

# Глава 1. Основные модели электронного спектра точечного дефекта

## *Электронные состояния в реальном полупроводниковом кристалле*

Электрон в идеальной кристаллической решетке с одинаковой вероятностью может находиться вблизи любого узла решетки благодаря строгой периодичности кристаллического потенциала. Следовательно, волновая функция электрона в идеальном кристалле, соответствующая разрешенному состоянию энергетического спектра, есть периодическая функция, делокализованная в координатном пространстве. В этом случае состояния электрона называют распространёнными, и движение электрона в решетке можно с хорошей степенью точности описать как движение свободной частицы, вводя такие параметры, как квазиимпульс и эффективная масса. Это касается таких возбужденных состояний идеального кристалла как электрон проводимости, дырка, экситон.

В реальных полупроводниках кристаллическая решетка несовершенна, она содержит дефекты. Дефекты делятся на протяженные (например, дислокации) и точечные. К точечным дефектам относятся вакансии, собственные атомы в междоузлии, примеси.

Дефекты порождают потенциалы, являющиеся нарушениями периодического потенциала решетки, они возмущают электронные состояния кристаллов. Ионы примесных атомов (примесные центры) являются одними из наиболее часто встречающихся и практически важных дефектов. Наличие примесных ионов может привести к тому, что кроме распространённых состояний в кристалле появятся состояния, соответствующие движению электронов около примесных центров. Энергии таких связанных состояний лежат в пределах запрещенной зоны.

Важным параметром, характеризующим примесный центр, является энергия ионизации  $E_i$  (энергия, необходимая для того, чтобы оторвать электрон от центра). В соответствии со значением  $E_i$  примеси можно разделить на мелкие и глубокие. Для мелких примесных центров энергия ионизации много меньше ширины запрещенной зоны ( $E_i \ll E_g$ ).

Мелкие примеси бывают двух типов — доноры и акцепторы. Донор — примесный атом, число валентных электронов которого больше числа валентных электронов атомов основной решетки. Избыточный электрон оказывается слабо связанным и при возбуждении может легко перейти в зону проводимости. Энергетический уровень, соответствующий связанному состоянию избыточного электрона на доноре, лежит вблизи зоны проводимости. Акцептор — примесный центр, число валентных электронов которого меньше числа валентных электронов замещаемых атомов. Такой центр может легко захватить элек-

трон из валентной зоны, Энергетический уровень акцептора лежит вблизи валентной зоны.

Оптические свойства реальных полупроводников существенно зависят от свойств и концентрации дефектов. В таком полупроводнике появляются дополнительные каналы излучательной рекомбинации, обусловленные переходами примесный уровень — разрешенная зона, примесь — примесь (донорно-акцепторные пары), излучательной рекомбинацией экситонов, связанных на примесных центрах (экситонно-примесные комплексы). Важное влияние на результат взаимодействия света с кристаллом оказывают конкурирующие безызлучательные процессы.

### ***Волновая функция электрона, связанного с примесным центром***

Если в кристалле есть изолированный центр, то потенциальная энергия электрона может быть представлена в виде суммы  $V(r) + V_0(r)$ , где  $V(r)$  — потенциал идеальной кристаллической решетки, а  $V_0(r)$  — потенциал примеси. В этом случае уравнение Шредингера для волновой функции электрона можно записать следующим образом:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V(r) + V_0(r) \right\} \psi(r) = E \psi(r). \quad (1.1)$$

Ясно, что подход к решению такой задачи зависит от выбора потенциала примесного центра. Если потенциал примеси — медленно меняющаяся функция, то есть  $V_0(r) \gg |V_0(r) - V_0(r + a_0)|$ , где  $a_0$  — постоянная решетки, то потенциал примеси можно рассматривать как малое возмущение потенциала идеальной кристаллической решетки. Это позволяет значительно упростить решение задачи о нахождении собственных функций и энергетического спектра электрона в кристалле с примесью. Упрощение состоит в том, что мы можем воспользоваться результатом, полученным для идеального кристалла. В приближении слабо связанных электронов влияние периодического потенциала решетки на движение электрона учитывается с помощью эффективной массы, приписываемой электрону и дырке. Медленно меняющийся потенциал может успешно использоваться для описания кристаллической решетки, содержащей мелкие примесные центры, так как энергия связи электрона на таком центре мала и, следовательно, энергетический спектр кристалла изменяется незначительно.

Будем искать решения уравнения (1.1) в виде линейной комбинации волновых функций электрона в идеальном кристалле. Волновая функция электрона в идеальном кристалле может быть представлена с помощью функций Блоха:  $\varphi_{nk} = U_{nk}(r) \exp(ikr)$ . Однако для описания локализованных состояний удобно

воспользоваться функциями Ванье, которые являются Фурье-образами блоховской функции:

$$\begin{aligned} a_n(r, r_m) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \exp(-ikr_m) \varphi_{mk}(r) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \exp(-ik(r - r_m)) U_{nk}(r) = a_n(r - r_m) \end{aligned} \quad (1.2)$$

Функция Блоха локализована в  $k$ -пространстве. В отличие от нее функция Ванье локализована в обычном пространстве (она имеет максимум в точке, соответствующей узлу решетки  $r_m$ , и быстро убывает при возрастании  $r$ ).

И функции Ванье, и функции Блоха представляют собой полные ортонормированные системы функций. Поэтому волновая функция электрона, локализованного на примеси, может быть представлена в виде линейной комбинации либо по функциям Блоха, либо по функциям Ванье:

$$\psi(r) = \sum_n \sum_k C_n(k) \varphi_n(k, r) \quad (1.3)$$

$$\psi(r) = \sum_n \sum_m F_n(r_m) a_n(r - r_m), \quad (1.4)$$

где  $C_n(k)$  — коэффициенты разложения волновой функции электрона, локализованного на примеси, по функциям Блоха,  $F_n(r_m)$  — коэффициенты разложения по функциям Ванье. Функция  $F_n(r_m)$  зависит от пространственных координат,  $C_n(k)$  — от координат пространства импульсов.

Рассмотрим представление волновой функции электрона в виде разложения по функциям Блоха (1.3). При построении волновой функции мелкой примеси, для которой  $E_i \ll E_g$ , в разложении можно ограничиться одной ближайшей зоной (для доноров — зоной проводимости, для акцепторов — валентной зоной). При пренебрежении слагаемыми, соответствующими вкладам электронных состояний от других разрешенных зон, ошибка составляет величину порядка  $\frac{E_i}{E_g}$ . Тогда выражение (1.3) можно представить в виде:

$$\psi(r) = \sum_k C_k \varphi(k, r) = \sum_k C_k U_k \exp(ikr),$$

где  $U_k(r)$  — модулирующий множитель функции Блоха. Если экстремум разрешенной зоны находится в  $\Gamma$ -точке, то  $U_k(r)$  можно разложить в ряд Тейлора

$$\text{вблизи точки } k = 0: \quad U_k(r) = U_k(r)|_{k=0} + \frac{\partial U(r)}{\partial k} k + \dots$$

Чем мельче уровень и чем меньшим количеством членов разложения можно обойтись, тем меньшее число разрешенных состояний принимает участие в формировании примесного уровня. Интервал в  $k$ -пространстве, занимаемый этими состояниями, мал. В этом случае функцию  $U_k(r)$  можно с хорошей точно-

стью заменить первым членом разложения в ряде Тейлора  $U_k(r)|_{k=0}$ , принимая, что функция слабо зависит от  $k$ . Тогда:

$$\psi(r) = U_0(r) \sum C_k \exp(ikr) \quad (1.5),$$

где  $U_k|_{k=0} = U_0(r)$ . С другой стороны,  $\psi(r) = \sum_m F(r_m) a(r - r_m)$ , и, так как

$$a(r - r_m) = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_k U_k \exp(ikr) \exp(ikr_m),$$

волновую функцию электрона,

связанного с примесным уровнем, можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \psi(r) &= \sum_m F(r_m) \frac{1}{N^{1/2}} \sum_k U_k \exp(ikr) \exp(ikr_m) \\ &= U_0(r) \sum_m F(r_m) \delta(r_m - r) = U_0(r) F(r) \end{aligned} \quad (1.6)$$

где  $U_0(r)$  — быстро осциллирующая функция. Сравнивая (1.6) с выражением (1.5), находим, что  $F(r) = \sum C_k \exp(ikr)$  — это Фурье-образ коэффициентов разложения волновой функции  $\psi(r)$  по функциям Блоха. Функцию  $F(r)$  называют огибающей функцией.

Можно показать, что  $F(r)$  является решением уравнения

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla_r^2 + V_0(r) \right\} F(r) = EF(r), \quad (1.7)$$

где  $m^*$  — эффективная масса, которая, вообще говоря, должна учитывать поляронный эффект, то есть взаимодействие электрона с продольными оптическими фононами (в типичных полупроводниках поляронный эффект невелик).

Следует отметить, что для акцепторов ситуация является более сложной, так как валентная зона либо вырождена, либо состоит из нескольких близко расположенных подзон. В этом случае при разложении в ряд по функциям Блоха нельзя отказаться от суммирования по  $n$ , то есть надо учитывать состояния нескольких зон.

Энергетические уровни электрона, связанного с примесным центром, определяются относительно экстремумов зоны. Зоны сферические, невырожденные. Случаи, когда  $m_x \neq m_y \neq m_z$  и зоны вырождены, будут рассмотрены позднее. Таким образом, найдя конкретный вид для огибающей  $F(r)$  и ее энергетический спектр, мы можем перейти к волновой функции электрона и определить его энергетический спектр.

### ***Водородоподобное приближение***

Для того чтобы решить задачу о стационарных состояниях примесного центра, необходимо задать конкретный вид потенциала. Рассмотрим атом примеси, валентность которого отличается на единицу от валентности атомов кри-

сталла. Примесный центр, создаваемый таким атомом, обладает зарядом  $e$ , потенциал примеси  $V_0(r)$  на больших расстояниях от дефекта стремится к кулоновскому:  $V_0(r) = e^2/\epsilon r$  (водородоподобное приближение). Кристалл рассматривается как сплошная среда с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  (в этом случае  $r \gg a$ , где  $r$  — расстояние между зарядами,  $a$  — постоянная решетки). Величина  $\epsilon$ , зависящая от частоты внешнего электромагнитного поля  $\omega$ , стремится к  $\epsilon_0$  при  $\omega \rightarrow 0$  (статическая диэлектрическая проницаемость) и к  $\epsilon_\infty$  при  $\omega \rightarrow \infty$ . Для ковалентного (гомеополярного) кристалла:  $\epsilon = \epsilon_\infty \cong \epsilon_0$ . Для ионного (полярного) кристалла:  $\epsilon_0$  существенно больше, чем  $\epsilon_\infty$ .

При отыскании огибающей функции  $F(r)$  подставим в уравнение (1.7) кулоновский потенциал и получим уравнение, аналогичное уравнению движения электрона в атоме водорода с учетом  $\epsilon$  и заменой  $m_0$  (масса электрона в вакууме) на  $m^*$  (эффективная масса):

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla_r^2 + \frac{e^2}{\epsilon r} \right\} F(r) = E_n F(r) \quad (1.8)$$

Здесь  $E_n$  — энергии уровней дискретного спектра, отсчитанные от края зоны, которые даются выражением

$$E_n = \frac{m^* e^4}{2\hbar \epsilon^2 n^2} = \left( \frac{m_0 e^4}{2\hbar^2} \right) \frac{m^*}{m_0} \frac{1}{\epsilon^2} \frac{1}{n^2} = \frac{R}{\epsilon^2} \frac{m^*}{m_0} \frac{1}{n^2} = \frac{13.6}{\epsilon^2} \left( \frac{m^*}{m_0} \right) \frac{1}{n^2}, \quad (1.9)$$

где  $n$  — главное квантовое число.

Энергия связи электрона (дырки) на примеси (энергия ионизации для основного состояния  $E_{n=1}$ ) равна:

$$E_D = \frac{13.6}{\epsilon^2} \left( \frac{m_e}{m_0} \right) \quad \text{для донора, и} \quad E_A = \frac{13.6}{\epsilon^2} \left( \frac{m_h}{m_0} \right), \quad (1.10)$$

так что соотношение энергий ионизации для доноров и акцепторов:

$$\frac{E_D}{E_A} = \frac{m_h}{m_e}. \quad (1.11)$$

В этом приближении энергия связи не зависит от свойств конкретного химического элемента.

Водородоподобная модель дает возможность качественно оценить положения энергетических уровней. Для донорного и акцепторного уровня в кристалле кремния, где  $\epsilon = 12$ ,  $m_e = 0,5 m_0$ ,  $m_h = 0,4 m_0$ ,  $E_D = 0,048$  эВ,  $E_A = 0,040$  эВ. Видно, что энергия ионизации донора (акцептора) в кремнии много меньше, чем ширина запрещенной зоны ( $E_{D,A} \ll E_g$  при  $E_g \approx 1$  эВ). Для доноров и акцепторов в типичном полупроводнике истинная энергия ионизации как правило близка к энергии, рассчитанной по для водородоподобной модели.

Решением уравнения (1.8) является радиальная часть волновой функции электрона на примесном центре

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \exp\left(-\frac{|r-r_0|}{a_B}\right),$$

где  $r_0$  — радиус-вектор положения примесного иона в решетке;  $a_B$  — боровский радиус. Если примесь поместить в начало координат, то

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_B}\right). \quad (1.12).$$

На рис.1.1. представлен вид огибающей функции (для основного состояния 1S).

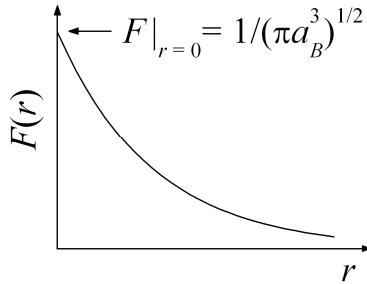


Рис.1.1. Вид огибающей функции для основного состояния 1S.

На рис. 1.2 в изображено радиальное распределение плотности вероятности найти электрон на расстоянии  $(r \div r + dr)$  от ядра, представленное в сферических координатах:  $r^2 F(r) F(r)^*$ . Эта функция имеет максимум на расстоянии, равном боровскому радиусу. Таким образом, радиус Бора имеет смысл наиболее вероятного расстояния между ионом примеси и электроном, находящимся

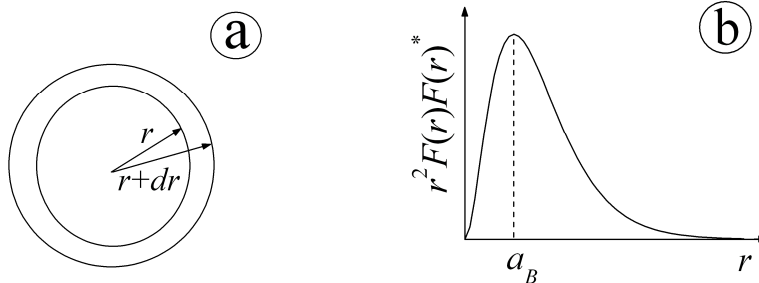


Рис.1.2. Радиальное распределение плотности вероятности местоположения электрона. а) изменение элементарного объема в зависимости от  $r$ ; б) радиальное распределение плотности вероятности для 1S-состояния.

на нижнем энергетическом уровне примеси. Для водородоподобной модели боровский радиус дается выражением:

$$a_B = \frac{\hbar^2}{m^* e^2} \varepsilon = 0.53 \left( \frac{m_0}{m^*} \right) \varepsilon \text{ [\AA]}. \quad (1.13)$$

В рамках водородоподобной модели энергетический спектр примеси и локализация электрона в пространстве определяются эффективной массой и диэлектрической проницаемостью полупроводника. В результате параметры модели характеризуют кристаллическую решетку, а не собственно примесный центр. Это является следствием выбора потенциала, описывающего вклад примесного центра во внутрикристаллический потенциал.

Связь между энергией ионизации и боровским радиусом дается выражением:

$$E_i = \frac{e^2}{2\epsilon a_B}. \quad (1.14)$$

Видно, что чем больше боровский радиус, тем меньше энергия ионизации примеси.

*Пример.* Сравним боровские радиусы для электрона, связанного на доноре, в кристаллах кремния и германия:

Кремний:  $\epsilon = 12$ ,  $m_e/m_0 = 0,5$ ,  $a_B = 13 \text{ \AA} \approx 2,5 a_0$ , где постоянная решетки  $a_0 = 5,4 \text{ \AA}$ .

Германий:  $\epsilon = 16$ ,  $m_e/m_0 = 0,2$ ,  $a_B = 42 \text{ \AA} \approx 7 a_0$ ,  $a_0 = 5,6 \text{ \AA}$ .

Следует ожидать, что водородоподобное приближение лучше описывает параметры донорных центров германия.

### **Спектроскопия примесных переходов (поглощение и люминесценция)**

Рассмотрим электронные переходы, характерные для водородоподобной системы. Это переходы между основным и возбужденными дискретными уровнями и переходы, связанные с отрывом электрона от примесного центра (переход электрона в ближайшую разрешенную зону). Для доноров и акцепторов энергии соответствующих фотонов находятся в инфракрасной области спектра. Вероятность перехода из связанного состояния в разрешенную зону:

$$W = \left| \int_V \varphi_k^*(r) \hat{V} \psi_{D,A}(r) dr \right|^2 \delta \left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m^2} - E_i - \hbar \omega \right),$$

где  $\hat{V}$  — оператор взаимодействия электрона с электромагнитной волной:

$\hat{V} = \vec{A} \hat{p}$ ;  $\vec{A} = -\frac{ic}{\omega} \vec{E}$  — векторный потенциал;  $\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial r}$  — оператор импульса;  $\varphi_k(r)$  — волновая функция электрона (дырки) в ближайшей разрешенной зоне (функция Блоха);  $\psi_{D,A}(r)$  — волновая функция электрона (дырки) на доноре (акцепторе).

Форма линии в спектре поглощения обусловлена спектральной зависимостью вероятности перехода. Поэтому для определения формы линии необходи-

мо найти зависимость волновых функций электрона в начальном и конечном состоянии от энергии или от волнового вектора  $k$ . Это можно сделать, представив  $\psi_{D,A}(r)$  в виде разложения в ряд по функциям Блоха, где коэффициенты разложения есть функции волнового вектора.

Найдем конкретный вид коэффициентов этого разложения. Как было установлено выше, коэффициенты  $C(k)$  являются также коэффициентами разложения в ряд Фурье огибающей функции  $F(r)$ . Для водородоподобной модели  $F(r)$  дается выражением (1.12), а соответствующие коэффициенты разложения выглядят следующим образом:

$$C(k) = 8\sqrt{\pi a_B^3} \frac{1}{((ka_B)^2 + 1)^2} \quad (1.15)$$

(при условии, что объем кристалла  $V_0$  принят за единицу).

Проанализируем выражение (1.15). В области малых  $k \ll 1/a_B$  коэффициенты  $C(k)$  изменяются слабо, при  $ka_B \gg 1$  они уменьшаются пропорционально  $k^{-4}$  (рис. 1.3). Видно, что чем сильнее функция локализована в координатном пространстве, тем более она размазана в  $k$ -пространстве (рис. 1.4). Это является следствием принципа неопределенности:

$$\Delta p \Delta x = \hbar, \quad \Delta p = \hbar \Delta k, \quad \Delta x \cong a_B, \quad a_B \Delta k = 1, \quad \Delta k = 1/a_B.$$

Основной вклад в процесс поглощения света дают состояния с волновыми векторами от 0 до  $1/a_B$ .

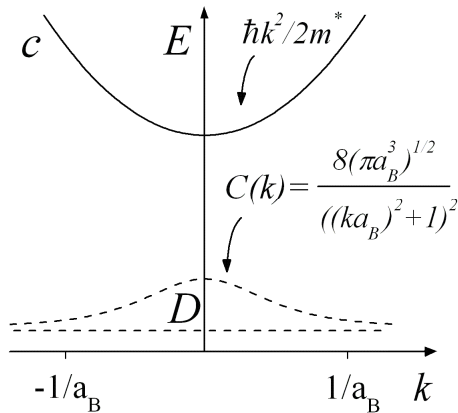


Рис. 1.3. Донорный уровень ( $D$ ) вблизи дна зоны проводимости ( $c$ ) и зависимость коэффициентов  $C(k)$  от величины волнового вектора.

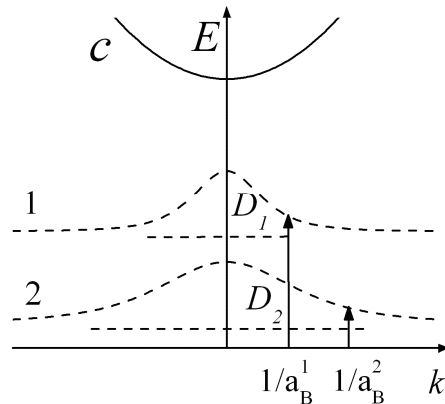


Рис.1.4. Зависимость коэффициентов  $C(k)$  от величины волнового вектора для доноров с разной энергией связи:  $E_{D1} < E_{D2}$

Получив зависимость волновых функций начального и конечного состояния от волнового вектора, можно рассчитать форму линии поглощения для перехода зона-примесь. Квантовые переходы между энергетическими уровням характеризуются мультипольными моментами, наиболее существенны элек-



трические дипольные моменты  $d = \langle \varphi_k(r) | e\vec{r} | \psi_{D,A}(r) \rangle$ , сила осциллятора которых на порядки больше, чем для мультиполей более высокого порядка (квадрупольи и т.д.). При этом необходимо учитывать правила отбора для дипольного приближения.

Вспомним, что для переходов зона-зона в кристаллах с центром инверсии существуют следующие правила отбора: если четности начального и конечного состояния разные, то переход в  $\Gamma$ -точке разрешен (коэффициент поглощения  $K \sim (h\nu - E)^{0.5}$ ); если четность одинаковая — переход запрещен ( $K \sim (h\nu - E)^{1.5}$ ). Примем во внимание, что волновая функция электрона на примеси формируется зонными волновыми функциями, поэтому, для перехода типа примесь-ближайшая разрешенная зона начальное и конечное состояния имеют одинаковую симметрию, вследствие чего переход с 1s-уровня донора в зону проводимости в дипольном приближении запрещен. Этот запрет строго выполняется для  $k = 0$ , при  $k \neq 0$  вероятность дипольного перехода растет пропорционально  $k$ .

**Вблизи экстремума разрешенной зоны** вероятность перехода примесь-ближайшая разрешенная зона пропорциональна  $k^{3/2}$ . Для такого перехода коэффициент поглощения имеет вид:

$$K \sim \frac{(\hbar\omega - E_i)^{3/2}}{(\hbar\omega)^4}$$

как и для прямого запрещенного перехода типа зона-зона. С увеличением волнового вектора  $k$  плотность состояний для свободных электронов растет пропорционально  $\sqrt{E}$  или линейно по  $k$ . В области  $k < 1/a_B$  коэффициент разложения  $C(k) \sim \text{const}$ , и зависимость вероятности перехода от величины волнового вектора растет как  $(\hbar\omega - E_i)^{1.5}$ . В области  $k > 1/a_B$  вероятность перехода спадает пропорционально  $C(k)^2 \sim k^{-4}$ . Поэтому в области спектра поглощения квантов света с энергией выше порога ионизации примеси наблюдается максимум. Можно показать, что положение максимума определяется соотношением:

$$\hbar\omega_{\max} = \frac{10}{7} E_D.$$

На рис. 1.5 приведена схема электронных переходов и спектр поглощения, рассчитанный в рамках водородоподобной модели. Переходы между уровнями в запрещенной зоне дают набор дискретных уровней, сбегающих к предельной энергии ( $E_i$ ). Переходу с примесного уровня в разрешенную зону соответствует широкая асимметричная полоса поглощения. Форма линии поглощения определяется кривизной зоны проводимости и видом зависимости  $C(k)$  для примесного уровня, которая в свою очередь определяется глубиной уровня (энергией связи примеси). Установив положение максимума, можно определить энергию

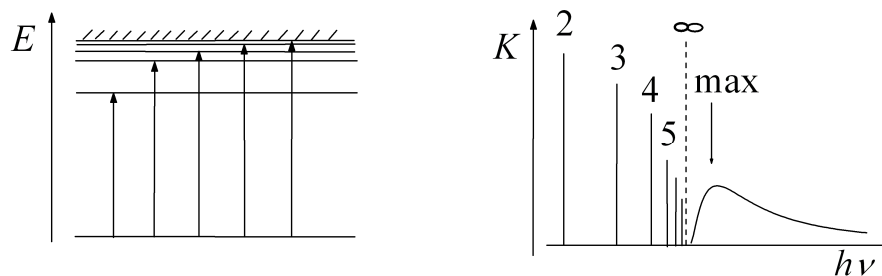


Рис. 1.5. Схема электронных переходов и спектр поглощения примесного центра, рассчитанного в водородоподобном приближении (переходы с уровня  $n = 1$  на уровни  $n = 2, 3 \dots$  и в ближайшую зону).

ионизации по разнице энергии дна зоны и максимума полосы поглощения. Однако надо иметь ввиду, что в области больших  $n$  линии сливаются и точно определить границу сплошного поглощения экспериментально трудно.

Водородоподобная модель позволяет качественно проанализировать экспериментальные спектры.

### Учет индивидуальных свойств примеси

По экспериментальному спектру поглощения можно определить энергию ионизации примеси. Сравним энергии ионизации (энергии связи) различных примесных атомов в кремнии и германии, полученные экспериментально с энергиями связи донора и акцептора, рассчитанными с помощью водородоподобной модели.

Табл. 1.1. Энергии ионизации различных примесей в кристаллах кремния и германия.

	$E_i$ , эВ (Si) эксперимент	$E_i$ , эВ (Si) водородоподобная модель	$E_i$ , эВ (Ge) эксперимент	$E_i$ , эВ (Ge) водородоподобная модель
<i>Акцепторы</i>				
P	0,045	0,048	0,120	0,01
As	0,0537	0,048	0,127	0,01
Sb	0,043	0,048	0,096	0,01
Bi	0,0706	0,048		
<i>Доноры</i>				
B	0,0439	0,040	0,0102	0,0112
Al	0,0685	0,040	0,0104	0,0112
Ga	0,0723	0,040	0,0104	0,0112
In	0,1554	0,040	0,0108	0,0112

Как следует из приведенных в табл. 1.1 данных, энергии ионизации примесных центров, полученные из опыта, отличаются от рассчитанных с помощью водородоподобной модели. Для германия наблюдается хорошее согласие экспериментальных и теоретических данных, но для кремния водородоподобная модель дает удовлетворительный результат только для атомов фосфора и бора, в других случаях расхождение велико.

Водородоподобная модель не может объяснить тот факт, что энергия связи для различных примесных ионов разная. Зависимость энергии ионизации от положения в таблице Менделеева химического элемента, вводимого как примесь, называют химическим сдвигом. При этом следует отметить, что не наблюдается монотонности в зависимости энергии ионизации от атомного веса.

Отклонение данных эксперимента от значений, полученных с помощью водородоподобной модели, может быть вызвано следующими причинами:

1. При описании взаимодействия примесного центра и связанного с ним носителя не учитывается экранирующее влияние среды. В водородоподобной модели взаимодействие вещества и электрического поля описывается с помощью статической диэлектрической проницаемости, то есть предполагается, что примесный ион и связанный с ним электрон помещены в сплошную однородную среду. На самом деле кристаллическая решетка дискретна. Пренебречь дискретностью можно, если расстояние между зарядами много больше, чем постоянная решетки кристалла. Это справедливо для мелких примесей с большим боровским радиусом, но при малом боровском радиусе пользоваться статическим значением диэлектрической проницаемости нельзя.

В общем случае диэлектрическая проницаемость является функцией расстояния электрона от примесного центра. Если электрон находится близко к центру, диэлектрическая проницаемость приближается к единице. При удалении электрона от центра экранирование со стороны среды становится более сильным, и значение диэлектрической проницаемости стремится к  $\epsilon_{stat}$ . Учесть изменение диэлектрической проницаемости в зависимости от расстояния между примесным центром и электроном, можно с помощью следующего соотношения:

$$\begin{cases} \frac{1}{\epsilon(r)} = 1 - \left(1 - \frac{1}{\epsilon_{stat}}\right) \frac{r}{a_0}, & r < a_0 \\ \frac{1}{\epsilon(r)} = \frac{1}{\epsilon_{stat}}, & r > a_0 \end{cases} \quad (1.16)$$

Для возбужденных состояний с ростом главного квантового числа  $n$  растет радиус орбиты электрона, а  $\epsilon(r) \rightarrow \epsilon_{stat}$ . (вспомним, что для гомеоплярного кристалла:  $\epsilon = \epsilon_{\infty} \cong \epsilon_0$ )

2. Ионный радиус примеси отличается от ионных радиусов соседей, поэтому примесь деформирует решетку, вызывая растяжение решетки, если ради-

ус примесного центра меньше радиуса соседей и сжатие в противоположном случае. Деформация решетки приводит к смещению соседних ионов из положения равновесия («механическая» деформация). Такая деформация локальна и быстро уменьшается при удалении от примесного центра, однако смещение атомов порождает дополнительное электрическое поле, которое спадает медленно, и оказывает влияние на большом расстоянии от примеси.

3. Электроотрицательность атома примеси отличается от электроотрицательности атома основной решетки.

4. Аналогия между атомом водорода и донором не может быть полной, это особенно существенно вблизи дефекта, где потенциал, создаваемый центром, отличен от кулоновского. Электрон взаимодействует не с точечным зарядом, а с ионом, состоящим из ядра и электронных оболочек. Этот фактор тем существеннее, чем меньше у примеси борковский радиус, и в этом случае необходима коррекция на центральную ячейку.

5. Поправки зависят как от электронной структуры примеси, так и от свойств электронных зон самого кристалла. В случае водородоподобного приближения предполагается, что зона является невырожденной и сферически симметричной с минимумом в  $\Gamma$ -точке. Эта простая модель не учитывает особенностей зонной структуры конкретных кристаллов, к которым относятся:

а) наличие нескольких эквивалентных абсолютных минимумов в зоне проводимости непрямоугольных кристаллов (непрямые минимумы);

б) вырождение валентной зоны и ее частичное расщепление в кубических кристаллах;

в) анизотропия эффективной массы дырок в кремнии, германии, кристаллах групп III-V и II-VI в окрестностях  $\Gamma$ -точки, обусловленная сложным строением валентной зоны. Для германия и кремния характерна также сильная анизотропия эффективной массы электрона в непрямых минимумах зоны проводимости.

### ***Зонная схема кристалла. Гофрировка зон. Анизотропия эффективной массы***

При решении уравнения (1.8) предполагалось, что эффективная масса ( $m^*$ ) и диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) — константы, что верно, если кристалл изотропен и зоны обладают сферической симметрией. Однако в общем случае эти величины являются тензорами, компоненты которых для разных кристаллографических направлений отличаются друг от друга. Анизотропия эффективной массы и диэлектрической проницаемости может возникать в силу двух причин: анизотропной кристаллической решетки или в силу особенностей зонной структуры.

Анизотропию кристалла, зависящую от относительного изменения величин  $m_i$  и  $\varepsilon_i$  для разных направлений, можно характеризовать параметром анизотропии:

$$\alpha = 1 - \frac{\varepsilon_{\perp} m_{\perp}^*}{\varepsilon_{\parallel} m_{\parallel}^*} \quad (1.17)$$

Если анизотропия мала, для вычисления смещения энергетических уровней используется теория возмущений.

**1. Случай малой анизотропии.** Если кристаллическая решетка анизотропна, значения эффективной массы и диэлектрической проницаемости различны для разных направлений, это уже не константы, а тензоры. Если анизотропия решетки невелика, компоненты тензора отличаются друг от друга незначительно, это справедливо, например, для кристалла CdS, который имеет гексагональную решетку вюрцита ( $C_{6h}$ ). В направлении кристаллографической оси С компоненты тензоров  $m^*$  и  $\varepsilon$  будут иметь одно значение, а в двух направлениях перпендикулярных кристаллографической оси С другое. Поскольку различия невелики, параметр анизотропии для CdS мал:  $\alpha = 0,054$ . Эффективный Ридберг (энергия связи для примеси) в этом случае дается выражением:

$$R = \left( \frac{(m_{\perp}^* m_{\parallel}^*)^{1/3}}{m_0} \Big/ \left[ (\varepsilon_{\parallel} \varepsilon_{\perp}^2)^{1/3} \right]^2 \right) R_H. \quad (1.18)$$

Теория возмущений позволяет получить выражения для отклонений энергий орбиталей от водородоподобной модели в виде рядов по степеням  $\alpha$ .

Расщепление уровней примеси, связанное с анизотропией кристалла, определяется различием энергетических сдвигов для состояний с разными орбитальными моментами.

Сдвиг для s -орбиталей:

$$\frac{E_{1s}}{R^*} = 1 + \frac{1}{3}\alpha + \frac{1}{20}\alpha^2, \quad (1.19 \text{ а})$$

$$\frac{E_{2s}}{0.25R^*} = 1 + \frac{1}{3}\alpha + \frac{1}{20}\alpha^2. \quad (1.19 \text{ б})$$

Сдвиг для p -орбиталей:

$$\frac{E_{2p_{\pm 1}(p_{\perp})}}{0.25R^*} = 1 + \frac{1}{5}\alpha + \frac{9}{140}\alpha^2, \quad (1.19 \text{ в})$$

$$\frac{E_{2p_0(p_{\parallel})}}{0.25R^*} = 1 + \frac{3}{5}\alpha + \frac{9}{28}\alpha^2. \quad (1.19 \text{ г})$$

Таким образом,  $s$ -орбитали с различными главными квантовыми числами смещаются параллельно,  $p$ -орбитали с разными модулями проекций момента на направление оси  $C$  имеют разные сдвиги. Отметим, что в анизотропных кристаллах  $s$ - и  $d$ -состояния смешиваются.

Рассмотрим положение энергетических уровней примесного центра в кристалле  $CdS$  с учетом анизотропии решетки. Для основного состояния  $1s$  расчет дает значение

$\frac{E_{1s}}{R^*} = 1 + 0,018 + 0,0001 = 1,0181$ . Величина спин-орбитального расщепления для первого возбужденного уровня ( $2s - 2p_0$ ):

$$\Delta E = \frac{E_{2p_{||}}}{0,25R^*} - \frac{E_{2s}}{0,25R^*} = 0,017 \text{ эВ, при этом экспериментальное значение — } 0,014 \text{ эВ.}$$

Удовлетворительное согласие связано с малой анизотропией кристалла сульфида кадмия.

**2. Случай сильной анизотропии.** Как уже говорилось выше, анизотропия эффективной массы возможна не только в анизотропных, но и в кубических кристаллах, например, в кубических полупроводниках с непрямыми переходами — кремнии и германии.

Рассмотрим зонную схему кремния. Минимумы зоны проводимости лежат в направлениях типа  $\langle 100 \rangle$   $k$ -пространства, и соответствуют  $k_0 = 0,8 k_{max}$ . Изоэнергетическая поверхность в области не прямых минимумов является эллипсоидом вращения (рис. 1.6), так что следует ввести продольную и поперечную эффективные массы  $m_{||}$  и  $m_{\perp}$

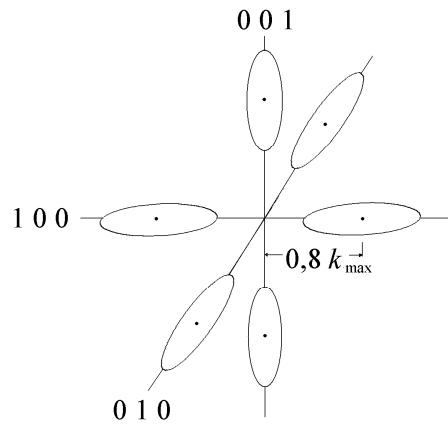


Рис.1.6. Изоэнергетические поверхности  $Si$  около абсолютных минимумов зоны проводимости.

Для кремния имеем:  $m_{||}^* = (0,9163 \pm 0,004)m_0$ ;  $m_{\perp}^* = (0,9105 \pm 0,0001)m_0$ , тогда  $\gamma = 0,2079$ ,  $\alpha = 1 - \gamma = 0,7921$ , где  $\gamma = \frac{\epsilon_{\perp} m_{\perp}^*}{\epsilon_{||} m_{||}^*}$  определяется анизотропией массы. Поскольку  $\gamma \approx 0,2$ , параметр анизотропии  $\alpha \approx 0,8$  сильно отличается от

нуля, и в этом случае нельзя пользоваться теорией возмущений. В приближении эффективной массы уравнение Шредингера для электрона (дырки) в кулоновском поле для анизотропного кристалла запишется в виде:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_{\perp}} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_{\parallel}^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{e^2}{\epsilon^* r}, \quad (1.20)$$

где  $\epsilon^* = (\epsilon_{\parallel} \epsilon_{\perp}^2)^{1/3}$

Если ввести новые единицы энергии и длины:  $E = \frac{m_{\perp}^* e^4}{2\hbar^2 \epsilon^{*2}}$  и  $a_b^{\perp} = \frac{\hbar^2 \epsilon^*}{m_{\perp}^* e^2}$ ,

гамильтониан можно представить в виде:

$$\hat{H}' = \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \gamma \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{2}{r}. \quad (1.20 \text{ a})$$

В этом случае уравнения для энергий решаются вариационным методом. Найдены решения для  $s$ ,  $p_0$ ,  $p_{\pm 1}$ , с состояниями  $d_{0, \pm 1, \pm 2}$  дело обстоит сложнее, так как они смешиваются с  $s$ -состоянием. Экспериментально удобно ориентироваться на  $p$ -уровни, так как в этом случае использование кулоновского потенциала для описании свойств примеси наиболее оправдано. Наименьшие отклонения от водородоподобной модели получаются при условии, что электрон проводит мало времени вблизи центра. В случае  $p$ -состояния на центре расположен узел волновой функции электрона, поэтому отсутствие строгого учета отклонения потенциала от кулоновского вблизи ядра примеси не приведет к большой ошибке. Уравнение (1.20 a) позволяет изучить зависимости энергий уровней от  $\gamma$ . Установлено, что теория возмущений дает приемлемый результат при  $\gamma \leq 0,1$  (значения  $m_{\parallel}^*$  и  $m_{\perp}^*$  находят экспериментально из циклотронной частоты  $\omega_c = eH / mc$  ).

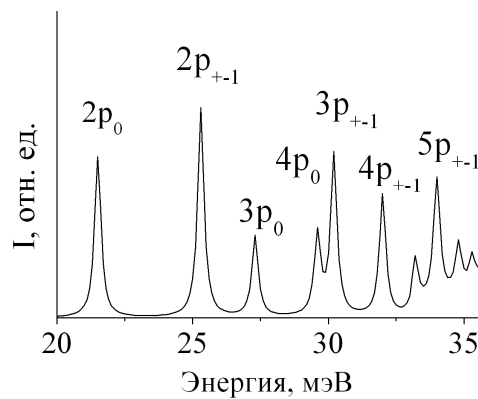


Рис.1.7. Спектр поглощения Li в кремнии (переходы с уровня 1s), на рисунке указаны конечные состояния.

На рис. 1.7 в качестве примера приведен спектр поглощения атома лития в кремнии (Li находится в междоузлиях кристалла кремния и является мелким донором), разрешены переходы с правилом отбора  $\Delta l = 1$  (переходы типа  $s \rightarrow p$ ). Теория не дает точного положения  $1s$ -уровня, поскольку не учитывается отличие реального потенциала примесного центра от кулоновского (что существенно для  $s$ -состояний), поэтому в табл. 1.2 приведено сравнение экспериментальных данных с расчетом для разностей между  $p$ -уровнями. Данные приведены для лития (донор в междоузлиях) и для фосфора (замещающий донор).

Табл. 1.2 Смещение энергетических уровней относительно  $2p_0$ -уровня

	Расчет, мэВ	Li, мэВ	P, мэВ
$2p_0 - 2p_{\pm 1}$	5,11	5,13	5,06
$3p_0 - 2p_{\pm 1}$	0,92	0,88	0,93
$4p_0 - 2p_{\pm 1}$	3,07	3,09	3,11
$3p_{\pm 1} - 2p_{\pm 1}$	3,28	3,28	3,27
$5p_0 - 2p_{\pm 1}$	4,17	4,19	4,21

Видно, что экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетом на базе водородоподобной модели. Для  $s$ -состояний согласия теории и эксперимента добиться труднее.

### *Многодолинное расщепление*

В кремнии экстремумы зоны проводимости лежат на направлениях типа  $\langle 100 \rangle$  в точке  $(0,8\pi/a \ 0 \ 0)$ , для этих направлений в полупроводнике с решеткой типа алмаза существует 6 эквивалентных точек:  $(0 \ 0,8\pi/a \ 0)$ ,  $(0 \ 0 \ 0,8\pi/a)$  и т.д. Соответственно, в зоне Бриллюэна есть 6 эквивалентных минимумов, что определяет 6-кратное вырождение  $1s$ -уровня.

Можно записать шесть решений типа  $F(r)U_k(k_i, r)_{(i=1 \dots 6)}$  для шести минимумов, где  $k_i$  соответствует одному из шести направлений векторов  $k$ . Всем этим решениям соответствует одно значение энергии. Волновая функция электрона представляется как их линейная комбинация:

$$\Psi(r) = \sum_{i=1}^6 a_i F(r) U_{k=k_0}(k_i, r). \quad (1.21)$$

Для фосфида галлия экстремумы зоны проводимости лежат на границе зоны Бриллюэна в направлениях типа  $\langle 100 \rangle$ , в этом случае существуют три экстремума, а не 6 как в кремнии. Для германия четыре эквивалентных экстремума находятся в точках  $(1 \ 1 \ 1)$  на границе зоны Бриллюэна.



Кристаллы Si и Ge имеют симметрию  $O_h$ . Примесь замещения (фосфор) понижает локальную симметрию до  $T_d$ , вследствие чего вырождение снимается и происходит расщепление  $1s$ -уровня на три компоненты. Положение  $s$ -уровней сильно зависит от локальной симметрии, так как максимум амплитуды их волновой функции в центральной ячейке, где расположен примесный атом.

Для примеси в междоузлии (литий) симметрия центра выше, происходит расщепление  $1s$ -состояния на две компоненты и оно не так значительно по величине. Точный расчет для этого случая провести трудно.

Присутствие дефекта понижает симметрию решетки, и происходит расщепление основного уровня энергии. Ион лития (Li) занимает такое положение в решетке, что происходит расщепление основного уровня на 2 уровня. Ион фосфора (P) занимает в решетке положение замещающего донора и  $1s$ -уровень расщепляется на 3 уровня.

### Акцепторные состояния

Если мы имеем дело со сложной (гофрированной) валентной зоной, уровни акцептора тоже оказываются сложными. В валентной зоне практически значимых кристаллов присутствуют несколько валентных подзон. Расчет акцепторных уровней в этом случае сильно зависит от величины расщепления зоны и величины энергии связи акцептора. Возможные варианты спектров энергии примесных уровней приведены на рис. 1.8. В кристаллах Si, Ge, GaAs реализуется именно такая ситуация (рис. 1.9). Нижняя подзона отщеплена в результате спин-орбитального взаимодействия, две верхние вырождены. Отщепленную нижнюю подзону можно не учитывать, поскольку ее волновые

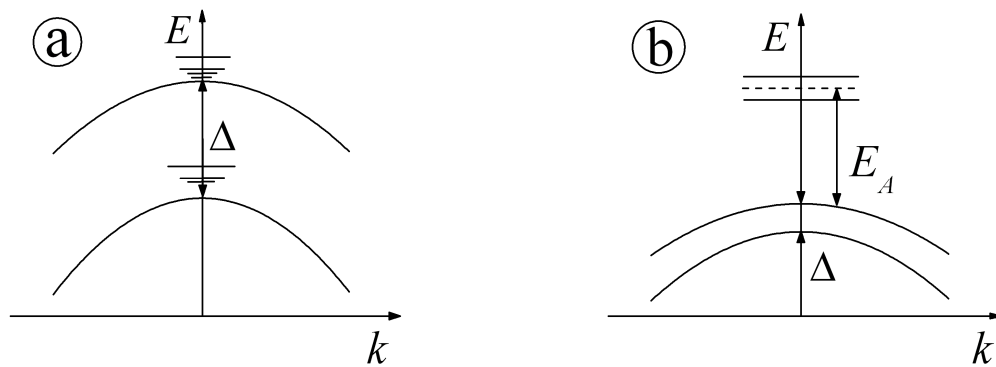


Рис.1.8. Акцепторы у сложных валентных зон: а –  $\Delta \gg E_A$ ; б –  $\Delta \ll E_A$ .

функции входят в волновые функции дырки, локализованной на акцепторе, с малым весом (величина спин-орбитального взаимодействия больше энергии связи электрона на примеси –  $\Delta_{SO} > E_A$  ).

Вырождение валентной зоны приводит к тому, что вместо одного уравнения Шредингера нужно рассматривать матрицу из нескольких уравнений и по-

лучать собственные значения энергий для определителя. При вариационных расчетах используются параметры зонной структуры (параметры Латтинжера), определенные из опытов по циклотронному резонансу и некоторых других.

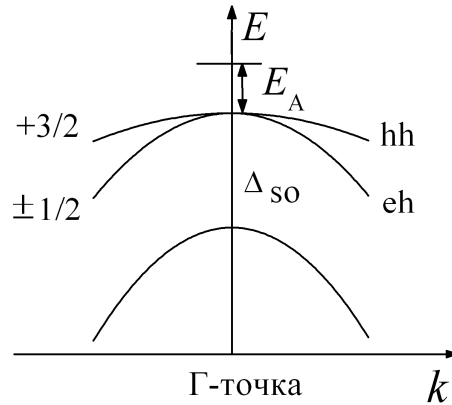


Рис.1.9. Схема валентной зоны Si, Ge, GaAs вблизи экстремума: три подзоны, с учетом спин-орбитального расщепления.

В кристаллах со структурой вюрцита и сфалерита имеются три валентных подзоны, одна из которых отщеплена за счет спин-орбитального взаимодействия. Расстояние между двумя верхними подзонами для вюрцита определяется величиной анизотропии внутрикристаллического потенциала. Для глубокого акцептора в кристалле с решеткой вюрцита (CdS, CdSe) все три расстояния соизмеримы с величиной  $E_A$ , и следует учитывать все 3 валентные подзоны, для мелкого акцептора достаточно учесть только верхнюю подзону. Для кубической решетки сфалерита (цинковая обманка) в любом случае при расчете энергии связи электрона на акцепторе учитываются 2 верхние вырожденные подзоны.

Если оптические переходы между валентными подзонами и зоной проводимости поляризованы, переходы с участием примесных уровней также оказываются поляризованными.

### ***Потенциал нулевого радиуса***

В отличие от мелких примесных уровней потенциал центра с большой энергией ионизации нельзя рассматривать как медленно меняющийся. По этой причине для глубоких уровней водородоподобная модель непригодна. Рассмотрим предельный случай быстро меняющегося потенциал – так называемый потенциал нулевого радиуса, который моделируется  $\delta$ -функцией:

$$U(R) = C\delta(r - r_0), \quad (1.22)$$

где  $C$  — константа, определяющая мощность потенциала.

Такой потенциал представляется узкой потенциальной ямой, содержащей один уровень энергии ( $\delta$ -образный потенциал). Энергия связи определяется ве-

личинной константы  $C$ , и эта энергия много больше, чем энергия связи для мелкой примеси. Волновая функция для связанного электрона (дырки) в модели потенциала нулевого радиуса имеет вид

$$\Psi(r) = \frac{1}{r} \exp\left(-\frac{r}{a_B}\right). \quad (1.23)$$

Разложение в ряд по волновым функциям зоны дает коэффициенты

$$C_k \sim \frac{1}{k^2 + a'^2}, \quad (1.24)$$

где  $a' = \frac{1}{a_B}$ . В этом случае при больших  $k$   $C \sim k^{-2}$  в отличие от мелкой примеси, для которой  $C \sim k^{-4}$ .

Боровский радиус электрона в данном случае можно получить, воспользовавшись выражением (1.14):

$$a_B = \frac{e^2}{2\varepsilon E_i}. \quad (1.25)$$

Отличительная особенность энергетического спектра для  $\delta$ -образного потенциала — отсутствие возбужденных связанных состояний. Увеличение орбиты выводит электрон из области  $\delta$ -образного потенциала, и его энергетическое состояние оказывается в области сплошного спектра.

Коэффициент поглощения для перехода примесь-зона в модели  $\delta$ -образного потенциала записывается следующим образом:

$$\text{разрешенный переход: } K = \frac{4e^2 N_0 m^* \hbar}{\varepsilon_0 n_0 e m^2} \frac{1}{|\bar{P}(0)|^2} \frac{1}{h\nu} \frac{(x-1)^{\frac{1}{2}}}{x^2}, \quad (1.26)$$

$$\text{запрещенный переход: } K = \frac{4e^2 N_0 m^* \hbar}{\varepsilon_0 n_0 e m^2 E_i} \frac{1}{3} \frac{1}{|\frac{\partial P}{\partial k}|^2} \frac{1}{h\nu} \frac{(x-1)^{\frac{3}{2}}}{x^2}, \quad (1.27)$$

где  $x = \frac{m_e}{m_h} \frac{h\nu - E_g + E_i}{E_i}$ ;  $n_0$  — коэффициент преломления.

Форма спектра поглощения для запрещенного перехода

$$\alpha \sim \frac{E_i^{\frac{1}{2}} (h\nu - E_i)^{\frac{3}{2}}}{h\nu^3}, \quad (1.28)$$

поглощение начинается при  $h\nu = E_i$ , максимум находится при  $h\nu = 2 E_i$ .

### **Метод квантового дефекта**

Водородоподобное приближение и потенциал нулевого радиуса описывают два крайних случая. Промежуточные случаи можно рассматривать, ис-

пользуя метод квантового дефекта. Этот метод заимствован из атомной физики, где он применяется для описания водородоподобных атомов и ионов. Рассмотрим как пример атомы калия (4s) и водорода (1s). На очень большом расстоянии потенциал иона  $K^+$  должен быть кулоновским, с зарядом  $+e$ , но на близких расстояниях в области 4s-орбиты, он, конечно, не кулоновский, так как заряды ядра (+19) и электронов (-18) иона размазаны, они не могут рассматриваться как точечный заряд. Отклонение от кулоновского потенциала ведет к отклонению от водородоподобной модели, для учета которого вводятся поправки. В методе квантового дефекта вместо  $n$  используется квантовое число

$$w = n - \mu \quad (1.29),$$

где  $\mu$  — поправка, определяющая отклонение от водородоподобной модели. Оно наиболее значительно для глубоких уровней.

Напомним, что энергия связи в атоме водорода  $E = \frac{e^2}{2\epsilon a_b} \frac{1}{n^2}$ , а для примеси в кристалле

$$E = \frac{(ze)^2}{2\epsilon a_B^*} \frac{1}{w^2}. \quad (1.30)$$

Запишем уравнение Шредингера для полупроводникового кристалла с примесью в виде:

$$\left[ \left( \frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 - \frac{ze^2}{\epsilon r} \right) - E_{\text{эксн}} \right] \Psi_{\kappa\delta}(\vec{r}) = 0, \quad (1.31)$$

где влияние решетки учитывается с помощью эффективной массы  $m^*$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ .  $E_{\text{эксн}}$  — параметр, характеризующий отклонение от кулоновского потенциала (он определяется из эксперимента),  $\Psi_{\kappa\delta}$  — волновая функция электрона, связанного на примесном центре (вычисляется по методу квантового дефекта). Величина  $E_{\text{эксн}}$  не является собственным значением уравнения (1.31), поэтому при малых  $r$  волновая функция  $\Psi_{\kappa\delta}(r)$  может сильно отличаться от истинных значений. Однако, при больших  $r$  функция  $\Psi_{\kappa\delta}(r)$  правильно описывает движение носителей заряда.

Для состояний 1s имеем:

$$\Psi_{\kappa\delta}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left\{ \left( \frac{2}{wa_B^*} \right)^w \frac{1}{(wa_B^*)^{\frac{1}{2}} \Gamma(w+1)} \right\} r^w \exp\left(-\frac{r}{wa_B^*}\right). \quad (1.32)$$

При  $r \rightarrow 0$ ,  $\Psi_{\kappa\delta}(r) \rightarrow \infty$ , однако для описания оптических свойств этот случай неактуален.

Энергетические уровни даются выражением

$$E = \frac{(ze)^2}{2\epsilon a_B^*} \frac{1}{(n - \mu)^2}, \quad (1.33)$$

где  $\mu$  - изменяется в пределах от 0 до 1, так что при больших  $n$  уровни близки к полученным в водородоподобном приближении.

Волновую функцию из (1.31) можно представить в виде разложения в ряд по волновым функциям электронов разрешенных зон:

$$\Psi_{\kappa\delta}(r) = \sum_k C(k) \varphi_k(k, r) = U_k|_{k=0}(r) \sum_k C(k) e^{ikr},$$

$$\text{где } |C(k)|^2 = \frac{2^{2w} (4\pi w a_B^*) \sin^2[(w+1) \text{arctg}(wka_B^*)]}{k^2 (1 + w^2 k^2 a_B^{*2})^{w+1}}.$$

Выделим предельные случаи:

1. При  $w \rightarrow 1$  ( $\mu \rightarrow 0$ ):  $\Psi_{\kappa\delta} \sim \text{const} \exp\left(-\frac{r}{a_B}\right)$ , то есть приходим к водородоподобной модели.

2. При  $w \rightarrow 0$  ( $\mu \rightarrow 1$ ):  $\Psi_{\kappa\delta} \rightarrow \frac{1}{r} \exp\left(-\frac{r}{a_B}\right)$ , то есть получаем модель нулевого радиуса.

Таким образом, метод квантового дефекта перекрывает область между двумя предельными случаями.