

ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМАХ

–У нас, – сказала Алиса, с трудом переводя дух, – когда долго бежишь со всех ног, непременно попадешь в другое место.

Какая медлительная страна! – сказала Королева.– Ну, а *здесь*, знаешь ли, приходится бежать *со всех ног*, чтобы только остаться на том же месте! Если же хочешь попасть в другое место, тогда нужно бежать по меньшей мере вдвое быстрее!

Льюис Кэррол, *Алиса в Зазеркалье*.

Теоретические принципы работы традиционных полупроводниковых приборов (диодов, транзисторов и т.п.) основаны на так называемой *зонной модели*, которая Вам уже знакома. Зонная модель хороша для описания электронных свойств кристаллов, или, иначе говоря, материалов *с дальним порядком*. Однако большинство окружающих нас веществ к таковым не относятся. Я не буду даже говорить о газах и жидкостях. Что окружает нас в больших количествах? Всевозможные изделия из дерева и пластмасс, растительных волокон и полимерных пленок – да всего и не перечислишь. Все эти материалы являются некристаллическими, или, иначе говоря, неупорядоченными, и обладают совершенно необычными электронными свойствами. Изучением этих свойств занимается *физика неупорядоченных систем*, с некоторыми идеями которой мы и познакомимся. Некристаллические вещества не имеют пока (пока!) широкого применения с точки зрения использования их электронных свойств, однако уже сейчас вырисовываются интересные перспективы для создания на их основе, например, высокочувствительных химических сенсоров, солнечных батарей, высоковольтных полевых транзисторов, полимерных светодиодов и лазеров. Все крупнейшие электронные фирмы Америки, Европы и Японии открыли финансирование исследований, в частности, по разработке экранов видеоаппаратуры, основанных на полимерных светоизлучающих диодах. Нобелевская премия по химии за 2000-й год присуждена Хигеру, Макдиармиду и Ширакаве за успехи в области создания проводящих полимеров. А кто знает, что будет через несколько лет? Во всяком случае, лучше быть во всеоружии и не пугаться выражений типа "локализация электронов", "переход Андерсона" и "прыжковая проводимость". Надеемся, скоро Вы будете четко понимать, что означают эти загадочные выражения.

Основные черты электронной структуры упорядоченных (кристаллических) твердых тел, определяющие их электрические свойства, были вскрыты уже в пионерской работе Кронига и Пенни. Основным результатом этой работы с точки зрения описания электропереноса заключался в том, что электроны в периодической решетке могут иметь значения энергии только в определенных интервалах, названных разрешенными электронными энергетическими зонами. Коэффициент прохождения межатомных потенциальных барьеров для электронов в этих зонах в точности равен единице. Следовательно, электронная проводимость кристаллов является процессом квантовомеханического туннелирования, но с единичной вероятностью прохождения через барьеры, поэтому такие электроны можно назвать действительно свободными и не обращать внимания на то, что это туннельный процесс, что и делалось в течение примерно тридцати лет. Такая проводимость, обусловленная резонансным электронным туннелированием в периодической решетке, получила название зонной проводимости.

Ключевой идеей, отражающей особенности переноса электронов в неупорядоченных системах, является идея Андерсона о локализации электронных состояний. Именно локализация электронов приводит к тому, что в неупорядоченных системах может иметь место совершенно другой механизм проводимости – прыжковый. Рассмотрим вкратце суть основных представлений о локализации электронов и вытекающих из них представлений о проводимости неупорядоченных систем.

3.1. Локализация электронных состояний

Пусть атомы находятся в узлах правильной решетки, но уровень электрона на всех узлах разный, то есть рассматривается система периодически расположенных потенциальных ям различной глубины. Энергии электронов на различных узлах считаются случайными величинами, и корреляция между ними отсутствует, то есть вероятность того, что некоторый узел имеет заданную энергию, не зависит от энергий остальных узлов. При этом распределение энергий E считается равномерным в некотором интервале W , то есть функция распределения будет иметь вид

$$P(E) = \begin{cases} 1/W, & |E| < W/2 \\ 0, & |E| > W/2 \end{cases} \quad (17)$$

Основной вопрос при рассмотрении этой модели, которая называется моделью Андерсона, заключается в том, чтобы определить, являются ли волновые функции электрона локализованными в окрестности конкретного узла или делокализованы в пределах всей системы. Критерий локализации, который использовал Андерсон, заключается в следующем. Пусть в начальный момент времени волновая функция электрона совпадает с узельной функцией, соответствующей узлу i . Эта функция будет изменяться со временем, так как она не является собственной функцией гамильтониана Андерсона

$$H = \sum_j E_j a_j^+ a_j + \sum_{j,m \neq 0} I(m) a_j^+ a_{j+m}, \quad (18)$$

где $I(m)$ – интеграл перекрытия;

a^+ и a – операторы рождения и уничтожения.

Решение уравнения Шрёдингера дает значение квадрата модуля волновой функции $|\psi_i(t)|^2$ на узле i при больших временах t . Если состояния не локализованы, начальный волновой пакет расплывется по всей системе; тогда в бесконечной системе $\lim_{t \rightarrow \infty} |\psi_i(t)|^2 = 0$. Если же волновые функции локализованы, то расплывания не произойдет, и волновая функция, приобретя со временем экспоненциально малые хвосты на соседних узлах, останется сосредоточенной примерно в той же области пространства, что и в начальный момент. Поэтому $\lim_{t \rightarrow \infty} |\psi_i(t)|^2$ окажется конечной величиной. В этом и состоит критерий Андерсона. Отметим, что если все состояния локализованы, то при нулевой температуре проводимость системы равна нулю.

Модель Андерсона содержит один безразмерный параметр W/I , где I – модуль интеграла перекрытия для соседних узлов. Результат Андерсона, подтвержденный и большим числом более поздних исследований, состоит в следующем. При достаточно больших значениях параметра W/I состояния локализованы. Существует критическое значение W_c/I , при котором в центре зоны впервые появляются делокализованные состояния. При дальнейшем уменьшении W/I область делокализации увеличивается, захватывая всю энергетическую зону. Границы между локализованными и делокализованными состояниями называют порогами или краями подвижности.

Возникновение полосы делокализованных состояний называют *переходом Андерсона*. Правда, нередко в этот термин вкладывают и другой смысл. Если в зоне уже существует порог подвижности, и если при изменении заполнения зоны электронами, сопровождающемся изменением положения уровня Ферми, уровень Ферми пересечет этот

порог, то электронные свойства системы, например, электропроводность, могут существенно измениться. Такое явление также называют переходом Андерсона.

Более реалистичной, но и более сложной с математической точки зрения является модель Лифшица. Если в модели Андерсона потенциальные ямы различной глубины располагались в узлах правильной решетки, то в модели Лифшица рассматриваются одинаковые потенциальные ямы, случайно расположенные в пространстве. При этом потенциалы ям считаются короткодействующими, а среднее расстояние между ямами – большим по сравнению и с радиусом действия потенциала, и с радиусом волновой функции, соответствующей одной яме. Под радиусом волновой функции подразумевается некоторое характерное расстояние. В частности, для экспоненциально убывающих (водородоподобных) волновых функций это будет расстояние, на котором волновая функция уменьшается в e раз. В этой модели, несмотря на одинаковую глубину потенциальных ям, перекрытие волновых функций соседних ям приведет к сдвигу энергетических уровней, а поскольку у разных ям ближайшие соседи оказываются на разных расстояниях, то и сдвиги окажутся разными. Отметим, что если в модели Андерсона разброс уровней и перекрытия считались независимыми и задавались произвольно, то в модели Лифшица перекрытие и разброс имеют одинаковую природу и в среднем одинаковый порядок величины, а единственным малым параметром задачи является отношение радиуса волновой функции к среднему расстоянию между ямами.

При рассмотрении модели Лифшица следует выяснить, будут ли электронные состояния локализованными вблизи отдельных ям или они расплывутся по всей системе. Основным результатом, полученным Лифшицем, заключается в том, что электронные состояния будут локализованными, если среднее расстояние между ямами велико по сравнению с радиусом волновой функции, в противном случае состояния будут делокализованными. Иначе говоря, для делокализации электронных состояний необходимо, чтобы разброс расстояний между соседними ямами не превышал радиуса электронного состояния.

Такой результат позволяет заключить, что в пленках органических материалов, как полимерных, так и молекулярных, имеющих малую плотность и не отличающихся особой упорядоченностью структуры, вероятность локализации электронов весьма велика, а узость разрешенных зон может привести и к полному отсутствию делокализованных состояний. В любом случае ясно, что при рассмотрении

электронных процессов в органических материалах нельзя игнорировать возможность существования локализованных электронных состояний.

В заключение этого подраздела следует обсудить терминологический вопрос, который регулярно возникает при обсуждении электронных свойств неупорядоченных систем – вопрос о термине “зона”. Этот термин применим к неупорядоченным системам, если под зонами подразумевать разрешенные значения энергии электронов, не вкладывая в него никакого дополнительного смысла, вытекающего из периодичности решетки в случае кристаллических веществ. Именно в таком контексте и будет использоваться этот термин в дальнейшем.

3.2. Прыжковая проводимость и сетка сопротивлений Миллера-Абрахамса

Первые детальные исследования прыжковой проводимости были проведены для проводимости по примесям в легированных полупроводниках. При низких температурах, порядка температуры жидкого гелия, в легированном полупроводнике “вымораживаются” носители, генерируемые за счет электронных переходов между валентной зоной и зоной проводимости и между указанными зонами и примесными уровнями. При этом единственно возможным каналом проводимости остается непосредственно туннелирование электронов между атомами примеси. Отметим, что необходимым условием такого процесса является наличие как пустых, так и заполненных электронных состояний в системе примесных уровней, что в легированных полупроводниках достигается за счет компенсации, обусловленной введением или хотя бы даже случайным неконтролируемым наличием неосновной примеси. Впервые проводимость по примесям в легированных полупроводниках наблюдалась, видимо, Хангом и Глиссманом в германии, легированном сурьмой. Наиболее серьезный успех тех лет в описании прыжковой проводимости на примере проводимости по примесям был достигнут Миллером и Абрахамсом, которые доказали применимость модели случайной сетки сопротивлений для описания этого процесса.

Миллер и Абрахамс, исходя из локализованных волновых функций электронов, вычислили вероятность перехода между двумя соседними центрами локализации с поглощением или излучением фонона, а затем число таких переходов в единицу времени. В слабом электрическом поле, нарушающем детальный баланс, возникнет ток, пропорциональный полю, вычислив который, Миллер и Абрахамс

нашли сопротивление данного перехода и свели всю задачу к вычислению электропроводности эквивалентной сетки случайных сопротивлений. Сопротивление, включенное между каждой парой узлов сетки Миллера-Абрахамса, имеет вид

$$R_{ij} = R_{ij}^0 \exp(\xi_{ij}), \quad (19)$$

где в случае изотропных волновых функций локализованных электронов

$$\xi_{ij} = \frac{2r_{ij}}{a} + \frac{\varepsilon_{ij}}{kT}. \quad (20)$$

Здесь: r_{ij} – расстояние между узлами i и j сетки;

a – радиус локализации электрона;

ε_{ij} – разность энергий электронов на узлах i и j сетки.

Следующая задача, которую следует решить, заключается в следующем: а как же теперь вычислить электросопротивление нашего материала, а не какое-то мифическое сопротивление, якобы включенное между центрами локализации?

3.3. Предельные случаи слабого и сильного разупорядочения

Вообще говоря, задача суммирования этих “квантовых” сопротивлений сама по себе как раз не квантовая, а классическая. Это понятно из следующих элементарных рассуждений. Современная аналитическая техника позволяет определить энергетическое состояние каждого индивидуального атома в твердом теле. Значит, по крайней мере принципиально, мы можем проследить путь каждого электрона, обеспечивающего прыжковую проводимость, приписав ему некую траекторию. Это и означает, что мы можем пользоваться классическими представлениями при суммировании сопротивлений, включенных между узлами сетки Миллера-Абрахамса. Сначала мы можем рассмотреть “траекторию” одного электрона, вдоль которой эти сопротивления включены последовательно. Затем, считая, что все такие параллельно включенные “траектории” имеют примерно одинаковое сопротивление, полученный результат просто надо разделить на количество траекторий:

$$\rho = const \cdot \sum R_{ij}^0 \exp\left(\frac{2r_{ij}}{a} + \frac{\varepsilon_{ij}}{kT}\right). \quad (21)$$

Здесь буквой ρ обозначено удельное сопротивление материала. Вот только плохо, что придется вычислять ряд функций случайных величин, а этого никто не умеет делать. Что ж, это обычная ситуация в физике и материаловедении. Значит, нужны приближенные решения.

Самый простой случай – когда разупорядочение центров локализации малое. Тогда все члены суммы можно считать примерно одинаковыми, и удельное сопротивление будет равно

$$\rho = \rho_{03} \exp\left(\frac{2r}{a} + \frac{\varepsilon}{kT}\right), \quad (22)$$

где r – среднее расстояние между центрами локализации;
 ε – энергия активации проводимости;
 ρ_{03} – постоянная.

Полученная экспоненциальная зависимость сопротивления от расстояния между центрами локализации служит “визитной карточкой” прыжковой проводимости, и экспериментальное обнаружение такой зависимости фактически является единственным прямым доказательством прыжкового механизма проводимости данного конкретного материала.

Другой предельный случай – очень сильное разупорядочение В этом случае можно пользоваться методами теории протекания.

Теория протекания, созданная в 1957 году Бродбентом и Хаммерсли, является математической теорией, основную проблему которой можно сформулировать следующим образом: пусть атомы случайно распределены на узлах регулярной решетки так, что любой данный узел занят с вероятностью p . Спрашивается, чему равна вероятность $P(p)$ того, что данный атом принадлежит бесконечному кластеру? Основная теорема этой теории утверждает, что для всех значений $p < p_c$ вероятность $P(p)$ имеет меру нуль; при этом критическая концентрация p_c , которую называют *порогом протекания*, зависит от типа решетки. Созданная для решения совсем иной прикладной задачи (для расчета угольных фильтров в противогазах, используемых в шахтах), теория протекания тем не менее может быть с успехом применена для описания электропроводности сильно неупорядоченной системы. Например, основную экспоненциальную зависимость удельного сопротивления от расстояния между центрами локализации получают следующим образом.

Включим сначала сопротивления с $\sigma_{ij} \leq \sigma_c$ и будем увеличивать σ_c до тех пор, пока не возникнет протекание по включенным сопротивлениям. Это произойдет, когда будет выполнено условие $\sigma_c = \sigma_c$, где σ_c – порог протекания в задаче узлов с критерием связности $\sigma_{ij} \leq \sigma_c$. Увеличение σ_c от σ_c до $\sigma_c + 1$ приведет к формированию критической подсетки сопротивлений, которая будет шунтировать сопротивления со значениями σ_{ij} , существенно большими, чем $\sigma_c + 1$. В то же время электропроводность критической подсетки определяется сопротивле-

ниями с ρ_i , близкими к ρ_c . Следовательно, экспоненциальная зависимость сопротивления от всех параметров задачи заключена в величине порога протекания ρ_c и описывается формулой

$$\rho = \rho_0 \exp(\xi_c), \quad (23)$$

которая и является исходной для всех теоретических исследований прыжковой проводимости, базирующихся на методе протекания.

Чтобы получить зависимость электропроводности от концентрации центров локализации, следует, во-первых, исключить энергетическое слагаемое из выражения (20) для ρ_{ij} . Тогда мы получим сетку с сопротивлениями

$$R_{ij} = R_{ij}^0 \exp\left(\frac{2r_{ij}}{a}\right). \quad (24)$$

Критерий связности теперь будет иметь вид

$$\frac{2r_{ij}}{a} \leq \xi \quad \text{или} \quad r_{ij} \leq \frac{a\xi}{2}, \quad (25)$$

то есть связность пары центров локализации зависит только от расстояния между ними.

Таким образом, порог протекания

$$\xi_c = \frac{2r_c}{a}, \quad (26)$$

где r_c – перколяционный радиус, то есть порог протекания в задаче с условием связности $r_{ij} \leq r$. В итоге оказывается, что прыжки на расстояние перколяционного радиуса целиком определяют показатель экспоненты удельного сопротивления. Как показывают вычисления по теории протекания, перколяционный радиус

$$r_c = (0,865 \pm 0,015) \cdot N^{-1/3}, \quad (27)$$

где N – концентрация узлов сетки Миллера и Абрахамса, равная концентрации центров локализации, например, основных примесей в легированном полупроводнике. Тогда из (23) – (27) получаем

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha}{aN^{1/3}}\right), \quad (28)$$

где $\alpha = 1,73 \pm 0,03$.

Таким образом, для прыжковой проводимости получена экспоненциальная зависимость удельного сопротивления от концентрации центров локализации, неоднократно подтвержденную экспериментально для легированных полупроводников и ряда органических материалов.

3.4. Принципы описания прыжковой проводимости в рамках туннельной модели

Прыжковая проводимость может быть описана как процесс изоэнергетического туннелирования. В такой модели температурная зависимость проводимости обусловлена не изменением вероятности каждого отдельно взятого прыжка электрона между центрами локализации, а изменением чисел заполнения локализованных состояний при изменении температуры. Если перенос заряда осуществляется по набору уровней, распределенных в интервале энергий шириной ΔE с плотностью состояний $g(E)$, то концентрация участвующих в переносе заряда электронов в интервале энергий шириной dE будет описываться уже вам знакомым выражением

$$dn = 2 \cdot g(E) \cdot f(E, T) \cdot [1 - f(E, T)] \cdot dE, \quad (29)$$

где $f(E, T)$ – функция распределения Ферми-Дирака.

Плотность тока в такой системе может быть представлена как

$$j = \int 2e \cdot V(E) \cdot g(E) \cdot f(E, T) \cdot [1 - f(E, T)] \cdot dE, \quad (30)$$

где $V(E)$ – скорость дрейфа носителей заряда;

e – заряд носителя.

Интегрирование в (30) ведется по всем энергиям в интервале ΔE .

Если учитывать только прыжки между ближайшими соседями, а вероятность туннельных переходов представить в квазиклассическом приближении, то скорость дрейфа

$$V(E) = r \cdot v(E) \cdot P(E), \quad (31)$$

где r – средняя длина прыжка электрона;

$v(E)$ – квазиклассическая частота периодического движения электрона в потенциальной яме;

$P(E)$ – разность коэффициентов прохождения потенциального барьера в направлениях против внешнего поля и по полю соответственно.

Подставляя (31) в (30), получим соотношение

$$j = \int 2er \cdot v(E) \cdot P(E) \cdot g(E) \cdot f(E, T) \cdot [1 - f(E, T)] \cdot dE, \quad (32)$$

которое и определяет электропроводность, обусловленную переносом заряда по локализованным состояниям. Величина удельной проводимости σ тогда вычисляется как

$$\sigma = \partial j / \partial F, \quad (33)$$

где F – напряженность внешнего электрического поля.

Наблюдаемая в эксперименте энергия активации проводимости может быть вычислена как

$$\varepsilon = \partial(\ln j) / \partial(1 / kT), \quad (34)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Для вычисления значений σ и ε в конкретных материалах необходимо задать в явном виде входящие в (2.6) величины.

Функция распределения Ферми-Дирака имеет вид

$$f(E, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)+1}, \quad (35)$$

где E_F – уровень Ферми.

Тогда произведение $f(E, T) \cdot [1-f(E, T)]$ равно

$$f(E, T) \cdot [1-f(E, T)] = \frac{1}{2 \left[\operatorname{ch}\left(\frac{E-E_F}{kT}\right) + 1 \right]}. \quad (36)$$

В больцмановском приближении, когда $|E-E_F| \gg kT$ для всех энергетических уровней, по которым осуществляется электроперенос, получим

$$f(E, T) \cdot [1-f(E, T)] = \exp\left(-\frac{|E-E_F|}{kT}\right). \quad (37)$$

Частоту $\nu(E)$ можно вычислить в водородоподобном приближении, связав ее с кинетической энергией K как

$$\nu(E) = \frac{1}{2\pi a} \cdot \left(\frac{2K}{m}\right)^{1/2}, \quad (38)$$

где m – эффективная масса электрона, a – его радиус локализации. Используя теорему вириала для кулоновского поля ($|E| = K$) и учитывая, что для водородоподобных центров эффективную массу электрона можно выразить через радиус локализации a_0 , соответствующий энергии основного состояния E_0 , с учетом диэлектрической проницаемости вещества χ :

$$m = \frac{\hbar^2 \chi}{a_0 e^2}, \quad (39)$$

получим окончательно для частоты:

$$\nu(E) = \frac{e^2}{2\pi\chi\hbar} \cdot \left(\frac{a_0}{a^3}\right)^{1/2} = \frac{e^2}{2\pi\chi\hbar a_0} \cdot \left(1 - \frac{2\chi a_0 E}{e^2}\right)^{3/4}. \quad (40)$$

При вычислении вероятности туннелирования ограничимся пока случаем $r \gg a$, что позволяет аппроксимировать кулоновский барьер, разделяющий соседние центры локализации, прямоугольным барьером шириной r и высотой E_0 , коэффициент прохождения для которого:

$$D = \frac{4k_1^2 k_2^2}{(k_1^2 + k_2^2)^2 \cdot \text{sh}^2(rk_2) + 4k_1^2 k_2^2}. \quad (41)$$

В соотношении (41) $\hbar k_1 = (2mE)^{1/2}$, $\hbar k_2 = [2m(U-E)]^{1/2}$. Тогда при $r \gg a$ с учетом (39) соотношение (41) сводится к виду

$$D = 4 \cdot \exp\left(-\frac{2r}{a}\right), \quad (42)$$

где величину a можно представить как

$$a = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(E_0 - E)}}, \quad (43)$$

а при наличии внешнего поля с напряженностью F

$$a = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(E_0 - E \pm eFr)}}. \quad (44)$$

Величина $P(E)$, входящая в (31), может быть вычислена как

$$P(E) = D_2 - D_1, \quad (45)$$

где D_2 и D_1 с учетом (42) и (44) равны

$$D_{1,2} = 4 \cdot \exp\left[-\frac{2r}{\hbar} \sqrt{2m \cdot (E_0 - E \pm eFr)}\right]. \quad (46)$$

Используя соотношение (39) и учитывая, что

$$a_0 = \frac{\hbar}{\sqrt{2mE_0}}, \quad (47)$$

соотношение (46) можно переписать в виде

$$D_{1,2} = 4 \cdot \exp\left[-\frac{2r}{a_0} \sqrt{\left(1 - \frac{E}{E_0} \pm \frac{eFr}{E_0}\right)}\right]. \quad (48)$$

В случае слабых полей, разложив (48) в ряд по степеням величины eFr/E_0 с точностью до линейных членов и вычислив $D_2 - D_1$, получим:

$$P(E) = \frac{16\chi Fr^2}{e\sqrt{1-\frac{2\chi a_0 E}{e^2}}} \cdot \exp\left[-\frac{2r}{a_0} \sqrt{1-\frac{2\chi a_0 E}{e^2}}\right], \quad (49)$$

где величина E_0 выражена как

$$E_0 = \frac{e^2}{2\chi a_0}. \quad (50)$$

Подставляя полученные соотношения (37), (40) и (49) в (32), получим выражение для плотности тока:

$$j = \frac{16e^2 r^3 F}{\pi\hbar a_0} \int \frac{\left(1-\frac{2\chi a_0 E}{e^2}\right)^{1/4} \exp\left[-\frac{2r}{a_0} \sqrt{1-\frac{2\chi a_0 E}{e^2}}\right] \cdot g(E)}{2 \cdot \left[1 + \operatorname{ch}\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)\right]} \cdot dE. \quad (51)$$

Полученное выражение соответствует закону Ома и позволяет записать общее выражение для удельной проводимости в области слабых полей:

$$\sigma = \frac{16e^2 r^3}{\pi\hbar a_0} \int \frac{\left(1-\frac{2\chi a_0 E}{e^2}\right)^{1/4} \exp\left[-\frac{2r}{a_0} \sqrt{1-\frac{2\chi a_0 E}{e^2}}\right] \cdot g(E)}{2 \cdot \left[1 + \operatorname{ch}\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)\right]} \cdot dE. \quad (52)$$

Обратим внимание, что для вычисления удельной проводимости необходимо знать такие параметры вещества, как характерную длину прыжка r , радиус локализации электрона a_0 , статическую диэлектрическую проницаемость χ , положение уровня Ферми E_F и функцию плотности состояний $g(E)$. Этот набор параметров отличается от соответствующих наборов параметров, необходимых для описания проводимости кристаллических полупроводников и металлов.

Дальнейшие вычисления требуют задания функции плотности состояний $g(E)$ в явном виде.

3.5. δ -приближение: предэкспоненциальный множитель, температурная и концентрационная зависимости прыжковой проводимости

В том случае, когда концентрация центров локализации очень мала, пик плотности состояний, по которым осуществляется электроперенос, будет весьма узким. Это является аналогом δ -функции Дирака. Рассмотрим случай, когда шириной этого пика можно пренебречь, то есть будем считать, что все носители, участвующие в переносе заряда, имеют одну и ту же энергию. Примем это значение энергии за уровень отсчета ($E = 0$). Тогда соотношение (52) примет вид

$$\sigma = \frac{16e^2 r^3}{\pi \hbar a_0} \int \frac{\exp\left[-\frac{2r}{a_0}\right] \cdot g(E)}{2 \cdot \left[1 + \operatorname{ch}\left(-\frac{E_F}{kT}\right)\right]} \cdot dE. \quad (53)$$

Если учесть, что по определению

$$\int g(E) dE = N, \quad (54)$$

где N – концентрация центров локализации, то (52) сведется к выражению:

$$\sigma = \frac{16e^2 r^3 N}{\pi \hbar a_0} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right)}{2 \left[1 + \operatorname{ch}\left(-\frac{E_F}{kT}\right)\right]}. \quad (55)$$

Если уровень Ферми отстоит далеко от пика плотности состояний, обеспечивающих электроперенос, то есть $E_F \gg kT$, то выражение (55) преобразуется в соотношение :

$$\sigma = \frac{16e^2 r^3 N}{\pi \hbar a_0} \cdot \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_F}{kT}\right), \quad (56)$$

которое совпадает с традиционным выражением для прыжковой проводимости:

$$\sigma = \sigma_{03} \cdot \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right). \quad (57)$$

Часто предпочтительнее использовать выражение не для удельной проводимости σ , а для удельного сопротивления $\rho = 1/\sigma$:

$$\rho = \rho_{03} \cdot \exp\left(\frac{2r}{a_0}\right) \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right). \quad (58)$$

Прежде всего, отметим, что полученные соотношения позволяют вычислить величину предэкспоненциального множителя σ_{03} (или ρ_{03}), что обычно не удается. Сопоставляя (57) и (58) с (56), получим соответственно:

$$\sigma_{03} = \frac{16e^2 r^3 N}{\pi \hbar a_0}, \quad (59)$$

$$\rho_{03} = \frac{\pi \hbar a_0}{16e^2 r^3 N}. \quad (60)$$

Оба полученных соотношения содержат безразмерное произведение $r^3 N$, численное значение которого зависит от пространственного распределения центров локализации. Здесь возможны, вообще говоря, три случая.

Если разупорядочение системы слабое, то произведение $r^3 N$ определяется типом кристаллической решетки. Например, в случае простой кубической решетки

$$r^3 N = 1. \quad (61)$$

Если центры локализации распределены в пространстве случайным образом, то будет выполняться соотношение

$$\frac{4}{3} \pi r^3 N = 1, \text{ или } r^3 N = 0,24. \quad (62)$$

При этом, однако, вместо среднего расстояния между центрами локализации следует скорее подставить критическое расстояние r_c , соответствующее порогу протекания. Тогда связь между величинами r и N будет выглядеть как

$$\frac{4}{3} \pi r_c^3 N = 2,7, \text{ или } r_c^3 N = 0,64. \quad (63)$$

Как показывает соотношение (57), температурная зависимость проводимости имеет обычный "полупроводниковый" вид, то есть экспоненциально возрастает с температурой и линеаризуется в координатах $\ln \sigma - 1/T$. Если ввести обозначение для туннельного множителя

$$\sigma_0 = \frac{16e^2 r^3 N}{\pi \hbar a_0} \cdot \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right), \quad (64)$$

то температурную зависимость проводимости можно записать в традиционном виде

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right), \quad (65)$$

где энергия активации равна разности энергий между уровнем Ферми и пиком плотности состояний, по которым осуществляется электроперенос.

Зависимость удельной проводимости от концентрации центров локализации будет определяться как концентрационной зависимостью туннельного множителя, так и концентрационной зависимостью энергии активации проводимости. Концентрационную зависимость туннельного множителя обычно представляют для величины $\rho_0 = 1/\sigma_0$, и в соответствии с (58) и (60) она будет иметь вид

$$\rho_0 = \frac{\pi\hbar a_0}{16e^2 r^3 N} \cdot \exp\left(\frac{2r}{a_0}\right). \quad (66)$$

Поскольку в соотношение (66) входят и характерная длина прыжка r , и концентрация центров локализации N , одну из этих величин следует выразить через другую, используя одну из формул (61) – (63). Избавившись в (66) от r , получим именно концентрационную зависимость предэкспоненциального множителя ρ_0 в температурной зависимости сопротивления в следующих трех вариантах:

$$1) \rho_0 = \frac{\pi\hbar a_0}{16e^2} \cdot \exp\left(\frac{2}{a_0 N^{1/3}}\right); \quad (67)$$

$$2) \rho_0 = \frac{\pi\hbar a_0}{16e^2 \cdot 0.24} \cdot \exp\left(\frac{1.24}{a_0 N^{1/3}}\right); \quad (68)$$

$$3) \rho_0 = \frac{\pi\hbar a_0}{16e^2 \cdot 0.64} \cdot \exp\left(\frac{1.73}{a_0 N^{1/3}}\right). \quad (69)$$

Полученные выражения (67) – (69) могут быть сопоставлены с известными из литературы экспериментальными данными для легированных полупроводников.

3.6. Линейное приближение плотности состояний: концентрационная зависимость энергии активации проводимости

Как было показано в разделе 3.4, температурная зависимость прыжковой проводимости при $r \gg a_0$ описывается соотношением (65) в котором $\varepsilon = E_F$, то есть энергии Ферми, отсчитанной от пика плотности состояний в зоне, по которой осуществляется электроперенос. В случае легированных полупроводников эта энергия будет отсчитываться от пика плотности состояний, соответствующих основным примесям. Действительно, зависимость вида (65) неоднократно наблюдалась для прыжковой проводимости в легированных полупроводниках.

Поскольку, как известно, для слабо легированных и слабо компенсированных полупроводников

$$E_F = 0.61 \frac{e^2}{\chi r} = 0.99 \frac{e^2 N^{1/3}}{\chi} \approx \frac{e^2 N^{1/3}}{\chi}, \quad (89)$$

то имеется возможность сопоставления теоретической модели с экспериментальными данными. Выражение (89) удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными для образцов германия, легированного галлием, сурьмой и фосфором с малой концентрацией. При увеличении концентрации примеси наблюдается отклонение от соотношения (89). При некоторой концентрации примеси $N = N_m$ зависимость $\varepsilon(N)$ имеет максимум, после чего энергия активации уменьшается с ростом концентрации примеси. Отметим также, что значение N_m тем больше, чем меньше эффективный борковский радиус примеси.

Поскольку при увеличении концентрации центров локализации происходит уширение зоны, обеспечивающей электроперенос, необходимо рассмотреть возможное влияние этого уширения на прыжковую проводимость.

Будем вначале полагать, что величины $\nu(E)$ и $P(E)$ в выражении (32) слабо зависят от энергии в интервале энергий, вносящих вклад в проводимость, так что в (32) могут быть подставлены значения $\nu(0)$. Плотность состояний аппроксимируем линейной функцией:

$$g(E) = g(0) \left(1 - \frac{E}{\Delta}\right), \quad (90)$$

где Δ – ширина зоны, по которой осуществляется электроперенос ($E < \Delta$).

Ограничимся вначале больцмановским приближением (36), которое будет справедливо при условии

$$\frac{E_F - \Delta}{kT} \gg 1. \quad (91)$$

С учетом указанных условий (32) сводится к виду

$$j = 2er \cdot v(0) \cdot P(0) \cdot g(0) \int_0^{\Delta} \left(1 - \frac{E}{\Delta}\right) \cdot \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) dE. \quad (92)$$

Подставляя (92) в (34), получим:

$$\varepsilon = 2kT + E_F - \Delta \frac{1 - \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right)}{1 - \left(1 + \frac{\Delta}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right)}. \quad (93)$$

Величину Δ в приближении эффективной массы можно представить как

$$\Delta = \frac{z_0 a_0 e^2}{\chi r^2} = \frac{z_0 a_0 e^2}{\chi} \cdot \left(\frac{4\pi N}{3}\right)^{2/3}, \quad (94)$$

где z_0 – координационное число.

В формуле (94) использовано соотношение (62), связывающее величины r и N .

Как показывают конкретные расчеты по формуле (93), при выполнении условия (91) формулу (93) с высокой степенью точности можно заменить формулой

$$\varepsilon = E_F - \Delta, \quad (95)$$

или, с учетом (89) и (94),

$$\varepsilon = \frac{e^2 N^{1/3}}{\chi} - \frac{z_0 a_0 e^2}{\chi} \cdot \left(\frac{4\pi N}{3}\right)^{2/3} = \frac{e^2 N^{1/3}}{\chi} \left[1 - z_0 a_0 N^{1/3} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{2/3}\right]. \quad (96)$$

Результаты расчета по формуле (96) правильно описывают ход концентрационной зависимости энергии активации проводимости по примесям в легированном германии, отражая снижение и смещение к меньшим концентрациям максимума этой зависимости при увеличении радиуса примесного состояния. Количественное согласие расчетов с экспериментом с учетом того, что в расчетах не использовались подгоночные параметры, также является удовлетворительным.

С физической точки зрения наличие экстремума на концентрационных зависимостях энергии активации проводимости в рамках предложенной модели обусловлено тем, что с ростом концентрации примеси происходят два конкурирующих процесса – удаление уровня Ферми от пика плотности примесных состояний и рост ширины этого пика. Первый из указанных процессов преобладает при малых концентрациях, а при дальнейшем увеличении концентрации примесных

центров начинает преобладать второй. Поскольку в соответствии с формулой (95) энергия активации проводимости фактически равна энергетическому зазору между краем пика плотности примесных состояний и уровнем Ферми, именно отмеченные выше конкурирующие процессы приводят к наличию максимума на концентрационной зависимости энергии активации проводимости.

Анализ соотношения (96) показывает, что энергия активации проводимости имеет максимум при концентрации

$$N = N_m = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{2z_0 a_0}\right)^3, \quad (97)$$

или, иначе говоря, независимо от типа примеси максимум будет соответствовать одному и тому же значению $N_m a_0^3$.

3.8. Гауссова плотность состояний: уровень переноса и температурная зависимость энергии активации проводимости

Наиболее реалистичной функцией, описывающей плотность состояний в неупорядоченной системе, является гауссова:

$$g(E) = g(0) \cdot \exp\left(-\frac{E^2}{2\delta^2}\right), \quad (98)$$

где E – энергия электрона, отсчитанная от пика плотности состояний;

$g(0)$ – плотность состояний при $E = 0$;

δ – дисперсия гауссовой функции.

$$g(0) = \frac{N}{\delta\sqrt{2\pi}}, \quad (102)$$

Ограничимся вначале больцмановским приближением:

$$f(E)[1 - f(E)] = \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right), \quad (104)$$

а также будем считать, что

$$v(E) = v(0), P(E) = P(0). \quad (105)$$

Тогда, учитывая, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-px^2 - qx) dx = \sqrt{\frac{\pi}{p}} \cdot \exp\left(\frac{q^2}{4p}\right), \text{ если } \operatorname{Re} p > 0, \quad (106)$$

получим из (52)

$$\sigma = \frac{16e^2 Nr^3}{\pi\hbar a_0 \delta \sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{2r}{a_0} - \frac{E_F}{kT}\right) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{E}{kT} - \frac{E^2}{2\delta^2}\right) dE, \quad (107)$$

откуда

$$\sigma = \frac{16e^2 Nr^3}{\pi\hbar a_0} \cdot \exp\left(-\frac{2r}{a_0} - \frac{E_F - \frac{\delta^2}{2kT}}{kT}\right). \quad (108)$$

Таким образом, в случае гауссовой плотности состояний энергии активации проводимости

$$\varepsilon = E_F - \frac{\delta^2}{2kT}, \quad (109)$$

то есть зависит от температуры, увеличиваясь при нагревании, асимптотически стремясь к значению E_F при $\delta \rightarrow 0$, то есть при узких зонах (очень малых концентрациях центров локализации), и при $T \rightarrow \infty$.

3.9. Электронные процессы на поверхности

Свойства полупроводниковых и других твердотельных структур (особенно на основе монокристаллических тонкопленочных структур) существенно зависят от состояния их поверхности, которая отличается от объема нарушением упорядоченности кристаллической решетки. Нереализованные валентности поверхностных атомов обуславливают их повышенную активность при взаимодействии с окружающей средой.

Энергетическая структура у поверхности тела характеризуется наличием поверхностных электронных состояний, представляющих собой как правило, локализованные электронные уровни в запрещенной зоне полупроводника. Эти состояния, как показывают квантово-механические расчеты, возникают даже в идеальном кристалле за счет нарушения периодичности энергетической структуры (*уровни Тамма* или таммовские состояния), а также за счет наличия нереализованных валентностей (несвязанных валентных электронов) - *уровни Шокли*. В реальных (неидеальных) кристаллических телах поверхностные состояния возникают также за счет адсорбции на поверхности различных частиц и поверхностного дефектообразования, что происходит в результате технологической обработки материалов в производственном цикле. Подобно примесным состояниям поверхностные уровни могут обмениваться электронами и дырками с разрешенными зонами полупроводника. Однако в отличие от создаваемых чужеродным ато-

мом примесных состояний поверхностные уровни не создаются, а отщепляются от разрешенных зон полупроводника в результате поверхностных искажений.

Наиболее типичным состоянием поверхности тел в воздушной среде является наличие оксидной пленки. По обе стороны пленки образуются поверхностные состояния (рис.39): быстрые (с временем релаксации порядка 10^{-7} с) на стороне, примыкающей к полупроводнику, и медленные (с временем релаксации порядка 10^{-2} с), находящиеся на поверхности оксида вдали от полупроводника. Плотность быстрых и медленных состояний примерно равна 10^{15} и 10^{17} м⁻² соответственно. При большом количестве поверхностных состояний возможно возникновение разрешенной зоны, по которой будет осуществляться электроперенос.

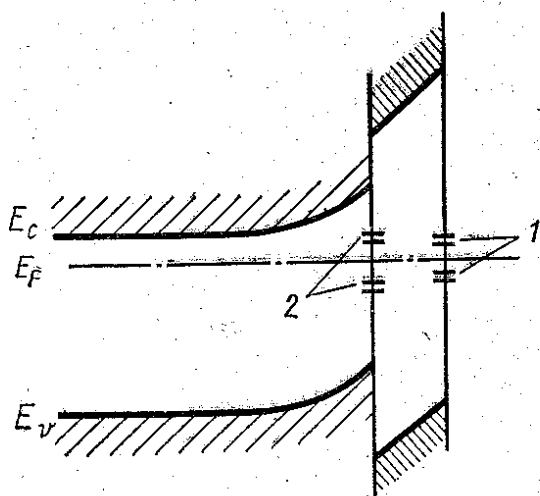


Рис. 39. Энергетическая диаграмма поверхности реального полупроводника

новение разрешенной зоны, по которой будет осуществляться электроперенос.

Появление поверхностного заряда в силу действия условия электронейтральности приводит к возникновению приповерхностной области пространственного заряда ОПЗ (компенсирующего поверхностный заряд) и соответствующему искривлению энергетических зон. Характер этого искривления зависит от полярности поверхностного заряда и основных носителей и может приводить к образованию обога-

щенного (заряд поверхности и носителей совпадает), обедненного (заряд поверхности и носителей противоположный) или инверсного слоя (большой поверхностный заряд одного знака с основными носителями), аналогично контакту металл-полупроводник. Изменение концентрации носителей заряда в ОПЗ приводит к изменению проводимости по поверхности в сравнении с объемом. Кроме того может существенно отличаться подвижность носителей за счет дополнительного рассеяния на поверхностных дефектах. Определенное искривление зон может быть инициировано внешним электрическим полем, что позволяет с помощью нормального (перпендикулярного поверхности) электрического поля управлять поверхностной проводимостью. Этот эффект поля используется в полевых транзисторах.

Толщина ОПЗ в металлах порядка нм, что мало влияет на свойства тела. В полупроводниках ввиду пониженной концентрации носителей толщина ОПЗ достигает микронного уровня, что заметно влияет на свойства объекта (особенно если таким объектом является пленка микронной толщины). Образование ОПЗ на поверхности полупроводника может приводить:

- к уменьшению толщины р-n-перехода и снижению пробивного напряжения при образовании обогащенных или инверсных слоев;

- к значительному увеличению скорости поверхностной рекомбинации носителей (при участии быстрых поверхностных состояний, повышающих вероятность рекомбинации в сравнении в переходом из зоны в зону), что особенно важно для неравновесных носителей в оптоэлектронных приборах;

- к ухудшению шумовых характеристик приборов при большом разбросе быстрых и особенно медленных поверхностных состояний.

Наиболее существенное влияние на работу полупроводниковых приборов оказывает образование инверсных поверхностных слоев. Для предотвращения заметного влияния поверхностных состояний на работу полупроводниковых приборов используют специальные виды обработки поверхности, а также создают защитные и герметизирующие покрытия, затрудняющие образование быстрых и уменьшающие роль медленных состояний на поверхности полупроводника.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ЭЛЕМЕНТЫ ОПТИЧЕСКОЙ И КВАНТОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ	4
1.1. Основные физические процессы при взаимодействии света с кристаллом	6
1.2. Поглощение света в полупроводниках	7
1.2.1. Основные виды поглощения	7
1.2.2. Влияние внешних факторов на поглощение в полупровод- нике	11
1.3. Фотопроводимость	12
1.4. Фото-ЭДС	14
1.5. Излучение и усиление света	17
1.5.1. Люминесценция в твердом теле	17
1.5.2. Теория излучения Эйнштейна. Статистика электронов в лазерной системе	18
2. ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ПРИБОРЫ	25
2.1. Полупроводниковые излучатели	25
2.1.1. Источники некогерентного излучения	25
2.1.2. Источники когерентного излучения (лазеры)	29
2.2. Приемники излучения	40
2.2.1. Фоторезистор	40
2.2.2. Фотодиод	42
2.2.3. Фототранзистор	46
2.2.4. Фотоэлемент	46
2.3. Оптроны	47
3. ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМАХ	53
3.1. Локализация электронных состояний	54
3.2. Прыжковая проводимость и сетка сопротивлений Миллера – Абрахамса	57
3.3. Предельные случаи слабого и сильного разупорядочения	58
3.4. Принципы описания прыжковой проводимости в рамках туннельной модели	61
3.5. δ -приближение: предэкспоненциальный множитель, температурная и концентрационная зависимости прыжковой проводимости	64

3.6. Линейное приближение плотности состояний: концентрационная зависимость энергии активации проводимости	67
3.7. Гауссова плотность состояний: уровень переноса и температурная зависимость энергии активации проводимости . .	70
3.8. Примеси в неупорядоченных материалах	71
3.9. Электронные процессы на поверхности	75
ЛИТЕРАТУРА	77