УДК 534.266

УШИРЕНИЕ КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ СРЕДАХ

Н. А. Ефремов, С. И. Покутний

Теоретически исследована зависимость уширения квазистационарных состояний носителей заряда в ультрадисперсных конденсированных средах от размера неоднородностей, главного n и орбитального l квантовых чисел. Показано, что такие квазистационарные состояния в широкой области спектра имеют достаточно малую ширину.

1. В последние годы возрастает интерес к изучению оптических свойств различных неоднородных конденсированных сред с пониженной размерностью [1-9]. В работе [6] изучалась перестройка электронного спектра полупроводника под влиянием граничащего с ним вещества (другого полупроводника, металла или диэлектрика). Возможность локализации экситона на границе раздела полупроводник—диэлектрик силами электростатического изображения показана в [7].

Особый интерес представляет локализация носителей заряда в конденсированных ультрадисперсных средах (УДС) на микронеоднородностях, которые в ряде случаев можно рассматривать как малые сферические диэлектрические частицы (ДЧ) с размерами $a \sim 10 \div 10^3$ Å, погруженные в среду с другой диэлектрической проницаемостью. В [8, 9] экспериментально изучалась локализация носителей заряда и экситонов в изоэлектронных твердых растворах A_2B_6. Влияние поляризационного взаимодействия на спектр экситона большого радиуса вблизи сферической границы раздела двух различных диэлектрических сред показано в [10].

2. Условия локализации заряда в окрестностях сферической ДЧ проанализированы в [11], где решена в конечном виде электростатическая задача о поле, индуцируемом зарядом в окрестности ДЧ радиуса a, и найдены простые аналитические выражения для энергии поляризационного взаимодействия $U(r, a)$.

В предыдущей работе авторов [12] рассматривалась простая модель: сферическая ДЧ радиусом a с диэлектрической проницаемостью ε_2, погруженная в среду с диэлектрической проницаемостью ε_1. В этой среде вблизи поверхности ДЧ двигалась частица с зарядом e и эффективной массой m_1. Энергия поляризационного взаимодействия носителя заряда e с индуцированным им поверхностным зарядом ДЧ в случае, когда $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_1$, в [12] записывалась в таком виде [1]

$$V_l(x, S) = \begin{cases} -\dfrac{6S^3}{x(x+S)^2(x+2S)} + \dfrac{L^2}{(S+x)^2}, & x > 0, \\ \infty, & x \leqslant 0, \end{cases} \tag{1}$$

где $L^2 = l(l+1)$; l — орбитальное квантовое число заряда e; $x = (r-a)/b_1$ — расстояние носителя заряда до поверхности ДЧ в единицах b_1; $S = a/b_1$ —

[1] Предполагается, что на поверхности ДЧ имеется высокий потенциальный барьер $V \to \infty$, препятствующий проникновению носителей заряда внутрь ДЧ.

радиус ДЧ. Величина b_1 определяет среднее расстояние носителя заряда, локализованного над плоской поверхностью в основном состоянии [14]

$$b_1 = 6\left|\frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}\right| a_B^*, \tag{2}$$

где $a_{B_1}^* = \varepsilon_1 \hbar^2/m_1 e^2$ — боровский радиус заряда в среде ε_1. Здесь и далее используются единицы энергии $\mathrm{Ry}^*/36 = \hbar^2/2m_1 b_1^2$ и длины b_1.

При $l \neq 0$ вклад центробежной энергии в эффективный потенциал $V_l(x, S)$ (1) (второе слагаемое в (1)) создает положительный потенциальный барьер, максимальная величина которого

$$V_m(L, S) = L^2 S^{-2}\left(\sqrt{1+\beta^2} - \beta\right)^2 \tag{3}$$

достигается при

$$x = x_m = S\left[\sqrt{\sqrt{1+\beta^2}\left(\sqrt{1+\beta^2}+\beta\right)} - 1\right],$$

где $\beta = \sqrt{6S/L^2}$. Образование такого барьера означает, что наряду со стационарными состояниями с энергией $E_{nl}(S) < 0$ (n — главное квантовое число носителя заряда) у поверхности ДЧ могут возникать и квазистационарные состояния (КСС) с $E_{nl}(S) > 0$. С ростом S, начиная с величины S больше некоторого критического размера $S_c^*(n, l)$, сначала должны появляться КСС. При еще бóльших $S > S_c(n, l) > S_c^*(n, l)$ они должны переходить в стационарные состояния. Из существования критического радиуса следует, что для ДЧ заданного размера S спектр $E_{nl}(S)$ ограничен сверху максимальным значением $l_m(n, S)$, образуя зону поверхностных состояний, часть которой имеет квазистационарный характер. В [12] также найдены величины $S_c^*(n, l)$, $S_c(n, l)$, $l_m(n, S)$.

В настоящей работе исследована зависимость уширения КСС от параметров задачи (n, l и S) и показано, что такие КСС в широкой области спектра имеют достаточно малую ширину.

3. Приведенные результаты для КСС в [12] не учитывали возможность туннелирования носителей заряда через потенциальный барьер $V_l(x, S)$ (1). Очевидно, они будут справедливы, если возникающее при этом уширение КСС $\Gamma_{nl}(S)$ достаточно мало. Для оценки величины $\Gamma_{nl}(S)$ воспользуемся стандартными формулами ВКБ [13]

$$\Gamma_{nl}(S) = \Gamma_0 \exp(-2\gamma), \tag{4}$$

$$\Gamma_0 = \left[\int_0^{x_1} dx\,[E_{nl}(S) - V_l(x, S)]^{-1/2}\right]^{-1} = \frac{E_{nl}(S)^{1/2}}{S}\left[\int_0^{u_1} du\,[u/(u_1-u)(u_2-u)]^{1/2}\right]^{-1}, \tag{5}$$

$$\gamma = \int_{x_1}^{x_2} dx\,[V_l(x, S) - E_{nl}(S)]^{1/2} = S E_{nl}(S)^{1/2}/2 \int_{u_1}^{u_2} (du/(1+u))\,[(u-u_1)(u_2-u)/u]^{1/2}. \tag{6}$$

Здесь $u_{1,2}$ связаны с точками поворота $x_{1,2} = S\left((1+u_{1,2})^{1/2} - 1\right)$ (при $E < 0$ $u_1 < -1$ и x_1 принимает комплексное значение, а при $E > 0$ u_1, $u_2 > 0$) и определяются соотношениями [12]

$$E_{nl}(S) = \frac{6}{S}\,\frac{(L^2/6S)\,u_1 - 1}{u_1(1+u_1)} \leqslant V_m(l, S),$$

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{S u_1^2 E_{nl}(S)}{6} = \frac{(L^2/6S)\,u_1 - 1}{1+u_1}\,u_1 \leqslant 1. \tag{7}$$

При определенном значении радиуса ДЧ S положение уровня $E_{nl}(S) > 0$ находится в потенциале $V_l(x, S)$ (1), форма и максимальное значение которого $V_m(L, S)$ (3) меняются в зависимости от l. Поэтому для ДЧ с размером S, таким, что $S_c^*(n, l) < S < S_c(n, l)$, уширение КСС будет достаточно мало при выполнении условий

$$\eta_{nl}(S)=\frac{\Gamma_{nl}(S)}{E_{nl}(S)}\ll 1, \tag{8}$$

$$\xi_{nl}(S)=\frac{\Gamma_{nl}(S)}{V_m(l,S)-E_{nl}(S)}\ll 1, \tag{9}$$

$$\Gamma_{nl}(S)\ll|E_{nl}(S)-E_{n\pm1,\,l}(S)|. \tag{10}$$

Используя полученные ранее результаты [12], можно показать, что в указанной области S либо вообще не существует КСС с $(n\pm1)$, либо они значительно отличаются по энергии от величины $E_{nl}(S)$ и третье условие заведомо выполняется, если выполняется второе. Поэтому необходимо оценить условия выполнимости только первых двух неравенств (неравенств (8) и (9)). Для этого рассмотрим отдельно два случая: 1) $L\gg n\sim 1$ и 2) $(L/n)^{2/3}\gg 1$.

В первом случае граница спектра КСС $E_n^{\max}(S)$ не превышает значительно энергию связи плоскостного состояния [12]

$$|E_n(S\to\infty)|=9/4n^2. \tag{11}$$

При этом в допустимой области имеется только одно состояние с определенным значением l. В рассматриваемом случае удобно ввести величину

$$g_{nl}(S)=\frac{E_{nl}(S)}{V_m(l,S)}. \tag{12}$$

При этом

$$\xi_{nl}(S)=\frac{g_{nl}(S)}{1-g_{nl}(S)}\,\eta_{nl}(S), \tag{13}$$

где функции $\eta_{nl}(S)$ (8) и $\xi_{nl}(S)$ (9) зависят от S только через параметр $g_{nl}(S)$ (12).

Для вычисления функций $\eta_{nl}(S)$ и $\xi_{nl}(S)$ (13) можно выразить интегралы, входящие в формулы (5) и (6), через табулированные эллиптические интегралы второго и третьего рода. Результаты расчета функций η_{nl} и ξ_{nl} для $l=1, 2, 3, 30$ и $n=1, 2, 3$ приведены на рис. 1. Эти результаты показывают, что условия (8)—(10) с ростом l хорошо выполняются даже при $g\approx 0.5$ для $l\geqslant 3$. Энергия таких КСС составляет уже заметную долю энергии связи плоскостного состояния (11).

Во втором случае максимальная энергия $E_n^{\max}(S)$ принимает значение [12]

$$E_n^{\max}(S)=\frac{3}{8}\frac{S}{n^4},\qquad \left(\frac{L}{n}\right)^{2/3}\gg 1, \tag{14}$$

которое значительно превышает энергию связи плоскостного состояния (11), и с ростом S зона дискретных КСС становится квазинепрерывной, переходя при $S\to\infty$ в сплошной спектр. Для того чтобы охарактеризовать уширение состояний, в этом случае удобно ввести величину

$$G_n(S)=\frac{E_{nl}(S)}{E_n^{\max}(S)}, \tag{15}$$

указывающую положение уровня $E_{nl}(S)$ в зоне относительно ее ширины $E_n^{\max}(S)$ (14).

Используя (7) и (14), можно выразить фигурирующую в формулах (5) и (6) величину (u_1/u_2) через функцию $G_n(S)$ (15) и u_1

$$\mu\equiv\frac{u_1}{u_2}=\frac{S^2u_1^2}{16n^4}\,G_n(S). \tag{16}$$

При выполнении условия $n^2/S\ll 1$ величина $u_1^{1/2}$ при изменении μ от $\mu\ll 1$ (при этом $G_n\approx n^2/S\ll 1$) до $\mu=1$ $(G_n=1)$ слабо меняется соответственно от $u_1^{1/2}=(8n^2/3S)^{1/2}$ до $u_1^{1/2}=(9\pi^2/32)^{1/2}(8n^2/3S)^{1/2}$ [12]. Тогда параметр μ (16) изменяется соответственно от $(4/9)\,G_n$ до $(3\pi^2/32)^2G_n$. Поэтому

$(3/8)(Su_1/n^2)$ является функцией, слабо зависящей от G_n, которую можно интерполировать линейной зависимостью

$$\left(\frac{3}{8}\frac{Su_1}{n^2}\right)^{1/2} = 1 + cG_n, \tag{17}$$

где $c=(3\pi/8)-1\simeq 0.18$. Тогда в соответствии с (17) параметр μ (16) определяется следующей зависимостью от G_n:

$$\mu = \frac{4}{9} G_n (1 + cG_n)^4. \tag{18}$$

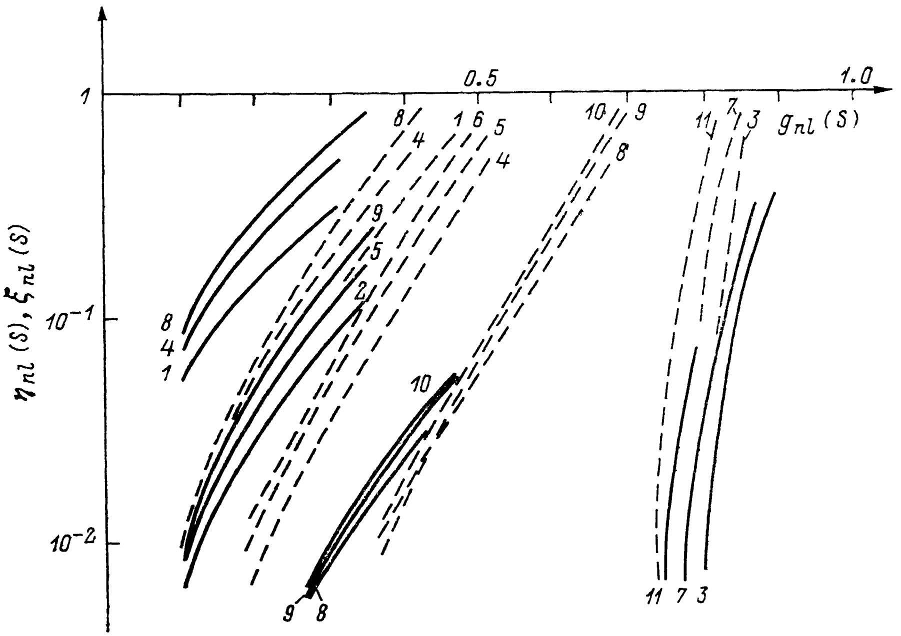

Рис. 1. Парам ры уширения квазистационарных состояний η_{nl} (8), ξ_{nl} (9) как функции $g_{nl}(S)=E_{nl}(S)/V_m(l, S)$.

η — сплошные линии, ξ — штриховые. Значения n, l: *1* — 1, 1; *2* — 1, 2; *3* — 1, 30; *4* — 2, 1; *5* — 2, 2; *6* — 2, 3; *7* — 2, 30; *8* — 3, 1; *9* — 3, 2; *10* — 3, 3; *11* — 3, 30.

Таким образом, величина $\eta_{nl}(S)$ (8), согласно формулам (4)—(7) и (18), является функцией $G_n(S)$ и S. При выполнении неравенства $n^2/S \ll 1$ спектр КСС $E_{nl}(S)$ описывается выражением [12]

$$E_{nl}(S) = -\frac{9}{4n^2} + \frac{L^2}{S^2} - 2\frac{L^2n^2}{S^3} + \frac{15}{2S}. \tag{19}$$

Используя (3), (8), (14) и (19), функцию $\xi_{nl}(S)$ (9) также можно выразить через $G(S)$ и S

$$\xi_{nl}(G_n, S) = \eta_{nl}(G_n, S)\frac{S}{6n^2}\frac{G_n}{1 + (G_n/3) - (4/3)G_n^{1/2}}. \tag{20}$$

Хотя интегралы в формулах (5) и (6) можно выразить через эллиптические функции, однако удобнее оценить верхнюю границу $\Gamma_{nl}(S)$, заменяя $\Gamma_{nl}(S)$ на $\tilde{\Gamma}_{nl}(S) > \Gamma_{nl}(S)$, где для $\tilde{\Gamma}_{nl}(S)$ можно получить точно интегрируемое выражение, незначительно изменяя подынтегральную функцию. Такое изменение, например, можно произвести, домножая подынтегральное выражение в (5) на функцию

$$[(u^{1/2} + u_1^{1/2})(u^{1/2} + u_2^{1/2})/2u_1^{1/2}(u_1^{1/2} + u_2^{1/2})]^{1/2},$$

которая заключена в пределах от 1/2 до 1, а в (6) — на функцию

$$[(u_2-u_1)/2(u_2-u)]^{1/2}\,\Theta((u_1+u_2)/2-u)+$$
$$+[(u_2-u_1)/2(u-u_1)]^{1/2}\,\Theta(u-(u_1+u_2)/2),$$

которая меняется между $2^{-1/2}$ и 1 ($\Theta(x)$ — функция Хевисайда). В результате легко получить аналитическое выражение, которое приведем только для предельных случаев: при $(SG/6n^2)\leqslant 1$

$$\eta_n(S)\leqslant\tilde{\eta}_n(S)=\left(15/16\sqrt{2}\,n\right)(1+cG)^{(12/\sqrt{2})(S/n)}\,(SG/3n^2)^{(3/\sqrt{2})(S/n)-1}\leqslant 1,$$
$$\xi_n(S)\leqslant\tilde{\xi}_n(S)=\frac{15}{32\sqrt{2}\,n}\left[\frac{SG}{3n^2}(1+cG)^4\right]^{(3/\sqrt{2})(S/n)}\leqslant 1, \qquad (21)$$

а при $(6n^2/S)\leqslant G<1$

$$\eta_n(S)\leqslant\tilde{\eta}_n(S)=\left(45/16\sqrt{2}\right)(n/SG)\exp(-2\gamma),$$
$$\xi_n(S)\leqslant\tilde{\xi}_n(S)=\frac{15}{32\sqrt{2}\,n}\,\frac{\exp(-2\gamma)}{1+(G/3)-(4/3)G^{1/2}}, \qquad (22)$$

где

$$2\gamma=\left(9\pi/2\sqrt{2}\right)(n/G)\left[1-(4/9)G(1+cG)^4\right]^{1/2}(1+cG)^{-4}.$$

В первом случае при $(SG/6n^2)\leqslant 1$ значения энергии КСС $E_{nl}(S)$ значительно меньше энергии связи плоскостного состояния (11). При этом, как следует из (21) и (20), функции $\eta_n(G_n, S)$ и $\xi_n(G_n, S)$ резко падают с ростом радиуса ДЧ S и практически стремятся к нулю.

Если же энергия КСС значительно превышает энергию связи плоскостного состояния (11), то в соответствии с (22) и (20) $\eta_n(S)\leqslant\xi_n(S)$. В этом случае определяющим условием является малость $\xi_n(S)$, которая зависит только от $G_n(S)$. С ростом параметра $G_n(S)$ величина $\xi_n(S)$ растет, что соответствует приближению уровня энергии $E_{nl}(S)$ к вершине барьера.

На рис. 2 приведены функции $\xi_n(S, G_n)$ и $\tilde{\eta}_n(S, G_n)$. Из хода этих функций следует, что КСС с $n=1, 2$ являются слабо уширенными ($\tilde{\eta}_n(S, G_n)\leqslant 1$) даже при таких немалых значениях параметра G_n, как $G_1\leqslant 0.6$ и $G_2\leqslant 0.5$. Учитывая завышение величины $\tilde{\Gamma}_{nl}(S)$, можно считать, что большая часть всей зоны КСС имеет малую ширину.

Следует отметить, что для фиксированного уровня энергии $E_{nl}(S)$ параметр $G_n(S)=(3/8)n^4S^{-1}E_{nl}(S)$ и ширина этого уровня $\Gamma_{n,l}(E_{n,l}, S)$ в соответствии с (22) падает экспоненциально с ростом S, а сам уровень КСС $E_{nl}(S)$ при $S\to\infty$ переходит в уровень стационарных состояний над плоской поверхностью раздела [14].

4. Термическая диссоциация рассмотренных КСС определяется энергией активации

$$E^d_{nl}(S,\ G_n)=V_m(l,\ S)-E_{nl}(S). \qquad (23)$$

Учитывая формулы (8), (9), (15) и (20), представим энергию активации $E^d_{nl}(S, G_n)$ (23) в таком виде

$$E^d_{nl}(S,\ G_n)=\frac{6n^2}{S}\left(1+\frac{G_n}{3}-\frac{4}{3}G_n^{1/2}\right)E_n^{\max}(S). \qquad (24)$$

Для высоких КСС с квантовыми числами n и L, удовлетворяющими условию $(L/n)^{2/3}\gg 1$, энергия активации E^d_{nl} (24) с учетом формул (11) и (14) принимает вид

$$E^d_{nl}(S,\ G_n)=\left(1+\frac{G_n}{3}-\frac{4}{3}G_n^{1/2}\right)|E_n(\infty)|. \qquad (25)$$

Из формулы (25) следует, что с ростом параметра G_n энергия активации E^d_{nl} уменьшается. Например, для КСС с энергией $E_{nl}(S)$, равной половине ширины зоны КСС, $E^d_{nl}(S, G_n=0.5)=0.22\,|E_n(\infty)|$, и только для низких состояний с $G_n=0.2$ энергия активации $E^d_{nl}(S,\ G_n=0.2)\approx 0.5\,|E_n(\infty)|$

будет составлять заметную долю от величины $E_n(\infty)$ (11). Поэтому изучаемые здесь КСС носителей заряда будут долгоживущими в полупроводниковых матрицах типа CdS, GaAs или GaSe, где характерные энергии дырочных состояний $E_1(\infty) \sim 10^{-2}$ эВ.

Наблюдавшееся в [15] уменьшение подвижности носителей тока в германии n-типа, легированного сурьмой, связывалось с локализацией электронов на кластерах сурьмы размером $a \sim 10^2 \div 10^3$ Å.

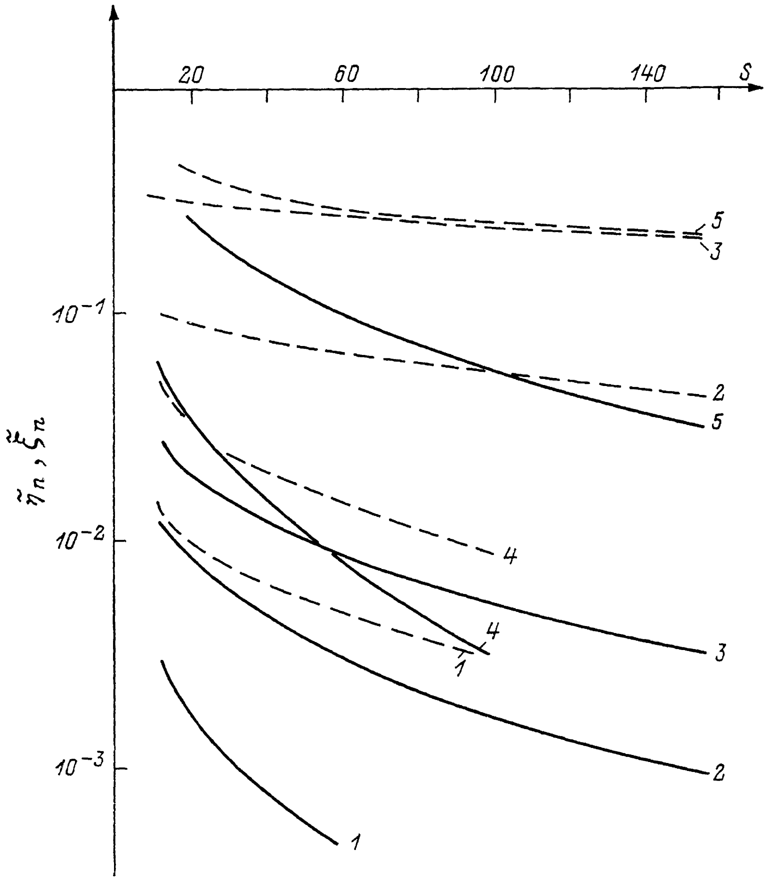

Рис. 2. Параметры уширения квазистационарных состояний $\tilde{\eta}_n$, ξ_n как функции радиуса S при $l \gg n$ для некоторых значений $G_n = E_{nl}(S)/E_n^{\max}(S)$.

$\tilde{\eta}$ — сплошные линии, ξ — штриховые. 1 — $n=1$, $G_1=0.45$; 2 — $n=1$, $G_1=0.56$; 3 — $n=1$, $G_1=0.65$; 4 — $n=2$, $G_2=0.36$; 5 — $n=2$, $G_2=0.45$.

На таких достаточно больших частицах Sb $a \sim 10^3$ Å ($S \sim 10^2$) могут возникать КСС электрона. Обычно длина свободного пробега носителей в полупроводниках (в частности, в Ge) значительно больше таких размеров [16]. Например, на частице сурьмы радиусом $S = 10^2$ может существовать значительное число КСС электрона с квантовыми числами ($n=1$, $l \leqslant 600$) и энергией $E_{1,\,l} \leqslant E_1^{\max} = 1.034 \cdot 10^{-1}$ эВ [12]. Термическая диссоциация таких высоких КСС с энергией $E_{1,\,l} = 0.5\ E_1^{\max}$ ($G_1 = 0.5$) определяется энергией активации (25) $E_{1,\,l}^d \simeq 1.4 \cdot 10^{-3}$ эВ, что соответствует температуре $T = 16$ К. Уширение этих КСС $\Delta\tilde{\eta} \ll \xi \simeq 10^{-3}$ (рис. 2) является достаточно малым.

Следует отметить, что такие высокие КСС могут оказаться существенными в процессах рассеяния носителей заряда на частицах достаточно большого размера и приводить к сильному подавлению подвижности в полупроводниках [15] и в плотных парах [17]. При этом захват носителей на КСС возможен и без изменения их полной энергии.

В заключение подчеркнем, что зависимость уширения КСС носителей заряда η_{nl} (S) (8) и ξ_{nl} (S) (9) от размера частицы S дает возможность селектировать методами лазерной спектроскопии микронеоднородности в полупроводниках.

Список литературы

[1] Агранович В. М. Теория экситонов. М.: Наука, 1968. С. 384.
[2] Андо Т., Фаулер А., Стерн Ф. Электронные свойства двумерных систем. М.: Мир, 1985. С. 416.
[3] Агранович В. М., Мальшуков А. Г., Мехтиев М. А. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 3. С. 849—856.
[4] Агранович В. М., Мальшуков А. Г., Мехтиев М. А. // ЖЭТФ. 1972. Т. 63. № 6. С. 2274—2283.
[5] Агранович В. М. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 12. С. 3684—3691.
[6] Агранович В. М., Лозовик Ю. Е. // Письма в ЖЭТФ. 1973. Т. 17. № 4. С. 209—211.
[7] Лозовик Ю. Е., Нишанов В. Н. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 11. С. 3267—3272.
[8] Пермогоров С. А., Резницкий А. Н., Вербин С. Ю. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1985. Т. 49. № 10. С. 2019—2025.
[9] Резницкий А. Н., Пермогоров С. А., Наумов А. Ю. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1988. Т. 52. № 4. С. 691—696.
[10] Ефремов Н. А., Покутний С. И. // ФТТ. 1990. Т. 32, № 6. С. 1637—1643.
[11] Ефремов Н. А., Покутний С. И. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 1. С. 48—56.
[12] Ефремов Н. А., Покутний С. И. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 10. С. 2921—2930.
[13] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М.: Наука, 1974. С. 752.
[14] Препелица Б. В. // ФТП. 1969. Т. 3. № 9. С. 1403—1405.
[15] Шаховцов В. И., Шаховцова С. И., Шпинар Л. И., Ясковец И. И. // ФТП. 1977. Т. 11. № 10. С. 1967—1971.
[16] Зеегер К. Физика полупроводников. М.: Мир, 1977. С. 732.
[17] Krebs P., Girand V., Wantschik M. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 44. N 3. P. 211—213.

Криворожский
государственный педагогический институт

Поступило в Редакцию
26 февраля 1991 г.