

Эффекты резонансного рассеяния электронов на донорных примесях в полупроводниках

В.И. Окулов

*Институт физики металлов УрО РАН
ул. Софьи Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620219, Россия
E-mail: okulov@imp.uran.ru*

Статья поступила в редакцию 13 сентября 2004 г.

Дана обобщенная формулировка подхода Фриделя и развито теоретическое описание эффектов резонансного рассеяния электронов проводимости на донорных примесях в полупроводниках. Детально рассмотрены стабилизация электронной концентрации при достижении энергией Ферми энергии резонансного уровня, концентрационный максимум подвижности, температурная и концентрационная зависимости магнитной восприимчивости локализованных резонансных состояний. Обсуждаются пределы применимости полученных результатов.

Дано узагальнене формулювання підходу Фріделя і розвито теоретичний опис ефектів резонансного розсіювання електронів провідності на донорних домішках у напівпровідниках. Детально розглянуто стабілізацію електронної концентрації при досягненні енергією Фермі енергії резонансного рівня, концентраційний максимум рухливості, температурна та концентраційна залежності магнітної сприйнятливості локалізованих резонансних станів. Обговорюються межі застосовності отриманих результатів.

PACS: 72.10.Fk, 72.20.Dp

Введение

При изучении энергетических уровней электронов на донорных примесях в полупроводниках наибольшее внимание обычно уделяется лишь одной из возможных ситуаций, когда такие уровни расположены в запрещенной полосе энергий кристалла-матрицы. Тогда при малой концентрации примесей электронные состояния являются связанными, так что значения энергий дискретны, а волновые функции локализованы на примеси. В иной, более сложной, но также детально изучавшейся ситуации, когда энергии электронов на ионном острове примесей замещения попадают в полосу энергий валентных электронов кристалла, возникают состояния гибридизации, отвечающие коллективизации электронов на валентных орбиталях. Меньше внимания в имеющихся теоретических разработках привлекал третий из возможных вариантов расположения энергий примесных электронов, когда они оказываются в полосе проводимости кристалла и примесные состояния могут гибридизоваться с проводящими состояниями. Недостаток развития теории для тако-

го варианта привел к тому, что при интерпретации экспериментальных данных, полученных в условиях его осуществления, использовали представления, относящиеся к случаю расположения уровней в запрещенной полосе, т.е. к первой из упомянутых выше ситуаций. Если примеси сохраняют донорный характер в пределе низких температур, такой подход является непоследовательным, поскольку предполагает появление электронов проводимости вследствие термической ионизации примесей со связанными электронами. При последовательном рассмотрении следует исходить из того, что электронные состояния на примесях, которые оказываются донорами в основном состоянии, по сути гибридизованы с состояниями полосы проводимости. Донорные уровни энергии являются при этом не дискретными собственными значениями энергии связанных электронов, а резонансными энергиями, согласно терминологии теории рассеяния. Волновые функции электронов с такими энергиями имеют как локализованную на примеси часть, так и часть, описывающую свободное движение, что и отвечает гибридизации примесных и проводящих состояний. Способ описания гиб-

ридизации с использованием представлений теории резонансного рассеяния, хорошо известный в теории металлов, составляет основу определенного подхода, развитого Ж. Фриделем в ряде работ, изложение результатов которых содержится в статье [1]. Такой подход применен нами для описания проявлений донорных электронных состояний [2,3]. Основной задачей при этом стало обнаружение эффектов, к которым приводит резонансное рассеяние электронов проводимости на донорных примесях в концентрационных и температурных зависимостях электронной концентрации, подвижности и магнитной восприимчивости. В работах [2,3] показано, что вследствие резонансного рассеяния возникает стабилизация концентрации электронов с ростом числа доноров, концентрационный максимум подвижности и характерные температурные зависимости подвижности и магнитной восприимчивости. Такого рода эффекты уже наблюдались в экспериментах на селениде ртути с примесями железа, а зависимость концентрационного максимума подвижности детально обсуждалась и отражена в обзорных статьях [4,5]. При поиске их объяснений авторы считали возможным, несмотря на низкотемпературный характер наблюдаемых закономерностей, не учитывать гибридизацию примесных и проводящих состояний, полагаясь на недостаточно обоснованную, как теперь можно убедиться, аргументацию. В работах [2,3] приведены полученные нами экспериментальные данные на том же объекте, дана их согласованная количественная интерпретация на основе теоретических представлений теории резонансного рассеяния и показаны ее преимущества по сравнению с ранее предложенными объяснениями концентрационного максимума подвижности. В настоящей статье изложены теоретические основы развитого подхода (результаты, относящиеся к электронной подвижности, приведены также в сообщении [6]) и дано обсуждение вопросов, связанных с его обоснованием и применимостью.

Резонансное рассеяние электронов и обобщенное правило сумм Фриделя

Приведем прежде всего известные результаты квантовомеханической теории рассеяния электрона на статическом центральном потенциале. Асимптотика волновой функции электрона $\psi(\mathbf{r})$ вдали от центра описывается выражением

$$\psi(\mathbf{r}) \propto e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + f e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}}/r, \quad (1)$$

где амплитуда рассеяния f зависит от направления волнового вектора \mathbf{k} и энергии $\varepsilon = \hbar^2 k^2/2m$. Волно-

вая функция (1) является суммой асимптотик $\psi_l(r)$, соответствующих определенным значениям орбитального момента:

$$\psi_l(r) \propto \frac{1}{r} \exp(i\delta_l) \sin(kr - \frac{\pi l}{2} + \delta_l), \quad (2)$$

которые выражаются через фазы рассеяния δ_l , зависящие от энергии ε . Резонанс при рассеянии проявляется в характерной зависимости производной по энергии некоторого сдвига фаз $\delta_j(\varepsilon)$ из набора δ_j :

$$\frac{d\delta_j(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{\Delta}{(\varepsilon - \varepsilon_r)^2 + \Delta^2}. \quad (3)$$

Формула (3) справедлива для энергий ε , близких к резонансной энергии ε_r , причем Δ — ширина резонансного уровня, значительно меньшая ε_r . В пределе малых Δ резонансное электронное состояние имеет почти такие же свойства, как и связанное состояние, однако принципиальным остается вид асимптотики (1), содержащей вклад свободного движения. Волновая функция связанного состояния $\psi_b(r)$ имеет экспоненциально спадающую асимптотику:

$$\psi_b(r) \propto \exp(-\gamma r), \quad (4)$$

где γ — вещественная положительная величина, и отличие такой асимптотики от (1) может быть существенным.

Применяя данные результаты к рассеянию электронов на примесях замещения в твердых телах, мы отсчитываем энергию от края полосы проводимости, так что энергия связанного состояния находится в запрещенной полосе энергий кристалла. Резонансное рассеяние возникает, если примесный потенциал имеет уровень энергии в полосе проводимости и примесь является донорной в основном состоянии, т.е. отдает электрон без теплового возбуждения. Резонансное донорное состояние описывается формулами (1)–(3) и отвечает гибридизованному состоянию электрона на примеси и в полосе проводимости.

Для описания энергетического спектра электронов и рассеивающего потенциала примесей применим простые изотропные модели. Пусть концентрация примесей n_i достаточно мала, так что на расстоянии $r = (3/4\pi n_i)^{1/3}$, равном радиусу сферы, приходящейся на одну примесь, волновая функция электрона описывается асимптотиками (1), (2). Тогда справедливо полученное Фриделем [1] выражение для $n(\varepsilon)$ — усредненной по объему плотности числа электронов, занимающих состояния с энергиями от 0 до заданного значения ε :

$$n(\varepsilon) = n_e(\varepsilon) + n_i z(\varepsilon). \quad (5)$$

В этом выражении $n_e(\varepsilon) = k^3(\varepsilon)/3\pi^2$ — концентрация свободных электронов, получающаяся при усреднении вклада от первого слагаемого в асимптотике (1); граничный волновой вектор $k(\varepsilon)$ определяется равенством $2m\varepsilon/\hbar^2 = k^2(\varepsilon)$. Второе слагаемое представляет собой вклад в $n(\varepsilon)$ неоднородной части электронной плотности, локализованной из-за рассеяния околопримесных центров. Относительная доля этого вклада $z(\varepsilon)$, приходящаяся на один рассеивающий центр, выражается через фазы рассеяния δ_l , входящие в асимптотику (2):

$$z(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \sum_l v_l \delta_l(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \sum_l 2(2l+1) \delta_l(\varepsilon). \quad (6)$$

Здесь суммируются парциальные вклады всех электронных состояний в $z(\varepsilon)$, пропорциональные фазам рассеяния, соответственно этому величина $v_l = 2(2l+1)$ — кратность вырождения состояния с данным ε .

Неоднородная часть электронной плотности, локализованная около рассеивающих центров, и ее вклад в равенстве (5) возникают при резонансном рассеянии. В отсутствие резонансов электронная волновая функция при рассеянии не изменяется по характеру пространственного распределения, оставаясь плоской волной, так что в этом случае рассеяние не влияет на среднюю электронную плотность. Поэтому, когда нет резонансов, следует положить $z(\varepsilon) = 0$, выражая этим равенством условие сохранения числа электронных состояний при рассеянии. Согласно формуле (6), это условие сводится к определенному правилу сумм для фаз рассеяния, которому удовлетворяют рассеивающие потенциалы примесей в твердом теле. С другой стороны, при резонансном рассеянии часть электронной плотности локализуется на примеси, поэтому в рассеянной волне доля свободного движения иная, чем в падающей. Соответственно в средней электронной плотности наряду с долей свободного движения существует доля локализации, так что величина $z(\varepsilon)$ отлична от нуля.

Рассмотрим зависимость z от энергии, применительно к случаю, когда каждая примесь имеет один резонансный уровень энергии ε_r . Нетрудно понять, что функция $z(\varepsilon)$, описывающая заселенность резонансного уровня, имеет характерную для резонанса зависимость лишь в ограниченном интервале вблизи энергии ε_r , т.е. при $\varepsilon_r - \Gamma < \varepsilon < \varepsilon_r + \Gamma$, $\Gamma \ll \varepsilon_r$. Отложив пока обоснование этого утверждения и определение параметра Γ , которые будут приведены ниже, заметим, что вне резонанса при низких энергиях ($\varepsilon < \varepsilon_r - \Gamma$) локализованный вклад отсутствует, так что $z(\varepsilon) = 0$ и, следовательно,

$$\frac{1}{\pi} \sum_l v_l \delta_l(\varepsilon) = 0, \quad \varepsilon < \varepsilon_r - \Gamma. \quad (7)$$

С другой стороны, при высоких энергиях ($\varepsilon > \varepsilon_r + \Gamma$) локализованная часть электронной плотности дает вклад в $n(\varepsilon)$, который отвечает полной заселенности резонансного уровня. Тогда величина $z(\varepsilon)$ равна кратности вырождения v_r данного уровня:

$$z(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \sum_l v_l \delta_l(\varepsilon) = v_r, \quad \varepsilon > \varepsilon_r + \Gamma. \quad (8)$$

Равенства (7) и (8) представляют собой правила сумм Фриделя для фаз рассеяния. Они отражают уже отмеченный факт, что число состояний для движения с рассеянием без резонанса равно числу состояний для свободного движения, поскольку характер движения при нерезонансном рассеянии не изменяется. Подчеркнем, что применение равенств (7) и (8) вместе с равенством (5) для рассмотрения эффектов именно резонансного рассеяния составляет основу излагаемого подхода. Вклады связанных состояний в подобной системе равенств формально могли бы описываться фазами, кратными π , и не приводили бы к нетривиальным зависимостям от энергии.

Зависимость величины z от энергии в указанном выше резонансном интервале определяется поведением резонансной фазы рассеяния. Рассмотрим равенство (6) и выделим из суммы, записанной в правой части, вклад резонансной фазы, полагая

$$\frac{1}{\pi} \sum_l v_l \delta_l(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} v_r \delta_r(\varepsilon) + \frac{1}{\pi} \sum_l' v_l \delta_l(\varepsilon). \quad (9)$$

Штрихом у знака суммы обозначено исключение упомянутого вклада. Согласно теории резонансного рассеяния, резонансную фазу $\delta_r(\varepsilon)$ можно представить в виде суммы резко меняющейся части, которая получается из выражения (3), и слагаемого $\delta_{sm}(\varepsilon)$, медленно меняющегося в резонансном интервале. Выберем следующую форму записи такой суммы:

$$\delta_r(\varepsilon) = \frac{\pi}{2} + \arctg\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_r}{\Delta}\right) + \delta_{sm}(\varepsilon), \quad (10)$$

где $\delta_{sm}(\varepsilon_r) = 0$. Тогда имеем $z(\varepsilon) = (1/\pi)v_r \delta_r(\varepsilon)$, а выполнение равенств (7) и (8) обеспечивается соответствующим поведением функции $\delta_{sm}(\varepsilon)$. Резонансный вклад (первые два слагаемых) в (10) описывает поведение функции $\delta_r(\varepsilon)$ при $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_r$:

$$\delta_r(\varepsilon) = \frac{\pi}{2} + \frac{\varepsilon - \varepsilon_r}{\Delta}. \quad (11)$$

Если рассматривать выражение (11) как линейную аппроксимацию функции $\delta_r(\varepsilon)$ в резонансном интервале, то следует положить $2\Gamma = \pi\Delta$; тогда резо-

нансная зависимость (3) моделируется прямоугольным пиком и слагаемое $\delta_{sm}(\varepsilon)$ не учитывается. Для более точного описания поведения $\delta_r(\varepsilon)$ нужно учесть слагаемое $\delta_{sm}(\varepsilon)$. Поскольку масштаб изменения функции $\delta_{sm}(\varepsilon)$ велик по сравнению с Γ , ее можно аппроксимировать первыми членами разложения в ряд Тейлора вблизи ε_r . Линейную аппроксимацию для $\delta_{sm}(\varepsilon)$ определим равенством

$$\delta_{sm}(\varepsilon) = \frac{\varepsilon - \varepsilon_r}{\Delta_{sm}}, \quad (12)$$

в котором константа Δ_{sm} значительно превышает Δ и Γ . Равенства (7), (8) в такой аппроксимации выполняются, поскольку принимается следующее уравнение для определения Γ :

$$\frac{1}{\Delta_{sm}} = \frac{\left[\frac{\pi}{2} - \arctg \frac{\Gamma}{\Delta} \right]}{\Gamma} \approx \frac{\Delta}{\Gamma^2}. \quad (13)$$

Из (13) следует, что ширина резонансного интервала удовлетворяет неравенствам $\Delta \ll \Gamma \ll \Delta_{sm}$. Параметры Δ_{sm} , ε_r и Δ характеризуют резонанс при рассеянии на данном потенциале примеси. Границы резонансного интервала в рамках аппроксимации (12) моделируются скачками производной функции $z(\varepsilon)$ от нуля до значений порядка $1/\Delta_{sm}$, малых по сравнению с резонансными. Таким образом, получение обоснование резких границ резонансного интервала изменения заселенности уровня $z(\varepsilon)$ и определен параметр Γ . Можно видеть, что это обоснование связано с предположениями о поведении функции $\delta_{sm}(\varepsilon)$ — обращении в нуль при $\varepsilon = \varepsilon_r$ (это эквивалентно предположению о симметричности функции $z(\varepsilon)$) и положительности константы Δ_{sm} . Справедливость таких предположений можно в свою очередь связать со свойствами потенциала, приводящего к резонансному рассеянию. Резкий характер границ резонансного интервала энергий, к которому они приводят, имеет простой смысл: при всех значениях энергии резонансная локализация электронной плотности не может считаться существующей в той или иной степени, а она возникает и исчезает скачком на границах интервала шириной 2Γ . Что касается нерезонансных фаз рассеяния, то, согласно изложенному, из соотношения (9) следует равенство

$$\frac{1}{\pi} \sum_l^l v_l \delta_l(\varepsilon) = 0, \quad (14)$$

которое представляет собой общее правило сумм Фриделя для всех значений энергии. Его следует рассматривать совместно с определением (9) и выражением для резонансной фазы, которое в нашей аппроксимации выглядит следующим образом:

$$\frac{1}{\pi} \delta_r(\varepsilon) = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctg \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_r}{\Delta} \right) + \frac{\left[\frac{\pi}{2} - \arctg \left(\frac{\Gamma}{\Delta} \right) \right] (\varepsilon - \varepsilon_r)}{\pi \Gamma}. \quad (15)$$

Такая формулировка правила сумм Фриделя позволяет эффективно использовать его при изучении влияния резонансного рассеяния на энергию Ферми и проводимость.

Подставляя в формулу (5) полученное выражение для $z(\varepsilon)$, следует учесть, что функция $n_e(\varepsilon)$, отражающая вклад свободного движения в концентрации электронов, медленно меняется в резонансном интервале и поэтому близка к значению $n_0 = n_e(\varepsilon_r)$. В линейном приближении

$$n_e(\varepsilon) \approx n_0 \left[1 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_r}{\Delta_e} \right], \quad \varepsilon_r - \Gamma < \varepsilon < \varepsilon_r + \Gamma, \quad (16)$$

где $\Delta_e = n_0 [dn_e(\varepsilon_r)/d\varepsilon_r]^{-1}$. В этом приближении, согласно формулам (5), (12), функция $n(\varepsilon)$ в резонансном интервале имеет следующий вид:

$$n(\varepsilon) = n_0 + n_d \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctg \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_r}{\Delta} \right) \right] + \left(\frac{n_d}{\pi \Delta_{sm}} + \frac{n_0}{\Delta_e} \right) (\varepsilon - \varepsilon_r), \quad (17)$$

где $n_d = n_i v_r$ — концентрация донорных электронов. Эта формула служит основой для изучения влияния резонансного рассеяния на концентрационные и температурные зависимости электронных термодинамических и кинетических параметров. Другая основная формула связывает длину свободного пробега электронов с резонансной фазой рассеяния.

Длина свободного пробега

При дальнейших расчетах используем известное выражение для обратной длины свободного пробега $\Lambda^{-1}(\varepsilon)$ через фазы рассеяния, которое можно записать в виде

$$\Lambda^{-1}(\varepsilon) = 2n_i s_0(\varepsilon) \sum_l^l (l+1) \sin^2 [\delta_l(\varepsilon) - \delta_{l+1}(\varepsilon)], \quad (18)$$

где $s_0(\varepsilon)$ — коэффициент, не связанный с рассеянием. Выделим в сумме по l в этом равенстве слагаемые, содержащие резонансную фазу:

$$(2r+1) \left(\sin^2 \delta_r - \frac{1}{2} \sin 2\delta_r \sin 2\varphi \right). \quad (19)$$

При этом, считая нерезонансные фазы $\delta_l (l \neq r)$ малыми, не учитываем слагаемые с множителями $\sin^2 \delta_l$ и обозначаем

$$\sin 2\varphi = (1 + c_r) \sin 2\delta_{r+1} + (1 - c_r) \sin 2\delta_{r-1}, \quad (20)$$

где $c_r = 1/(2r + 1)$ и аргумент ε , как и в (19), опущен. Добавим теперь в скобках в выражении (19) слагаемое $\sin^2 \varphi(1 - 2\sin^2 \delta_r)$. Нерезонансную часть его компенсируем соответствующей добавкой в (18), а часть с резонансной фазой имеет такой же порядок величины, как слагаемые, которые не учитываются. Тогда оказывается, что выражение (19) может быть заменено на $(2r + 1)\sin^2(\delta_r - \varphi)$, и формулу (18) в принятом приближении можно записать в виде

$$\Lambda^{-1}(\varepsilon) = n_d s_0(\varepsilon) [\alpha(\varepsilon) + \sin^2(\delta_r(\varepsilon) - \varphi(\varepsilon))]. \quad (21)$$

В эту формулу входят малые величины $\alpha(\varepsilon)$ и $\varphi(\varepsilon)$, характеризующие нерезонансные фазы. Функция $\alpha(\varepsilon)$ описывает вклад всех фаз вне резонанса, а $\varphi(\varepsilon)$ отражает отличие транспортного сечения рассеяния от полного.

При анализе зависимости длины свободного пробега от энергии выделим сначала окрестность резонанса, в которой $|\varepsilon - \varepsilon_r| \ll \Gamma$. В этой области слагаемое $\delta_{sm}(\varepsilon)$ в резонансной фазе можно не учитывать, так что равенство (10) преобразуется к виду

$$\operatorname{ctg} \delta_r(\varepsilon) = (\varepsilon_r - \varepsilon)/\Delta. \quad (22)$$

Тогда с учетом малости $\varphi(\varepsilon)$ по сравнению с $\delta_r(\varepsilon)$ в рассматриваемой области имеем

$$\Lambda^{-1}(\varepsilon) = n_d s_0 \left\{ \alpha + \left(1 + \frac{(\varepsilon_r - \varepsilon)^2}{\Delta^2} \right)^{-1} \right\}, \quad (23)$$

где $s_0 = s_0(\varepsilon_r)$, $\alpha = \alpha(\varepsilon_r)$. Вне резонансного интервала, согласно равенству (21), длина свободного пробега равна $(n_d s_0 \alpha)^{-1}$. Формула (23) описывает резонансное падение $\Lambda(\varepsilon)$ до величины порядка $(n_d s_0)^{-1}$ с приближением ε к ε_r . Это проявляется в концентрационных и температурных зависимостях проводимости, которые рассмотрены ниже. Необходимое условие существования резонансных эффектов состоит в малости параметра α по сравнению с единицей.

Другая характерная область энергий находится вблизи границ резонансного интервала. Для дальнейшего интерес представляет окрестность верхней границы $\varepsilon = \varepsilon_r + \Gamma$. В этой области условие применимости выражения (22) не выполняется, и в резонансной фазе следует учитывать вклад $\delta_{sm}(\varepsilon)$. Из формулы (14) можно получить следующее выражение для малых $\varepsilon_r + \Gamma - \varepsilon$:

$$\frac{1}{\pi} \delta_r(\varepsilon) = 1 - \frac{\varepsilon_r + \Gamma - \varepsilon}{\pi \Gamma_b}, \quad (24)$$

где $\Gamma_b = \Delta_{sm}/2 = \Gamma^2/2\Delta$. После подстановки (24) в формулу (21) считаем, что Γ_b значительно меньше характерных масштабов изменения функций $\alpha(\varepsilon)$ и $\varphi(\varepsilon)$, и эти функции в рассматриваемой области можно считать константами. При этом вклад от φ в комбинации $\varphi \Gamma_b$ включаем в граничную энергию $\varepsilon_r + \Gamma$, обозначив ее ε_b . Тогда формула (21) для данного случая примет следующий вид:

$$\Lambda^{-1}(\varepsilon) = n_d s_0 \left[\alpha + \sin^2 \left(\frac{\varepsilon_b - \varepsilon}{\Gamma_b} \right) \right] \approx n_d s_0 \left[\alpha + \frac{(\varepsilon_b - \varepsilon)^2}{\Gamma_b^2} \right]. \quad (25)$$

Полученная зависимость от энергии описывает переход длины свободного пробега на границе к нерезонансному значению.

Электронная концентрация и энергия Ферми

На основе изложенных результатов рассмотрим прежде всего концентрацию электронов и энергию Ферми в основном состоянии. Учтем, что полная концентрация электронов $n(\varepsilon)$ задается условием электронейтральности или просто числом имеющихся в системе электронов в единице объема. В нашей системе к этому числу следует отнести электроны изучаемых резонансных доноров (концентрация n_d) и электроны проводимости, происходящие от других доноров и от матрицы (концентрация n_{0e}). В металлах, для которых была разработана теория Фриделя [1], концентрация электронов проводимости мало меняется с изменением n_d , в то время как для полупроводника интерес представляет ситуация, когда число электронов почти целиком определяется рассматриваемыми резонансными донорами. В обоих случаях для основного состояния справедливо равенство

$$n(\varepsilon_F) = n_d + n_{0e}, \quad (26)$$

которое служит уравнением для определения энергии Ферми ε_F как функции донорной концентрации n_d . В условиях резонансного рассеяния электронов энергия Ферми находится в определенном выше резонансном интервале, и в уравнение (26) следует подставить выражение (17) для $n(\varepsilon_F)$. Нетрудно видеть, что если энергия Ферми близка к резонансной энергии ($|\varepsilon_F - \varepsilon_r| \ll \Gamma$) или значительно больше ее, то вклад зависимости электронной концентрации $n_e(\varepsilon)$ от энергии в $n(\varepsilon_F)$ несуществен. Для изучения зависимости от n_d самой величины $n_e(\varepsilon_F)$ нужно подставить найденную энергию Ферми в

формулу (16). При рассмотрении концентрационных зависимостей других величин можно считать, что после достижения резонанса концентрация электронов проводимости равна n_0 . В уравнение (26) при этом входит разность $n_0 - n_{0e}$, которую будем в дальнейшем обозначать n_0 . Таким образом, уравнение (26) для энергии Ферми записывается следующим образом:

$$\frac{1}{\pi} \delta_r(\varepsilon_F) = 1 - \frac{n_0}{n_d}. \quad (27)$$

Из этого уравнения при условии $|\varepsilon_F - \varepsilon_r| \ll \Gamma$, согласно формуле (22), имеем

$$\varepsilon_F - \varepsilon_r = \Delta \operatorname{ctg}(\pi n_0/n_d). \quad (28)$$

Резонансному значению энергии Ферми отвечает $n_d = 2n_0$. С ростом концентрации n_d энергия Ферми медленно растет, оставаясь при этом внутри резонансного интервала. Используя формулу (24), получим выражение для ε_F вблизи границы интервала $\varepsilon = \varepsilon_r + \Gamma$:

$$\varepsilon_F = \varepsilon_r + \Gamma - \pi \Gamma_b \frac{n_0}{n_d}. \quad (29)$$

Таким образом, в пределе больших концентраций донорных примесей энергия Ферми и концентрация электронов проводимости выходят на значения $\varepsilon_r + \Gamma$ и $n_e(\varepsilon_r + \Gamma)$, практически не отличающиеся от строго резонансных. В этом состоит известный эффект «зацепления» энергии Ферми, описание которого получено здесь на основе теории резонансного рассеяния.

Электронная подвижность

Рассмотрим зависимость электронной подвижности от концентрации донорных примесей в резонансном интервале. Этот интервал ограничен снизу значением, близким к n_0 , так что отношение n_0/n_d с ростом n_d изменяется от единицы до малых величин. Запишем формулы для подвижности в обсуждавшихся выше характерных областях, к которым относятся формулы (28) и (29). В первой из них концентрация n_d принимает значения близкие к резонансному $2n_0$ и выше его при выполнении неравенства $\operatorname{ctg}(\pi n_0/n_d) \ll \Gamma/\Delta$. С помощью формул (23) и (28) получается следующее выражение для подвижности μ в данной области:

$$\mu = \mu_0(n_0/n_d)[\alpha + \sin^2(\pi n_0/n_d)]^{-1}, \quad (30)$$

где μ_0 — подвижность при длине свободного пробега $1/(n_0 s_0)$. Эффект резонанса состоит прежде всего в падении значения подвижности от нерезонанс-

ной величины $\mu_0(n_0/n_d)/\alpha$ до значений порядка μ_0 . Однако вклад резонансной фазы $\sin^2(\pi n_0/n_d) \approx 1 - \pi^2/2 (1/2 - n_0/n_d)^2$ вблизи резонанса изменяется медленно, поэтому минимум подвижности при $n_d \approx 2n_0$ можно назвать сильно размытым. С последующим возрастанием концентрации n_d подвижность растет из-за того, что вклад резонансной фазы уменьшается, пока он не достигнет величин порядка α . Поскольку затем начинается падение подвижности из-за нерезонансного рассеяния, то при данных значениях n_d возникает ее концентрационный максимум. Этот максимум хорошо выражен в силу малости величины α . Особенно наглядно он описывается формулами, которые получаются из выражения (30) при условии малости отношения n_0/n_d :

$$\mu = \mu_0 \frac{n_0}{n_d} \left[\alpha + \left(\frac{n_0}{n_d} \right)^2 \right]^{-1} = \frac{\mu_0 v}{\pi \sqrt{\alpha} (1 + v^2)}, \quad (31)$$

где $v = n_d \sqrt{\alpha} / (\pi n_0)$. Максимум при $v = 1$ отвечает значениям n_d , обратно пропорциональным величине α . Поэтому для его описания при малых α условие применимости исходных формул (23) и (28) может не выполняться. Однако оказывается, что выражение для подвижности при малых n_0/n_d , получающееся на основе формул (24), (29), совпадает с (31). Таким образом, можно считать, что формула (30) описывает концентрационную зависимость электронной подвижности во всем резонансном интервале.

Максимум в концентрационной зависимости подвижности электронов является одним из основных эффектов резонансного рассеяния на донорных примесях. Его происхождение, по существу, связано со стабилизацией электронной концентрации при возрастании концентрации донорных примесей в резонансном интервале. В ходе заполнения локализованных состояний эффективный заряд каждой примеси уменьшается, в результате этого рассеяние электронов ослабевает и подвижность возрастает. Рост продолжается до тех пор, пока не становится преобладающим нерезонансное рассеяние, характерное для практически нейтральных примесей, которое вновь приводит к падению подвижности с ростом концентрации рассеивателей и в итоге к появлению максимума подвижности.

Концентрационный максимум отражается и в температурной зависимости подвижности электронов. Рассмотрим отношение подвижности $\mu(T)$ к ее значению при $T = 0$. Исходное выражение для этого отношения запишем следующим образом:

$$\frac{\mu(T)}{\mu} = \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) \frac{\Lambda(\varepsilon)}{\Lambda(\varepsilon_F)} =$$

$$= \int dE \left[4\kappa T \operatorname{ch}^2 \left(\frac{E}{2\kappa T} \right) \right]^{-1} \frac{\Lambda(E)}{\Lambda(0)}, \quad (32)$$

где f — функция Ферми, $E = \varepsilon - \varepsilon_F$, κ — постоянная Больцмана. Интегрирование в этом выражении распространяем на резонансный интервал энергий. Интересуясь концентрационными аномалиями температурных зависимостей, обсудим вначале сравнительно простой предельный случай больших концентраций примесей, когда величина n_0/n_d мала и справедливы формулы (24), (29). Для этого случая выражение (32) принимает вид

$$\frac{\mu(T)}{\mu} = \int_{-\infty}^{\theta/T} dx [2 \operatorname{ch}(x/2)]^{-2} (1 + v^2) \left[\left(\frac{Tx}{\theta} - 1 \right)^2 + v^2 \right]^{-1}, \quad (33)$$

где $\theta = \Gamma_b \sqrt{\alpha} / \nu \kappa$. Полученная формула описывает зависимость, выходящую в пределе низких температур на постоянное значение и спадающую выше некоторой пороговой температуры, не всегда четко определяемой. Масштаб спадания определяется температурой θ и уменьшается с ростом концентрации примесей. Пороговая температура приближенно определяется как наибольшая из величин θ и $\nu\theta$, поэтому с возрастанием концентрации она сначала близка к θ , а затем к не зависящей от ν температуре $\nu\theta$. При этом ясно, что при концентрациях, меньших определенной границы, порог размыт (масштаб спадания и пороговая температура одного порядка), а с ростом концентрации он становится все более выраженным. Границей появления порога является значение $\nu = 1$, отвечающее концентрационному максимуму подвижности.

Подобные закономерности описываются выражениями для зависящей от температуры подвижности электронов при концентрациях примесей, близких к резонансному значению. В условиях применимости формул (23) и (28) можно записать следующее выражение для функции $\Lambda(E)/\Lambda(0)$, входящей в определение (32):

$$\frac{\Lambda(E)}{\Lambda(0)} = \left[1 + \frac{1}{\alpha} \sin^2 \left(\frac{\pi n_0}{n_d} \right) \right] \times \left\{ 1 - \frac{1}{\alpha} \left[\left(\frac{E}{\Delta} + \operatorname{ctg} \left(\frac{\pi n_0}{n_d} \right) \right)^2 + 1 + \frac{1}{\alpha} \right]^{-1} \right\}. \quad (34)$$

Полученные с его использованием температурные зависимости применялись при описании экспериментальных данных в работе [2], в которой приведены примеры кривых, демонстрирующих влияние концентрационного максимума подвижности на по-

роговые значения температур. Подчеркнем, что такого рода закономерности, по существу, связаны со стабилизацией электронной концентрации в резонансном интервале, которая обсуждалась выше.

Магнитная восприимчивость

Рассмотрим теперь магнитную восприимчивость системы электронов, рассеивающихся на примесях. Согласно изложенному выше, в условиях резонанса около каждой примеси существует локализованная электронная плотность. Подобно электронам в атоме, такая система обладает спиновым магнитным моментом. Совокупность таких локализованных моментов резонансных состояний дает отдельный вклад в магнитную восприимчивость. Для его вычисления примем в качестве исходной хорошо известную форму выражения для спиновой восприимчивости электронов, учитывающую на упрощенном уровне влияние межэлектронного взаимодействия:

$$\chi_r = \mu^2 \eta / (1 + \psi \eta). \quad (35)$$

Слагаемое χ_r добавляется к магнитной восприимчивости электронов проводимости, которую не обсуждаем, интересуясь лишь вкладом резонансных состояний. Величина η выражается через резонансную часть $g_r(\varepsilon) = n_i z'(\varepsilon)$ электронной плотности состояний $g(\varepsilon)$, определяемой формулой (5):

$$g(\varepsilon) = \frac{dn(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{dn_e(\varepsilon)}{d\varepsilon} + n_i z'(\varepsilon), \quad (36)$$

$$\eta = -2n_i \int d\varepsilon z'(\varepsilon) \frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} = 2n_i \int d\varepsilon z'(\varepsilon) \left[4\kappa T \operatorname{ch}^2 \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{2\kappa T} \right) \right]^{-1}. \quad (37)$$

Здесь $f(\varepsilon)$ — функция Ферми, в которой зависимость химического потенциала от температуры не учитываем, считая отличие его от ε_F в рассматриваемой области несущественным. Параметр ψ описывает обменное взаимодействие электронов в локализованных на примесях состояниях, а в μ^2 входят факторы, отражающие роль взаимодействия между электронами в локализованном и проводящем состояниях, а также отличие эффективного спина локализованного состояния от спина свободного электрона. Если ионизованный донор не имеет спина ($S = 0$), то для μ^2 справедлива простая формула:

$$\mu^2 = \mu_0^2 (1 + \psi_{ed}) = 4\mu_0^2 \frac{\langle s^2 \rangle}{3} (1 + \psi_{ed}), \quad (38)$$

где μ_0 — магнетон Бора, ψ_{ed} — константа взаимодействия, $\langle s^2 \rangle = s(s + 1) = 3/4$. Для более акту-

ального случая, когда спин иона S отличен от нуля, обобщим второе выражение в равенстве (38), вводя спин локализованного состояния s_d :

$$\mu^2 = 4 \mu_0^2 \frac{\langle s_d^2 \rangle}{3} (1 + \psi_{ed}), \quad S > 0. \quad (39)$$

Величина $\langle s_d^2 \rangle$ — параметр полностью заполненного локализованного состояния, которое для примеси в целом близко к состоянию неионизованного донора. При этом если наряду со спином ионизованной примеси S известен и спин неионизованной S_a , то можно определить s_d , принимая некоторое правило сложения. Например, при $S_a < S$, полагаем

$$\langle s_d^2 \rangle = \langle S^2 \rangle - \langle S_a^2 \rangle = S(S+1) - S_a(S_a+1). \quad (40)$$

В более сложных ситуациях, когда изложенный способ определения эффективного момента неприменим, он сам остается феноменологическим параметром.

Характер зависимостей величины η от температуры и концентрации примесей определяется соотношениями энергий kT и Δ , ϵ_F и ϵ_d . Будем считать, что все электроны происходят от рассматриваемых доноров и при этом их концентрация такова, что энергия Ферми превышает ϵ_d . Тогда при дальнейшем росте концентрации доноров энергия Ферми мало изменяется и концентрация электронов проводимости $n_e(\epsilon_F)$ остается близкой к значению n_0 . Вычисляя величину η для низких и высоких температур, нетрудно получить следующие простые формулы для восприимчивости:

$$\chi_r = \frac{\mu^2 n_i \sin^2(\pi n_0/n_i)}{\Delta_1 + \psi n_i \sin^2(\pi n_0/n_i)}, \quad T \ll \frac{\Delta}{k}, \quad (41)$$

$$\chi_r = \frac{\mu^2 (n_i - n_0)}{kT + \psi (n_i - n_0)}, \quad T \gg \frac{\Delta}{k}, \quad (42)$$

где $\Delta_1 = \pi\Delta/2$. Основная качественная особенность этих формул состоит в необычных концентрационных зависимостях, отражающих факт стабилизации электронной концентрации при резонансном рассеянии на донорных примесях. Она проявляется в слагаемых, содержащих предельную концентрацию n_0 , как в восприимчивости без учета взаимодействия, так и в параметрах, характеризующих обменное взаимодействие в локализованных состояниях. Существенное значение имеет также полученное в теории подтверждение того, что восприимчивость резонансных донорных состояний при высоких температурах подчиняется закону Кюри–Вейсса. Рассмотренная восприимчивость χ_r входит в полную

магнитную восприимчивость кристалла, которая, кроме вклада электронов, содержит вклад локализованных моментов ионизованных примесей, также подчиняющийся закону Кюри, и слабо зависящую от температуры восприимчивость матрицы.

Результаты и выводы

Таким образом, в настоящей статье детально описаны эффекты резонансного рассеяния электронов на донорных примесях на основе приложения и определенного обобщения подхода Фриделя. Показано, что данная теория предсказывает стабилизацию электронной концентрации, концентрационный максимум электронной подвижности, закон Кюри для магнитной восприимчивости резонансных донорных состояний и другие особенности проводимости и магнитной восприимчивости. Такие эффекты наблюдались в селениде ртути с примесями железа, и в работах [2,3] проведена согласованная количественная интерпретация экспериментальных данных на основе приведенных здесь теоретических результатов. Вместе с тем следует отметить, что многочисленные экспериментальные исследования, проведенные на селениде ртути с примесями железа, в течение ряда лет служили материалом для разработки теоретических представлений совсем иного рода, основанных на предположении о возможности не учитывать гибридизацию состояний электронов на примеси и в полосе проводимости при совпадении их энергий. Не останавливаясь на детальном анализе и сопоставлении теорий, что потребовало бы большого объема рассуждений, приведем лишь соображение, которое имеет непосредственное отношение к настоящей работе. Речь идет об аргументации, с помощью которой обосновывалась возможность не учитывать гибридизацию. По существу она сводилась к двум утверждениям. Первое — резонансное рассеяние приводит к падению подвижности и не может приводить к ее росту. Это утверждение опровергнуто результатами настоящей статьи. Второе — матричный элемент, определяющий ширину резонансного уровня в теории возмущений, очень мал, практически равен нулю. Это утверждение основано на недоразумении. Предполагается, что этот матричный элемент вычисляется между волновыми функциями, относящимися к одному узлу. Но такого рода матричный элемент следует вычислять между волновыми функциями разных узлов, это хорошо известно в теории s - d -гибридизации, так что говорить о предельной малости ширины резонансного уровня нет серьезных оснований. Следовательно, приведенные утверждения, как и подобные им в рамках упомянутой аргументации,

являются, по существу, несостоятельными. Скорее всего, можно сказать, что есть все основания применить теорию резонансного рассеяния к описанию различных явлений в селениде ртути и в других объектах, что и может служить предметом дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 03-02-16246.

1. J. Friedel, *Nuovo Cimento*, Suppl. **2**, 287 (1958).
2. В.И. Окулов, Л.Д. Сабирзянова, К.С. Сазонова, С.Ю. Паранчич, *ФНТ* **30**, 441 (2004).
3. В.И. Окулов, Г.А. Альшанский, В.Л. Константинов, А.В. Королев, Е.А. Памятных, С.Ю. Паранчич, *ФНТ* **30**, 558 (2004).
4. И.М. Цидильковский, *УФН* **35**, 85 (1992).
5. Z. Wilamowski, *Acta Phys. Polonica* **A77**, 133 (1990).
6. V.I. Okulov, <http://xxx.lanl.gov./archive/cond-mat/0401174>.

The effects of resonance electron scattering by donor impurities in semiconductors

V.I. Okulov

On the basis of Friedel's approach a theoretical description of the effects of resonance scattering of conduction electrons by donor impurities in semiconductors is developed with allowance made for the stabilization of electron concentration when the Fermi energy coincides with the resonance level energy. It is shown that such a stabilization gives rise to a maximum in the concentration dependence and to its related anomalies in the temperature dependences of electron mobility. It is also found that in the presence of resonance scattering of electrons by donor impurities in semiconductors the density of electrons localized at impurities makes a contribution to the spin susceptibility. The related Curie constant displays an unusual dependence on impurity concentration. An expression for spin susceptibility of electrons scattered by resonance is derived in the framework of Friedel's approach.