

Энергии и состояния электрона на глубоком примесном уровне в полупроводнике

А. Г. Миронов^a, А. С. Серов^b

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики полупроводников. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

E-mail: ^a scon282@phys.msu.ru, ^b asserov@gmail.com

Статья поступила 09.12.2010, подписана в печать 22.02.2011

Решена задача о модельном описании состояний электрона на глубоком примесном уровне в полупроводнике. Потенциал примесного центра выбран в виде суперпозиции кулоновского поля и сферической ямы с плоским дном. Точным методом и вариационным методом Ритца для модели находится уровень энергии и волновая функция основного состояния в широком диапазоне параметров ямы. Указывается алгоритм нахождения энергий и волновых функций первых возбужденных состояний. Обосновывается преимущество использования вариационного метода по сравнению с точным решением.

Ключевые слова: глубокий примесный уровень.

УДК: 621.315.592.3. PACS: 71.55.-i.

Введение

Глубокими примесными центрами, или глубокими примесями, называют центры, образующие в запрещенной зоне полупроводника уровни, для которых выполнено условие $E_t \sim E_g/2$. Здесь E_g — ширина запрещенной зоны рассматриваемого полупроводника, E_t — расстояние по энергии от примесного уровня энергии до ближайшей зоны. Практически важной задачей представляется теоретический расчет положения уровня E_t в запрещенной зоне полупроводника для глубоких примесей, а также соответствующих волновых функций, однако на данный момент удовлетворительного описания не существует (в отличие от случая так называемых мелких примесей; см., например, [1]).

На данный момент не существует теории, которая удовлетворительно и достаточно полно описывала бы электронные состояния, отвечающие глубоким примесным уровням в полупроводнике. Теоретиками предпринимались различные попытки описать поле вблизи примесного центра, т.е. в области, которая дает наибольший вклад в энергию электрона на примесном центре. В частности, Г. Луковским [2] была предложена и В.С. Виноградовым [3] развита модель глубокого примесного центра с потенциалом, пропорциональным трехмерной дельта-функции в начале координат. Метод дельта-потенциала, однако, не является достаточно удовлетворительным, поскольку в модели с единственным свободным параметром (коэффициентом при дельта-функции) трудно дать единое описание всей совокупности опытных данных о свойствах глубокого центра.

В настоящей работе предлагается модельное описание связанных состояний электрона в потенциальной яме, образованной кулоновским притяжением к примесному центру и добавочной сферически симметричной ямой с плоским дном. В пользу такого выбора модели можно привести следующие аргументы.

Во-первых, наличие двух свободных параметров (радиус и глубина ямы) делает более гибкой связь

между энергией связи и формой волновой функции. Это может понадобиться при расчетах таких величин, как вероятности оптических переходов или вероятности прыжков на подобные примесные центры.

Во-вторых, расчет искомых энергий и волновых функций достаточно легко осуществляется вариационным методом, причем на простом классе пробных функций.

1. Постановка задачи

Существует два основных аспекта, в которых глубокие примесные уровни отличаются от мелких. Первый заключается в том, что радиус локализации электрона на глубоком примесном уровне много меньше, чем на мелком, а значит, потенциал центра, воздействующий на электрон, нельзя считать просто кулоновским потенциалом точечного заряда. Вблизи глубокого центра существует короткодействующая часть потенциала, за счет которой электрон сильно связывается с центром.

Второй аспект состоит в том, что энергия связи электрона на глубоком центре сравнима с полушириной запрещенной зоны. Это значит, что нельзя считать, что такие параметры электрона, как, например, эффективная масса, определяются одной разрешенной зоной — валентной или проводимости. Необходимо учитывать влияние обеих этих зон, а может, и других, более далеких, на поведение электрона.

В настоящей работе исследуется лишь первый аспект, т.е. существенное отличие потенциала от кулоновского вблизи центра. При этом предполагается, что параметры электрона определяются лишь одной разрешенной зоной. Другая задача, т.е. учет двух зон — валентной и проводимости — в пренебрежении некулоновским видом потенциала вблизи центра, была подробно рассмотрена в работе Л.В. Келдыша [4].

Выполненное в работе [5] многозонное обобщение модели Луковского дает достаточно сложное решение задачи, зависящее от многих параметров, специфичных для конкретного материала.

Распределение в пространстве потенциальной энергии $U(r)$ зададим в виде суперпозиции двух потенциалов — обычного кулоновского притяжения к точечному заряду в начале координат и трехмерной потенциальной квантовой ямы:

$$U(r) = \begin{cases} -U_0 - \frac{e^2}{\varepsilon_0 r} & \text{при } r \leq r_0, \\ -\frac{e^2}{\varepsilon_0 r} & \text{при } r > r_0. \end{cases}$$

Здесь ε_0 — диэлектрическая проницаемость кристалла полупроводника, U_0 — глубина квантовой ямы, e — заряд электрона, r_0 — радиус квантовой ямы.

Обсудим теперь подробнее актуальные для полупроводников диапазоны изменения характерных величин задачи. Для полупроводников диэлектрическая проницаемость ε_0 обычно составляет порядка 10; характерное значение эффективной массы электрона m^* в кристалле полупроводника составляет примерно $0.1m_0$, где m_0 — масса свободного электрона; характерное значение длины (кристаллический боровский радиус электрона) есть

$$\frac{\hbar^2 \varepsilon_0}{m^* e^2} = \frac{m_0}{m^*} \varepsilon_0 a_B \approx 100 a_B \approx 50 \text{ \AA},$$

где a_B — радиус первой боровской орбиты в вакууме, $a_B \approx 0.529 \text{ \AA}$.

Характерное значение энергии в кристалле

$$\frac{m^* e^4}{2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} = \frac{m^*}{m_0} \frac{1}{\varepsilon_0^2} \text{ Ry} \approx 10^{-3} \text{ Ry} \approx 14 \text{ мэВ},$$

где Ry — энергия основного состояния в атоме водорода.

Такие значения энергии связанного состояния и радиуса локализации характерны для мелких примесей в полупроводнике. В случае глубоких примесей нас интересуют состояния с гораздо большей энергией связи и, следовательно, с гораздо меньшим радиусом локализации. При этом радиус локализации должен оставаться достаточно велик по сравнению с постоянной решетки a_0 , чтобы приближения эффективной массы и макроскопической электродинамики (возможность использования ε_0) оставались приблизительно верными. Количественное выражение этого условия можно записать в виде $r_0 \gtrsim a_0$, где $a_0 \approx (3 \div 5) \text{ \AA}$.

В настоящей работе ищутся состояния с характерной энергией связи от 5 до 50 кристаллических боровских энергий или $(0.07 \div 0.7) \text{ эВ}$. Характерная длина убывания асимптотического хвоста волновой функции частицы в таком случае составит приблизительно $(0.44 \div 0.14) a_B$.

Выбранный интервал значений энергии означает, что энергия связи частицы на глубокой примеси будет лежать существенно ниже боровской энергии в кристалле. В то же время искомые глубокие уровни из-за эффекта размерного квантования расположены выше энергии $-U_0$, в области непрерывного спектра для чисто кулоновского потенциала.

2. Точное решение

Для нахождения точного решения прежде всего запишем стационарное уравнение Шрёдингера:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta + U(r) \right] \Psi = E \Psi.$$

За нуль отсчета энергии здесь принято дно зоны проводимости.

Так как потенциал сферически симметричен, то угловые и радиальные переменные в приведенном уравнении разделяются: $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \Phi(\theta, \phi)$; уравнение для радиальной части волновой функции (ВФ) принимает вид

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R(r) + \frac{2m^*}{\hbar^2} (E - U(r)) R(r) = 0. \quad (1)$$

Для удобства вычислений в качестве единиц измерения массы, длины и времени выберем соответственно (см. [6]):

$$m^*, \quad \frac{\hbar^2 \varepsilon_0}{m^* e^2}, \quad \frac{\hbar^2 \varepsilon_0^2}{m^* e^4}.$$

Единицей энергии в этой системе единиц будет величина $m^* e^4 / (\hbar^2 \varepsilon_0^2) = 2 \text{ Ry}$.

Введем также следующие положительные величины:

$$\varepsilon \equiv -E, \quad \varkappa \equiv \sqrt{2\varepsilon}, \quad k \equiv \sqrt{2(U_0 - \varepsilon)}.$$

Тогда уравнение Шрёдингера в двух областях значения координаты r больше и меньше r_0 запишется следующим образом:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R + k^2 R = 0 \quad \text{при } r \leq r_0, \quad (2)$$

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R - \varkappa^2 R = 0 \quad \text{при } r > r_0. \quad (3)$$

Для получения решения во внешней области введем обозначения и сделаем замену переменных (см. [6]):

$$\rho = 2\varkappa r, \quad R_l(r) = R_l \left(\frac{\rho}{2\varkappa} \right) = e^{-\rho/2} \omega(\rho) \rho^l.$$

Здесь индекс l обозначает параметрическую зависимость решения от орбитального квантового числа.

Тогда уравнение (3) для внешней области

$$\rho \frac{d^2 \omega}{d\rho^2} + (2l + 2 - \rho) \frac{d\omega}{d\rho} + (\nu - l - 1) \omega = 0, \quad \nu \equiv \frac{1}{\varkappa}.$$

Получившееся уравнение совпадает с уравнением Куммера для вырожденной гипергеометрической функции [6, 7]

$$z \frac{d^2 u}{dz^2} + (b - z) \frac{du}{dz} - au(z) = 0,$$

если взять $a = 1 + l - \nu$, $b = 2l + 2$. Из двух его известных независимых решений нам нужно выбрать то, которое не растет экспоненциально при $\rho \rightarrow \infty$:

$$\omega_l(\rho) = \frac{1}{\Gamma(1 + l - \nu)} \int_0^\infty dt e^{-\rho t} t^{l-\nu} (1+t)^{l+\nu},$$

$$\omega_l(\rho) \xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} \rho^{\nu-1-l}.$$

Обычно это решение не рассматривается ввиду его расходимости (как ρ^{-l-1}) при $\rho \rightarrow 0$. Нами оно используется в области $\rho > 2\chi r_0$. При интересующих нас энергиях второе независимое решение экспоненциально растет при $\rho \rightarrow \infty$.

Постоянный коэффициент перед функцией можно выбрать произвольно. Для удобства сшивания временно, до выполнения окончательной нормировки, наложим на функцию R_l условие $R_l(r_0) = 1$.

Во внутренней области сделаем замену переменных: $z \equiv 2ikr$. Тогда соответствующее решение уравнения Куммера, получающегося из (2), ограниченное в нуле, имеет вид

$$R_{il} \left(r = \frac{z}{2ik} \right) = C_{il} (2kr)^l e^{-ikr} M \left(\frac{i}{k} + 1 + l, 2l + 2, 2ikr \right),$$

где функция $M(a, b, z)$ представима в виде хорошо сходящегося ряда:

$$\begin{aligned} M(a, b, z) &= 1 + \frac{a}{b} \frac{z}{1!} + \frac{a(a+1)}{b(b+1)} \frac{z^2}{2!} + \dots = \\ &= 1 + \sum_{i=1}^{\infty} \left[\prod_{j=0}^{i-1} \frac{(a+j)}{(1+j)(b+j)} z \right] = \\ &= 1 + \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\Gamma(a+m)}{\Gamma(b+m)} \frac{z^m}{\Gamma(m+1)} = 1 + \sum_{m=1}^{\infty} E(a, b, m) z^m, \end{aligned}$$

причем коэффициенты $E(a, b, m)$ для трех соседних значений m связаны простым рекуррентным соотношением.

Несмотря на присутствие мнимой единицы в формальном определении функции R_{il} , нетрудно показать, что эта функция вещественна. Она представляет собой стоячую волну — суперпозицию сходящейся и расходящейся волн непрерывного спектра кулоновской задачи. Относительная ошибка при суммировании ряда не превышает 10^{-7} при учете 15 членов суммы.

Далее решение во внутренней области временно нормируется на 1 в точке $r = r_0$. После этого для массива заданных значений U_0 и r_0 численно из условия сшивания производных на границе находятся значения энергии основного и возбужденного состояний. По полученным значениям энергии строятся (окончательно нормированные на единицу) волновые функции.

3. Решение вариационным методом

Для нахождения энергии и ВФ основного состояния вариационным методом Ритца был составлен функционал

$$F(|\psi\rangle) = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle},$$

где в гамильтониане H орбитальное квантовое число l было положено равным нулю. Здесь H — гамильтониан, взятый из уравнения Шрёдингера (1) с учетом выбранной системы единиц, а именно

$$H = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + U(r).$$

Обсудим теперь вопрос о том, какое семейство волновых функций выбрать для поиска экстремума.

Сначала попытаемся «угадать» асимптотику волновой функции-решения на бесконечности.

Для этого вспомним (см. [8]), что в отсутствие кулоновского потенциала волновая функция частицы вне ямы имеет вид $e^{-k_1 r} / r$, где $k_1 = \sqrt{-2mE/\hbar^2}$, E — энергия электрона. В случае же наличия только кулоновского потенциала, как видно из точного решения, волновая функция вдали от центра имеет вид $e^{-k_2 r} r^{\nu-1}$, $0 < \nu < 1$, где k_2 — величина, также зависящая от энергии частицы. В настоящей работе авторы предположили, что асимптотика волновой функции на бесконечности при наличии и кулоновского поля и ямы может быть представлена в виде линейной комбинации подобных решений двух типов: с $\nu = 0$ и $\nu = 1$. Поэтому во внешней области $r > r_0$ была выбрана ВФ

$$|\psi_{\text{ext}}\rangle = \left(C_2 + \frac{C_3}{r} \right) e^{-kr},$$

где C_2, C_3, k — коэффициенты, по которым будет производиться минимизация функционала (плюс коэффициенты из функции во внутренней области).

Во внутренней области в качестве семейства ВФ была выбрана линейная функция радиальной переменной $C_0 + rC_1$. Такой вид ВФ при сшивании решения вне и внутри ямы позволяет получить как ВФ, не имеющие вообще нулей, так и имеющие один нуль. То есть с помощью выбранного класса функций можно описать состояния с орбитальным моментом $l = 0$ (основное и первое возбужденное s -состояние) и p -состояние с не имеющей узлов радиальной функцией.

Окончательно вид пробной волновой функции следующий:

$$|\psi\rangle = \begin{cases} C_0 + rC_1 & \text{при } r \leq r_0, \\ \left(C_2 + \frac{C_3}{r} \right) e^{-kr} & \text{при } r > r_0, \end{cases} \quad (4)$$

а набор варьируемых параметров состоит из пяти переменных: C_0, C_1, C_2, C_3, k .

На выбранную ВФ дополнительно накладывается условие сшивания на границе потенциальной ямы:

$$\begin{cases} \psi(r_0 - 0) = \psi(r_0 + 0), \\ \frac{d}{dr} \psi(r_0 - 0) = \frac{d}{dr} \psi(r_0 + 0). \end{cases}$$

Наложение этого условия оставляет лишь три независимых параметра для варьирования. В результате минимизации функционала для массива ширины и глубины ямы были получены значения энергии основного состояния, а также значения параметров, при которых достигается минимум функционала, т.е. были найдены ВФ состояний. В следующем разделе рассчитанные ВФ сравниваются с точными.

Изменив в гамильтониане H орбитальное квантовое число с $l = 0$ на $l = 1$, описанным выше способом можно найти ВФ и энергию первого возбужденного состояния p -типа. Заметим, что в этом случае условие ортогональности ВФ основного и возбужденного состояний включать в функционал не надо, так как ортогональность будет достигаться за счет ортогональности угловой части ВФ.

Заметим также, что класс функций (4) был выбран так, чтобы была возможность описать как волновую функцию основного состояния, без узлов волновой функции, так и первого возбужденного состояния s -типа (с одним узлом радиальной функции). Поэтому при нахождении энергии возбужденного состояния можно использовать то же семейство волновых функций (4). В настоящей работе расчеты для возбужденного состояния не проводились.

4. Анализ результатов

На рис. 1 и 2 показаны графики волновой функции и электронной плотности в зависимости от радиальной координаты r , рассчитанные точно и вариационным методом. Сравнение графиков показывает, что в интервале изменения координаты $0 < r \leq 3r_0$ наблюдается хорошее согласие точной и вариационной ВФ и электронной плотности. При больших значениях координаты r , не показанных на графике, ВФ также хорошо совпадают. А значит, при вычислении интеграла перекрытия ВФ двух разнесенных в пространстве примесных центров

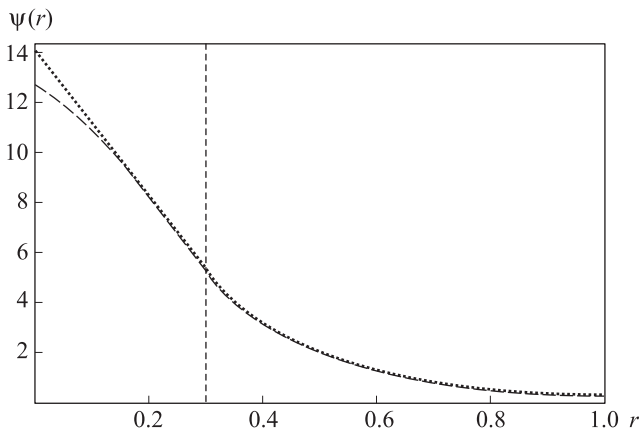


Рис. 1. Волновая функция электрона. Пунктиром показана точная волновая функция, частыми точками — рассчитанная вариационным методом, вертикальная линия — граница ямы. Параметры ямы на рисунке: $U_0 = 20, r_0 = 0.3$

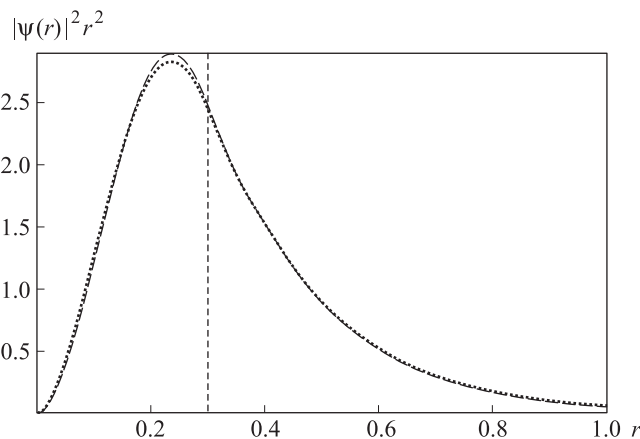


Рис. 2. Электронная плотность. Пунктиром показана электронная плотность на основе точного решения, частыми точками — рассчитанная вариационным методом, вертикальная линия — граница ямы. Параметры ямы на рисунке: $U_0 = 20, r_0 = 0.3$

или матричного элемента оператора координаты точную ВФ можно заменить на вариационную, существенно сократив время вычислений за счет более простого вида вариационных волновых функций и не потеряв точность. Более того, с вариационными ВФ некоторые интегралы можно вычислить аналитически, в то время как с точными ВФ это сделать сложно.

На рис. 3 показана зависимость энергии основного состояния системы от параметра $U_0 r_0^2$. Как видно из графика, значение энергии, рассчитанное вариационным методом во всем интервале параметров ямы $10 \leq U_0 \leq 150, 0.1 \leq r_0 \leq 0.5$ хорошо приближает точное значение энергии. Показанная на рисунке линейная аппроксимация результатов позволяет быстро оценить положение основного уровня энергии для заданной ширины и глубины ямы.

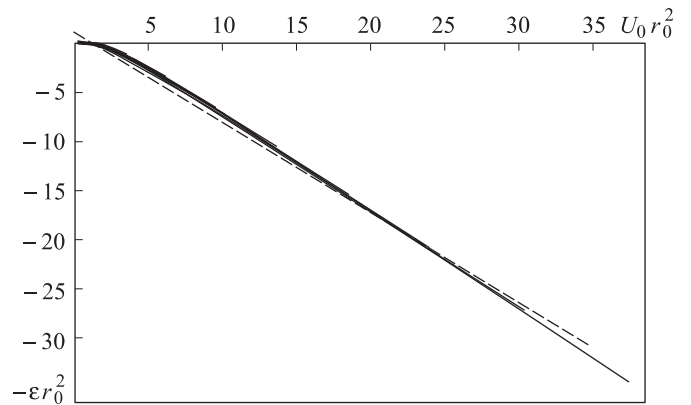


Рис. 3. Значение энергии основного состояния, домноженное на r_0^2 , в зависимости от комбинированного параметра $U_0 r_0^2$. Сплошными линиями показана энергия основного состояния для точного и вариационного метода (они совпадают) при разных r_0 . Пунктиром показана линейная аппроксимация зависимости: $-\epsilon r_0^2 \approx 1.32 - 0.93 U_0 r_0^2$. Кривые энергии построены для интервала $10 \leq U_0 \leq 150, 0.1 \leq r_0 \leq 0.5$

Заключение

В настоящей работе показано, что точный расчет уровней энергии и волновых функций основного и первого возбужденного состояний в яме можно заменить приближенным на основе вариационного метода Ритца. Объясним вкратце преимущество использования вариационного метода.

Все вычисления вариационного метода проводятся быстрее, чем в точном методе, так как оперируют с более простыми выражениями, притом что по точности в физически интересной области координат $r \leq 5r_0$ (на таком расстоянии можно рассматривать два примесных центра, между которыми происходит переход электрона; см., например, [9]) вариационный метод не уступает точному как в расчете энергии, так и в расчете ВФ состояния.

В точном методе во внутренней области решение представляется в виде бесконечного ряда — вырожденной гипергеометрической функции, помноженной на некоторое несложное выражение. Для конкретных

расчетов от этого ряда берется лишь конечное число членов. Около 15 членов обеспечивают относительную точность порядка 10^{-7} . Во внешней области волновая функция представляется интегралом, который не представим в виде комбинации элементарных функций. Сшивание решений для внешней и внутренней области на границе ямы и нахождение энергии состояния представляет собой достаточно трудную задачу из-за сложного вида выражений, а также неоднозначности выбора корня, которую для произвольных значений глубины и ширины ямы можно решить лишь численно.

В вариационном методе пробная волновая функция была выбрана линейной во внутренней области и вида $(C_3 + \frac{C_4}{r})e^{-kr}$ во внешней области. Сшивание функции на границе и выбор нормировки были произведены аналитически, в результате чего получены три уравнения для исключения трех из пяти вариационных параметров. После этого вычислен функционал полной энергии, который минимизирован по оставшимся двум параметрам. По одному из них поиск экстремума дает квадратное уравнение, решение которого не представляет никакой сложности. По последнему же параметру минимум ищется численно. Заметим, что в вариационном методе не приходится думать о правильном выборе корня, как в точном решении: ведь минимум у упомянутого функционала только один. Это свойство позволяет использовать вариационное решение как первое приближение при нахождении точного.

Во-вторых, волновые функции, рассчитанные с помощью вариационного решения, хорошо приближают точные волновые функции на границе ямы и вне ее, что

видно из графиков волновой функции и электронной плотности (рис. 1 и 2).

Вид волновых функций, выбранных в вариационном методе, позволяет, в отличие от точных функций, использовать их в дальнейших расчетах. К примеру, с их помощью можно аналитически вычислять интегралы перекрытия волновых функций, матричные элементы различных операторов, в то время как провести подобные вычисления для точных волновых функций удастся только численно.

Наконец, вариационный метод дает быстрый способ поиска энергии основного и первого возбужденного состояния системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 09-02-00561а).

Список литературы

1. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М., 1990.
2. Likovsky G. // Sol. St. Comm. 1965. **3**. P. 299.
3. Виноградов В.С. // ФТТ. 1971. **13**, № 11.
4. Келдыш Л.В. // ЖЭТФ. 1963. **45**, № 2(8). С. 364.
5. Белявский В.И., Шалимов В.В. // ФТП. 1979. **13**, № 7. С. 1364.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М., 1969.
7. Базь А.И., Зельдович Я.Б., Переломов А.М. Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике. М., 1971.
8. Флюгге З. Задачи по квантовой механике. Т. 1. М., 1974.
9. Ормонт М.А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2011. № 2, С. 57.

Electron energies and states on a deep impurity center in semiconductor

A. G. Mironov^a, A. S. Serov^b

Department of Physics of Semiconductors, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: ^a scon282@phys.msu.ru, ^b asserov@gmail.com.

In this article a model of a deep impurity center in semiconductor is proposed. Impurity level potential is chosen as superposition of coulomb field and spherical quantum well with flat bottom. By the use of exact method and Ritz variational method energy level and wave function of electron ground state are calculated in a wide range of well parameters. An algorithm to calculate energy levels and wave functions of first excited states is provided. The advantages of variational method over exact one are showed.

Keywords: deep impurity center.

PACS: 71.55.-i.

Received 9 December 2010.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 3(2011).

Сведения об авторах

1. Миронов Александр Григорьевич — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр.; тел.: (495) 939-37-31, e-mail: scon282@phys.msu.ru.
2. Серов Александр Сергеевич — студент; e-mail: asserov@gmail.com.