

## МЕТОДИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ

537.311.33

ПРИМЕСНЫЕ Н-ПОДОБНЫЕ ЦЕНТРЫ И ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ИМИ  
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ*Е. М. Гершензон, А. П. Мельников, Р. И. Рабинович,  
Н. А. Серебрякова*

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	353
2. Экспериментальные данные по субмиллиметровой фотопроводимости Ge и Si	355
3. Модели комплексов с участием Н <sup>-</sup> -подобных центров	363
а) Основные физические процессы образования примесных комплексов (363).	
б) Отрицательный ион водорода Н <sup>-</sup> (365). в) Система Н <sub>2</sub> <sup>-</sup> (365). г) Вероятность фоонного перескока и заглубления (366). д) Система типа Н <sup>-</sup> —Н <sup>+</sup> (367).	
е) Псевдопересечение термов примесной молекулы. Энергия фотоотрыва и плотность состояний вблизи псевдопересечения (368). ж) Делокализация Н <sup>-</sup> -подобных состояний. Верхняя зона Хаббарда (370).	
4. Анализ экспериментальных результатов по фотопроводимости	370
а) Роль комплексов типа Н <sup>-</sup> —Н <sup>+</sup> (370). б) Сопоставление экспериментальных данных с расчетами по модели Н <sup>-</sup> —Н <sup>+</sup> (371). в) К вопросу об аннигиляции комплексов типа Н <sup>-</sup> —Н <sup>+</sup> (373). г) Проявление делокализации Н <sup>-</sup> -подобных состояний (374). д) Условия существования комплексов типа Н <sup>-</sup> —Н <sup>+</sup> (375).	
5. Заключение	376
Приложение	376
Цитированная литература	377

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Обзор посвящен выяснению природы состояний локализованных электронов в системе беспорядочно расположенных нейтральных и заряженных примесных атомов в легированных полупроводниках. В последние годы к вопросам электронных состояний в неупорядоченных системах проявляется значительный интерес <sup>1,2</sup>. Можно привести довольно много примеров таких систем. Помимо легированных полупроводников, к ним относятся плотные газы <sup>3</sup>, слабо неидеальная плазма <sup>4</sup>, аморфные и стеклообразные материалы <sup>1</sup>, твердые растворы <sup>5</sup> и т. д.

Применительно к полупроводникам в литературе длительное время рассматривались электронные состояния лишь изолированного примесного атома. В последнее время были экспериментально обнаружены примесные образования молекулярного типа с расстоянием между ядрами, зависящим от концентрации примесей.

Возможность реализации примесных молекулярных систем различного типа с варьируемым расстоянием между «ядрами» позволяет моделировать в полупроводниках соответствующие атомно-молекулярные системы. Кроме того, большая диэлектрическая постоянная и малая эффективная масса электронов (дырок) позволяет изучать поведение примесных молекул в экстремальных внешних условиях (электрические и магнитные поля, давление и т. д.).

При теоретическом анализе состояний электронов в неупорядоченных системах детально рассмотрены два предельных случая: имеется либо кулоновский потенциал (пример — слаболегированные полупроводники <sup>6</sup>), либо короткодействующий  $\delta$ -образный (модель И. М. Лифшица <sup>7</sup> для твердых растворов).

В модели Лифшица рассматривается «один электрон», его взаимодействие с «дыркой» не учитывается и предполагается, что расстояние между потенциальными ямами значительно больше длины спада волновой функции электрона, соответствующей одной яме. Вследствие этого электрон локализован или вблизи одной ямы, или на двух близких. Простейшей реализацией ямы с короткодействующим потенциалом в плазме и газах является нейтральный атом водорода H. Как известно <sup>8</sup>, такой атом может присоединить «лишний» электрон и образовать отрицательный ион H<sup>-</sup>.

Возможность существования H<sup>-</sup>-подобных примесных центров в полупроводниках, образующихся при присоединении к нейтральному донору лишнего электрона (D<sup>-</sup>-центр) или к акцептору — лишней дырки (A<sup>+</sup>-центр), была предсказана теоретически еще около 20 лет назад <sup>9,10</sup>. Из аналогии с H<sup>-</sup>-ионом <sup>8</sup> следовало, что эти центры должны иметь энергию сродства лишнего носителя  $E_1 = 0,055 E_0$  ( $E_0$  — энергия ионизации водородоподобного примесного атома). Такие центры в слабокомпенсированных полупроводниках были действительно обнаружены и начали интенсивно исследоваться около 10 лет назад <sup>11,13</sup>. Изучение таких центров при различных концентрациях нейтральных примесей  $N$  представляет интерес с точки зрения теории неупорядоченных систем с потенциалами малого радиуса. При этом, как уже отмечалось, в полупроводниках обычно довольно просто реализовать ситуацию, моделирующую явления в других средах. Изучение H<sup>-</sup>-подобных центров интересно и для собственно физики полупроводников, поскольку они оказались существенны в целом ряде эффектов. Так, в большом числе экспериментальных работ, проведенных в условиях достаточно низких температур  $kT < E_1$  и фотовозбуждения носителей, с наличием таких центров связывали ряд особенностей в спектрах люминесценции <sup>13</sup>, рассеяние и рекомбинацию носителей <sup>12,14</sup>. Обнаружилось также, что этими центрами обусловлена фотопроводимость (ФП) Ge и Si в широкой спектральной области <sup>11,15 \*</sup>. В настоящее время изучение свойств H<sup>-</sup>-подобных примесных центров по спектрам ФП интенсивно проводится несколькими исследовательскими группами в СССР, США и Японии <sup>18-32</sup>.

При теоретическом анализе эффектов, обусловленных H<sup>-</sup>-подобными центрами в полупроводниках, представлялось заманчивым рассматривать эти центры как проявление локализации электрона в неупорядоченной системе короткодействующих потенциалов согласно <sup>7</sup>. Однако эксперименты показали, что реальная ситуация сложнее.

Было установлено <sup>17,19</sup>, что при  $Na_0 \gtrsim 10^{-6}$  ( $a_0$  — эффективный борковский радиус) с увеличением концентрации нейтральных примесей энергия порога ФП  $E_p^{**}$  значительно (в несколько раз) возрастает; одновременно меняется форма спектра ФП. Кроме того, оказалось, что  $E_p$  и форма спектра зависят от температуры, магнитного поля и одноосного сжатия образцов <sup>23,28</sup>. При объяснении результатов экспериментов все авторы <sup>18-32</sup> исходят из того, что с ростом  $N$  меняется энергия связи и волновая функция локализованного электрона. При этом в <sup>23,27</sup> учитываются, по существу, лишь потенциалы нейтральных центров и предполагается

\*) Этот эффект уже используется при создании субмиллиметровых детекторов <sup>16-18</sup>.

\*\*) Под пороговой энергией  $E_p$  понимается та минимальная энергия кванта, при которой сигнал ФП составляет 0,1 от максимального.

существование молекулярных комплексов типа  $H_2^-$  и  $H_n^-$  ( $n > 2$ ). В<sup>19,26</sup> учитывается то обстоятельство, что одновременно с нейтральными центрами с короткодействующим потенциалом в условиях эксперимента существуют притягивающие  $H^+$ -подобные центры, концентрация которых  $N_+$  того же порядка, что и  $H^-$ -центров, и составляет по оценкам  $N_+ \gtrsim 10^{-2} N$ . При этом в работах<sup>19,26</sup> выдвинуто предположение об образовании комплексов типа  $H^- - H^+$ -аналогов молекулы водорода в ионном состоянии<sup>33</sup>. В работе<sup>21</sup> предполагается, что при  $Na_0^3 \gtrsim 6 \cdot 10^{-5}$  происходит делокализация состояний лишних электронов и образуется верхняя зона Хаббарда, с чем и связаны упомянутые эффекты. Следует заметить, что до сих пор подробной аргументации выдвигаемых предположений не проводилось.

Нам представляется, что вопрос о существовании в полупроводниках с нейтральными и заряженными примесями  $H^-$ -подобных примесных центров и обусловленных ими молекулярных примесных комплексов с энергией фототрыва слабосвязанного электрона  $E_\phi$  ( $E_i < E_\phi < E_0$ ) представляет большой интерес и тесно связан с общей проблемой локализации электрона в неупорядоченных системах<sup>2</sup>. При этом различные комплексы есть просто конкретные проявления такой локализации \*). Кроме того, этот вопрос имеет прямое отношение и к проблеме примесной проводимости зонного типа с энергией активации  $\epsilon_2$ <sup>1</sup>. Такая проводимость и ряд сопровождающих ее эффектов наблюдаются в слабо компенсированных полупроводниках при  $Na_0^3 \sim 10^{-2} - 10^{-3}$ . Эту проводимость качественно объясняют образованием вследствие перекрытия волновых функций  $D^-$ -состояний проводящей примесной зоны ( $D^-$ -зоны), аналогичной верхней зоне Хаббарда, но в неупорядоченной системе<sup>37,38</sup>. Расстояние между дном этой зоны и основным уровнем (щель Мотта — Хаббарда) с ростом  $N$  должна уменьшаться от  $0,95 E_0$  (при  $Na_0^3 < 10^{-6}$ ) до нуля при  $Na_0^3 \sim 0,016$  (переход Мотта). Следует заметить, что при таком подходе наличие кулоновского потенциала, вследствие которого могут существовать состояния и внутри щели Мотта — Хаббарда, не учитывается. ФП, изучаемая в работах<sup>18-32</sup>, как раз и обусловлена перебросом электронов из состояний внутри щели Мотта — Хаббарда в зону проводимости \*\*).

Обзор построен следующим образом. В гл. 2 приведены экспериментальные результаты<sup>15-32</sup> и их интерпретация авторами. В гл. 3 указаны основные в условиях экспериментов физические процессы. Там же даны теоретические модели их рассмотрения и соответствующие оценки. Эти модели являются, как правило, чисто атомными. Полупроводниковая специфика учтена лишь в п. в) гл. 3, при рассмотрении прыжков лишнего электрона в случае анизотропных волновых функций. В конце гл. 3 качественно обсуждаются вопросы делокализации  $H^-$ -подобных состояний с учетом кулоновского потенциала. В гл. 4 проанализированы экспериментальные данные с помощью моделей и оценок гл. 3. В заключении сформулированы основные выводы и проблемы.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО СУБМИЛЛИМЕТРОВОЙ ФОТОПРОВОДИМОСТИ Ge И Si

Изучение субмиллиметровой ФП имеет преимущества перед другими методами исследования  $H^-$ -подобных центров, поскольку иных механизмов ФП германия и кремния в этом диапазоне волн нет. Условия и тех-

\*) Заметим, что в полупроводниках уже обнаружено несколько видов примесных комплексов молекулярного типа, не связанных с наличием  $H^-$ -подобных центров. Таковы, например, примесные образования типа  $H_2^+$ <sup>34</sup> и  $H_2^{35,36}$ .

\*\*) В<sup>39-41</sup> при интерпретации данных оптического поглощения в кремнии высказано предположение, что особенности спектров связаны с переходом электронов из основных состояний примесей в состояния, лежащие внутри щели Мотта — Хаббарда.

ника эксперимента описаны в ряде работ <sup>15,18,23</sup>. Достаточная концентрация  $D^-$  ( $A^+$ )-центров в образцах, охлаждаемых до гелиевых температур, обычно достигается при оптическом возбуждении носителей с основных примесных состояний в проводящую зону. Используются полупроводниковые материалы с малой компенсацией примесей  $K$ . Можно отметить два основных направления исследований. Первое — изучение самого  $H^-$ -подобного центра: определение энергии связи  $E_1$ , влияния на  $E_1$  многодолинной структуры полупроводника и магнитного поля, определение сечений оптической и ударной <sup>24</sup> нейтрализации центра и т. д. Второе — изучение взаимодействия  $D^-$  ( $A^+$ )-центров с нейтральными и заряженными примесями при увеличении  $N$ .

1. Исторически сложилось так, что в первых экспериментах по изучению ФП, связанной  $D^-$  ( $A^+$ )-центрам <sup>11,20,21</sup> и др., не всегда выполнялись необходимые для наблюдения изолированных центров условия по концентрации примеси и температуре. Исследования последних лет показали, что граница спектра и сама область наблюдения ФП с ростом  $N$  и  $T$  смещаются в большие энергии. Этим объясняется неоднозначность в определении значений  $E_1$ , приводившихся разными авторами <sup>11,20,23</sup>. В настоящее время величина  $E_1$ , соответствующая изолированным  $D^-$  ( $A^+$ )-центрам, экспериментально определена в слаболегированных образцах при низких температурах ( $N^{1/3}a_0 < 10^{-2}$ ,  $kT < 0,1 E_1$ ). В Si для фосфора (P) и бора (B) она оказалась равной 1,7 мэВ <sup>18</sup> и 2 мэВ <sup>26</sup> соответственно. В Ge для мышьяка (As) и сурьмы (Sb) значения  $E_1$  (0,75 мэВ и 0,625 мэВ соответственно) были определены сравнительно недавно, причем цель была достигнута благодаря тому, что эксперимент выполнен при  $T = 0,38$  К,  $N \approx 5 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup> <sup>23</sup>. Одноосное сжатие образцов привело к дополнительному незначительному уменьшению  $E_1$  — до 0,55 для Ge(Sb) и 0,57 мэВ для Ge(As) <sup>23</sup>. Все значения  $E_1$  приведены в таблице; видно, что они близки

Т а б л и ц а

Материал	Примесь	$E_0$ , мэВ	$E_0$ теор., мэВ	$E_1$ теор., мэВ	$E_1$ , мэВ	$a_0$ , Å	$a_1$ , Å
Si	P	44	31,3	1,72	1,7	17	82
	B	45,5	56	3,1	2	23	105
Ge	Si	10,3	9,8	0,54	0,625	42	166
	As	14,2	9,8	0,54	0,75	35	152

$E_0$  — экспериментальные значения, полученные из оптических измерений <sup>6</sup>;  $E_0$  теор. рассчитывается в приближении эффективной массы <sup>6</sup>;  $E_1$  теор. =  $0,055 E_0$  теор.;  $a_0 = \hbar / \sqrt{2m_d E_0}$ ;  $a_1 = \hbar / \sqrt{2m_d E_1}$  — для Si (P) и Ge (Sb, As),  $m_d = (m_{\perp}^2 m_{\parallel})^{1/3}$ , где  $m_{\parallel}$  и  $m_{\perp}$  — продольная и поперечная эффективные массы;  $a_0 = \hbar / \sqrt{2m_d E_0}$ ;  $a_1 = \hbar / \sqrt{2m_d E_1}$  — для Si (B);  $m_d$  — эффективная масса легкой дырки.

к теоретическим. Установлено также хорошее соответствие теоретической кривой сечения фотоотрыва электрона от свободного иона  $H^-$  <sup>42</sup> со спектрами субмиллиметровой ФП для всех указанных материалов <sup>21,23</sup>.

Однако и теперь изучение изолированных  $H^-$ -подобных центров в полупроводниках не исчерпано. Энергетический спектр центра в многодолинном полупроводнике, влияние на него одноосного сжатия и магнитного поля исследуются теоретически <sup>43</sup> и экспериментально <sup>23,28</sup>.

2. В легированных образцах вид спектра ФП усложняется и зависит от  $N$  и  $T$ . На рис. 1 показано изменение спектров ФП Si(B) (рис. 1, а),

Si(P) (рис. 1, б) и Ge(Sb) (рис. 1, в) с ростом концентрации примеси \*). Видно, что порог фотопроводимости  $E_{\text{п}}$  и максимум интенсивности в спектрах смещаются в область больших энергий; одновременно в спектрах

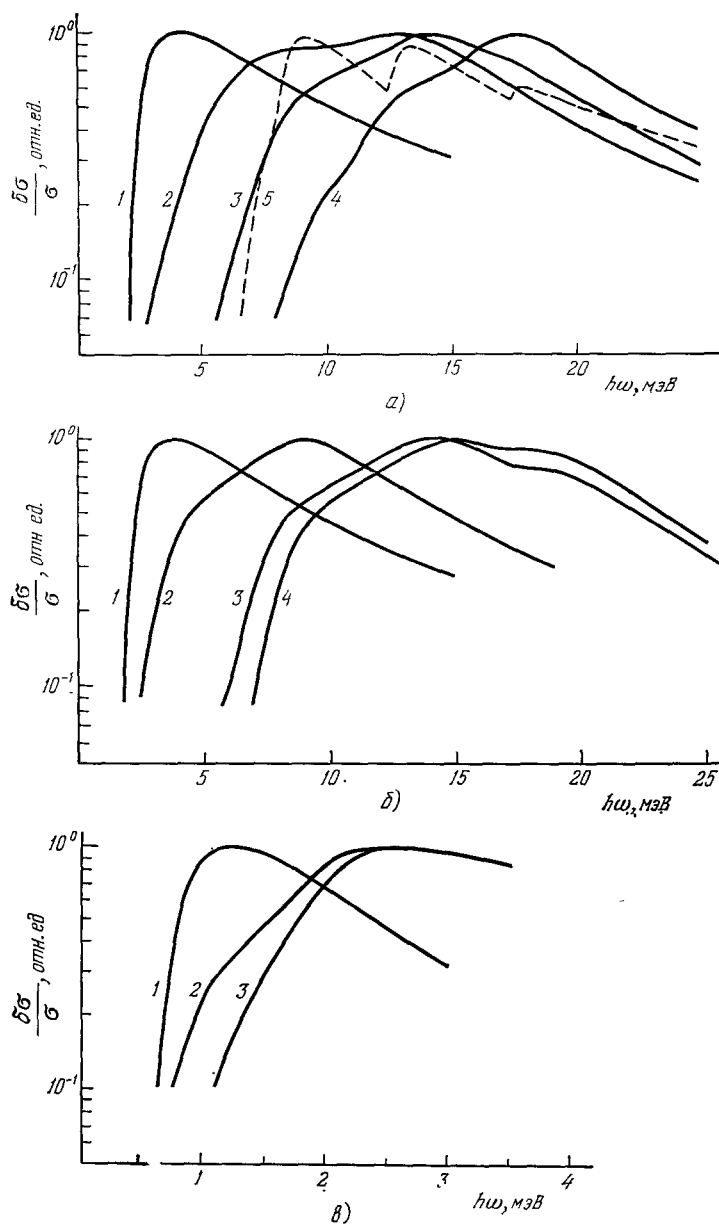


Рис. 1. Спектры фотопроводимости при разной концентрации примесей.  
 а) Si (В),  $T = 2 \text{ К}$ ,  $N (\text{см}^{-3}) = 8 \cdot 10^{13} (1), 8 \cdot 10^{14} (2), 2 \cdot 10^{16} (3, 4), 9,6 \cdot 10^{16}$ ; 5 — расчетная кривая для Si (В) с  $N = 2 \cdot 10^{16}$ ; б) Si (Р),  $T = 2 \text{ К}$ ,  $N (\text{см}^{-3}) = 3 \cdot 10^{14} (1), 5 \cdot 10^{14} (2), 9 \cdot 10^{14} (3), 1,6 \cdot 10^{17} (4)$ ; в) Ge (Sb)<sup>27</sup>,  $T = 0,38 \text{ К}$ ;  $N (\text{см}^{-3}) = 5 \cdot 10^{13} (1), 6,2 \cdot 10^{14} (2), 9,9 \cdot 10^{14} (3)$ .

проявляется структура. Так, для Si(В) при  $N > 10^{15} \text{ см}^{-3}$  имеется сначала два (кривая 2), а затем три (кривые 3—5) слабых выраженных пика.

\*) Здесь и далее экспериментальные результаты работ<sup>18-32</sup> приводятся нормированными к числу квантов.

Отмеченные особенности спектров ФП наблюдаются и в одном, достаточно легированном образце, при увеличении  $T$ . На рис. 2 показано изменение спектра ФП в образце Si(P) с  $N = 9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . При  $T = 2-7 \text{ К}$  спектры представляют собой комбинацию трех пиков; с ростом  $T$  относительная интенсивность коротковолнового пика возрастает. При  $T > 10 \text{ К}$

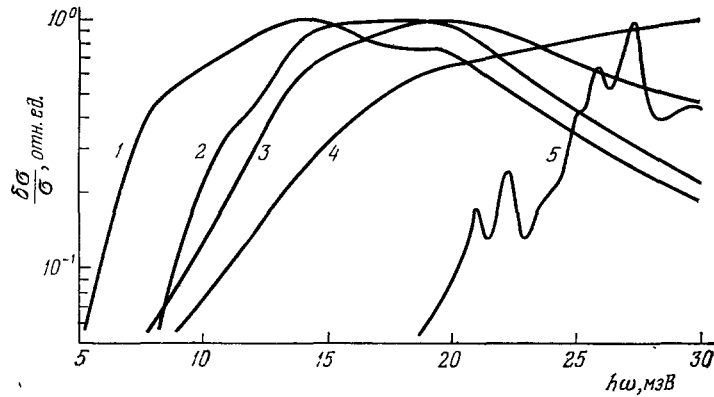


Рис. 2. Спектры фотопроводимости в Si (В).  
 $N = 9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $T \text{ (К)} = 2 \text{ (1)}, 4,8 \text{ (2)}, 8,0 \text{ (3)}, 9,0 \text{ (4)}, 15 \text{ (5)}$ .

(кривая 5) ФП, обусловленная  $D^-$ -центрами, исчезает и возникают пики фототермической ионизации доноров (переходы  $1s(T_1)$ ,  $1s(E) \rightarrow 2p_0$ ,  $2p_{\pm}$ , соответствующие пикам поглощения, наблюдавшимся в <sup>44</sup>).

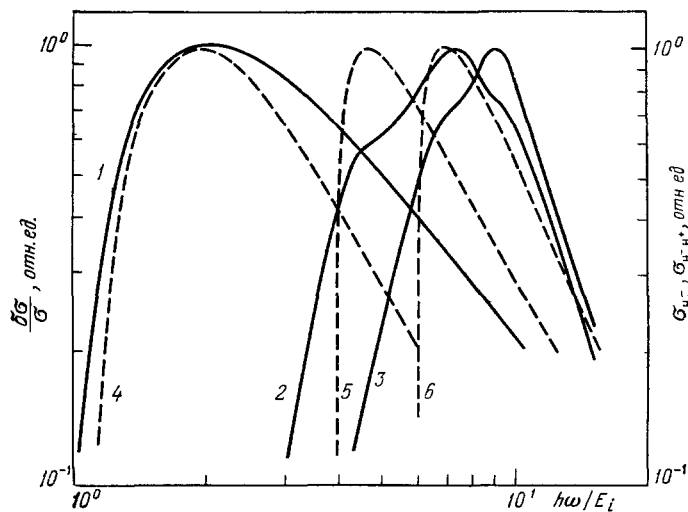


Рис. 3. Спектры фотопроводимости Si (В) при 2 К в масштабе  $\hbar\omega/E_1$ .  
 $N \text{ (см}^{-3}\text{)} = 8 \cdot 10^{13} \text{ (1)}, 2 \cdot 10^{16} \text{ (2)}, 9,6 \cdot 10^{16} \text{ (3)}$ , 4 — расчетная кривая для комплексов типа  $H_2^-$ ; 5, 6 — расчетные кривые для комплексов типа  $H^- - H^+$  при  $R = 9a_0 \text{ (5)}$  и  $R = 5,5a_0 \text{ (6)}$ .

На рис. 3 кривые 1, 3 и 4 предыдущего рисунка перестроены в масштабе  $\hbar\omega/E_1$ . Видно, что с ростом  $N$  спектр ФП обужается, а коротковолновый край становится более крутым.

Заметим, что в проведенных экспериментах при достаточно больших  $N$  и  $T$  значения  $E_n$  превышают  $E_1$  в 2—7 раз.

3. Одноосное сжатие легированных образцов Ge(Sb) <sup>22,25,27</sup> приводит к тем же изменениям в спектре, что и уменьшение концентрации примеси. Под давлением (рис. 4) проявляется структура: кроме коротковолнового пика, который несколько сдвигается в меньшие энергии, появляется пик с максимумом при  $\hbar\omega = 1,1$  мэВ. Этот пик с ростом давления увеличивается относительно коротковолнового и становится определяющим

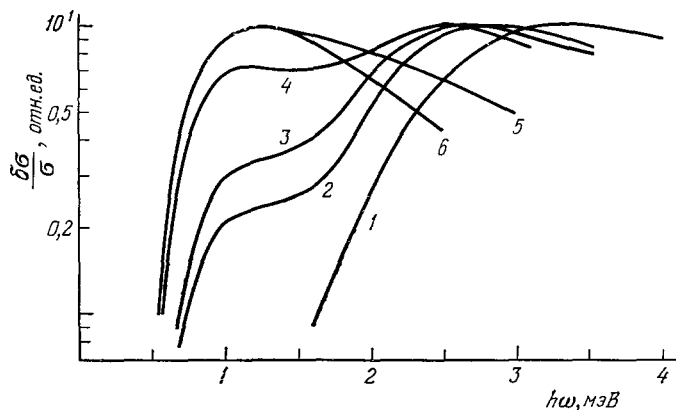


Рис. 4. Спектры фотопроводимости в Ge (Sb) с  $N = 9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  при одноосном сжатии вдоль [111] и  $T = 1,5 \text{ К}$  <sup>22</sup>.

Величина давления  $P$  (дн/см<sup>2</sup>) = 0 (1),  $1,3 \cdot 10^8$  (2),  $10^8$  (3),  $2,5 \cdot 10^8$  (4),  $3,7 \cdot 10^8$  (5),  $6,0 \cdot 10^8$  (6)

в спектре при предельно высоком давлении; энергия  $E_{\pi} = 0,55$  мэВ оказывается близкой к значению, полученному для случая изолированных D<sup>-</sup>центров в условиях такого же давления <sup>23</sup>. Воздействие наряду с давлением магнитного поля H до 25 кЭ практически не влияет на величину фотоотклика <sup>28</sup>. В тех же условиях в чистом образце Ge(Sb) ( $N = 5 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ) ФП заметно уменьшается с ростом H.

4. Детальный анализ зависимостей  $E_{\pi}$  от  $N$  и  $T$  позволил установить <sup>26</sup>, что значения  $E_{\pi}$  почти постоянны в некоторых диапазонах изменения  $N$  и  $T$ . На рис. 5 показаны зависимости  $E_{\pi}$  от  $N$  для Si(B) (рис. 5, а), Si(P) (рис. 5, б) и Ge(Sb) (рис. 5, в), полученные путем обработки спектров ФП работ <sup>20,21,23,27</sup>. Значения  $E_{\pi}$ , соответствующие плато на кривых зависимостей  $E_{\pi}(N)$ , коррелируют с положением пиков в спектрах ФП рис. 1. «Выполаживания» наблюдаются в Si(B) при  $E_{\pi} = 8$  и 12,5 мэВ, в Si(P) при 5,8 и 9,5 мэВ, в Ge(Sb) — при  $E_{\pi} \approx 1,5\text{—}2$  мэВ. Заметим, что именно этим обстоятельством объясняется тот факт, что значение  $E_{\pi} = 1,56$  для Ge(Sb) долгое время считалось соответствующим энергии фотоотрыва для изолированного D<sup>-</sup>центра.

На рис. 6 те же зависимости представлены на одном графике в координатах  $E_{\pi}/E_1$ ,  $N^{1/3}a_0$ . Видно, что при низкой температуре (2 К для Si; 0,38 К для Ge) порог ФП не меняется и определяется значением  $E_1$  вплоть до концентраций, соответствующих  $N^{1/3}a_0 \sim 10^{-2}$ . При увеличении легирования  $E_{\pi}$  растет. Общий ход зависимостей хорошо совпадает для разных материалов. На рис. 7 показаны зависимости  $E_{\pi}$  от  $T$  для нескольких образцов Si(P) и Si(B). Здесь также наблюдаются области  $E_{\pi} \approx \text{const}$ ; эти значения  $E_{\pi}$  (за исключением низкотемпературной области кривых 2 и 3) соответствуют выполаживаниям кривых рис. 5.

5. Зависимость величины ФП от температуры на фиксированной частоте, соответствующей энергии фотоотрыва дырки от изолированного

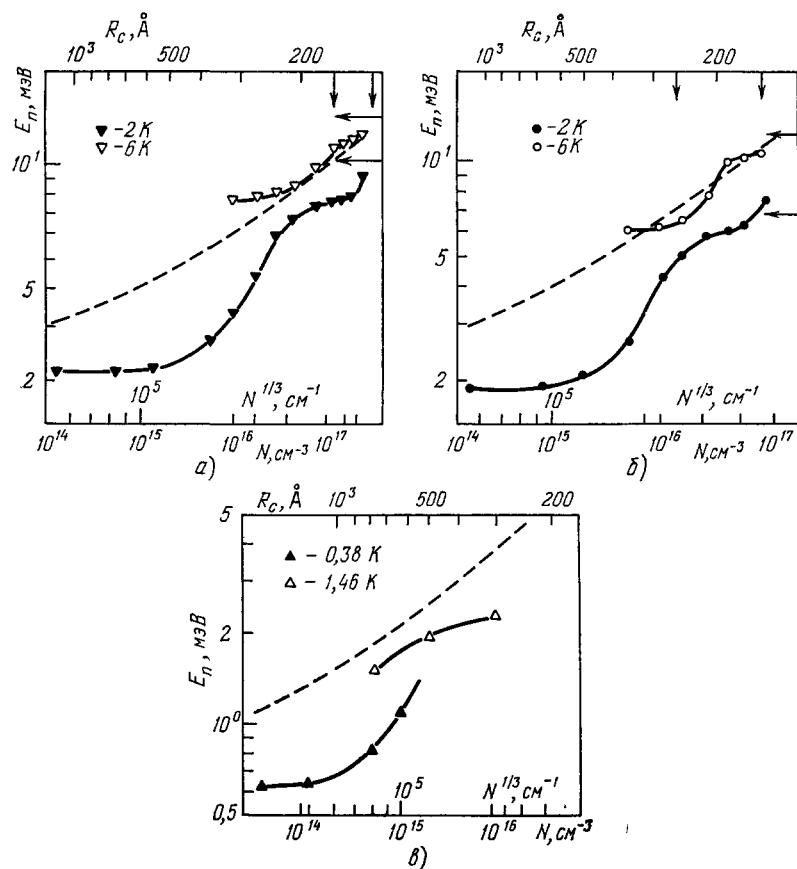


Рис. 5. Зависимость  $E_n$  от  $N$  для Si (B) (a), Si (P) (б) <sup>19, 21</sup> и Ge (Sb) (в) <sup>27</sup> при разных температурах. Штриховой кривой показана зависимость (14).

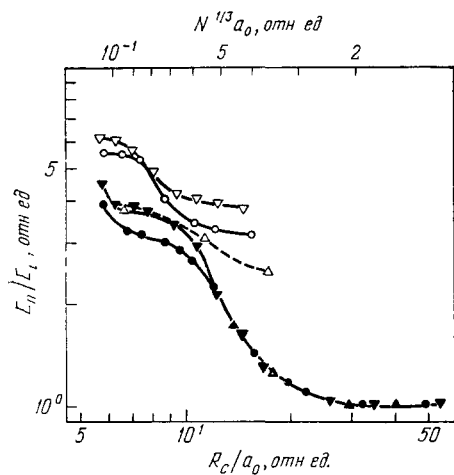


Рис. 6. Зависимость  $E_n/E_1$  от  $N^{1/3} a_0$  для Si (B) ( $\nabla$ ,  $\blacktriangledown$ ), Si (P) ( $\circ$ ,  $\bullet$ ) <sup>19, 21</sup> и Ge (Sb) ( $\triangle$ ,  $\blacktriangle$ ) <sup>27</sup>.

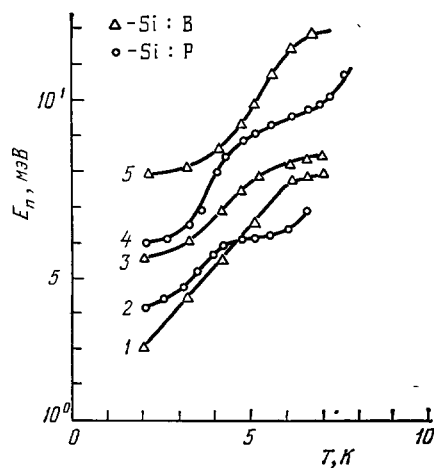


Рис. 7. Зависимость  $E_n$  от  $T$  для Si (B) и Si (P)  
 $N$  (см<sup>-3</sup>) =  $8 \cdot 10^{16}$  (1),  $2 \cdot 10^{16}$  (2),  $2 \cdot 10^{16}$  (3),  $9 \cdot 10^{16}$  (4),  $10^{17}$  (5).

А<sup>+</sup>-центра, при  $T > T_K$  экспоненциальна; при более низких температурах она ослабляется — температурный фактор разрушения Н<sup>-</sup>-подобных центров становится меньше остальных факторов<sup>19</sup>. По значениям  $T_K$  для большого диапазона концентраций В в Si получены значения времени жизни  $\tau_{ж}$  «лишней» дырки А<sup>+</sup>-центра с  $E_{\Phi} \approx E_1$ , в зависимости от концентрации примеси (рис. 8). Оказалось, что  $\tau_{ж}$  экспоненциально падает с уменьшением расстояния между примесями.

Непосредственное измерение  $\tau_{ж}$  для «лишних» электронов в Si(P) с  $N = 8.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  по спаду обзаванной им ФП выполнено в<sup>29</sup> при  $T = 1.5\text{—}3.9\text{ К}$ . С ростом  $T$  время жизни падает и изменяется в пределах 115—20 мкс.

6. На рис. 9 приведены зависимости максимального фотоотклика  $(\delta\sigma/\sigma)_{\max}$  (т. е. ФП, измеренной на частотах, соответствующих ее максимальным значениям) и концентрации свободных дырок  $p$  от  $N$  для Si(B) ( $N = 10^{14} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $T = 2 \text{ К}$ ,  $\alpha d < 1$ ,  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $d$  — толщина образца). Видно, что значение  $(\delta\sigma/\sigma)_{\max}$  остается практически постоянным, а концентрация дырок возрастает, начиная с  $N \geq 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

7. В образцах с  $N^{1/3}a_0 > 10^{-1}$  при возрастании  $N$  характер спектра качественно меняется — вместо пика ФП наблюдается увеличение  $\delta\sigma/\sigma$  с частотой. На рис. 10 показана трансформация спектров ФП для Si(B) (рис. 10, а), Si(P) (рис. 10, б) и Ge(Sb) (рис. 10, в). Подобное изменение

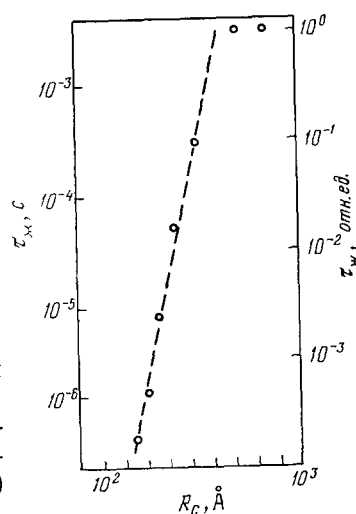


Рис. 8. Зависимость времени жизни изолированного А<sup>+</sup>-центра от концентрации примесей в Si (B) ( $R_c = (4/3 \pi N)^{-1/3}$ ).

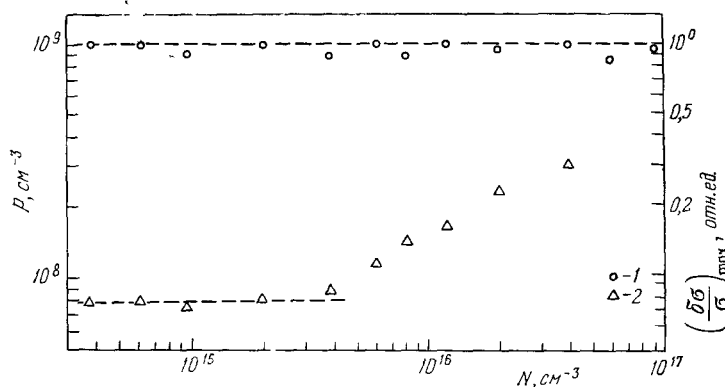


Рис. 9. Зависимость величин сигнала ФП в максимуме спектра (1) и концентрации дырок (2) от  $N$  в Si (B) при  $T = 2 \text{ К}$ .

вида спектра наблюдается и на одном и том же образце с ростом  $T$  (см., например, кривые 3 и 4 на рис. 2). С увеличением  $N$  температура  $T_K$ , при которой происходит изменение вида спектра \*), уменьшается. На рис. 11

\*)  $T_K$  определяется нами как значение  $T$ , при котором показатель степени в зависимости коротковолновой части спектра  $\delta\sigma/\sigma$  от  $\omega$  уменьшается на 10%.

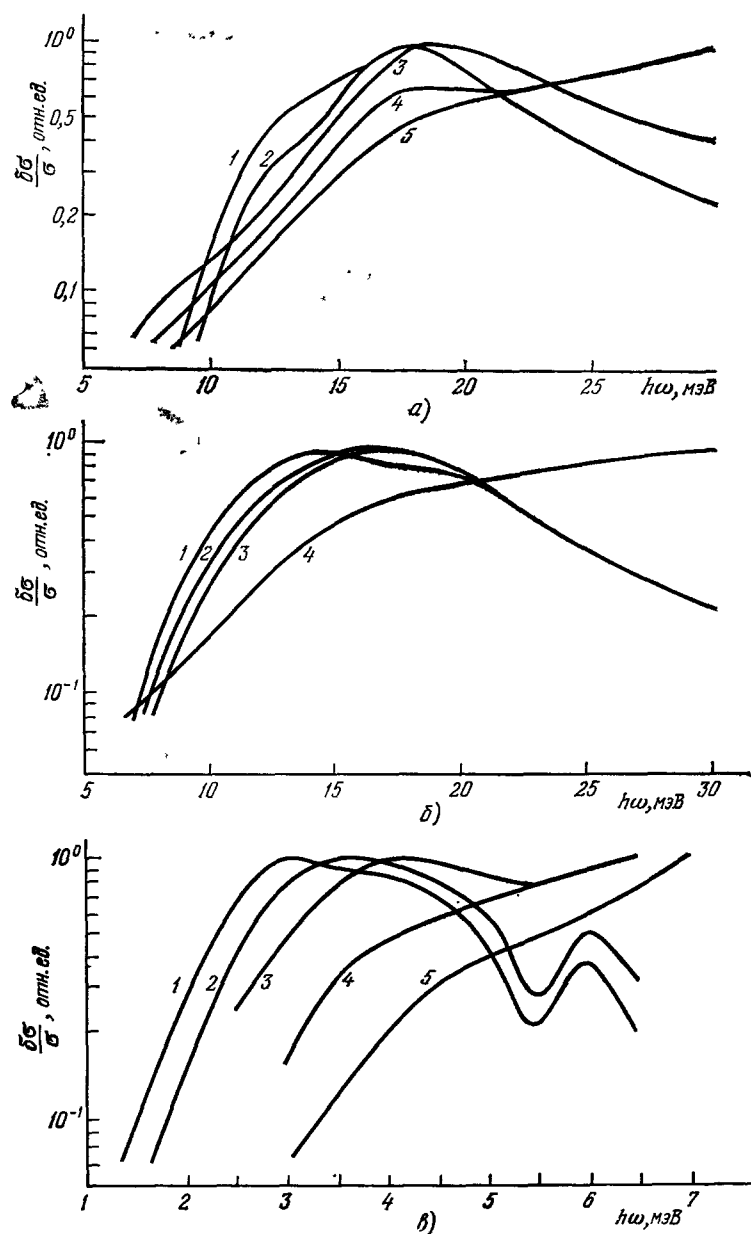


Рис. 10. Спектры фотопроводимости.

а) Si (B),  $T = 4,2$  К,  $N$  (см $^{-3}$ ) =  $9,6 \cdot 10^{16}$  (1),  $1,6 \cdot 10^{17}$  (2),  $2,6 \cdot 10^{17}$  (3),  $3,7 \cdot 10^{17}$  (4),  $4,5 \cdot 10^{17}$  (5);  
 б) Si (P),  $T = 4,2$  К,  $N$  (см $^{-3}$ ) =  $9 \cdot 10^{16}$  (1),  $1,7 \cdot 10^{17}$  (2),  $3 \cdot 10^{17}$  (3),  $5 \cdot 10^{17}$  (4); в) Ge (Sb) $^{22}$ ,  
 $T = 1,46$  К,  $N$  (см $^{-3}$ ) =  $6,2 \cdot 10^{14}$  (1),  $2 \cdot 10^{15}$  (2),  $1,1 \cdot 10^{16}$  (3),  $2,6 \cdot 10^{16}$  (4),  $3,7 \cdot 10^{16}$  (5).

приведены спектры ФП образца Si(P) при  $N = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Ему соответствует  $T_{\text{кр}} \approx 5,2 \text{ К}$ , в то время как для образца с  $N = 9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (см. рис. 2)  $T_{\text{кр}} \approx 8 \text{ К}$ . Видно, что при  $T > T_{\text{кр}}$  наклоны кривых и кривая 5 на рис. 11 ( $T = 6 \text{ К}$ ) подобны 4,5 рис. 10, а \*).

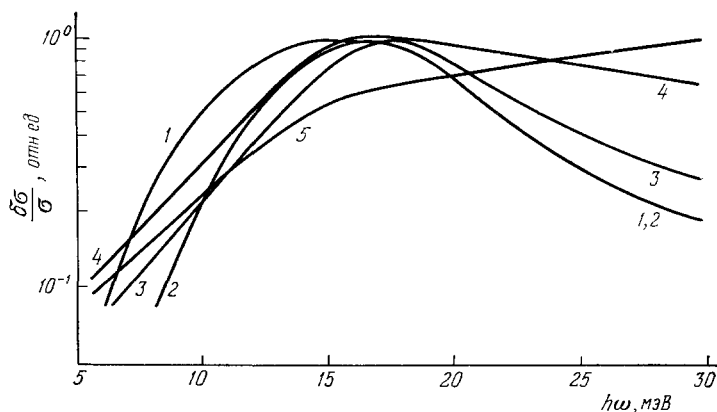


Рис. 11. Спектры фотопроводимости Si (P) с  $N = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $T \text{ (К)} = 2 \text{ (1)}, 4,8 \text{ (2)}, 5,2 \text{ (3)}, 5,6 \text{ (4)}, 6,5 \text{ (5)}$ .

Представляет интерес сравнение спектров ФП со спектрами поглощения в тех же условиях. В недавно появившихся работах изучается изменение положения длинноволнового края поглощения с концентрацией в Ge(As, Sb) <sup>32</sup> и Si(P) <sup>41</sup>. Результаты экспериментов интерпретируются авторами по-разному. Согласно <sup>32</sup> край поглощения обусловлен переходом электронов из основного состояния в D<sup>-</sup>зону, по <sup>41</sup> — в примесные кластеры.

### 3. МОДЕЛИ КОМПЛЕКСОВ С УЧАСТИЕМ Н-ПОДОВНЫХ ЦЕНТРОВ

#### а) Основные физические процессы образования примесных комплексов

Рассмотрим процессы, влияющие на спектры ФП и их зависимость от  $N$ ,  $T$  и других факторов. Согласно предположениям работ <sup>15-32</sup> спектры ФП могут быть обусловлены: 1) изолированными Н<sup>-</sup>-подобными центрами; 2) примесными комплексами типа отрицательно заряженной молекулы водорода  $\text{H}_2^-$ ; 3) примесными комплексами типа молекулы водорода в ионном состоянии  $\text{H}^- - \text{H}^+$ ; 4) проявлением верхней зоны Хаббарда. При этом расстояние  $R$  между «ядрами» в комплексах  $\text{H}_2^-$  и  $\text{H}^- - \text{H}^+$  и положение дна верхней зоны Хаббарда должно зависеть от  $N$ .

Проведем оценки, позволяющие определить, какие комплексы доминируют в различных экспериментальных условиях на примере полупроводника  $n$ -типа. При случайном распределении примесей форма спектра определяется следующими величинами: энергией связи «лишнего» электрона на центре или в примесном комплексе  $E(R)$ ; сечением фотоотрыва электрона  $\sigma(\hbar\omega, R)$ ; числом электронов  $n(R)$  с данными  $E(R)$  и  $\sigma(\hbar\omega, R)$ . Значение  $n(R)$  определяется в свою очередь временем жизни электронов

\*) Результаты, представленные на рис. 9, 10, а, б, 11 и 13 (см. ниже), ранее не публиковались, данные рис. 10, а, б и 11 получены авторами совместно с сотрудниками ФИАН СССР В. А. Зайцем и Ю. В. Товмачом.

$\tau_{\text{ж}}(E)$  и числом нейтральных центров в интервале  $dE(R) = g(E(R)) \times dE(R)$ , где  $g(E)$  — плотность состояний.

За счет оптического возбуждения (например, фонового подсвета) Фэлэлектроны с примесных уровней возбуждаются в зону проводимости, а затем захватываются на притягивающие ( $D^+$ ) или нейтральные ( $D^0$ ) центры (рис. 12). При  $K \ll 1$  и слабой подсветке концентрации заряженных доноров  $D^+$  и акцепторов  $A^-$  малы,  $N_{D^+} \approx N_{A^-} \sim KN_{D^0} \ll N_{D^0}$ . Уровни доноров, находящихся в сфере радиуса  $R_+ \sim R_- \sim N_{D^+}^{-1/3}$  от ближайшего  $D^+$  или  $A^-$  центра («кулоновская сфера»), «заглублены» или

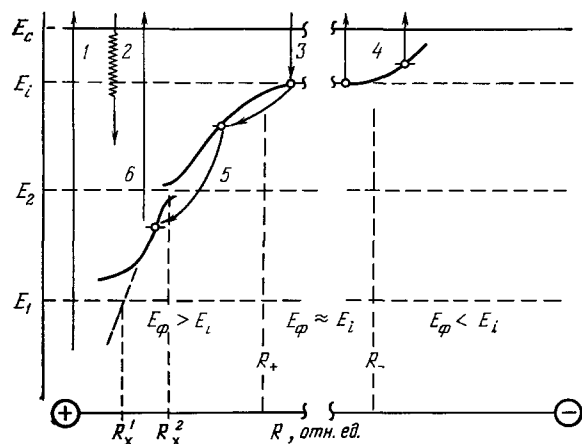


Рис. 12. Основные процессы, определяющие образование и разрушение Н-подобных центров и комплексов.

1 — фотоионизация «фоновым» подсветом, 2 — «прямая» рекомбинация, 3 — захват электрона на нейтральный центр (образование  $D^-$ -центра), 4 — термический выброс, 5 — прыжки («заглубление»), 6 — фотораспад.

«приподняты» кулоновским полем. Все остальные доноры — «малосмещенные»; по оценкам — их большинство при любых  $N$  и  $T$ , так как наиболее вероятное расстояние <sup>46</sup> до ближайшего  $D^+$ -центра  $R_+ = \Gamma(4/3)[(4/3)\pi N_{D^+}]^{-1/3} \approx 0,55 N_{D^+}^{-1/3}$ . Для электрона, находящегося на  $D^-$ -уровне, два процесса существенно зависят от  $N$  и  $T$ : вероятность термического выброса электрона с зону проводимости  $W_T \times (E_\phi/kT) \propto \exp(-E_\phi/kT)$ <sup>7</sup> и вероятность перехода  $W_3$  в более глубокое энергетическое состояние (заглубление) вследствие прыжков по  $D^-$ -состояниям нейтральных центров в направлении к притягиваю-

щему с преимущественным испусканием акустических фононов. Из аналогии со случаем прыжковой примесной проводимости<sup>6</sup> следует ожидать, что для прыжков по малозаглубленным центрам  $W_3 \propto \exp(-2\alpha/N^{1/3}a_1)$ , где  $\alpha \sim 1$  — параметр,  $a_1$  — длина спада волновой функции  $D^-$ -состояния. В результате таких прыжков электрон приближается к  $D^+$ -центру, и возникают комплексы типа  $H^- - H^+$  с расстоянием между ядрами  $R$ , удовлетворяющим условию  $R_0 \leq R < R_+$ , где  $R_0 \approx 0,55 N_{D^+}^{-1/3}$ . Для малосмещенных доноров разность потенциалов между соседними нейтральными центрами ( $i$  и  $j$ )  $\Delta_{ij}$  определяется полями нескольких заряженных центров. В том случае, когда  $\Delta_{ij} < kT$ , прыжки с поглощением и испусканием фононов почти равновероятны, и  $W_3$  уменьшается (оценки см. в разделе г)). Электрон, захваченный на малосмещенный донор, образует почти изолированный  $D^-$ -центр. Если расстояние между двумя соседними нейтральными донорами  $R_{ij}$  достаточно мало, электрон обобществляется и возникает комплекс  $D_2^-$  (типа  $H_2^-$ ); его энергетический уровень расщепляется из-за обменного взаимодействия<sup>34</sup> (см. п. в)).

Ниже приводятся расчеты для атомно-молекулярных систем, которые мы рассматриваем как модельные при описании соответствующих им примесных образований в полупроводниках. При этом полупроводниковая специфика — наличие многих долин в зоне проводимости, вырожде-

ние валентной зоны, взаимодействие с фононами — не учитывается. Мы ее примем во внимание при рассмотрении прыжкового движения лишнего носителя по нейтральным центрам к притягивающему.

#### б) Отрицательный ион водорода Н<sup>-</sup>

В системе типа Н<sup>-</sup> волновая функция  $\psi_i$ , энергия электронного сродства  $E_1$  и сечение фотоотрыва  $\sigma_{H^-}(\hbar\omega)$  лишнего электрона обычно получаются с помощью вариационных расчетов<sup>8, 48</sup>. В последнее время успешно применяются модели потенциала конечного радиуса ( $r_0$ ) и модель  $\delta$ -потенциала ( $r_0 \rightarrow 0$ )<sup>42</sup>. При этом предполагается, что ядро и «внутренний» электрон создают короткодействующий потенциал типа поляризационного и экранированного кулоновского с длиной спада  $\sim a_0$ , а «внешний» электрон находится от ядра на расстоянии  $r \gg a_0$ . Мы будем использовать модель  $\delta$ -потенциала, считая, как обычно, энергию связи  $E_1$  известной. Тогда волновая функция внешнего электрона имеет вид

$$\psi_i = C \frac{\exp(-r/a_1)}{r}, \quad a_1 = \frac{\hbar}{\sqrt{2mE_1}}. \quad (1)$$

При вычислении сечения фотоотрыва  $\sigma_{H^-}(\hbar\omega)$  волновую функцию свободного электрона (фотоэлектрона)  $\psi_k(\mathbf{r})$  можно описать плоской волной  $\psi_k(\mathbf{r}) \propto \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ . Тогда

$$\sigma_{H^-} = B^2 \frac{32\pi}{3} \frac{e^2}{\hbar c} a_1^2 \frac{[E_1(\hbar\omega - E_1)]^{3/2}}{(\hbar\omega)^3}, \quad B^2 \approx 2,7. \quad (2)$$

Эта формула хорошо описывает экспериментальные данные по фотораспаду Н<sup>-</sup>-ионов<sup>42, 48</sup>. Отметим, что величина сечения стремится к нулю при  $\hbar\omega = E_1$  и имеет максимум при  $\hbar\omega = 2E_1$ . Из (2) легко видеть, что относительная полуширина кривой  $\Delta(\hbar\omega)/E_1 \sim 4$ , т. е. существенно больше, чем в случае фотоионизации водородоподобного атома<sup>8</sup>. Уменьшение  $\sigma_{H^-}(\hbar\omega)$  при  $\hbar\omega \gg E_1$  пропорционально  $(\hbar\omega)^{-3/2}$ , т. е. спад происходит гораздо медленнее, чем для водородоподобного атома<sup>8</sup>.

#### в) Система Н<sub>2</sub><sup>-</sup>

Система из двух нейтральных водородоподобных атомов, энергетические уровни которых находятся в резонансе, как и нейтральный атом водорода, может присоединить лишний электрон, образуя молекулярный ион Н<sub>2</sub><sup>-</sup>. Волновую функцию внешнего электрона при расстоянии между ядрами  $R \gg a_0$  можно представить в виде<sup>47</sup>

$$\psi_{\pm}(\mathbf{r}) = C^{\pm} [\psi(\mathbf{r}) \pm \psi(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)], \quad (3)$$

что соответствует симметричной и антисимметричной комбинациям. Это дает два уровня энергии  $E_{\pm} = E_1 [1 \pm 2(a_1/R)e^{-R/a_1}]$ . Например, при  $R/a_1 \approx 2,5$  ( $R/a_0 \sim 10$ ) расщепление  $E_+ - E_-$  составляет 0,13  $E_1$ .

Найдем сечение фотораспада  $\sigma_{H_2^-}$  для комплекса Н<sub>2</sub><sup>-</sup> в симметричном и антисимметричном состоянии. Для усредненного по углам между  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{R}$  ( $\mathbf{k}$  — волновой вектор вылетевшего электрона) сечения получаем (см. Приложение)

$$\sigma_{H_2^-} \approx \sigma_{H^-} \left( \frac{\hbar\omega - E_{\pm}}{\hbar\omega - E_1} \right)^{3/2} \left( 1 + 2 \frac{\Delta_{\pm}}{\hbar\omega} \right) \frac{1}{1 \pm S} \left( 1 \pm \frac{\sin kR}{kR} \right); \quad (4)$$

здесь  $\Delta_{\pm} = E_{\pm} - E_1$ ,  $|\Delta_{\pm}| \ll E_1$ ,  $S = \exp(-R/a_1)$  интеграл перекрытия. Видно, что в том случае, когда с одинаковой вероятностью заполнены оба состояния, частотные зависимости  $\sigma_{H_2^-}$  и  $\sigma_{H^-}$  почти совпадают. Когда

заполнено лишь нижнее состояние, сечение для  $H_2^-$  за счет слагаемых  $2\Delta_{\pm}/\hbar\omega$  и  $\sin(kR)/kR$  имеет несколько более крутой коротковолновый спад и меньшую полуширину, чем для  $H^-$ . На рис. 3 представлена кривая  $\sigma_{H_2^-}(\hbar\omega)$  для значения  $R/a_1 = 2,5$ .

Важным является вопрос о максимальном значении энергии сродства  $E_+$ . Согласно данным вариационного расчета<sup>49</sup> оно достигается при  $R \sim 5a_0$  и незначительно, примерно на 20%, превосходит  $E_1$ . При  $R < 3a_0$  система  $H_2^-$  становится неустойчивой относительно распада  $H_2^- \rightarrow H_2 + e$ .

### г) Вероятность фононного перескока и заглупления

Учтем теперь специфичный для полупроводников случай, когда за счет полей заряженных примесей энергетическая разность между двумя соседними атомами  $\Delta_{ij}$  больше обменного интеграла  $I_{ij}$ ,

$$\Delta_{ij} > I_{ij} = \frac{2a_1}{R_{ij}} E_i \exp\left(-\frac{R_{ij}}{a_1}\right). \quad (5)$$

Найдем вероятность стимулированного фононами прыжка электрона с атома ( $i$ ) на атом ( $j$ )  $W_{ij}$ . Аналогично случаю прыжковой примесной проводимости<sup>45</sup>, получаем (детали расчетов приведены в Приложении):

$$W_{ij} = \frac{1}{\tau_{\text{имп}}(T)} \frac{1}{(2mkT)^{3/2}} \frac{2m^3 \Delta_{ij} S_{ij}^2}{(ms)^3} \cdot \frac{1}{4} \varphi^2(q_1 a_i) \begin{cases} N_{q_1} + 1, \\ N_{q_1}; \end{cases} \quad (6)$$

здесь  $\tau_{\text{имп}}(T) \sim T^{-3/2}$  — равновесное время релаксации импульса на акустических фононах,  $q_1 = \Delta_{ij}/\hbar s$ ,  $S_{ij} = S(R_{ij})$ ,  $N_{q_1}$  — равновесное число фононов с волновым вектором  $q_1$ ,  $s$  — скорость звука,  $N_{q_1} + 1$ ,  $N_{q_1}$  — соответствуют испусканию и поглощению фононов. Функция  $\varphi(q_1 a_i)$  определена формулой (П.5). Видно, что  $W_{ij}$  и время прыжка  $\tau_{ij} \equiv W_{ij}^{-1}$  экспоненциально зависят от расстояния между донорами  $R_{ij}$ . Связь характерных значений  $R_{ij}$  с  $N$  обсудим в следующем разделе.

Для анализа экспериментальных результатов наряду с временем прыжка оказывается важным время, в течение которого лишний электрон меняет энергию связи — время заглупления  $\tau_s$ . Обсудим поэтому разницу между  $W_{ij}$  и  $W_s \equiv \tau_s^{-1}$ . При  $\Delta_{ij} \ll kT$  прыжки с испусканием и поглощением фононов почти равновероятны, и электрон в среднем теряет энергию  $\Delta_{ij}$  в результате  $2N_q + 1 \approx 2kT/\Delta_{ij} \gg 1$  прыжков. Тогда  $W_s \approx W_{ij} (\Delta_{ij}/kT)$ , и характерное время изменения энергии связи на величину  $\sim kT$

$$\tau_s(kT) \sim \tau_{ij} \cdot 2 \left( \frac{kT}{\Delta_{ij}} \right)^2 \gg \tau_{ij}. \quad (7)$$

Найти  $\Delta_{ij}$  трудно. Можно оценить лишь максимальное значение  $\Delta_{ij}$  при заданных  $N$  и  $N_+$  в предположении, что оно определяется лишь ближайшим заряженным центром и все три центра ( $i$ ,  $j$  и притягивающий) находятся на одной прямой:

$$(\Delta_{ij})_{\text{max}} \approx \frac{e^2}{\kappa R_+} - \frac{e^2}{\kappa (R_+ + R_{ij})} \approx \frac{e^2}{\kappa R_{ij}} \left( \frac{R_{ij}}{R_+} \right)^2, \quad (8)$$

$\kappa$  — диэлектрическая проницаемость. Оценка для  $N = 8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_+ = 10^{-2} N$ ,  $R_{ij} \sim N^{-1/3}$  дает  $(\Delta_{ij})_{\text{max}} \approx 1,8 \text{ К}$ . Для малосмещенных центров  $\Delta_{ij} \ll (\Delta_{ij})_{\text{max}}$ . Следовательно, лишний электрон, захваченный на такой центр, заметно меняет свою энергию, по-видимому, в результате большого числа прыжков. Прыжковое заглупление лиших электронов

малосмещенных центров, несмотря на сходство с прыжковым движением по уровню протекания<sup>6</sup>, имеет и существенные отличия. Первое состоит в том, что пути заглубления лишнего электрона проходят не по всему кристаллу, а по «узким каналам» из малосмещенных центров и включают хотя и большое  $(\sim kT/\Delta_{ij})^2$ , но конечное их число. При этом велика вероятность образования «пробок», т. е. разрежений, в которых центры находятся на расстояниях, заметно больших среднего, и вероятность перескока мала. Второе отличие состоит в необходимости учета спинов донорного атома и лишнего электрона (дырки, как и акцепторные центры, характеризуются не спином, а полным моментом). Прыжок возможен, если спин лишнего электрона противоположен спину донорного электрона. Это особенно существенно в области «пробок». Интересуясь лишь зависимостями  $W_3$  от  $N$ , мы будем грубо учитывать оба отличия заменой  $N$  на  $N_{\text{эфф}} = \beta N$  ( $\beta \leq 1$ ) и пользоваться соображениями и формулами<sup>6</sup>. Тогда величина  $W_3^{-1}$  должна быть пропорциональна прыжковому сопротивлению  $\rho_{03}(\beta N)$ , и для изотропных волновых функций

$$W_3^{-1}(N) \propto \rho_{03}(\beta N) \propto \exp \frac{1,8}{(\beta N)^{1/3} a_1}. \quad (9)$$

Для многодолинной зонной структуры волновая функция лишнего электрона может быть представлена в виде линейной комбинации однодолинных функций

$$\psi(r) = \sum_{j=1}^n \psi_j(r), \quad (10)$$

где  $n$  — число долин. В приближении короткодействующего потенциала  $\psi_j(r)$  имеет вид<sup>60</sup>

$$\psi_j(r) = \left( \frac{1}{2\pi a_1} \right)^{1/2} v^{-1/4} \frac{\exp(-r/a_1)}{r}, \quad r^2 = x^2 + y^2 + z^2/v$$

(ось  $z$  — вдоль оси продольной массы;  $v$  — отношение «поперечной» массы к «продольной»<sup>61</sup>). Для волновых функций такого типа характерные значения интеграла перекрытия (см. (6)) рассчитаны на ЭВМ<sup>6</sup>. Например, для n-Ge

$$\rho_{03}(\beta N) \propto W_3^{-1}(N) \propto \exp \frac{1,25}{(\beta N)^{1/3} a_1 v^{1/3}}. \quad (11)$$

Теперь можно оценить влияние одноосного сжатия на  $W_3$  для этого материала. При сжатии вдоль оси  $[111] \sim 10^9$  дн/см<sup>2</sup> в (10) существенно лишь слагаемое, соответствующее эллипсоиду с длинной осью вдоль направления сжатия. В этом случае

$$W_3^{-1}(N) \propto \rho_{03}(\beta N) \propto \exp \frac{1,8}{(\beta N)^{1/3} a_1 v^{1/3}}, \quad (12)$$

и  $\tau_3$  экспоненциально возрастает по сравнению с (11). При  $N = 7 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup>, считая  $\beta = 1$ , получаем относительное изменение  $\tau_3$  при предельном сжатии  $P$ :  $\tau_3(P \rightarrow \infty)/\tau_3(P \rightarrow 0) \approx e^{3,15}$ , т. е.  $\tau_3$  возросло более, чем в 20 раз и достигло значения, характерного для материала с  $N = 2,3 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup> в отсутствие давления. Отметим, что при  $\beta < 1$  влияние сжатия увеличивается.

#### д) Система типа Н<sup>-</sup> — Н<sup>+</sup>

Пусть D<sup>-</sup>-центр находится на расстоянии  $R$  от притягивающего (D<sup>+</sup>-центра), причем  $R_0 \leq R < R_+$ . Тогда, пренебрегая короткодействующим потенциалом ближайших нейтральных центров, имеем систему D<sup>-</sup> — D<sup>+</sup>, аналогичную молекуле водорода в ионном состоянии Н<sup>-</sup> — Н<sup>+</sup><sup>33</sup>.

В случае, когда энергия ионного терма  $E_{\text{и}}(R)$  не совпадает с энергией гомеополарных термов и

$$R \gg a_{-}(R) \equiv \sqrt{\frac{\hbar^2}{2mE_{\text{и}}(R)}}, \quad (13)$$

в приближении потенциала нулевого радиуса <sup>42</sup>

$$E_{\text{и}}(R) = E_1 + \frac{e^2}{\kappa R}. \quad (14)$$

При этом волновая функция электрона на расстоянии  $r \ll R$  от нейтрального центра сферически-симметрична и имеет вид <sup>51,54</sup>

$$\psi(r) = \frac{C}{r} \exp\left(-\frac{r}{a_{-}(R)}\right) \left(1 + \frac{\gamma(R)r}{a_{-}(R)}\right), \quad \gamma(R) = 1 - \sqrt{\frac{E_1}{E_{\text{и}}(R)}}. \quad (15)$$

Сечение фотораспада системы типа  $\text{H}^- - \text{H}^+ \sigma(\hbar\omega, R)$  заметно отличается от сечения для изолированного  $\text{H}^-$ -иона. Это вызвано изменением начального состояния (см. (1) и (15)) и, что более существенно, влиянием поля  $\text{H}^+$ -иона на фотоэлектрон <sup>51</sup>. При этом свободный электрон описывается не плоской волной, а кулоновской волновой функцией непрерывного спектра  $\psi_k(\mathbf{r})$  <sup>52</sup>. Сравнительно простые выражения для  $\sigma(\hbar\omega, R)$  можно получить в двух предельных случаях <sup>51</sup>.

1. Сечение вблизи порога  $\sigma_{\text{п}}$ , т. е. при  $\hbar\omega \rightarrow E_{\text{и}}(R)$ :

$$\sigma_{\text{п}}(R) = \frac{32\pi}{3} \frac{e^2}{\kappa\hbar c} a_{-}^2(R) \left(\frac{e^2}{\kappa R E_{\text{и}}(R)}\right)^{3/2} f(\gamma) \cos^2\left[\left(\frac{8R}{a_0}\right)^{1/2} - \frac{3\pi}{4}\right] (1 + 2\gamma)^2, \quad (16)$$

$$f(\gamma) = \left(1 + \gamma + \frac{1}{2}\gamma^2\right)^{-1}.$$

Оно имеет конечное значение, увеличивается с уменьшением  $R$  и испытывает осцилляции с «периодом»  $\Delta R \approx \sqrt{(\pi^2/8) a_0 R} \ll R$ , которые сглаживаются при учете малых членов более высокого порядка по  $a_{-}(R)/R$ . Осцилляции обусловлены поведением  $\psi_k(\mathbf{r})$  при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$  <sup>52</sup>.

2. При таких  $\hbar\omega$ , когда  $kR \equiv \sqrt{2m(\hbar\omega - E_{\text{и}}(R))/\hbar^2} R \gg 1$ , воспользовавшись асимптотическим выражением для  $\psi_k(\mathbf{r})$  <sup>52</sup>, получаем

$$\sigma(\hbar\omega, R) = \left(\frac{32\pi}{3} \frac{e^2}{\kappa\hbar c} a_{-}^2(R)\right) \frac{[E_{\text{и}}(R)(\hbar\omega - E_{\text{и}}(R))]^{3/2}}{(\hbar\omega)^3} \times \\ \times f(\gamma) \left\{ \left(1 + 2\gamma \frac{E_{\text{и}}(R)}{\hbar\omega}\right)^2 \left[1 + \frac{2E_{\text{и}}(R)(E_{\text{и}}(R) - E_1)}{\hbar\omega(\hbar\omega - E_{\text{и}}(R))}\right] \right\}. \quad (17)$$

Первые два множителя совпадают по форме с выражением (2) при замене  $E_{\text{и}}(R) \rightarrow E_1$ , последний множитель появляется из-за отличия функции конечного состояния от плоской волны и приводит к значительному увеличению сечения при  $\hbar\omega - E_{\text{и}}(R) \ll E_{\text{и}}(R)$  и более быстрому спаду его с ростом  $\hbar\omega$ , чем в (2). Вид сечения при различных  $R$  представлен на рис. 3. В качестве порогового сечения взято среднее по периоду осцилляций значение. Видно значительное сужение кривой при уменьшении  $R$ .

е) Псевдопересечение термов примесной молекулы. Энергия фотоотрыва и плотность состояний вблизи псевдопересечения

Одной из характерных особенностей системы  $\text{H}^- - \text{H}^+$  является наличие псевдопересечений ионного (типа  $\text{H}^- - \text{H}^+$ ) и гомеополарного (типа  $\text{H}(n=1) - \text{H}(n=2,3)$ ) термов примесной молекулы \*). Эффект псевдо-

\*) Символ  $\text{H}(n=1) - \text{H}(n=2, 3, \dots)$  означает, что электрон одного атома — в основном состоянии, другого — в возбужденном.

пересечения возникает при таких  $R = R_{xn}$ , когда  $E_n(R)$  совпадает с энергией гомеопольного терма  $E_n$ <sup>42</sup>. При этом лишний электрон может быть одновременно на двух атомах, и необходимо принять во внимание обменное взаимодействие, которое приводит к «расталкиванию» термов и образованию симметричного ( $E_n^{(+)}$ ) и антисимметричного ( $E_n^{(-)}$ ) состояний. Поскольку в области  $R \gg a_0$  точность вариационного расчета и метода потенциала нулевого радиуса близки, приведем выражения для  $E_n^{(+)}(R)$  и  $E_n^{(-)}(R)$ , полученные последним методом для  $R \approx R_{xn}$ <sup>54</sup>:

$$E_n^{(\pm)}(R) \approx E_n \pm \sqrt{\frac{8\pi}{a_1}} |\psi_n(R_{xn})| \pm \frac{1}{4} \frac{E_n(R_{xn}) - E_n(R)}{\sqrt{8\pi/a_1}/\psi_n(R_{xn})}. \quad (18)$$

Значения энергии даны в ридбергах,  $\psi_n(R)$  — нормированная функция атомного уровня в точке нахождения нейтрального атома  $r = R$ .

Различие между термами минимально в точке  $R = R_{xn}$  и равно удвоенной энергии обменного взаимодействия  $\Delta E_n$ :

$$E_n^{(+)} - E_n^{(-)} \equiv 2\Delta E_n = 2 \sqrt{\frac{8\pi}{a_1}} |\psi(R_{xn})|. \quad (19)$$

В случае уровня, вырожденного с кратностью  $m$  (волновые функции  $\psi_{ns}$ ,  $s = 1, 2, \dots, m$ ), расщепление увеличивается<sup>55</sup>:

$$\Delta E_n = \sqrt{\frac{8\pi}{a_1}} \sqrt{\sum_{s=1}^m |\psi_{ns}(R_{xn})|^2}. \quad (20)$$

Таким образом, из (18) — (20) следует, что обменное взаимодействие наиболее сильно проявляется для достаточно глубоких атомных уровней с малыми  $R_{xn}$ . При приближении  $R$  к  $R_{xn}$  со стороны больших  $R$  зависимость  $E_n(R)$  ослабляется и при  $R = R_{xn}$  имеет минимум. Это подтверждается и вариационным расчетом для молекулы  $H_2$ <sup>56</sup>. Оценка величины  $\Delta E_n$  для водородоподобного уровня с  $n = 2$  дает  $\Delta E_2/E_2 = 6,4 \cdot 10^{-2}$ . Для  $n = 3$  относительный сдвиг уровня  $\Delta E_3/E_3 = 3 \cdot 10^{-3}$ , т. е. существенно меньше.

Укажем теперь на возможные следствия псевдопересечения термов примесных молекул в полупроводниках. Во-первых, при приближении расстояния между «ядрами» к значению  $R_{xn}$  энергия фотоотрыва из ионного состояния стремится к  $E_n^{(-)}$  и в некоторой области  $\Delta R_{xn}$  остается почти постоянной. Величину  $\Delta R_{xn}$  можно оценить, приравняв изменение  $E_n(R)$  на расстоянии  $\Delta R_{xn}$  энергии обменного взаимодействия. Во-вторых, при случайном распределении расстояний между «ядрами» в молекулах в области псевдопересечений число состояний

$$g(E(R)) dE(R) \propto 4\pi R^2 (E_n(R)) \frac{dR}{dE_n(R)} dE(R) \quad (21)$$

имеет резкий максимум. Эти эффекты должны проявляться при таких концентрациях примесей  $N_{xn}$ , когда наиболее вероятное расстояние между примесными центрами близко к  $R_{xn}$ . Оценок энергии обменного взаимодействия для примесных молекул в полупроводниках, атомные уровни которых отличны от водородоподобных, пока не проводилось. Можно ожидать, что обменное взаимодействие в случае Ge и Si будет больше, чем следует из водородоподобной модели: энергии уровней определяются наибольшей из масс (продольной массой электрона в случае доноров и массой тяжелой дырки в случае акцепторов), а спад волновых функций на больших расстояниях от центра — легкой массой.

ж) Делокализация  $H^-$ -подобных состояний.  
Верхняя зона Хаббарда

Проведенное выше рассмотрение  $D^-$ -центров, комплексов  $D_2^-$ ,  $D^- \rightarrow D^+$  и прыжкового механизма образования последних справедливо до тех пор, пока перекрытие волновых функций  $D^-$ -состояний соседних центров мало, т. е. при  $N^{1/3}a_1 \ll 1^2$ . При  $N^{1/3}a_1 = \lambda$ , где  $\lambda \sim 1$ , должна происходить делокализация  $D^-$ -состояний, что приводит к образованию проводящей примесной зоны (верхней зоны Хаббарда)<sup>2</sup>. Именно по этой зоне осуществляется так называемая  $\sigma_2$ -проводимость, характеризующаяся энергией активации  $\epsilon_2$ <sup>38</sup>. Теоретическое значение параметра  $\lambda$  неизвестно. Экспериментальные данные по статической проводимости Ge и Si показывают, что для образцов с малой компенсацией (т. е. когда почти нет заряженных центров)  $\sigma_2$ -проводимость проявляется в Ge(Sb) при  $N \gtrsim 2,9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , т. е. когда  $N^{1/3}a_1 > 0,55$ <sup>57</sup>, в Si(P) при  $N > 1,2 \cdot 10^{18}$ , т. е.  $N^{1/3}a_1 > 0,9$ <sup>58</sup>. Следует ожидать, что верхняя зона Хаббарда образуется при несколько меньших  $N$ .

В указанных выше физических условиях (см. раздел а)) прежде всего должна происходить делокализация состояний малосмещенных центров и центров, энергетическое положение которых соответствует псевдопересечениям. При этом могут образовываться конечные кластеры<sup>6</sup>, размеры которых растут с увеличением числа резонансных центров. В результате создания кластеров должен ослабевать прыжковый механизм образования комплексов типа  $H^- \rightarrow H^+$ . Кроме того, возможный фотопереход электрона из кластера или верхней зоны Хаббарда в зону проводимости должен привести к изменению формы кривой ФП, поскольку коротковолновый спад сечений (2), (4), (17) характерен лишь для перехода из локализованных состояний.

#### 4. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ПО ФОТОПРОВОДИМОСТИ

##### а) Роль комплексов типа $H^- \rightarrow H^+$

Сопоставим рассмотренные модели  $H^-$ -подобных центров и обусловленных ими молекулярных комплексов с результатами экспериментов. Для слабелегированных образцов с малой компенсацией примесей. при низких температурах ( $Na_0^3 < 10^{-6}$ ,  $K \ll 1$ ,  $kT < 0,1 E_i$ ) модель изолированного  $H^-$ -подобного центра хорошо применима — имеется соответствие экспериментальных и расчетных зависимостей сечения фотоотрыва, а также значений энергий связи. Влияние многодолинной зонной структуры на значения  $E_1$  сравнительно невелико: одноосное сжатие чистых образцов Ge ( $N \lesssim 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ) приводит к изменению  $E_1$  всего на 10—20%<sup>23</sup>.

Для анализа причин изменения спектров с увеличением концентрации примеси и температуры в образцах с  $10^{-6} < Na_0^3 < 10^{-3}$  выделим наиболее существенные факты:  $E_n$  может превышать  $E_i$  в 2—7 раз (см. рис. 6, 7); спектры ФП относительно сужаются и их коротковолновый край становится более крутым (рис. 3); в спектрах проявляется структура (рис. 1, 2). Важно, что эти изменения имеют одинаковый характер для разных материалов и определяются только величиной  $Na_0^3$ . Поэтому их объяснение не следует искать в особенностях зонной структуры.

В работах<sup>18,27</sup> увеличение  $E_n$  при возрастании  $N$  объясняется образованием комплексов типа  $H_2^-$ . Модель  $H_2^-$ -комплексов допускает максимальное увеличение  $E_n$  на 20% (см. п. е) главы 3) и дает зависимость

$\sigma_{H_2^-}(\hbar\omega)$ , которая несущественно отличается от  $\sigma_{H^-}(\hbar\omega)$  (см. рис. 3). Таким образом, основные результаты эксперимента не связаны с образованием комплексов типа  $H_2^-$ .

В работе <sup>21</sup> изменение  $E_n$  с  $N$  для образцов Si(P) с  $N > 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  ( $Na_0^3 > 1,5 \cdot 10^{-5}$ ) объясняется образованием верхней зоны Хаббарда. Однако при таких значениях  $N$  перекрытие волновых функций  $D^-$ -состояний еще недостаточно для образования примесной зоны (см. п. ж) гл. 3). Кроме того, в этой модели нельзя объяснить наблюдаемую структуру и относительное сужение спектра.

На наш взгляд, отмеченные экспериментальные факты можно объяснить с помощью модели, включающей следующие положения:

1) Наличие притягивающих центров ( $D^+$  в полупроводнике  $n$ -типа) приводит к существованию комплексов  $H^- - H^+$  с расстояниями между ядрами  $R \gg R_0$  и энергией связи лишнего электрона  $E_\phi = E_i + (e^2/\kappa R)$ . 2) Комплексы образуются в основном вследствие прыжкового движения лишнего электрона по нейтральным центрам в направлении к притягивающему. 3) На энергию и сечение фотоотрыва электрона от комплекса типа  $H^- - H^+$  даже при  $R \gg a_0$  существенное влияние оказывают квантовые эффекты — псевдопересечения термов (см. п. в) гл. 3) и сужение линии (см. п. д) гл. 3).

#### б) Сопоставление экспериментальных данных с расчетом по модели $H^- - H^+$

Для подробного сопоставления теории с данными эксперимента необходимо, помимо сечения фотоотрыва (см. п. д) гл. 3), знать плотность состояний  $g(E)$  и их заселенность. Зависимость  $g(E)$  приближенно известна лишь там, где  $E_\phi(R)$  определяется только ближайшим заряженным центром. Заселенность  $D^-$ -состояний определяется из равенства скоростей прихода носителей в данное состояние и ухода из него. Кроме упомянутых в гл. 3 процессов, в условиях эксперимента следует дополнительно учитывать: разрушение  $D^-$ -центров фоновым излучением с вероятностью  $W_\phi$  и путем аннигиляции, т. е. при переходе носителя с  $D^-$ -центра на  $D^+$  с образованием двух нейтральных центров ( $W_A$ ); процессы, приводящие к изменению энергии связи  $D^-$ -центра — фотоионизацию нейтрального центра или образование еще одного  $D^-$ -центра вблизи него, а также захват свободного электрона на рассматриваемый комплекс  $D^- - D^+$ .

Детальный учет упомянутых процессов сложен, но оценки показывают, что не все они существенны в формировании спектра — без прыжкового заглубления не удастся получить наблюдаемые изменения  $E_n$  с  $N$  и  $T$ . Определяющая роль прыжкового механизма заглубления непосредственно следует из экспоненциального уменьшения времени жизни  $\tau_{ж}$  изолированных  $H^-$ -подобных центров с ростом  $N$  (см. рис. 8). Предполагая, что экспериментальная зависимость  $\tau_{ж}(R_c)$  может быть описана формулой  $\tau_{ж} \propto \exp(-\alpha/N^{1/3}a_1)$ , где  $\alpha \sim 1$ , можно из наклона кривой рис. 8 определить (с точностью до  $\alpha$ ) длину спада волновой функции  $a_i$ . Если считать, что заглубление лишнего носителя происходит в результате большого числа прыжков, то можно воспользоваться расчетами теории протекания <sup>6</sup>, что дает  $\alpha \sim 1,8 - 1,9$  и  $a_i = 65 \text{ \AA}$ . В том случае, когда заметное изменение энергии происходит в результате первого прыжка на ближайший центр, находящийся на наиболее вероятном расстоянии  $R = 0,55 N^{-1/3}$ , то  $\alpha \approx 1,1$  и  $a_1 = 110 \text{ \AA}$ . Таким образом, полученные из экспериментальной кривой  $\tau_{ж}(R_c)$  значения  $a_1$  разумно согласуются с расчетом по (1). Однако значения  $W_a$ , найденные согласно п. г) главы 3 для

$110 > a_i > 65 \text{ \AA}$ , оказываются гораздо больше экспериментальных значений  $\tau_{ж}^{-1}$ . По-видимому, это расхождение связано как с приближенным характером оценок, так и с неучтенным влиянием направления спина соседних центров на вероятность прыжка.

С позиций прыжкового заглубления воздействие одноосного сжатия на форму спектров ФП может быть легко объяснено. Как показано в п. г) главы 3 при одноосном сжатии  $W_s$  уменьшается. Вследствие этого должно убывать число комплексов типа  $H^- - H^+$ . При этом растет количество слабовозмущенных  $H^-$ -центров, а также  $H_s^-$ -подобных комплексов.

Из рис. 5, 6 видно, что зависимости  $E_n(N^{1/3})$  носят ступенчатый характер. При этом для  $N^{1/3}a_0 > 0,05$  участки изменения  $E_n$  хорошо описываются выражением (14), где  $R \approx R_0$ . Отсюда следует, что характерные расстояния в комплексе близки к  $R_0$ . Пологие участки зависимости  $E_n(N)$ , на наш взгляд, являются проявлением псевдопересечений ионного и гомеополарных термов. В них, по-видимому, участвуют следующие примесные уровни:

$$\text{Si(B)} \quad E_n \approx 8; 12 \text{ мэВ} - 2\Gamma_s^- (10,5); 1\Gamma_s^- (14,5);$$

$$\text{Si(P)} \quad E_n \approx 5,8; 9,5 \text{ мэВ} - 2p_{\pm} (6,4); 2p_0 (11,5);$$

$$\text{Ge(Sb)} \quad E_n \approx 1,5 - 2 \text{ мэВ} - 2p_{\pm} (1,73); 3s (2,14).$$

Энергии примесных уровней и соответствующие им (см. п. е) гл. 3) значения  $N$  отмечены на рис. 5 стрелками с индексами. Видно, что экспериментальные значения  $N$  и  $E_n$  близки к расчетным.

Рассмотрим участок зависимости  $E_n(N^{1/3})$  на рис. 6, соответствующий  $N^{1/3}a_0 > 10^{-2}$ . При  $kT < 0,1 E_1$  экспериментальные кривые рис. 5, перестроенные в масштабе  $N^{1/3}a_0$ , хорошо совпадают для разных материалов, т. е. определяются только параметром  $R_c/a_0$ . При этом значения  $E_n$  оказываются меньше  $E_\phi(R_c)$  (пунктирные кривые), т. е. соответствуют комплексам, имеющим  $R > R_c$ . Разумно предположить, что в этих условиях, несмотря на определяющую роль прыжкового заглубления, не все  $D^-$ -центры расположены на ближайших расстояниях к  $D^+$ -центру.

При  $kT > 0,2 E_1$  экспериментальные значения  $E_n$  лежат выше пунктирной кривой, т. е. в этих условиях вследствие термического разрушения существенны комплексы с  $R \leq R_c$ . Из раздела е) главы 3 следует, что зависимость плотности состояний от энергии  $g(E)$  немонотонная и имеет вид размытых пиков, положение которых смещено относительно примесных уровней на  $\Delta E_n/E_x \leq 20\%$ . Число этих пиков, их интенсивность и заселенность состояний вблизи максимумов определяются распределением комплексов  $D^- - D^+$  по расстояниям между ядрами  $w(R)$ . Если  $D^-$ - и  $D^+$ -центры оказываются ближайшими соседями (например, в результате прыжков), то

$$w(R) = 4\pi R^2 \exp \left[ - \left( \frac{R}{R_c} \right)^3 \right]. \quad (22)$$

Из-за различия в значениях  $R$  одновременно заселенными могут оказаться несколько максимумов плотности состояний. Относительная интенсивность соответствующих им пиков ФП определяется параметрами  $R_x/R_c$  и  $T$ . Значение  $E_n$  остается постоянным с ростом  $N$  и  $T$ , пока число комплексов с  $E_\phi \approx E_n^{(-)}$  не окажется малым вследствие ухода носителей под действием кулоновского поля на центры, более близкие к притягивающему, или вследствие термического выброса \*). На рис. 1, а сопоставлены экспериментальный и расчетный спектры ФП для образца с  $N = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

\*) Независимость  $E_n$  от  $T$  для кривых 2, 3 рис. 7 объясняется тем, что при этих температурах  $W_T \ll W_\phi$ .

Расчет выполнен в предположении, что расстояния в комплексах соответствуют распределению (22), сечение фотоотрыва  $\sigma(\hbar\omega, R)$  задано выражением (17), а зависимость  $E(R)$  при  $R > 220 \text{ \AA}$  и  $R < 85 \text{ \AA}$  — выражением (14). Для тех значений  $R$ , при которых следует ожидать псевдопересечений термов, в расчете использовались соответствующие им постоянные значения  $E(R)$ : 8 мэВ при  $150 < R < 220 \text{ \AA}$ , 12 мэВ при  $100 < R < 150 \text{ \AA}$  и 17 мэВ при  $85 < R < 100 \text{ \AA}$ .

Расчетный спектр оказывается достаточно близким к экспериментальному: практически не отличаются значения  $E_p$  и полуширины кривых. Имеющиеся особенности (пики) по положению совпадают. Некоторое несоответствие относительных интенсивностей пиков и наклонов кривых в коротковолновой области является, по-видимому, следствием неприменимости выражения (17) для  $\sigma(\hbar\omega, R)$  в условиях псевдопересечений. Расхождение кривых в длинноволновой части спектра, на наш взгляд, может быть связано с рядом обстоятельств. Так, например, направление подхода носителя к притягивающему центру может не совпадать с направлением на ближайший центр  $D^0$ , т. е. распределение (22) не вполне применимо к рассматриваемой задаче.

Проведенное обсуждение показывает, что основные результаты экспериментов находят естественное объяснение в рамках модели комплексов  $H^- - H^+$ , образующихся в результате прыжков. Однако в определенных, специально подобранных условиях могут стать существенными и другие образования. Так, в узком диапазоне  $N$  и  $T$  одноосное сжатие приводит к возрастанию роли  $D_2^-$ -комплексов в спектрах ФП. Это было обнаружено в экспериментах<sup>18</sup> по наблюдению ФП, выполненных в магнитном поле. По-видимому, при очень малых компенсациях и низких температурах могут проявляться и более экзотические комплексы, например,  $H^- - H^+ - H^-$  и  $H_2^- - H^+$ .

#### в) К вопросу об аннигиляции комплексов типа $H^- - H^+$

Проблема времени существования комплекса типа  $H^- - H^+$  и их аннигиляции в литературе не обсуждалась. Нам представляется, что при достаточно низких температурах ( $kT < 0.1 E_1$ ) аннигиляция несущественна, и основным является разрушение  $H^- - H^+$ -комплексов фоновым излучением ( $W_\phi > W_A$ , где  $W_A$  — вероятность аннигиляции). Такое предположение объясняет отсутствие зависимости ФП от  $N$  (см. рис. 9). Действительно, в условиях эксперимента ( $W_\phi > W_T$ ) любой лишний электрон путем прыжков быстро оказывается на расстоянии  $R \sim R_c$  от  $D^+$ -центра. При этом захват свободных электронов происходит уже не на изолированные заряженные центры, как в чистых образцах ( $Na_0^3 < 10^{-6}$ )<sup>15</sup>, а на диполи  $D^- - D^+$  с коэффициентом захвата  $\alpha^+(R) < \alpha^-(R \rightarrow \infty)$ . Выражения для  $n$ ,  $N_{D^-}/N_D$ ,  $\delta\sigma/\sigma$  тогда оказываются аналогичными приведенным в<sup>15</sup>:

$$n = \sqrt{\frac{W_{\phi 0} W_\phi}{\alpha^+ \alpha^0}}, \quad \frac{N_{D^-}}{N_D} = \sqrt{\frac{W_{\phi 0} \alpha^0}{W_\phi \alpha^+}}, \quad \frac{\delta\sigma}{\sigma} \approx \frac{1}{W_\phi}.$$

Таким образом,  $n$  и  $N_{D^-}/N_D$  меняются с изменением  $\alpha^+(R)$  по одинаковому закону, а величина  $\delta\sigma/\sigma(N)$  остается постоянной, что совпадает с результатами эксперимента. Наблюдаемое при  $N \geq 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  возрастание  $n$  с  $N$  может быть объяснено зависимостью  $\alpha^+$  от  $R$ <sup>59</sup>. Отметим, что обратное неравенство  $W_A > W_\phi$  привело бы к падению  $\delta\sigma/\sigma$  с ростом  $N$ .

При более высоких температурах ( $kT > 0,1 E_1$ ) и в материалах с  $Na_0^3 > 2,5 \cdot 10^{-4}$  (для  $(\text{Si(P)} N > 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3})$ ) ситуация становится сложнее и отрицать возможное влияние аннигиляции комплексов типа  $\text{H}^- - \text{H}^+$  уже нельзя. Действительно, изменение  $E_n$  с  $T$  (см. рис. 7) количественно описать только термическим выбросом носителей в свободную зону не удастся, так как даже для комплексов с  $E_f \approx E_n$  по оценкам  $W_T \ll W_f$ . Так, для образца  $\text{Si(P)}$  с  $N = 9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$   $E_n \approx 6 \text{ мэВ}$  при  $T < 2 \text{ К}$  и начинает увеличиваться уже при  $T \gtrsim 3 \text{ К}$ . Для термического выброса электрона из комплекса в этих условиях необходимо, чтобы  $W_T$  превышало расчетное значение приблизительно в  $10^3$  раз. По-видимому, в этих условиях существенным могут оказаться и другие процессы разрешения комплексов типа  $\text{H}^- - \text{H}^+$ , вероятность которых растет с температурой. Трудно предположить, чтобы этому удовлетворила непосредственная аннигиляция. Скорее, возможен двухступенчатый процесс разрушения центра с выбросом электрона в промежуточное состояние с меньшей энергией связи и последующей аннигиляцией.

#### г) Проявление делокализации $\text{H}^-$ -подобных состояний

Качественное изменение вида спектра ФП с увеличением концентрации примесей (см. рис. 12, где наблюдается монотонное возрастание ФП с частотой) в <sup>27</sup> связывается с появлением проводящей примесной зоны ( $\text{D}^-$ -зоны). Это аргументируется совпадением концентрационных порогов  $N_n$  изменения спектра (см. рис. 12, в) и проявления проводящей примесной зоны в статической проводимости ( $\sigma_2$ ). Отмечается возможность возникновения при  $N > N_n$  новых оптических переходов — из локализованных основных состояний в  $\text{D}^-$ -зону и между делокализованными состояниями, т. е. из  $\text{D}^-$ -зоны в зону проводимости. Последние дают вклад в ФП из-за большой подвижности электронов в зоне проводимости, причем он предполагается доминирующим. В последующей работе той же группы <sup>32</sup> дополнительно исследованы спектры поглощения. Утверждается, что в этом случае наиболее важны переходы первого типа.

Привлечение  $\text{D}^-$ -зоны для объяснения обсуждаемого круга явлений представляется закономерным. Однако в ряде деталей требуются существенные уточнения.

Прежде всего нужно отметить, что для переходов носителей из  $\text{D}^-$ -зоны в зону проводимости сечение поглощения должно монотонно возрастать с энергией кванта, как и для обычных межзонных переходов. Поэтому мы считаем, что качественное изменение вида спектра ФП, о котором шла речь выше, само по себе является доказательством делокализации  $\text{H}^-$ -подобных состояний. Нужно отметить в связи с этим, что уменьшение наклона коротковолнового спада (см. рис. 12, в) свидетельствует об одновременном существовании делокализованных состояний. В соответствии с п. ж) главы 3 это могут быть состояния в конечных кластерах, где уровни энергии центров мало смещены и  $\text{H}^-$ -подобные состояния перекрыты, и комплексы типа  $\text{H}^- - \text{H}^+$ . В кластерах обменное взаимодействие вследствие перекрытия  $\text{H}^-$ -подобных состояний превышает энергетический разброс уровней, возникший из-за случайного расположения нейтральных центров и кулоновского поля заряженных. «Лишние» электроны, находящиеся в кластере, почти делокализованы и не участвуют в прыжковом движении к притягивающим центрам. С увеличением концентрации  $N$  размер кластеров и число состояний в них растут, число комплексов типа  $\text{H}^- - \text{H}^+$  относительно уменьшается. Изменение накло-

на, а затем появление подъема в коротковолновой части спектра ФП, на наш взгляд, и есть проявление делокализации состояний.

Из сказанного ясно, что делокализация Н<sup>-</sup>-подобных состояний может происходить при меньших концентрациях примесей, чем она проявляется при измерениях статической проводимости. В экспериментах по постоянному току примесная проводимость зонного типа наблюдается лишь тогда, когда она становится сопоставимой по величине с прыжковой и обычной зонной. В экспериментах по ФП, проводимых в условиях фонового подсвета и заселения D<sup>-</sup>-состояний электронами из зоны проводимости, делокализованные «лишние» носители могут быть обнаружены практически сразу после делокализации. Из рис. 2 и 12 следует, что характерный для переходов между делокализованными состояниями спектр ФП удается наблюдать в образцах Si с  $Na_0^3 \approx 5 \cdot 10^{-4}$ , где  $\sigma_2$  проводимости еще нет и значение энергии активации электронов из основных состояний в зону проводимости  $\varepsilon_1$  соответствует энергии ионизации изолированных нейтральных центров ( $\varepsilon_1 = \varepsilon_0$ ).

Существование локализованных и делокализованных состояний проявляется, по-видимому, и в другой группе экспериментов, где на виде спектров ФП сказывается изменение температуры. В Si(P) с  $N = 9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  спектр ФП, характерный для переходов из локализованных состояний, наблюдается при  $T < 8 \text{ K}$  (см. рис. 2); при большей концентрации P ( $N = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) такой спектр имеется при меньшей температуре  $T < 5,2 \text{ K}$  (см. рис. 11). При повышении температуры трансформация спектра аналогична его изменению с концентрацией.

Влияние температуры на степень делокализации иллюстрируется рис. 13, где приведена зависимость критической для эффекта температуры  $T_{кр}$  (см. гл. 2) от концентрации примесей для Si(B) и Si(P). На том же рисунке приведены зависимости  $kT_{кр}/E_1$  от  $N^{1/3}a_0$ . Видно, что для обоих материалов зависимости очень близки, что указывает на общий характер влияния температуры на делокализацию. Существующая корреляция между температурным и концентрационным изменением спектров качественно представляется естественной (аналогично переходу Мотта<sup>1,38</sup>); однако конкретный механизм влияния температуры пока остается открытым.

#### д) Условия существования комплексов типа Н<sup>-</sup> — Н<sup>+</sup>

Совокупность рассмотренных моделей и экспериментальных результатов позволяет указать условия существования изолированных Н<sup>-</sup>-подобных центров и комплексов на их основе.

При  $kT < 0,1 E_1$  и  $Na_0^3 \leq 10^{-6}$  спектры в основном обусловлены Н<sup>-</sup>-подобными центрами, близкими по энергии к изолированным. Прыжковое заглубление несущественно, число комплексов типа Н<sup>-</sup> — Н<sup>+</sup> мало. Возможно присутствие в небольшом количестве комплексов типа Н<sub>2</sub><sup>-</sup>.

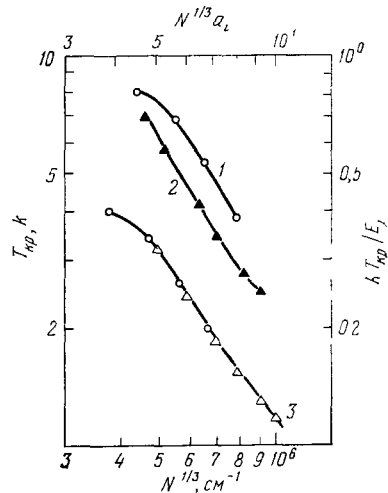


Рис. 13. Зависимость  $T_{кр}$  ( $N^{1/3}$ ), 1 — Si (P), 2 — Si (B), 3 — зависимость  $kT_{кр}/E_1$  от  $N^{1/3} a_1$ .

Увеличение  $N$  ( $10^{-6} < Na_0^3 < 10^{-3}$ ) приводит к возрастанию вероятности прыжкового заглубления и роли комплексов типа  $H^- - H^+$  в спектрах ФП. Относительная концентрация малосмещенных по энергии изолированных  $H^-$ -подобных центров сокращается. Энергия связи лишних электронов в  $H^- - H^+$  комплексах растет. При повышении температуры ( $kT > 0,1 E_1$ )  $H^-$  и  $H_2^-$  комплексы практически отсутствуют.

Исчезновение комплексов типа  $H^- - H^+$  с появлением кластеров и делокализация происходят при концентрациях тем больших, чем ниже температура. Например, в Si при  $T \approx 1,5$  К комплексы перестают проявляться, когда  $N \gtrsim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , в Ge — при  $T = 0,38$  К и  $N \gtrsim 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность приведенных результатов свидетельствует о том, что в системе нейтральных и заряженных примесных центров в полупроводниках возможно несколько форм локализации электронов: изолированные  $H^-$ -подобные центры и комплексы молекулярного типа  $H_2^-$  и  $H^- - H^+$ . Расстояния между «ядрами» в комплексах определяются концентрацией нейтральных примесей  $N$ . При достаточно больших  $N$  преобладают  $H^- - H^+$  комплексы, механизм образования которых — прыжковый. Диапазон энергий связи «лишних» электронов лежит внутри щели Мотта—Хаббарда и простирается от 0,05 до 0,5  $E_1$ . Широкий круг явлений в полупроводниках при низких температурах определяется наличием этих комплексов.

Из факта существования комплекса типа  $H^- - H^+$  в системах с кулоновским потенциалом следует, что этот потенциал необходимо учитывать и при изучении условий делокализации — исчезновения щели Мотта—Хаббарда при дальнейшем повышении  $N$ .

Приведенные в обзоре оценки являются преимущественно модельными и позволяют описать наблюдаемые закономерности качественно. Для более детального анализа реальной ситуации представляется необходимым рассмотрение ряда теоретических и экспериментальных задач, как «атомных», так и специфически твердотельных. Весьма интересен вид волновых функций ионного терма вблизи псевдопересечений с учетом того, что заряженный центр не является водородоподобным. Открытым остается вопрос о влиянии спина на прыжковое движение «лишнего» электрона. Несомненно, важно изучение условий делокализации в полупроводниках при различных температурах и степенях компенсации, а также вероятностей излучательных и безызлучательных переходов в комплексах типа  $H^- - H^+$  и аннигиляции комплексов.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Поясним вывод формулы (4). Нормированная волновая функция (3) дается выражением

$$\psi_{\pm} = \frac{(2\pi a_1)^{-1/2}}{\sqrt{2(1 \pm S)}} \left( \frac{\exp(-r/a_1)}{r} \pm \frac{\exp(-|r-R|/a_1)}{|r-R|} \right); \quad (\text{П.1})$$

$S$  — интеграл перекрытия,  $S = \langle \psi(r_a) | \psi(r_b) \rangle$ . Матричный элемент дипольного перехода  $M$  из (П. 1) в состояние, описываемое плоской волной  $\psi_h \sim e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$  можно представить через матричный элемент для  $H^-$ -иона  $M_{H^-}$ :

$$M = \frac{1 \pm e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}}{\sqrt{2} \sqrt{1 \pm S}} \frac{\hbar\omega}{\hbar\omega \mp \Delta_{\pm}} M_{H^-}, \quad (\text{П.2})$$

$$|M|^2 = \frac{1 \pm \cos(kR)}{1 \pm S} \frac{(\hbar\omega)^2}{(\hbar\omega \mp \Delta)^2} |M_{H^-}|^2 \quad (\text{П.3})$$

Усредняя (П. 3) по углам между  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{R}$  и считая, что  $\Delta \ll E_i$ , получаем для сечения формулу (4).

2. При вычислении вероятности стимулированного фононами прыжка  $W_{ij}$  волновая функция лишнего электрона бралась в виде <sup>42, 48</sup>

$$\psi = B \sqrt{\frac{1}{2\pi a_1}} \frac{e^{-r/a_1} - e^{-\gamma r/a_1}}{r}, \quad B^2 = \frac{\gamma(\gamma+1)}{(\gamma-1)^2}, \quad \gamma \approx 3,2. \quad (\text{П. 4})$$

Функция (П. 4) при  $r < a_1$  лучше, чем (1), описывает состояние электрона вблизи ядра. При вычислении частотной зависимости сечения фотораспада различие (П. 4) и (1) несущественно; при вычислении вероятности фононного перехода его следует учитывать. Входящая в (6) функция  $\varphi(q_1, a_1)$  имеет вид (П. 5):

$$\varphi(q_1 a_1) = \frac{\gamma(\gamma+1)}{(\gamma-1)^2} \cdot \frac{2}{q_1 a_1} \left( \operatorname{arctg} \frac{q_1 a_1}{2} + \operatorname{arctg} \frac{q_1 a_1}{2\gamma} - 2 \operatorname{arctg} \frac{q_1 a_1}{1+\gamma} \right).$$

С ростом  $q_1$   $\varphi$  убывает. Так, при  $q_1 a_1 = 2$   $\varphi^2 = 0,25$ , при  $q_1 a_1 = 4$   $\varphi^2 = 0,036$ , при  $q_1 a_1 = 3$   $\varphi^2 \approx 4 \cdot 10^{-4}$ . Значению  $q_1 a_1 = 2$  соответствует в Si  $\Delta_{ij} \approx 1,2$  мэВ, в Ge —  $\Delta_{ij} \approx 0,3$  мэВ.

Московский государственный  
педагогический институт  
им. В. И. Ленина

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. — М.: Мир, 1974.
2. Эфрос А. Л. — УФН, 1978, т. 126, с. 41.
3. Храпак А. Г., Якубов И. Т. — УФН, 1979, т. 129, с. 45.
4. Якубов И. Т. — В кн. Химия плазмы. — М.: Атомиздат, 1974. — Вып. 1, с. 120.
5. Лифшиц И. М. — УФН, 1964, т. 83, с. 617.
6. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. — М.: Наука, 1979.
7. Лифшиц И. М. — ЖЭТФ, 1967, т. 53, с. 743.
8. Бете Г., Солпитер Э. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. — М.: Физматгиз, 1960.
9. Ансельм А. П. — ЖЭТФ, 1953, т. 24, с. 83.
10. Lampert M. A. — Phys. Rev. Lett. Ser. A, 1970, v. 32, p. 513.
11. Гершензон Е. М., Гольцман Г. Н., Мельников А. П. — Письма ЖЭТФ, 1971, т. 14, с. 281.
12. Гершензон Е. М., Ладыжинский Ю. П., Мельников А. П. — Ibid., с. 380.
13. Годик Э. Э., Курицын Ю. А., Синис В. П. — Ibid. с. 377.
14. Dean D. I., Hayes I. R., Flood W. D. — Phys. Rev., 1967, v. 161, p. 711.
15. Honig A. — In: 10th Intern. Conference on Physics of Semiconductors: Extend Abstracts. — Boston, 1970.
16. Александров В. Н., Гершензон Е. М., Мельников А. П., Серебрякова Н. А. — ЖЭТФ, 1976, т. 70, с. 586.
17. Александров В. Н., Гершензон Е. М., Мельников А. П., Серебрякова Н. А. — В кн.: Всесоюзный симпозиум по приборам, технике и распространению миллиметровых и субмиллиметровых волн в атмосфере: Тезисы докладов и сообщений. М., 1976. — С. 46; ФТП, 1977, т. 11, с. 532.
18. Norton P., Sluster R. E., Sturge M. D. — Appl. Phys. Lett., 1977, v. 30, p. 446.
19. Norton P. — J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 308.
20. Александров В. Н., Гершензон Е. М., Мельников А. П., Рабинович Р. И., Серебрякова Н. А. — Письма ЖЭТФ, 1975, т. 22, с. 573.
21. Taniguchi M., Hirano M., Narita S. — Phys. Rev. Lett., 1975, v. 35, p. 1095.
22. Norton P. — Ibid., 1976, v. 37, p. 164.
23. Taniguchi M., Narita S. — Sol. State Comm., 1976, v. 20, p. 131.
24. Taniguchi M., Narita S. — J. Phys. Soc. Japan, 1977, v. 43, p. 1262.
25. Александров В. Н., Астахова Е. Ф., Гершензон Е. М., Мельников А. П. — ФТП, 1977, т. 11, с. 79.
26. Narita S., Taniguchi M. — Phys. Rev. Lett., 1976, v. 36, p. 913.

26. Александров В. Н., Мельников А. П., Гершензон Е. М., Рабинович Р. И., Серебрякова Н. А., Заяц В. А. Товмач Ю. В.— Письма ЖЭТФ, 1978, т. 28, с. 226.
27. Taniguchi M., Narita S., Kobayashi M.— J. Phys. Soc. Japan, 1978, v. 45, p. 545.
28. Narita S., Taniguchi M., Kobayashi M.— In: Physics of Semiconductors—1978/Ed. R.L.M. Wilson.— Bristol; London: The Institute of Physics, 1979.— P. 989.
29. Taniguchi M., Narita S.— J. Phys. Soc. Japan, 1979, v. 47 No. 5.
30. Norton P.— Цит. в <sup>28</sup> сб.— P. 993.
31. Nagasaka K., Narita S.— J. Phys. Soc. Japan, 1969, v. 35, p. 797.
32. Sugimoto N., Narita S., Taniguchi M., Kobayashi M.— Sol. State Comm., 1979, v. 30, p. 395.
33. Kobayashi M., Sakaida Yu., Taniguchi M., Narita S.— J. Phys. Soc. Japan, 1979, v. 47, p. 138.
34. Слэтэр О. Электронная структура молекул.— М.: ИЛ, 1965.
35. Арендарчук В. В., Гершензон Е. М., Литвак-Горская Л. Б., Рабинович Р. И.— Письма ЖЭТФ, 1973, т. 65, с. 238.
36. Bayai K. K., Birch I. R., Eaves L., Houlst R. A., Kirkman R. F., Simmonds P. E., Stradling R. A.— J. Phys. Ser. C, 1975, v. 8, p. 530.
37. Golka J.— Ibid., 1974, v. 7, p. 1407.
38. Берман Л. В., Кальфа А. А.— ФТП, 1976, т. 10, p. 2251.
39. Nishimura H.— Phys. Rev. Ser. A, 1965, v. 138, p. 815.
40. Мотт Н. Ф. Переходы металл-изолятор.— М.: Наука, 1979.
41. Caripizzi M., Thomas G. A., de Rosa F., Bhatt R. N., Rice T. M.— Sol. State Comm., 1979, v. 31 (in press).
42. Townsend P.— J. Phys. Ser. C, 1978, v. 11, p. 1481.
43. Thomas G. A. Preprint Bell. Lab.—1979.
44. Демков Ю. Н., Островский В. Н. Модель потенциала нулевого радиуса в атомной физике.— И.: Изд-во Моск. ун-та, 1975.
45. Natori A., Kamimura H.— J. Phys. Soc. Japan, 1977, v. 43, p. 1270; Цит. в <sup>28</sup> сб.— p. 985.
46. Aggarwal R. L.— Sol. State Comm.— 1964, v. 2, p. 163.
47. Miller A., Abragams E.— Phys. Rev., 1960, v. 120, p. 163.
48. Чандрасекар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии.— М.: ИЛ, 1947.
49. Смирнов Б. М. Асимптотические методы в теории атомных столкновений.— М.: Атомиздат, 1973.
50. Смирнов Б. М. Отрицательные ионы.— М.: Атомиздат, 1978.
51. Шагр Т. Е.— Atomic Data, 1971, v. 2, p. 119.
52. Белявский В. Н.— ФТП, 1977, т. 11, с. 1930.
53. Рабинович Р. И.— В кн. Тезисы докладов IX Совещания по теории полупроводников.— Тбилиси, 1978.— С. 298.
54. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика (нерелятивистская теория).— М.: Наука, 1974.— Гл. XVII.
55. Никитин Е. Е., Смирнов Б. М.— УФН, 1978, т. 124, с. 201.
56. Кереселидзе Т. М., Чибисов М. И.— ЖЭТФ, 1975, т. 68, с. 12.
57. Комаров И. В. Автореферат кандидатской диссертации.— Ленинград: ЛГУ, 1968.
58. Kolos W.— J. Mol. Spectr., 1976, v. 63, p. 429.
59. Davis E. A., Compton W. D.— Phys. Rev. Ser. A, 1965, v. 140, p. 2183.
60. Toyotomi S.— J. Phys. Soc. Japan, 1975, v. 38, p. 175.
61. Абакумов В. Н., Перель В. И., Ясевич И. И.— ЖЭТФ, 1977, т. 72, с. 674.