

Я.С.Буджак

Екранування домішкових атомів носіями струму та його вплив на властивості кристалів

Національний університет "Львівська політехніка",
вул С.Бандери 12, м. Львів-13, Україна, 79013

В роботі показано вплив ефекту екранування на коефіцієнт ефекта Зеебека та концентрацію носіїв струму в кристалах. Вияснена умова делокалізації валентних електронів домішкових атомів в умовах слабкої взаємодії міжйонізованими домішками та умова виникнення домішкової енергетичної зони.

Ключові слова: ефект екранування, домішкові атоми, концентрація вільних носіїв.

Стаття постуила до редакції 07.11.2003; прийнята до друку 23.12.2003.

I. Вступ, елементи теорії

В кристалах кулонівський потенціал йонізованих домішок екранується носіями струму і він описується такою загальною формулою

$$V(r) = \frac{Ze}{\chi} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{r}{r_0}\right)}{r} \quad (1)$$

В цій формулі Z – кратність йонізації атома, r_0 – радіус екранування

$$r_0 = r_0(\mu) = \sqrt{\frac{\chi}{4\pi e^2}} \left(\frac{dn}{d\mu}\right)^{-1/2}, \quad (2)$$

де $n = n(\mu, T)$ – концентрація носіїв струму при температурі T , μ – хімічний потенціал e – величина заряду електрона, χ – діелектрична постійна кристала.

В роботах [1-3] було показано, що хвильова функція $\Psi(r)$ валентного електрона екранованого атома та його енергія активації E_D^* – в основному енергетичному стані описуються такими формулами

$$\Psi(r) \sim \exp\left(-\left(\frac{\text{Re}(x)-1}{2r_0}\right) \cdot r\right) \cdot \exp\left(\frac{i \text{Im}(x)}{2r_0} \cdot r\right) \quad (3)$$

$$E_D^* = \frac{Ze^2}{2\chi a^*} \left[2 \frac{(\text{Re}(x)-1)^3}{y \text{Re}(x)} - \frac{(\text{Re}(x)-1)^2 + \text{Im}(x)^2}{y^2} \right] = E_D^* F(x, y) \quad (4)$$

У формулах (3) і (4) $E_D = \frac{Ze^2}{2\chi a^*}$ – енергія активації мілких донорів у відсутності екранування, a^* – ефективний радіус квантової орбіти валентного електрона домішкового атома, $y = \frac{2r_0}{a^*}$ – параметр екранування, $\text{Re}(x)$, $\text{Im}(x)$ – дійсна та уявна частини основного кореня такого кубічного рівняння

$$x^3 - ux^2 - ux + 2y = 0. \quad (5)$$

Це рівняння має три корені. Ці корені, як видно із (3) повинні задовольняти умові

$$(\text{Re}(x)-1) \geq 0. \quad (6)$$

Але цій умові відповідає лише один із них, який умовно назвемо основним.

Значення $\text{Re}(x)$, $\text{Im}(x)$ та функції енергії активації $F(x, y) = F(y)$, (див. (4)), для різних значень параметра екранування у подаються на рисунках 1а, 1б, 1в.

Із цих рисунків видно, що енергія активації донорів E_D^* дорівнює нулю, якщо параметр екранування $y = \frac{2r_0}{a^*} = 2$.

Фізично це означає, що в результаті екранування кулонівський потенціал домішкових атомів перетворюється на екранований короткодіючий (1) із сферою дії r_0 . Зв'язаний із домішковим томом валентний електрон завжди знаходиться від нього на віддалі a^* . Але, як тільки він віддаляється за сферу дії цього атома, що відображається умовою $y = \frac{2r_0}{a^*} \leq 2$, він делокалізується, оскільки потенціал притягання в цій області уже не діє. Тому при цій

умові енергія активації домішкових атомів дорівнює нулю.

Якщо $y \leq 1,8934$, то дискримінант кубічного рівняння (5) стає позитивним, а його основний корінь має комплексне значення. При цій умові, як видно із (3), хвильова функція валентних електронів домішкових атомів описується затухаючою хвилею, для якої величину $k = \frac{|\text{Im}(x)|}{2r_0}$ можна вважати

модулем деякого хвильового вектора \vec{k} , а “енергія активації” E_D^* таких електронів має від’ємне значення, яке не має фізичного змісту.

Від’ємне значення E_D^* і хвильова функція із хвильовим вектором \vec{k} означають, що при високій концентрації домішків їх мілкі локальні енергетичні рівні заходять в зону провідності і там групуються у вузьку енергетичну зону.

Енергетичні рівні домішкових атомів в зоні провідності називаються резонансними, а умову $y \leq 1,8934$ можна умовно назвати критерієм групування цих рівнів в домішкову енергетичну зону. Від’ємне значення енергії активації E_D^* електронів, які знаходяться на таких рівнях фізично означає, що для будь-якого резонансного рівня завжди знайдеться нижчий енергетичний рівень зони провідності. На цей рівень без затрати енергії перейде електрон із резонансного рівня, тобто він делокалізується, і далі вільно рухається в міжвузлях кристалічної ґратки, перебуваючи на якомусь енергетичному рівні зони провідності.

Ці розрахунки дають можливість обґрунтувати рівняння нейтральності для кристалів з однотипними домішками в умовах екранування.

При низьких температурах, коли в кристалі ще немає власних переходів, рівняння нейтральності для домішкових кристалів з компенсованими домішками з малими енергіями активації має такий вигляд

$$n(\mu, T) = \frac{N_D}{1 + 2\Phi(y-2) \exp\left(\frac{E_D F(y)}{kT} + \frac{\mu}{kT}\right)} - N_A \quad (7)$$

В цьому рівнянні k – постійна Больцмана, N_A – концентрація акцепторів, N_D, E_D – концентрація донорів та їх енергія активації у відсутності екранування, $\Phi(z)$ – функція Хевісайда, яка має такі значення: $\Phi(z) = 1$ для $z \geq 0$, і $\Phi(z) = 0$ для $z < 0$.

Для відсутності ефекту екранування параметр y повинен задовольняти таку нерівність

$$y = \frac{2r_0}{a^*} = \sqrt{\frac{\chi}{\pi e^2 (a^*)^2}} \left(\frac{dn}{d\mu}\right)^{-1/2} \gg 2, \quad (8)$$

яка має просте і очевидне фізичне пояснення.

При цій умові функція екранування, яка входить у формули (4) і (7), і функція Хевісайда мають такі значення

$$F(y) \rightarrow 1, \Phi(y-2) = 1.$$

У зв’язку з цим рівняння нейтральності (7) набуває класичного вигляду, а приведений хімічний потенціал визначений із такого рівняння в своїй температурній залежності описується кривою лінією з максимумом.

Щоб параметр екранування відповідав умові (8), то носії струму в кристалі повинні бути невиродженими, а їх концентрація повинна відповідати такій нерівності

$$n \ll \frac{\chi k T}{4\pi e^2 (a^*)^2} = \frac{\chi k T}{4\pi e^2 (a_0 (\frac{m_0}{m^*}) \chi)^2} = 1,7 \cdot 10^{18} \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^2 \frac{T \text{ cm}^{-3}}{\chi \text{ K}} \quad (9)$$

де m_0 – маса вільного електрона, m^* – ефективна маса електрона, a_0 – радіус борівської орбіти атома водню.

Якщо $y < 2$, то $\Phi(y-2) = 0$ і тоді рівняння нейтральності (7) набуває тривіального вигляду

$$n(\mu, T) = N_D - N_A \quad (10)$$

Це рівняння має місце тоді, коли всі некомпенсовані донорні домішки йонізовані, а концентрація носіїв струму задовольняє умову

$$\frac{dn(\mu^*)}{d\mu^*} > \frac{\chi k T}{4\pi e^2 (a^*)^2} = 1,7 \cdot 10^{18} \cdot \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^2 \frac{T \text{ cm}^{-3}}{\chi \text{ K}} \quad (11)$$

Легко можна показати, що цю умову в типових напівпровідниках можуть задовольнити лише вироджені носії струму з приведеним хімічним

потенціалом $\mu^* = \frac{\mu}{kT} > +4$. Кристали, які відповідають цій умові мають характерні металічні властивості.

Отже, приведені розрахунки показали, що ефект екранування помітно проявляється лише в легованих кристалах з невиродженими носіями струму. Якщо носії струму невироджені, то екрануванням при умові (9) можна нехтувати. Крім того, ці розрахунки показали, що процес екранування сильно залежить від діелектричної постійної кристала χ , а її великі значення сприяють процесові делокалізації валентних електронів домішкових атомів.

Необхідно відмітити, що зроблені розрахунки ґрунтуються на одночастинковому рівнянні Шредінгера з потенціалом (1) в наближенні ефективної маси. Тому з’ясуємо при яких умовах ці розрахунки будуть адекватними.

В однорідних кристалах домішкові атоми розподіляються рівномірно по всьому об’єму кристала з постійною концентрацією $n_{\text{дом}}$, а їх точки дислокації рівномірні. Тому функція розподілу віддалі між двома найближчими домішковими атомами, тобто густина ймовірності, має таке

значення [4]

$$f(r) = 4\pi r^2 a_{\text{дом}} \exp\left(-\frac{4\pi}{3} \cdot n_{\text{дом}} r^3\right). \quad (12)$$

Отже середня віддаль між двома найближчими домішковими атомами дорівнює

$$a_{\text{дом}} = \int_0^{\infty} r f(r) dr = \left(\frac{3}{2\pi n_{\text{дом}}}\right)^{1/3} \Gamma\left(\frac{4}{3}\right) = \frac{0,554}{\sqrt[3]{n_{\text{дом}}}}. \quad (13)$$

Ми розглядаємо однотипні домішкові атоми з мілкими донорними або акцепторними локальними енергетичними рівнями в забороненій зоні енергії.

При умові, коли параметр екранування $y = \frac{2r_0}{a^*} < 2$

всі домішки будуть йонізовані. Їхні йони в довільній точці \vec{r} кристала створюють сумарний потенціал

$$V(\vec{r})_{\Sigma} = \sum_i^N \frac{Q}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} \exp\left(-\frac{|\vec{r} - \vec{R}_i|}{r_0}\right), \quad (14)$$

де \vec{R}_i – координати точок розташування йонів домішкових атомів.

У цій формулі $|\vec{r} - \vec{R}_i|$ – мають випадкові значення. В зв'язку із цим, можна показати, що потенціал (14) є випадковою періодичною функцією з періодом, який співпадає із середньою віддалю між домішковими атомами $a_{\text{дом}}$, а рух електрона в періодичному полі проводить до зонного характеру його власної енергії. Оцінки показують, що ця домішкова зона виникає при умові коли $\frac{a_{\text{дом}}}{r_0} \leq 1$, що

фізично означає, що хвильові функції валентних електронів сусідніх домішкових атомів перекриваються між собою. Дуже ймовірно, що ця зона розташована в забороненій зоні кристала і не перекривається із зоною провідності, або валентною зоною. Тому в таких кристалах їх провідність має змішаний характер і складається із провідностей в домішковій зоні і одній із основних зон кристала, а рівняння нейтральності має зовсім іншу структуру, ніж рівняння (7).

Потенціал (14) при умові

$$\frac{a_{\text{дом}}}{r_0} = \frac{2a_{\text{дом}}}{ya^*} \gg 1 \quad (15)$$

має таке очевидне асимптотичне значення

$$V(\vec{r}) \sim \frac{Q}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right). \quad (16)$$

Це наближення співпадає з потенціалом ізолюваного йона (1), на якому ґрунтуються всі попередні розрахунки та відповідні висновки, а умова (15) означає відсутність взаємодії між йонами домішок, постільки їх потенціали екрановані а середня віддаль між ними велика.

Застосуємо тепер розрахунки, які ґрунтуються на асимптотичному значенні потенціалу (16) до

легованого кристала селенистого свинцю.

Кристали селенистого свинцю мають велику діелектричну постійну ($\chi = 250$), яка сприяє процесові сильного екранування та делокалізації валентних електронів домішкових атомів в кристалах.

В селенистому свинці зона провідності і валентна зона описуються ізотропним непараболічним законом дисперсії Кейна з ефективними масами для електронів і дірок $m_n^* \approx m_p^* \approx 0,33m_0$, які слабо залежать від температури, а ширина забороненої зони E_g дорівнює 0,29 eV. Тому в домішковій області провідності селенистого свинцю концентрація електронів $n(\mu^*)$ та величина коефіцієнта Зеебека $\alpha(\mu^*)$ описуються такими формулами

$$n(\mu^*) = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2}\right)^{3/2} I00(\mu^*, \beta), \quad (17)$$

$$\alpha(\mu^*) = \frac{k}{e} \left(\frac{I11(\mu^*, \beta)}{I01(\mu^*, \beta)} - \mu^*\right). \quad (18)$$

В цих формулах h – постійна Планка, а для зручності записів введено такі позначення

$$I_{ij}(\mu^*, \beta) = \int_0^{\infty} x^i \left(\frac{(x + \beta x^2)^{r-1/2}}{(1 + 2\beta x)^2}\right)^j \times \\ \times (x + \beta x)^{3/2} \left(-\frac{df_0}{dx}\right) dx. \quad (19)$$

де $f_0 = (\exp(x - \mu^*) + 1)^{-1}$ – функція Фермі-Дірака,

$\beta = \frac{kT}{E_g}$ – параметр непараболічності, r – показник

розсіювання, який залежить від механізму розсіювання носіїв зарядів на дефектах кристалічної ґратки.

Досліди показують, що в селенистому свинці носії зарядів розсіюються на акустичних фононах, що відповідає значенню $r = 0$ [5].

Використаємо формули (7), (17) та (18) для розрахунків $n(\mu^*)$ та $\alpha(\mu^*)$ в селенистому свинці, який містить $N_D = 5,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ донорів з енергією активації $E_D = 0,015 \text{ eV}$ та $N_A = 7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ акцепторів.

II. Висновки

Приведені розрахунки були виконані у просторі MathCAD в інтервалі температури (20 ÷ 300)K і показані на рисунках 2а і 2б.

На цих рисунках розрахункові лінії позначені точками (x) дають результати відповідних розрахунків в умовах екранування домішок носіями

струму, а лінії без позначень показують результати розрахунків у відсутності екранування.

Із цих розрахунків видно, що в PbSe ефект екранування переводить домішковий кристал з типовими напівпровідниковими властивостями в кристал з металічними властивостями ($n \approx \text{const}$, $\alpha \sim kT$), що підтверджується експериментальними дослідженнями [5]. Така дія

екранування, як уже було показано, пов'язана з великим значенням діелектричної постійної кристала.

Буджак Я.С. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри напівпровідникової мікроелектроніки.

- [1] Я.С.Буджак, М.П. Заячковский. К вопросу о механизме рассеяния носителей тока в PbSe. // *УФЖ*, **13**(11), сс. 1798-1804 (1968).
- [2] Я.С. Буджак, І.Є. Лопатинський. *MathCAD в теорії термодинамічних та кінетичних властивостей кристалів*. Видавництво Національного університету “Львівська політехніка”, Львів, 187 с. (2002).
- [3] Я.С. Буджак, А.О. Дружинін, І.В. Паловський, Ю.М. Ховерко. Питомий опір кремнію р- типу провідності в умовах екранування домішкових центрів носіями заряду // *Фізика і хімія твердого тіла*, **3**(3), сс. 396-400 (2002).
- [4] Т.А. Агемян. *Теория вероятностей для астрономов и физиков*. Изд. «Наука», Москва (1974).
- [5] Я.С. Буджак. Термоелектричні і термомагнітні властивості PbSe // *УФЖ*, **9**(11), сс. 1209-1216 (1964).

Y.S. Budjak

The Screening Effect by Current Carriers of Admixture Atoms and These Influences on Crystal Properties

*National University “Lvivska Politechnika”,
12, Bandera Str., Lviv-13, Ukraine, 79013*

It is shown the influence of screening effect on the Zeebec's coefficient and carrier concentration in crystals. The condition of delocalization of valence electrons of admixture atoms was found out in the conditions of weak interaction between the ionized admixtures that condition of origin of admixture energy band.