

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР НЕУПОРЯДОЧЕННОГО ПОЛУПРОВОДНИКА

§ 1. Спектр электронов (качественные соображения)

Рассмотрим сначала структуру энергетического спектра электронов. В ряде задач физики неупорядоченных полупроводников оказывается достаточным одноэлектронное приближение. Действительно, в таких веществах, как легированные сильно компенсированные полупроводники, полупроводниковые стекла, аморфные полупроводники, концентрация свободных носителей заряда обычно невелика, так что средняя энергия взаимодействия между ними мала по сравнению с их средней кинетической энергией (последняя — порядка T). В сильно легированных вырожденных полупроводниках то же условие малости обеспечивается за счет большой концентрации носителей заряда n : средняя кинетическая энергия последних в этом случае есть энергия Ферми $F \sim n^{2/3}$, которая растет с увеличением n быстрее потенциальной [17]. Следует заметить, однако, что термин «одноэлектронное» не надо понимать буквально. Действительно, одно из проявлений взаимодействия между носителями заряда состоит в экранировании электрических полей, приложенных извне, а также созданных примесными атомами, иными структурными дефектами вещества и самими носителями заряда — как свободными, так и локализованными на дискретных уровнях. Учет этого эффекта, разумеется, необходим. При определенных условиях это можно сделать последовательно, сохраняя вместе с тем представление об одночастичном энергетическом спектре [14]. В дальнейшем мы всегда будем рассматривать электрические поля, созданные названными источниками, как экранированные по тому или иному закону, в зависимости от конкретных условий опыта и свойств образца. В настоящем параграфе мы ограничимся «одноэлектронной» постановкой задачи в указанном выше смысле. Роль корреляционных эффектов будет рассмотрена позднее (§§ 14—19, §§ IV. 13, IV. 14).

В рамках принятой постановки задачи мы приходим к уравнению Шредингера с гамильтонианом (I. 6.6). При этом функция $V(\mathbf{x})$ не периодическая; вообще говоря, она содержит и случайную часть.

Рассмотрим сначала картину, которая получается, если при определении энергетического спектра трехмерной системы случайная часть потенциальной энергии пренебречь (как указывалось в § 1.1, для этого могут быть известные основания). Мы приходим тогда к задаче о поведении электрона в заданном не периодическом поле, причем система, которой он принадлежит, имеет макроскопические размеры. В силу последнего обстоятельства очевидно, что — по крайней мере в некоторой области энергий — энергетический спектр носителей заряда будет непрерывным. При определенных соотношениях между параметрами системы в спектре могут возникнуть и запрещенные области. Если уровень Ферми попадет в одну из них, то система будет полупроводником.

В соответствии со сказанным в § 1.1, такая постановка задачи представляется особенно уместной в случае систем с преобладанием короткодействующих сил (гомеополярные материалы), коль скоро концентрация примесей и/или структурных дефектов в них достаточно мала*). При этом естественно воспользоваться одним из вариантов хорошо известного метода сильно связанных электронов [1, 3]. Расчеты такого типа были выполнены в ряде работ. Как и следовало ожидать (подробнее см. § 6), оказалось, что запрещенная зона (понимаемая так, как указывалось в §§ 1.5, 1.6) действительно может возникнуть; при этом условия ее возникновения и ширина ее определяются только свойствами атомных волновых функций и характером расположения атомов в пределах первой координационной сферы. Иначе говоря, оказалось, что решение вопроса о том, будет ли данное вещество полупроводником или металлом, определяется ближним порядком.

В качественной форме эти соображения высказывались уже давно (А. Ф. Иоффе и А. Р. Регель, 1960). Однако далеко не тривиальный вопрос о виде волновых функций электронов в неупорядоченных системах без случайного поля и о вычислении вероятностей различных процессов лишь сравнительно недавно стал предметом серьезного изучения.

Как ясно из предыдущего, в веществах рассматриваемого типа никаких «хвостов» в коэффициенте междузонного поглощения света быть не должно: ввиду исчезновения плотности состояний в запрещенной зоне вероятность междузонного оптического перехода (а с ней и коэффициент поглощения) должна обращаться в нуль при частоте ω_0 , отвечающей ширине запрещенной зоны. Иначе говоря, принятый выше приближенный

*) Роль случайного поля в материалах названного типа рассматривается в § 8. При этом получаются и количественные оценки, из которых видно, когда может быть оправдана принятая здесь аппроксимация.

подход может оказаться приемлемым лишь при рассмотрении материалов типа А) (§ I.3, п. 1), стр. 18).

Обсудим теперь, как меняется энергетический спектр системы при учете случайного поля. Здесь удобно рассматривать систему, получающуюся в результате «порчи» некоторого «идеального материала» при появлении случайного силового поля. В условиях, когда последнее создается примесными атомами, вводимыми в идеальный кристалл, эта операция имеет наглядный смысл — она состоит просто в легировании образца. В общем случае представление об идеальном материале, из которого получается рассматриваемая система, носит формальный вспомогательный характер*). При рассмотрении макроскопически однородных систем такое представление всегда можно ввести**).

Очевидно, случайный характер потенциальной энергии носителя заряда может привести к возникновению в образце беспорядочно разбросанных потенциальных ям и горбов случайной глубины (высоты) и ширины. Это особенно ясно видно в случае поля типа (I.1.6): хаотичность фаз φ_q приводит к тому, что при одних значениях Γ гармонические слагаемые в правой части (I.1.6) интерферируют с усилением, а при других — с ослаблением. В этом смысле всякое случайное поле аналогично полю, создаваемому беспорядочно распределенными атомами примеси. При достаточно большой глубине и ширине потенциальных ям в них могут образоваться локализованные электронные состояния, подобно тому как они возникают вблизи примесных атомов того или иного типа. Соответствующие уровни называют флуктуационными.

Сказанное, равно как и в дальнейшие соображения, излагаемые в этом параграфе, относится к трехмерным системам. В одномерном случае дело обстоит иначе: как известно ([19], § 45), в одномерной потенциальной яме общего вида всегда имеются дискретные уровни. Более того, можно ожидать, что в неупорядоченных одномерных материалах все дозволённые состояния квазичастиц будут локализованными. Действительно, допустим сначала, что в данном случайном поле могут возникать сколь угодно высокие и широкие горбы потенциальной энергии. Тогда электрон в одномерной системе неизбежно окажется «запертым» между двумя такими горбами и движение его будет финитным. Фактически сколь угодно широких и высоких потенциальных горбов, разумеется, не бывает. В макроскопической системе, однако, заведомо будет сколь угодно много горбов

*) Указанный подход вполне аналогичен принятому в теории поляронов [18]. Отметим, что эффекты, обусловленные непериодическим характером истинного силового поля, при этом отнюдь не обязаны быть малыми.

***) Представление о макроскопически однородной системе кажется интуитивно ясным. Точное определение дано в § 7.

конечной высоты и ширины. Здесь могут проявиться два квантовых эффекта — туннелирование сквозь барьеры и надбарьерное отражение. В материале с одинаковыми периодически расположенными барьерами первый из них обеспечил бы возможность инфинитного движения электрона по всей цепочке. В неупорядоченной системе, однако, энергетические уровни электронов в разных ямах, разделяющих потенциальные барьеры, случайно различны, благодаря чему изоэнергетическое туннелирование может оказаться невозможным (подробнее см. ниже). Зато очень важен второй эффект. Действительно, благодаря надбарьерному отражению вероятность преодоления любого из интересующих нас барьеров меньше единицы, и это ослабление постепенно накапливается. В результате рассматриваемая система в целом оказывается непреодолимой — инфинитное движение электронов невозможно*). В двумерных и трехмерных системах положение усложняется. Действительно, будем сначала рассуждать чисто классически. Тогда при достаточно большой энергии электрона найдутся «обходные пути» — все барьеры можно будет обойти, и движение будет инфинитным. Учет квантовых эффектов, однако, меняет ситуацию, ибо благодаря им понятие траектории, обходящей барьеры, строго говоря, теряет смысл. По этой причине эффект надбарьерного отражения имеет место и здесь. Можно думать лишь, что его влияние будет ослабляться с увеличением размерности системы. Классические соображения, приближенно справедливые, коль скоро мы рассматриваем электронные волновые пакеты, делают это почти очевидным: при большем числе измерений имеется больше возможностей обогнуть барьеры. В трехмерной системе имеются области как дискретного, так и непрерывного спектра, отвечающие, соответственно, локализованным и делокализованным состояниям. Картина энергетического спектра в двумерной системе пока не вполне ясна.

В соответствии со статистической гипотезой, сформулированной в § 1.4, концентрация флуктуационных уровней данной энергии пропорциональна вероятности их образования. Вычисление последней составляет весьма сложную задачу, решение которой требует тех или иных предположений модельного характера. Некоторые общие утверждения, однако, можно сделать, не производя никаких вычислений. Действительно, естественно ожидать, что вероятность возникновения флуктуационных уровней будет непрерывно зависеть от их глубины. Это означает, что

*) Для широкого класса случайных полей эти соображения могут быть оформлены в виде строгого доказательства (В. Л. Березинский, 1973; Л. А. Пастур, Э. П. Фельдман, 1974; И. Я. Гольдштейдт, С. А. Молчанов, Л. А. Пастур, 1977).

в бесконечно большом образце сколь угодно близко по энергии от любого дискретного уровня окажутся и другие, дискретные же: мы имеем всюду плотный спектр дискретных уровней (локализованных состояний). Возникновение спектра такого типа составляет характерную особенность системы частиц в случайном поле (И. М. Лифшиц, 1964). По-видимому, так обстоит дело не только с носителями заряда в полупроводниках, но и с любыми другими квазичастицами [20, 21].

Подчеркнем, что близость уровней по энергии отнюдь не означает и пространственной близости соответствующих центров локализации. Действительно, в макроскопически однородной системе флуктуационная потенциальная яма, содержащая уровень с данной энергией, с равной вероятностью может возникнуть в любой точке образца. Уже по этой причине следует ожидать, что близость одновременно и в пространстве, и на оси энергии будет представлять собой весьма редкое событие. В дальнейшем (гл. III) мы увидим, что кроме чисто вероятностных соображений есть и динамические причины, не допускающие такой близости.

В зависимости от природы случайного поля и от ширины запрещенной зоны $E_c - E_v$ может реализоваться одна из двух возможностей:

а) существует точная нижняя граница спектра флуктуационных уровней: вероятность возникновения флуктуационного уровня с энергией ионизации, превышающей некоторую критическую, тождественно равна нулю;

б) точной нижней границы спектра не существует *).

Очевидно, в первом случае представление о запрещенной зоне сохраняет точный смысл: имеется область значений энергии, где плотность состояний тождественно равна нулю. Во втором случае вся энергетическая область $E_v < E < E_c$ оказывается заполненной дискретными уровнями, т. е. запрещенная зона в смысле, указанном в § 1.5, не существует вообще. Тем не менее указанная область принципиально отличается от разрешенных зон. Именно, электроны, локализованные на дискретных уровнях, могут участвовать в переносе заряда только путем перескоков: в соответствии с первой теоремой о корреляции (§ 1.5) их вклад в статическую электропроводность полностью исчезает при стремлении температуры к нулю. По этой причине область энергии, занятую дискретными уровнями, часто называют «щелью для подвижности». Для краткости и единообразия мы все же и в этом случае будем говорить о запрещенной зоне,

*) Как можно показать (И. М. Лифшиц, 1964), формально такая граница есть всегда. Фактически, однако, она может попасть за пределы запрещенной зоны. Тогда имеет смысл говорить, что реализуется случай б).

понимая ее как щель для подвижности, если не оговорено противное. При этом термины «зона проводимости» и «валентная зона» относятся только к областям непрерывного спектра электронов и дырок.

В области, занятой флуктуационными уровнями, плотность состояний имеет вид (I.6.11''') — это есть набор дельтообразных пиков. Однако весьма часто нас будет интересовать поведение функции $\rho(E)$ на интервалах энергии, больших по сравнению со средним расстоянием между соседними уровнями ΔE_λ . Действительно, как уже говорилось, при рассмотрении всего сколь угодно большого образца мы можем считать спектр уровней всюду плотным ($\Delta E_\lambda \rightarrow 0$). При этом равенство (I.6.11''') можно переписать в виде

$$\rho(E) = \sum_{\lambda} \frac{\mathcal{P}(\lambda)}{\Omega} \delta(E - E_\lambda) \Delta E_\lambda \approx \bar{\rho}(E). \quad (1.1)$$

«Огибающая» $\bar{\rho}(E)$ дается выражением

$$\bar{\rho}(E) = \sum_{\nu} \int \frac{\mathcal{P}(\nu, E_\lambda)}{\Omega} \delta(E - E_\lambda) dE_\lambda = \sum_{\nu} \frac{\mathcal{P}(\nu, E)}{\Omega}, \quad (1.2)$$

где ν содержит все квантовые числа, кроме E_λ . В отличие от точной плотности состояний, функция $\bar{\rho}(E)$ оказывается непрерывной. Разумеется, это есть следствие принятой нами аппроксимации, справедливой в указанных выше условиях.

Функция $\bar{\rho}(E)$ называется сглаженной плотностью состояний (в отличие от точной $\rho(E)$).

Процедура введения сглаженной плотности состояний, в сущности, не отличается от обычного определения плотности состояний в области непрерывного спектра в макроскопически большой системе. Различие между состояниями непрерывного и всюду плотного дискретного спектра, как и между $\rho(E)$ и $\bar{\rho}(E)$, связано со свойствами локализации волновых функций. Оно проявляется в задачах, в которых существенно рассмотрение областей конечных размеров. Такие задачи возникают, например, в теории переноса по локализованным состояниям (гл. IV); объем Ω в этом случае определяется характерной длиной прыжка, не зависящей от полного объема системы. Спектр состояний, центры локализации которых находятся в пределах областей указанного типа, уже нельзя считать всюду плотным. Соответственно точная плотность локализованных состояний в таких объемах не аппроксимируется, вообще говоря, сглаженной плотностью состояний. Так, например, обстоит дело при изучении прыжковой проводимости.

Отметим, что в теоремах о корреляции (§ I.5 и Приложение I) фигурирует именно точная плотность состояний $\rho(E)$, а не $\bar{\rho}(E)$. Последняя величина, в отличие от $\rho(E)$, не содержит информации о кинетических характеристиках системы. С другой стороны, при вычислении термодинамических величин роль Ω играет полный объем системы и (при $\Omega \rightarrow \infty$) сглаженная плотность состояний $\bar{\rho}(E)$ неотличима от $\rho(E)$. По этой причине мы часто будем опускать слово «сглаженная», делая необходимые оговорки лишь там, где могли бы возникнуть недоразумения.

Естественно ожидать, что вероятность $\mathcal{P}(\lambda)\Delta E_\lambda$ будет убывать с увеличением расстояния между уровнем E_λ и краем соответствующего непрерывного спектра. Действительно, указанное расстояние есть не что иное, как энергия ионизации уровня; большие ее значения требуют больших флуктуаций потенциальной энергии носителя заряда.

До сих пор мы говорили лишь о дискретных уровнях чисто флуктуационного происхождения. Однако потенциальные ямы достаточной глубины и ширины могут возникать не только за счет флуктуаций. Они могут быть связаны и с какими-то врожденными или искусственно введенными в образец дефектами, которым в отсутствие рассматриваемого случайного поля отвечали бы дискретные электронные (или дырочные) уровни и, следовательно, пики плотности состояний. При наличии случайного поля эти уровни размываются, приобретая конечную ширину. Соответствующие пики плотности состояний при этом могут как начисто исчезнуть, так и сохраниться; в последнем случае плотность состояний оказывается немонотонной функцией энергии.

Во избежание недоразумений здесь следует сделать два замечания.

Во-первых, поле, создаваемое совокупностью хаотически распределенных в пространстве структурных дефектов, тоже может оказаться случайным.

Во-вторых, уширение уровня, о котором здесь идет речь, не связано с хорошо известным эффектом образования примесных зон. Последний обусловлен перекрытием волновых функций электронов, которые в отсутствие перекрытия были бы локализованы вблизи отдельных ям, занимая в них одинаковые уровни. Иначе говоря, это есть чисто квантовый эффект. В данном же случае речь идет о классическом уширении, обусловленном пространственными флуктуациями потенциальной энергии носителя заряда: в разных участках образца дискретному уровню одного и того же происхождения отвечают разные значения энергии. О совокупности дискретных примесных уровней, расположенных

очень близко друг к другу (заполняющих некоторую полосу в запрещенной зоне), часто также говорят как о примесной зоне. Следует, однако, ясно представлять себе различие между двумя этими определениями. Примесная зона в первом — квантовом — смысле слова содержит состояния непрерывного спектра. Электроны, их заполняющие, могут перемещаться по образцу без активации и, следовательно, участвуют в переносе постоянного тока при сколь угодно низких температурах. Примесная зона во втором — классическом — смысле слова образована состояниями дискретного спектра*). Для перемещения электронов, их заполняющих, по всему образцу требуется некоторая энергия активации.

Представление о всюду плотно расположенных дискретных флуктуационных уровнях могло бы объяснить ряд фактов, обсуждавшихся в § 1.3. Так, например, хвост поглощения естественно было бы приписать (хотя бы частично) оптическим переходам между этими уровнями. Вместе с тем само это представление нуждается в теоретическом обосновании. Действительно, сказанное выше еще не позволяет полностью понять, почему рассматриваемые уровни остаются дискретными, а носители заряда на них — локализованными, несмотря на неизбежное перекрытие волновых функций, относящихся к различным уровням. (Напомним в связи с этим, что, согласно § 1.3, концентрация дискретных уровней в запрещенной зоне неупорядоченного полупроводника может быть отнюдь не мала.)

Суть дела можно уяснить себе, рассматривая простейший частный случай материала со случайными элементами структуры — легированный полупроводник. В отсутствие примеси потенциальная энергия электрона есть периодическая функция координат и энергетический спектр системы носит зонный характер. Пусть теперь один из нормальных атомов идеальной кристаллической решетки замещен атомом примеси. При этом нарушается пространственная периодичность потенциального поля — в зависимости от природы примесного атома вблизи него создается дополнительная потенциальная яма или потенциальный горб. Если это — яма, и притом достаточно глубокая и широкая, то в ней возникает локальный уровень (для простоты рассуждений мы ограничиваемся случаем, когда этот уровень один). При бесконечно малой концентрации примеси рассматриваемый уровень, разумеется, дискретен. При увеличении числа примесных атомов, однако, соответствующие волновые функции начинают перекрываться и, казалось бы, локальные уровни должны «размазаться» — так же, как размазываются, образуя,

*) В этих рассуждениях мы пренебрегаем собственными ширинами уровней.

например, зону проводимости, дискретные уровни нормальных атомов кристалла. Это часто используемое рассуждение, однако, содержит неточность. Дело в том, что перекрытие волновых функций электронов, занимающих дискретные уровни, с неизбежностью приводит к размытию последних в зоны, если соответствующие центры локализации изоэнергетичны и расположены в пространстве строго периодически. Эти условия в рассматриваемом примере не выполняются. Действительно, в процессе легирования атомы примеси распределяются в кристалле более или менее случайным образом, и совершенно невероятно, чтобы в кристалле большого объема все атомы примеси выстроились в идеальную периодическую решетку. Разумеется, вполне возможно образование скоплений, содержащих несколько сравнительно близко друг к другу расположенных атомов примеси. Это приводит, однако, не к размазке, а только к расщеплению уровней, связанных с отдельными атомами примеси, — вместо них возникают дискретные же уровни, принадлежащие всему скоплению. Присутствие поблизости другого аналогичного скопления маловероятно хотя бы по комбинаторным соображениям. Далее, в результате классического уширения дискретные уровни становятся, вообще говоря, неизоэнергетическими.

Из сказанного, однако, еще не следует, что размытие дискретных уровней в рассматриваемой системе вообще невозможно. Действительно, в силу принципа неопределенности между энергией и временем электрон мог бы «временно» перейти с данного уровня на другой, расположенный поблизости от первого и не изоэнергетичный с ним *). Затем могла бы последовать цепочка таких виртуальных переходов, завершающаяся в конце концов либо возвращением электрона на исходный уровень, либо реальным безактивационным переходом на другой уровень, изоэнергетичный с первым и достаточно от него удаленный пространственно.

В принципе серия таких реальных переходов могла бы сделать возможным прохождение электрона через весь сколь угодно большой образец. Это и означало бы «размазку» рассматриваемого уровня с образованием участка непрерывного спектра.

Разным реализациям случайного поля могли бы отвечать разные возможности. Таким образом, задачу о размытии дискретных примесных уровней в легированном полупроводнике следует ставить статистически: надо вычислить вероятность того, что состояние, локализованное при малой концентрации примеси, останется таковым и при увеличении ее.

*) Разумеется, сам по себе такой переход нельзя наблюдать на опыте, почему его и называют виртуальным.

Совершенно аналогично ставится и задача о флуктуационных уровнях, возникающих в случайном поле произвольной природы: надо, задавшись статистическими свойствами поля, вычислить вероятность образования в нем локализованных состояний. Причины, по которым указанная вероятность может быть конечной, в сущности те же, что и в рассмотренном выше примере примесного полупроводника: совершенно невероятно, чтобы флуктуационные потенциальные ямы образовали периодическую решетку; маловероятно, чтобы электроны, занимающие одинаковые уровни, оказались близкими и пространственно. Иначе говоря, состояния могут оставаться локализованными не благодаря отсутствию перекрытия соответствующих волновых функций, а несмотря на него.

§ 2*. «Подводные камни»

При попытке более тщательного рассмотрения задачи о флуктуационных уровнях возникают некоторые осложнения, связанные с самой природой рассматриваемой системы и неоднократно служившие источником недоразумений и ошибок.

Первое из этих осложнений связано с типом волновых функций, отвечающих дискретным уровням (если таковые существуют). В обычной квантовомеханической задаче о движении частицы в поле силового центра (не обязательно сферически симметричного) дискретным уровням соответствуют волновые функции, принадлежащие L_2 и локализованные в пространстве вблизи данного центра. В применении к рассматриваемой нами системе это утверждение, однако, нуждается в разъяснении. Действительно, мы имеем здесь не одну потенциальную яму («центр»), а множество их, причем яма одной и той же формы и глубины (типа) повторяется многократно (в пределе при $\Omega \rightarrow \infty$ — бесконечнократно), чем и обусловлено конечное значение концентрации соответствующих уровней. Это означает, что говорить о локализации волновых функций в пространстве здесь можно лишь в несколько условном смысле. Именно, надо рассматривать область конечных размеров, содержащую только одну яму данного типа.

Во избежание недоразумений подчеркнем, что в пределах рассматриваемой области может находиться (и, как правило, находится) много других потенциальных ям, уровни энергии в которых, однако, отличаются от уровней в данной яме. Ситуация становится особенно ясной в случае легированного полупроводника, когда потенциальные ямы создаются отдельными атомами примеси. При достаточно малой их концентрации каждому из атомов данной природы отвечает одна и та же система уровней (для определенности будем говорить просто об одном