

Кинетическая теория процессов ионизации и захвата электрона заряженной примесью в полупроводнике

© В.Д. Каган

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: victor.kagan@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 28 мая 2004 г.)

В кинетическом уравнении для электронов проводимости учтены неупругие процессы электрон-фононного рассеяния, при которых электрон захватывается или освобождается из кулоновского поля примеси. Оказывается, что при определенной энергии эти процессы становятся очень сильными. В указанной области энергий функции распределения свободных и связанных электронов коррелированы для того, чтобы процессы захвата и ионизации взаимно компенсировались. Существование области сильного рассеяния оказывается определяющим фактором при вычислении экспериментально измеряемых коэффициентов захвата и ионизации, входящих в уравнение баланса для электронной концентрации.

Работа поддержана грантом НШ-2242.2003.2.

1. Постановка задачи

На электрон в зоне проводимости полупроводника действует кулоновское поле заряженной примеси. Если кинетическая энергия электрона превышает потенциальную энергию взаимодействия с примесью, примесь не может удержать электрон, и его движение распространяется на весь макроскопический образец. Если потенциальная энергия превышает кинетическую, электрон захватывается примесью, и его движение происходит вблизи притягивающей его примеси.

Изменение концентрации свободных электронов в зоне проводимости и концентрации электронов, захваченных примесями, происходит в результате неупругих процессов: поглощая фононы, электрон получает энергию, и происходит ионизация примесного состояния, а при испускании фононов электрон теряет энергию, и происходит захват электрона примесью. Оба процесса вносят вклад в уравнение баланса, описывающее изменение неравновесной концентрации свободных электронов n_e в полупроводнике, содержащем заряженные примеси с концентрацией n_{im} . Уравнение баланса линейно, так как изменение концентрации считается малым по сравнению со средней концентрацией;

$$\frac{dn_e}{dt} = k_i n_{im} - k_r n_{im} n_e + G, \quad (1)$$

G описывает генерацию неравновесных электронов. Генерация происходит мгновенно и с примесями никак не связана; $k_{i,r}$ — коэффициенты ионизации и захвата, которые считаются не зависящими от концентрации примесей и электронов. Первое слагаемое в правой части (1) описывает увеличение концентрации свободных электронов из-за процессов ионизации примесей, второе — уменьшение из-за процессов захвата электрона на примеси. Оба слагаемых пропорциональны концентрации примесей. Поскольку в равновесии, одним из условий которого является отсутствие генерации электронов, концентрация электронов стационарна, правая

часть (1) должна обратиться в нуль, т.е. в равновесии

$$k_i = k_r n_{e0}, \quad (2)$$

где n_{e0} — равновесная концентрация свободных электронов.

Коэффициенты $k_{r,i}$ являются экспериментально измеряемыми величинами. Вычисление этих коэффициентов требует вывода уравнения (1) из микроскопической теории. Тем не менее такой вывод никогда не проводился, а коэффициенты $k_{r,i}$ микроскопически вычислялись каскадным методом [1]. В этом методе не выводятся уравнение (1), поэтому не доказано, что вычисляемые величины являются именно теми коэффициентами, которые входят в уравнение (1) и измеряются экспериментально.

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы получить микроскопические кинетические уравнения, содержащие функции распределения свободных и захваченных электронов. Движение электрона сначала описываем классически, а в последней части работы — квантовомеханически. Интегрируя кинетическое уравнение для свободных электронов по всем входящим в него микроскопическим переменным, получим уравнение (1) для концентрации, а входящие в него коэффициенты $k_{r,i}$ будут теми величинами, которые определяются экспериментально.

Если движение электрона описывается классической механикой, функция распределения электронов зависит от координат \mathbf{r} и импульсов \mathbf{p} электрона. Но при описании процессов захвата и ионизации функции распределения можно считать зависящими не отдельно от координат и импульсов, а только от полной энергии. Для свободных электронов она положительна,

$$E = \varepsilon_{\mathbf{p}} - \frac{e_1^2}{r}, \quad \varepsilon_{\mathbf{p}} = \frac{p^2}{2m}, \quad e_1^2 = \frac{ze^2}{\kappa}, \quad (3)$$

где m — эффективная масса электрона, z — заряд примеси, κ — статическая диэлектрическая проницаемость кристалла. Для захваченных электронов полная энергия отрицательна, и удобно положить функцию распределения зависящей от модуля полной энергии,

обозначая его той же буквой E . Усредняя кинетические уравнения по поверхности постоянной энергии в фазовом пространстве, получим кинетические уравнения для функций распределения свободных и захваченных электронов $f^{(1,2)}(E)$

$$\partial f^{(1)}(E)\partial t + \hat{J}_{1,1}(f^{(1)}(E)) = \hat{J}_{1,2}(f^{(1)}(E), f^{(2)}(E)), \quad (4)$$

$$\partial f^{(2)}(E)\partial t + \hat{J}_{2,2}(f^{(2)}(E)) = \hat{J}_{2,1}(f^{(2)}(E), f^{(1)}(E)). \quad (5)$$

Считаем, что изменения во времени функций распределения определяются временными изменениями концентрации. Член мгновенной генерации не выписываем, но считаем, что он определяет неравновесность концентрации свободных электронов. Интегралы столкновений $\hat{J}_{i,i}$ описывают электрон-фононные столкновения, при которых свободные или захваченные электроны остаются свободными или захваченными, а интегралы столкновений $\hat{J}_{i,k}$ — те столкновения, при которых происходит ионизация примесных состояний или захват на примесные состояния.

Движение свободных электронов распространено на весь образец, поэтому при усреднении по фазовому пространству основной вклад в движение электронов, остающихся свободными, вносят макроскопические координаты порядка размера образца. Для этих координат пренебрежем потенциальной энергией электрона в поле примеси, так что функция распределения зависит только от импульсов: усреднение члена $\hat{J}_{1,1}$ происходит только по импульсному пространству. В члене $\hat{J}_{1,2}$ важные движения не только свободных, но и захваченных электронов. Последнее происходит в ограниченной окрестности данной примеси. Подсчитаем изменения числа свободных электронов вблизи каждой примеси и просуммируем эти изменения по всем примесям. Примеси достаточно удалены друг от друга, поэтому изменения на разных примесях суммируем независимо. Поскольку число примесей макроскопическое, при усреднении по всему объему образца полный вклад будет конечным и пропорциональным концентрации примесей

$$\begin{aligned} \hat{J}_{1,2}(f^{(1)}(E), f^{(2)}(E)) &= \frac{n_{\text{им}}}{16\pi^5 \hbar^4 \rho_1(E)} \\ &\times \int d\mathbf{p} d\mathbf{r} d\mathbf{q} \delta\left(E - \varepsilon_{\mathbf{p}} + \frac{e_1^2}{r}\right) \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p}-\hbar\mathbf{q}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}) |c_{\mathbf{q}}|^2 \\ &\times [f^{(2)}(\mathbf{p} - \hbar\mathbf{q}, \mathbf{r}) n_{\mathbf{q}} - f^{(1)}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) (n_{\mathbf{q}} + 1)] \\ &\times \Theta\left(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \frac{e_1^2}{r}\right) \Theta\left(\frac{e_1^2}{r} - \varepsilon_{\mathbf{p}-\hbar\mathbf{q}}\right). \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь $\rho_1(E) = 2 \int d\mathbf{r} \delta(E - \varepsilon_{\mathbf{p}}) / (2\pi\hbar)^3 = m\sqrt{2mE} / \pi^2 \hbar^3$ — плотность состояний для свободных электронов, \mathbf{q} , $\omega_{\mathbf{q}} = sq$ — волновой вектор и частота фонона, s — скорость звука, $c_{\mathbf{q}}$ — константа электрон-фононного взаимодействия, $n_{\mathbf{q}} = (e^{\hbar\omega_{\mathbf{q}}/T} - 1)^{-1}$ — фононная функция распределения Планка, T — температура в энергетических единицах. Функции $\Theta(x) = 1(x > 0)$ и $\Theta(x) = 0(x < 0)$ в (6) являются математическим выражением условий, что электрон с импульсом \mathbf{p} свободный и его

энергия положительна, а электрон с импульсом $\mathbf{p} - \hbar\mathbf{q}$ захваченный и его энергия отрицательна. Эти условия определяют ту область фазового пространства, которая участвует в процессе захвата или освобождения от примеси свободного электрона. Член столкновений, описывающий изменение функции распределения захваченных электронов при ионизации и захвате, аналогичен (5). Это выражение относится к отдельной примеси и усредняется по области ограниченного движения захваченных этой примесью электронов

$$\begin{aligned} \hat{J}_{2,1}(f^{(2)}(E), f^{(1)}(E)) &= \frac{1}{16\pi^5 \hbar^4 \rho_2(E)} \\ &\times \int d\mathbf{p} d\mathbf{r} d\mathbf{q} \delta\left(\frac{e_1^2}{r} - \varepsilon_{\mathbf{p}} - E\right) \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p}+\hbar\mathbf{q}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}) |c_{\mathbf{q}}|^2 \\ &\times [f^{(2)}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) n_{\mathbf{q}} - f^{(1)}(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{q}, \mathbf{r}) (n_{\mathbf{q}} + 1)] \\ &\times \Theta\left(\frac{e_1^2}{r} - \varepsilon_{\mathbf{p}}\right) \Theta\left(\varepsilon_{\mathbf{p}+\hbar\mathbf{q}} - \frac{e_1^2}{r}\right). \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь $\rho_2(E) = 2 / (2\pi\hbar)^3 \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \delta(e_1^2/r - \varepsilon_{\mathbf{p}} - E) = m\sqrt{2m} \times e_1^6 / 4\hbar^3 E^{5/2}$ — плотность энергетических состояний захваченных электронов.

Для простой модели взаимодействия электронов с продольными фононами $|c_{\mathbf{q}}|^2 = \pi\Lambda^2 \hbar q / \rho s$, где Λ — константа деформационного потенциала, ρ — плотность вещества. После интегрирования по всем угловым переменным выражения для $\hat{J}_{1,2}$ и $\hat{J}_{2,1}$ становятся более простыми:

$$\begin{aligned} \hat{J}_{1,2}(f^{(1)}(E), f^{(2)}(E)) &= \int_E^\infty dE_1 W_1(E, E_1) f^{(2)}(E_1 - E) e^{-E_1/T} - \frac{1}{\tau_r(E)} f^{(1)}(E), \\ W_1(E, E_1) &= \frac{32\sqrt{2} n_{\text{им}} e_1^6 m^{1/2} s^2}{3l} \\ &\times \frac{E_1^2}{\sqrt{E}(1 - e^{-E_1/T}) [(E_1 + 2ms^2)^2 - 8ms^2 E]^3}, \\ \frac{1}{\tau_r(E)} &= \int_E^\infty dE_1 W_1(E, E_1), \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \hat{J}_{2,1}(f^{(2)}(E), f^{(1)}(E)) &= \int_E^\infty dE_1 W_2(E, E_1) f^{(1)}(E_1 - E) e^{E_1/T} - \frac{1}{\tau_i(E)} f^{(2)}(E), \\ W_2(E, E_1) &= \frac{512\sqrt{2} ms^2}{3\pi l} \\ &\times \frac{E^{5/2} E_1^2}{(e^{E_1/T} - 1) [(E_1 - 2ms^2)^2 + 8ms^2 E]^3}, \\ \frac{1}{\tau_i(E)} &= \int_E^\infty dE_1 W_2(E, E_1), \end{aligned} \quad (9)$$

где $l = \rho \hbar^4 / 4\Lambda^2 m^3$ — энергетическая длина свободного пробега.

Интегрируя функции распределения вместе с плотностью состояний по всем энергиям, получаем концентрацию электронов. В равновесии функции распределения электронов бoльцмановские:

$$f^{(1)}(E) = \exp\left(\frac{\mu - E}{T}\right), \quad f^{(2)}(E) = \exp\left(\frac{\mu + E}{T}\right), \quad (10)$$

$\mu = T \ln[n_{e0} \hbar^3 \sqrt{2\pi^3} / (mT)^{3/2}]$ — значение химического потенциала электронов, обычным образом связанное с концентрацией свободных электронов. Равновесные функции распределения свободных и захваченных электронов обращают выражения (6), (7) в нуль. Генерация меняет функцию распределения свободных электронов, но процессы релаксации быстро переводят эту функцию в бoльцмановскую с неравновесной полной концентрацией $f^{(1)}(E) = [n_e \hbar^3 \sqrt{2\pi^3} / (mT)^{3/2}] \exp(-E/T)$.

Уравнение баланса (1) получается в результате интегрирования по энергии уравнения (4), умноженного на плотность энергетических состояний. Интеграл от $\hat{J}_{1,1}$ обращается в нуль вследствие сохранения полного числа электронов при электрон-фононных столкновениях. Правая часть в уравнении (1) определяется интегралом от $\hat{J}_{1,2}$. Таким образом, для коэффициентов $k_{i,r}$ кинетическая теория приводит к выражениям

$$k_r = \frac{2}{n_{im} \sqrt{\pi T^3}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{E}}{\tau_r(E)} \exp\left(-\frac{E}{T}\right) dE, \quad (11)$$

$$k_i = k_r n_{e0}.$$

Рассмотрим выражение $\tau_r(E)$ при $E \sim 2ms^2$. Оказывается, что $\tau_r(E) \sim (E - 2ms^2)^4$. При подстановке этого выражения в (11) получаем кубическую расходимость интеграла для k_r . Точно так же расходится и выражение для k_i . Эта расходимость была отмечена Ванье [2]. Физической причиной расходимости является дальнедействующая природа кулоновских сил. При вычислении фазового объема, определяющего вероятность захвата, удастся установить соответствие между расстоянием, с которого электрон захватывается на примесь, и его энергией. Для энергии $2ms^2$ фазовый объем включает все координатное пространство, третья степень в расходящемся интеграле связана с трехмерностью пространства. Расходимость вызвана предположением, что функции распределения в окрестности энергии $2ms^2$ бoльцмановские, т.е. сам процесс захвата на них влияет слабо. Основная идея развиваемой далее теории состоит в том, что это предположение неверно и что в окрестности энергии $2ms^2$ для свободных электронов образуется область сильного взаимодействия: в этой области нельзя разделить процессы ионизации и захвата, оба слагаемых в члене $\hat{J}_{1,2}$ необходимо рассматривать совместно. Выражение (9) описывает те же процессы, но с точки зрения захваченных электронов, поэтому и для захваченных электронов также образуется область сильного взаимодействия. В этой области энергий функции распределения станут бoльцмановскими с одной

предэкспоненциальной константой, после чего интегралы столкновений, вызывающих захват или освобождение электронов, обратятся в нуль. Конечно, при интегрировании по энергии расходимость обоих членов сократится. Но эти энергии не будут вносить и никакого конечного вклада в интеграл, определяющий баланс концентраций, т.е. в коэффициенты $k_{i,r}$. При отходе по энергии от „опасной“ энергии определяющей станет внутризонная релаксация, роль оператора $\hat{J}_{1,2}$ уменьшится и согласование функций распределения нарушится. При энергиях, далеких от $2ms^2$, для функций распределения можно использовать бoльцмановские выражения с различающимися концентрациями для свободных и захваченных электронов. Кинетическая теория должна определить ту область энергий, в которой происходит переход между разными функциональными соотношениями функций распределения свободных и захваченных электронов. При выводе уравнения (1) эта область энергий оказывается главной для определения численного значения $k_{i,r}$.

Расходимость интегралов, не позволяющая простым образом рассчитать коэффициенты захвата и ионизации, послужила, по-видимому, причиной, по которой теоретически используется совсем другой метод их расчета — каскадный [1,3]. Этот метод состоит в рассмотрении уравнения только для захваченных электронов при тепловых энергиях, но интеграл столкновений $\hat{J}_{2,1}$ в этом уравнении отсутствует. В энергетическом пространстве в область малых энергий идет диффузионный поток, скорость которого считается константой. Наличие потока связывается с процессом ионизации, и принимается новое определение коэффициента захвата, который вычисляется из изменения нормировки функции распределения захваченных электронов. Поскольку уравнение баланса (1) не выводится, отождествление этого коэффициента с экспериментально измеряемой величиной k_r является произвольным допущением.

2. Процессы ионизации при низких температурах

Рассмотрим очень малые температуры $T \ll 2ms^2$. Тогда область сильного рассеяния, в которой происходит изменение равновесного вида функций распределения, находится при больших энергиях. В области тепловых энергий можно упростить выражение (8) для времени релаксации $\tau_r(E)$, пренебрегая малой энергией E по сравнению с энергиями порядка ms^2 . Считая, что в (11) основной вклад вносят тепловые энергии, после упрощения формулы (8) получим окончательное выражение для k_r

$$k_r = \frac{4\sqrt{2}e_1^6}{45l\sqrt{\pi T}m^{5/2}s^4} = \frac{0.09\sqrt{2}e_1^6}{l\sqrt{\pi T}m^{5/2}s^4}. \quad (12)$$

Это выражение приведено в [1]. Каскадный метод предполагает потерю электроном энергии малыми порциями, а при низких температурах электрон участвует в

существенно неупругом процессе. Поэтому авторы [1] вычисляли k_r прямым методом и для вероятности захвата использовали то выражение, которое мы получили после модификации (8).

Результат (12) хотя и красив, но неправилен. Для доказательств этого рассмотрим систему уравнений (4), (5) в полном объеме. Приведенный выше вывод формулы (12) предполагает, что функция распределения свободных электронов быстро пришла в равновесие благодаря столкновениям со свободными электронами, после чего участвует в медленном процессе захвата. Рассмотрим $\hat{J}_{1,1}$

$$\begin{aligned} \hat{J}_{1,1}(f^{(1)}(E)) &= \frac{1}{4\pi^2\hbar} \int d\mathbf{q} |c_{\mathbf{q}}|^2 [\delta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p}-\hbar\mathbf{q}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}) \\ &\times (f^{(1)}(\mathbf{p}, \mathbf{r})(n_{\mathbf{q}} + 1) - f^{(1)}(\mathbf{p} - \hbar\mathbf{q}, \mathbf{r})n_{\mathbf{q}}) \\ &+ \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p}+\hbar\mathbf{q}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}) \\ &\times (f^{(1)}(\mathbf{p}, \mathbf{r})n_{\mathbf{q}} - f^{(1)}(\mathbf{p} + \hbar\mathbf{q}, \mathbf{r})(n_{\mathbf{q}} + 1))]. \end{aligned} \quad (13)$$

Благодаря законам сохранения энергии и импульса элементарный акт испускания электроном фонона возможен, только если импульс электрона превышает ms . Значит, для тепловых электронов этот процесс запрещен. Те же законы сохранения показывают, что тепловой электрон поглощает фонон с импульсом порядка ms . Поскольку вероятность поглощения пропорциональна числу фононов, эта вероятность мала как $\exp(-ms^2/T)$. Таким образом, для тепловых энергий оператор $\hat{J}_{1,1}$ содержит экспоненциально малость по сравнению с оператором $\hat{J}_{1,2}$ и считать функцию распределения свободных электронов бальцмановской, но с неравновесной концентрацией нет никаких оснований. Наоборот, она должна быть определена из кинетического уравнения (3) при учете того, что процессы ионизации и захвата являются главными процессами релаксации для свободных электронов. Столкновения с захваченными электронами никакой малости по сравнению с процессами ионизации и захвата не содержат. Из уравнения (4) следует, что функция распределения захваченных электронов равновесная (10).

Для свободных электронов решение (3) строится таким образом, чтобы в нулевом приближении для $E \ll ms^2/2$ выполнялось $\hat{J}_{1,2}(f^{(1)}(E), f^{(2)}(E)) = 0$. Решение дается бальцмановской функцией с равновесной концентрацией, которая определяется функцией захваченных электронов. Такое простое решение обращает в нуль и оператор $\hat{J}_{1,1}$ при тепловых энергиях. Соответственно эти энергии не внесут никакого вклада в уравнение баланса (1), причем не только в нулевом, но и в первом приближении по оператору $\hat{J}_{1,1}$. Только при энергиях порядка ms^2 , когда действия операторов на $f^{(1)}(E)$ будут одного порядка, возникает ненулевой вклад. Но в этой области энергий функция распределения свободных электронов экспоненциально мала. Если нас интересуют величины такого порядка, то нужно

учесть, что в этой области энергий модификация времени релаксации $\tau_r(E)$ недопустима. Хотя в окрестности $E = 2ms^2$ функция распределения свободных электронов, как и в области тепловых энергий, подстроится под функцию распределения захваченных электронов и станет полностью равновесной, большие энергии будут вносить ненулевой вклад в $k_{i,r}$. Определяющими станут энергии порядка $ms^2/2$, наименьшие из больших, при которых уже вступает в игру релаксация свободных электронов. С точностью до численного множителя оценим коэффициент захвата, используя эту энергию в (11) в качестве нижнего предела интеграла,

$$k_r = \frac{0.08\sqrt{2}e_1^6}{l\sqrt{\pi T}m^{5/2}s^4} \exp(-ms^2/2T). \quad (14)$$

Самым существенным отличием (14) от (12) является экспоненциальная зависимость от температуры.

Условие применимости нашего рассмотрения состоит в том, чтобы можно было исследовать процессы на разных примесях независимо, т.е. средние расстояния между примесями должны быть велики:

$$n_{\text{им}}^{-1/3} \gg \frac{e_1^2}{E_a}. \quad (15)$$

В качестве E_a выступает характерная энергия данного процесса. Для формулы (14) это $ms^2/2$, а для формулы (13) — меньшая энергия T . Оценки концентрации примесей из условия (15) показывают, что теория описывает только малые концентрации.

3. Процессы ионизации при высоких температурах

При высоких температурах $T \gg 2ms^2$ область сильного взаимодействия расположена при энергиях, существенно меньших, чем средняя тепловая энергия электрона. Мы должны найти решения системы уравнений (4), (5), которые асимптотически совпадают с бальцмановскими при больших энергиях. Для захваченных электронов это полностью равновесная функция, а для свободных она содержит неравновесную концентрацию. Для энергий, превышающих $4ms^2$, изменение энергии электрона в элементарном акте испускания или поглощения фонона является малым по сравнению с энергией электрона. Это позволяет преобразовать операторы столкновений $\hat{J}_{i,i}$ к дифференциальному виду [1]

$$\begin{aligned} \hat{J}_{1,1}(f^{(1)}(E)) &= -\frac{1}{\sqrt{E}} \frac{d}{dE} \left[\frac{\sqrt{2}E^2}{l\sqrt{m}} \left(T \frac{df^{(1)}(E)}{dE} + f^{(1)}(E) \right) \right], \\ \hat{J}_{2,2}(f^{(1)}(E)) &= E^{5/2} \frac{d}{dE} \left[\frac{1}{El\sqrt{2m}} \left(-T \frac{df^{(2)}(E)}{dE} + f^{(2)}(E) \right) \right]. \end{aligned} \quad (16)$$

Качественно поведение решений системы уравнений (4), (5) понятно: при малых энергиях оно определяется взаимным согласованием в области сильного рассеяния; при тепловых энергиях функции распределения бальцмановские, но различные и существует область сшивки этих двух асимптотик. Сождем эту переходную область в одно значение энергии E_0 . Подынтегральная функция в интеграле (11) по-разному ведет себя в различных областях энергий. Для больших тепловых энергий она возрастает с уменьшением энергии, т.е. основной вклад вносит нижний конец этого интервала. Для малых энергий (порядка ms^2) на нижнем конце интервала функции распределения согласованы. Значит, они согласованно вычитаются как из интеграла (11), так и из интеграла, определяющего величину k_i . На верхнем конце интервала малых энергий это согласование нарушается, основной вклад в интеграл вносит верхний конец этого интервала. Таким образом, основной вклад в интеграл (11) от обоих интервалов энергий определяется одной энергией E_0 , причем большие и малые энергии будут вносить в него вклад, различающийся только численно. С точностью до числа оценим коэффициенты $k_{i,r}$, вычисляя интеграл (11) для больших энергий с нижним пределом по энергии E_0 .

Выпишем систему уравнений (4), (5), используя (16) и упрощая (8), для энергий, больших ms^2 ,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dE} \left[E^2 \left(\frac{df^{(1)}(E)}{dE} + \frac{1}{T} f^{(1)}(E) \right) \right] &= \frac{32}{3} n_{im} e_1^6 ms^2 \\ &\times \int_E^\infty dE_1 \frac{1}{E_1^5} \left[f^{(1)}(E) - f^{(2)}(E_1 - E) e^{-E_1/T} \right], \\ \frac{d}{dE} \left[\frac{1}{E} \left(\frac{df^{(2)}(E)}{dE} - \frac{1}{T} f^{(2)}(E) \right) \right] &= \frac{1024}{3\pi} ms^2 \\ &\times \int_E^\infty dE_1 \frac{1}{E_1^5} \left[f^{(2)}(E) - f^{(1)}(E_1 - E) e^{E_1/T} \right]. \end{aligned} \quad (17)$$

Рассмотрение системы уравнений (17) при энергии E_0 позволяет определить эту энергию просто из соображений размерности. Для захваченных электронов второе из уравнений (17) показывает, что при $E \gg 4ms^2$ $|\tilde{J}_{2,2}| \gg |\tilde{J}_{2,1}|$. Поэтому для захваченных электронов мы всегда можем выбрать функцию распределения равновесной. Для свободных электронов из первого уравнения видно, что отношение $|\tilde{J}_{1,2}|/|\tilde{J}_{1,1}|$ равно $n_{im} e_1^6 4ms^2/E_0^4$. Будем искать E_0 в виде $T^{1-\nu} (4ms^2)^\nu$: для ν , отличных от нуля и единицы, эта энергия промежуточная между T и $4ms^2$. Выбор ν различен в зависимости от условий, накладываемых на концентрацию. Если концентрации малы ($n_{im}^{-1/3} \gg e_1^2/4ms^2$), то это обеспечивает малость $|\tilde{J}_{1,2}| \ll |\tilde{J}_{1,1}|$ даже при $E_0 = 4ms^2$, $\nu = 1$. В этом случае оценка для коэффициента захвата дает

$$k_r = \frac{e_1^6}{18l\sqrt{2\pi T} m^{5/2} s^4}. \quad (18)$$

Наблюдение процессов ионизации примесей с малой концентрацией было бы возможно в полупроводнике с очень большой статической диэлектрической проницаемостью и, следовательно, с очень ослабленным кулоновским взаимодействием электрона с примесью. Но для большинства полупроводников естественно считать, что концентрация примесей удовлетворяет неравенствам

$$\frac{e_1^2}{4ms^2} \gg n_{im}^{-1/3} \gg \frac{e_1^2}{T}. \quad (19)$$

Наличие условия, включающего температуру, совершенно необходимо, но мы остановимся на том обосновании (19), которое ранее не рассматривалось. Наличие захваченных электронов увеличивает число возможных электронных состояний, их нужно учесть в условии, определяющем значение химического потенциала [1,4]. Используя энергетическую плотность состояний $\rho_2(E)$, запишем их полный статистический вклад, просуммированный независимо по всем примесям. Оказывается, он соответствует увеличению плотности свободных электронов с относительной величиной $\sqrt{n_{im} e_1^6 / T^3}$. Только в том случае, если выполнено условие (19), это увеличение мало и применимо обычное выражение для химического потенциала электронов [4]. Это же условие позволяет рассматривать процессы захвата на разных примесях как независимые.

Решение системы (17) подстраивает величину E_0 таким образом, чтобы эта энергия была максимально близкой к области сильного взаимодействия, но чтобы при ней уже преобладало внутризонное рассеяние. Все это обеспечивается выбором $\nu = 1/4$. Следует, однако, проверить выполнение условия (15) для $E_a = E_0 = T^{3/4} (4ms^2)^{1/4}$. Если

$$\frac{n_{im} e_1^6}{T^3} \ll \left(\frac{4ms^2}{T} \right)^{3/4}, \quad (20)$$

наше рассмотрение самогласованно и для k_r следует оценка

$$k_r = \frac{8e_1^6 \sqrt{s}}{9\sqrt{\pi l T^{11/4} m^{1/4}}}. \quad (21)$$

Условие (20) — соотношение между двумя малыми величинами, и поэтому оно может выполняться или не выполняться даже тогда, когда условие (19) выполнено. Если реализуется условие, противоположное (20), то считать ν отличным от нуля нельзя: при этом мы в качестве характерных расстояний выбрали бы расстояния, превышающие средние расстояния между примесями. На таких расстояниях наше уравнение (3) неприменимо. Остается выбор $E_0 = T$. При этом для k_r получается оценка, найденная Лэксом [5],

$$k_r = \frac{16e_1^6 \sqrt{2ms^2}}{9\sqrt{\pi l T^{7/2}}}. \quad (22)$$

Отметим условия, связанные с тем, что мы рассматривали движения электронов на основе классической, а не квантовой механики. Приписывая электрону одновременно характерную координату e_1^2/E_0 и характерный импульс $\sqrt{2mE_0}$, мы должны потребовать, чтобы эти величины удовлетворяли соотношению неопределенности. Это условие запишем в виде

$$\frac{e_1^2\sqrt{m}}{\hbar\sqrt{2E_0}} \gg 1. \quad (23)$$

Выбор разных величин E_0 ($E_0 = 4ms^2$, $T^{3/4}(4ms^2)^{1/4}$ и T) для малых, средних и больших концентраций примесей приводит к разным критериям применимости классической механики при рассмотрении процессов ионизации и захвата на примеси.

Результаты рассмотрения кинетической теории отличаются от выражений, получающихся каскадным методом [1]. Мы уже отмечали различие в определении величины, называемой коэффициентом захвата, и отсутствие в каскадном методе вывода уравнения баланса (1).

Еще одно различие касается того, способна ли теория связать энергию захватываемого электрона и расстояние, с которого происходит этот захват. В нашей теории соответствие этих величин определяет все свойства решения уравнений, в каскадном методе соотношения между характерной энергией электрона и расстоянием между электроном и примесью нет. По нашему мнению, отсутствие такого соотношения игнорирует главную особенность физики процессов ионизации и захвата в поле заряженной примеси.

4. Квантовая теория процессов захвата и ионизации

В том случае, когда в критерии (23) неравенства меняются на противоположные, кинетические уравнения должны быть основаны на квантово-механической модели состояния электрона в поле кулоновского центра. Это модель квантовых состояний атома водорода [6]. Свободные электроны принадлежат непрерывному спектру, импульс \mathbf{p} является квантовым числом, характеризующим кулоновскую волновую функцию и энергию для непрерывного спектра $\varepsilon_{\mathbf{p}} = \mathbf{p}^2/2m$. Захваченные электроны описываются волновыми функциями для состояний дискретного спектра с отрицательными энергиями $\varepsilon_n = me_1^4/2\hbar^2 n^2$, где n — главное квантовое число. В уравнениях (4), (5) в операторах столкновений должны быть учтены вероятности переходов между квантово-механическими состояниями вследствие взаимодействия электронов с фононами.

Для состояний непрерывного спектра кулоновской задачи квазиклассическое описание соответствует малым импульсам, что видно из критерия (22), а квантовые условия отвечают большому импульсам. При этих импульсах кулоновские волновые функции сводятся к

плоским волнам, а наше описание свободных электронов — к уже использованному описанию свободных электронов, у которых нет потенциальной, а есть только кинетическая энергия $\varepsilon_{\mathbf{p}} = \mathbf{p}^2/2m$. Функция распределения зависит от этой энергии, а оператор столкновений $\hat{J}_{1,1}$ принимает вид, даваемый формулой (13), а при $\varepsilon_{\mathbf{p}} \gg 4ms^2$ — формулой (16). Вид же оператора $\hat{J}_{1,2}$ отличается от выражения (8)

$$\hat{J}_{1,2}(f^{(1)}(\varepsilon_{\mathbf{p}}), f^{(2)}(\varepsilon_n)) = \frac{1}{(2\pi)^2\hbar} \int d\mathbf{q} \sum_{\alpha, (n)} \delta(\hbar\omega_{\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_n) \times |M_{\mathbf{p},\alpha}(\mathbf{q})|^2 |c_{\mathbf{q}}|^2 [f^{(2)}(\varepsilon_n)n_{\mathbf{q}} - f^{(1)}(\varepsilon_{\mathbf{p}})(n_{\mathbf{q}} + 1)],$$

$$M_{\mathbf{p},\alpha}(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \psi_{\alpha}(\mathbf{r}). \quad (24)$$

Здесь α — полный набор квантовых чисел, характеризующих состояние дискретного спектра. Суммирование производится по всему набору квантовых чисел при заданном главном квантовом числе n , от которого зависит энергия.

Из-за ортогональности собственных функций кулоновской задачи $M_{\mathbf{p},\alpha}(\mathbf{q} = 0) = 0$. Это свойство легко нарушить при приближенном вычислении матричного элемента, что даст неверную оценку его величины. Используем точное равенство, в котором указанное выше свойство матричного элемента учтено,

$$M_{\mathbf{p},\alpha}(\mathbf{q}) = \hbar^2 i \mathbf{q} \mathbf{M}_{\mathbf{p},\alpha}^{(1)}(\mathbf{q}) / m(\varepsilon_{\mathbf{p}} + \varepsilon_n + \frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{2m}),$$

$$\mathbf{M}_{\mathbf{p},\alpha}^{(1)}(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \nabla \psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}). \quad (25)$$

Матричный элемент $\mathbf{M}_{\mathbf{p},\alpha}^{(1)}(\mathbf{q})$ можно вычислять приближенно. Для больших энергий мы заменяем кулоновскую функцию экспонентой $\psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) \sim \exp(-i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar)$, что значительно упрощает выражение для матричного элемента. Для вычисления суммы в (24) следует использовать собственные функции кулоновской задачи в тех координатах, в которых можно найти решение этой задачи [6]. В [1] ее вычислили, используя сферические координаты, но проще использовать параболические координаты:

$$\sum_{\alpha, (n)} |M_{\mathbf{p},\alpha}(\mathbf{q})|^2 = \frac{\hbar^2 (\mathbf{q}\mathbf{p})^2 64\pi n^5 a_{\text{B}}^3}{m^2 (\varepsilon_{\mathbf{p}} + \varepsilon_n + \frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{2m})^2 [1 + (\frac{\mathbf{p}}{\hbar} - \mathbf{q})^2 n^2 a_{\text{B}}^2]^4}. \quad (26)$$

Здесь $a_{\text{B}} = \hbar^2/me_1^2$ — боровский радиус волновых функций в поле примеси. Проведем сначала интегрирование по угловой переменной, а затем, пользуясь густотой дискретного спектра, интегрирование по переменной n . Все это позволяет преобразовать $\hat{J}_{1,2}$ к виду, аналогичному (8). При этом мы обозначили $E = \varepsilon_{\mathbf{p}}$ для

свободных электронов и $E = \varepsilon_n$ для связанных,

$$\begin{aligned} & \hat{J}_{1,2}(f^{(1)}(E), f^{(2)}(E)) \\ &= \int_E^\infty dE_1 W_1(E, E_1) f^2(E_1 - E) e^{-E_1/T} - \frac{1}{\tau_r(E)} f^{(1)}(E), \\ W_1(E, E_1) &= \frac{128\pi n_{\text{im}} e_1^6 m^2 s^5}{3l} \\ & \times \frac{E[(E_1 + 2ms^2)^2 + 24ms^2 E]}{E_1(1 - e^{-E_1/T})(E_1 + 2ms^2)^2[(E_1 + 2ms^2)^2 - 8ms^2 E]^3}, \\ \frac{1}{\tau_r(E)} &= \int_E^\infty dE_1 W_1(E, E_1). \end{aligned} \quad (27)$$

Отметим, что так же преобразуется член $\hat{J}_{2,1}$.

Как видно, в квантовом случае вероятность перехода между свободными и связанными состояниями отличается от классического случая. Но главная функциональная зависимость от энергии у них совпадает, поэтому оканчивается, что главная особенность процесса захвата — образование области сильного взаимодействия — в квантовом случае проявляется так же, как в классическом. Оценим величину k_r при высоких температурах и при концентрациях примесей, удовлетворяющих (19). Уравнение для $f^{(1)}(E)$ представим в виде, аналогичном (17),

$$\begin{aligned} \frac{d}{dE} \left[E^2 \left(\frac{df^{(1)}(E)}{dE} + \frac{1}{T} f^{(1)}(E) \right) \right] &= \frac{64\pi \sqrt{2} n_{\text{im}} e_1^6 (ms^2)^{5/2}}{3} \\ & \times \int_E^\infty \frac{E^{3/2}}{E_1^8} [f^{(1)}(E) - f^{(2)}(E_1 - E) e^{-E_1/T}] dE_1. \end{aligned} \quad (28)$$

Отношение модуля правой части к модулю левой при энергии E_0 равно $n_{\text{im}} e_1^6 (ms^2)^{5/2} / E_0^{11/2}$. Выбирая $E_0 = T^{1-\nu} (4ms^2)^\nu$, найдем $\nu = 5/11$. Эта энергия удовлетворяет критерию (15), если выполняется неравенство, аналогичное (20),

$$\frac{n_{\text{im}} e_1^6}{T^3} \ll \left(\frac{4ms^2}{T} \right)^{15/11}. \quad (29)$$

Коэффициент захвата для этих условий равен

$$k_r = \frac{32e_1^6 s}{189l T^{65/22} (4ms^2)^{1/22}}. \quad (31)$$

Если концентрация примесей удовлетворяет условию, противоположному (29), $E_0 = T$ и для коэффициента захвата получаем оценку

$$k_r = \frac{512e_1^6 m^2 s^5}{189l T^5}. \quad (31)$$

При этом всегда выполняется соотношение (2). Температурные зависимости коэффициентов захвата в классической и квантовой теории различны, что не удивительно, так как они получены для разных соотношений параметров полупроводника и температуры. В классическом случае выполняются неравенства (22), а в квантовом — противоположные неравенства.

В заключение необходимо отметить, что здесь рассмотрен наиболее простой случай кинетики переходов между свободными и связанными состояниями электронов в полупроводнике. Усовершенствование кинетической теории позволяет рассмотреть более сложные случаи, а также влияние внешних полей на процессы ионизации и захвата.

Автор выражает благодарность С.В. Ганцевичу и М.И. Мурадову за многократные обсуждения работы.

Список литературы

- [1] В.Н. Абакумов, В.И. Перель, И.Н. Ясиевич. Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках. Изд-во ПИЯФ, СПб (1997). 375 с.
- [2] G.N. Wannier. Phys. Rev. **91**, 2, 207 (1953).
- [3] Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. Физическая кинетика. Наука, М. (1979). 525 с.
- [4] А.И. Ансельм. Введение в теорию полупроводников. ГИФМЛ, М.-Л. (1962). 418 с.
- [5] M. Lax. Phys. Rev. **119**, 3, 1502 (1960).
- [6] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. Наука, М. (1974). 752 с.