

УШИРЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ ПОЛОС В КРИСТАЛЛАХ С ДЕФЕКТАМИ

К. Н. Горбань и В. И. Сугаков

Предложен метод рассмотрения неоднородного уширения примесных полос в кристаллах с дефектами. Метод основан на сведении задачи о частотной зависимости формы полосы примесного центра, находящегося в поле дефектов, к вычислению зависимости числа состояний идеального Ферми-газа от энергии. Теория позволяет описывать влияние кластерной структуры на форму полосы. Метод обобщен на случай присутствия в кристалле дефектов нескольких сортов. Проведены модельные вычисления для некоторых физических систем.

Наличие примесей, вакансий, межузельных атомов существенно отражается на оптических свойствах полупроводников и диэлектриков. В частности, присутствие хаотически расположенных дефектов приводит к неоднородному уширению полос поглощения. Влияние макроскопического распределения дефектов на край межзонных переходов исследовано во многих работах, подробный перечень которых можно найти в книге Шкловского и Эфроса [1]. В то же время для исследования глубоких уровней использованный в этих работах подход неприменим, поскольку примесь «чувствует» изменение потенциала на периоде решетки. Для расчетов неоднородного уширения применяют метод, использующий разрывный множитель Дирихле (уширение линий в газах [2], в системе разведенных магнитных диполей [3, 4]). Кроме узкой применимости по концентрации, указанный метод не позволяет описать тонкую структуру уровней в смешанных кристаллах, часто наблюдаемую на эксперименте. В данной работе предложен другой метод рассмотрения неоднородного уширения примесных полос в кристаллах с различного рода дефектами. Метод дает более точные результаты, чем при использовании разрывного множителя Дирихле, и имеет более широкую область применимости. На основе предложенного метода в работе рассчитана форма неоднородно уширенной полосы для некоторых физических систем.

§ 1. Общая формула для формы неоднородно уширенной полосы

Предположим, что примесный атом (молекула) расположен в узле кристалла, совпадающим с началом координат. Вокруг примесного атома расположены дефекты (примеси, вакансии и т. д.). Будем считать, что эти дефекты по своей природе отличны от рассматриваемого примесного атома, и резонансное взаимодействие между примесью и дефектами отсутствует. Пусть также собственные уровни примесного атома невырождены и удалены друг от друга на расстояние, значительно превышающее величину неоднородного уширения. Тогда дефекты будут приводить лишь к сдвигу уровня примеси. Энергия возбуждения примеси $\hbar\omega$ может быть записана в виде

$$\hbar\omega = \hbar\omega_0 + \varepsilon, \quad (1)$$

где $\hbar \omega_0$ — энергия возбуждения уровня в идеальном кристалле,

$$\varepsilon = \sum_n \varepsilon_n N_n \quad (2)$$

сдвиг энергии возбуждения, обусловленный наличием дефектов; при этом ε_n равно вкладу в этот сдвиг от дефекта, расположенного в узле n ; набор $\{N_n\}$ задает распределение дефектов вокруг примеси: $N_n=1$, если узел n занят дефектом и $N_n=0$, если в узле n находится регулярный атом.

Различное распределение дефектов вокруг примеси будет приводить к разным сдвигам, и это обуславливает неоднородное уширение примесной полосы.

Интенсивность поглощения света на частоте ω пропорциональна числу распределений с различными $\{N_n\}$, для которых выполняется соотношение (1) при заданном числе дефектов в кристалле, т. е.

$$\sum_n N_n = N_1. \quad (3)$$

Аналогичная задача возникает при вычислении плотности состояний идеального Ферми-газа в системе с заданным числом частиц и энергией. При этом величина n нумерует уровни, ε_n — энергия частицы на уровне, а набор $\{N_n\}$ определяет микросостояние системы.

Для решения этой задачи можно использовать метод Фаулера—Дарвина [5]. Согласно этому методу, плотность состояний системы с заданными значениями ε и N_1 определяется интегралом

$$\Omega(\varepsilon, N_1) = \frac{1}{(2\pi i)^2} \oint \oint e^{W(x, z)} dx dz, \quad (4)$$

где

$$W(x, z) = \ln \frac{f(x, z)}{x^{N_1+1} z^{\varepsilon+1}}, \quad (5)$$

$$f(x, z) = \prod_{n=0}^N (1 + xz^{\varepsilon_n}), \quad (6)$$

N — число возможных состояний одной частицы.

Вычисление $\Omega(\varepsilon, N_1)$ проводится методом перевала, причем в статистике можно ограничиться первым членом разложения по большому параметру, содержащемуся в $W(x, z)$. Последующие члены разложения исчезают при предельном переходе $\varepsilon/N_1 = \text{const}$, $N_1 \rightarrow \infty$.

В рассматриваемой задаче $\varepsilon/N_1 \rightarrow 0$, $N_1 \rightarrow \infty$ и сохранение только первого члена разложения при реализации метода перевала по переменной z требует специального обоснования.

Не останавливаясь на деталях метода Фаулера—Дарвина, приведем конечный результат для интенсивности поглощения $I(\omega) \sim \Omega(\varepsilon, N_1)$

$$I(\omega) = A \left[\sum_n \frac{\varepsilon_n^2 \exp(-\beta \varepsilon_n)}{[1 + c(\exp(-\beta \varepsilon_n) - 1)]^2} \right]^{-1/2} \times \\ \times \exp \left\{ \sum_n \ln [1 + c(\exp(-\beta \varepsilon_n) - 1)] + \beta \varepsilon \right\} (1 + \Gamma + \dots), \quad (7)$$

где $\varepsilon = \hbar(\omega - \omega_0)$, зависимость β от ε определяется соотношением

$$\varepsilon = c \sum_n \frac{\varepsilon_n}{(1 - c) \exp(\beta \varepsilon_n) + c}, \quad (8)$$

$c = N_1/N$ — концентрация дефектов, Γ — отношение второго члена разложения в методе перевала к первому. Для Γ можно получить следующую формулу:

$$\Gamma = -\frac{5}{12h^3} \left(\frac{dh}{dz}\right)^2 + \frac{1}{4h^2} \left(\frac{d^2h}{dz^2}\right), \quad (9)$$

где

$$h = c(1-c) \sum_n \frac{\varepsilon_n^{2\varepsilon_n}}{[1 + c(z^{\varepsilon_n} - 1)]^2}, \quad (10)$$

$$z = \exp(-\beta).$$

Конкретные вычисления поправки Γ и условия, при которых ею можно пренебречь, будут подробнее рассмотрены позже. Здесь же будем считать, что выполняется условие $|\Gamma| \ll 1$.

Нормировочный множитель A в (7) не зависит от частоты и определяется из условия

$$\int I(\omega) d\omega = I_0, \quad (11)$$

где I_0 — интегральное поглощение примеси в кристалле без дефектов. (В данной модели, когда прочие примесные уровни сильно удалены от исследуемого, интегральное поглощение не зависит от окружения).

После подстановки зависимости $\beta(\varepsilon)$ из (8) в формулу (7) можно получить форму неоднородно уширенной полосы для различного рода дефектов. (Тип дефекта определяет зависимость ε_n от n). Если все ε_n одного знака, положительные например, то ε изменяется в интервале значений $0 < \varepsilon < D$, где $D = \sum_n \varepsilon_n$. За его пределами следует полагать $I(\omega)$ равной нулю.

Непосредственно из формул (7) и (8) получаем, что

$$I(c, \varepsilon) = I(1 - c, D - \varepsilon). \quad (12)$$

Физический смысл соотношения (12) очевиден. Узлы, заполненные регулярными атомами, можно представить как занятые частицами с энергией — ε_n и концентрацией $1 - c$, но в кристалле, где в каждом узле находится дефектный атом.

Если проводить аналогию со статистикой, то $I(\omega)$ соответствует числу состояний в системе, имеющей энергию $\varepsilon = \hbar(\omega - \omega_0)$ и содержащей N_1 частиц, величина β соответствует обратной температуре ($\beta = T^{-1}$). Поэтому, когда мы перемещаемся при анализе формы полосы по частоте, то в системе частиц это эквивалентно изменению температуры. Например, при $\varepsilon_n > 0$ точка спектра $\varepsilon = 0$ ($\omega = \omega_0$) соответствует нулевой температуре ($T \rightarrow +0$, $\beta \rightarrow \infty$) и определяет состояние, в котором все дефекты удалены на бесконечность. Точка $\varepsilon = D$ соответствует $T \rightarrow -0$, $\beta \rightarrow -\infty$ и определяет состояние, когда дефекты «сгущены» вокруг примеси.

Частотную зависимость формы полосы в граничных точках спектра ($\varepsilon = 0; D$) можно исследовать для конкретного вида ε_n . В качестве примера рассмотрим случай

$$\varepsilon_n = \frac{\alpha}{(R_n)^k}, \quad (13)$$

где R_n — радиус-вектор узла n , α и k постоянные, причем $k > 3$ для сходимости суммы в (8). В граничных точках главный вклад в суммы по узлам дают слагаемые с большими n , для которых ε_n — плавная функция. Поэтому суммирование можно заменить интегрированием и прийти к следующей оценке для $I(\omega)$ при $\varepsilon \rightarrow 0$ ($\omega \rightarrow \omega_0$)

$$I(\omega) \sim \exp \left[-\frac{k-3}{3} \left(\frac{4\pi c J}{k v_0} \right)^{\frac{k}{k-3}} \left(\frac{\varepsilon}{\alpha} \right)^{-\frac{3}{k-3}} \right], \quad (14)$$

где

$$J = \int_0^{\infty} \frac{dx}{x^{3/k} [(1-c) \exp(x) + c]}, \quad (15)$$

v_0 — объем элементарной ячейки.

Аналогичный результат получается и при $\varepsilon \rightarrow D$ с помощью соотношения (12).

Формула (7) может быть обобщена на случай присутствия в кристалле нескольких типов дефектов. Например, если в кристалле имеется два сорта дефектов одинаковой концентрации c , но смещающие уровень примеси на противоположные по знаку величины ε_n при заданном n (случай заряженных доноров и акцепторов), то для формы полосы поглощения можно получить следующую формулу:

$$I(\omega) = A \left[\sum_n \frac{\varepsilon_n^2 [4c + (1-2c) (\exp(\beta\varepsilon_n) + \exp(-\beta\varepsilon_n))] }{[1 + c (\exp(\beta\varepsilon_n) + \exp(-\beta\varepsilon_n) - 2)]^2} \right]^{-1/2} \times \\ \times \exp \left\{ \sum_n \ln [1 + c (\exp(\beta\varepsilon_n) + \exp(-\beta\varepsilon_n) - 2)] + \beta\varepsilon \right\} (1 + \Gamma + \dots), \quad (16)$$

где

$$\varepsilon = c \sum_n \frac{\varepsilon_n [\exp(\beta\varepsilon_n) - \exp(-\beta\varepsilon_n)]}{1 + c (\exp(\beta\varepsilon_n) + \exp(-\beta\varepsilon_n) - 2)}. \quad (17)$$

При оценках Γ в этом случае функция $h(z)$ в (9) определяется выражением

$$h = c(1-2c) \sum_n \frac{\varepsilon_n^2 [z^{\varepsilon_n} + z^{-\varepsilon_n} - 2c(z^{\varepsilon_n} + z^{-\varepsilon_n} - 2)]}{[1 + c(z^{\varepsilon_n} + z^{-\varepsilon_n} - 2)]^2}. \quad (18)$$

Сравнение результатов о неоднородном уширении, полученных данным методом, с результатами, полученными с помощью разрывного множителя Дирихле (уширение линий в газах [2], в системе взаимодействующих магнитных диполей [3]), показывает, что последние справедливы для разреженных систем, когда среднее расстояние между частицами намного превышает их характерные размеры. Кроме того, при любой концентрации эти формулы несправедливы на крыльях полосы. Это является следствием того, что в методе, примененном в работах [2, 3], полностью не учитывается корреляция дефектов, и в каждой точке их число может быть любым (в данной работе $N_n = 0; 1$). Возвращаясь снова к аналогии со статистикой свободного газа, можно сказать, что рассмотрение уширения с помощью разрывного множителя Дирихле соответствует случаю малой концентрации частиц, когда оправдано использование статистики невырожденного газа.

§ 2. Область применимости полученных результатов и метод ее расширения

В этом параграфе будут проанализированы условия выполнения критерия применимости теории $|\Gamma| \ll 1$ и показано, что путем некоторого усложнения формул для $I(\omega)$ можно добиться расширения области, в которой теория справедлива.

Величина Γ зависит от частоты, и поэтому на разных участках формы полосы критерий применимости теории выполняется с разной точностью. Количественные оценки величины Γ можно провести для заданной зависимости ε_n . Например, для $\varepsilon_n = \pm \alpha R_{nz} / R_n^3$ (уширение линии поглощения

молекулы без центра инверсии в поле центров, имеющих противоположные заряды) в максимуме полосы критерий имеет вид

$$|\Gamma| \sim 2 \cdot 10^{-3} c^{-1} \ll 1, \quad (19)$$

т. е. метод применим при $c \geq 2 \cdot 10^{-2}$.

Предположив потенциал в виде (13), оценим Γ для некоторых точек кривой

$$|\Gamma| \sim \frac{1}{h^3} \left(\frac{dh}{dz} \right)^2 = \frac{(2k-3)^3}{4\pi(3k-3)^2 c(1-c)}, \quad \varepsilon \rightarrow cD, \quad (20)$$

$$|\Gamma| \sim \frac{1}{h^3} \left(\frac{dh}{dz} \right)^2 = B \left(\frac{\varepsilon}{\alpha} \right)^{\frac{3}{k-3}} v_0^{k-3}, \quad \varepsilon \rightarrow 0 \quad (k > 3), \quad (21)$$

где

$$B = \frac{k}{4\pi x} [I_3(x)]^2 [I_2(x)]^{-3} [I_1(x)]^{-\frac{3}{k-3}},$$

$$I_3 = \int_0^\infty \frac{e^y (e^y - x)}{(e^y + x)^3} y^{2-\frac{3}{k}} dy; \quad I_2 = \int_0^\infty \frac{e^y y^{1-\frac{3}{k}}}{(e^y + x)^2} dy; \quad I_1 = \frac{4\pi x}{k} \int_0^\infty \frac{y^{-\frac{3}{k}} dy}{e^y + x}; \quad x = \frac{c}{1-c}.$$

Если $\varepsilon \rightarrow D$, то в (21) надо заменить ε на $D-\varepsilon$, а c на $1-c$ (т. е. x на $1/x$).

Из приведенных оценок видно, что в граничных точках ($\varepsilon=0$; D) критерий выполняется с большой точностью при любой концентрации дефектов. При $c \rightarrow 0$ и $c \rightarrow 1$ выполнимость критерия теории ухудшается. Кроме того, критерий тем лучше выполняется, чем более дальнедействующий потенциал взаимодействия между примесью и дефектом.

Эти результаты можно понять, исходя из качественных соображений, опирающихся на аналогию со статистикой. Поправкой Γ можно пренебречь в случае участия в формировании полосы (на данной частоте) большого количества дефектов. Но ближайšie к примеси дефекты приводят к максимальному сдвигу уровня. Поэтому при низких концентрациях и короткодействующем потенциале возможна ситуация, когда весь сдвиг уровня обусловлен одним дефектом, расположенным вблизи примеси. Тогда изложенная выше теория неприменима. Для улучшения теории можно учесть вклад ближайших соседей отдельно. С этой целью выделим вокруг примеси объем V_0 (радиуса n_0), который содержит конечное число узлов кристалла. Вероятность заполнения различных узлов выделенного объема дефектами и смещение уровней примеси при этом можно вычислить в явной форме. Так как вклад в сдвиг уровня примеси от отдельного дефекта вне области V_0 мал, а число таких дефектов велико, то создаваемую ими форму полосы $I_0(c, \varepsilon)$ можно вычислять по вышеприведенным формулам. Формально это следует из того, что в выражении, аналогичном (20), но относящемуся к $I_0(c, \varepsilon)$, появляется в правой части множитель n_0^{-3} , т. е. критерий применимости теории принимает вид

$$\frac{\Gamma}{n_0^3} \ll 1. \quad (22)$$

Учет, например, только ближайших соседей позволяет на порядок расширить область концентраций, в которой справедлива теория.

При таком подходе для формы полосы получим соотношение

$$I(c, \varepsilon) = \sum_i P(c, \varepsilon_i) I_0(c, \varepsilon - \varepsilon_i), \quad (23)$$

где суммирование по i учитывает всевозможные распределения дефектов внутри выделенного объема V_0 , $P(c, \varepsilon_i)$ — вероятность реализации i -го распределения, ε_i — энергетический сдвиг уровня примеси, вызванный дефектами при i -м расположении дефектов в выделенном объеме.

Вычисление $I(c, \varepsilon)$ сводится к суммированию конечного числа идентичных кривых, что не представляет сложностей для ЭВМ.

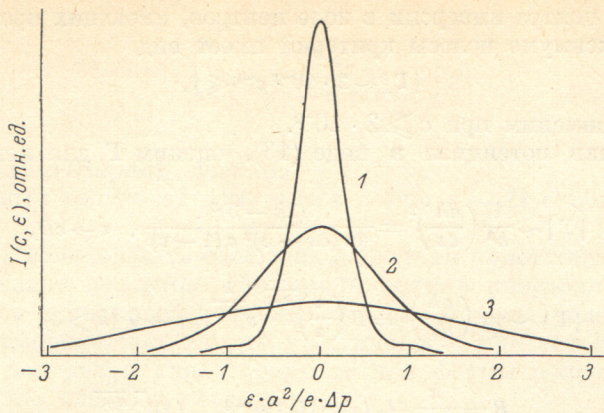


Рис. 1. Форма примесной полосы поглощения для диполь-зарядового потенциала ϵ_n .
 1 — $c=0.01$, 2 — 0.05 , 3 — 0.25 . c — концентрация зарядов одного знака, a — постоянная решетки.

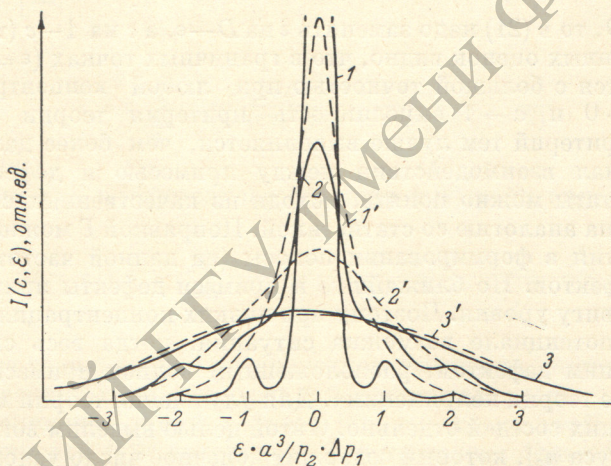


Рис. 2. Форма примесной полосы поглощения для диполь-дипольного потенциала ϵ_n .
 1, 1' — $c=0.02$, 2, 2' — 0.1 , 3, 3' — 0.3 ; сплошные кривые — расчет по формуле (23), штриховые — по формуле (16); c — концентрация диполей-дефектов, a — постоянная решетки.

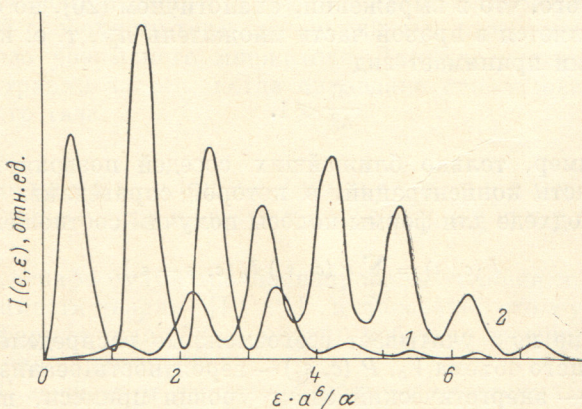


Рис. 3. Форма примесной полосы поглощения для Ван-дер-ваальсового потенциала ϵ_n .
 1 — $c=0.2$, 2 — 0.5 , a — постоянная решетки.

§ 3. Численные расчеты и обсуждение

В целях иллюстрации метода мы провели расчеты формы полосы поглощения примеси в поле дефектов для некоторых модельных потенциалов. Везде предполагалось, что кристалл обладает простой кубической решеткой.

1. Примесь — молекула без центра инверсии, — расположена в узле решетки; дефекты — заряды противоположных знаков с одинаковой концентрацией. Данной ситуации отвечает потенциал $\epsilon_n = \pm e\Delta p \frac{R_{nz}}{R_n^3}$, где e — заряд дефекта, Δp — изменение дипольного момента молекулы при переходе в возбужденное состояние (Δp предполагается направленным вдоль оси z).

Результаты расчета формы полосы поглощения с выделением в объем V_0 только ближайших соседей представлены на рис. 1. Из-за дальнего характера потенциала уширение полос велико, а кластерная структура наблюдается только при низких концентрациях (несколько процентов). При $c > 0.1$ расчеты формы полосы по формуле (16) и улучшенной формуле (23), учитывающей вклад ближайших соседей точно, практически совпадают.

2. Диполь-дипольное взаимодействие. Такая задача часто возникает при исследовании неоднородного уширения полос в молекулярных кристаллах с молекулами без центра инверсии. Сдвиг уровня обусловлен линейным эффектом Штарка примесной молекулы в электрическом поле дефекта. Потенциал $\epsilon_n = \pm p_2 \Delta p_1 \frac{(R_n^2 - 3R_{nz}^2)}{R_n^5}$ соответствует случаю, когда изменение дипольного момента примеси при возбуждении Δp_1 , дипольный момент дефекта p_2 и ось z параллельны. Предполагается также, что ориентации дипольного момента дефекта вдоль оси z и в противоположном направлении равновероятны (это позволило применить формулу (16) для двух сортов частиц).

В объем V_0 включены только ближайшие соседи. Результаты приведены на рис. 2. Кластерная структура просматривается вплоть до концентраций $c \sim 0.1$. Для сравнения на этом же рисунке приведены кривые, рассчитанные непосредственно по формуле (16).

3. Ван-дер-ваальсово взаимодействие $\epsilon_n = \alpha/R_n^6$. Объем V_0 включает в себя ближайшие к примеси шесть соседей. Результаты расчета приведены на рис. 3. Во всей области концентраций отчетливо видна кластерная структура.

Литература

- [1] Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников, гл. 11, 12. «Наука», М., 1979.
- [2] H. Margenau. Phys. Rev., 48, 755, 1935.
- [3] P. W. Anderson. Phys. Rev., 82, 342, 1951.
- [4] И. М. Лифшиц. Усп. физ. наук, 83, 617, 1964.
- [5] Р. Фаулер, Э. Гуггенгейм. Статистическая термодинамика. ИЛ, М., 1949.

Поступило в Редакцию 31 марта 1980 г.