

Предложенный нами метод может быть использован для определения σ_n/σ_p верхних уровней многозарядных акцепторов в полупроводниках.

Список литературы

- [1] Корнилов Б. В. // ФТТ. 1963. Т. 5. В. 11. С. 3306—3100.
- [2] Zavadskii Y. I., Kornilov B. V. // Phys. St. Sol. 1970. V. 42. P. 617—625.
- [3] Завадский Ю. И., Корнилов Б. В. // ФТП. 1971. Т. 5. В. 1. С. 69—76.
- [4] Рывкин С. М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М., 1963. 494 с.
- [5] Корнилов Б. В. // ФТТ. 1964. Т. 6. В. 5. С. 3721—3722.
- [6] Корнилов Б. В. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 6. С. 1329—1333.

Научно-исследовательский институт «Пульсар»
Москва

Получено 22.11.1989
Принято к печати 19.04.1990

ФТП, том 24, вып. 10, 1990

О ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ ЦЕНТРОВ С ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ ЭНЕРГИЕЙ В СТЕКЛАХ

Клингер М. И., Шпинар Л. И., Ясковец И. И.

Электронные локализованные состояния щели по подвижности стеклообразного полупроводника (СП), определяющие в существенной мере его электронные свойства, сводятся главным образом к основному и некоторым возбужденным состояниям автолокализованных (АЛ) синглетных электронных и дырочных пар (см. [1] и приведенные там ссылки). Такие АЛ состояния образуются благодаря взаимодействию локализованного носителя заряда с окружающими атомами случайной «мягкой конфигурации», для которой практически по одной степени свободы (моде) x атомного движения характерны аномально малая квазиупругая константа $k \ll k^{(0)} \approx M\omega_D^2$ и высокая деформационная восприимчивость $\chi = 1/k \gg \chi^{(0)} = 1/k^{(0)}$ (M — атомная масса конфигурации, ω_D — дебаевская частота). Концентрация c_a атомов в таких аномальных конфигурациях в СП велика; ее масштаб, оцененный как $c_a \approx 0.1$, универсален (в отличие от нестеклообразных твердых тел, для которых $0 \leq c_a \leq 0.01$; см. [1]). Взаимодействие электрона в характерном локализованном состоянии ψ_q малого размера $\rho_q (\leq a)$, приводящее к автолокализации, определяет равновесное атомное смещение x_1 и соответствующее понижение электронного терма: $\delta E_q(x_1) \equiv E_q(x_1) - E_q(0) < 0$ (a — среднее межатомное расстояние). При этом характерная энергия электронно-атомного взаимодействия в СП велика: $Q_0 \approx 3$ эВ. Максимальная возможная величина энергии автолокализации основного состояния синглетной электронной пары $W_2 (< 0)$, значительно превышающая таковую для одного электрона ($W_2 \approx 4W_1$), очень велика и сравнима с Q_0 . Фактически в СП величина $\max |W_2|$ может превышать ширину щели по подвижности $E_g (\leq 3$ эВ) и при этом быть реально недостижимой. В этой ситуации наибольшая величина $W_{2\max}$ для W_2 практически совпадает с шириной щели E_g вследствие неизбежной реализации в аморфной системе квантово-механического отталкивания понижающегося электронного терма от порога по подвижности для альтернативной зоны. Поскольку в СП $W_{2\max}$ значительно превышает характерную энергию U_c кулоновского (хаббардовского) отталкивания локализованных электронов, автолокализующихся на этой же мягкой конфигурации, корреляционная энергия U фактически отрицательна для основного состояния АЛ синглетной пары (характерного размера $\rho_0 \approx \rho_q$), а характерное значение $|U|_0$ велико и отвечает сильному межэлектронному притяжению:

$$U = E(2) + E(0) - 2E(1) = W_2 + U_c - 2W_1 < 0, \quad (1)$$

$$|U|_0 \simeq U_{\max} \simeq 1/2 W_{2\max} \simeq 1/2 E_g (\gg U_c).$$

Здесь $E(n)$ — энергия системы, заселенной n электронами (с наименьшим полным спином), при $n=0, 1$ или 2 . Масштаб концентрации c_2 характерных для щели по подвижности стабильных АЛ синглетных двухэлектронных состояний велик: $c_2 \approx 0.1 c_a \approx 10^{-2}$. Соответствующие атомные смещения x_2 велики — масштаба атомной единицы длины a_0 ($\approx 1 \text{ \AA}$), но носят все же почти гармонический характер в «мягких» атомных потенциалах: $\Gamma(x) \approx 1/2 k x^2 = 1/2 k^{(0)} \eta x^2$, η — случайны $U = E(2) + E(0) - 2E(1) = W_2 + U_c - 2W_1 < 0$. Сказанное справедливо и для д-дырочная симметрия для спектра щели):

$$W_{2\max}^{(e)} \simeq W_{2\max}^{(h)} \simeq E_g. \quad (2)$$

В этом сообщении представлены приближенное описание и анализ характера возбужденных состояний АЛ синглетной электронной (дырочной) пары, об основном состоянии которой шла речь выше.

Основные приближения. Рассмотрение проводится в рамках общего подхода теории АЛ состояний, в котором изменение энергии основного состояния системы n электронов при автолокализации описывается соотношением вида

$$\begin{aligned} E(n) &= \min E_n(x) \equiv E_n(x_n) = W_n(x_n) + U_c(x_n) \delta_{n,2}, \\ E_n(x) &= V(x) + n \delta E_q(x) + U_c(x) \delta_{n,2} \equiv W_n(x) + U_c(x) \delta_{n,2}, \\ \delta_{n,2} &\equiv \{1 \text{ при } n=2; 0 \text{ при } n \neq 2\}, \quad n=0, 1, 2. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь $W_n(x)$ — адиабатический потенциал системы, а $W_0(x) = \Gamma(x)$ — атомная потенциальная энергия в отсутствие электронов.

В подобном подходе рассмотрение возбужденных состояний АЛ электронных пар сопряжено с трудностями, подобными возникающим в теории поляронов и биполяронов малого радиуса (возбужденные состояния которых явно, по-видимому, не рассматривались). Суть в том, что возбужденные состояния, вообще говоря, имеют характерный размер ρ_{ex} , который может заметно превышать расстояние a ($\geq \rho_0 \approx \rho_c$). При этом требуется соответствующее расширение используемого базиса функций, которое в рамках учета дискретной атомной структуры может иметь лишь ограниченный модельный смысл. При качественном описании возбужденных состояний, однако, более общий смысл имеет альтернативное континуальное описание, хотя последнее здесь может находиться на грани области выполнения строгого критерия $\rho_{ex} \gg a$ (реально здесь, скорее, $\rho_{ex}/a \approx 2 \div 3$). Однако континуальное приближение оказалось качественно адекватным даже для анализа основного состояния полярона малого (и промежуточного) радиуса (см., например, [2, 3]). В этой связи мы полагаем, что оно тем более применимо для качественного рассмотрения возбужденных состояний АЛ электронных пар в СП.

Описание возбужденных состояний АЛ синглетных электронных пар в этом приближении можно осуществить посредством рассмотрения функционала энергии системы, состоящей из затравочной электронной пары и атома (атомов) мягкой конфигурации, взаимодействующих между собой, а также с окружающей средой:

$$\begin{aligned} E_2(x; \psi, \rho) &= \iint (d\mathbf{r}_1) (d\mathbf{r}_2) \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 + \frac{e^2}{\varepsilon |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \\ &- 2\gamma_g^* \iint (d\mathbf{r}_1) (d\mathbf{r}_2) |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 \Phi_g^*(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}) - \gamma_d^* \int (d\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \Phi_d^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) - \\ &- 2\gamma_g^* \iint (d\mathbf{r}_1) (d\mathbf{r}_2) \rho(\mathbf{r}_2) |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 + \frac{1}{2} \beta_v \int (d\mathbf{r}) \rho^2(\mathbf{r}) + V(x). \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь \mathbf{r} и $\mathbf{R} = (x, y, z)$ — координаты электрона и атома соответственно. Первое слагаемое в (4) описывает электронную систему, второе — ее связь с мягкой конфигурацией, а последние два слагаемых — потенциальные (упругие) энергии деформируемой окружающей среды с дилатацией $\rho(\mathbf{r})$ и мягкой кон-

фигурации. Слагаемые, определяемые параметрами взаимодействий γ_d^s и $\gamma_{e^*}^s$, характеризуют соответственно связи мягкой конфигурации и электронной системы со средой.

Поскольку в СП межатомные связи носят преимущественно ковалентный характер, эти взаимодействия можно рассматривать как короткодействующие в том смысле, что

$$\Phi_d^{e^*,s}(r-R) \approx \Phi_{d0}^{e^*,s} \exp\{-\alpha_{e^*,s} \frac{1}{2} (r-R)^2\}, \quad (5)$$

где $\alpha_{e^*,s} \equiv \rho_{e^*,s}^{-1}$, $\rho_{e^*,s}$ — радиус соответствующего взаимодействия, а $\Phi_{d0}^{e^*,s}$ практически постоянны. При этом, однако, для рассматриваемого взаимодействия мягкой конфигурации (при возможном моделировании, например, упругим диполем) со средней радиусе ρ_s может заметно, но не на порядки величин превышать межатомное расстояние (грубые модельные оценки показывают, что реально $\rho_s/2a \approx 2$: см., например, [4]).

Согласно (3), минимизация выражения (4) по ρ дает возможность получить адиабатический потенциал рассматриваемой системы. Опуская член, описывающий самовоздействие мягкой конфигурации, получаем следующее выражение:

$$E_2(\psi; x) = \iint (dr_1)(dr_2) \psi^*(r_1, r_2) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_2}^2 + \frac{e^2}{\epsilon |r_1 - r_2|} \right] \psi(r_1, r_2) -$$

$$- 2\gamma_d^s x \iint (dr_1)(dr_2) \Phi_d^s(r_2 - R) |\psi(r_1, r_2)|^2 + V(x) -$$

$$- 2\gamma_{d1}^s x \iint (dr_1)(dr_2) \Phi_d^s(r_2 - R) |\psi(r_1, r_2)|^2 - 2(\gamma_{d1}^s)^2 \beta_s^{-1} \int (dr_2) \left(\int (dr_1) |\psi(r_1, r_2)|^2 \right)^2. \quad (6)$$

Здесь последнее слагаемое описывает взаимодействие между электронами, определяемое взаимными деформациями внешней среды (эффект полярионного типа), а предпоследнее — взаимодействие между мягкой конфигурацией и деформацией среды, вызванной электронами.

Возможные типы возбуждений. Для аморфных систем СП, для которых характерно отношение (2), можно выделить по крайней мере три класса возбуждений автолокализованных синглетных электронных пар: 1) одноэлектронное возбуждение $[(1e), (1h)]$, радиус которого мало отличается от радиуса основного состояния $\rho_0 (\leq a)$ и которое отвечает однократной ионизации АЛ электронной пары; 2) синглетное двухэлектронное возбуждение, «асимметричное» $(2e)_{ex}^* \equiv \{(1e) + e^*\} \{(2h)_{ex}^* \equiv \{(1h) + h^*\}\}$,¹ в котором состояние одного из носителей $[(1e), (1h)]$ мало отличается от основного, тогда как состояние другого локализовано слабее (e^*, h^*), или «симметричное», в котором оба носителя возбуждены одинаково и локализованы слабее, чем в основном состоянии; 3) триплетное возбуждение, радиус которого тоже заметно превышает межатомное расстояние.

Для определенности рассмотрим подробнее ситуацию для асимметричных синглетных двухэлектронных возбуждений. Пренебрегая пространственной корреляцией электронов (учет которой не изменяет качественно результатов), такие возбужденные состояния можно приближенно описать волновой функцией вида

$$\psi_{ex}(r_1, r_2) \approx \text{const} \exp\left\{-\frac{x_1}{a} r_1 - \frac{x_2}{a} r_2\right\} r_2 \cos \theta_2. \quad (7)$$

Здесь параметр x_1 характеризует радиус основного АЛ состояния s -типа, тогда как x_2 — радиус более слабо локализованного АЛ состояния p -типа. Дальнейший анализ характерной ситуации можно показать на примере актуального случая, для которого радиус a/x_2 возбуждаемого состояния одного из электронов заметно превышает эффективный размер мягкой конфигурации $\alpha_d^{-1} \equiv \rho_d (\approx a)$, но меньше эффективного радиуса взаимодействия со средой

¹ Именно такие возбуждения определяют один тип центров люминесценции с пороговой энергией возбуждения $E_x \approx E_g$ и энергией люминесценции $E_l \approx 1/2 E_g$ (см. [1]).

($\rho_s \equiv 1/\alpha_s$).² Последнее условие может также реализоваться в СП в соответствии с комментарием, касающимся соотношения (5).

При выполнении этих условий, коль скоро

$$\Lambda_{2s} \equiv 2a\alpha_s/\chi_2 \equiv 2\rho(\frac{a}{x})/\rho_s \ll 1, \quad \Lambda_{2e} \equiv 2\rho(\frac{a}{x})\alpha_e \ll 1, \quad (8)$$

а также (как обычно) $\Lambda_{1e, s} \equiv a\alpha_{e, s}/x_1 < 1$, из соотношения (6) можно получить следующее выражение для соответствующего адиабатического потенциала возбужденной системы (с точностью до малых членов $\sim \Lambda_{1e, s}$ и $\Lambda_{2s}, \Lambda_{2e}$):

$$E_{\text{экс}}^{(a)}(x_1, x_2; x) \simeq \frac{1}{2}(x_1^2 + x_2^2) + \frac{1}{2}g_e x_2 - g_d^2 [1 - \frac{3}{2}\Lambda_{1e}^2] - g_d^2 [1 - \frac{3}{2}\Lambda_{2s}^2 - \frac{3}{16}\Lambda_{2e}^2] + \frac{1}{2}g_d^2 x^2 \simeq 0, \quad (9)$$

где $\varepsilon_0 \equiv \hbar^2/2ma^2$, $g_e \equiv 5/16e^2/a\varepsilon_0$, $g_d^e \equiv \gamma_d^e/2\varepsilon_0$, $g_d^s \equiv \gamma_d^s\gamma_d^i/2\varepsilon_0\beta_s$, $\beta_d = \hbar^{(0)}\eta/2\varepsilon_0$. В соотношении (9) пренебрегали сравнительно малым «поляронным» вкладом взаимодействия электронов со средой (при актуальных $g_d^e \gg g_d^s$). При оптическом возбуждении (франк-кондоновском переходе) радиус локализации $a/\chi_3^{(0)}$ возбужденного состояния АЛ синглетной электронной пары определяется условием $dE_{\text{экс}}^{(a)}(x_1, x_2; x_2)/dx_2 = 0$, где атомное смещение x_2 определяется минимумом адиабатического потенциала для основного состояния синглетной пары: $x_2 \simeq (2g_d^e/\beta_d a)(1 - \Lambda_{1e}^2)$. Соответствующая точка $E_{\text{экс}}^{(0)}$ на кривой адиабатического потенциала $E_{\text{экс}}^{(a)}(x)$

$$E_{\text{экс}}^{(0)} \equiv E_{\text{экс}}^{(a)}(x_1, x_2^{(0)}; x_2) \simeq \frac{1}{2}[x_1^2 + (x_2^{(0)})^2] + \frac{1}{2}g_e x_2^{(0)} - g_d^2 [1 - \frac{15}{16}\Lambda_{2s}^2] - \Delta_{1e}^2 (g_d^e)^2/\beta_d a^2 \simeq \varepsilon_0. \quad (10)$$

Можно видеть, что пороговая энергия оптического рождения рассматриваемого возбуждения близка к ширине щели

$$E_{\text{экс}}^0 - E_n (n=2) \simeq 2\varepsilon_n (g_d^e)^2/\beta_d a^2 \simeq E_g$$

при соответствии между рассматриваемым континуальным приближением и более ранними оценками [1].

Выражение (10) для $E_{\text{экс}}^{(a)}(x_1, x_2; x_2)$ имеет минимум при

$$x_2 = x_2 \simeq \begin{cases} [15g_d^e (a\alpha_s)^2/2]^{1/2} \equiv x_2' & \text{для } x_2' > g_e/2, \\ [15g_d^e (a\alpha_s)^2/g_e]^{1/2} \equiv x_2'' & \text{для } x_2' < g_e/2. \end{cases} \quad (11)$$

Последние соотношения определяют радиус локализации³ рассматриваемого возбужденного состояния $\rho_{\text{экс}}^{(a)} \equiv a/x_2$, заметно превышающий радиус $\rho_0 \simeq a/x_1$ локализации. Таким образом, с помощью (7)–(10) можно выявить и описать асимметричные возбужденные состояния АЛ синглетных электронных пар. В их формирование существенный вклад вносит взаимодействие с окружающей электрон и мягкую конфигурацию деформируемой средой ($\rho_{\text{экс}} \rightarrow \infty$ при $g_d^e \rightarrow 0$). Энергия связи асимметрично возбужденного электрона существенно меньше энергии связи АЛ синглетной пары в основном состоянии, а адиабатический потенциал этого асимметричного возбуждения с точностью до величин $(x_2/x_1)^2 \ll 1$, $(a\alpha_s/x_1)^2 \ll 1$ и $(a\alpha_s/x_2)^2 \ll 1$ совпадает с адиабатическим потенциалом для одноэлектронного ($n=1$) возбужденного состояния АЛ пары, рожденного при ионизации последней.

Однако минимумы адиабатических потенциалов для рассмотренных здесь асимметричного и одноэлектронного возбуждений в конфигурационном (x) пространстве разделены потенциальным барьером. (Результаты детального анализа этих потенциалов, их минимумов и высоты барьера будут обсуждены в другой работе).

Наконец, аналогично можно выявить и описать симметричное электронное состояние с волновой функцией вида

$$\psi_{\text{экс}}^{(s)}(r_1, r_2) \propto \exp\{- (x_2/a)(r_1 + r_2)\} r_1 r_2 \cos \theta_1 \cos \theta_2,$$

пороговая энергия рождения которого $\approx 2E_g$.

² Анализ других возможных случаев может быть осуществлен аналогично. По-видимому, качественно похожая ситуация имеет место и при $2\rho_{\text{экс}}^{(a)} > \rho_s > \rho_{\text{экс}}^{(a)}$ (но не при $\rho_{\text{экс}}^{(a)} > \rho_s$, когда асимметричное возбужденное состояние вряд ли существует).

З явлениях, индуцированных щелевым светом ($\hbar\omega \approx E_g$), в СП основную роль играют одноэлектронные и асимметричные двухэлектронные возбуждения АЛ пар.

Список литературы

- [1] Klinger M. I. // Phys. Rep. 1988. V. 165. N 5-6. P. 275—397.
- [2] Toyozawa Y. // Progr. Theor. Phys. 1961. V. 26. P. 291—302.
- [3] Emin D., Holstein T. // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 36. P. 323—326.
- [4] Novick A. S., Heller W. R. // Adv. Phys. 1963. V. 12. P. 25—93.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получено 5.12.1989
Принято к печати 14.05.1990

ФТП, том 24, вып. 10, 1990

ПОЛЕВОЕ ГАШЕНИЕ ЭКСИТОННОЙ ФОТОПРОВОДИМОСТИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ

Кязым-заде А. Г., Ахмедов А. А., Гасанова Ф. А.,
Султанова А. Г.

Экситонный эффект в полупроводниках приводит к появлению максимумов и минимумов в спектральной характеристике [1] и к отрицательной фотопроводимости [2]. В работе [3] показано, что термополевое гашение экситонной фотопроводимости приводит к образованию N -участков на ВАХ.

В данной работе исследованы ВАХ и фотоэлектрические свойства диодных структур на основе монокристаллов InSe в области экситонного поглощения. Диодные структуры получались термическим испарением чистого индия при вакууме 10^{-5} мм рт. ст. на холодной свежесколотой поверхности монокристаллов InSe, полученных методом медленного охлаждения при постоянном градиенте температур. Омические контакты создавались эвтектикой In—Ga или серебряной пастой. Исследования проводились при температуре 77 К.

Установлено, что ВАХ исследованных структур носят диодный характер. В некоторых образцах наблюдаются неустойчивость тока и N -образная ВАХ при обратном смещении, как это показано на рис. 1. Отношение токов в максимуме и минимуме ВАХ при этом составляет $J_{\max}/J_{\min} \approx 25$. Результаты исследований кинетики тока при различных смещениях позволяют предположить, что наблюдаемая N -образная ВАХ связана с туннелированием носителей заряда через глубокие центры в объеме монокристаллов InSe и пробоем рекомбинационных барьеров в относительно сильных электрических полях. Наличие рекомбинационных барьеров и возможность их пробоя в монокристаллах InSe в относительно сильных электрических полях были указаны нами в [4], а наличие глубоких уровней подтверждается результатами исследований термостимулированных токов и обнаружением отрицательной фотопроводимости в монокристаллах InSe с омическими контактами [5].

Изучение фотоэлектрических свойств изготовленных структур показало, что форма спектра fotocувствительности зависит от величины внешнего смещения, как это приведено на рис. 2. При отсутствии внешнего смещения и наличии прямого смещения (рис. 2, кривая 1) в спектре fotocувствительности наблюдается интенсивный максимум при длине волны $\lambda = 0.925$ мкм ($h\nu = 1.34$ эВ), который связан с распадом экситонов на свободные носители тока, о чем свидетельствует обнаружение соответствующего максимума в спектре поглощения [6]. Далее, при длине волны $\lambda \approx 0.910$ мкм ($h\nu \approx 1.36$ эВ), соответствующей ширине запрещенной зоны монокристаллов InSe при 77 К для прямых переходов [6], наблюдается относительно слабый максимум. Спектр fotocувствительности при этом фактически повторяет форму спектра поглощения, приведенного в [6]. Однако интенсивность экситонной линии уменьшается при наличии