Неоднозначность атомных потенциалов (134) не может привести к неопределенности измеряемых на опыте величин, поскольку возмущениями служат разности атомных потенциалов.



Массовый оператор электрона в сплаве при замещении по одной подрешетке найдем, используя выражение (70) при  $s = 3$  и замене  $c_3^{(\alpha)} = 1 - c_1^{(\alpha)} - c_2^{(\alpha)}$ :

$$\Sigma(c_1, V_1^{(\alpha)}; c_2, V_2^{(\alpha)}; 1 - c_1^{(\alpha)} - c_2^{(\alpha)}, V_3^{(\alpha)}) = V_3^{(\alpha)}(\Omega) + \int_0^\infty e^{-t} \frac{\sum_{k=1}^2 c_k^{(\alpha)} (V_k^{(\alpha)} - V_3^{(\alpha)}) \exp(g(V_k^{(\alpha)} - V_3^{(\alpha)})t)}{1 - \sum_{k=1}^2 c_k^{(\alpha)} [1 - \exp(g(V_k^{(\alpha)} - V_3^{(\alpha)})t)]} dt. \quad (138)$$

Подстановка этого выражения для массового оператора в формулы (41)–(47) позволяет (в принципе!) вычислить как порог локализации электронных состояний в твердом растворе, так и плотность состояний в окрестности порога локализации.

Для численных расчетов требуется знание функции Грина  $g(\omega)$ , входящих в выражение для массового оператора

$$g(\omega) = \Omega_0 \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \frac{1}{\omega - \epsilon(\mathbf{p}) - \Sigma(\omega)}, \quad (139)$$

где  $\epsilon(\mathbf{p})$  — закон дисперсии тяжелых дырок в кристалле нулевого приближения,  $\Sigma(\omega)$  — массовый оператор, интеграл берется по зоне Бриллюэна.

Рассмотрим вначале более простой интеграл

$$g_0(\omega) = \Omega_0 \int \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \frac{1}{\omega - \epsilon(\mathbf{p})}. \quad (140)$$

Интегралы типа (140) при выборе закона дисперсии электронов  $\epsilon(\mathbf{p})$  в приближении сильной связи с учетом только ближайших соседей для ПК, ОЦК и ГЦК решеток соответственно впервые были вычислены для значения  $\omega = \epsilon(0)$  в работе Ватсона [83] (этот результат и многочисленные применения его в статистике приведены в работе [84]):

$$I_1 = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint_{-\pi}^{+\pi} \frac{d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3}{1 - (1/3)(\cos \varphi_1 + \cos \varphi_2 + \cos \varphi_3)} \cong 1.516386 \dots;$$

$$I_2 = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint_{-\pi}^{+\pi} \frac{d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3}{1 - \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 \cos \varphi_3} \cong 1.393203 \dots;$$

$$I_3 = \frac{1}{(2\pi)^3} \times \iiint_{-\pi}^{+\pi} \frac{d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3}{1 - (1/3)(\cos \varphi_1 \cos \varphi_2 + \cos \varphi_2 \cos \varphi_3 + \cos \varphi_3 \cos \varphi_1)} \cong 1.344661 \dots \quad (141)$$

Впоследствии интеграл вида (140) при произвольных значениях  $\omega$  из области определения функции  $g_0(\omega)$  (т.е. значениях  $\omega$ , при которых интеграл (140) сходится) исследовался во многих работах в связи с проблемами случайных блужданий, фазовых переходов, электронной структуры кристаллов и др. Для кристаллов с ГЦК структурой аналитическое исследование функции Грина  $g_0(\omega)$  в комплексной области  $\omega$  выполнено в работе [85].

Заметим, что

$$g(\omega) = g_0(\omega - \Sigma(\omega)). \quad (142)$$

В окрестности порога локализации, определяемого из соотношений (48) и (47), величина  $\omega - \Sigma(\omega)$  мала, поэтому в этой окрестности  $g(\omega)$  можно заменить на  $g_0(\omega)|_{\omega=\epsilon(0)}$ . Следовательно, в окрестности порога локализации для оценки  $g(\omega)$  можно использовать выражения (141). Вследствие подобия зонных структур полупроводников, имеющих одинаковые кристаллические структуры, функция Грина  $g_0(\epsilon(0))$  зависит только от ширины соответствующей разрешенной зоны  $E_b$ :

$$g_0(\omega) \Big|_{\omega=\epsilon(0)} = \frac{E_a}{E_b} g_0(E_a), \quad (143)$$

где  $g(E_a)$  — величина функции Грина при фиксированном значении ширины разрешенной зоны  $E_a$ . Используя это соотношение, перейдем от безразмерного интеграла  $I_3$  для ГЦК решетки к размерной функции  $g_0(\omega)$  в окрестности порога локализации

$$g_0(\epsilon(0)) = \frac{4I_3}{3E_b} = \frac{1.792881 \dots}{E_b} \cong \frac{1.79}{E_b}. \quad (144)$$

Для вычисления порога локализации электронов в твердом растворе и плотности состояний в окрестности порога, в соответствии с выражениями (42)–(48), требуется знание массового оператора  $\text{Re}\Sigma \approx B_0(\omega)$  и его функциональной производной  $\text{Re}\delta\Sigma/\delta g = B_1(\omega)$  в окрестности вещественной оси комплексной переменной  $g$ . В результате имеем следующую формулу для расчета величины энергетического зазора между порогом локализации тяжелых дырок и точкой  $E(\Gamma_1^c)$ :

$$E(c_1^{(1)}, c_2^{(1)}, c_1^{(2)}, c_2^{(2)}) = E_0 + \frac{\partial E_0}{\partial \ln \Omega} \epsilon(\Omega) - \sum_{\alpha=1}^2 B_0^{(\alpha)}(c_1^{(\alpha)}, c_2^{(\alpha)}) - \frac{m^3}{2\pi^2} \sum_{\alpha=1}^2 \left[ B_1^{(\alpha)}(c_1^{(\alpha)}, c_2^{(\alpha)}) \right]^2. \quad (145)$$

Заметим, что все слагаемые, содержащие произвольные параметры  $u_1, u_2, u_3, u_4$  в этой формуле, взаимно уничтожаются. Поэтому в промежуточных расчетах перечисленные параметры целесообразно положить равными нулю. Тогда и величина  $V_3^{(\alpha)}(\Omega) \equiv 0$ . Наконец, последнее слагаемое в формуле (145), содержащее  $B_1^{(\alpha)}(c_1^{(\alpha)}, c_2^{(\alpha)})$ ,

для полупроводниковых твердых растворов  $A^{III}B^{III}$  оказывается не превосходящим погрешности экспериментальных измерений ширины запрещенной зоны, поэтому оно может быть опущено. В итоге расчетная формула для зависимости ширины запрещенной зоны твердого раствора  $Al_{c_1^{(1)}}Ga_{c_2^{(1)}}In_{1-c_1^{(1)}-c_2^{(1)}}P_{c_1^{(2)}}As_{c_2^{(2)}}Sb_{1-c_1^{(2)}-c_2^{(2)}}$  от состава

$$E(c_1^{(1)}, c_2^{(1)}, c_1^{(2)}, c_2^{(2)}) = E_0 + \frac{\partial E_0}{\partial \ln \Omega} \varepsilon(\Omega) - \sum_{\alpha=1}^2 \int_0^{\infty} e^{-t} \frac{\sum_{k=1}^2 c_k^{(\alpha)} (V_k^{(\alpha)}) \exp(g V_k^{(\alpha)} t)}{1 - \sum_{k=1}^2 c_k^{(\alpha)} [1 - \exp(g V_k^{(\alpha)} t)]} dt, \quad (146)$$

где  $V_i^{(\alpha)}$ ,  $V_j^{(\alpha)}$ ,  $E_0$ ,  $\partial E_0 / \partial \ln \Omega$  определяются из соотношений (124), (125), (134), (131) соответственно. Заметим, что величина  $g$ , содержащаяся в подынтегральной функции этого соотношения, определяется по формуле (144), в которой в качестве  $E_b$  подставляется значение ширины подзоны тяжелых дырок кристалла нулевого приближения, зависящей от состава твердого раствора.

### 3.6. Прогнозирование связанных состояний электронов на одиночных изоэлектронных примесях

Наличие локализованных состояний электронов — одна из характерных особенностей неупорядоченных систем. В твердых растворах структурной единицей случайного потенциала является возмущающий потенциал примеси; в соответствии с этим локализованные состояния электронов — это связанные состояния их на всевозможных „комплексах“ из примесных атомов.

Первые теоретические работы, посвященные изоэлектронным примесям, были выполнены в конце 1960-х — начале 1970-х гг. [86–88]. Одной из первых работ по прогнозированию связанных состояний электронов на одиночных изоэлектронных примесях, является работа Балдереси и Хопфилда [89]. Их рассмотрение основано на модели Лифшица–Костера–Слэтера (1), согласно которой условие появления связанного состояния электрона на одиночной примеси имеет вид (2)

$$\alpha = V_0 g_0(\epsilon(0)) > 1. \quad (147)$$

В качестве возмущающего потенциала  $V_0$  в этой работе была взята экранированная разность псевдопотенциалов замещающего и замещаемого атомов, функция Грина  $g_0(\epsilon(0))$  находилась численными методами, учитывались также искажения решетки в окрестности примесного атома. В этой работе было рассмотрено 8 систем: изоэлектронные примеси германий, олово, свинец в кремнии; мышьяк, сурьма, висмут в фосфиде галлия; селен, теллур в сульфиде цинка. В пяти системах

расчеты согласуются с экспериментом, в одной — не согласуются, а в двух системах экспериментальные данные в то время отсутствовали.

В работах Коулсона с сотрудниками [90–92] исследовано распределение электронной плотности и вычислены эффективные ионные заряды атомов в полупроводниковых соединениях  $A^N B^{VIII-N}$  (включая  $A^{III} B^V$ ). В работе [93] показано, что возмущающие потенциалы изоэлектронных примесей в растворах полупроводников  $A^{III} B^V$  коррелируют с разностью эффективных ионных зарядов [90] замещающих и замещаемых атомов. Однако следует отметить, что эффективные ионные заряды атомов в полупроводниковых соединениях  $A^N B^{VIII-N}$  не относятся к числу „хорошо определенных“ понятий [94]. В частности, имеется существенное расхождение в величинах этих зарядов, получаемых из квантово-химических методов [90] и из динамики решетки [95].

В работе [60] выполнено прогнозирование локальных уровней на одиночных изоэлектронных примесях. Матричные элементы возмущающих потенциалов определялись по зонным структурам компонентов растворов с использованием допущения (112). Для функции Грина  $g_0(\epsilon(0))$  при этом использовалась более грубая оценка, чем (144). Согласно выводам этой работы, в 7 системах из рассмотренных 45 следует ожидать наличия локальных уровней.

Существенное улучшение результатов [60] было выполнено в работах [77,96], в которых возмущающий потенциал рассчитывался по уравнениям (131), (134). В этих работах учтена однородная часть деформации кристаллической решетки, обусловленной различиями атомных размеров замещающих и замещаемых атомов, зависимость матричных элементов возмущающих потенциалов изоэлектронной примеси от деформации решетки, улучшена оценка для функции Грина  $g_0(\epsilon(0))$ . В работе [96] вычислены величины  $\alpha$  (147) для изоэлектронных примесей элементов III и V групп Периодической системы в полупроводниковых соединениях  $A^{III} B^V$ : AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb — всего 36 систем. Согласно этим расчетам локализованные состояния электронов на одиночных изоэлектронных примесях следует ожидать в пяти системах: AlP: In, AlAs: Ga, AlAs: In; AlSb: Ga, AlSb: In. Результаты расчетов в большинстве случаев согласуются с результатами, представленными в работах [5,89,97]. Расхождение имеет место лишь для системы InP: Al (согласно [96] уровня нет, согласно [97] — есть, экспериментальных данных нет).

Таким образом:

- 1) природа короткодействующей части возмущающего потенциала изоэлектронной примеси в полупроводниковых системах  $A^{III} B^V$  остается неясной;
- 2) короткодействующая часть потенциала изоэлектронной примеси связана с перераспределением электронной плотности в окрестности примесного центра и коррелирует с эффективными ионными зарядами по Коулсону;

3) матричные элементы возмущающего потенциала при определенных условиях могут быть оценены исходя из зонных структур компонентов растворов и использованы для прогнозирования как связанных состояний электронов на одиночных примесях, так и для расчета электронной структуры твердых растворов полупроводников.

### 3.7. Энергетический спектр и эффективный потенциал заряженных примесей в изоэлектронных растворах

Теория легирования изоэлектронных растворов заряженной примесью предложена в работе [71]. Основная идея работы состоит в следующем. Рассматривается трехкомпонентный твердый раствор, состоящий из основного вещества А и примесей двух сортов В (изоэлектронная примесь с концентрацией  $c_1$ ) и D (заряженная примесь с концентрацией  $c_2 \ll 1$ ). Вначале учитываются объемные эффекты, обусловленные введением примеси. В качестве кристалла нулевого приближения выбирается идеальный кристалл вещества А, приведенный с помощью однородной деформации к объему раствора  $A_{1-c_1-c_2}B_{c_1}D_{c_2}$ .

Концентрация  $c_1$  изоэлектронной примеси В предполагается произвольной, а концентрация гетеровалентной (заряженной) примеси D — исчезающе малой. Массовый оператор  $\Sigma(c_1, V_1; c_2, V_2)$  предполагается заданным (например, формулой (70)). В этом случае имеем

$$\Sigma(c_1, V_1; c_2, V_2) \approx \Sigma(c_1, V_1; 0, V_2) + c_2 \left[ \frac{\partial \Sigma(c_1, V_1; c_2, V_2)}{\partial c_2} \right]_{c_2=0}. \quad (148)$$

Далее выделяются слагаемые, не зависящие от потенциала заряженной примеси  $V_2$ , а оставшиеся слагаемые представляются как  $T$ -матрица некоторого эффективного потенциала  $\tilde{V}$ :

$$\Sigma(c_1, V_1; c_2, V_2) = \Sigma(c_1, V_1) + c_1 c_2 \frac{\partial \Sigma(c_1, V_1)}{\partial c_1} + c_2 T(\tilde{V}), \quad (149)$$

где

$$T(\tilde{V}) = \tilde{V} [1 - g_1 \tilde{V}]^{-1}, \quad (150)$$

$$g_1 = [\omega - H_0 - \Sigma(c_1, V_1; 0, 0)]^{-1}. \quad (151)$$

Отсюда найдем эффективный потенциал  $\tilde{V}$

$$\begin{aligned} \tilde{V} &= V_2 + \left\{ g_2(\omega) - \left[ c_1 \frac{\partial \Sigma(c_1, V_1)}{\partial c_1} \right]^{-1} \right\}^{-1} \\ &= V_2 - c_1 V_1 - c_1 (1 - c_1) V_1 g_2(\omega) V_1 \\ &\quad - c_1 (1 - c_1) (1 - 3c_1) V_1 g_2(\omega) V_1 g_2(\omega) V_1 \dots, \quad (152) \end{aligned}$$

где

$$g_2(\omega) = (1 - g_1 V_2)^{-1} g_1 = [\omega - H_0 - \Sigma(c_1, V_1) - V_2]^{-1} \quad (153)$$

— функция Грина электрона в твердом растворе с одиночной заряженной примесью, усредненная по распределению изоэлектронной примеси.

Заметим, что матричные элементы разности  $\tilde{V} - V_2$ , взятые на блоховских функциях электрона в кристалле нулевого приближения, не зависят от  $\mathbf{p}, \mathbf{p}'$ , поскольку от  $\mathbf{p}, \mathbf{p}'$  не зависят матричные элементы  $\langle \mathbf{p} | V_1 | \mathbf{p}' \rangle$ . Поэтому эффективный потенциал дальнедействующей примеси в твердом растворе изоэлектронного замещения отличается от ее потенциала в кристалле нулевого приближения на короткодействующую часть, зависящую от состава раствора  $c_1$ , потенциалов обоих типов примесей  $V_1, V_2$  и энергетического параметра  $\omega$ .

Как и следовало ожидать, в предельных случаях  $c_1 = 0$  и  $c_1 = 1$  формула (152) приводит к следующим значениям эффективного потенциала:

$$\tilde{V} \Big|_{c_1=0} = V_2; \quad \tilde{V} \Big|_{c_1=1} = V_2 - V_1. \quad (154)$$

Связанные состояния электрона на заряженной примеси в твердом растворе определяются полюсами функции Грина  $g_2(\omega)$ . Поскольку оператор  $g_2(\omega)$  диагонализуется на собственных функциях оператора  $H_0 + V_2$ , то энергетические уровни  $\omega_i$  заряженной примеси в растворе являются корнями уравнения

$$\omega_i = E_i + \Sigma(c_1, V_1; 0, 0; g_1), \quad (155)$$

где  $E_i$  — энергии связанных состояний электрона в кристалле нулевого приближения, т.е. она зависит от состава твердого раствора

$$E_i = E_i(c_1). \quad (156)$$

Заметим также, что  $\Sigma(c_1, V_1; 0, 0; g_1)$  зависит от  $\omega_i$  через посредство  $g_1$ .

Сдвигая начало отсчета для  $\omega_i$  в границу токовых состояний твердого раствора  $\omega_0$ , определяемую формулами (47), (48), найдем уравнение для дискретной части спектра дальнедействующей примеси

$$\begin{aligned} \tilde{\omega} &= \omega_i - \omega_0 \\ &= E_i + [\Sigma(\omega_0 + \tilde{\omega}) - \text{Re} \Sigma(\omega_0)] + \frac{m^3}{2\pi^2} [B_1(\omega_0)]^2. \quad (157) \end{aligned}$$

Таким образом, для нахождения спектра дальнедействующей примеси в твердом растворе изоэлектронного замещения достаточно решить две более простые задачи:

- 1) определить спектр дальнедействующей примеси в идеальном кристалле нулевого приближения как функции от объема его элементарной ячейки;
- 2) вычислить массовый оператор электрона в сплаве в отсутствие дальнедействующей примеси как функции концентрации  $c_1$  и энергетического параметра  $\omega$ .

В работе [70] по данной методике выполнены численные расчеты зависимости глубин залегания глубоких акцепторных уровней  $\text{Cu}^-$ ,  $\text{Zn}^{--}$ ,  $\text{Au}^-$  от состава твердого раствора германий–кремний и получено хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными.

#### 4. Нерешенные проблемы и перспективы

Полупроводниковые твердые растворы изоэлектронного замещения составляют особый класс. Как правило, эти растворы существуют во всем интервале составов. При этом изовалентные растворы сохраняют многие свойства идеальных кристаллов, которые плавно изменяются с изменением состава. Это способствует решению проблемы получения материалов с заранее заданным комплексом свойств (параметры кристаллической решетки, эффективные массы носителей, ширины запрещенных зон, энергий связанных состояний электронов на легирующих примесях в растворах и др.).

К числу первых монографий по электронным свойствам твердых растворов полупроводников относятся работы Горюновой [98,99] и Алмазова [100]. Наиболее полная информация регулярно уточняется и дополняется в серии монографий [82].

Экспериментальные исследования электронных свойств „почти идеальных“ кристаллов и „реальных“ неупорядоченных систем в общем представляют собой проблемы примерно одинаковой сложности. Совершенно иное дело — теоретическое исследование. Даже самая „незначительная“ модификация модели часто приводит к совершенно катастрофическому усложнению задачи. Если для идеального кристалла в силу симметрии задачи требуется решить уравнение Шредингера в пределах элементарной ячейки, то для реального вещества или твердого раствора приходится иметь дело со случайным потенциалом в масштабах всего образца. Это вынуждает создавать все более изощренный математический аппарат для решения возникающих проблем. В частности, значительный прогресс в понимании электронной структуры связан с методами функционального интегрирования [35,52], нестандартного (т.е. неархимедова) анализа [26,27], теории меры и эргодической теории, суперанализа [57] и др. Однако само обилие используемых методов свидетельствует о том, что мы находимся еще в самом начале построения последовательной теории электронной структуры реальных веществ.

Основные нерешенные проблемы теории полупроводниковых твердых растворов могут быть (довольно условно) подразделены на две группы.

Первая группа проблем — это проблема обоснованного выбора физических моделей.

1. Неизвестна природа короткодействующей части возмущающего потенциала изоэлектронной примеси в полупроводниковых твердых растворах, включая системы  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ . В модели Лифшица предполагается, что

матричные элементы возмущающего потенциала могут быть охарактеризованы единственным параметром, однако даже учет искажений кристаллической решетки в окрестности примеси вынуждает заметно увеличивать число необходимых параметров.

2. Неизвестен характер распределения атомов в растворах. В рамках модели Лифшица учитывается простейшая корреляция в распределении атомов по узлам решетки — невозможность попадания двух или более атомов в один узел. В реальности следует учитывать межатомные взаимодействия, которые могут приводить к появлению сверхструктур и кластеров даже при малых концентрациях примеси — своего рода примесных „комплексов“. Именно эти комплексы приводят к появлению хвостов плотности состояний, прыжковой проводимости и прочим специфическим особенностям свойств неупорядоченных систем. С другой стороны, имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о том, что параметры квазичастиц в изоэлектронных твердых растворах плавно изменяются с изменением состава. В некоторой мере этот экспериментальный факт может служить апостериорным оправданием использования модели Лифшица с учетом необходимых модификаций.

3. Помимо примесей замещения в твердых растворах имеется масса других типов дефектов (вакансии, дислокации, примеси внедрения, неоднородности различных масштабов и т.д.).

Вторая группа проблем — разработка и использование эффективных методов количественного анализа физических моделей твердых растворов полупроводников.

1. Развитие и обобщение существующих методов и приближений, используемых в расчетах электронной структуры полупроводниковых растворов. Прежде всего это касается обобщения самосогласованного одноузельного приближения в кумулянтных разложениях. Очень важные и перспективные результаты в этом направлении получены в работах [101,102], однако численной реализации в применении этих результатов к исследованию электронной структуры твердых растворов пока не нашли.

2. Корректный учет деформационных эффектов решетки, связанных с различиями атомных размеров компонентов растворов. Использованное в работах [71,76–78] приближение, в котором пренебрежено неоднородной частью деформации решетки в значительной мере основано на асимптотической формуле (73), справедливо лишь при больших расстояниях от примеси  $|\mathbf{R}_n| \gg a$ , но заметный вклад в соответствующий потенциал дают и расстояния порядка нескольких  $a$ .

3. Ограниченность одноэлектронного приближения в твердых растворах. Дело в том, что в неупорядоченных системах роль многочастичных эффектов значительно более существенна, чем в идеальных кристаллах [3,4]. Этот факт известен давно, но заметного прогресса пока нет.

4. Необходимость учета такого важного фактора, как колебания решетки. При этом нужно иметь в виду, что

динамика „решетки“ должна быть построена с учетом как различий атомных масс компонентов, так и силовых констант.

5. Существенная неравновесность твердых растворов, связанная с большими временами перестройки атомной структуры твердых тел. Именно с неравновесностью твердых растворов связана значительная часть их практических применений.

6. Разработка конструктивных методов расчета электронной структуры примесных комплексов в полупроводниках. В этом направлении пока сделаны лишь первые шаги на основе уравнений Фаддеева в рамках модели Лифшица (см., например, работы [61,103]).

7. Построение теории кинетических и оптических свойств полупроводниковых твердых растворов на основе неравновесных функций Грина. Для достижения этой цели достаточно знать явную функциональную зависимость массового оператора от функции Грина (38). В некоторых простейших приближениях решение этой задачи представлено в работах [104–106].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (в рамках государственного заказа).

## Список литературы

- [1] В.В. Емцев, Т.В. Машовец. *Примеси и точечные дефекты в полупроводниках*. (М., Радио и связь, 1981).
- [2] Н. van Haeringen. *J. Math. Phys.*, **24** (5), 1274 (1983).
- [3] К.Б. Толпыго. *ФТТ*, **11** (10), 2846 (1969).
- [4] В.А. Тележкин, К.Б. Толпыго. *ФТТ*, **19** (10), 3031 (1977).
- [5] В.К. Баженов, В.И. Фистуль. *ФТП*, **18** (8), 1345 (1984).
- [6] И.М. Лифшиц. *УФН*, **83** (4), 617 (1964).
- [7] G.F. Koster, J.C. Slater. *Phys. Rev.*, **95** (5), 1167 (1954).
- [8] Дж. Слэтер. *Диэлектрики, полупроводники, металлы* (М., Мир, 1969) с. 336–355.
- [9] И.М. Лифшиц, С.А. Гредескул, Л.А. Пастур. *ФНТ*, **2** (9), 1093 (1976).
- [10] И.М. Лифшиц, С.А. Гредескул, Л.А. Пастур. *Введение в теорию неупорядоченных систем* (М., Наука, 1982).
- [11] Л.А. Пастур. В сб.: *Теория вероятностей, математическая статистика, техническая кибернетика. Том 25, 3 (Итоги науки и техники. ВИНТИ АН СССР)* (М., 1987).
- [12] Л.А. Пастур, А.Л. Фиготин. *Случайные и почти периодические самосопряженные операторы* (М., Наука, 1991).
- [13] Г.Г. Сергеева. *ФТТ*, **7** (7), 1952 (1965).
- [14] А. Милнс. *Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках* (М., Мир, 1977).
- [15] М. Ланно, Ж. Бургуэн. *Точечные дефекты в полупроводниках. Теория* (М., Мир, 1984).
- [16] Ж. Бургуэн, М. Ланно. *Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты* (М., Мир, 1985).
- [17] Г. Матаре. *Электроника дефектов в полупроводниках* (М., Мир, 1974).
- [18] А.М. Стоунхэм. *Теория дефектов в твердых телах* (М., Мир, 1971) т. 1, 2.
- [19] С.В. Булярский, В.И. Фистуль. *Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках* (М., ФМЛ, 1997).
- [20] M. Jaros. *Adv. Phys.*, **29** (3), 409 (1980).
- [21] S.T. Pantelides. *Rev. Mod. Phys.*, **50** (4), 797 (1978).
- [22] А.Б. Ройшин. *ФТП*, **8** (1), 3 (1974).
- [23] R. Rennie. *Adv. Phys.*, **26** (3), 285 (1977).
- [24] D. Chattopadhyay, H.J. Queisser. *Rev. Mod. Phys.*, **53** (4), 745 (1981).
- [25] F. Bassani, G. Iadonisi, B. Preziosi. *Rep. Progr. Phys.*, **37** (9), 1099 (1974).
- [26] S. Albeverio, F. Gesztesy, R. Нøegh-Krohn, H. Holden, P. Exner. *Solvable Models in Quantum Mechanics* (Providence, AMS, 2005).
- [27] С. Альбеверю, Й. Фенстад, Р. Хеэг-Крон, Т. Линдстрём. *Нестандартные методы в стохастическом анализе и математической физике* (М., Мир, 1990).
- [28] Ю.Н. Демков, В.Н. Островский. *Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике* (Л., ЛГУ, 1975).
- [29] В.Б. Беляев. *Лекции по теории малочастичных систем* (М., Энергоатомиздат, 1986).
- [30] V.F. Haas; T. Frederico; B.V. Carlson; F.B. Guimarães. *Nucl. Phys. A*, **728**(3–4), 379 (2003).
- [31] P.W. Anderson. *Phys. Rev.*, **109** (5), 1492 (1958).
- [32] Дж. Займан. *Модели беспорядка* (М., Мир, 1982).
- [33] T. Ziman. *Phys. Rev. B*, **26** (12), 7066 (1982).
- [34] A. Eilmes, R.A. Römer. *Phys. Status. Solidi B*, **241** (9), 2079 (2004).
- [35] J.M. Luttinger, R. Tao. *Ann. Phys. (USA)*, **145** (1), 185 (1983).
- [36] P. Lloyd. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **2** (10), 1717 (1969).
- [37] J.T. Edwards, D.J. Thouless. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, **4** (4), 453 (1971).
- [38] D.J. Thouless. *Phys. Reports*, **13** (3), 93 (1974).
- [39] M. Saitoh. *Phys. Lett. A*, **33** (1), 44 (1970).
- [40] M. Saitoh. *Progr. Theor. Phys.*, **45** (3), 746 (1971).
- [41] F. Wegner. *Z. Phys. B*, **44** (1), 9 (1981).
- [42] F. Constantinescu, J. Fröhlich, T. Spencer. *J. Stat. Phys.*, **34** (3–4), 571 (1984).
- [43] L.A. Pastur. *Comm. Math. Phys.*, **75** (2), 179 (1980).
- [44] F. Delyon, B. Souillard. *Commun. Math. Phys.*, **94** (2), 289 (1984).
- [45] W. Craig, B. Simon. *Commun. Math. Phys.*, **90** (2), 207 (1983).
- [46] D. Simon, M. Taylor, T. Wolff. *Phys. Rev. Lett.*, **54** (14), 1589 (1985).
- [47] N.F. Mott. *Adv. Phys.*, **16** (61), 49 (1967).
- [48] А.И. Базь, Я.Б. Зельдович, А.М. Переломов. *Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике* (М., Наука, 1971).
- [49] А.Л. Эфрос. *УФН*, **126** (1), 41 (1978).
- [50] М.В. Садовский. *УФН*, **133** (2), 223 (1981).
- [51] В.Л. Бонч-Бруевич. *УФН*, **140** (4), 583 (1984).
- [52] В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, Р. Кайпер, А.Г. Миронов и др. *Электронная теория неупорядоченных полупроводников* (М., Наука, 1981).
- [53] T.C. Lubensky. *Lect. Notes Phys.*, **149**, 199 (1981).
- [54] К.Б. Ефетов, А.И. Ларкин, Д.Е. Хмельницкий. *ЖЭТФ*, **79** (3), 1120 (1980).
- [55] К.Б. Ефетов. *ЖЭТФ*, **82** (3), 872 (1982).
- [56] К.В. Efetov. *Adv. Phys.*, **32** (1), 53 (1983).

- [57] K.B. Efetov. *Supersymmetry in Disorder and Chaos* (Cambridge, CUP, 1999).
- [58] Р. Ньютон. *Теория рассеяния волн и частиц* (М., Мир, 1969).
- [59] Г. Эренрайх, Л. Шварц. *Электронная структура сплавов* (М.: Мир, 1979).
- [60] А.Ю. Захаров, Я.Я. Щербак. ФТП, **10** (4), 775 (1976).
- [61] А.Ю. Захаров, Я.Я. Щербак. ФТП, **13** (10), 1906 (1079).
- [62] P. Soven. Phys. Rev., **156** (3), 809 (1967).
- [63] F. Yonezawa. Progr. Theor. Phys., **31** (3), 357 (1964).
- [64] F. Yonezawa, T. Matsubara. Progr. Theor. Phys., **35** (3), 357 (1966); Progr. Theor. Phys., **35** (3), 759 (1966).
- [65] F. Yonezawa. Progr. Theor. Phys., **40** (4), 734 (1968); Progr. Theor. Phys., **39** (4), 1076 (1968).
- [66] F. Yonezawa, R. Morigaki. Progr. Theor. Phys. Suppl., № 53, 1 (1973).
- [67] T. Matsubara. Progr. Theor. Phys. Suppl., № 46., 326 (1970).
- [68] Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках* (М., Наука, 1972).
- [69] A. Blacha, H. Presting, M. Cardona. Phys. Status Solidi B, **126** (1), 11 (1984).
- [70] А.Ю. Захаров, М.В. Кравченко. ФТП, **16** (8), 1521 (1982).
- [71] А.Ю. Захаров, М.В. Кравченко. ФТТ, **26** (9), 2615 (1984).
- [72] М.А. Кривоглаз. *Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами* (М., Наука, 1967).
- [73] Л.Д. Фаддеев. *Математические вопросы квантовой теории рассеяния для системы трех частиц*. Тр. Математического ин-та им. В.А. Стеклова АН СССР (М.–Л., Изд-во АН СССР, 1963) т. 69.
- [74] Э. Шмид, Х. Цигельман. *Проблема трех тел в квантовой механике* (М., Наука, 1979).
- [75] А.Ю. Захаров. ФТП, **9** (3), 425 (1975).
- [76] А.Ю. Захаров. ФТТ, **15** (5), 1274 (1975).
- [77] А.Ю. Захаров, Л.П. Мироненко. Укр. физ. журн., **35** (1), 119 (1990).
- [78] А.Ю. Захаров, Л.П. Мироненко. Изв. вузов. Физика, **33** (3), 58 (1990).
- [79] В. Пол, Д. Варшауэр. В сб.: *Твердые тела под высоким давлением* (М., Мир, 1966) с. 205.
- [80] П.И. Баранский, В.П. Клочков, И.В. Потыкевич. *Полупроводниковая электроника. Справочник* (Киев, Наук. думка, 1975).
- [81] *Физико-химические свойства полупроводниковых материалов. Справочник* (М., Наука, 1978).
- [82] *Semiconductors and Semimetals* (Academic Press–Elsevier, 1966–2013) v. **1–89**.
- [83] G.N. Watson. Quart. J. Math. (Oxford), **10** (1), 266 (1939).
- [84] Э.В. Монролл. В сб.: *Прикладная комбинаторная математика* (сб. переводов под ред. Э. Беккенбаха) (М., Мир, 1968) с. 9.
- [85] G.S. Joyce. J. Phys. A: Math. Theor., **44** (31), 315202 (2011).
- [86] R.A. Faulkner. Phys. Rev., **175** (3), 991 (1968).
- [87] J.W. Allen. J. Phys. C: Sol. St. Phys., **4** (14), 1936 (1971).
- [88] W. Czaja. Festkörperprobleme (Adv. Solid State Phys.), **11**, 65 (1971).
- [89] A. Baldereschi, J.J. Hopfield. Phys. Rev. Lett., **28** (3), 171 (1972).
- [90] C.A. Coulson, L.B. Redeи, D. Stocker. Proc. Royal Soc. (London) A, **270** (1342), 357 (1962).
- [91] L.B. Redeи. Proc. Royal Soc. (London) A, **270** (1342), 383 (1962).
- [92] D. Stocker. Proc. Royal Soc. (London) A, **270** (1342), 397 (1962).
- [93] Yu.A. Bratashevskii, A.Yu. Zakharov, Yu.M. Ivanchenko. Sol. St. Commun., **15** (11/12), 1777 (1974).
- [94] F. Stern. In: Sol. St. Phys. (F. Seitz, D. Turnbull, eds.), **15**, 300 (1963).
- [95] K. Hübner. Phys. Lett., **31** (7), 365 (1970).
- [96] А.Ю. Захаров, Л.П. Мироненко. Укр. физ. журн., **34** (3), 421 (1989).
- [97] P. Vogl. Adv. Electron. and Electron Phys., **62**, 101 (1984).
- [98] Н.А. Горюнова. *Твердые растворы замещения в соединениях со структурой цинковой обманки* (М., Изд-во АН СССР, 1955).
- [99] Н.А. Горюнова. *Сложные алмазоподобные полупроводники* (М., Сов. радио, 1968).
- [100] А.Б. Алмазов. *Электронные свойства полупроводниковых твердых растворов* (М., Наука, 1966).
- [101] Yu.M. Ivanchenko, A.A. Lisyanskii. Physica A, **107** (3), 567 (1981).
- [102] Yu.M. Ivanchenko, A.I. Kozinskaya, A.A. Lisyanskii. Sol. St. Commun., **38** (4), 297 (1981).
- [103] С.Б. Борисов, Ю.А. Гененко, А.Ю. Захаров, Я.Я. Щербак. В кн.: *Легирование полупроводников* (М., Наука, 1982) с. 5.
- [104] A.Yu. Zakharov, Yu.M. Ivanchenko. Sol. St. Commun., **19** (6), 533 (1976).
- [105] А.Ю. Захаров, Ю.М. Иванченко. ФНТ, **4** (1), 41 (1978).
- [106] A.Yu. Zakharov. Trans. Theory and Statistical Phys., **37** (5–7), 613 (2008).

Редактор Т.А. Полянская

## Theory of electronic structure in semiconductor substitutional solid solutions. Analytic approaches

A.Yu. Zakharov

Yaroslav-the-Wise Novgorod State University  
173003 Veliky Novgorod, Russia

**Abstract** The paper contains a review of the electronic structure in disordered semiconductor substitutional solid solutions prognosis. The special attention is given to methods of analytical study for existing models of solid solutions. The approximate equation for localization edge of electrons states in the Lifshits's model is presented. The accuracy of this equation is estimated.

The contributions of different scattering mechanisms into electronic self-energy are estimated.

A detailed analysis of volume effects is fulfilled. Methods of impurity potentials matrix elements evaluation by band structures of solid solutions constituents with account of volume effects are given. A theory of charged impurities energy structure in isolectronic solid solution is presented.