

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

ИОНЦ «Нанотехнологии и перспективные материалы»

Физический факультет

Кафедра физики конденсированного состояния

Физика низкоразмерных систем
Учебное пособие

В.Н. Неверов, А.Н. Титов

Екатеринбург
2008

Часть 1 Низкоразмерные системы. Электронные свойства.

Глава 1 Размерное квантование и квантово-размерные структуры.

1.1. Принцип размерного квантования.

Рассмотрим вначале электрон массой m в бесконечно глубокой одномерной прямоугольной потенциальной ямы: в интервале $0 < z < L$ потенциальная энергия равна нулю $U(z) = 0$, а вне этого интервала обращается в бесконечность $U(z) = \infty$ (рис. 1). Движение частицы происходит только на ограниченном отрезке $z = 0, L$, и граничное условие в этих точках $\psi(0) = \psi(L) = 0$.

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U \psi = E \psi. \quad (1.1)$$

Решение этой задачи является волновые функции и энергетические уровни квантовых состояний:

$$\psi_n(z) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi n}{L} z\right), \quad (1.2)$$

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2, \quad n = 1, 2, 3, \quad (1.3)$$

Значения энергии уровней пространственного квантования неэквидистантны и уменьшаются пропорционально квадрату ширины потенциальной ямы L^2 .

Для описания состояния электрона необходимо три квантовых числа¹. Рассмотрим движение электрона в очень тонкой металлической или полупроводниковой пленке. Учитывая энергию движения электрона в плоскости $(x, y)^2$ получаем:

$$E = E_n + \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m}, \quad (1.4)$$

где p_x и p_y – компоненты импульса в плоскости слоя.

Заметим, что за счет непрерывной компоненты энергетического спектра $p^2/2m = (p_x^2 + p_y^2)/2m$ электроны, принадлежащие одному и тому же уровню E_n , могут иметь любую энергию от E_n до бесконечности (рис. 1.1, б). Такую совокупность состояний называют подзоной размерного (пространственного) квантования.

Пусть все или почти все электроны в системе имеют энергии, меньшие E_2 , и потому принадлежат нижней подзоне пространственного квантования (необходимые условия этого будут обсуждаться в параграфе 2). Тогда никакой упругий процесс (например, рассеяние на примесях или акустических фононах), равно как и рассеяние электронов друг на друге, не может изменить квантовое число n , переводя электрон на

¹ Наш мир трехмерен, поэтому для описания состояния электронов (без учета внутренней степени свободы – спина) нужно три квантовых числа. Так для свободного электрона такими квантовыми числами являются проекции импульса (p_x, p_y, p_z) , а для состояний электронов в атоме основное квантовое число, орбитальное квантовое число, проекция орбитального квантового числа (n, l, m_l) .

² Здесь предполагается, что зависимость энергии от импульса изотропно. В этом случае можно воспользоваться правилом [Ландау Кв.мех.]. Если гамильтониан системы представляет собой сумму двух или нескольких частей, $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$, содержит только координаты q_1 , а другая – координаты q_2 , то собственные функции оператора \hat{H} могут быть написаны в виде произведений собственных функций операторов \hat{H}_1 и \hat{H}_2 , а собственные значения энергии равны суммам собственных значений этих операторов.

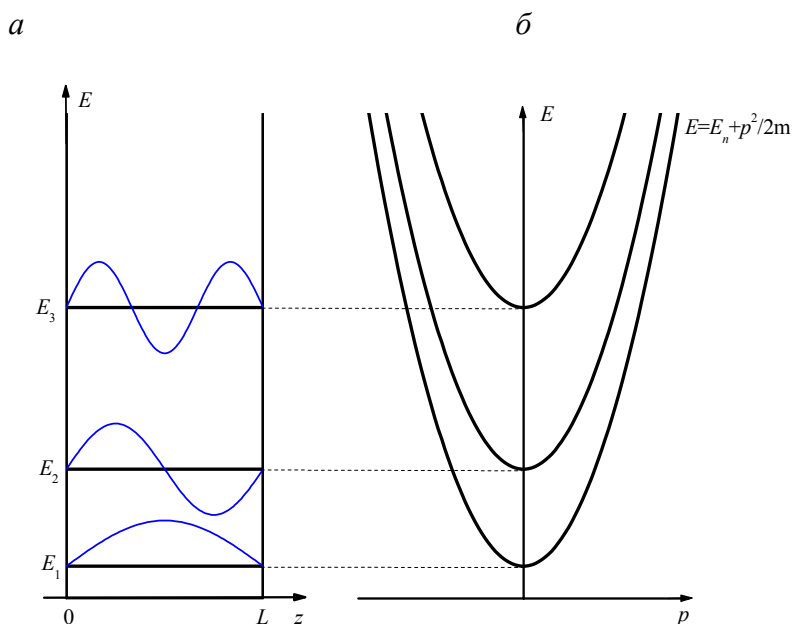


Рис.1.1 Энергетический спектр квантово-размерной структуры.

вышележащий уровень, поскольку это потребовало бы дополнительных затрат энергии. Это означает, что электрон при упругом рассеянии могут изменять только свой импульс в плоскости xu , т.е. ведут себя как чисто двумерные частицы. Поэтому квантово-размерные структуры, в которых заполнен лишь один квантовый уровень, часто называют двумерными электронными структурами (если заполнено больше одного уровня – квазидвумерными).

Если движение носителей ограничено не в одном, а в двух направлениях, то в этом случае носители могут свободно двигаться лишь в одном направлении, вдоль нити (пусть это будет ось x). В поперечном сечении (плоскость uz) энергия квантуется и принимает дискретные значения E_{mn} (как любое двумерное движение, оно описывается двумя квантовыми числами, m и n). Полный спектр при этом тоже является дискретно-непрерывным, но лишь с одной непрерывной степенью свободы:

$$E = E_{mn} + \frac{p_x^2}{2m}, \quad (1.5)$$

По аналогии с пленочными структурами, имеющими спектр (1.5), данные системы называются одномерными электронными структурами или квантовыми нитями. Спектр квантовых нитей также представляет собой совокупность подзон пространственного квантования, но уже не двумерных, а одномерных.

Наконец, существуют технологические возможности создать квантовые структуры напоминающие искусственные атомы, где движение ограничено во всех трех направлениях. Здесь энергетический спектр уже не содержит непрерывной компоненты, т.е. не состоит из подзон, а является чисто дискретными. Как и в атоме, он описывается тремя дискретными квантовыми числами (не считая спина) и может быть записан в виде $E = E_{lmn}$, причем, как и в атоме, энергетические уровни могут быть вырождены. Подобные системы носят название нуль-мерных электронных структур или квантовых точек.

В низкоразмерных системах квантование происходит, когда длина волны де Бройля ($\lambda = h/p = h/(2mE)^{1/2}$) носителей заряда становится сравнима с шириной потенциальной ямы. Уровни пространственного квантования отвечают стоячие волны условием образования, которых $n\lambda/2 = L$, где n – номер уровня пространственного квантования.

Потенциальная яма цепочки атомов.

В реальных структурах потенциальная яма состоит из дискретных атомов. Поэтому рассмотрим одномерную цепочку из N атомов в бесконечно глубокой потенциальной яме шириной $L = Na$, где a – постоянная решетки. Волновые вектора k определяются узлами обратной решетки. Каждому состоянию, которому отвечает стоячая волна, соответствуют два волновых вектора k и $-k$, один из которых отвечает движению вперед, а второй назад. Значение волновых векторов равно:

$$k_n = \pm \frac{\pi}{Na} n = \pm \frac{\pi}{L} n, \quad n = 1, 2, \dots, N-1. \quad (1.6)$$

Все волновые вектора лежат внутри первой зоны Бриллюэна $k_n < \pi/a$. Используя стандартные уравнения $p = \hbar k$ и $E = p^2/2m$ ³, для E_n получается формула (1.3), но при этом количество подзон пространственного квантования становится конечным и равно числу элементарных ячеек вошедших в потенциальную яму⁴ N в направлении квантования Рис.1. 2. В частности, когда есть только один проводящий слой (например диалкогениды переходных металлов, высокотемпературные сверхпроводники и др.), то существует только одна двумерная зона.

Наличие квантовой ямы приводит к тому, из непрерывного спектра выделяется конечное число дискретных уровней.

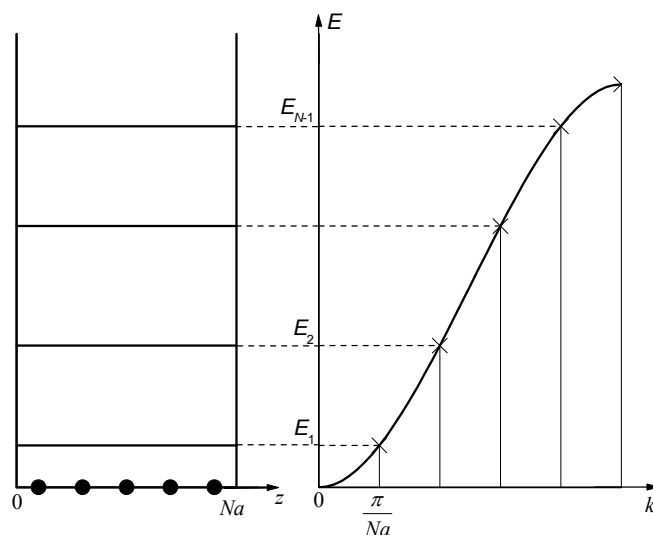


Рис.1. 2 Квантовая яма с конечным числом элементарных ячеек.

1.2. Условия наблюдения размерных эффектов.

Для того чтобы квантование энергетического спектра могло проявляться в каких-либо наблюдаемых эффектах, расстояние между энергетическими уровнями $E_{n+1} - E_n$ должно быть достаточно велико. В первую очередь оно должно значительно превосходить тепловую энергию носителей:

³ В этом случае, когда $k_n \sim \pi/a$, уже нельзя считать что $m = \text{const}$, а начинает зависеть от энергии $m(E)$, по мере того как закон дисперсии $E(k)$ отклоняется от квадратичного.

⁴ Это отражает известный результат для рассмотрения кристаллической решетки с граничными условиями Борна–Кармана, где число разрешенных значений k равно числу элементарных ячеек входящих в параллелепипеде периодичности [см. например Ашкрофт, Мермин].

$$E_{n+1} - E_n \gg k_B T \quad (1.7)$$

поскольку в противном случае практически одинаковая заселенность соседних уровней и частые переходы носителей между ними делают квантовые эффекты ненаблюдаемыми.

Если электронный газ вырожден и характеризуется энергией Ферми E_F , то желательно также выполнение условия

$$E_{n+1} - E_n \geq E_F \quad (1.8)$$

(условие (1.7) при этом выполняется автоматически, поскольку для вырожденного газа $k_B T \ll E_F$). При невыполнении указанного условия заполнено много квантовых уровней и квантовые размерные эффекты, будучи в принципе наблюдаемыми, имеют весьма малую относительную величину.

Существует еще одно необходимое требование для наблюдения квантовых размерных эффектов. В реальных структурах носители всегда испытывают рассеяние на примесях, фононах и др. Интенсивность рассеяния обычно характеризуется временем релаксации импульса τ , более подробно обсуждаемым в главе 5, и связанным прямой пропорциональностью с другой важной характеристикой носителей – их подвижностью $\mu = e\tau/m$. Величина τ представляет собой среднее время жизни в состоянии с данными фиксированными квантовыми числами (например, n, p_x, p_y для двумерного электронного газа). В силу соотношений неопределенности конечное значение τ влечет за собой неопределенность в энергии данного состояния $\Delta E \sim \hbar/\tau$. Очевидно, что говорить о наличии в системе отдельных дискретных уровней можно лишь в случае, когда расстояние между ними превышает неопределенность ΔE , т. е. при выполнении условия

$$E_{n+1} - E_n \gg \frac{\hbar}{\tau} = \frac{\hbar e}{m\mu} \quad (1.9)$$

Поскольку расстояние между уровнями размерного квантования пропорционально $1/L^2$ (см. (1.3)), то из (1.7) – (1.9) следует, что для наблюдения квантовых размерных эффектов необходимы малые размеры структур, достаточно низкие температуры и высокие подвижности носителей, а также не слишком высокая их концентрация.

Приведем некоторые конкретные оценки. Чтобы наблюдать квантовые размерные эффекты в полупроводниках с $m = 0.1m_0$ (m_0 – масса свободного электрона) при температурах вплоть до комнатной, необходимо иметь $a < 10$ нм. При этом подвижность носителей должна заметно превосходить величину $1000 \text{ см}^2/(\text{Вс})$. Если изготовить столь малые структуры не представляется возможным (проблемы технологии квантовых размерных структур обсуждаются в главе 2), то наблюдение квантовых эффектов возможно лишь при пониженных температурах и требует более высоких подвижностей носителей.

Заметим также, что в соответствии с требованием (1.8) металлические структуры мало подходят для наблюдения квантовых размерных эффектов, поскольку E_F , в типичных металлах составляет несколько электронвольт, что заведомо больше любых расстояний между уровнями. Полупроводниковые или полуметаллические структуры здесь явно предпочтительнее.

1.3. Плотность состояний.

Проведем теперь расчет плотности электронных состояний в структурах различной размерности.

Будем считать спектр электронов изотропным и квадратичным:

$$\varepsilon = E - E_n = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1.10)$$

Плотность состояний есть число состояний приходящихся на единицу энергии в единице объема:

$$g^d(\varepsilon) = \frac{1}{V_d} \frac{\partial N}{\partial \varepsilon}, \quad (1.11)$$

здесь d – размерность системы (3, 2, 1); N – число электронных состояний, V_d – объем системы в зависимости от размерности системы, для куба со стороной L : $V_d = L^d$.

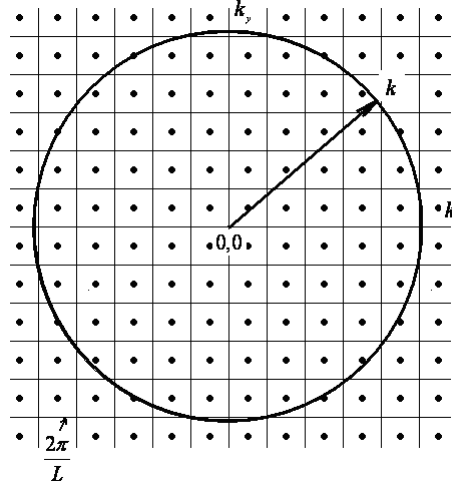


Рис.1. 3 К вычислению числа состояний у которых энергия меньше ε .

Двумерный случай.

Прежде всего, вычислим плотность состояний 2D электронов, находящихся в одной подзоне размерного квантования. Сначала определим число состояний, у которых энергия меньше ε . На одно состояние приходится $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2$ объем k -пространства⁵. Эти состояния находятся внутри круга радиуса $k = \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}$ и площадью πk^2 . Разделив площадь этого круга на площадь, приходящуюся на одно состояние (см. Рис.1. 3), найдем полное число состояний с энергией меньше ε (с учетом спина):

$$N^{2D} = \frac{\pi k^2}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2} \cdot 2 = L^2 \frac{m}{\pi \hbar^2} \varepsilon. \quad (1.12)$$

Здесь мы учли, что каждое состояние двукратно вырождено по спину. Используя (1.11) получим плотность состояний в одной подзоне пространственного квантования:

$$g^{2D}(\varepsilon) = \frac{m}{\pi \hbar^2}. \quad (1.13)$$

При энергиях, больших E_2 , возможно существование электронов не только в первой, но и в вышележащих подзонах. Каждая подзона будет давать дополнительный вклад в $g(E)$, такой же, как (1.13). Поэтому плотность состояний будет испытывать скачки, равные $m/\pi \hbar^2$ каждый раз, когда энергия электронов сравнивается с дном очередной подзоны E_n . Это позволяет обобщить (1.13) на случай произвольной энергии E :

⁵ Одно значение волнового вектора в одном направлении занимает длину π/L (см. (1.6)) и каждому состоянию отвечает 2 значения волнового вектора (рассуждение выше (1.6)) поэтому на одно состояние приходится $2\pi/L$ отрезок в одном направлении.

$$g^{2D}(\varepsilon) = \frac{m}{\pi\hbar^2} \sum_n \Theta(E - E_n), \quad (1.14)$$

где $\Theta(x)$ - единичная функция Хевисайда, равная единице при $x > 0$ и нулю при $x < 0$. На Рис.1. 4 приведен график этой ступенчатой функции.

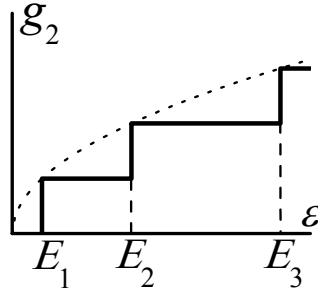


Рис.1. 4 Плотность состояний от энергии в двумерных проводниках. Пунктиром показана трехмерная плотность состояний, нормированная на толщину слоя.

Аналогично можно найти плотности состояний в трехмерном и одномерном случае.

Трехмерный случай.

На одно состояние приходится $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ объем k -пространства. Состояния находятся внутри шара радиуса $k = \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}$ и объемом $4\pi k^3/3$. Число состояний с учетом спина равно:

$$N^{3D} = \frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \cdot 2 = L^3 \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{3}{2}}. \quad (1.15)$$

И плотность состояний (1.11)

$$g^{3D}(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}}. \quad (1.16)$$

Пунктир на Рис.1. 4 отвечает графику этой функции.

Одномерный случай.

На одно состояние приходится $\frac{2\pi}{L}$ объем k -пространства. Состояния находятся внутри отрезка радиуса $k = \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}$ и длиной $2k$. Число состояний с учетом спина равно:

$$N^{1D} = \frac{2k}{\frac{2\pi}{L}} \cdot 2 = L \frac{2}{\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}}. \quad (1.17)$$

И плотность состояний (1.11) для одной подзоны пространственного квантования

$$g^{1D}(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2m}}{\pi\hbar} \varepsilon^{-\frac{1}{2}}. \quad (1.18)$$

Суммируя вклады от всех подзон получим окончательную формулу:

$$g^{1D}(E) = \frac{\sqrt{2m}}{\pi\hbar} \sum_{m,n} \frac{\Theta(E - E_{mn})}{\sqrt{E - E_{mn}}}, \quad (1.19)$$

На Рис.1. 5 приведен вид плотности состояний

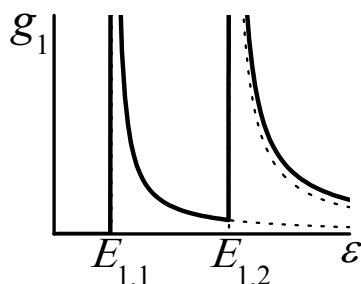


Рис.1. 5 Плотность состояний от энергии в одномерных проводниках. Пунктиром показаны вклады от отдельных подзон пространственного квантования.

1.4. Типы низкоразмерных систем.

Низкоразмерные структуры можно делить по способу образования электронного газа пониженной размерности или по виду потенциала ограничивающего электроны.

Треугольная квантовая яма.

Гетеропереходы

Рассмотрим образование двумерного квантового газа на примере наиболее удачной гетеропары GaAs/Al_xGa_{1-x}As. Величина x обычно изменяется от 0,15 до 0,35. Периоды кристаллических решеток в указанных соединениях отличаются не более чем на десятую долю процента.

В отсутствие доноров зоны на границе гетероперехода выглядели бы так, как показано на Рис.1. 6. Ширина запрещенной зоны в арсениде галлия составляет 1,5 эВ, а в твердом растворе Al_xGa_{1-x}As она всегда больше, например при $x = 1$, т.е. в чистом AlAs, ширина запрещенной зоны равна 2,2 эВ. Поскольку в слое AlAs ширина запрещенной зоны больше, чем у GaAs, то первый играет роль диэлектрика, а второй - полупроводника. Относительное расположение энергетических зон слева и справа от гетероперехода определяется атомной структурой полупроводников. Однако существует простое правило (правило Андерсена), согласно которому разность энергий дна зоны проводимости по обе стороны перехода ΔE_c равна разности значений электронного сродства χ двух полупроводников: $\Delta E_c = \chi_1 - \chi_2$ (χ - величина равна разности энергии электрона в вакууме и энергии дна зоны проводимости). Для пары GaAs/AlAs величина $\Delta E_c = 0.4$ эВ. Разрыв в валентной зоне определяется разностью потенциалов ионизации двух веществ.

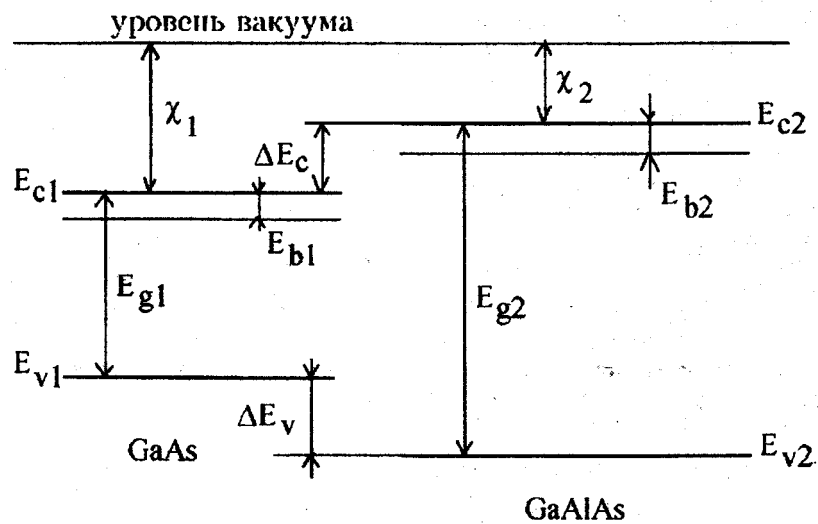


Рис.1. 6 Зонная диаграмма двух различных полупроводниковых материалов GaAs n-типа и AlGaAs p-типа). E_c - дно зоны проводимости, E_v - потолок валентной зоны, E_g - ширина запрещенной зоны, χ - химическое сродство, E_b - энергия донорного уровня. Индексы 1 и 2 относятся к узко- и широкозонному материалам (например, GaAs и AlGaAs) соответственно.

Электроны из легированной области, расположенной на некотором удалении от перехода, мигрируют и скапливаются по другую сторону перехода у дна зоны проводимости. Электрическое поле, создаваемое электронами в арсениде галлия и ионизированными примесями в сплаве арсенида галлия с алюминием, приводит к изгибу зон, и в возникающей квантовой яме образуется несколько уровней энергии. Характерный размер потенциальной ямы в GaAs в направлении, перпендикулярном гетерогранице, порядка или меньше длины волны де Бройля для электронов (которая составляет сотни ангстрем), поэтому движение электронов в этом направлении квантовано. При этом электроны могут свободно двигаться вдоль границы раздела материалов, то есть ведут себя как двумерные. На Рис.1. 7. На Рис.1. 8 представлен схематический вид гетероструктуры. В одиночном гетеропереходе возникает потенциальная яма треугольной формы.

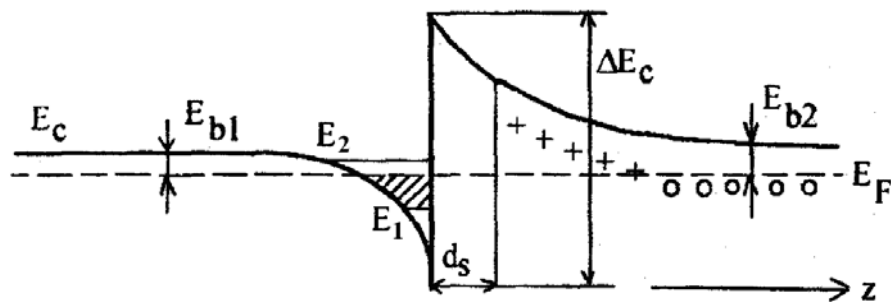


Рис.1. 7 Профиль дна зоны проводимости E_c гетероперехода. E_F - энергия Ферми, ΔE_c - разрыв зоны проводимости, E_1 и E_2 - уровни размерного квантования, d_s - ширина нелегированного слоя (спейсера). Плюсы - ионизированные примеси, светлые кружки - нейтральные примеси. Двумерные электроны в гетеропереходе заштрихованы.

5	n-GaAs
4	n-Ga _{1-x} Al _x As
3	i-Ga _{1-x} Al _x As
2	i-GaAs
1	GaAs(Cr)

Рис.1. 8 Схематическое изображение гетероструктуры 1 - подложка, 2 - изолирующий слой GaAs, 3 - нелегированный слой AlGaAs (спейсер), 4 - легированный слой AlGaAs, 5 - закрывающий легированный слой. Двумерный электронный газ находится на границе между 2 и 3 слоем со стороны GaAs.

Инверсионные слои в кремниевых структурах.

Типичной двумерной системой является инверсионный канал на поверхности кремния. Рассмотрим кремний p-типа Рис.1. 9, на поверхности которого находится слой диэлектрика (SiO₂). На диэлектрик нанесен металлический электрод, называемый затвором. Если на затвор подать отрицательное относительно объема полупроводника напряжение, то вблизи поверхности образуется область положительного пространственного заряда, т.е. обогащенный основными носителями заряда слой. Если же на затвор подано положительное напряжение, то зоны вблизи поверхности изгибаются вниз. Образуется отрицательный индуцированный заряд за счет ухода дырок валентной зоны или с нейтральных акцепторов из приповерхностной области: возникает обедненный слой. При увеличении положительного напряжения на затворе V_g число отрицательно заряженных неподвижных акцепторов возрастает, увеличивается изгиб зон и край зоны проводимости опускается ниже уровня Ферми. В возникающей потенциальной яме появляются электроны - неосновные носители. Когда поверхностная плотность электронов превышает концентрацию дырок, то говорят, что произошла инверсия поверхности, а образовавшийся слой электронов называют инверсионным. Этот слой отделен от объема полупроводника областью отрицательного заряда - так называемым обедненным слоем шириной z_d (см.Рис.1. 9). Рассматривая металлический затвор и инверсионный слой как две обкладки плоского конденсатора, легко заключить, что двумерная плотность электронов в слое n_s (плотность состояний электронов на единицу площади двумерного электронного газа) будет пропорциональна напряжению на затворе:

$$n_s = \frac{\kappa_d}{4\pi e d} (V_g - V_0), \quad (1.20)$$

где κ_d - диэлектрическая проницаемость диэлектрика; V_0 - пороговое значение напряжения, соответствующее открытию инверсионного канала, т.е. появлению в нем электронов.

Точно также на поверхности полупроводника n-типа может образоваться инверсионный дырочный слой, отделенный от объема областью положительного фиксированного заряда. В таких структурах плотность двумерных электронов можно варьировать от 10^{11} до 10^{13} см⁻². При больших концентрациях наступает пробой диэлектрика, а концентрации менее 10^{11} см⁻² не достижимы, так как из-за несовершенства границы раздела диэлектрик-полупроводник все носители локализуются. Толщина поверхностного слоя, заполненного электронами, составляет обычно 3-5 нм, а обедненного до 1 мкм. Случайный потенциал, связанный с заряженными примесями и структурными несовершенствами, ограничивает подвижность носителей заряда в

инверсионных слоях. Максимальные величины подвижностей достигают значений $5 \text{ м}^2/\text{Вс}$.

Полевые системы создаются в структурах на основе полупроводников $A^{III}B^V$. В них вместо слоя диэлектрика (SiO_2) используется обедненный слой возникающий в эффекте Шотки на границе металл-полупроводник.

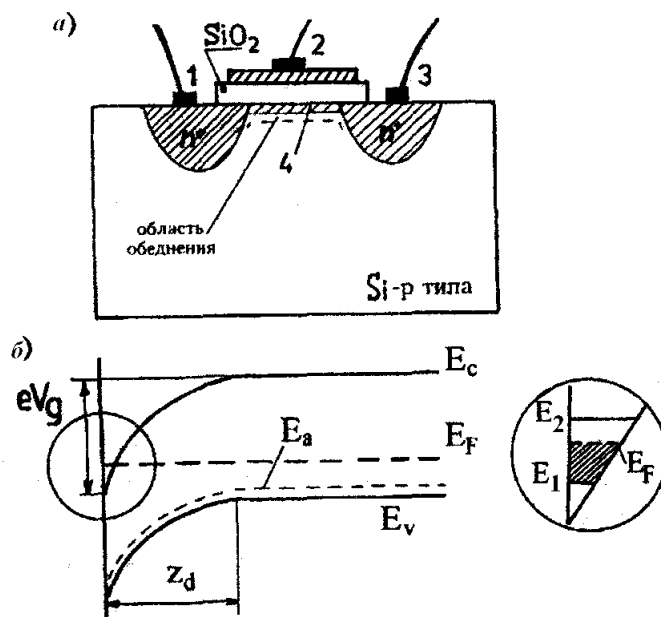


Рис.1. 9 Схема образования инверсионного слоя на поверхности кремния. а) 1,3 — низкоомные электроды сток-исток, 2 — затвор, 4 — инверсионный n-канал, б) схема энергетических зон вблизи границы раздела диэлектрик—полупроводник: E_c - дно зоны проводимости, E_v — потолок валентной зоны, z_d — область обеднения, E_F — уровень Ферми в полупроводнике, eV_g - потенциал на затворе; E_a - энергия акцепторного уровня

Дельта слои.

Укажем в заключение еще на один тип квантово-размерных структур с треугольной потенциальной ямой - так называемые дельта-слои. Это полупроводники с предельно неоднородным профилем легирования, где примесные ионы не распределены однородно по объему, а сосредоточены в очень тонком слое в один или несколько периодов решетки. Носители, образовавшиеся при ионизации примесей, удерживаются их зарядом вблизи плоскости слоя. Электрическое поле слоя ионов экранируется зарядом электронов, и результирующая потенциальная яма имеет вид, схематически показанный на Рис.1. 10, Отличительной чертой дельта-слоев является возможность получения в них очень высокой концентрации размерно-квантованных носителей (до значений порядка 10^{14} см^{-2}), заметно большей, чем в других описанных структурах. Однако подвижность носителей в них сравнительно невелика за счет рассеяния на большом количестве примесных ионов, лежащих непосредственно в плоскости слоя.

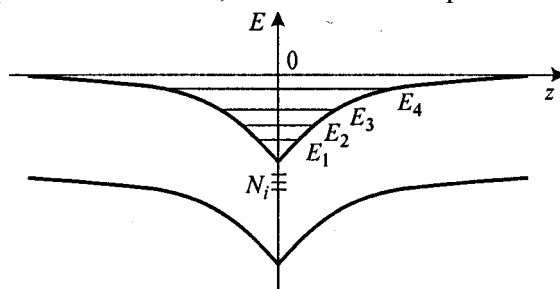


Рис.1. 10 Зонная диаграмма дельта слоя.

Прямоугольная квантовая яма.

Простейшая квантовая структура - это достаточно тонкий слой полупроводника, или полупроводниковая пленка. Именно на тонких пленках полуметалла висмута и полупроводника InSb в 60-х годах был обнаружен эффект размерного квантования.

Последовательный рост двух гетеропереходов приводит к образованию квантовой ямы - Рис.1. 11. В такой квантовой яме в зависимости от ее размеров возникает один или несколько уровней энергии. При легировании эти уровни будут заполнены 2D носителями заряда.

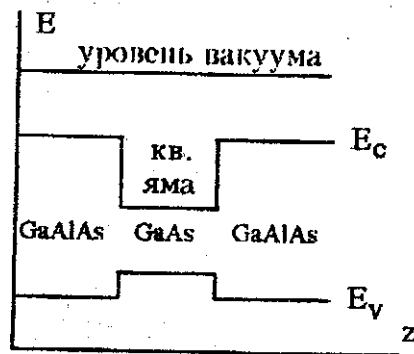


Рис.1. 11 Схематическое образование квантовой ямы из двух гетеропереходов AlGaAs/GaAs, энергия отсчитывается от Уровня вакуума E_{vac} .

Структуры с туннельнопрозрачными барьерами.

Большой интерес вызывают структуры со слоями или квантовыми точками находящимися достаточно близко друг к другу, что возможно носители заряда могут туннелировать между ними. Как правило это бывают серия прямоугольных квантовых ям для структур с двумерным электронным газом или массивы квантовых точек самоорганизующихся при росте структуры (см. главу 2). Выделяют двойные квантовые ямы – две прямоугольных квантовых ямы выращенных близко друг от друга (их легируют как единое целое) и сверхрешетки где есть большое количество повторяющихся квантовых ям (Рис.1. 12).

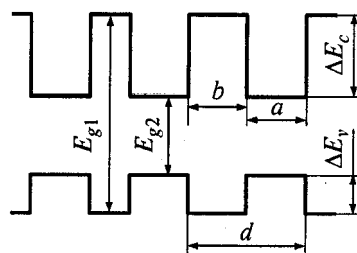


Рис.1. 12 Зонная диаграмма сверхрешетки.

1.5. Квантовая механика простейших структур.

Сейчас рассмотрим простейшее квантово-механическое описание структур описанных выше.

Прямоугольная потенциальная яма.

Задача о бесконечно глубокой потенциальной яме решается точно и это решение приведено в первом параграфе.

Ниже рассматриваются простейшие одномерные квантовые модели, обычно используемые для описания электронных состояний в реальных структурах. Уравнение Шредингера рассматривается в простейшем приближении эффективной массы, в котором электронный спектр определяется единственным параметром m .

В квантовой механике известен ряд одномерных потенциалов $U(x)$, для которых существуют аналитические решения стационарного уравнения Шредингера. В качестве первого примера рассмотрим простейшую модель полупроводниковой структуры — прямоугольную квантовую яму (бесконечно глубокая потенциальная яма была рассмотрена в параграфе 1). Для нее уравнение Шредингера запишем в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + U(x) \psi = \varepsilon \psi, \quad (1.21)$$

где потенциальная энергия определяется выражением

$$U(x) = \begin{cases} -U_0 & |x| < L/2 \\ 0 & |x| > L/2 \end{cases}, \quad (1.22)$$

Очевидно, что при $\varepsilon < 0$ спектр будет дискретным, а при $\varepsilon > 0$ — непрерывным и двукратно вырожденным. Поскольку потенциал (1.21) симметричен по отношению к замене $x \rightarrow -x$, собственные функции (1.20) будут либо четными, либо нечетными. Положив

$$E = -\frac{\hbar^2 k_b^2}{2m}, \quad U_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}, \quad k^2 = k_0^2 - k_b^2, \quad (1.23)$$

Можно записать эти решения в виде:

четные

$$u_+(x) = \begin{cases} A_+ \cos(kx), & 0 \leq x \leq L/2, \\ A_+ \cos(kL/2) e^{k(L/2-x)}, & x > L/2, \end{cases}$$

$$u_+(-x) = u_+(x), \quad (1.24)$$

$$\frac{1}{A_+^2} = \frac{1}{k} \left[\frac{kL}{2} + \sin\left(\frac{kL}{2}\right) \cos\left(\frac{kL}{2}\right) \right] + \frac{1}{k_b} \cos^2\left(\frac{kL}{2}\right);$$

нечетные

$$u_-(x) = \begin{cases} A_- \sin(kx), & 0 \leq x \leq L/2, \\ A_- \sin(kL/2) e^{k(L/2-x)}, & x > L/2, \end{cases}$$

$$u_-(-x) = -u_-(x), \quad (1.25)$$

$$\frac{1}{A_-^2} = \frac{1}{k} \left[\frac{kL}{2} - \sin\left(\frac{kL}{2}\right) \cos\left(\frac{kL}{2}\right) \right] + \frac{1}{k_b} \sin^2\left(\frac{kL}{2}\right).$$

Выше амплитуды внутри и вне потенциальной ямы были выбраны таким образом, чтобы функция $u(x)$ оставалась непрерывной в точке $x = L/2$. Нормировочная постоянная была определена из условия

$$\int_{-\infty}^{\infty} |u|^2 dx = 1 \quad (1.26)$$

Требование непрерывности u' в точке $x = L/2$ дает еще условие:

четные

$$\operatorname{tg}\left(\frac{kL}{2}\right) = \frac{k_b}{k}; \quad (1.27)$$

нечетные

$$\operatorname{tg}\left(\frac{kL}{2}\right) = -\frac{k}{k_b}. \quad (1.28)$$

С помощью соотношений (1.24), (1.25) и (1.27), (1.28) можно упростить выражения для нормировочных постоянных, получая в обоих случаях одно и то же равенство

$$\frac{1}{A_{\pm}^2} = \frac{L}{2} + \frac{1}{k_b}. \quad (1.29)$$

Чтобы из уравнений (1.27), (1.28) можно было найти собственные значения, заменим в правых частях этих уравнений величину k_b в соответствии с выражением (1.23) и введем обозначение

$$C = \frac{k_0 L}{2}. \quad (1.30)$$

тогда

четные

$$\operatorname{tg}\left(\frac{kL}{2}\right) = \frac{\sqrt{C^2 - (kL/2)^2}}{kL/2}; \quad (1.31)$$

нечетные

$$\operatorname{tg}\left(\frac{kL}{2}\right) = -\frac{kL/2}{\sqrt{C^2 - (kL/2)^2}}. \quad (1.32)$$

При данном потенциале величина C является постоянной, зависящей лишь от размеров ямы ($C^2 \sim UL^2$), и уравнения (1.31) и (1.32) дают возможность определить все значения $k_n L$, а тем самым и все значения энергии

$$E_n = -U \left[1 - \left(\frac{k_n L}{2C} \right)^2 \right], \quad n = 1, \dots, N, \quad (1.33)$$

реализующиеся в яме данных размеров. Из данного анализа следует, что в любой даже самой мелкой яме существует хотя бы одно связанное состояние, а полное число состояний равно

$$N = 1 + \operatorname{mod} \left(\sqrt{\frac{2mU_0 L^2}{(\pi\hbar)^2}} \right), \quad (1.34)$$

где функция $\operatorname{mod}(x)$ – есть целая часть числа x . По мере увеличения энергии E_n четные и нечетные состояния чередуются, причем основное состояние всегда четное. Это иллюстрирует Рис.1. 13.

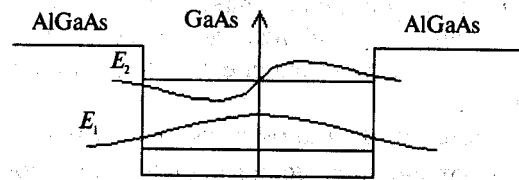


Рис.1. 13 Волновые функции и уровни энергии в прямоугольной квантовой яме

Приведем аналитические выражения для нормированных волновых функций и спектра в случае, когда выполнено неравенство $2mU_0 L^2 / \pi^2 \hbar^2 \gg 1$ и яму можно считать бесконечно глубокой, а также для мелкой ямы, где выполнено обратное неравенство $2mU_0 L^2 / \pi^2 \hbar^2 \ll 1$.

В бесконечно глубокой яме при $|x| < L/2$ имеем (1.2)

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos\left(\frac{\pi n}{L} x\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

а энергия, отсчитываемая от дна ямы, есть (1.3)

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2$$

В мелкой яме имеется только одно (четное) решение, отвечающее дискретному уровню причем его величина оказывается много меньше глубины ямы:

$$E_1 - U_0 \approx \frac{mU_0^2 L^2}{2\hbar^2}, \quad (1.35)$$

Соответствующая волновая функция почти постоянна внутри ямы и экспоненциально убывает вне ее:

$$\psi_1 = \left(\frac{2mE_1}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{4}} e^{\pm k_1 x}, \quad (1.36)$$

(знаки «—» и «+» относятся соответственно к областям $x > 0$ и $x < 0$).

Треугольная потенциальная яма.

В физике микроструктур также часто рассматривается модель треугольной ямы. Будем считать, что в области $x > 0$ электрон движется в однородном электрическом поле, а в начале координат ($x = 0$) находится бесконечно высокая отражающая стенка, т.е.

$$V(x) = \begin{cases} |e|Fx & x > 0 \\ \infty & x < 0 \end{cases}, \quad (1.37)$$

где e - заряд электрона; F - напряженность электрического поля. Стационарное уравнение Шредингера в поле (1.37)

$$\left(\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + eFx\right)\psi_n(x) = E_n\psi_n(x), \quad (1.38)$$

имеет два независимых решения. Решением, которое удовлетворяет граничному условию $\psi(x \rightarrow \infty) = 0$, является функция Эйри

$$\psi(x) = CA_i \left[\left(\frac{2m|e|F}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{3}} \left(x - \frac{E}{m|e|F}\right) \right], \quad (1.39)$$

где C — нормировочная константа. Закон квантования энергии находится из условия

$$\psi(0) = CA_i \left[-\left(\frac{2m|e|F}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{E}{m|e|F} \right] = 0, \quad (1.40)$$

Корни функции Эйри α_k ($k=1,2,\dots$) определяют дискретные уровни энергии в треугольной яме

$$E_n = \left(\frac{|e|^2 F^2 \hbar^2}{2m}\right)^{\frac{1}{3}} \alpha_{n+1} \quad (n=0,1,\dots), \quad (1.41)$$

В частности, энергия основного состояния равна ($\alpha_1 = 2,34$)

$$E_0 = 1.86 \left(\frac{|e|^2 F^2 \hbar^2}{m} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (1.42)$$

На Рис.1. 14 можно видеть собственные функции, отвечающие пяти нижшим уровням энергии.

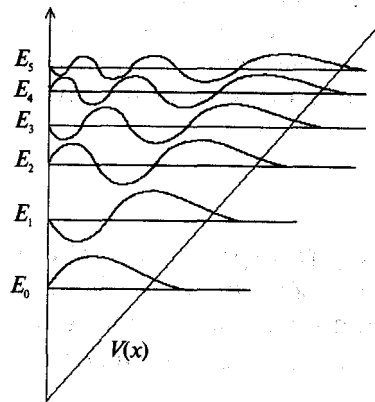


Рис.1. 14 Квантовые состояния в треугольной квантовой яме

При больших n для расчета волновых функций и спектра можно воспользоваться квазиклассическим приближением, которое для уровней энергии треугольной ямы дает следующую асимптотическую формулу:

$$E_n = \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^{\frac{1}{3}} \left[\frac{3\pi |e| F}{2} \left(n + \frac{3}{4} \right) \right]^{\frac{2}{3}}. \quad (1.43)$$

Двойная квантовая яма.

Двойную квантовую яму можно представить, как квантовую яму с проницаемым барьером посередине. Полупроницаемую перегородку Рис.1. 15, разделяющую всю область на две равные части, можно получить как предельный случай барьера конечной ширины $2b$ (между точками $x = -b$ и $x = b$) и конечной высоты V_0 . Для краткости введем обозначения

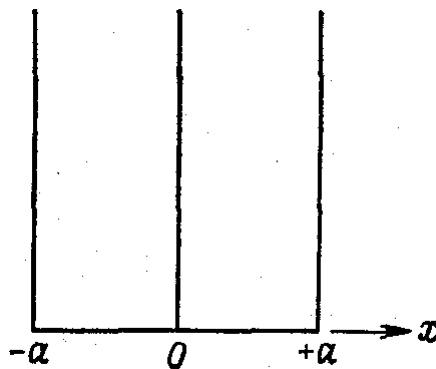


Рис.1. 15 Прямоугольная потенциальная яма с полупроницаемой перегородкой.

$$\frac{2mE}{\hbar^2} = k^2 \quad \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E) = k_b^2. \quad (1.44)$$

Кроме двух граничных условий $u(\pm a) = 0$, благодаря наличию барьера мы имеем еще четыре граничных условия, так как функции $u(x)$ и $u'(x)$ должны быть непрерывны в

точках $x = \pm b$. Удовлетворяя первым двум условиям и беря решение в действительной форме, имеем

$$u = \begin{cases} A_1 \sin k(x+a), & -a \leq x \leq -b, \\ Be^{-k_b x} + Ce^{k_b x}, & -b \leq x \leq b, \\ A_2 \sin k(x-a), & b \leq x \leq a. \end{cases} \quad (1.45)$$

Требование непрерывности при $x = \pm b$ теперь дает

$$\begin{aligned} u(-b) &= A_1 \sin k(a-b) = Be^{k_b b} + Ce^{-k_b b}, \\ u'(-b) &= kA_1 \cos k(a-b) = k_b (-Be^{k_b b} + Ce^{-k_b b}), \\ u(+b) &= A_1 \sin k(b-a) = Be^{-k_b b} + Ce^{k_b b}, \\ u'(b) &= kA_1 \cos k(b-a) = k_b (-Be^{-k_b b} + Ce^{k_b b}). \end{aligned} \quad (1.46)$$

После исключения A_1 и A_2 из равенств (1.46) соответственно остаются два соотношения

$$\begin{aligned} k \operatorname{ctg} k(a-b) &= k_b \frac{-Be^{2k_b b} + C}{Be^{2k_b b} + C}, \\ k \operatorname{ctg} k(a-b) &= k_b \frac{B - Ce^{2k_b b}}{B + Ce^{2k_b b}}. \end{aligned} \quad (1.47)$$

Из тождественности их левых частей следует равенство правых частей. Последние же равны в том и только в том случае, если $B = \pm C$. При $B = +C$ из первого и третьего равенств (1.46) следует, что $A_1 = -A_2$, и мы получаем решения с положительной четностью, если же $B = -C$, то $A_1 = A_2$, и мы получаем решения с отрицательной четностью. Стационарные состояния разделяются на два класса, характеризующиеся различными четностями.

Теперь перейдем к пределу $b \rightarrow 0$, $k_b \rightarrow \infty$ так, чтобы $k_b b \rightarrow 0$, но величина

$$k_b^2 b = \Omega \quad (1.48)$$

оставалась конечной. Величину Ω будем называть *коэффициентом непроницаемости* перегородки, так как с ростом Ω она становится все более непроницаемой. При положительной четности ($B = C$) соотношение (1.47) после разложения его правой части в ряд дает

$$k \operatorname{ctg} ka = -\Omega. \quad (1.49)$$

При отрицательной четности ($B = -C$) аналогичным путем получаем

$$k \operatorname{ctg} ka = -\infty. \quad (1.50)$$

Второй случай проще. Собственные функции обращаются на перегородке в нуль, так что решение имеет вид

$$\begin{aligned} u_n^- &= \begin{cases} A \sin k_n^-(x+a), & -a \leq x < 0, \\ A \sin k_n^-(x-a), & 0 < x \leq a, \end{cases} \\ k_n^- a &= n\pi \quad n = 1, 2, 3, \dots, \\ u_n^-(-x) &= -u_n^-(x), \quad |A|^2 = \frac{1}{a}. \end{aligned} \quad (1.51)$$

Что же касается уравнения (1.49), то оно позволяет определить собственные значения k_n^+ лишь численно. Исключения представляют только два предельных случая:

1) полностью непроницаемая перегородка ($\Omega \rightarrow \infty$), когда для собственных значений получается тот же результат, что и в случае уравнения (1.50), т. е. $k_n^+ = n\pi$;

2) полностью проницаемая перегородка ($\Omega = 0$), когда $k_n^+ = \left(n - \frac{1}{2}\right)\pi$.

Таким образом, при конечном коэффициенте непроницаемости собственное значение k_n^+ заключено между k_{n-1}^- и k_n^- т. е. уровни с положительной и отрицательной четностями чередуются. Собственные функции можно записать в виде

$$u_n^+ = \begin{cases} -A \sin k_n^+(x+a), & -a \leq x < 0, \\ +A \sin k_n^+(x-a), & 0 < x \leq +a, \end{cases}$$

$$\left(n - \frac{1}{2}\right) < k_n^+ a < n\pi \quad n=1,2,3,\dots, \quad (1.52)$$

$$u_n^+(-x) = u_n^+(x), \quad |A|^2 = \frac{2k_n^+}{2k_n^+ a - \sin 2k_n^+ a}.$$

Их значения при $x=0$ конечны, а на графиках имеются изломы.

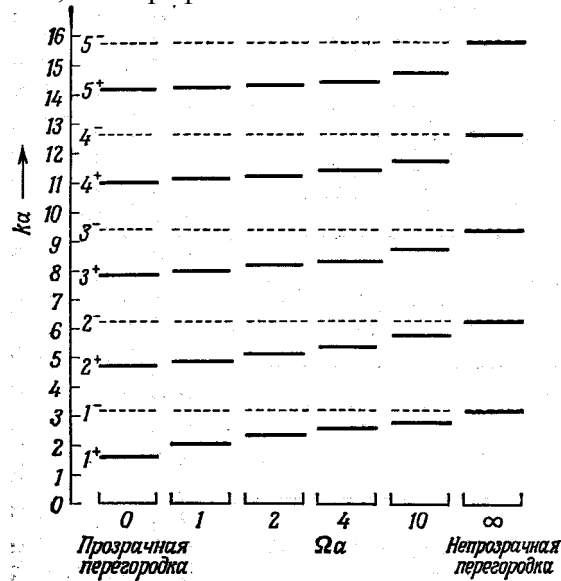


Рис.1. 16 Расположение уровней при различных значениях коэффициента непроницаемости барьера. Сплошные линии – состояния с положительной четностью; пунктирные линии – состояния с отрицательной четностью.

Уровни двойной квантовой ямы изображены на Рис.1. 16, где сплошные линии относятся к состояниям с положительной четностью, а пунктирные - к состояниям с отрицательной. Крайним слева на Рис.1. 16 показан случай $\Omega=0$, когда барьер полностью прозрачен, что соответствует ситуации бесконечно глубокой ямы (см. параграф 1). Чем непрозрачней становится барьер, т. е. по мере приближения к правому краю рисунка, тем выше поднимаются уровни с положительной четностью; уровни же с отрицательной четностью остаются на прежнем месте (и соответствуют первым уровням пространственного квантования изолированных квантовых ям). Это находит отражение и в поведении четных собственных функций. В качестве примера одна такая функция для $n=1$ показана на Рис.1. 17 (волновые функции не нормированы). В случае непроницаемой перегородки ($\Omega \rightarrow \infty$) она при $x=0$ обращается в нуль, и обе части ямы становятся независимыми друг от друга. За исключением знака в левой части ящика эта функция совпадает с первой нечетной собственной функцией, показанной в нижней части Рис.1. 17; таким образом, в пределе $\Omega \rightarrow \infty$ энергетические уровни становятся вырожденными (крайняя правая полоса на Рис.1. 16).

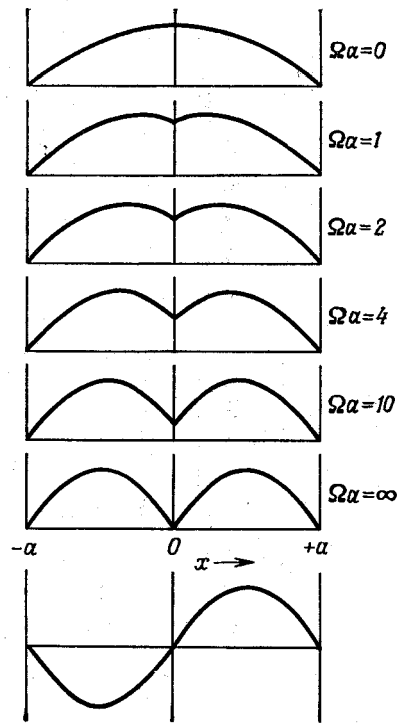


Рис.1. 17 Волновые функции двух первых стационарных состояний при различных значениях коэффициента непроницаемости барьера. Вверху – состояние 1^+ , внизу – состояние 1^- .

Сверхрешетки. Образование минизон.

Одномерная задача движения электрона в периодическом потенциале, допускающая точное решение, была предложена Кронигом и Пенни. В этой модели потенциал представляет из себя прямоугольные барьеры высотой V_0 и шириной b , как это показано на Рис.1. 18, расщепленные прямоугольными потенциальными ямами шириной a . При $V_0 b \rightarrow 0$ электроны движутся как свободные, при $V_0 b \rightarrow \infty$ электрон находится в бесконечно глубокой потенциальной яме и энергетический спектр становится дискретным. Для краткости введем обозначения $\frac{2mE}{\hbar^2} = k^2$ $\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E) = k_b^2$.

Уравнение Шредингера с таким потенциалом имеет решение в виде плоской волны, модулированной с периодом решетки: $\psi(x) = u_k(x)e^{ik_b x}$, где $u_k(x)$ является периодической функцией с периодом $a + b$. Из условия ее непрерывности на границах ям при $x = 0 + n(a + b)$ и $x = a + n(a + b)$ получается уравнение, связывающее энергию электрона E с его волновым вектором K .

$$\frac{(k_b^2 - k^2) \operatorname{sh}(k_b b) \sin(ka)}{2kk_b} + \operatorname{ch}(k_b b) \cos(ka) = \cos K(a + b). \quad (1.53)$$

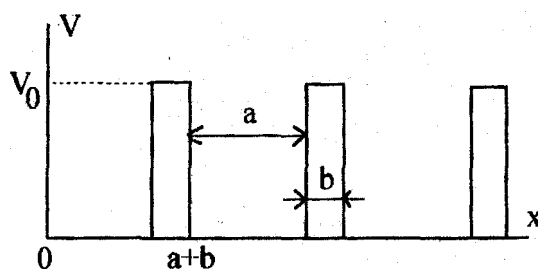


Рис.1. 18 Одномерная периодическая потенциальная энергия в модели Кронига - Пенни

Если перейти к пределу $V_0 \rightarrow \infty$, $b \rightarrow 0$ так, что $V_0 b = const$, то уравнение упрощается

$$P \frac{\sin ka}{ka} + \cos ka = \cos Ka. \quad (1.54)$$

где P определяет непроницаемость барьеров

$$P = \lim_{V_0 \rightarrow \infty, b \rightarrow 0} \frac{V_0 b m a}{\hbar^2}. \quad (1.55)$$

Если величина $P \rightarrow 0$, то получается $K = k$ как и для свободных электронов. При $P \rightarrow \infty$ получается дискретный набор энергий (1.3). При определенном P решение уравнения (1.54) состоит из чередующихся областей энергии с вещественным и мнимым K . Величина k становится мнимой, если абсолютная величина левой части уравнения (1.54) больше единицы и действительной, когда она меньше единицы. Интервал мнимых значений K соответствует запрещенным зонам в этой модели. Этот интервал зависит от P .

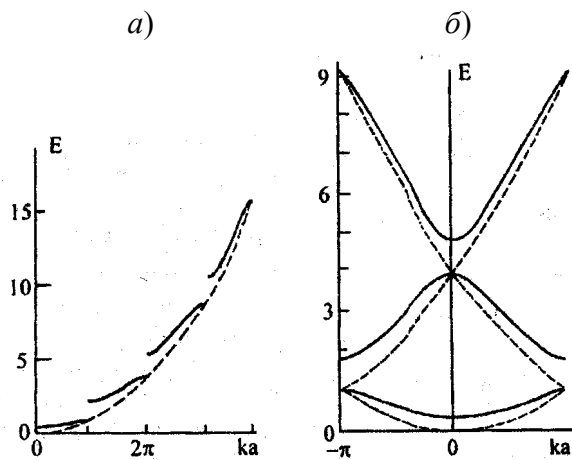


Рис.1. 19 Зависимость энергии (в единицах $\hbar^2/8a^2m$) от волнового числа при $P = 3\pi/2$ (а) и представление приведенных зон для энергии (в единицах $\pi\hbar^2/2a^2m$) как функции волнового вектора при $P = 2$ в модели Кронига-Пенни (б). Штриховыми линиями показаны соответствующие кривые для $P = 0$ (свободные электроны)

Зависимость энергии от волнового числа при $P = 3\pi/2$ изображена на Рис.1. 19,а, а на Рис.1. 19,б показаны приведенные зоны энергии при $P = 2$. Следует отметить, что максимумы образовавшихся минизон отвечают уровням пространственного квантования одиночных квантовых ям. Количество минизон совпадает с числом уровней пространственного квантования отдельной квантовой ямы. Величина туннельной прозрачности определяет ширину минизоны.

Модель Кронига-Пенни слишком идеальная, поскольку использованный потенциал далек от реально существующего в твердых телах.

Однако она показывает принципиальные особенности энергетического спектра электрона в поле периодического одномерного потенциала. Так например получающиеся зависимости $E(K)$ таковы, что и у дна и у потолка каждой зоны $(d^2E/dk^2) \neq 0$, в то время как $(dE/dk) = 0$. Как известно из курса квантовой теории твердого тела эти же соотношения справедливы и для более сложных моделей.

Список литературы.

1. *Шик А.Я., Бакуева Л.Г., Мусихин С.Ф., Рыков С. А.* Физика низкоразмерных систем. - СПб.: Наука, 2001.
2. *Демиховский В.Я., Вугальтер Г.А.* Физика квантовых низкоразмерных структур. - М.: Логос, 2000.
3. *Кульбачинский В. А.* Двумерные, одномерные, нульмерные структуры и сверхрешетки. - Издательство Физического факультета МГУ (НЭВЦ ФИЛТ), 1998.
4. *Андо Т., Фаулер А., Стерн Ф.* Электронные свойства двумерных систем. М.: Мир, 1985.
5. *Флюге З.* Задачи по квантовой механике. М.: «Мир» 1974.

Глава 2. Технология низкоразмерных систем.

Полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$ а также Ge и Si имеют алмазоподобную кристаллическую решетку, состоящую из двух кубических гранецентрированных решеток, сдвинутых относительно друг друга вдоль объемной диагонали куба на одну четвертую ее длины.

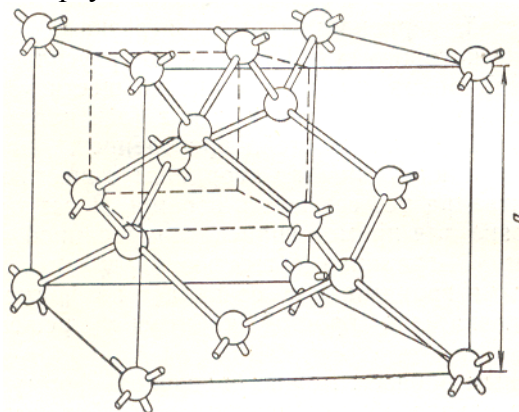


Рис. 2. 1 Структура алмаза. Каждый атом находится в центре тетраэдра; широкие линии – валентные связи; a – постоянная решетки.

2.1. Требования к технологии создания гетеропереходов.

Изготовление квантово-размерных структур в большинстве случаев требует создания полупроводниковых гетеропереходов с необходимыми свойствами. Для этого прежде всего необходимо подобрать подходящую пару полупроводниковых материалов. Выбор материала зависит от типа структуры, которую необходимо получить. Для создания гетеропереходов с двумерным электронным газом необходимо выполнить следующие требования:

1. вещества, составляющие гетеропару должны быть химическими аналогами;
2. постоянные решетки двух веществ должны быть близки друг к другу;
3. четкость границы.

2.1.1. Химические аналоги.

Полупроводники, составляющие гетеропару должны быть химическими аналогами, т.е. если с одной стороны гетероперехода находится полупроводник $A^{III}B^V$, то и с другой стороны должен быть полупроводник $A^{III}B^V$. В противном случае происходит взаимное легирование в районе перехода, поскольку, как правило, отдельные элементы, входящие в состав соединения являются легирующими примесями для другого соединения. Так, например, если рассмотреть гетеропару Ge и GaAs, то в этом случае Ga является акцептором и дает в решетку германия дырки, а As – донор и поставляет электроны, и наоборот, в зависимости от позиции в решетке атомов Ge они могут являться как донорами (подрешетка Ga), так и акцепторами (подрешетка As). Все это приводит к формированию в области гетероперехода сильно компенсированной заряженной области, которая катастрофически ухудшает свойства низкоразмерных состояний в гетеропереходе. Существует три типа химических аналогов для гетеропар (по числу структурных формул полупроводников) это $A^{III}B^V$, A^{IV} и $A^{II}B^{VI}$. Работы по выращиванию гетеропереходов на основе полупроводников с различной структурной формулой ведутся и достигнуты некоторые успехи, но получить структуры по качеству сопоставимые с изоструктурными гетероструктурами не удается.

2.1.2. Близость постоянных решеток.

Для создания структур с двумерным электронным газом на основе гетеропереходов основным условием является требование равенства постоянных решетки у обоих полупроводников. Нарушение этого условия может привести к образованию высокой плотности дислокаций несоответствия вблизи гетерограницы, что резко ухудшает свойства переходов и делает невозможным наблюдение эффектов размерного квантования.⁶

Гетеропереход GaAs-Al_xGa_{1-x}As наиболее часто используют для изготовления квантово-размерных структур. Эти материалы обладают хорошим согласием решеток при любом составе твердого раствора и потому позволяют создавать гетеропереходы с различными разрывами зон на границе. Среди полупроводников класса A^{III}B^V есть еще несколько идеальных гетеропар, например InP-In_{0.53}Ga_{0.47}As, но они обладают согласием решеток лишь при одном фиксированном составе и потому не позволяют варьировать ΔE_c и ΔE_v . Другие классы полупроводников реже используются для изготовления квантовых гетероструктур. Зачастую используются гетеропереходы между веществом и твердым раствором или одним и тем же твердым раствором, но с разным содержанием компонент твердого раствора. Главным условием здесь является не сильное рассогласование постоянных решеток (<4%). Так, например, достаточно активно выращиваются гетереструктуры на основе твердых растворов GeSi и для гетероструктуры Ge/Ge_{0.93}Si_{0.07} рассогласование решеток составляет ~3%.

2.1.3. Резкость гетерограницы.

Одно из главных требований к технологии изготовления квантовых гетероструктур связано с необходимостью получения очень резких гетеропереходов с переходным слоем промежуточного состава, имеющим толщину всего в несколько постоянных решетки. Как видно из Рис. 2, 2, для плавного перехода образуется потенциальная яма большой ширины, что уменьшает расстояние между уровнями E_n и затрудняет наблюдение квантовых размерных эффектов.

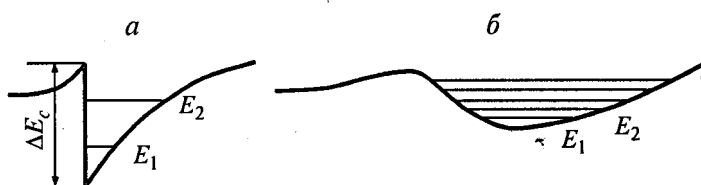


Рис. 2. 2 Потенциальный профиль края зоны проводимости для резкого (а) и плавного (б) гетеропереходов

Следует отметить одну особенность при росте гетеропар чистое соединение/твердый раствор (например GaAs/AlGaAs). При росте твердого раствора на чистом веществе гетерограница получается лучше, чем при обратном сочетании компонент гетероперехода. Это связано с сильными отличиями объемной и поверхностной диффузии. При послойном росте вещества растущий и 1-й слой под ним находятся в выделенных условиях, чем слои в объеме. В этих слоях атомы имеют вокруг себя свободные позиции, вследствие чего диффузия атомов них на порядки превосходит объемную диффузию.

⁶ Сверхрешетки с достаточно тонким слоем можно выращивать и при наличии рассогласования решеток. В тонких слоях дислокации несоответствия не образуются, а различия в постоянных решетки вызывают упругую деформацию слоев, изменяющую энергетический спектр системы.

Рассмотрим рост твердого раствора на чистом соединении: имеется сформировавшийся объем чистого вещества, на который осаждается твердый раствор. Вследствие поверхностной диффузии с атомы твердого раствора попадают только в первый слой вещества, дальнейшая диффузия этих атомов сильно затруднена, поскольку там идет уже объемная диффузия, которая значительно менее эффективна.

Второй случай рост чистого вещества на твердом растворе: имеется сформировавшийся объем твердого раствора, на который осаждается чистое вещество. При этом атомы твердого раствора могут достаточно легко диффундировать в растущие слои чистого вещества. Поэтому гетеропереход в этом случае получается более размытым, чем в первом случае. Этот же эффект необходимо учитывать и при дельта легировании.

Другим важным требованием к технологии является возможность получения сложных профилей состава и легирования. При изготовлении сверхрешеток необходимо строго периодически менять состав растущего слоя, причем период изменения может составлять лишь несколько десятков ангстрем. При выращивании δ -слоев и структур с модулированным легированием необходимо со столь же высокой точностью менять концентрацию легирующих примесей.

Далеко не всякая эпитаксиальная технология удовлетворяет приведенным требованиям. Плохо пригодными, в частности, оказываются наиболее распространенные методики газотранспортной и жидкостной эпитаксии. Получение сложного профиля состава и легирования наталкивается на ряд технических трудностей, а сравнительно высокая температура роста вызывает диффузионное размывание гетерограницы, не позволяя получать очень резкие границы.

В настоящее время наиболее часто для изготовления качественных гетероструктур применяют метод молекулярно-лучевой эпитаксии [2]. Другим возможным способом изготовления гетероструктур является газовая эпитаксия из металлоорганических соединений [3]. Она не требует столь сложного и дорогого оборудования, обладает меньшими возможностями контроля и управления, но тем не менее позволяет растить гетеропереходы требуемой резкости и структуры достаточно сложного профиля, включая сверхрешетки, квантовые нити и точки.

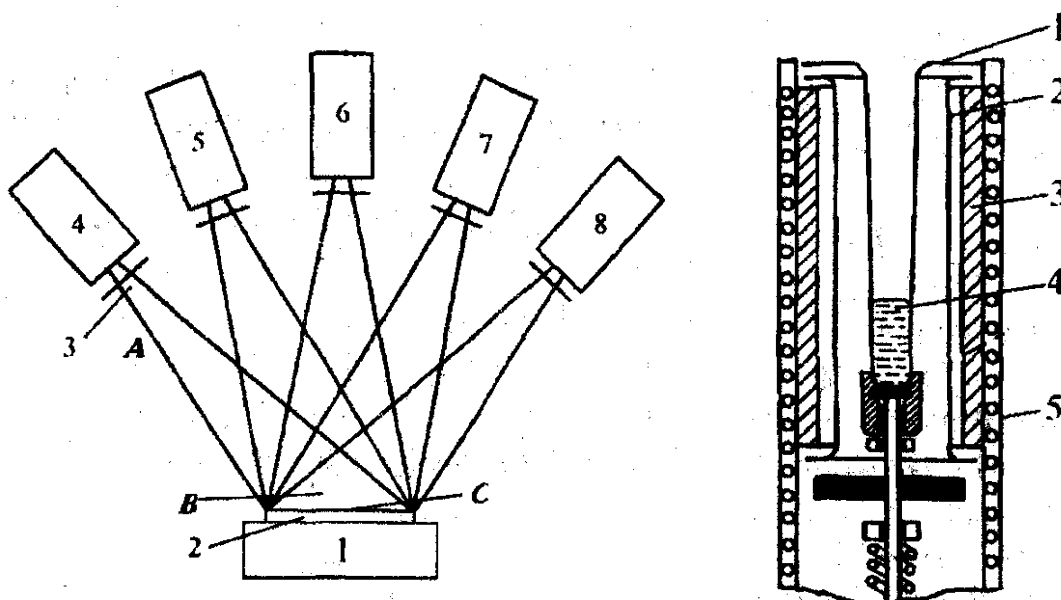
Получение одно- и нуль-мерных структур возможно путем выделения их с помощью литографии. Однако это требует применения особых методов литографии — нанолитографии, поскольку столь малые структуры трудно приготовить при помощи стандартных методов.

Значительные успехи были достигнуты в изготовлении квантовых точек и квантовых нитей с использованием эффектов самоорганизации упорядоченных наноструктур на полупроводниковых подложках. Этот метод предъявляет специфические требования к материалам гетеропары, которые будут обсуждаться в разделе 2.5.

2.2. Метод молекулярно-лучевой эпитаксии.

Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) [2, 3] представляет собой усовершенствованную разновидность методики термического напыления в условиях сверхвысокого вакуума. Давление остаточных газов в вакуумной камере поддерживается ниже $1 \cdot 10^{-8}$ Па ($\sim 10^{-10}$ мм рт. ст.).

Потоки атомов или молекул образуются за счет испарения жидких или сублимации твердых материалов, которые располагаются в источнике — эффузионной ячейке. Эффузионная ячейка представляет собой цилиндрический либо конический тигель диаметром 1-2 см и длиной 5-10 см. На выходе ячейка имеет крутое отверстие — диафрагму диаметром 5-8 мм. Для изготовления тигля используют пиролитический графит высокой чистоты либо нитрид бора BN.



а) Рис. 2. 3 а) Схема установки молекулярно—лучевой эпитаксии: А — зона генерации молекулярных пучков, В — зона смешивания, С — зона кристаллизации. 1— нагреватель с прикрепленной подложкой 2, 3 — заслонка испарительной ячейки, 4-8 эффузионные ячейки (5-7 — основных компонент, 4,8 — легирующих примесей)
 б) Схема эффузионной ячейки: 1 — конический тигель из NB или пиролитический графит, 2 — градиентный нагреватель, 3 — тепловые экраны, 4 — испаряемое вещество, 5 — водяное охлаждение

Потоки атомов (или молекул) необходимых элементов направляются на подложку и осаждаются там с образованием вещества требуемого состава. Схематическое изображение основных узлов установки МЛЭ приведено на Рис. 2. 3. Количество эффузионных ячеек зависит от состава пленки и наличия легирующих примесей. Для выращивания элементарных полупроводников (Si, Ge) требуется один источник основного материала и источники легирующей примеси n- и p-типа. В случае сложных полупроводников (двойных, тройных соединений) требуется отдельный источник для испарения каждого компонента пленки (например, для $Al_xGa_{1-x}As$ требуются отдельные источники Al, Ga, As).⁷ Температура эффузионной ячейки определяет величину потока частиц, поступающих на подложку, и тщательно контролируется. Управление составом основного материала и легирующих примесей осуществляется с помощью заслонок, перекрывающих тот или иной поток. Если в ходе выращивания структуры требуется резко менять концентрацию одной и той же примеси, то используют несколько источников этой примеси при разной температуре эффузионной ячейки. Однородность состава пленки по площади и ее кристаллическая структура определяются однородностью молекулярных пучков. В некоторых случаях для повышения однородности подложка с растущей пленкой постоянно вращается.

Наличие высокого вакуума в камере роста полупроводниковой пленки при МЛЭ позволяет использовать различные методы контроля для определения параметров растущей пленки. В различных сочетаниях в установках МЛЭ использовались методы отражательной дифракции медленных электронов, электронная оже-спектроскопия, масс-спектроскопия вторичных попов, рентгеновская электронная спектроскопия, эллипсометрия и другие оптические методы.

⁷ Материалы $A^{IV}B^{VI}$ можно получить путем испарения полупроводника двойного состава из эффузионной ячейки

Дифракция медленных электронов является чувствительным методом исследования поверхностной структуры, микроструктуры и степени гладкости. Она используется также для контроля за изменением структуры верхних атомных слоев и для наблюдения топографии поверхности (особенно на ранних стадиях роста). Метод электронной оже-спектроскопии используется для изучения химического состава поверхности подложки, определения химического состава растущего слоя, наблюдения за обогащением поверхности примесями (при условии концентрации примеси более 1% от числа поверхностных атомов), но метод недостаточно чувствителен для изучения типичных уровней легирования в полупроводниковых приборах порядка одной миллионной. Масс-спектроскопия вторичных ионов служит мощным методом определения химического состава внешних атомных слоев твердого тела. Он обладает более высокой чувствительностью, чем оже-спектроскопия. Эллипсометрия позволяет контролировать толщину пленок, отличных по составу от подложки. Другие оптические методы обеспечивают контроль за интенсивностью молекулярных пучков.

В целом установка МЛЭ является сложным устройством со множеством контролируемых параметров. Поэтому современные установки МЛЭ управляются обычно мощными компьютерами.

Выбор подложки для нанесения пленки определяется типом квантово-размерной структуры, которую необходимо получить. Эпитаксиальное наращивание пленки для получения гетероструктуры с двумерным электронным газом или сверхрешетки требует согласования постоянных решетки для предотвращения образования дислокаций несоответствия. Создание же нуль-мерных структур за счет эффектов самоорганизации, наоборот, предполагает наличие рассогласования решеток для появления механических напряжений. Выращивание высококачественных эпитаксиальных слоев методом МЛЭ требует тщательности в подготовке подложек, поскольку в методе МЛЭ, как правило, не используется очистка поверхности в самой камере роста, за исключением удаления окисных слоев.

Введение примесей при МЛЭ обычно осуществляется с помощью дополнительных эффузионных ячеек, содержащих необходимый легирующий элемент. Многие примеси, используемые при других формах эпитаксии, оказываются неподходящими для МЛЭ. В процессе МЛЭ успешно используются лишь те легирующие материалы, атомы которых быстрее связываются с поверхностью, чем испаряются с нее. Результирующие электрические и оптические свойства пленок зависят от соотношения потоков основных элементов и потока примеси, температуры подложки, а также характера реального встраивания примеси в решетку и степени их электрической активности. Наиболее важными проблемами для большинства примесей являются накопление их на поверхности, десорбция, образование на поверхности соединений, образование комплексов и автокомпенсация.

Наиболее изучены к настоящему времени примеси в GaAs. Акцепторными свойствами, наиболее приемлемыми в GaAs, обладают бериллий и магний. Германий обладает амфотерными свойствами, и его практическое применение ограничивается необходимостью тщательного выбора и поддержания температуры подложки и соотношения потоков мышьяка и галлия. Наиболее удачной легирующей примесью является бериллий. Он позволяет получать p-GaAs с концентрацией до $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. При введении Be не возникает сегрегации или аномальной объемной диффузии примеси. Концентрация активных акцепторов оказывается прямо пропорциональной температуре эффузионной ячейки, т. е. давлению пара Be. Каждый атом Be создает активный акцептор с уровнем, лежащим на 30 мэВ выше края валентной зоны.

Донорными свойствами в GaAs обладают кремний, олово, сера и селен. Германий, как амфотерная примесь, при определенных условиях тоже позволяет получить n-тип проводимости. Удобной примесью является олово. Концентрация активных доноров прямо пропорциональна потоку Sn в молекулярном пучке и может

быть доведена до $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Однако его существенным недостатком является скапливание при МЛЭ у растущей поверхности GaAs. По этой причине наиболее предпочтительной примесью донорного типа является кремний. Он обеспечивает концентрацию дырок в GaAs до $1.3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

В заключение отметим основные характеристики метода МЛЭ:

- 1) малая скорость роста, порядка 1 мкм/ч;
- 2) относительно низкая температура роста (температура подложки);
- 3) возможность резкого прерывания и возобновления роста за счет использования механических заслонок вблизи эффузионных ячеек для всех компонентов;
- 4) возможность введения различных парообразных компонентов для изменения состава слоя и управления концентрацией примесей путем введения дополнительных источников, создающих требуемые пучки молекул или атомов;
- 5) наличие атомно-гладкой поверхности растущего кристалла при эпитаксиальном росте;
- 6) возможность анализа и контроля в ходе роста.

2.3. Газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений.

«Металлоорганика» – широкий класс веществ, содержащих металл-углеродные (органометаллические соединения) или металл-кислород-углеродные связи (алкоксиды) и координационные соединения металлов с органическими молекулами. При комнатной температуре они в большинстве являются жидкостями, хотя некоторые из них даже при высокой температуре остаются твердыми. Эти вещества обычно имеют высокое давление паров и легко могут быть доставлены в зону реакции путем пропускания газа-носителя, например водорода или гелия, через жидкость или над твердым телом, которые играют роль источника [2, 3].

Кристаллизация в процессе эпитаксии металлоорганических соединений (МОС) осуществляется при пропускании однородной газовой смеси реагентов с газами-носителями над нагретой подложкой в реакторе с холодными стенками. Используемые для роста полупроводниковых пленок гидриды при комнатной температуре являются газами и обычно применяются в качестве небольших добавок к H_2 . Эти металлоорганические и гидридные компоненты смешиваются в газовой фазе и пиролизуются в потоке H_2 . В результате реакции пиролиза, когда газообразные соединения разлагаются на компоненты на горячей поверхности с образованием твердого осадка, образуется стабильное твердое полупроводниковое соединение. Температура пиролиза составляет 600—800 °С. Нагрев подложки и растущей пленки обычно создается мощным радиочастотным генератором с частотой порядка 450 кГц. Пиролиз происходит в открытом реакторе при атмосферном или пониженном (~70 мм рт. ст.) давлении. Снижение давления газовой смеси при выращивании соединений позволяет эффективно управлять как градиентом изменения состава примесей, так и градиентом изменения состава основных компонент. Пониженное давление газовой смеси также ограничивает протекание паразитных реакций в газовой смеси. При пониженном давлении процесс выращивания ведется при значительно больших скоростях газового потока. Увеличение скорости газового потока в принципе позволяет получить более однородные слои. При пониженном давлении имеется возможность увеличивать скорость движения газов без увеличения потока массы холодного газа. Увеличение скорости потока в условиях атмосферного давления привело бы к охлаждению подложки. Существуют реакторы, в которых поток газовой смеси направлен перпендикулярно поверхности подложки (чаще это реакторы вертикального типа), и реакторы, в которых поток газовой смеси движется вдоль поверхности либо под небольшим углом к ней (обычно это реакторы горизонтального

типа). Пример реактора вертикального типа для получения материалов $A^{III}B^V$ приведен на Рис. 2. 4

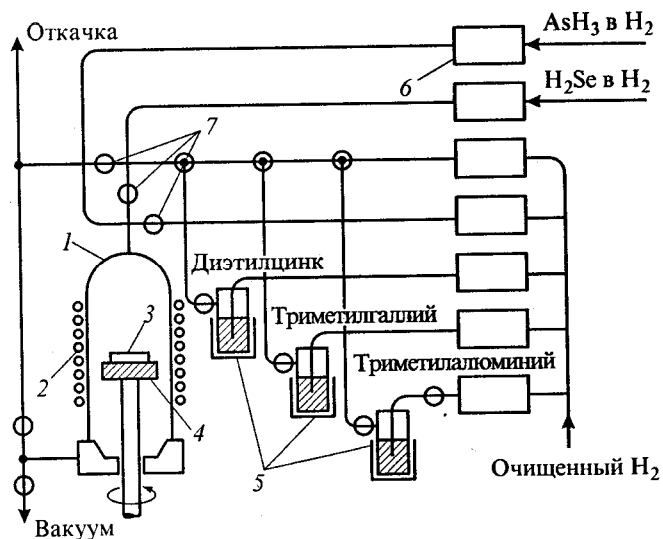


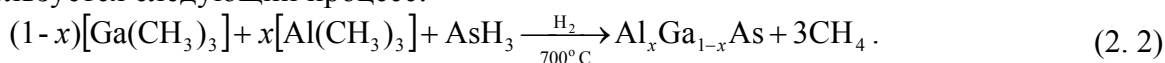
Рис. 2. 4 Схематическое изображение вертикального реактора газовой фазной эпитаксии МОС, используемого для роста легированных эпитаксиальных слоев $Al_xGa_{1-x}As$. 1 — кварцевый реактор; 2 — высокочастотный нагрев; 3 — подложка; 4 — держатель; 5 — термостабилизированные ячейки; 6 — датчики потока; 7 — пневматические клапаны.

Многослойные, многокомпонентные эпитаксиальные структуры могут быть последовательно выращены в едином ростовом цикле. К реактору можно подключить несколько металлоорганических и гидридных источников.

Химия технологического процесса определяет скорость роста, качество и чистоту кристалла, его электрические и оптические свойства, возможность управления составом. Для многих полупроводников типа $A^{III}B^V$ результирующая реакция записывается в виде



В частности, такого типа реакция используется для получения GaAs и AlAs. С помощью аналогичных реакций можно вырастить тонкие пленки других бинарных, тройных и четверных соединений. Например, для роста $Al_xGa_{1-x}As$ обычно используется следующий процесс:



В этом случае состав эпитаксиальной пленки непосредственно определяется отношением парциальных давлений триметилгаллия и триметилалюминия в газовой фазе.

Легирование растущего эпитаксиального слоя осуществляется путем введения в газовый поток соответствующего реагента. Для легирования соединений $A^{III}B^V$ примесями р-типа обычно используют органометаллические реагенты: диэтилцинк и бисциклопентадиенилмагний, а для легирования примесями n-типа используют гидриды H_2Se и SiH_4 . Органометаллические реагенты легко разлагаются при температуре роста, поэтому поступление примесей в растущий слой ограничивается диффузией через пограничный слой и поверхностной кинетикой. Увеличение скорости газового потока ускоряет рост эпитаксиального слоя. Увеличение парциального давления реагентов в газовом потоке также во всех случаях увеличивает скорость роста.

Рост многослойных структур осуществляется путем изменения газовой атмосферы в реакторе. Скорость, с которой осуществляется такое изменение, зависит от величины потока и геометрии реактора. При больших скоростях в потоке можно производить замену газа достаточно быстро и получать при этом резкие гетеропереходы. Время, необходимое для замены, определяется величиной потока. Поэтому резкость границ оказывается связанной со скоростью роста и, например при росте соединений $A^{III}B^V$, зависит от концентрации в газовом потоке через реактор реагента, содержащего элемент третьей группы. Экспериментальные данные по сверхрешетке $GaAs-Al_xGa_{1-x}As$ позволяют сделать вывод, что при использовании автоматизированных систем роста удается создавать сверхрешетки с толщиной слоев до 1.5 нм (в отдельных случаях до 0.7 нм), с высоким структурным совершенством.

Изменение состава происходит практически на толщине одного монослоя. Для быстрого изменения состава газовой фазы у поверхности роста требуется оптимизация конструкции реактора для устранения размытия концентрационного фронта в газовом потоке из-за различных диффузионных процессов.

МЛЭ и газофазная эпитаксия из МОС являются хорошими методами выращивания сверхрешеток в системе $GaAs-Al_xGa_{1-x}As$. Технологический процесс газофазной эпитаксии из МОС может быть воспроизведен в большом объеме, и в результате можно получить эпитаксиальные структуры большой площади. При этом могут быть достигнуты высокие скорости роста, удовлетворяющие требованиям промышленности при массовом производстве приборов. МЛЭ, скорее всего, будет доминировать в фундаментальных исследованиях квантово-размерных структур, а газофазная эпитаксия из МОС — в массовом производстве и исследовании приборов.

2.4. Методы нанолитографии.

Наиболее очевидным, хотя и не самым простым по исполнению, методом получения одно- и нуль-мерных структур является субмикронная литография [14]. Она позволяет вырезать области, ограниченные по одному или двум направлениям, используя a качестве исходного объекта структуры с двумерным электронным газом, Далеко не все методы литографии, используемые в производстве микроэлектронной аппаратуры, годятся для получения малых по своим размерам объектов. Область движения можно ограничить и за счет поверхностных областей обеднения, но тем не менее стараются разработать такие приемы изготовления, которые обеспечивали бы получение непосредственно малых областей с ограничением по одному или двум направлениям.

Современные интегральные схемы производят при помощи фотолитографии. Эти же приемы используются для изготовления квантовых нитей и точек. Фотолитография — это процесс, в ходе которого пучок видимого или ультрафиолетового света падает через маску нужной формы на тонкое покрытие из светочувствительного материала — фоторезиста, покрывающее полупроводниковую структуру. Фоторезист — сложная полимерная светочувствительная композиция. Фоторезист, у которого растворимость освещенного участка уменьшается, называется негативным, а фоторезист, растворимость которого после облучения возрастает, — позитивным. После обработки освещенного фоторезиста в составе, удаляющем растворимые участки, образуется рельефное изображение, которое должно быть устойчивым к воздействию технологических факторов, в частности кислот, с помощью которых стравливается полупроводниковая структура.

Изображение на поверхность фоторезиста переносят с помощью оптической проекции маски. Можно использовать также тонкий луч света, положением которого управляет компьютер, и вычерчивать рисунок на поверхности фоторезиста или использовать интерференцию двух лазерных лучей, в результате которой появляется

периодическая модулированная картина. Наименьшие размеры отдельных деталей, которые требуются для изготовления квантовых структур, ограничены предельной разрешающей способностью оптических устройств, которая в свою очередь определяется дифракционным критерием Рэля. В соответствии с ним минимальная ширина линии, получаемой в изображении, пропорциональна длине волны экспонирующего света. Для видимого света (с длиной волны ~ 0.4 мкм) минимальная ширина линии составляет ~ 0.25 мкм, что явно недостаточно для изготовления квантовых структур.

Чтобы достигнуть меньших размеров отдельных деталей, литография с видимым светом заменяется на литографию с использованием ультрафиолетового освещения (длина волны 250—350 нм). Достоинством ультрафиолетовой литографии является большая скорость, так как время освещения меньше, чем для видимого света.

Дальнейшее уменьшение размеров отдельных деталей возможно при использовании рентгеновской литографии. Для экспонирования используют низкоэнергетическое излучение 1—10 кэВ. Это соответствует длинам волн 0.4—5 нм. Проблемой использования рентгеновского излучения является то, что для него не существует линз и хороших зеркал, поэтому источник рентгеновского излучения должен быть удален достаточно далеко для уменьшения расходимости лучей. Из-за большой энергии квантов рентгеновского излучения необходимо использовать более толстые маски толщиной 1—10 мкм. Существуют также проблемы с переизлучением материалов самой маски, эмиссией оже-электронов из резиста, что приводит к снижению контраста изображения. Высокая энергия квантов рентгеновского излучения увеличивает возможность повреждения подложки. Достоинствами метода являются малое время экспонирования (около 1 мин) и возможность получения изображения на большой площади. Снизить время экспонирования за счет большей мощности излучения до нескольких секунд можно путем применения синхротронного излучения. С помощью рентгеновской литографии удается получить минимальный размер деталей до 30 нм.

Повысить разрешение можно с использованием электронно-лучевой литографии. Электроны имеют малую длину волны и могут быть сфокусированы очень точно при помощи электрического поля, управляемого компьютером. Можно использовать также маски. Проблемой в использовании электронного луча является возможность повреждения поверхности из-за столкновений высокоэнергетичных электронов с подложкой. Такие повреждения вносят дефекты в полупроводниковую структуру. Для уменьшения повреждения можно снизить ток в луче, но это затрудняет фокусировку луча. Электронная литография позволяет получить размер отдельных деталей 3—25 нм.

Еще большей разрешающей способностью (из-за большей массы частицы длина волны де Бройля меньше) обладает ионно-лучевая литография. Поскольку удельные потери ионов в десятки раз больше, чем у электронов, то резисты в этом случае обладают более высокой чувствительностью. С помощью ионно-лучевой литографии можно получить изображение и без использования резиста, за счет создания участков с радиационными дефектами. В таких местах возрастает скорость травления и окисления. Ионно-лучевая литография позволяет получить профиль рельефа, близкий к прямоугольному.

Рисунок из фоторезиста передается на материал полупроводниковой структуры при вытравливании в ней мест, не защищенных фоторезистом. При влажном химическом травлении возникают проблемы, которые приводят к нарушению рисунка или профиля рельефа структуры. Так, из-за сил поверхностного натяжения и малых размеров элементов рисунка возникают «мостики» из жидкости и травитель не попадает на поверхность полупроводниковой структуры, в результате чего травление не

происходит. В анизотропном травителе скорость травления зависит от кристаллографического направления. В результате может происходить подтравливание под фоторезистом или профиль травления становится отличным от прямоугольного.

Эти недостатки отсутствуют при «сухом» травлении. Так, ионное травление разрушает поверхность в результате бомбардировки высокоэнергичными ионами с энергией в несколько килоэлектронвольт. Мощные пучки ионов с малым диаметром пятна можно перемещать по поверхности с помощью отклоняющих электродов. В этом случае получают наноструктуры и без использования резиста. К достоинствам этого метода можно отнести высокую разрешающую способность и отсутствие подтравливания. Однако при ионном травлении происходит нарушение поверхностного слоя и возможно появление поверхностных энергетических состояний. Другой разновидностью «сухого» травления является ионно-плазменное травление. Оно происходит в плазме реактивного газа. В этом случае ионы имеют невысокую энергию, и распыление не происходит. Травление представляет собой химическую реакцию, в результате которой образуются летучие соединения и откачиваются из камеры. В ионную плазму можно добавить химически активный газ и тем самым менять скорость травления за счет химического взаимодействия газа с поверхностью структуры. Ионно-плазменное травление позволяет организовать анизотропное травление кристаллической структуры.

Наряду с непосредственным выделением нитей и точек из области двумерного электронного газа использовался также рост на профилированных подложках. В этом случае методами литографии на полупроводниковой подложке создавали серии параллельных или пересекающихся канавок с минимальными размерами, которые позволяла получить литография, а затем на эту подложку наносили полупроводниковую пленку. В результате отмечалось влияние профилированных подложек на структуру полупроводниковой пленки. Рост пленки первоначально происходит в углах канавок, вытравленных в подложке. Таким путем можно в принципе получить квантовые нити и точки.

Однако методы литографии и селективного травления обладают рядом недостатков. Так, литографическое выделение рисунка с последующим травлением всегда сопровождается неоднородностью формы наноструктур и механическими повреждениями поверхности. Неоднородность формы приводит к образованию ансамблей неоднородных нитей и точек. Кроме того, граница раздела после травления проявляет заметную дефектность.

2.5. Самоорганизация квантовых точек и нитей.

Более перспективными по сравнению с традиционными методами с применением литографии оказались методы прямого получения с использованием эффектов спонтанного образования наноструктур. Эти эффекты относятся к широкому классу фундаментальных явлений самоорганизации в конденсированных средах.

2.5.1. Режимы роста гетероэпитаксиальных структур.

Метод получения квантовых одно- и нуль-мерных структур опирается на рассмотренные ранее методы МЛЭ и газофазной эпитаксии из МОС. Различают три режима роста гетероэпитаксиальных структур, схематически изображенных на Рис. 2. 5:

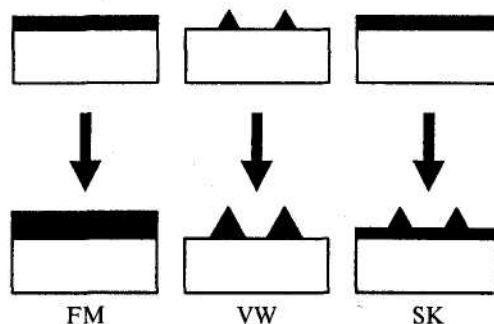


Рис. 2. 5 Схематическое изображение трех режимов роста для гетероэпитаксиальных систем: Франка—ван дер Мерве (FM), Фолмера—Вебера (VW) и Странского—Крастанова (SK).

1) Франка—ван дер Мерве (Frank—van der Merve, FM) — реализуется послойный (двумерный) рост материала В на подложке из материала А, материалы А и В согласованы по постоянной решетке;

2) Фолмера—Вебера (Volmer—Weber, VW) — имеет место островковый (трехмерный) рост материала В на подложке А;

3) Странского—Крастанова (Stranski—Krastranow, SK) — на первых этапах роста реализуется послойный рост материала В на подложке А с образованием смачивающего слоя, а затем происходит переход к росту трехмерных островков из материала В на покрытой подложке; материалы А и В рассогласованы по постоянной решетке.

В гетероэпитаксиальных системах, согласованных по постоянной решетки, режим роста определяется только соотношением энергий свободных поверхностей материалов А — γ_1 В — γ_2 и энергии границы раздела γ_{12} . Когда поверхностная свободная энергия подложки γ_1 превосходит сумму поверхностной свободной энергии эпитаксиального слоя γ_2 и энергии границы раздела γ_{12} , т. е. $\gamma_2 + \gamma_{12} < \gamma_1$, тогда осаждаемый материал В смачивает поверхности подложки А и возникает режим Франка—ван дер Мерве. Изменение величины $\gamma_2 + \gamma_{12}$ относительно γ_1 приводит к переходу от режима Франка—ван дер Мерве к режиму Фолмера—Вебера. В этом случае материал В не смачивает материал подложки А.

В гетероэпитаксиальной системе при наличии рассогласования по постоянной решетки между осаждаемым материалом В и подложкой А на первых этапах рост может происходить послойно. Однако более толстый слой осажденного материала имеет и большую упругую энергию. Тогда возникает тенденция уменьшить упругую энергию путем образования изолированных островков. В этих островках происходит релаксация упругих напряжений и соответствующее уменьшение упругой энергии. Так возникает режим роста Странского—Крастанова. В конечном итоге на подложке образуются островки, промежутки между которыми заполнены тонким смачивающим слоем.

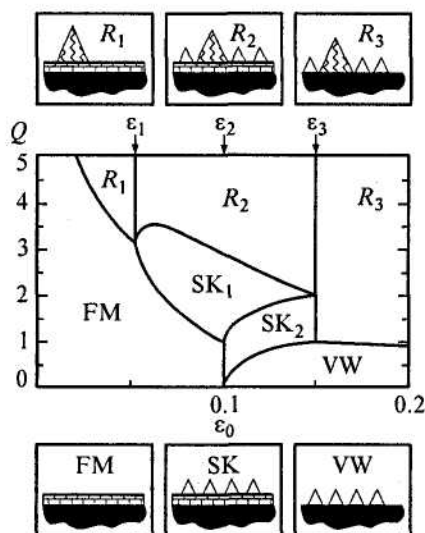


Рис. 2. 6 Равновесная фазовая диаграмма гетероэпитаксиальной системы с рассогласованием решеток в осях. Q - количество осажденного материала; ϵ_0 - рассогласование решеток.

Термодинамический анализ показал, что на фазовой диаграмме (Рис. 2. 6), где по одной из осей отложено рассогласование решеток осаждаемого материала и подложки $\epsilon_0 = \Delta a/a$, а по другой — количество осажденного материала Q (количество монослоев), можно выделить области этих параметров, которые напоминают, а в некоторых областях параметров полностью аналогичны с приведенными выше режимами роста.

В настоящее время известны следующие типы наноструктур, выращиваемых с использованием эффектов самоорганизации:

- 1) структуры на микроскопически упорядоченных фасетированных поверхностях;
- 2) упорядоченные массивы трехмерных когерентно напряженных островков в гетероэпитаксиальных рассогласованных системах;
- 3) периодические структуры плоских доменов (например, островков монослойной высоты);
- 4) структуры с периодической модуляцией состава в эпитаксиальных пленках твердых растворов полупроводников.

Достоинством способов получения этих наноструктур является то, что структуры появляются как бы сами собой, без применения специальных приемов технологии микроэлектроники и, в частности, без применения литографии.

2.5.2. Рост наноструктур на фасетированных поверхностях.

Фасетирование поверхности кристалла представляет собой образование микроскопически упорядоченных «холмов и канавок» на поверхности, которые имеют определенный период повторения. На поверхности образуется система наклонных к исходной поверхности кристаллических граней. Пересечение соседних граней дает в результате или острое кристаллическое ребро, или узкую закругленную область поверхности, профиль такой структуры напоминает зубья пилы (Рис. 2. 7).

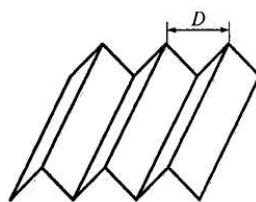


Рис. 2. 7 Периодически фасетированная поверхность

Причиной спонтанного фасетирования является зависимость свободной энергии поверхности от ориентации этой поверхности относительно кристаллографических осей. Если плоская поверхность имеет большую удельную поверхностную энергию, то она спонтанно трансформируется в структуру «холмов и канавок». Это уменьшает полную свободную энергию поверхности, несмотря на увеличение ее полной площади. Результирующая холмистая структура определяется минимумом поверхностной свободной энергии.

Атомы на поверхности находятся в ином окружении, чем атомы в объеме, а равновесное расстояние между поверхностными атомами отличается от равновесного расстояния между атомами в объеме. Поэтому поверхность кристалла можно рассматривать как упругонапряженный слой, в котором присутствуют поверхностные напряжения.⁸ В результате упругая энергия кристалла имеет как объемную [4], так и поверхностную [5] составляющие и в условиях механического равновесия между объемом и поверхностью возникает отличная от нуля деформация поверхности и приповерхностной области кристалла. Образование холмистой структуры поверхности приводит к капиллярным явлениям, аналогичным лапласову давлению под искривленной поверхностью жидкости. Полную свободную энергию периодически фасетированной поверхности в расчете на единицу площади первоначально плоской поверхности можно записать в виде

$$E = E_{нов} + E_{реб} + \Delta E_{упр}, \quad (2.3)$$

где $E_{нов}$ - поверхностная свободная энергия наклонных граней (от периода повторения «холмов и канавок» D не зависит);

$E_{реб} = \frac{C_1}{D}$ - короткодействующая составляющая энергии ребер;

$\Delta E_{упр} = -\frac{C_2}{D} \ln \frac{D}{a}$ - упругая энергия релаксации, которая появляется благодаря образованию ребер и скачку тензора собственных поверхностных напряжений на кристаллическом ребре (a — постоянная решетки). Упругая энергия релаксации имеет отрицательный знак и, уменьшая полную свободную энергию поверхности, способствует образованию периодически фасетированной структуры на поверхности с некоторым оптимальным периодом $D_{опт}$.

Фасетированные структуры наблюдались на поверхностях с большими индексами Миллера в GaAs{(311) и (775)}, Si(211), на низкоиндексных поверхностях TaC(110), Ir(110). Важным частным случаем фасетирования поверхности является фасетирование вицинальных поверхностей. Вицинальная поверхность — это поверхность, расположенная под небольшим углом к кристаллической поверхности с малыми индексами Миллера. Обычно такая поверхность является атомно-гладкой. В равновесных условиях (например, после длительного отжига) вицинальная поверхность кристалла состоит из плоских террас, образованных поверхностями с малыми индексами Миллера и разделенных эквидистантными моноатомными или мономолекулярными ступенями. Из-за эффекта «складывания» ступеней (step-bunching), который усиливается по мере увеличения угла разориентации, соседние террасы разделяются равными ступенями высотой в несколько моноатомных слоев (Рис. 2. 8). Такие ступени и террасы наблюдались на вицинальных поверхностях, рассогласованных на небольшой угол в Si(111), GaAs{(001) и (100)}, Pt(100). Высота ступеней на вицинальной поверхности GaAs(100) составляет от 7 до 15 монослоев. Обычно ступени имеют оптимальный период распространения по одному из направлений вдоль поверхности, а по другому направлению ступени отсутствуют.

⁸ По аналогии с жидкостями собственное поверхностное напряжение кристалла называют также поверхностным натяжением, хотя по физическому смыслу их следует различать.

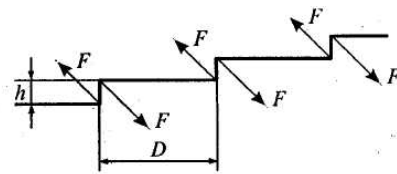


Рис. 2. 8 Фасетирование на вициальной поверхности.

Это создает линейчатую структуру поверхности. Однако при некоторых направлениях разориентации, в частности при разориентации поверхности GaAs(001) в направлении [010], ступени распространяются по двум направлениям: [110] и $\bar{[110]}$. Пересечение ступеней формирует на поверхности сеть террас, ограниченных со всех четырех сторон.

Периодически фасетированные поверхности дают возможность для прямого получения упорядоченных массивов квантовых проволок, когда рост осаждаемого материала происходит в «канавках», и квантовых точек, если рост происходит на ограниченных во всех направлениях террасах. Как показывает анализ возможных режимов роста, тип растущей структуры определяется тем, смачивает ли осаждаемый материал фасетированную подложку или нет. Возможные варианты структур приведены на Рис. 2. 9.

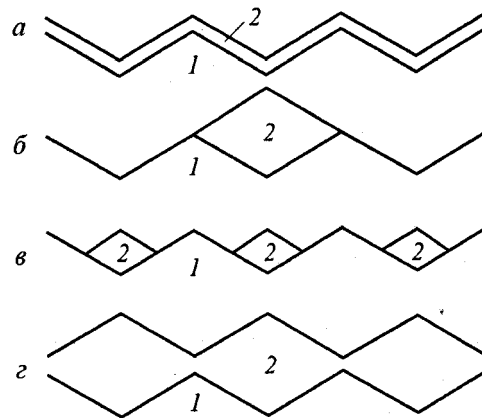


Рис. 2. 9 Возможные гетерозпитаксиальные структуры на фасетированной поверхности. 1 — материал подложки; 2 — осаждаемый материал.

Если осаждаемый материал смачивает фасетированную подложку, тогда образуется однородное покрытие (рис. 2.9, а). Примером является AlAs, осаждаемый на вициальную поверхность GaAs(001). Если осаждаемый материал не смачивает подложку, то изолированные кластеры осаждаемого материала образуются в «канавках» периодически фасетированной поверхности (рис. 2.9, б, в).

Такая ситуация реализуется при осаждении GaAs на вициальную поверхность AlAs{(001) и (311)} и AlAs на GaAs(311). Эксперименты показали возможность прямого получения изолированных кластеров GaAs на AlAs с последующим зарастиванием их слоем AlAs и образованием квантовых нитей.

При большой толщине покрытия «холмы» на поверхности осаждаемого материала образуются над «канавками» подложки. В результате возникает непрерывный слой с модуляцией толщины (Рис. 2. 9,г). На этой основе возможно создание квантовой ямы с модулированной шириной.

Для террас, ограниченных со всех сторон на фасетированной поверхности, возможно получение квантовых точек, поскольку адсорбированные на террасе атомы встраиваются преимущественно в углы террас, примыкающие к вышележащим террасам. Так, например, получены квантовые точки InAs на вициальной подложке GaAs(001), разориентированной в направлении [010].

2.5.3. Трехмерные массивы когерентно-напряженных островков.

Трехмерные массивы когерентно-напряженных островков образуются при выращивании гетероэпитаксиальных структур в режиме роста Странского—Крастанова при не очень большом объеме островка ($\sim 10^6$ атомов). Рост структуры на поверхности подложки начинается с образования тонкого однородного, когерентного с подложкой слоя, который называют смачивающим слоем, т. е. в этом случае структура слоя определяется подложкой и, поскольку постоянные решеток материалов пленки и подложки различаются, пленка находится в напряженном состоянии. Дислокации несоответствия при этом не образуются, что и отмечено термином «когерентный». Смачивающий слой, который образуется в режиме роста Странского—Крастанова, имеет микроскопическую толщину, и его поверхность отличается от поверхности объемного кристалла, состоящего из осаждаемого вещества. Если количество осажденного материала, соответствующее Q монослоям, превышает критическую толщину смачивающего слоя Q_c , то избыточное количество осаждаемого материала ($Q - Q_c$) монослоев формирует островки. В местах образования 3D-островков смачивающий слой исчезает и часть материала, который располагался бы в сплошном слое, переходит в объем островка. Формирование трехмерных островков приводит к уменьшению упругой энергии и энергетически более выгодно, чем образование однородной, сравнительно толстой пленки или островка с дислокациями. Поскольку дислокации несоответствия отсутствуют, то каждая атомная плоскость подложки имеет свое продолжение в объеме островка – это также отмечено термином «когерентный», но из-за различия постоянных решетки материалов подложки и островка возникают механические напряжения и островок становится напряженным. Эксперименты показали, что когерентно-напряженные островки имеют примерно одинаковые размеры с очень малым разбросом по размерам. В системе InAs на подложках из GaAs(001) оптимальный размер островка составляет ~ 140 Å. Малый разброс по размерам островка наблюдался также в других гетеро-эпитаксиальных системах: InAs-InP(001), AlInAs-GaAlAs(001), GeSi-Si(001), CdSe-ZnSe(001), InAs-InAlAs(001), InAs-InGaAs(001), InAs-Si(001).

Возможность образования когерентного островка (КО) или островка с дислокациями на границе с подложкой (ДО) определяется отношением энергий боковых поверхностей граней островка $\Delta E_{\text{пов}}$ (эта величина всегда положительна) и энергией границы раздела при образовании дислокаций несоответствия $E_{\text{интерфейс}}^{\text{дисл}}$. На фазовой

диаграмме с осями $\Lambda = \frac{E_{\text{интерфейс}}^{\text{дисл}}}{\Delta E_{\text{пов}}}$ и Q — количество монослоев осажденного материала

изображены области образования структур разного типа, представленных на Рис. 2. 10 (Рис. 2. 11).

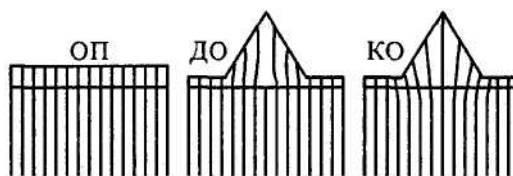


Рис. 2. 10 Релаксация упругих напряжений в процессе роста в режиме Странского—Крастанова. Линии обозначают плоскости решетки. ОП — однородная пленка; ДО — дислокационный островок; КО — когерентный островок.

Как видно из рисунка, если $\Delta E_{\text{пов}}$ велика или энергия границы раздела с образованием дислокаций относительно мала, тогда Λ оказывается меньше Λ_0 и образование когерентно-напряженного островка невыгодно. В этом случае при увеличении количества осажденного материала происходит переход от однородной напряженной пленки (ОП) к островку с дислокациями на границе и когерентно-

напряженные островки не образуются. Если $\Delta E_{нов}$ мала или энергия границы раздела с образованием дислокаций относительно велика, тогда Λ больше Λ_0 и при увеличении количества осажденного материала происходит переход от однородной пленки к пленке с когерентными островками. Дальнейшее осаждение материала может привести к

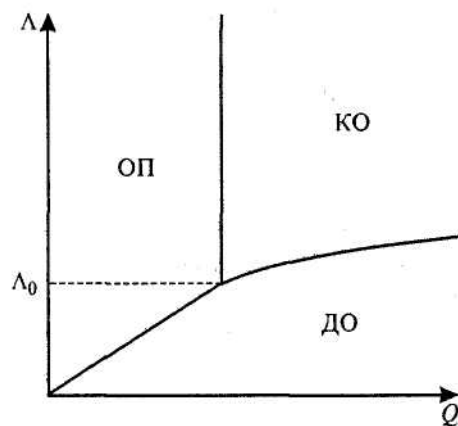


Рис. 2. 11 Фазовая диаграмма, показывающая возможные типы структур. Q — количество осажденного материала; Λ — отношение энергий границы раздела с дислокациями и дополнительной поверхностной энергии.

образованию дислокаций.

Наиболее изученной в экспериментальном отношении является система трехмерных островков InAs-GaAs(001). Когерентно-напряженные островки InAs на подложке GaAs получены методами МЛЭ и газофазной эпитаксии из МОС. Исследование морфологии системы, полученной методом МЛЭ, показало следующее. Когда средняя толщина осажденного InAs достигает 1.6–1.7 монослоя (МС), то происходит образование трехмерных островков InAs. Эта толщина является критической для начала образования трехмерных островков. Осаждение 2 МС InAs приводит к образованию островков малого размера, в основном не проявляющих четкой кристаллографической огранки и обладающих большим разбросом по размерам. Увеличение толщины осажденного InAs до 4 МС приводит к образованию плотного массива островков, имеющих квадратное основание со сторонами, ориентированными по осям [100] и [010]. Средние размеры точек составляют ~ 140 Å и являются равновесными размерами островка. Высота островка составляет ~ 60 Å. Исследования методом просвечивающей электронной спектроскопии высокого разрешения показало, что островки InAs имеют форму пирамиды с наклонными гранями (010) и острыми ребрами между гранями. Статистическое исследование взаимного расположения островков показало преимущественное направление между ближайшими соседями вдоль осей [100] и [010].

Аналогичным образом растут островки в системе $S_{1-x}Ge_xSi(100)$. В этом случае толщина смачивающего слоя составляет 4–5 МС германия. Затем, при увеличении количества осажденного германия, образуются ограненные пирамидки (hut-островки), которые при дальнейшем росте превращаются в куполообразные островки (dome-островки). Dome-островки достигают предельного размера при осаждении германия в количестве 11 МС. Доля кремния в островках доходит до 50 % в результате диффузии Si из подложки в процессе роста. Средняя предельная высота составляет 20 нм. Поверхностная плотность островков порядка $3 \cdot 10^9$ см $^{-2}$.

Для целей практического использования в лазерных структурах изготавливают многослойные массивы квантовых точек. Для этого слой трехмерных когерентно-напряженных островков, состоящих из материала 2 на подложке из материала 1, зарращают сверху слоем материала 1. Зарощенные островки представляют собой когерентные упругие включения, которые создают дальнедействующие поля упругих

напряжений во всей зарощенной гетерофазной системе. При повторном осаждении материала 2 на зарощенную гетероструктуру возникает принципиально новый режим роста: рост в поле упругих напряжений, созданных зарощенными точками первого слоя. Поскольку диффузией в объеме можно пренебречь по сравнению с поверхностной, так как коэффициенты объемной диффузии атомов основных компонентов в материалах $A^{III}B^V$ при характерных температурах роста на несколько порядков меньше коэффициентов поверхностной диффузии, то зарощенные островки создают статическое поле упругих напряжений. Упругая деформация возрастает с ростом объема островка и рассогласования постоянных решеток между материалами островка и матрицы. Какой характер имеет деформация — растяжение или сжатие, зависит от того, какой параметр решетки больше: у материала островка или матрицы. Если материал островка имеет больший параметр решетки, чем у матрицы (как в случае систем InAs-GaAs и Ge-Si), то деформация поверхностного слоя матрицы имеет характер растяжения. В этом поле упругих напряжений и происходит поверхностная миграция адсорбированных атомов. Модулированное поле деформаций на поверхности приводит к модуляции химического потенциала поверхностных адсорбированных атомов, что в свою очередь приводит к их миграции в виде диффузии и дрейфа. Этот дрейф является движущей силой кинетической самоорганизации в таком сложном режиме роста.

Для островка InAs в матрице GaAs положение на поверхности непосредственно над островком соответствует максимальному растяжению. Поскольку атомы In имеют больший радиус, чем атомы Ga, то In притягивается к области поверхности с максимальной деформацией растяжения, т. е. к положениям на поверхности матрицы прямо над зарощенным островком. Экспериментальные данные и теоретические модели показывают, что латеральное упорядочение (вдоль поверхности) в последующих слоях проявляется даже лучше, чем упорядочение первого слоя.

Многослойные массивы трехмерных когерентно-напряженных островков образуют новый класс спонтанно упорядоченных наноструктур, в которых упорядочение происходит как в направлениях плоскости подложки, так и в вертикальном направлении.

Для применения в оптоэлектронике и управления электронными свойствами массивов квантовых точек изготавливают массивы вертикально связанных квантовых точек. С этой целью зарощающий слой GaAs осаждают таким образом, чтобы пирамида InAs была закрыта только частично, и затем снова осаждают InAs. Так производят несколько циклов осаждения InAs-GaAs. Тогда точки InAs, вырастающие над точками нижнего слоя, оказываются электронно-связанными с точками нижнего слоя.

2.6. Нанотехнологии.

Описанные в предыдущих разделах методы получения наноструктур в той или иной мере используют элементы хорошо развитой традиционной технологии. В то же время развитие техники привело к появлению оборудования, которое позволяет непосредственно изготовить наноструктуры. Эти возможности появились после изобретения сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) и атомно-силового микроскопа (АСМ) [6].

С помощью иглы СТМ возможно перемещать отдельные атомы и располагать их в нужной последовательности. Если атом, который необходимо переместить, соединен с поверхностью образца ковалентной связью, то электрического поля, создаваемого иглой СТМ, может оказаться достаточно для разрыва этой связи. В результате такого акта атомной эмиссии атом будет прицеплен к кончику иглы. Затем иглу СТМ перемещают в другую точку поверхности, меняют знак напряжения смещения между иглой и поверхностью образца и помещают атом обратно на поверхность. Так, например, группой исследователей из IBM на поверхности кристалла никеля была изготовлена из отдельных атомов ксенона надпись «IBM». Однако любая созданная таким образом наноструктура может легко разрушаться из-за миграции атомов по поверхности. Именно

по этой причине упомянутая выше надпись «IBM» была изготовлена только при гелиевой температуре. Тем не менее работы в этом направлении нанотехнологии продолжаются: в работе [7] сообщалось о перемещении и закреплении на подложке молекул при комнатной температуре.

Другой способ использования СТМ в нанотехнологии состоит в том, что между зондом и подложкой прикладывают достаточно большое напряжение, под действием которого материал с кончика зонда начинает напыляться на подложку. При перемещении зонда атомы попадают на поверхность и образуют нить нанометрового масштаба. Предложен также способ разложения металлоорганических соединений при прохождении тока между иглой СТМ и подложкой. В результате металл осаждается на подложку, и таким образом при движении иглы тоже образуют тонкую металлическую нить субмикронного размера. В результате становится возможным изготавливать из нанопроволок рисунки сложной формы, создавать элементы наноструктур. Для одновременного изготовления большого количества наноструктур на одной подложке разрабатывают наноманипуляторы, содержащие большое число микро-СТМ. Управление наноманипуляторами производится с помощью компьютера, они способны одновременно с изготовлением прибора вести наблюдение за поверхностью, на которой производится сборка наноструктур. Применение зонда АСМ позволяет использовать непроводящие подложки, он может перемещать атомы чисто механически. Это позволяет разработать новый тип нанолитографии — с применением АСМ. Таким способом был изготовлен МОП-транзистор с общим размером 100 нм и с рабочей областью 60 нм.

Изготовление наноструктур и наноприборов с помощью СТМ и АСМ можно назвать механическим синтезом (механосинтезом). Эти работы находятся в самой начальной стадии развития, и потребуется еще много усилий для доведения методов механосинтеза до уровня промышленного производства.

Другое направление развития в изготовлении компонентов для электроники нанометрового масштаба — это химический синтез (химическая самосборка), в котором используются супермолекулярные структуры. Химическая самосборка — это спонтанная ориентация ряда молекул в энергетически выгодную супермолекулярную структуру. На этой основе возможно изготовление элементов молекулярной электроники, в которых, например, выполнение операций переключения производится за счет перемещения атома. Были выполнены успешные опыты по использованию биологических молекул для изготовления наноразмерных объектов. В них использовали малые органические молекулы с функциональной группой на одном конце, с помощью которой они прикрепляются к подложке в один ряд (так называемые самособранные монослои (SAM – Self-Assembled Monolayers)). Они могут быть использованы вместо фоторезиста для защиты поверхности от травящих растворов. В SAM удастся получить отверстия нанометрового масштаба и изготовить рисунок, который невозможно создать при помощи обычной литографии. Известны эксперименты по изготовлению упорядоченных нанокластеров CdS с использованием пептидов. Эксперименты в направлении химического синтеза также находятся в самой начальной стадии развития. Интерес к этому виду нанотехнологии обусловлен тем, что химическая самосборка дает возможность параллельной сборки чрезвычайно большого количества совершенно одинаковых элементов. Для нее также характерен процесс исправления ошибок: в процессе сборки система сама имеет тенденцию освобождать растущую структуру от каких-либо молекул «ошибочного типа» или в «ошибочном положении».

Список литературы.

1. Шик А.Я., Бакуева Л.Г., Мусихин С.Ф., Рыков С. А. Физика низкоразмерных систем. - СПб.: Наука, 2001.

2. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / Ред, Л. Ченг, К. Плог. М.: Мир, 1989.
3. Херман М. Полупроводниковые сверхрешетки. М.: Мир, 1989.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц И. М. Теория упругости. М.: Наука, 1987.
5. Марченко В. И., Паршин А. Я. О свойствах поверхности кристаллов // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. С. 257.
6. Рыков С. А. Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур / Под ред. А. Я. Шика. СПб.: Наука, 2001.
7. Jung T.A., Schilletter R.R., Gimzewski J.K. et al. Controlled room-temperature positioning of individual molecules: molecular flexure and motion // Science 1996, Vol. 271, p. 181.

Глава 3. Статистика электронов. Свободные и связанные электроны.

3.1. Статистика носителей в низкоразмерных структурах.

Как известно, свойства равновесных электронов в полупроводниках определяются фермиевской функцией распределения и потому зависят от температуры T и положения уровня химического потенциала E_F . Однако в реальных экспериментах известной величиной, как правило, является не E_F , а концентрация носителей. Поэтому одной из первых задач является нахождение связи между уровнем химического потенциала и концентрацией. Мы начнем с нахождения такой связи в двумерном электронном газе, полагая, что все носители находятся в нижней подзоне E_1 .

Концентрация носителей n_s находится путем суммирования по всем состояниям подзоны. Согласно (1.13), в интервале энергии dE таких состояний $mdE/\pi\hbar^2$, а вероятность заполнения каждого из них дается функцией распределения Ферми $\{e^{(E_F-E_1)/k_B T} + 1\}^{-1}$. Поэтому

$$n_s = \frac{m}{\pi\hbar^2} \int_{E_1}^{\infty} \frac{dE}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} = N_c \ln\{1 + e^{(E-E_F)/k_B T}\}, \quad (3.1)$$

где двумерная эффективная плотность состояний $N_c = mk_B T/\pi\hbar^2$. Можно преобразовать (3.1), записав E_F , как функцию концентрации в явном виде:

$$E_F = E_1 + k_B T \ln\{1 + e^{n_s/N_c}\}. \quad (3.2)$$

Используя формулы (3.1) и (3.2), нетрудно получить критерий вырождения двумерного электронного газа и выражения для концентрации в предельных случаях невырожденных и полностью вырожденных электронов. Невырожденный случай реализуется, если

$$n_s \ll \frac{mk_B T}{\pi\hbar^2}. \quad (3.3)$$

При этом (3.1) принимает более простой вид:

$$n_s = N_c e^{(E-E_F)/k_B T}. \quad (3.4)$$

Формула (3.4) напоминает соответствующее выражение для трехмерного электронного газа, отличаясь лишь сдвигом начала отсчета энергии на E_1 и иным выражением для N_c , более слабо зависящим от температуры ($\sim T$ вместо $\sim T^{3/2}$).

Предел полного вырождения реализуется при выполнении условия, обратного (3.3). В этом пределе

$$E_F = E_1 + \frac{\pi\hbar^2 n_s}{m}, \quad (3.5)$$

т. е. уровень химического потенциала (энергия Ферми) линейно связан с концентрацией в отличие от трехмерного случая, где $E_F \sim n^{3/2}$.

Заметим, что в квантово-размерных системах за счет меньшей плотности состояний условие полного вырождения не требует экстремально высоких концентраций или низких температур и достаточно часто реализуется в экспериментах. Например в n-GaAs при $n_s = 10^{12} \text{ см}^{-2}$ вырождение будет иметь место уже при комнатной температуре.

При выводе формул (3.1)-(3.5) мы предполагали, что носители заполняют лишь одну подзону. Если электронный газ не вырожден, то для этого достаточно

выполнения условия $E_2 - E_F \gg k_B T$. В случае вырождения необходимо дополнительно, чтобы уровень Ферми лежал ниже E_2 . Согласно (3. 5), это означает, что

$$n_s < \frac{m}{\pi \hbar^2} (E_2 - E_1). \quad (3. 6)$$

Для тонких пленок с энергетическим спектром (1.3) это условие принимает простой вид:

$$n_s a^2 < \frac{3\pi}{2}. \quad (3. 7)$$

В квантовых нитях при одной заполненной подзоне линейная концентрация $n = N/L_x$ дается формулой типа (3. 1), содержащей под интегралом дополнительный множитель $1/\sqrt{E}$ за счет одномерной плотности состояний (1.18). Такой интеграл в отличие от (3. 1) не вычисляется аналитически при произвольном вырождении, и простые формулы могут быть написаны лишь для предельных случаев. В невырожденном одномерном электронном газе формула (3. 4) сохраняет свой вид, если под E_1 понимать низший уровень в нити E_{11} , а под N_c — одномерную эффективную плотность состояний $[2mkT/\pi\hbar^2]^{1/2}$. В вырожденном случае

$$E_F = E_{11} + \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{8m}. \quad (3. 8)$$

3.2. Экранирование.

Трехмерный случай.

Пусть в кристалле ионы имеют положительный заряд $Z|e|$. Кулоновский потенциал иона $\varphi = -\frac{Z|e|}{r}$ экранируется электронами. Величина отклонения концентрации электронов от однородного распределения $n(r) - n(0)$ удовлетворяет уравнению Пуассона

$$\nabla^2 \varphi = \frac{e[n(r) - n(0)]}{\kappa}. \quad (3. 9)$$

κ - диэлектрическая проницаемость вещества. При квадратичном изотропном законе дисперсии энергия Ферми связана с однородной концентрацией при нуле температуры известным соотношением

$$E_F(0) = \frac{\hbar^2 [3\pi^2 n(0)]^{2/3}}{2m}. \quad (3. 10)$$

Если появляется электростатический потенциал $\varphi(r)$, который слабо изменяется на расстояниях порядка длины волны электрона, то в приближении самосогласованного поля

$$E_F(r) \approx \frac{\hbar^2 [3\pi^2 n(r)]^{2/3}}{2m}. \quad (3. 11)$$

Из условия равенства электрохимического потенциала в объеме кристалла $E_F(0) = E_F(r) - e\varphi(r)$ получается уравнение

$$\frac{\hbar^2 [3\pi^2 n(r)]^{2/3}}{2m} - e\varphi(r) = \frac{\hbar^2 [3\pi^2 n(0)]^{2/3}}{2m}. \quad (3. 12)$$

Разложение в ряд дает

$$e\varphi(r) \approx \frac{dE_F}{dn} \Big|_0 (n(r) - n(0)). \quad (3.13)$$

Так как $\frac{dE_F}{dn} \Big|_0 = \frac{2}{3} \frac{E_F(0)}{n(0)}$, то из (3.9) следует

$$\nabla^2 \varphi = \frac{3e^2 n(0) \varphi}{2\kappa E_F} = \frac{\varphi}{r_D^2}. \quad (3.14)$$

где через $r_D^2 = 2\kappa E_F / 3e^2 n = \kappa (dE_F / dn) / e^2$ обозначен так называемый радиус экранирования Дебая. Искомый потенциал со сферической симметрией, удовлетворяющий уравнению Пуассона, имеет вид

$$\varphi(r) = \frac{-Z|e|}{r} e^{-\frac{r}{r_D}}. \quad (3.15)$$

При расстояниях r больших r_D потенциал иона заэкранирован электронами. Для меди, например, $r_D \approx 0.055$ нм. Электроны с энергией близкой к энергии Ферми вносят дополнительное экранирование, делая кулоновский потенциал иона еще более короткодействующим. Эти электроны создают неоднородное осциллирующее в зависимости от расстояния экранирование. Такое распределение электронной плотности называется фриделевскими осцилляциями. Вид потенциала с учетом дебаевского экранирования и экранирования фермиевскими электронами приведен на рис. 2-1.1.

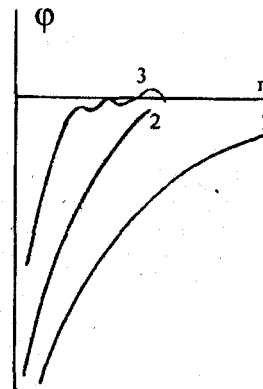


Рис.3. 1 Потенциал иона: 1 - кулоновский, 2 - с учетом дебаевского экранирования, 3 - с учетом осциллирующего вклада в экранирование фермиевских электронов.

Двумерный случай.

Пусть в плоскости $z = 0$ находится электронный газ. Статическая диэлектрическая проницаемость среды при $z < 0$ равна κ_d , а при $z > 0$ - κ_n . дополнительный потенциал от внешнего заряда, который обозначим ρ_e и индуцированного заряда ρ_u определяется из уравнения Пуассона

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{\rho_e + \rho_u}{\kappa}. \quad (3.16)$$

где $\kappa = \kappa_n \kappa_0$, κ_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума. Если потенциал изменяется медленно, то плотность индуцированного заряда в точке r в плоскости $z = 0$ является функцией локального потенциала

$$\rho_u = -e[N_s(\varphi_{cp}) - N_s(0)]\delta(z). \quad (3.17)$$

где φ_{cp} является усредненным по распределению электронов вдоль направления r потенциалом, который в двумерном случае мы принимаем за дельта-функцию, N_s - двумерная плотность заряда. Разлагая в ряд правую часть равенства (3.17) получим

$$\rho_u = -e\delta(z)\varphi_{cp}(\mathbf{r})\frac{dN_s(0)}{d\varphi} = e^2\delta(z)\varphi_{cp}(\mathbf{r})\frac{dN_s(0)}{dE_F}. \quad (3.18)$$

Тогда уравнение Пуассона (3.16) принимает вид

$$\nabla^2\varphi - 2\delta(z)\varphi_{cp}(\mathbf{r})\frac{\kappa_{cp}}{\kappa r_D} = -\frac{\rho_e}{\kappa}, \quad (3.19)$$

где $\kappa_{cp} = (\kappa_d + \kappa_n)/2$ определяется по диэлектрическим проницаемостям диэлектрика κ_d , и полупроводника κ_n , а радиус экранирования r_D равен

$$r_D = \left[\frac{2\pi e^2}{\kappa_{cp}} \frac{dN_s}{dE_F} \right]^{-1}. \quad (3.20)$$

Решение уравнения Пуассона (3.19) для экранированного кулоновского потенциала ищется в виде

$$\varphi(\mathbf{r}, z) = \int_0^\infty \mathbf{q} A_q(z) J_0(\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{q}. \quad (3.21)$$

где функции Бесселя порядка p выражается формулой

$$J_p(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[(-1)^m (x/2)^{p+2m}]}{\Gamma(m+1)\Gamma(p+m+1)}, \quad (3.22)$$

$$\Gamma(a) = \int_0^\infty x^{a-1} e^{-x} dx.$$

Величины $A_q(z)$ являются коэффициентами. Если внешний заряд расположен в точке $r=0$, $z=z_0 < 0$, то уравнение (3.19) легко решается и экранированный потенциал равен

$$\varphi(\mathbf{r}, z) \approx \frac{[ze(1+z_0/r_D)]}{\kappa_{cp} r^3}. \quad (3.23)$$

Как видно из полученной формулы потенциал убывает степенным образом в отличие от экспоненциального затухания в трехмерном случае. Таким образом, двумерная система экранирует существенно слабее и в этом заключается ее качественное отличие от трехмерного случая.

Реально электроны конечно же распределены некоторым образом по z , не находятся в плоскости $z=0$. Одно из простейших распределений электронов вдоль оси z описывается функцией вида

$$f(z) \approx \frac{b^3}{2} z^2 e^{-bz}. \quad (3.24)$$

где параметр b зависит от эффективной массы электронов вдоль z , концентрации двумерных электронов и плотности фиксированного заряда в обедненном слое. Среднее удаление z_{cp} электронов в инверсионном слое от поверхности полупроводника при распределении (3.24) будет $z_{cp} = 3/b$.

Если заменить в уравнении Пуассона (3.19) дельта-функцию на приведенную выше и решить его, то для радиуса экранирования r_D^k в этом квазидвумерном случае получится выражение

$$r_D^k = \left[\frac{2\pi e^2}{\kappa_n} \frac{dN_s}{dE_F} \right]^{-1}. \quad (3.25)$$

Нетрудно видеть, радиусы экранирования в 2D и квази-2D случае относятся как $r_D/r_D^k = \kappa_n/\kappa_{cp}$. Подставляя в (3.20), (3.25) выражение для плотности состояний в двумерном случае (1.13) получим

$$r_D = \frac{\kappa_{cp} \hbar^2}{2me^2} \quad r_D^k = \frac{\kappa_n \hbar^2}{2me^2}. \quad (3.26)$$

В заключение отметим, что как и в трехмерном случае на больших расстояниях экранированный кулоновский потенциал осциллирует (так называемые осцилляции Фриделя). На больших расстояниях от иона экранированный кулоновский потенциал точечного заряда Ze имеет следующий вид

$$\varphi \sim -\frac{4k_F^2 Ze \sin(2k_F r)}{(2k_F r)^2 r_D e (2k_F + r_D)^2}. \quad (3.27)$$

Предполагается, что точечный заряд Ze лежит в той же самой плоскости $z=0$, что и электроны, k_F - фермиевский волновой вектор двумерных электронов.

3.3. Примесные состояния и экситоны в низкоразмерных структурах.

Водородоподобный центр двумерный случай.

Потенциальная яма, ограничивая движение носителей узкой областью пространства, изменяет свойства не только свободных, но и связанных электронов. Мы кратко обсудим влияние размерного квантования на мелкий водородоподобный примесный центр.

Пусть притягивающий центр располагается внутри квантовой ямы в точке с координатой $0 < z_0 < a$. Энергии уровней E_i создаваемых этим центром, определяются из уравнения Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi - \frac{e^2}{\kappa \sqrt{x^2 + y^2 + (z - z_0)^2}} \psi = E_i \psi. \quad (3.28)$$

Если единственным условием, налагаемым на волновую функцию, является ограниченность, то ответом будет обычная водородоподобная серия уровней $E_i = -\varepsilon_0/i^2$, где $i = 1, 2, \dots$, а $\varepsilon_0 = me^4/(2\kappa^2 \hbar^2)$ - эффективный ридберг. Однако при наличии стенок ямы граничные условия изменяются и для бесконечных стенок принимают вид

$$\psi(0) = \psi(a) = 0. \quad (3.29)$$

Получить точное решение (3.29) для таких граничных условий в общем виде не удастся. Однако это можно сделать в пределе, когда эффективный борковский радиус a_B значительно превосходит ширину потенциальной ямы (толщину пленки):

$$a_B \equiv \frac{\kappa \hbar^2}{me^2} \gg a. \quad (3.30)$$

При этом в знаменателе кулоновского члена в (3.28) можно опустить член $(z - z_0)^2$, поскольку для электрона на связанном состоянии типичные значения x и y по абсолютной величине имеют порядок a_B , в то время как всюду внутри пленки $|z - z_0| < a$. В результате переменные z и $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ в уравнении Шредингера

разделяются, что позволяет искать решение (3. 28) в виде $\psi = \varphi(\rho)\chi(z)$. Для $\chi(z)$ получается обычное уравнение для частицы в яме с собственными значениями (1.3), в то время как в плоскости $xу$ волновая функция φ должна определяться из уравнения Шредингера для «двумерного атома водорода» с потенциалом $-e^2/\kappa\rho$. Решение этого уравнения можно найти, например, в [30]. Собственные значения энергии для него равны $-\varepsilon_0/(i-1/2)^2$, т. е. отличаются от случая трехмерной водородоподобной задачи лишь заменой квантового числа i на $i-1/2$. В результате энергетический спектр примесных состояний в тонкой пленке имеет вид

$$E_i = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2} - \frac{\varepsilon_0}{(i-1/2)^2}. \quad (3. 31)$$

Условие (3. 30) эквивалентно требованию, чтобы получившиеся энергии связи $\varepsilon_0/(i-1/2)^2$ были значительно меньше энергии размерного квантования. Это означает, что под каждым квантово-размерным уровнем с фиксированным n , существует своя ридберговская серия. При этом примесные уровни, связанные со всеми подзонами, кроме основной E_1 находятся на фоне состояний сплошного спектра нижележащих подзон и могут самопроизвольно распадаться за счет переходов в эти состояния. Поэтому указанные уровни имеют конечное время жизни и, следовательно, конечную ширину даже в отсутствие столкновений.

Из (3.19) легко видеть, что основное связанное состояние примесного центра в двумерном случае имеет энергию связи, в 4 раза большую, чем в трехмерном. Физическая картина возрастания энергии связи достаточно понятна. Ограничение стенками ямы приводит к тому, что электрон не может уйти далеко от примеси и в среднем находится от нее на меньшем расстоянии, чем в однородном полупроводнике. Поэтому средняя энергия притяжения, определяющая энергию связи, увеличится.

Граничные условия (3. 29) соответствуют модели бесконечно глубокой потенциальной ямы. При конечной глубине ямы зависимость E_i от ширины ямы a может носить более сложный, немонотонный характер. Это связано с тем, что с уменьшением a уровень размерного квантования (при достаточно малых a в яме существует лишь один уровень) становится все более мелким. При этом характерная длина, на которой спадают хвосты волновой функции в широкозонном материале, возрастает и в конечном счете начинает превосходить боровский радиус a_B . Начиная с этого момента размерное квантование перестает оказывать влияние на связанные кулоновские состояния и их энергия связи вновь становится равной ε_0 , как это показано на Рис.3. 2. Заметим, что в гетероструктурах эффективные массы в материалах ямы (m) и барьера (m_δ) зачастую различны. При этом предельные значения энергии связи для $a \rightarrow \infty$ и $a \rightarrow 0$ будут различны. Первая из них определяется величиной ε_0 в узкозонном, а вторая - в широкозонном материале.

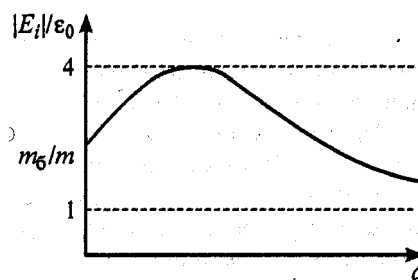


Рис.3. 2 Схематическая зависимость энергии связи примесного центра от ширины квантовой ямы.

Водородоподобный центр одномерный случай.

Еще более разительно увеличение энергии связи в квантовых нитях. Существенное отличие от только что рассмотренного случая квантовых ям заключается в невозможности рассмотрения предельного случая нулевой толщины нити. В пленках при $a \rightarrow 0$ энергия связи имеет конечное значение $4\varepsilon_0$, а при стремлении к нулю радиуса нити энергия связи стремится к бесконечности. Это означает, что в достаточно тонких нитях примесное состояние может быть в принципе сколь угодно глубоким.

До сих пор при рассмотрении кулоновской задачи, как в пленке, так и в нити мы полагали диэлектрическую проницаемость κ одинаковой во всем пространстве. Однако в большинстве реальных структур это далеко не так. Наиболее характерны в этом отношении тонкие пленки, представляющие собой структуры даже не с двумя, а с тремя (подложка-пленка-воздух), порой сильно различающимися проницаемостями. Разница в проницаемостях приводит к тому, что потенциал заряженного центра в структуре, входящий в уравнение Шредингера, уже не носит кулоновский характер, как в (3. 28), а существенно искажается за счет сил изображения. Это не может не сказаться на энергии связи примесного центра. Количественные расчеты здесь достаточно сложны, но некоторые качественные выводы могут быть легко получены. Если κ в области локализации носителей (в пленке или нити) больше, чем в окружающей среде, то электрическое поле «выталкивается» из указанной области. В результате взаимодействие носителя с полем ослабляется и энергия связи уменьшается по сравнению с диэлектрически однородными системами.

Экситон. Двумерный случай.

Полученные выше результаты для мелких примесных состояний могут быть непосредственно приложимы для расчета экситонов в квантово-размерных системах. Покажем это для случая двумерной системы. Волновая функция в этом случае зависит от координат как электрона \mathbf{r}_e , так и дырки \mathbf{r}_h , и уравнение Шредингера более сложно, чем (3. 28):

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e \psi - \frac{\hbar^2}{2m_h} \Delta_h \psi - \frac{e^2}{\kappa \sqrt{(x_e - x_h)^2 + (y_e - y_h)^2 + (z_e - z_h)^2}} \psi = E_i \psi. \quad (3. 32)$$

Задача заметно упрощается, если условие (3. 30) выполняется для обоих типов носителей. При этом по аналогии с примесным случаем в кулоновском члене (3. 32) можно пренебречь слагаемым $(z_e - z_h)^2$. Теперь удобно перейти к новым переменным в плоскости xy :

$$\mathbf{R} = \left[\frac{m_e x_e + m_h x_h}{m_e + m_h}, \frac{m_e y_e + m_h y_h}{m_e + m_h} \right] \quad \rho = [x_e - x_h, y_e - y_h]. \quad (3. 33)$$

описывающим соответственно движение центра тяжести системы и относительное движение электрона и дырки. В этих переменных волновая функция системы принимает вид

$$\psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \chi_e(z_e) \chi_h(z_h) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \varphi(\rho). \quad (3. 34)$$

и уравнение Шредингера (3. 32) сводится к уравнению для волновой функции относительного движения $\varphi(\rho)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_\rho \varphi - \frac{e^2}{\kappa \rho} \varphi = E_{ex} \varphi, \quad (3. 35)$$

где $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ - приведенная масса электрона и дырки.

Уравнение (3. 35) отличается от уравнения Шредингера для примесных состояний в двумерных системах лишь заменой m на приведенную массу μ . Поэтому ответ для энергии связи экситонов может быть записан по аналогии с (3. 31):

$$E_{ex} = \frac{m_e m_h e^4}{2\kappa^2 \hbar^2 (m_e + m_h) (i - 1/2)^2}. \quad (3. 36)$$

Энергия связи экситонов, так же как и примесей, в двумерном случае оказывается существенно увеличенной (для основного состояния - в 4 раза). За счет этого экситонные эффекты в квантово-размерных системах оказываются значительно сильнее выражены, чем в массивном образце, и могут наблюдаться при достаточно высоких температурах, включая комнатные.

Рассмотрение экситонных эффектов в квантовых нитях более сложно, чем в квантовых ямах. Показано, однако, что с достаточно хорошей точностью вывод о том, что энергия связи экситона отличается от соответствующей энергии для мелкого примесного центра лишь заменой m на μ , сохраняет силу.

В наиболее распространенных полупроводниках, к которым, в частности, принадлежат Si, Ge и соединения A^{III}-B^V, валентная зона носит сложный характер и содержит ветви тяжелых и легких дырок. Поэтому существует два типа экситонов, содержащих соответственно легкую и тяжелую дырку и обладающих в силу этого различными энергиями связи.

Список литературы.

1. Шик А.Я., Бакуева Л.Г., Мусихин С.Ф., Рыков С. А. Физика низкоразмерных систем. - СПб.: Наука, 2001.
2. Демиховский В.Я., Вугальтер Г.А. Физика квантовых низкоразмерных структур. - М.: Логос, 2000.
3. Кульбачинский В. А. Двумерные, одномерные, нульмерные структуры и сверхрешетки. - Издательство Физического факультета МГУ (НЭВЦ ФИЛТ), 1998.
4. Андо Т., Фаулер А., Стерн Ф. Электронные свойства двумерных систем. М.: Мир, 1985.

Глава 4. Оптика квантово-размерных структур.

Оптические свойства квантовых структур вызывают интерес по двум причинам: во-первых, с помощью оптических измерений можно выяснить детали энергетического спектра носителей заряда в этих структурах, а во-вторых, квантовые структуры являются основой оптоэлектронных приборов, прежде всего лазеров. Оптические эффекты в структурах с квантовыми ямами, как правило, проявляются с большей интенсивностью, чем в объемных полупроводниках. Оптическим свойствам квантовых структур посвящена обширная литература. В настоящей главе рассмотрены некоторые вопросы оптики полупроводниковых гетероструктур с квантовыми ямами.

4.1. Вероятность перехода в поле электромагнитной волны.

Под действием электромагнитного излучения электроны в квантовых ямах и сверхрешетках могут совершать переходы между подзонами размерного квантования. Для обозначения таких переходов принято использовать термин «оптические» или «излучательные» переходы. Правила, определяющие возможные квантовые переходы электрона, называются правилами отбора. Переходы, вероятность которых равна нулю, называются запрещенными, а те, вероятность которых отлична от нуля - разрешенными.

Рассмотрим взаимодействие электрона с электромагнитным излучением. В присутствии электромагнитной волны гамильтониан, описывающий движение электрона в кристалле, имеет вид

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_0} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + U(\mathbf{r}), \quad (4.1)$$

где $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ - векторный потенциал электромагнитной волны в калибровке, когда электрический потенциал $\varphi(\mathbf{r}, t) = 0$; $U(\mathbf{r})$ - самосогласованный периодический потенциал; e , m_0 - заряд и масса свободного электрона соответственно. Если поле электромагнитной волны меньше атомного, то слагаемые в гамильтониане, содержащие векторный потенциал, можно рассматривать как возмущение, причем в линейном приближении по амплитуде волны слагаемым, пропорциональным \mathbf{A}^2 , можно пренебречь. Используя условие $\text{div} \mathbf{A} = 0$, которое приводит к коммутативности операторов $\hat{\mathbf{p}}$ и \mathbf{A} , (4.2) и пренебрегая слагаемыми, пропорциональными \mathbf{A}^2 , можно представить в виде

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0} + U(\mathbf{r}) - \frac{e\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}}{m_0} = \hat{H}_0 - \frac{e\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}}{m_0}, \quad (4.2)$$

где \hat{H}_0 - гамильтониан электрона в кристалле в отсутствие внешнего электромагнитного поля. Таким образом, взаимодействие электрона с электромагнитной волной малой интенсивности описывается оператором $-\frac{e\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}}{m_0}$.

Зависимость векторного потенциала электромагнитной волны от координаты и времени имеет вид $A \sim \exp(i\omega t + i\mathbf{q}\mathbf{r})$, поэтому $i\omega\mathbf{A} = \mathbf{F}$, где $\mathbf{F} = \mathbf{e}_\xi F$ - вектор электрического поля электромагнитной волны, \mathbf{e}_ξ - единичный вектор поляризации. Как правило, квазиимпульсы электрона в начальном и конечном состояниях много больше импульса фотона $\hbar\mathbf{q}$, что нетрудно показать, используя законы сохранения энергии и

квазиимпульса при оптическом переходе [5]. Поэтому, во-первых, при оптических переходах электрон мало изменяет свой импульс, т.е. оптические переходы на диаграмме энергия - квазиимпульс вертикальны; во-вторых, при вычислении матричных элементов оператора взаимодействия электрона с полем электромагнитной волны можно пренебречь зависимостью векторного потенциала от координат.

Вероятность перехода электрона в единицу времени из начального состояния $|i\rangle$ в конечное $|f\rangle$ под действием электромагнитного излучения, определяемая по правилу Ферми, пропорциональна квадрату матричного элемента полного импульса, взятого между этими состояниями:

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2 F^2}{m_0^2 \omega^2} |\mathbf{e}_\xi \mathbf{p}_{fi}|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i \pm \hbar\omega), \quad (4.3)$$

где $\varepsilon_i, \varepsilon_f$ - энергии электрона в начальном и конечном состояниях. Знак «-» в аргументе дельта-функции соответствует поглощению фотона, а знак «+» – испусканию.

Напомним, что между матричными элементами полного импульса и координаты существует простая связь

$$\frac{\mathbf{p}_{if}}{m_0} = i \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_i}{\hbar} \mathbf{r}_{fi}. \quad (4.4)$$

Используя ее, (4.3) можно переписать в виде

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 F^2 |\mathbf{e}_\xi \mathbf{r}_{fi}|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i \pm \hbar\omega). \quad (4.5)$$

Для нахождения полного числа переходов в единицу времени в кристалле необходимо взять сумму от W_{if} по всем начальным и конечным состояниям. В частности, полное число переходов W единицу времени, сопровождающихся поглощением фотонов, описывается выражением

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 F^2 \sum_{i,f} |\mathbf{e}_\xi \mathbf{r}_{fi}|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \hbar\omega). \quad (4.6)$$

Здесь предполагается, что начальные состояния электронов полностью заняты, а конечные - свободны. Зная величину W можно найти коэффициент поглощения электромагнитной волны.

Проанализируем теперь выражение для матричного элемента оператора квазиимпульса \mathbf{p} . Учитывая, что волновые функции электрона в начальном и конечном состояниях можно представить в виде произведения огибающей и быстро осциллирующей функции, выражение для α -компоненты \mathbf{p}_{if} , можно представить в виде

$$p_{if}^\alpha = -i\hbar \int \Psi_i^* \varphi_i^* \left(\Psi_f \frac{\partial \varphi_f}{\partial x_\alpha} + \varphi_f \frac{\partial \Psi_f}{\partial x_\alpha} \right) d^3\mathbf{r}, \quad (4.7)$$

где Ψ_i, Ψ_f - огибающие, φ_i, φ_f - быстроосциллирующие функции. Покажем теперь, что для переходов внутри одной зоны основной вклад в \mathbf{p}_{if} дает второе слагаемое, а для переходов между различными зонами - первое слагаемое. Интеграл в выражении для \mathbf{p}_{if} можно вычислить следующим образом: разбить кристалл на элементарные ячейки, произвести интегрирование по каждой ячейке, а затем все просуммировать. При интегрировании по каждой элементарной ячейке огибающие можно считать постоянными.

Для внутризонных переходов начальная и конечная быстроосциллирующие функции одинаковы, и интеграл по элементарной ячейке от произведения $\varphi_i^* \partial \varphi_i / \partial x_\alpha$ равен нулю (так как φ_i^2 - периодическая функция с периодом решетки). В силу ортонормированности быстроосциллирующих функций интеграл от произведения по

элементарной ячейке равен ее объему, деленному на объем всего кристалла. Заменяя суммирование по элементарным ячейкам на интегрирование, получаем следующее выражение для матричного элемента импульса при переходе электрона между подзонами, принадлежащими одной зоне:

$$p_{if}^{\alpha} = -i\hbar \int \Psi_i^* \frac{\partial \Psi_f}{\partial x_{\alpha}} d^3 \mathbf{r}. \quad (4.8)$$

Если начальное и конечное состояния электрона принадлежат разным зонам, тогда φ_i и φ_f различны, интеграл от произведения $\varphi_i \varphi_f^*$, по элементарной ячейке равен нулю и выражение для p_{if}^{α} можно представить в виде

$$p_{if}^{\alpha} = p_{if}^{\alpha}(0) \int \Psi_i^* \Psi_f d^3 \mathbf{r} = p_{if}^{\alpha}(0) \chi, \quad (4.9)$$

где $p_{if}^{\alpha}(0) = \int_V \varphi_i^*(k_0, \mathbf{r}) \hat{p}^{\alpha} \varphi_f(k_0, \mathbf{r})$ определяется выражением; χ интеграл перекрытия.

4.2. Межзонное поглощение.

Рассмотрим полупроводник с прямыми разрешенными переходами. В обычном трехмерном случае коэффициент межзонного оптического поглощения такого полупроводника описывается известной формулой [6]:

$$\alpha(\omega) \sim |p_{cv}|^2 \int d^3 \mathbf{k} \int d^3 \mathbf{k}' \delta \left(E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + \frac{\hbar^2 k'^2}{2m_h} - \hbar\omega \right) \int [\Psi_{\mathbf{k}}^h(\mathbf{r})]^* \Psi_{\mathbf{k}}^e(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}, \quad (4.10)$$

где p_{cv} - межзонный матричный элемент импульса (начальное и конечное состояние принадлежит разным зонам – зоне проводимости и валентной); E_g - ширина запрещенной зоны; индексы e и h относятся соответственно к электронам и дыркам; $\Psi_{\mathbf{k}}$ — огибающие волновые функции в приближении эффективной массы, представляющие собой плоские волны $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$; $\delta(x)$ - дельта-функция Дирака.

Мы ограничимся рассмотрением систем типа тонкой пленки или квантовой ямы, в которых эффекты размерного квантования существуют как для электронов, так и для дырок. При этом компонента волнового вектора k_z уже не является хорошим квантовым числом и $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ перестает быть чисто плоской волной:

$$\Psi_{\mathbf{k}}^e(\mathbf{r}) = e^{i(k_x x + k_y y)} \psi_n^e(z), \quad (4.11)$$

где ψ_n^e - волновая функция квантово-размерного уровня электронов (см., например, (1.2)) и ψ_m^h - аналогичная функция для дырок. В результате интегрирования по k и k' в (4.10) должно быть заменено на суммирование по номеру квантового уровня. Интегралы по dx и dy дают законы сохранения соответствующих компонент волнового вектора: $\int \exp[i(k_x - k'_x)] dx$ и окончательно

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \sum_{m,n} \int [\psi_m^h(z)]^* \psi_n^e(z) dz \int \delta(E_g + E_n^e + E_m^h + \varepsilon - \hbar\omega) d\varepsilon, \quad (4.12)$$

где α_0 - константа, пропорциональная $|p_{cv}|^2$. Следует подчеркнуть, что, несмотря на резко анизотропный характер двумерных систем, коэффициент межзонного поглощения в них изотропен, т. е. не зависит от поляризации падающего света.

Формула (4.12) содержит интеграл $\int [\psi_m^h(z)]^* \psi_n^e(z) dz$, определяющий правила отбора при межзонных переходах. Для бесконечно глубоких квантовых ям волновые функции (1.2) не содержат эффективной массы носителей и потому одинаковы для

электронов и дырок. Поэтому в силу ортогональности волновых функций различных состояний данный интеграл отличен от нуля лишь при $n = m$. Для ям конечной глубины правила отбора по-прежнему могут существовать, хотя и не столь жесткие. Если потенциал ямы симметричен (например, для прямоугольной ямы), то функции ψ характеризуются определенной четностью по z , будучи четными при нечетных n и нечетными - при четных. При этом интеграл заведомо обращается в нуль, если m и n имеют различную четность. Непременного равенства $n = m$ здесь не требуется. В асимметричных ямах переходы возможны для любых m и n . Вместе с тем численные расчеты показывают, что при $n \neq m$ интеграл почти всегда значительно меньше единицы. Поэтому в большинстве случаев можно приблизительно считать, что правило отбора для межзонных переходов $n = m$ справедливо для любых ям.

Обсудим вид спектра поглощения в условиях данного правила отбора. Прежде всего отметим, что минимальная энергия поглощаемого фотона равна $E_g + E_1^e + E_1^h$, т. е. энергия края поглощения больше, чем в однородном полупроводнике, и растет с уменьшением ширины квантовой ямы. В интервале энергий фотона $E_g + E_1^e + E_1^h < \hbar\omega < E_g + E_2^e + E_2^h$ коэффициент поглощения постоянен, а при $\hbar\omega = E_g + E_2^e + E_2^h$ скачком увеличивается. В целом $\alpha(\omega)$ имеет ступенчатый вид со скачками при $\hbar\omega = E_g + E_n^e + E_n^h$. Это есть отражение известного утверждения теории полупроводников о том, что при прямых разрешенных оптических переходах спектр поглощения воспроизводит функцию плотности состояний. Если правило отбора $n = m$ не выполняется, то возникает дополнительное дробление $\alpha(\omega)$ на более мелкие ступеньки, отвечающие $\hbar\omega = E_g + E_n^e + E_m^h$ с $n \neq m$.

Сделанный вывод о виде спектра поглощения получен в идеализированной модели невзаимодействующих носителей. Экситонные эффекты могут заметно исказить $\alpha(\omega)$. Во-первых, вблизи каждой ступеньки появляется серия экситонных пиков. Во-вторых, кулоновский потенциал электронно-дырочного взаимодействия не только создает дискретные связанные состояния, но и искажает плотность состояний в непрерывном спектре на расстоянии от края. Поэтому $\alpha(\omega)$ отличается от прямоугольных ступенек как слева, так и справа от них.

Строгое теоретическое рассмотрение [7] дает следующую формулу для спектра поглощения вблизи края с учетом экситонных эффектов:

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \left[\sum_{i=1}^{\infty} \frac{4}{\left(i - \frac{1}{2}\right)^3} \delta \left(\Delta + \frac{1}{\left(i - \frac{1}{2}\right)^2} \right) + \Theta(\Delta) \frac{\exp(\pi/\sqrt{\Delta})}{\text{ch}(\pi/\sqrt{\Delta})} \right], \quad (4.13)$$

где $\Delta = (\hbar\omega - E_g - E_1^h - E_1^e)/\varepsilon_0$, а $\Theta(x)$ - единичная функция Хевисайда, описанная в главе 1. Первый член в (4.13) описывает систему экситонных пиков, а второй - искажение края поглощения. Фактор $\exp(\pi/\sqrt{\Delta})/\text{ch}(\pi/\sqrt{\Delta})$ стремится к двум при $\Delta \rightarrow 0$ и к единице при $\Delta \rightarrow \infty$. Это означает, что на краю поглощения $\alpha(\omega)$ двукратно возрастает по сравнению с идеальной ступенькой (рис. 4.1).

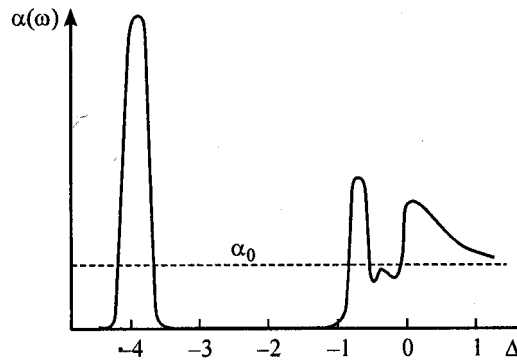


Рис. 4. 1 Спектр межзонного поглощения двумерной системы с учетом экситонных эффектов
 $(\Delta = (\hbar\omega - E_g - E_1^h - E_1^e)/\varepsilon_0)$.

В разделе 3.3 уже упоминалось о наличии двух типов экситонов (с легкой и тяжелой дыркой) во всех важнейших полупроводниках, используемых для изготовления квантовых структур. Это приведет к дополнительному двукратному расщеплению экситонных пиков, показанных на Рис. 4. 1, и аналогичных пиков вблизи краев вышележащих зон.

4.3. Межуровневые переходы.

Свет с частотами, меньшими края межзонного поглощения, рассмотренного в предыдущем параграфе, может вызывать лишь переходы внутри энергетических зон. Такое внутризонное поглощение в отличие от межзонного существенно различно для света разной поляризации. Если свет падает по нормали к двумерному слою, то электрическое поле световой волны лежит в плоскости слоя, где электроны ведут себя как свободные. Поэтому свет с такой поляризацией испытывает лишь обычное поглощение на свободных носителях, существующее лишь в меру их рассеяния, имеющее небольшую величину и монотонную зависимость от частоты света.

Значительно более интересно поведение света, поляризованного перпендикулярно плоскости слоя. Такой свет может вызывать резонансное поглощение между уровнями размерного квантования. Наличие или отсутствие поглощения (правила отбора) и его относительная интенсивность определяются межуровневым матричным элементом импульса (4. 8)

$$p_{mn} = -i\hbar \int \Psi_m^*(z) \frac{d\Psi_n(z)}{dz} dz. \quad (4. 14)$$

для симметричных квантовых ям правила отбора противоположны тем, что имеют место для межзонных переходов (см. предыдущий раздел): межуровневые переходы возможны лишь между состояниями противоположной четности, иными словами, электроны с первого уровня могут переходить лишь на второй, четвертый и др., но не на третий или пятый. Если же яма не обладает свойством четности, как например в МДП-структуре или одиночном гетеропереходе, то оптические переходы могут происходить между любыми уровнями.

Из сказанного следует, что спектр внутризонного поглощения z -поляризованного света представляет собой ряд узких резонансных полос. Если в квантовой яме имеется N уровней и заполнен только нижний из них, то таких полос будет $N-1$ в несимметричной и $\text{mod}(N/2)$ в симметричной яме (функция $\text{mod}(x)$ означает целую часть числа). В МДП-структурах наблюдают такое поглощение и проверяют его резонансный характер чаще всего не путем изменения частоты света ω , а путем изменения напряжения на затворе при фиксированной ω . При этом меняются

энергетические зазоры между уровнями, определяемые величиной электрического поля затвора, и в какой-то момент для данной ω реализуется условие резонанса.

Сделанный выше вывод о том, что описанное резонансное поглощение возможно только для света, поляризованного по нормали к квантовым слоям, справедлив для изотропного закона дисперсии носителей (например, в n-GaAs) или же для определенной симметричной ориентации слоев (например, в МДП-структурах на поверхности (100) кремния). При наличии анизотропии межуровневые переходы могут вызываться и светом с поляризацией, параллельной слоям. Это относится, в частности, к дыркам в валентной зоне наиболее популярных полупроводников Si, Ge, GaAs, InP и др.

4.4. Оптическая ионизация квантовых ям.

Обратимся к рассмотрению внутризонных оптических свойств квантовых ям конечной глубины, где наряду с дискретными уровнями E_n существует континуум делокализованных состояний с энергиями выше края ямы. При этом свет, поляризованный перпендикулярно слоям и вызывающий при $\hbar\omega = E_n - E_m$ переходы между квантово-размерными уровнями, может при больших частотах, $\hbar\omega > \Delta E - E_1$ (ΔE - глубина ямы), вызывать переходы с основного уровня в континуум, т. е. производить фотоионизацию квантовых ям.

Для вычисления матричного элемента, определяющего вероятность таких переходов, нам потребуется знание волновых функций континуума ψ_ε . Для прямоугольной ямы, изображенной на Рис. 4. 2, расчет ψ_ε весьма прост и имеется в любом задачнике по квантовой механике. Волновая функция электрона с энергией ε может быть задана в виде

$$\begin{aligned} \psi_\varepsilon &= e^{ikx} + Ae^{-ikx} && \text{в области I,} \\ \psi_\varepsilon &= Be^{iKx} + Ce^{-iKx} && \text{в области II,} \\ \psi_\varepsilon &= De^{ikx} && \text{в области III,} \end{aligned} \quad (4. 15)$$

где $k^2 = 2m\varepsilon/\hbar^2$, $K^2 = 2m(\varepsilon + \Delta E)/\hbar^2$. Коэффициенты A , B , C , D определяются из условий сшивки на границах ямы. Например, для коэффициента B , определяющего амплитуду волновой функции непосредственно над ямой, имеем [8]:

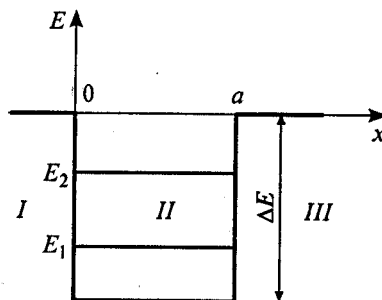


Рис. 4. 2 Энергетический профиль квантовой ямы.

$$B = \frac{2\left(\frac{K}{k} + 1\right)}{\left(\frac{K}{k} + 1\right)^2 - \left(\frac{K}{k} - 1\right)^2 e^{2iKa}}. \quad (4. 16)$$

Видно, что для медленных электронов с $\varepsilon \ll \Delta E$ $B \sim k$, т. е. очень мало. Аналогичной малостью обладают коэффициенты C и D . Такие электроны мало проникают в

непосредственную окрестность квантовой ямы, а почти полностью отражаются от нее. Исключение составляют так называемые резонансные ямы, для которых

$$\frac{\sqrt{2m\Delta E}}{\pi\hbar} = 1, 2, 3, \dots \quad (4.17)$$

Для этих ям $B \approx C \approx 1/2$, $D \approx 1$, т. е. электроны свободно проходят над ямой, не отражаясь. Соотношение (4.17) есть условие того, что квантовая яма представляет собой как бы резонатор Фабри - Перо для электронных волн де Бройля.

Из сказанного следует, что спектры оптической ионизации резонансных и нерезонансных квантовых ям должны существенно различаться. Действительно, при частотах света, близких к порогу ионизации $\hbar\omega_0 = \Delta E - E_1$, электроны выбрасываются в состояния с малыми энергиями $\varepsilon = \hbar\omega - (\Delta E - E_1)$. В окрестности нерезонансной ямы (в области II) волновая функция таких электронов имеет малую амплитуду, в то время как волновая функция первого уровня $\psi_1(z)$ локализовала именно в этой области. Поэтому любые матричные элементы между ψ_1 и ψ_ε будут малы и коэффициент поглощения вблизи порога обращается в нуль. Строгие расчеты показывают, что $\alpha(\omega) \sim (\hbar\omega - \Delta E + E_1)^{1/2}$. Для резонансных ям, напротив, матричный элемент в припороговой области не мал и коэффициент поглощения не только не зануляется, но неограниченно возрастает вблизи порога: $\alpha(\omega) \sim (\hbar\omega - \Delta E + E_1)^{-1/2}$. При больших частотах света ω электроны выбрасываются в высоколежащие состояния, практически не возмущенные потенциалом ямы. Свойства электронов в этих состояниях близки к свойствам свободных электронов и коэффициент поглощения стремится к нулю. Характерный вид спектров оптической ионизации квантовых ям показан на Рис. 4.3.

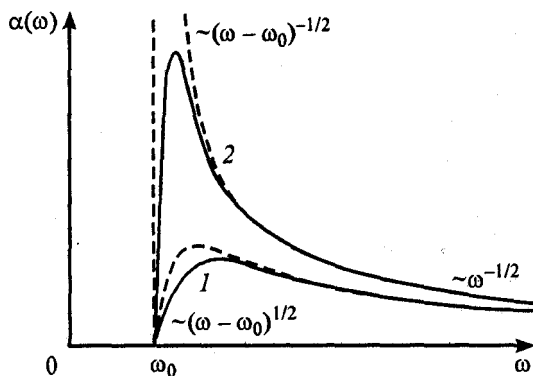


Рис. 4.3 Схематический вид спектров фотоионизации нерезонансной (1) и резонансной (2) квантовых ям. Штриховые кривые - простая Модель; сплошные - с учетом деполяризационных эффектов (см. раздел 4.5). $\omega_0 = (\Delta E - E_1)/\hbar$ - пороговая частота фотоионизации.

4.5. Эффекты деполяризации.

Выводы предыдущих разделов 4.3 и 4.4 о характере спектров внутризонного поглощения в квантово-размерных системах получены без учета так называемых эффектов деполяризации. Суть этих эффектов заключается в том, что для света, поляризованного по нормали к слоям, высокочастотное электрическое поле должно удовлетворять условию непрерывности электрической индукции. Поэтому поле, реально действующее на электроны, отличается от поля падающей световой волны на множитель, равный диэлектрической проницаемости квантово-размерной системы κ . Вблизи частот, отвечающих сильному (например, межуровневому) поглощению, κ

резко зависит от частоты света. Это обстоятельство может привести к заметному искажению спектров поглощения $\alpha(\omega)$.

Для количественного описания эффектов деполяризации необходимо прежде всего иметь правильное выражение для функции $\kappa(\omega)$, описывающей частотную дисперсию диэлектрической проницаемости системы для нормально поляризованного света. Это выражение будет различно для частот, отвечающих межуровневым переходам (см. раздел 4.2), и частот, превосходящих порог оптической ионизации квантовых ям (см. раздел 4.3). Обсудим вначале первый случай, ограничиваясь для наглядности простой моделью периодической системы, содержащей ямы шириной a с концентрацией двумерных носителей n_s и барьеры шириной b , не содержащие носителей.

Для света с z -поляризацией и частотой, близкой к частоте межуровневого резонанса $\omega = (E_2 - E_1)/\hbar$, квантовая яма может рассматриваться как двухуровневая электронная система. Диэлектрическая проницаемость такой системы, содержащая как решеточную, так и электронную компоненту, может быть записана в следующем виде [4]:

$$\kappa_1 = \kappa_0 + \frac{4\pi n_s e^2}{ma} \frac{1}{\omega_{12}^2 - \omega^2 - 2i\omega/\tau}, \quad (4.18)$$

где κ_0 - диэлектрическая проницаемость решетки, а τ - время релаксации носителей. Область барьера не содержит свободных носителей и имеет проницаемость $\kappa_2 = \kappa_0$.

Получим выражение для эффективной проницаемости такой слоистой системы. Пусть F_1 и F_2 - напряженности электрического поля световой волны в материалах ямы и барьера. Для z -поляризованного света они связаны условием непрерывности электрической индукции: $\kappa_1 F_1 = \kappa_2 F_2$. Поэтому эффективная диэлектрическая проницаемость, связывающая средние значения индукции и поля, равна:

$$\kappa_{zz} = \frac{aD_1 + bD_2}{aF_1 + bF_2} = \frac{D_1(a+b)}{aD_1/\kappa_1 + bD_1/\kappa_2} = \frac{\kappa_1 \kappa_2 (a+b)}{a\kappa_2 + b\kappa_1}, \quad (4.19)$$

Подставляя в (4.19) указанные выше значения κ_1 и κ_2 , получаем:

$$\kappa_{zz}(\omega) = \frac{\omega_{12}^2 - \omega^2 - 2i\omega/\tau}{\omega_{12}^2 + \omega^2 - \omega_p^2 - 2i\omega/\tau}, \quad (4.20)$$

где $\omega_p^2 = 4\pi n_s e^2 b / [m(a+b)]$.

Видно, что мнимая часть κ_{zz} , описывающая коэффициент поглощения, имеет резонансный пик при $\omega = (\omega_{12}^2 + \omega_p^2)^{1/2}$. Это означает, что за счет эффектов деполяризации частота резонансного межуровневого поглощения сдвигается на величину, определяемую эффективной плазменной частотой ω_p .

Сходным образом может быть рассмотрено влияние деполяризационных эффектов и на спектр оптической ионизации квантовых ям. В отличие от межуровневых переходов, где эти эффекты сдвигают линию поглощения, здесь положение порога ионизации остается неизменным, хотя форма спектра и изменяется. Основным результатом, как и для межуровневых переходов, сводится к резкому подавлению поглощения там, где в отсутствие деполяризации оно было бы очень велико. При этом для нерезонансных ям спектр поглощения существенно не изменится, а для резонансных расходимость коэффициента поглощения на пороге ионизации сменится обращением в нуль. В результате квантовые ямы с параметрами, близкими к резонансным, будут иметь спектр поглощения с резким максимумом вблизи порога ионизации (сплошная кривая 1 на Рис. 4.3).

Список литературы.

1. Демиховский В.Я., Вугальтер Г.А. Физика квантовых низкоразмерных структур. - М.: Логос, 2000.
2. Шик А.Я., Бакуева Л.Г., Мусихин С.Ф., Рыков С. А. Физика низкоразмерных систем. - СПб.: Наука, 2001.
3. Кульбачинский В. А. Двумерные, одномерные, нульмерные структуры и сверхрешетки. - Издательство Физического факультета МГУ (НЭВЦ ФИЛТ), 1998.
4. Андо Т., Фаулер А., Стерн Ф. Электронные свойства двумерных систем. М.: Мир, 1985.
5. Бонч-Бруевич В.Л., Калашиников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1990.
6. Зеегер К. Физика полупроводников. М.: Мир, 1977.
7. Haug H., Koch S. W. Quantum theory of optical and electronic properties of semiconductor. 3th ed. Singapore: 1994.
8. Иродов И. Е. Задачи по квантовой физике. М.: Высшая школа, 1991.

Глава 5. Кинетические эффекты в двумерных системах.

Обсудим некоторые черты проводимости и других кинетических явлений в слое двумерного электронного газа. Поскольку в плоскости слоя носители ведут себя как свободные, их поведение в этой плоскости можно описать в рамках классического кинетического уравнения аналогично тому, как это делается для обычного трехмерного электронного газа. Отличие от трехмерного случая может возникнуть, во-первых, за счет иной плотности состояний в двумерной системе (см. раздел 1.3) и, во-вторых, благодаря наличию в двумерных структурах некоторых специфических механизмов рассеяния, отсутствующих в трехмерном электронном газе. Рассмотрим последовательно оба этих вопроса.

5.1. Время релаксации и подвижность.

Чтобы понять, как соотносятся между собой подвижности носителей в двумерном и трехмерном электронном газе, сопоставим между собой процессы рассеяния для обоих случаев. В свободном трехмерном газе волновые функции электронов представляют собой плоские волны. В двумерных системах рассеяние связано с изменением импульса в плоскости слоя, где волновые функции - также плоские волны. Поэтому для одного и того же потенциала рассеяния $V(\mathbf{r})$ матричный элемент рассеяния $M(\mathbf{q})$ (\mathbf{q} - переданный импульс) в дву- и трехмерном случаях будет одинаков.

Время релаксации τ , определяющее подвижность носителей, связано с $M(\mathbf{q})$ известной формулой [39]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}} |M(\mathbf{q})|^2 \delta \left[\frac{p^2}{2m} - \frac{(\mathbf{p} - \mathbf{q})^2}{2m} \right] \mathbf{p}\mathbf{q}. \quad (5.1)$$

Различие между дву- и трехмерными случаями состоит в том, что суммирование (т. е. интегрирование) в (5.1) ведется в первом случае по двумерному, а во втором по трехмерному пространству возможных переданных импульсов \mathbf{q} . В первом случае

$\sum_{\mathbf{q}} \rightarrow \frac{S}{4\pi^2\hbar^2} \int q dq \int d\theta$, а во втором случае $\sum_{\mathbf{q}} \rightarrow \frac{V}{4\pi^2\hbar^2} \int q^2 dq \int \sin\theta d\theta \int d\varphi$, где θ - угол между векторами \mathbf{p} и \mathbf{q} , а V и S - соответственно объем и площадь образца.

Для важнейших механизмов рассеяния $M(\mathbf{q})$, как правило, является степенной функцией переданного импульса: $|M|^2 = Aq^s$. При этом вычисления по формуле (5.1) дают для двумерного случая $\tau_2^{-1} = mSAp^s/\hbar^3$, а для трехмерного $\tau_3^{-1} = mVAp^{s+1}/\hbar^4$ (мы не писали точные численные множители, возникающие при вычислении соответствующих интегралов). Поскольку объем пленки равен произведению ее площади на толщину L , то $V/S = L$, и из сравнения этих формул получаем:

$$\frac{\tau_2}{\tau_3} = \gamma \frac{pL}{\hbar}, \quad (5.2)$$

где γ - численный множитель порядка единицы.

Входящий в формулу (5.2) импульс носителя p имеет порядок теплового импульса $\sqrt{mk_B T}$ для невырожденного случая и импульса Ферми $\hbar\sqrt{2\pi n}$ для вырожденного. Поэтому условия заполнения одной подзоны эквивалентны требованию, чтобы правая часть (5.2) была меньше единицы. Таким образом, при одном и том же механизме рассеяния время релаксации в двумерном газе меньше, чем в массивном полупроводнике, и уменьшается с уменьшением толщины двумерного слоя.

Другим отличием τ_2 от τ_3 является его иная зависимость от энергии электрона (т. е. импульса p). Благодаря этому в невырожденном случае, когда $p \sim \sqrt{T}$, время релаксации для двумерного газа приобретает дополнительный множитель $T^{1/2}$, изменяющий температурную зависимость подвижности μ . В частности, при рассеянии на акустических фононах вместо зависимости $\mu \sim T^{-3/2}$, характерной для массивных полупроводников, в двумерном случае имеем $\mu \sim T^{-1}$, а при рассеянии на ионах примеси вместо $\mu \sim T^{3/2}$ имеем $\mu \sim T^2$. В вырожденном случае соотношение (5.2) приводит к иной, нежели в трехмерном случае, зависимости μ , от импульса Ферми, т. е. от концентрации носителей.

5.2. Механизмы рассеяния.

В предыдущем разделе мы обсудили некоторые общие свойства подвижности двумерных систем и сопоставили значения двумерной и трехмерной подвижностей при одном и том же рассеивающем потенциале. Однако в двумерных системах сами механизмы рассеяния могут отличаться от механизмов для массивных образцов. Мы рассмотрим четыре механизма рассеяния, играющих основную роль в двумерных системах: рассеяние на ионизованных примесях, фотонное рассеяние, сплавное рассеяние и рассеяние на стенках квантовой ямы. Последнее из них специфично только для двумерных систем, а три других характерны и для массивных образцов, но в двумерном случае имеют свою специфику и потому также нуждаются в отдельном рассмотрении.

Рассеяние на ионизованных примесях.

Основное отличие от трехмерного случая здесь состоит в том, что рассеивающие центры зачастую располагаются не в плоскости двумерного газа, а на некотором расстоянии от нее. В МДП-структурах - это ионы так называемого встроенного заряда, неизменно существующего в оксиде, а в гетероструктурах с модулированным легированием - ионы легирующей примеси, намеренно удаленные от электронного газа. Поэтому подвижность здесь будет определяться не только концентрацией примеси, но и пространственным расположением ионов.

Рассмотрим матричный элемент рассеяния с изменением импульса q в первой подзоне двумерной системы, вызванного кулоновским центром, расположенным в точке $(0,0,z)$:

$$\begin{aligned} M(q) &= \frac{e^2}{\kappa S} \iiint \frac{\exp[i(q_x x/\hbar + q_y y/\hbar)]}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z - z_i)^2}} \psi_1^2(z) dx dy dz = \\ &= \frac{2\pi e^2}{\kappa S} \int \frac{I_0(q\rho/\hbar) \rho d\rho}{\sqrt{\rho^2 + (z - z_i)^2}} \psi_1^2(z) dz = \\ &= \frac{2\pi \hbar e^2}{\kappa q S} \int \exp(-|z - z_i|q/\hbar) \mu_1^2(z) dz \end{aligned} \quad (5.3)$$

где $I_0(x)$ - функция Бесселя нулевого порядка. В ходе вычислений мы использовали следующие формулы:

$$\int_0^{2\pi} \exp(ia \cos \varphi) d\varphi = 2\pi I_0(a), \quad \int_0^\infty \frac{I_0(bx)}{\sqrt{x^2 + c^2}} x dx = b^{-1} \exp(-|c|b).$$

Выражение (5.3) может быть упрощено. Очевидно, что изменение импульса при упругом рассеянии q не может превосходить удвоенный импульс электрона $2p$.⁹ Как уже отмечалось выше, в условиях заполнения одной подзоны $pL/\hbar < 1$. Поэтому в интервале значений $0 < z < a$, в котором $\psi_1(z)$ имеет заметную величину, $\exp(-|z - z_i|q/\hbar)$ меняется слабо и может быть вынесена из-под интеграла в (5.3). В результате получаем:

$$M(q) = \frac{2\pi\hbar e^2}{\kappa q S} \exp(-|z_i|q/\hbar). \quad (5.4)$$

Подставляя (5.4) в (5.1) и интегрируя по углу θ , получаем

$$\frac{1}{\tau} = \frac{4\pi m e^4}{\kappa^2 \hbar p^2} N_i \int_0^1 \exp(-4|z_i|px/\hbar) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}}, \quad (5.5)$$

где N_i - поверхностная концентрация рассеивателей. Появление этого множителя имеет следующую причину. Матричный элемент $M(q)$ описывает рассеяние на одиночной примеси. При вычислении τ^{-1} вероятность такого рассеяния необходимо умножить на полное число рассеивателей, которое в комбинации с фактором S^{-1} , содержащимся в (5.4), дает N_i .

Стоящий в (5.5) интеграл при малых z_i равен $\pi/2$, а при больших z_i стремится к $(4|z_i|p)^{-1}$. В целом формула (5.5) отражает основные закономерности примесного рассеяния в двумерных системах: время релаксации (т. е. подвижность) растет с ростом кинетической энергии двумерных электронов $p^2/2m$ и с увеличением расстояния между двумерным газом и рассеивающими центрами.

Рассеяние на фононах.

При рассмотрении рассеяния двумерных электронов на фононах чаще всего полагают, что фононный спектр системы остается таким же, как и в массивном полупроводнике. Это позволяет применять выражения, полученные в разделе 5.1. При рассеянии на акустических фононах $s=0$ и, кроме того, μ содержит дополнительный множитель T^{-1} , отражающий температурную зависимость числа фононов в образце [5]. В результате для двумерного газа независимо от его вырождения $\mu \sim T^{-1}$ и не зависит от n_s .¹⁰

Сплавное рассеяние.

Этот своеобразный механизм имеет место только в полупроводниковых твердых растворах. Если взять микроскопический локальный объем в таком веществе, то за счет статистического характера распределения атомов веществ, образующих твердый раствор, отношение концентраций его компонент, т. е. локальный состав раствора в этом микрообъеме, может отличаться от среднего по образцу. Поскольку ширина запрещенной зоны E_g определяется составом твердого раствора, то в образце возникают флуктуации E_g

⁹ С формальной точки зрения это следует из закона сохранения энергии, стоящего в (5.1) в аргументе δ -функции.

¹⁰ Последнее утверждение несправедливо для МДП-структур. В них концентрация n_s определяет не только импульс Ферми, но и эффективную ширину ямы L , входящую в (5.2). За счет этого появляется слабая зависимость $\mu \sim n_s^{-1/3}$.

и, следовательно, случайный потенциал, модулирующий энергетические зоны. Этот потенциал и вызывает дополнительное рассеяние носителей.

В отличие от кулоновского потенциала заряженных примесей описанный выше сплавной потенциал является короткодействующим. Он существует только в непосредственной близости от узла решетки, где вместо атома одного вещества стоит атом другого. Формально это означает, что рассеивающий потенциал $V(\mathbf{r})$ может быть записан в виде суммы δ -функций. Интенсивность рассеяния с изменением импульса на величину \mathbf{q} пропорциональна соответствующей фурье-компоненте $V(\mathbf{r})$. Точечный δ -потенциал характерен тем, что его компоненты $V_q = \text{const}(\mathbf{q})$. Поэтому сплавное рассеяние с любым \mathbf{q} равновероятно, т. е. $|M| = \text{const}(\mathbf{q})$ или $s = 0$. Аналогичное условие имело место для рассеяния на акустических фононах (см. выше), и потому, как и там, подвижность не зависит от n_s в пленках и квантовых ямах и падает пропорционально $n_s^{-1/3}$ в инверсионных каналах МДП- и гетероструктур.

Сплавное рассеяние наиболее заметно в гетероструктурах, где узкозонный материал, в котором сосредоточены носители, является твердым раствором. Однако некоторые эффекты могут сохраняться и в случае, когда узкозонный полупроводник — чистое вещество, окруженное широкозонным твердым раствором (как в системе GaAs-AlGaAs). Если глубина квантовой ямы не слишком велика, то волновые функции ψ_N имеют «хвосты» в широкозонном материале, которые и обуславливают существование сплавного рассеяния в этом случае.

Рассеяние на стенках квантовой ямы.

Данный механизм рассеяния обусловлен неидеальностью потенциальных стенок, ограничивающих движение носителей в квантовой яме. Роль таких стенок в тонких пленках играют внешние поверхности пленки, в МДП-структурах - граница полупроводник-диэлектрик, а в гетероструктурах - граница узкозонного и широкозонного полупроводников. Если указанные границы не являются идеальными плоскостями, а содержат шероховатости, то отражение носителей от них не является абсолютно зеркальным и приводит к частичной потере направленного импульса носителей, т. е. вызывает релаксацию импульса.

Матричный элемент рассматриваемого рассеяния может быть получен без труда. Пусть потенциальный барьер на рассеивающей границе имеет высоту V_0 , а сама граница, которая в идеальном случае представляла бы плоскость $z = 0$, при наличии шероховатостей описывается формулой $z = A(x, y)$. Используя понятие единичной функции $\theta(x)$, можем записать потенциал границы в виде $V_0 \Theta(-z + \Delta(x, y))$. Его отличие от потенциала идеальной границы $\Delta V = V_0 \Theta(-z + \Delta(x, y)) - V_0 \Theta(-z)$ при малых Δ приблизительно равно $V_0 \Delta(x, y) \delta(z)$, где $\delta(z)$ - δ -функция Дирака. В результате искомый матричный элемент имеет вид

$$M(q) = \frac{1}{S} \iiint \exp[i(q_x x + q_y y)] V_0 \Delta(x, y) \delta(z) |\psi_1(z)|^2 dx dy dz = \Delta_q V_0 |\psi_1(0)|^2, \quad (5.6)$$

где Δ_q - фурье-компонента $\Delta(x, y)$.

Если барьер на гетерогранице очень велик ($V_0 \rightarrow \infty$), то волновая функция на границе стремится к нулю и (5.6) содержит неопределенность типа $0 \cdot \infty$. Чтобы ее раскрыть, учтем, что в подбарьерной области $z > 0$ волновая функция ψ_1 имеет

экспоненциальный вид: $\psi_1(z) \cong \psi_1(0) \exp\left[-\left(-2mV_0/\hbar^2\right)^{1/2} z\right]$. Поэтому $\psi_1'(z) = -\psi_1(0)\left(-2mV_0/\hbar^2\right)^{1/2}$, что позволяет переписать (5.6) в виде

$$M(q) = \frac{\hbar^2}{2m} |\psi_1'(0)|^2 \Delta_q. \quad (5.7)$$

Видно, что интенсивность рассеяния на границе определяется как амплитудой шероховатостей с данным периодом, так и производной волновой функции на границе. Последний фактор определяется шириной квантовой ямы L . Поскольку волновая функция сосредоточена в области с размерами $\sim L$ и нормирована на единицу, то амплитуда ψ_1 имеет порядок $L^{-1/2}$. При этом $|\psi_1'|^2 \sim L^{-3}$, т. е. интенсивность рассеяния на границе резко возрастает с уменьшением ширины квантовой ямы, а в случае МДП-структуры - с увеличением напряжения на затворе.

Рассмотренный механизм рассеяния обычно не существует в гетероструктурах, где при выполнении условий, сформулированных в разделе 2.5, качество границ, как правило, весьма высоко. Вместе с тем рассеяние на границе в МДП-структурах достаточно интенсивно и играет наряду с рассеянием на заряженных центрах в оксиде определяющую роль в подвижности носителей μ в инверсионных каналах. Совместное действие этих двух механизмов приводит к своеобразной зависимости μ от напряжения на затворе V_g (т. е. от концентрации носителей в канале n_s). При рассеянии на заряженных центрах подвижность растет с ростом V_g , так как при этом растет энергия Ферми, а следовательно и импульс p , что, согласно (5.5), уменьшает рассеяние. При рассеянии на шероховатостях, как только что отмечалось, подвижность с ростом V_g должна падать. В результате зависимость $\mu(V_g)$ представляет собой кривую с максимумом (Рис. 5.1), где область начального роста μ , отвечает рассеянию на зарядах в оксиде, а область последующего спада - рассеянию на границе полупроводник—диэлектрик.

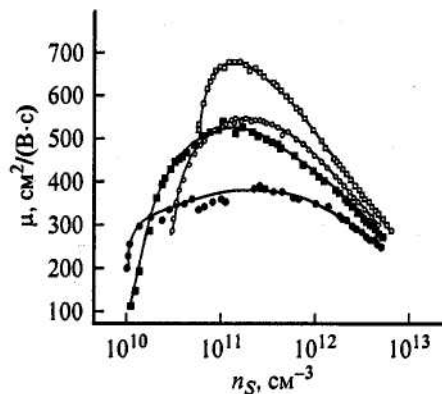


Рис. 5.1 Зависимость подвижности носителей от их концентрации n_s (т. е. от напряжения на затворе V_g) для нескольких различных МДП-структур [4].

Межуровневое рассеяние.

До сих пор при описании кинетических явлений мы считали, что носители заполняют лишь первую подзону размерного квантования, т. е. могут рассматриваться как чисто двумерный газ. Вместе с тем в условиях, когда энергия носителей превосходит энергию второго уровня E_2 , появляется ряд интересных эффектов, связанных с межуровневым (межподзонным) рассеянием.

Рассмотрим носитель, находящийся в первой квантово-размерной подзоне и имеющий в ней кинетическую энергию $(p_x + p_y)/2m > (E_2 - E_1)$. Тогда помимо процессов упругого рассеяния, описанных в разделах 5.1 и 5.2 и связанных с поворотом вектора импульса в плоскости xu , он может также испытать рассеяние, связанное с переходом во вторую подзону. Подчеркнем, что этот процесс, хотя и связан с изменением номера квантового уровня, является тем не менее упругим, т. е. идет с сохранением полной энергии носителя и потому может вызываться обычными упругими рассеивателями, такими как примеси или акустические фононы.

При межподзонном рассеянии появляется возможность у системы изменять импульс в z -направлении. При таком рассеянии (в изотропном случае) часть импульса из xu -плоскости переходит в z -направление. Вследствие размерного квантования эти изменения импульса становятся квантованными $\Delta p_z = \pi/L$ (1.6).

В силу сказанного выше вероятность рассеяния для носителей в первой подзоне в условиях полного вырождения может быть записана в виде

$$W_1 = W_{11} + W_{12} \Theta(E_F - E_2), \quad (5.8)$$

где W_{11} и W_{12} — вероятности внутри- и межподзонного рассеяния. Поскольку время релаксации, а следовательно, и подвижность обратно пропорциональны W_1 то при увеличении концентрации носителей их подвижность падает скачком при пересечении уровнем Ферми дна второй (и любой последующей) подзоны. Этот же эффект должен наблюдаться, если менять не концентрацию (т. е. уровень Ферми), а положение уровней размерного квантования, например при изменении ширины квантовой ямы.

Описанный только что эффект приводит к тому, что проводимость и другие кинетические коэффициенты при фиксированной концентрации носителей в тонкой пленке являются осциллирующими функциями ее толщины. Если энергия уровней описывается формулой (1.3), то скачки проводимости должны иметь место каждый раз, когда $E_F = \pi^2 \hbar^2 N^2 / 2mL^2$. Отсюда сразу следует, что осцилляции периодичны по толщине пленки с периодом

$$\Delta L = \frac{\pi \hbar}{\sqrt{2mE_F}}. \quad (5.9)$$

Подобные осцилляции являются одним из наиболее наглядных внешних проявлений размерного квантования, которое впервые наблюдалось еще в 1965 г. (Рис. 5.3).

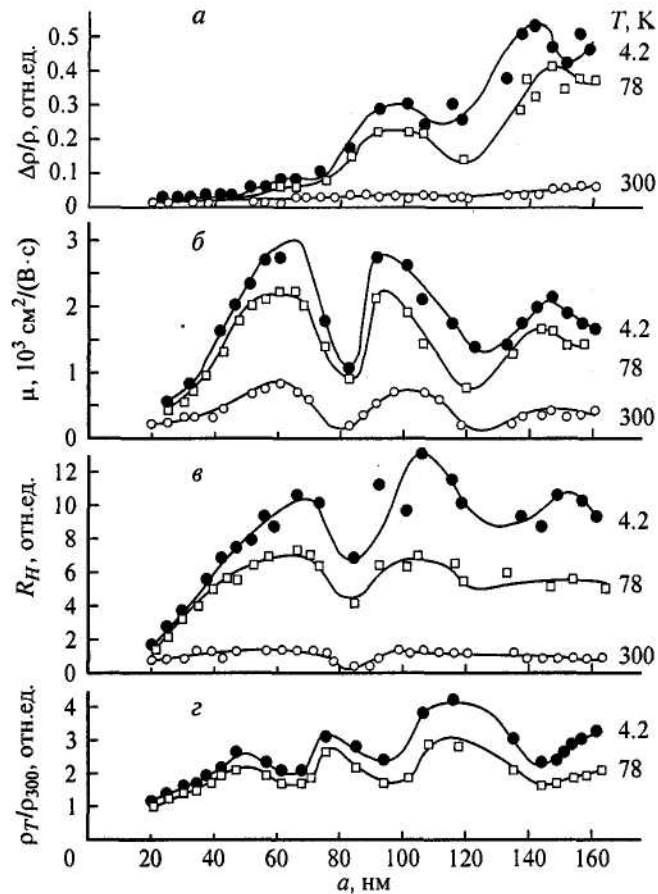


Рис. 5.2 Осцилляции магнетосопротивления (а), подвижности (б), постоянной Холла (в) и удельного сопротивления (г) в тонких пленках Вi [3].

Межуровневое рассеяние требует большого изменения импульса носителя: $p^2 - (p')^2 = 2m(E_2 - E_1) = \pi/L$. Поскольку вероятность рассеяния, как правило, падает с ростом переданного при рассеянии импульса Δp ,¹¹ то интенсивность межуровневого рассеяния обычно меньше, чем внутриуровневого. Поэтому описанные эффекты скачка подвижности и осцилляции проводимости зависят от доминирующего механизма рассеяния и для плавных рассеивающих потенциалов могут быть незаметны.

5.3. Модулированное легирование.

Проведенный в предыдущем разделе анализ механизмов рассеяния позволяет понять, что необходимо сделать для получения максимально высокой подвижности в двумерном электронном газе. Прежде всего, следует иметь высокое качество стенок потенциальной ямы, чтобы исключить рассмотренное в разделе 5.2 поверхностное рассеяние. Как уже говорилось в разделе 2, из всех рассмотренных типов квантово-размерных систем это условие лучше всего достигается в гетероструктурах. При этом для подавления сплавного рассеяния предпочтительны структуры, в которых узкозонная компонента представляет собой чистое соединение, а не твердый раствор (к таким структурам, в частности, относится и GaAs-Al_{1-x}Ga_xAs). Путем понижения температуры подавляется фононное рассеяние, и остается решить задачу сведения к минимуму рассеяния на заряженных примесях.

Сразу отметим, что для вырожденного электронного газа тривиальный, на первый взгляд, вывод о необходимости снижения для этой цели концентрации легирующих примесей N_i оказывается неверен. Действительно, понижение N_i приводит, в силу

¹¹ Например, для кулоновского рассеяния дифференциальное сечение рассеяния $d\sigma \sim (\Delta p)^{-4}$.

нейтральности образца, к понижению концентрации электронов. Это в свою очередь уменьшает импульс Ферми и, согласно (5.5), приводит к понижению подвижности, в точности компенсирующему ее рост за счет уменьшения концентрации рассеивающих центров. Остается один путь для роста подвижности - увеличивать расстояние z_i между носителями и примесями.

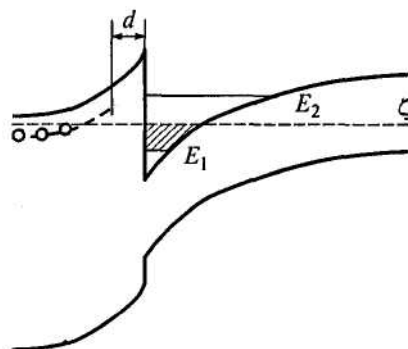


Рис. 5. 3 Зонная диаграмма гетероструктуры с модулированным легированием. В широкозонном материале показаны заполненные и ионизованные примесные состояния. Заштрихована область, содержащая двумерный электронный газ.

Для решения этой задачи была предложена концепция модулированного легирования гетероструктур [6]. Схема одиночной гетероструктуры с модулированным легированием показана на Рис. 5. 3. Основная идея заключается в том, что в гетеропереходе легируется широкозонный полупроводник, а узкозонный оставляется нелегированным. Чтобы уравнять уровни химического потенциала в обоих полупроводниках, некоторое количество носителей переходит в узкозонный полупроводник, образуя вблизи границы слой электронного (дырочного - при р-легировании) газа. В результате ионизованные примеси и свободные носители оказываются по разные стороны гетерограницы. Подобное пространственное разделение и приводит к увеличению подвижности.

Еще большего возрастания подвижности можно достичь, вводя в структуру так называемый спейсер, т. е. оставляя нелегированным тонкий слой широкозонного материала толщиной d , непосредственно примыкающий к гетерогранице (Рис. 5. 3). Этим достигаются еще большее разделение носителей и рассеивающих центров и дальнейшее увеличение подвижности. Путем увеличения d до значений порядка 800\AA в структурах GaAs-AlGaAs было получено рекордное значение подвижности электронов, при низкой температуре превосходящее $10^7 \text{ см}^2/(\text{Вс})$.

Однако увеличивать подвижность носителей путем увеличения толщины спейсера можно лишь до определенного предела. Дело в том, что рост d приводит к уменьшению концентрации двумерных носителей, что в свою очередь уменьшает их энергию Ферми. А поскольку, согласно (5.5), уменьшение энергии носителей понижает их подвижность, данный эффект приводит к наличию максимума на зависимостях $\mu(d)$ и делает нецелесообразным дальнейшее увеличение толщины спейсера.

С помощью модулированного легирования можно повышать подвижность двумерных носителей не только в одиночных гетероструктурах, но и в квантовых ямах. Однако при этом получаются значения подвижности, существенно меньшие указанных выше рекордных величин. Причина кроется в особенностях эпитаксиального роста в системе GaAs-AlGaAs. Многочисленные опыты показывают, что качество гетероструктуры GaAs-AlGaAs, полученной путем роста твердого раствора на арсениде галлия (прямая гетероструктура), значительно выше, чем при обратной последовательности роста (инверсная гетероструктура). Рекордные значения подвижности могут быть получены лишь на прямых гетероструктурах. Поскольку в

квантовой яме одна из гетерограниц неизбежно инверсионная, рассеяние на ней снижает подвижность по сравнению со случаем одиночной прямой гетероструктуры.

5.4. Баллистический транспорт.

В двумерном электронном газе высококачественных гетероструктур с модулированным легированием длина свободного пробега электронов l может достигать нескольких десятков микрон и может оказаться сравнимой и даже превысить размеры активных областей современных полупроводниковых приборов. В этом случае электрон может пролететь через канал полевого транзистора без столкновений, как снаряд, выпущенный из пушки. Такая аналогия привела к тому, что подобные бесстолкновительные структуры часто называют баллистическими. Строго говоря, с точки зрения механики такое движение электронов не является баллистическим, поскольку оно происходит под действием постоянной ускоряющей силы. Однако этот термин стал общепризнанным.

Баллистическое движение электронов проявляется в эффекте «всплеска» скорости электронов, который оказывает большое влияние на работу приборов с малыми размерами активных областей. Этот эффект связан с конечностью времени установления стационарной энергии электронов, двигающихся в постоянном электрическом поле, и может проявляться как увеличение скорости до значений, значительно превышающих равновесные, характерные для приборов с достаточно большими размерами активных областей. На Рис. 5. 4 представлена зависимость мгновенного значения скорости электронов $v_{\text{мгн}}$ от расстояния L в случае постоянного электрического поля F . На малых расстояниях электроны движутся баллистически и их скорость пропорциональна времени. На некотором расстоянии от инжектирующего электрода скорость становится максимальной, а затем уменьшается из-за рассеяния. При малых размерах активной области прибора этот эффект значительно увеличивает среднюю скорость пролета электронов через эту область, что может привести к улучшению такой важной характеристики прибора, как его быстродействие.

Эффект «всплеска» скорости проявляется в основном в приборах на основе арсенида галлия - из-за меньшей эффективной массы электронов и соответственно большей их подвижности. Этот эффект может играть важную роль и в приборах на основе кремния, но там он выражен менее ярко - из-за большей эффективной массы электронов.

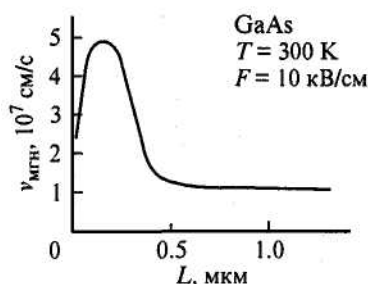


Рис. 5. 4 Зависимость скорости электронов от расстояния до инжектирующего контакта для постоянного электрического поля.

Помимо эффекта «всплеска» скорости баллистическое движение электронов в двумерном электронном газе имеет особенности, которые можно использовать для создания принципиально новых приборов нанoeлектроники. В частности, представляет интерес явление преломления направления движения пучка баллистических электронов на границе раздела двух областей двумерного электронного газа с различной концентрацией электронов.

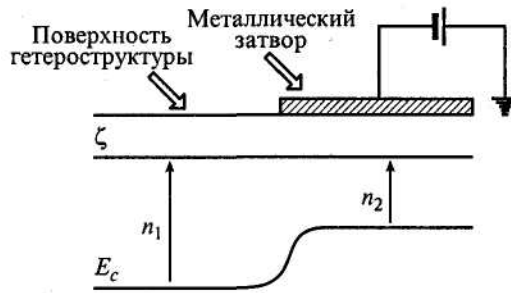


Рис. 5. 5 Энергетическая диаграмма гетероструктуры с двумерным электронным газом при отрицательном потенциале затвора.

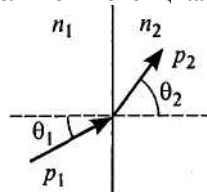


Рис. 5. 6 Изменение импульса баллистически движущегося электрона при пересечении границы раздела двух областей двумерного электронного газа с различной концентрацией электронов.

Рассмотрим гетероструктуру с двумерным электронным газом, часть которой находится под металлическим затвором (Рис. 5. 5). При подаче на затвор отрицательного напряжения смещения концентрация электронов под ним n_2 становится меньше концентрации n_1 в свободной области электронного газа. Уровень Ферми в обеих областях двумерного электронного газа должен остаться одним и тем же, поэтому на границе раздела областей происходит изгиб дна зоны проводимости. На электроны, пересекающие эту границу, будет действовать сила, направленная по нормали к этой границе. Для таких электронов компонента импульса, параллельная границе, сохраняется: $p_1 \sin \theta_1 = p_2 \sin \theta_2$ (Рис. 5. 6). В переносе электрического тока участвуют электроны с импульсом, лежащим в интервале порядка $k_B T$ вблизи импульса Ферми. На Рис. 5. 7 представлено изменение импульса электрона при переходе через границу в k -пространстве. При переходе электрона через границу уменьшается кинетическая энергия электрона, а следовательно и импульс. Связь импульса p_F с концентрацией электронов на единицу площади двумерного электронного газа может быть получена из выражения (3.5):

$$p_F = 2m(E_F - E_1) = \hbar(\pi n_s)^{1/2}. \quad (5.10)$$

Таким образом, для электронов, баллистически пересекающих границу раздела двух областей двумерного электронного газа, выполняется соотношение

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^{1/2}. \quad (5.11)$$

В случае когда y -компонента станет больше величины p_2 будет происходить полное отражение электронного пучка от границы раздела. Это отвечает углам большим $\theta_1 > \arcsin \sqrt{n_2/n_1}$.

Это выражение является неким аналогом закона оптического преломления для баллистических электронов, пересекающих границу раздела областей двумерного электронного газа с различной концентрацией носителей заряда. Этот эффект позволяет создавать электронные призмы и линзы, а на их основе конструировать новые приборы, речь о которых пойдет в главе 8.

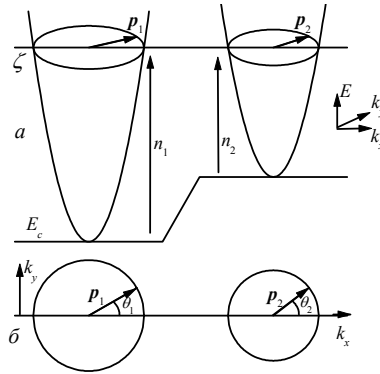


Рис. 5. 7 а) Закон дисперсии электронов в обогащенной (n_1) и обедненной (n_2) областях; б) поверхность ферми в обогащенной (n_1) и обедненной (n_2) областях структуры.

5.6. Вертикальный перенос в системе квантовых ям

До сих пор, рассматривая кинетические явления в двумерных электронных системах, мы ограничивались рассмотрением процессов переноса в плоскости двумерного слоя. Однако в случае квантовых ям или сверхрешеток возможно, прилагая электрическое поле по нормали к слою, вызывать ток также и в этом направлении за счет электронных переходов из ямы и яму или в широкозонные барьерные слои. Эти эффекты, называемые часто вертикальным переносом, и являются предметом изучения данного раздела.

Полевая ионизация одиночной ямы. Рассмотрим вольт-амперную характеристику (ВАХ) структуры с квантовыми ямами (см. рис. 1.9), разделенными достаточно широкими барьерами, такими, что туннелированием из ямы в яму можно пренебречь. В этом случае ток поперек слоев j может протекать только за счет выброса носителей из ямы в широкозонный барьерный слой и будет пропорционален вероятности такого выброса W . Поэтому характер ВАХ будет определяться зависимостью W от приложенного электрического поля F .

На Рис. 5. 8,а показана квантовая яма в электрическом поле. Видно, что для выброса из ямы носители должны преодолеть потенциальный барьер $E_{акт}$, равный расстоянию от уровня Ферми до правого края ямы, и потому, $j \sim \exp(-E_{акт}/k_B T)$. Прежде чем обсуждать, к какому виду ВАХ приведет этот факт, сопоставим рассматриваемую ситуацию с эмиссией из массивного образца.

В массивном образце, как видно из Рис. 5. 8,б величина $E_{акт}$ не зависит от поля. Вид ВАХ при этом определяется факторами, не учтенными в нашей простейшей модели: это туннельное прохождение через верхнюю часть потенциального барьера (эффект Фаулера—Нордгейма) и понижение барьера за счет сил изображения (эффект Шоттки) [7]. В случае квантовой ямы диэлектрические проницаемости различных слоев обычно близки и роль сил изображения не существенна. Что касается туннельных эффектов, то они могут играть роль, но при низких температурах. Если же температура достаточно высока, то ВАХ определяется зависимостью $E_{акт}(F)$ отсутствующей в массивном образце, но существующей в квантовой яме.

При не очень большой величине F ее влияние на энергию уровней в яме может быть найдено в рамках теории возмущений с возмущающим потенциалом eFz .¹² Поправка первого порядка к энергии равна $\int \Psi_1^*(z)eFz\Psi_1(z)dz$. Поскольку волновая функция нижнего уровня $\Psi_1(z)$ — четная функция z , то эта поправка равна нулю, т. е.

¹² Критерием применения теории возмущений является малость безразмерного параметра $eFma^3/\hbar^2$

в линейном по полю приближении уровень не смещается. В то же время правый край ямы движется вниз с полем по закону $\Delta E - eFa/2$. Поэтому ВАХ в указанном приближении имеет вид

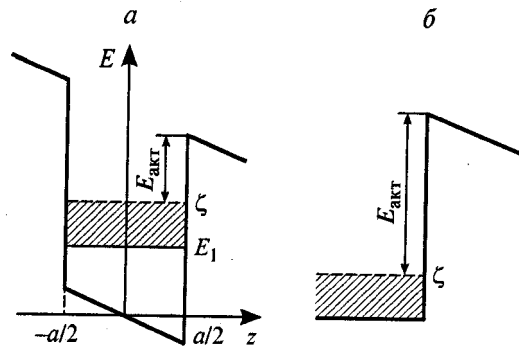


Рис. 5. 8 Квантовая яма (а) и массивный образец (б) в сильном электрическом поле. Заштрихованы области, содержащие вырожденные электроны

$$j \sim \exp\left(\frac{eFa}{2k_B T}\right). \quad (5.12)$$

При увеличении поля или при понижении температуры становятся существенными туннельные эффекты вблизи верхней части барьера, что приводит к постепенному снижению энергии активации в формуле (5.12).

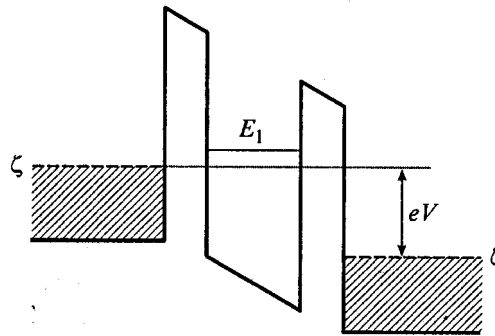


Рис. 5. 9 Зонная диаграмма резонансно-туннельной структуры. Заштрихованы области, содержащие вырожденные электроны.

Резонансное туннелирование. Резонансно-туннельными структурами называют совокупность полупроводниковых слоев, разделенных туннельными барьерами, где хотя бы один из слоев представляет собой квантовую яму с системой энергетических уровней (1.3). На Рис. 5. 9 показана зонная диаграмма простейшей резонансно-туннельной структуры с одной квантовой ямой, двумя туннельными барьерами и двумя внешними сильно легированными массивными областями.

Если бы на месте квантовой ямы находился массивный полупроводник, то с ростом напряжения туннельные токи через оба барьера возрастали бы и ВАХ носила бы монотонный характер. Дискретность энергетического спектра в яме приводит к тому, что туннелирование через левый барьер возможно лишь тогда, когда уровень E_i совпадает по энергии с каким-либо из заполненных состояний слева от барьера, т. е. когда падение напряжения на этом барьере V удовлетворяет условию

$$E_1 - \zeta < eV < E_1. \quad (5.13)$$

Вне этого интервала ток должен равняться нулю. Обращение тока в нуль означает, что при напряжениях, близких к правой границе интервала (5.13), ток убывает с ростом напряжения, т. е. ВАХ имеет падающий участок — участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением. Наличие такого участка является причиной большого интереса к резонансно-туннельным структурам.

Получим формулу, описывающую конкретный вид ВАХ. Пусть L — длина массивного полупроводника, примыкающего к левому туннельному барьеру. Тогда электрон с компонентой импульса p_z пройдет эту область за время Lm/p_z и внесет вклад в ток через структуру, равный $ep_z T(p_z)/Lm$, где $T(p_z)$ — вероятность туннельного прохождения барьера для данного электрона. Для нахождения полного тока I необходимо просуммировать такие вклады по всем электронам:

$$I = \frac{2eS}{m(2\pi\hbar)^3} \iiint p_z T(p_z) f\left(\frac{p_z^2 + p_{\parallel}^2}{2m}\right) d^3 p, \quad (5.14)$$

где S — площадь образца; p_{\parallel} — компонента импульса, параллельная границе; $f(E)$ — функция распределения Ферми с химическим потенциалом ζ . Считая носители полностью вырожденными и проводя интегрирование по p_{\parallel} от 0 до $\sqrt{2m\zeta - p_z^2}$, получаем для плотности тока $j = I/S$ следующее выражение:

$$j = \frac{e}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^{\sqrt{2m\zeta}} p_z \left(\zeta - \frac{p_z^2}{2m}\right) T(p_z) dp_z. \quad (5.15)$$

Видно, что ВАХ определяется видом функции $T(p_z)$, т. е. туннельной прозрачностью барьера. Вообще говоря, для ее нахождения следует решать соответствующее уравнение Шредингера, но результат решения нетрудно предсказать заранее. Поскольку при туннелировании сохраняются энергия электрона и его импульс, параллельный границе, то оно может происходить лишь при энергиях, соответствующих энергии уровня в яме. В противном случае в яме не будет состояния, на которое электрон мог бы перейти. Сделанное утверждение означает, что

$$T(p_z) \sim \delta\left(\frac{p_z^2}{2m} + eV - E_1\right). \quad (5.16)$$

При этом ВАХ в рассматриваемой идеализированной модели имеет треугольный вид:

$$j \sim (eV - E_1 + \zeta)\Theta(eV - E_1 + \zeta)\Theta(E_1 - eV). \quad (5.17)$$

показанный штриховой кривой на Рис. 5. 10.

В действительности энергетическое состояние E_1 в квантовой яме имеет конечное время жизни τ как за счет рассеяния, так и за счет туннельного ухода из ямы. Это приведет к конечной ширине уровня $\sim \hbar/\tau$ и к замене δ -функции в (5.16) на пик с конечными высотой и шириной. Кроме того, в реальных экспериментах температура отлична от нуля и необходимо учитывать тепловое размытие распределения Ферми. Все это приведет к тому, что особенности на ВАХ размываются и она принимает более плавный характер (сплошная кривая на Рис. 5. 10). Однако если температура и размытие уровней не слишком велики, то ВАХ сохраняет падающий участок с достаточно большой амплитудой. Поскольку характерные времена туннелирования достаточно малы, этот участок сохраняется и на переменном токе вплоть до весьма больших частот сигнала. Это делает резонансно-туннельные структуры перспективными для усиления и генерации СВЧ-сигналов до субмиллиметрового диапазона.

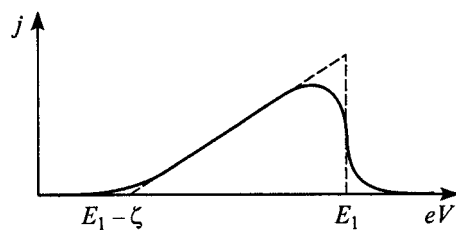


Рис. 5. 10 ВАХ резонансно-туннельной структуры для простейшей модели (*штриховая кривая*) и с учетом уширения уровней (*сплошная кривая*).

Список литературы.

1. Шик А.Я., Бакуева Л.Г., Мусихин С.Ф., Рыков С. А. Физика низкоразмерных систем. - СПб.: Наука, 2001.
2. Кульбачинский В. А. Двумерные, одномерные, нульмерные структуры и сверхрешетки. - Издательство Физического факультета МГУ (НЭВЦ ФИЛТ), 1998.
3. Демиховский В.Я., Вугальтер Г.А. Физика квантовых низкоразмерных структур. - М.: Логос, 2000.
4. Андо Т., Фаулер А., Стерн Ф. Электронные свойства двумерных систем. М.: Мир, 1985.
5. Ансельм А. И. Введение в теорию полупроводников. М.: Наука, 1978.
6. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / Ред, Л. Ченг, К. Плог. М.: Мир, 1989.
7. Добрецов Л. Н., Гомоюнова М. В. Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966.

Глава 6. Сильные магнитные поля и квантовый эффект Холла.

В отсутствие случайного потенциала магнитное поле B делает финитным движение свободного электрона в плоскости, перпендикулярной полю. Соответственно, энергия поперечного движения квантуется (квантование Ландау), и квазинепрерывным остается только спектр движения вдоль поля. Если к тому же электроны находятся в достаточно тонком слое толщиной L порядка $L \sim 1/k_F$, перпендикулярном полю, то инфинитное движение вдоль поля тоже невозможно. Тогда электроны должны считаться фактически локализованными: их волновая функция не зависит от времени и отлична от нуля лишь в окрестности классической электронной орбиты.

В таких условиях привычные представления о локализации неприменимы. Благодаря магнитному полю, электроны, находящиеся в плоской бесконечной яме без какой бы то ни было случайной компоненты потенциала и в отсутствие электрического поля, локализованы на циклотронных орбитах. А случайный потенциал, обычно рассматриваемый как возможная причина локализации, приводя в результате рассеяния к переходам с одной циклотронной орбиты на другую, делокализует электроны.

6.1. Спектр и динамика двумерных электронов в сильном магнитном поле.

Рассмотрим тонкую бесконечную однородную металлическую плёнку в плоскости, перпендикулярной оси Oz . В постоянном магнитном поле $B \parallel Oz$ траекторией классического движения электронов, не имеющих компоненты скорости вдоль магнитного поля, является окружность. Если в дополнение к магнитному полю, направленному вдоль оси z , на электрон действует электрическое поле $F \parallel Ox$, то на круговое движение с частотой $\omega_c = eB/m$ накладывается дрейф с дрейфовой скоростью $\bar{v} = F/B$ в направлении $Oy \perp \mathbf{B}, \mathbf{F}$ (здесь m - эффективная масса). Из-за того, что средняя скорость $\bar{v} \perp \mathbf{F}$, линейная локальная связь между полем \mathbf{F} и током $\mathbf{j} = ne\bar{v}$ описывается не скаляром, а тензором (n - концентрация делокализованных носителей). Поэтому при описании линейных транспортных свойств двумерного электронного газа компоненты тока \mathbf{j} и электрического поля \mathbf{F} связывают между собой при помощи тензоров проводимости $\hat{\sigma}$:

$$\begin{aligned} j_x &= \sigma_{xx} F_x + \sigma_{xy} F_y, \\ j_y &= \sigma_{yx} F_x + \sigma_{yy} F_y, \end{aligned} \quad \sigma_{xx} = \sigma_{yy}, \quad \sigma_{yx} = -\sigma_{xy}, \quad (6.1)$$

или сопротивления $\hat{\rho}$:

$$\begin{aligned} F_x &= \rho_{xx} j_x + \rho_{xy} j_y, \\ F_y &= \rho_{yx} j_x + \rho_{yy} j_y, \end{aligned} \quad \rho_{xx} = \rho_{yy}, \quad \rho_{yx} = -\rho_{xy}. \quad (6.2)$$

Эти тензоры являются взаимно обратными, так что для их компонент справедливы соотношения

$$\sigma_{xx} = \frac{\rho_{xx}}{\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2}, \quad \sigma_{xy} = \frac{\rho_{xy}}{\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2}. \quad (6.3)$$

В приближении времени релаксации t для свободного электронного газа выражения для σ_{xx} и σ_{xy} можно написать непосредственно из уравнения движения свободного электрона, учтя рассеяние введением силы эффективного трения $-mv/\tau$:

$$m\dot{\mathbf{v}} = e[\mathbf{v}\mathbf{B}] + e\mathbf{F} - \frac{m\mathbf{v}}{\tau}. \quad (6.4)$$

Из уравнения (6. 4) с учетом соотношений (6. 1) и того, что постоянный ток $\mathbf{j} = ne\bar{\mathbf{v}}$, следует

$$\sigma_{xx} = \frac{ne^2\tau}{m} \frac{1}{1 + \omega_c^2\tau^2}, \quad (6.5)$$

$$\sigma_{xy} = \frac{ne^2\tau}{m} \frac{\omega_c\tau}{1 + \omega_c^2\tau^2}. \quad (6.6)$$

Из соотношений (6. 5) и (6. 6) следует, что в *идеальной* 2D-системе без примесей, когда $\tau = \infty$, продольная проводимость бесконечной пленки $\sigma_{xx} = 0$, а холловские проводимость и сопротивление равны соответственно

$$\sigma_{xy} = \frac{ne\bar{v}}{F} = \frac{ne}{B}, \quad \rho_{xy} = \frac{B}{ne}. \quad (6.7)$$

Обычно малая проводимость означает большое сопротивление и наоборот. Из формул (6. 3) следует, что равенство нулю σ_{xx} при $\sigma_{xy} \neq 0$ означает, что и сопротивление $\rho_{xx} = \sigma_{xx} = 0$. Однако проводящая область всегда ограничена в направлении Oy , и это обстоятельство требует тщательного анализа. К тому же в *реальной* 2D-системе всегда есть рассеивающие центры (при конечной температуре роль таких центров могут играть фононы). Поэтому равенство проводимости нулю всегда приближенное: $\sigma_{xx} \approx 0$.

Пусть пленка с рассеивающими центрами имеет вид полосы, вытянутой вдоль оси Ox , и пусть граничные условия задают компоненту поля F_x и ток $\mathbf{j} = (j_x, 0)$. Дрейф вдоль оси Oy приводит к появлению зарядов на краях полосы и к появлению компоненты электрического поля F_y вдоль этой оси. Поэтому, электрическое поле в пленке будет иметь обе компоненты: $\mathbf{F} = (F_x, F_y)$. Ток вдоль \mathbf{F} появляется только за счет рассеяния, когда центр круговой орбиты сдвигается вдоль поля. Отношение компонент F_x и F_y электрического поля и величина σ_{xx} определяются частотой рассеяния $1/\tau$.

Край образца существенен благодаря еще одному обстоятельству - вблизи края электроны чаще рассеиваются. В уравнения (6. 1) и (6. 2) входят плотности тока вдали от краев полосы. Определяя их через геометрические размеры полосы и величину тока, измеряемую снаружи, следует помнить о возможности существования дополнительных краевых токов, не контролируемых частотой $1/\tau$. Рассмотрим классические орбиты, лежащие в плоскости пленки вблизи ее края. Электрон, достигший края и рассеявшийся на нем один раз, обязательно столкнется с ним на следующем витке. В результате таких столкновений электроны совершают инфинитное движение вдоль края, независимо от того, является ли рассеяние на краю зеркальным или диффузным (см. Рис. 6. 1). Это приводит к тому, что при некоторых специфических условиях ток вдоль приложенного извне электрического поля в чистом металле течет в основном вдоль его поверхности. На возможность вытеснения постоянного тока к поверхности металла при малой частоте рассеяния в объеме впервые указал Азбель еще в 1963 году. Это явление получило название статического скин-эффекта. Как станет ясно ниже, квантовый аналог статического скин-эффекта играет существенную роль в КЭХ.

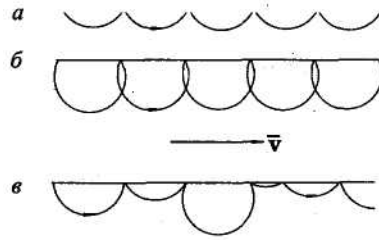


Рис. 6. 1 Движение классических электронов вдоль края пленки в нормальном магнитном поле при зеркальном отражении от края: (а) и (б), и при диффузном отражении: (в). Во всех случаях средняя скорость электронов v отлична от нуля, направлена вдоль края и в первом приближении не зависит от электрического поля

Обратимся теперь к квантовому описанию. Идеальный спектр бесспиновых электронов в магнитном поле может быть представлен в виде суммы энергий поперечного $E_{\perp}(N)$, зависящего от квантового числа N , и продольного $E_{\parallel}(k_z)$ движений:

$$E(N, k_z) = E_{\perp}(N) + E_{\parallel}(k_z) = \hbar\omega_c \left(N + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}, \quad N = 0, 1, 2, \dots, \quad (6.8)$$

где k_z - волновой вектор вдоль направления магнитного поля \mathbf{B} . Кратность вырождения уровней с данными N и k_z есть

$$\gamma = \frac{S}{2\pi l_B^2}, \quad (6.9)$$

где S - площадь перпендикулярного полю сечения области, занятой электронами, l_B - магнитная длина,

$$l_B = \sqrt{\frac{\hbar}{|e|B}}, \quad (6.10)$$

Если область, занятая электронами, имеет форму пленки толщиной L , лежащей в плоскости (x, y) , а поле B направлено вдоль оси z , то величина k_z в уравнении (6.8) тоже квантуется (1.6): $k_z = (\pi/L)N_z$ ($N_z = 1, 2, \dots$) и $E(N, k_z) \rightarrow E(N, N_z)$. Квазинепрерывный одномерный спектр $E(k_z)$ в каждой из магнитных подзон с магнитным квантовым числом N превращается в набор дискретных неэквидистантных уровней:

$$E_{\parallel}(k_z) \rightarrow E_{\parallel}(N_z) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi N_z}{L} \right)^2. \quad (6.11)$$

Спектр становится полностью дискретным, каждый уровень в нем характеризуется двумя квантовыми числами: N и N_z . Вырожденность γ всех уровней одинакова; согласно (6.9), она зависит только от площади S , занимаемой двумерным электронным газом, и от величины магнитного поля B . Плотность состояний такого идеального 2D-газа, нормированная на единицу площади, имеет вид суммы δ -функций:

$$g(E) = \sum_{N, N_z} n_B \delta(E - E(N, N_z)), \quad (6.12)$$

где $n_B = (2\pi l_B^2)^{-1}$ является плотностью электронов на любом полностью заполненном уровне Ландау. Ее можно выразить через квант магнитного потока Φ_0 :

$$n_B = \frac{\gamma}{S} = \frac{1}{2\pi l_B^2} = \frac{eB}{h} = \frac{B}{\Phi_0}, \quad \Phi_0 = \frac{h}{e}. \quad (6.13)$$

Равенство (6.13) означает, что на полностью заполненном уровне Ландау на каждый электрон приходится ровно один квант магнитного потока.

В реальных структурах за счет рассеяния носителей и неоднородного потенциала заряженных примесей дельта-функции будут размываться в пики с конечной шириной и высотой. Более подробно этот вопрос будет обсуждаться ниже.

До сих пор мы не учитывали спин электрона. Наличие спина приводит к тому, что каждый уровень Ландау E_N двукратно расщепляется на состояния с энергиями $E_N \pm g_e \mu_B B/2$, где $\mu_B = e\hbar/2m_0$ - магнетон Бора, а g_e - спиновое гиромагнитное отношение (эффективный g-фактор для электронов). Эта величина, так же как и, скажем, эффективная масса носителей m , определяется деталями зонной структуры и может меняться от вещества к веществу во много раз. Используя известные значения m и g_e для наиболее распространенных полупроводников, можно показать, что величина спинового расщепления $2g_e \mu_B B$, как правило, заметно меньше расстояния между уровнями Ландау. В дальнейшем мы будем учитывать спиновое расщепление уровней Ландау и, говоря о плотности состояний, брать для каждого из получившихся подуровней величину, в 2 раза меньшую, чем (6. 12).

Из выражения (6. 9) для γ следует, что при температуре $T = 0$ количество занятых уровней определяется числом заполнения ν , равным

$$\nu = \frac{n_s}{n_B} = \frac{\hbar n_s}{eB}. \quad (6. 14)$$

Целая часть ν числа - это количество полностью заполненных уровней, наличие дробной части указывает на существование частично заполненного уровня и определяет, в какой мере он заполнен. При увеличении поля вырожденность γ растет, и число заполненных уровней уменьшается. Опустошение следующего уровня начинается, когда дробная часть ν обращается в нуль - в полях

$$B_N = \frac{\hbar}{e} n_s \frac{1}{N} = \Phi_0 n_s \frac{1}{N}, \quad (N = 1, 2, 3, \dots). \quad (6. 15)$$

В этих магнитных полях уровень Ферми расположен между уровнями Ландау причем нижний полностью заполнен, а верхний пустой, и вследствие это упругое рассеяние отсутствует, поскольку электрон не может рассеяться в занятое состояние, т.е. формально $\tau \rightarrow \infty$. Из (6. 5) следует, что в этих точках σ_{xx} должна обращаться в нуль. Что касается σ_{xy} , то, согласно (6. 6), она в координатах $1/B$ должна изменяться линейно, как это показано на **Рис. 6. 2,а**. Холловская проводимость в точках $\nu = N (N = 1, 2, 3, \dots)$, где исчезает диссипативная проводимость, т. е. при $B = B_N$. Подставляя выражение для B_N в

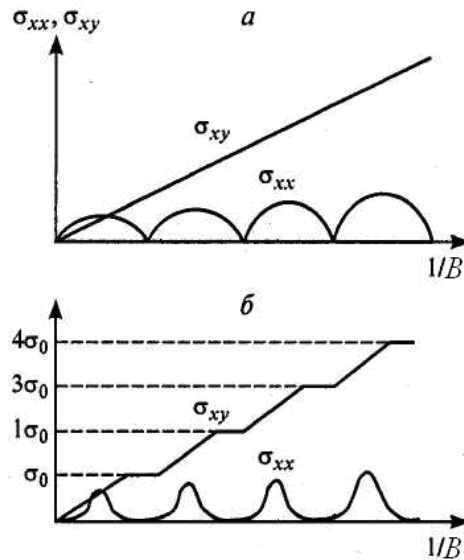


Рис. 6. 2 Полевые зависимости σ_{xx} и σ_{xy} в сильных магнитных полях для идеального двумерного газа (а) и в реальных экспериментах (б) ($\sigma_0 = e^2/h$).

(б. б), где следует также положить $\tau \rightarrow \infty$, получаем:

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2 N}{h}. \quad (6. 16)$$

К этому важному выражению, не содержащему ничего, кроме мировых констант, мы вернемся в следующем разделе.

6.2. Определение g-фактора 2D-системы методом совпадений.

Существует простой и надежный способ экспериментального разделения эффектов орбитального и спинового квантования, основанный на использовании так называемого наклонного магнитного поля. В двумерных системах орбитальное квантование определяется только нормальной компонентой магнитного поля к плоскости структуры $\hbar\omega_c = \hbar e B_{\perp} / m = \hbar e B \cos \theta / m$ (θ -угол между магнитным полем и нормалью к плоскости двумерной структуры). Спиновое или зеемановское расщепление определяется полной компонентой поля $g_e \mu_B B$. При увеличении угла наклона магнитного поля орбитальное расщепление уменьшается и при определенном θ спиновое и орбитальное расщепление могут совпасть $\hbar\omega_c = g_e \mu_B B$ (см. Рис. 6. 3). И тем самым можно определить g-фактор

$$g_e = \frac{\hbar e}{m\mu_B} \cdot \cos\theta. \quad (6.17)$$

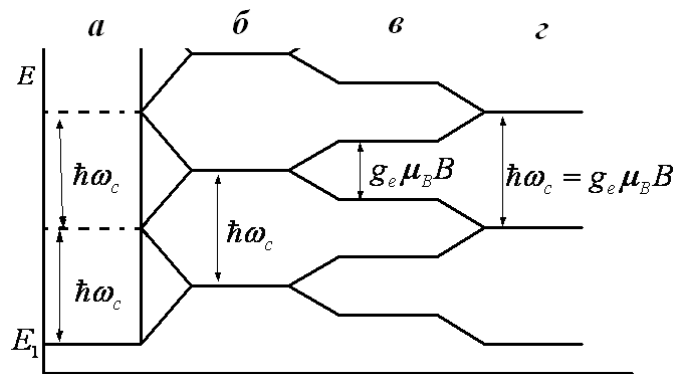


Рис. 6.3 Плотность состояний двумерной системы в наклонном магнитном поле: а) без магнитного поля; б) только орбитальное расщепление; в) орбитальное и зеемановского расщепления; г) в наклонном магнитном поле, когда зеемановское расщепление равно орбитальному $\hbar\omega_c = g_e \mu_B B$.

Экспериментально g -фактор определяют по осцилляциям Шубникова-де Гааза. В перпендикулярном магнитном поле к плоскости двумерной структуры ($\theta = 0$) в зависимости от величины g -фактора зеемановское расщепление может как проявляться (однократно вырожденные пики магнитосопротивления), так и нет (двукратно вырожденные пики). При увеличении наклона магнитного поля происходит увеличение зеемановского расщепления, пики осцилляции Шубникова де Гааза хорошо разрешаются и степень их вырождение становится 1. При дальнейшем увеличении угла наклона, при определенной величине θ период осцилляций (по B_{\perp}^{-1}) увеличивается вдвое. Это и есть угол при котором $\hbar\omega_c = g_e \mu_B B$. Этот способ получил название «метода совпадений».

6.3. Целочисленный квантовый эффект Холла.

В 1980 г. было впервые экспериментально обнаружено, что полевые зависимости компонент проводимости двумерного электронного газа кардинально отличаются от предсказаний простой теории, показанных на Рис. 6. 2,а. Оказалось, что диссипативная проводимость σ_{xx} действительно обращается в нуль, но не в отдельных точках, а в целых интервалах магнитных полей, причем достаточно широких (см. Рис. 6. 2,б). Еще более поразительным было поведение σ_{xy} , которая в тех же интервалах полей сохраняла постоянное значение, равное (6. 16). Иными словами, холловская проводимость двумерной системы равнялась величине, не зависящей ни от параметров образца, ни от магнитного поля, ни от температуры, а определяемой только значениями фундаментальных физических констант e и h . За открытие этого эффекта, названного квантовым эффектом Холла (далее мы будем использовать сокращение КЭХ), К. фон Клитцингу в 1985 г. была присуждена Нобелевская премия.

Заметим, что наблюдать исчезновение σ_{xx} и плато на σ_{xy} можно не только при изменении магнитного поля, но и при изменении концентрации носителей путем изменения смещения на затворе МДП-структуры (Именно так был впервые обнаружен КЭХ в опытах К. фон Клитцинга). Об этом говорит и формула (6. 14), из которой следует, что уменьшение концентрации изменяет фактор заполнения ν таким же образом, как и увеличение магнитного поля.

Физическая модель КЭХ будет описана в следующем разделе, здесь же мы сделаем еще несколько замечаний относительно наблюдения и применения этого эффекта. Прежде всего необходимо иметь в виду, что обращение проводимости σ_{xx} в нуль не означает превращения вещества в идеальный диэлектрик, поскольку

недиагональная компонента σ_{xy} при этом отлична от нуля. В условиях реальных экспериментов обычно через образец пропускают заданный ток и измеряются напряжения на контактах, т. е. измеряемой величиной является не удельная проводимость σ , а обратная величина - удельное сопротивление ρ . Вычисляя по известным формулам компоненты обратного тензора, получаем, что в областях холловских плато

$$\rho_{xx} = 0, \quad \rho_{xy} = \frac{h}{e^2 N}. \quad (6.18)$$

Таким образом, диагональная компонента сопротивления обращается в нуль одновременно с диагональной компонентой проводимости, а недиагональная компонента сопротивления (как и проводимости) принимает квантованные значения, равные комбинации мировых констант.

Исследования показывают, что формулы (6.16), (6.18) являются точными и не содержат поправок, т. е. с той точностью, с которой в эксперименте можно измерить сопротивление ρ_{xy} , эта величина равняется $h/e^2 N$. Это означает, что путем высокоточных измерений холловского сопротивления можно определить величину e^2/h . Часто говорится, что КЭХ представляет собой метод прецизионного измерения постоянной тонкой структуры $e^2/\hbar c$. Это связано с тем, что значение скорости света c хорошо известно из других метрологических измерений с точностью, значительно большей, чем точность измерений e и h как в КЭХ, так и с помощью других методов.

Помимо измерений мировых констант, КЭХ получил и другое применение в метрологии. Величина h/e^2 , определяемая из КЭХ, имеет размерность сопротивления и численное значение ~ 25813 Ом. Поэтому структуру с хорошо выраженными плато КЭХ можно использовать в качестве эталона сопротивления.

6.4. Эффекты локализации и их роль в КЭХ.

Рассмотрим вопрос о физической природе КЭХ, полагая для определенности, что речь идет об измерениях зависимостей σ_{xx} и σ_{xy} от концентрации электронов при фиксированном магнитном поле.

Отсутствие σ_{xx} и постоянство σ_{xy} в некотором интервале концентраций Δn_s говорят о том, что во всем этом интервале уровень химического потенциала остается зафиксированным в промежутке между уровнями Ландау. Это возможно лишь в том случае, если в данном промежутке есть какие-то состояния, способные принять Δn_s электронов и не изменить при этом ток через образец. Иными словами, в образце должен существовать резервуар локализованных состояний. Современные физические представления связывают наличие таких состояний с неизбежно существующим в образце случайным потенциалом, вызванным, в частности, флуктуациями в расположении примесных ионов.

Основные понятия о локализации в случайном потенциале были сформулированы Андерсоном и Моттом около 40 лет тому назад. Представим себе разрешенную зону энергетических состояний (Рис. 6.4, а). В идеальном кристалле любое состояние в зоне является делокализованным, т. е. находящиеся в нем электроны могут свободно двигаться по всему кристаллу. При наличии случайного потенциала неоднородностей $V(\mathbf{r})$ состояния вблизи края зоны становятся локализованными. Электроны этих состояний двигаются лишь в ограниченной области кристалла, не имея возможности уйти на большое расстояние, и потому не могут дать вклада в ток через образец. Вблизи центра зоны располагается область делокализованных состояний. Уровни энергии E_m , разделяющие локализованные и делокализованные состояния, называются порогами

подвижности (Рис. 6. 4, б). Наконец, при большой амплитуде неоднородностей верхний и нижний пороги подвижности сливаются и все состояния становятся локализованными (Рис. 6. 4, в). Подобный переход в непроводящее состояние при увеличении амплитуды неоднородностей носит название перехода Андерсона.

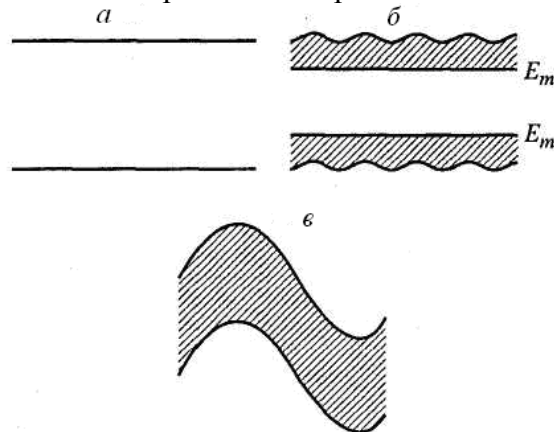


Рис. 6. 4 Локализация состояний в энергетической зоне с ростом потенциала неоднородностей. Заштрихована область локализованных состояний.

Изложенные представления можно перенести на случай наличия магнитного поля и применить для объяснения КЭХ. Идеальная двумерная система в перпендикулярном магнитном поле характеризуется чисто дискретным энергетическим спектром (6. 8), которому отвечает плотность состояний в виде совокупности дельта-функций (6. 12). Наличие случайного потенциала $V(\mathbf{r})$ приводит к тому, что разные точки пространства становятся неравноправными и энергия электрона в магнитном поле начинает зависеть от положения центра электронной орбиты. Это приведет к уширению пиков плотности состояний и появлению порогов подвижности (Рис. 6. 5).

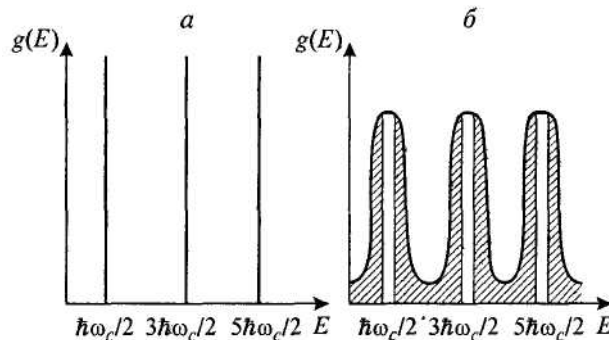


Рис. 6. 5 Плотность состояний двумерной системы в перпендикулярном магнитном поле. а - идеальный случай; б - при наличии потенциала неоднородностей. Заштрихована область локализованных состояний.

Изложенных представлений достаточно для качественного объяснения КЭХ. Действительно, в интервале концентраций, когда уровень Ферми лежит в области локализованных состояний между пиками $g(E)$ (уровнями Ландау), число заполненных делокализованных состояний не меняется, а потому не меняется и σ_{xy} , ибо в проводимость дают вклад лишь делокализованные электроны. На зависимости $\sigma_{xy}(n_s)$ наблюдается плато.

Приведенные элементарные рассуждения объясняют сам факт наличия холловских плато, но не значения σ_{xy} на плато. Действительно, если делокализована лишь часть электронов, скажем, равная αn_s ($\alpha < 1$), то во всех формулах для проводимости следует, на первый взгляд, заменять n_s на αn_s , что приведет к

дополнительному множителю u в формуле (6. 16). Ответ заключается в том, что потенциал неоднородностей, локализуя часть носителей, одновременно меняет и свойства делокализованных электронов. Их скорость холловского дрейфа возрастает, что компенсирует уменьшение их концентрации и приводит к сохранению фундаментальной формулы (6. 16). Следует отметить, что подобный эффект есть и в трехмерном случае, но только в двумерном происходит точная компенсация вклада от локализованных носителей заряда за счет увеличения фазовой скорости делокализованных состояний.

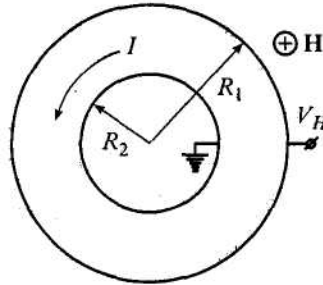


Рис. 6. 6 Измерение эффекта Холла в геометрии диска Корбино.

Сделанное утверждение носит общий характер и не зависит от вида потенциала неоднородностей и геометрии системы. Чтобы доказать это, мы приведем более общий вывод формулы (6. 16), не использующий результаты квантово-механических расчетов справедливых лишь для свободных электронов.

Рассмотрим образец с двумерным электронным газом, имеющий кольцевую геометрию, показанную на Рис. 6. 6 (диск Корбино) и содержащий некоторый потенциал неоднородностей. Пусть заполнен один уровень Ландау. Мы будем пользоваться квазиклассическим приближением и описывать электроны двумерным импульсом \mathbf{p} . Движение по кольцу - периодическое и потому должно удовлетворять условиям квантования Бора—Зоммерфельда [6], которые в магнитном поле имеют вид

$$\oint (\mathbf{p} - e\mathbf{A}) d\mathbf{r} = hM \quad (M = 1, 2, 3, \dots). \quad (6. 19)$$

где \mathbf{A} - вектор-потенциал магнитного поля.

Изменим мысленно магнитное поле в отверстии кольца, не меняя его в области $r > R_2$ где находятся электроны. При этом физически наблюдаемые свойства электронов не могут меняться, поскольку они определяются величиной магнитного поля, действующего на электроны. Однако будут меняться \mathbf{A} и фаза волновой функции, в которую он входит. Если полное изменение магнитного потока через отверстие будет равно h/e , то фазы всех волновых функций изменятся на 2π : и вся электронная картина вернется в исходное состояние. На первый взгляд, ничего не изменилось. Но на самом деле при изменении \mathbf{A} менялась электронная траектория. Увеличение \mathbf{A} уменьшало обобщенный импульс $\mathbf{p} - e\mathbf{A}$, и при этом для выполнения условия квантования (6. 19) должен был возрасти радиус траектории. Тот факт, что в результате описанной процедуры картина не изменилась, означает, что система уровней приобрела исходный вид, но каждый электрон переместился на соседнюю квантованную траекторию большего радиуса, электрон с последней траектории ушел во внешний контакт при $r = R_1$, а один электрон с внутреннего контакта вошел в кольцо. Все это в целом выглядит как перемещение одного электрона с контакта $r = R_2$ в контакт $r = R_1$.

Рассмотрим баланс энергии при описанном выше действии. Поскольку разность потенциалов между указанными контактами равна холловскому напряжению V_H , при этом совершается работа eV_H . Взглянем на проблему с другой стороны. При изменении магнитного поля в отверстии всюду, в том числе и в плоскости, содержащей электроны, возникало индукционное электрическое поле. Согласно законам электрической

индукции, при изменении на $\Delta\varphi$ магнитного потока через контур с током I энергия системы меняется на $\Delta E = I\Delta\varphi$. В нашем случае $\Delta\varphi = h/e$ и $\Delta E = hI/e$. Поскольку уровень Ферми лежит в области локализованных состояний и $\sigma_{xx} = 0$, то диссипативных токовых потерь индукционное поле не вызывает. Поэтому из баланса энергии следует, что $\Delta E = eV_H$, т. е.

$$\frac{1}{V_H} = \sigma_{xy} = \frac{e^2}{h}. \quad (6.20)$$

Аналогичные рассуждения для системы с N заполненными уровнями Ландау дали бы дополнительный множитель N в формуле (6.20). Высказанные аргументы могут служить доказательством универсального характера формулы КЭХ (6.16).

6.5. Дробный КЭХ.

Через несколько лет после экспериментального открытия и теоретического объяснения описанного выше целочисленного КЭХ при исследовании образцов с очень высокой подвижностью двумерных носителей ($>10^6$ см²/(Вс)) при сверхнизких температурах (< 1 К) было обнаружено новое неожиданное явление, названное дробным КЭХ. Это дополнительные плато на полевых зависимостях σ_{xy} (или ρ_{xy}), описываемые формулой (6.16), где вместо целого числа N стоит дробь вида k/n , причем n - нечетное число, а k - любое целое. С формальной точки зрения так мог бы выглядеть обычный КЭХ, если бы заряд электронов имел дробную величину. При значениях полей, отвечающих плато σ_{xy} , диссипативная проводимость σ_{xx} если и не обращается в нуль, то во всяком случае имеет резкий минимум. К настоящему времени подобный дробный КЭХ наблюдался для знаменателей n вплоть до 13, так что при факторах заполнения $\nu < 1$ полевые зависимости гальваномагнитных коэффициентов могут быть насыщены особенностями, как это показано на Рис. 6.7.

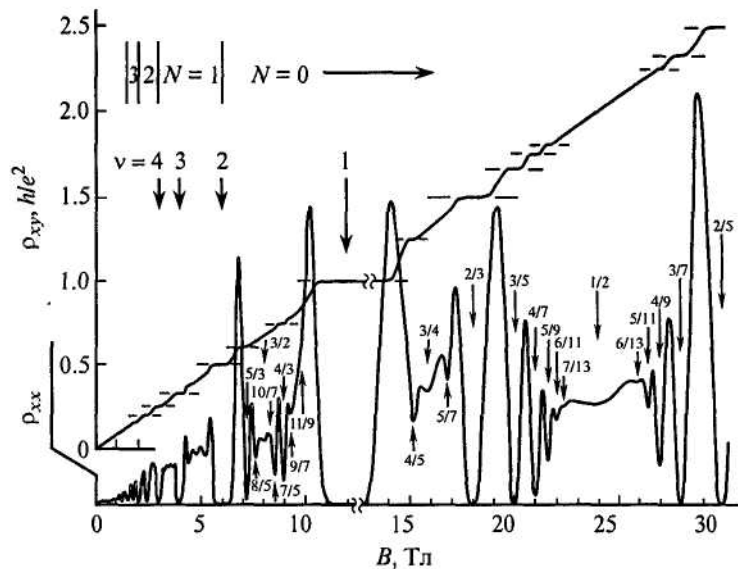


Рис. 6.7 Дробный КЭХ в двумерном электронном газе при низкой температуре и сильных магнитных полях (масштаб кривой $\rho_{xx}(B)$ в сильных полях увеличен в 2.5 раза) [7].

Несмотря на внешнее сходство с целочисленным КЭХ, указанный дробный эффект имеет совсем иную природу. Он не может быть объяснен в рамках простого одноэлектронного подхода, использованного в предыдущем разделе, а требует учета электрон-электронных взаимодействий. Эти взаимодействия в сильном магнитном поле приводят к тому, что электронный газ превращается в особую сильно коррелированную жидкость [5]. В такой жидкости можно выделить связанные состояния, содержащие 3, 5,

7 и т. д. электронов (нечетность этих чисел связана с принципом Паули, который формально может быть представлен как требование нечетности электронной волновой функции по отношению к перестановке любых двух электронов). Можно показать, что возбуждения в таких состояниях будут иметь эффективный заряд соответственно $1/3$, $1/5$ и т. д. Формально подобные возбуждения часто рассматривают как так называемые композитные фермионы, представляющие собой обычный фермион (электрон), связанный с четным числом квантов магнитного потока. В отличие от исходных сильно взаимодействующих электронов композитные фермионы уже могут считаться не взаимодействующими друг с другом частицами. Применяя аргументы предыдущего раздела не к обычному электронному газу, а к газу таких возбуждений, получим теоретическую модель, описывающую дробный КЭХ.

Список литературы.

1. Шик А.Я., Бакуева Л.Г., Мусихин С.Ф., Рыков С. А. Физика низкоразмерных систем. - СПб.: Наука, 2001.
2. Демиховский В.Я., Вугальтер Г.А. Физика квантовых низкоразмерных структур. - М.: Логос, 2000.
3. Гантмахер В. Ф. Электроны в неупорядоченных средах. — 2-е изд., испр. и доп. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005.
4. Кульбачинский В. А. Двумерные, одномерные, нульмерные структуры и сверхрешетки. - Издательство Физического факультета МГУ (НЭВЦ ФИЛТ), 1998.
5. Квантовый эффект Холла. Сборник статей. М.: Мир, 1989.
6. Ландау Л. д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика, нерелятивистская теория. М.: Наука, 1989.
7. Willett R., Tinstein J.P., Stormer H.L. et al. Observation of an even-denominator quantum number in the fractional quantum Hall effect // Phys. Rev. Lett. 1987. vol. 59. p. 1776.

Глава 7. Свойства квантовых нитей и точек.

7.1. Баллистическая проводимость нитей

Полная проводимость (или кондактанс) G двумерного проводника пропорциональна удельной проводимости σ , а также ширине проводника W и обратно пропорциональна его длине L :

$$G = \sigma \frac{W}{L}. \quad (7.1)$$

Очевидно, что удельная проводимость σ здесь является характеристикой материала проводника и не зависит от его геометрических размеров. Из этой простой формулы следует, что если длина проводника уменьшается, то его проводимость неограниченно возрастает. Экспериментально однако было найдено, что проводимость короткого, проводника стремится к некоторому критическому значению, которое достигается, когда длина проводника L становится меньше длины свободного пробега электронов l . Электрон пролетает через такой короткий проводник не испытывая рассеяния, в то время как движение через обычный проводник носит диффузионный характер.

На рис. 6.1 показаны типичные электронные траектории в, диффузионном режиме, когда $l \ll W, L$, а также в квазибаллистическом $W < l < L$ и баллистическом $l \gg W, L$ режимах. Здесь считается, что размеры естественных неоднородностей на границах канала меньше фермиевской длины волны λ_F и, следовательно, рассеяние на границах является зеркальным.

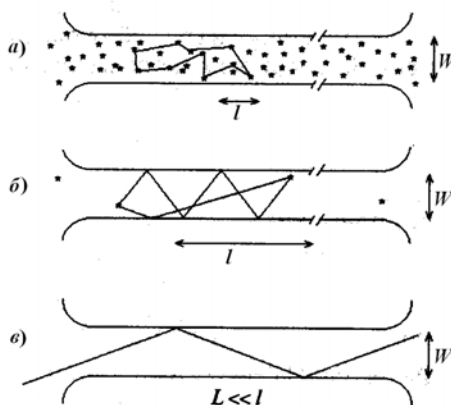


Рис.7.1 Электронные траектории в транспортных режимах: (а) – диффузионном ($l \ll W, L$); (б) – квазибаллистическом ($W < l < L$); и (в) – баллистическом ($l \gg W, L$).

Рассчитаем силу тока в баллистическом одномерном проводящем канале. Предположим, что слева и справа от канала электронный газ находится в состоянии термодинамического равновесия. Эти области играют роль контактов. Если в канале отсутствуют примеси и граничные дефекты, а значит, нет рассеяния, то состояния с положительными p_x будут заселены электронами, вышедшими из левого контакта, а состояния с $p_x < 0$ – электронами из правого контакта (см. Рис.7. 2).

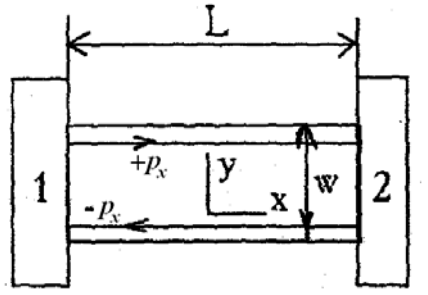


Рис.7. 2 Локальные токи в узком двумерном проводнике шириной W и длиной L в состоянии равновесия, отвечающие состояниям с $+p_x$ и $-p_x$.

Контакты можно рассматривать как электронные резервуары, характеризуемые химическими потенциалами ζ_1 и ζ_2 причем $\zeta_1 - \zeta_2 = eV$, если между ними приложено напряжение V . Тогда состояния с $p_x > 0$ и $p_x < 0$ заселены неодинаково. Если разность $\zeta_1 - \zeta_2$ мала, то интересующие нас электроны существуют только в подзонах с $E_{mn} < \zeta_2$. Величину тока, который переносится состояниями, принадлежащими одной подзоне пространственного квантования с положительной проекцией импульса $p_x > 0$, найдем, вычислив интеграл

$$I^+ = 2e \int \frac{dp_x}{h} v_{mn}(p_x) f^+(E) = \frac{2e}{h} \int dp_x \frac{\partial E}{\partial p_x} f^+(E), \quad (7. 2)$$

где $v_{mn}(p_x)$ - скорость вдоль оси Ox ; $f^+(E)$ - фермиевская функция распределения электронов с положительной проекцией p_x . Переходя в (7. 2) к интегрированию по энергии; найдем

$$I^+ = \frac{2e}{h} \int f^+(E) dE, \quad (7. 3)$$

Аналогично (7. 3) вычисляется ток в противоположном направлении I^- . Если рассматривать случай нулевой температуры, когда функция распределения равна единице в интервале $E_{mn} < E < \zeta$ и нулю вне этого интервала, то полный ток окажется равным

$$I^+ - I^- = \frac{2e^2}{h} N \frac{\zeta_1 - \zeta_2}{e} = \frac{2e^2}{h} NV, \quad (7. 4)$$

где N - число подзон пространственного квантования с $E_{mn} < \zeta_2$, только которые присутствуют в канале $\zeta_2 < E < \zeta_1$. Поскольку разность потенциалов, определяемая по показаниям вольтметра, $V = (\zeta_1 - \zeta_2)/e$, то кондактанс баллистического канала

$$G = \frac{2e^2}{h} N. \quad (7. 5)$$

а его сопротивление есть $G^{-1} = h/(2e^2 N) = 12.906/N$ кОм.

Необходимо обратить внимание еще на один важный вопрос. Наличие конечной проводимости у системы означает, что при приложении к ней напряжения V в системе протекает ток и происходит выделение энергии, равное $\sigma V^2/L$ в единицу времени. Это аналог эффекта Джоуля-Ленца в обычном проводнике. Физика джоулевых потерь хорошо известна: электроны, разгоняющиеся в электрическом поле, отдают энергию кристаллической решетке за счет столкновений. Но в баллистической нити электроны не испытывают столкновений! Откуда же берутся тепловые потери? Они происходят не в самой нити, а в контактах, причем в обоих контактах поровну. Известно, что в системе вырожденных электронов весь токоперенос осуществляется электронами на уровне Ферми. Иными словами, все электроны, поступающие в левый контакт из внешней цепи,

имеют энергию ζ_1 . Уходят же из контакта в нить электроны из интервала энергий $\zeta_2 < E < \zeta_1$ т.е. со средней энергией $(\zeta_1 + \zeta_2)/2$. Таким образом, если мы считаем, что распределение электронов в левом контакте равновесно и не меняется со временем, то каждый электрон, приходящий из внешней цепи, должен за счет рассеяния в контакте отдать кристаллической решетке энергию, в среднем равную $(\zeta_1 - \zeta_2)/2$. Аналогичная ситуация и в правом контакте. В него из нити поступают электроны с энергиями от ζ_2 до ζ_1 . Приходя в равновесие, они должны «остыть» до значения ζ_2 и тем самым отдать энергию, также в среднем равную $(\zeta_1 - \zeta_2)/2$.

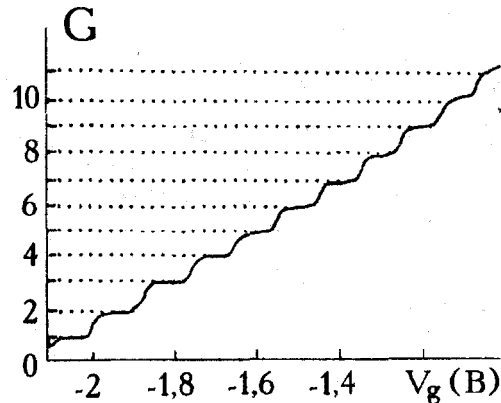


Рис.7. 3 Квантованная проводимость баллистического проводника G (в единицах $2e^2/h$) в зависимости от напряжения на затворе V_g .

Полученное выражение (7. 5) позволяет оценить электрическое сопротивление баллистических каналов, если известно полное число подзон пространственного квантования с энергией, не превышающей энергию Ферми. Так для обычных полевых транзисторов с шириной канала 10 мкм $N=1000$ и контактное сопротивление около 12,9 Ом. Контактное сопротивление может быть измерено, если создать проводник с длиной меньшей, чем длина свободного пробега. В зависимости от постановки эксперимента при изменении напряжения на затворе меняется или ширина баллистического канала (и тем самым расстояние между уровнями пространственного квантования, а следовательно и число подзон по уровню Ферми) или концентрацию носителей заряда (меняется положение уровня Ферми, а следовательно число заполненных подзон пространственного квантования). При увеличении концентрации носителей заряда пока нет уровней пространственного квантования E_{mn} между уровнями химпотенциала первого и второго контакта величина кондактанса остается постоянной и равна $G = 2e^2 N/h$ (см. Рис.7. 3). Когда концентрация носителей становится такова, уровень химпотенциала первого контакта сравнивается с пустым уровнем пространственного квантования кондактанс системы начнет расти и так будет до тех пор пока $\zeta_2 < E_{mn} < \zeta_1$, после того как дно подзоны пространственного квантования опустится ниже уровня химпотенциала второго контакта, кондактанс системы снова выйдет на плато $G = 2e^2(N+1)/h$. Поскольку величина электрического поля, создающего ток, невелико и значительно меньше расстояния между уровнями пространственного квантования $eV \ll \Delta E_n$ ($\Delta E_n = E_{n+1} - E_n$), то переходные области остаются достаточно узкими, и при увеличении V , эти области должны увеличиваться, а области плато уменьшаться (это возможно при $eV > 2k_B T$, в противном случае ширина переходной области определяется температурным уширением).

До сих пор для простоты предполагали, что температура электронного газа равна нулю. Не представляет труда обобщить наши результаты и на случай $T \neq 0$. Для этого

необходимо повторить все вычисления, предшествующие формуле (7. 5), и записать кондактанс в виде:

$$G(T) = \int_0^{\infty} G(0) \left. \frac{\partial f}{\partial E} \right|_{E_F} dE = \frac{2e^2}{h} \sum_{n=1}^N f(E_F - E_n). \quad (7. 6)$$

Поскольку при конечной температуре функция распределения Ферми размыта вблизи E_F на величину порядка $2k_B T$, то согласно (7. 6) ступени кондактанса также будут размыты либо вообще исчезнут. Для того чтобы ступенчатый характер функции $G(V_g)$ сохранился, температура должна удовлетворять неравенству $2k_B T < \Delta E_n$.

7.2. Кулоновская блокада

Помимо большой совокупности рассмотренных в предыдущих главах интересных физических свойств, которыми обладают одиночные квантовые ямы, нити и точки, существует еще одна группа явлений, связанных с прохождением тока через структуры, отделенные от массивных внешних электродов туннельно-прозрачными барьерами. На Рис.7. 4, *a* представлено схематическое изображение такой структуры с квантовой точкой в качестве центрального электрода. В главе 5 мы обсуждали эффекты резонансного туннелирования через квантовую яму. В данном разделе мы рассмотрим еще одно, принципиально новое явление, возникающее при туннелировании носителей через квантовую точку.

Это явление, называемое кулоновской блокадой, опирается на тот факт, что заряд не может дробиться бесконечно и переносится через барьер дискретными порциями, кратными заряду электрона. Если размер, а следовательно, и емкость квантовой точки $C = C_{л} + C_{п}$ ($C_{л}$ и $C_{п}$ - емкости левого и правого туннельных переходов) достаточно малы, то перенос одного электрона в точку или из нее меняет электростатическую энергию на величину $e^2/2C$. Указанный энергетический барьер должен быть преодолен в ходе токопереноса. Это означает, что при малых напряжениях, приложенных к туннельной структуре, ток будет отсутствовать и возникнет лишь тогда, когда приложенное напряжение V превзойдет по абсолютной величине $e/2C$ (Рис.7. 4, *б*). Иными словами, вольт-амперная характеристика туннельного контакта при малых V будет существенно нелинейна.

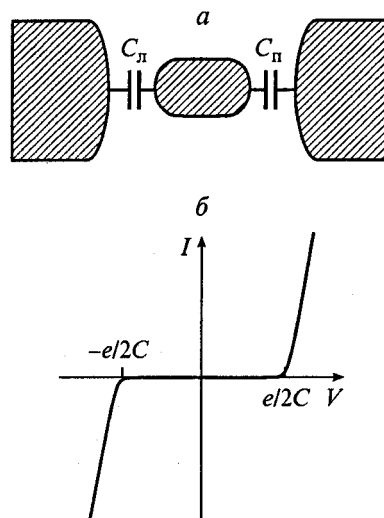


Рис.7. 4 Схематическое изображение структуры для наблюдения явления кулоновской блокады (*a*) и ее вольт-амперная характеристика (*б*).

Для наблюдения эффектов кулоновской блокады требуются достаточно малые размеры квантовых точек и низкие температуры. Действительно, упомянутый электростатический потенциальный барьер будет существенно изменять свойства структуры, если его величина заметно превосходит тепловую энергию носителей:

$$\frac{e}{2C} \gg k_B T. \quad (7.7)$$

Например, для структуры, где квантовая точка имеет характерный диаметр 0.1 мкм и отделена от контакта диэлектрическим слоем толщиной 20 нм, емкость $C \approx 5 \cdot 10^{-17}$ Ф. При этом условие (7.7) соответствует требованию $T \ll 30$ К. Для наблюдения эффекта кулоновской блокады при более высоких температурах необходимо уменьшать размеры квантовой точки, а значит, и ее электрическую емкость.

Следует подчеркнуть, что, хотя эффекты кулоновской блокады для своей реализации также требуют малых размеров точки a , условие (7.7), налагаемое на a , существенно иное, нежели условия для наблюдения квантовых размерных эффектов, сформулированные в главе 1. Поэтому эффекты кулоновской блокады и размерного квантования являются независимыми. В частности, кулоновская блокада наблюдается в таких, например, структурах, как островковые пленки металла, где в силу достаточно большой эффективной массы электронов и высокой энергии Ферми размерное квантование практически не наблюдается.

На основе явления кулоновской блокады может быть изготовлен принципиально новый прибор - одноэлектронный транзистор, речь о котором пойдет в следующей главе.

Список литературы.

1. Шик А.Я., Бакуева Л.Г., Мусихин С.Ф., Рыков С. А. Физика низкоразмерных систем. - СПб.: Наука, 2001.
2. Кульбачинский В. А. Двумерные, одномерные, нульмерные структуры и сверхрешетки. - Издательство Физического факультета МГУ (НЭВЦ ФИЛТ), 1998.
3. Демиховский В.Я., Вугальтер Г.А. Физика квантовых низкоразмерных структур. - М.: Логос, 2000.
4. Андо Т., Фаулер А., Стерн Ф. Электронные свойства двумерных систем. М.: Мир, 1985.

Глава 8 Применение квантово-размерных структур в приборах микро- и наноэлектроники.

Специфические электронные свойства низкоразмерных систем открывают широкую перспективу для создания на их основе новых типов полупроводниковых приборов. Некоторые возможности практического применения структур, ВАХ которых содержит участки отрицательного дифференциального сопротивления, уже обсуждались в главе 5. Здесь будут рассмотрены другие аспекты приборного применения квантово-размерных структур.

8.1. Лазеры с квантовыми ямами и точками

Самым распространенным типом полупроводникового лазера является лазер на двойной гетероструктуре, где активная область представляет собой тонкий слой узкозонного полупроводника между двумя широкозонными [4]. Двойные гетероструктуры предложены в 1963 г. Ж. И. Алфёровым. В 2000 г. «за развитие полупроводниковых гетероструктур, используемых в высокоскоростной электронике и оптоэлектронике», Ж. И. Алфёров и Г. Крёмер (США) награждены Нобелевской премией по физике. При достаточно малой толщине активной области она начинает вести себя как квантовая яма и квантование энергетического спектра в ней существенно меняет свойства лазеров [5].

Основное влияние на свойства лазеров оказывает изменение плотности состояний, происходящее под влиянием размерного квантования (см. раздел 3.1). Если в массивном полупроводнике в непосредственной близости от края зоны эта величина мала (см. рис. 3.1), то в квантово-размерной системе она не убывает вблизи края, оставаясь равной $m/\pi\hbar^2$. Благодаря этому факту условия создания инверсной населенности в двумерных системах оказываются более благоприятными, чем в трехмерных. Это привело к конкретным практическим результатам. Создание лазеров с квантово-размерной активной областью позволило получить непрерывную генерацию при комнатной температуре и в дальнейшем снизить пороговый ток инжекционного лазера до рекордно низких значений, составляющих к настоящему моменту величину порядка 50 А/см². Развитию полупроводниковых инжекционных лазеров посвящен обзор Ж. И. Алфёрова «История и будущее полупроводниковых гетероструктур» (ФТП. 1998. Т. 32, № 1. С. 3—18).

Благодаря иной энергетической зависимости плотности состояний меняется не только величина порогового тока, но и его температурная зависимость. Она становится более слабой, в силу чего непрерывную генерацию удастся получить не только при комнатной температуре, но и при температурах на много десятков градусов выше.

Другой важной особенностью лазеров на квантовых ямах является возможность их частотной перестройки. Минимальная энергия излучаемых световых квантов равна $\hbar\omega_c = E_g + E_1^e + E_1^h$. Она меняется при изменении ширины квантовой ямы L , т. е. путем изменения L можно осуществлять перестройку частоты генерации, сдвигая ее в коротковолновую сторону по сравнению с лазерами с широкой (классической) активной областью.

В квантовых точках энергетический спектр меняется еще более радикально, чем в квантовых ямах. Плотность состояний имеет δ -образный вид, и в результате отсутствуют состояния, которые не принимают участия в усилении оптического излучения, но содержат электроны. Это уменьшает потери энергии и как следствие уменьшает пороговый ток. Лазеры могут содержать одну или (для увеличения оптического усиления) несколько плоскостей, заполненных квантовыми точками. Используются также вертикально связанные точки. Согласно теоретическим оценкам,

диодные лазеры с активной средой из квантовых точек должны обладать значительно лучшими свойствами по сравнению с лазерами на квантовых ямах. А именно: существенно большим коэффициентом усиления, меньшей пороговой плотностью тока, полной невосприимчивостью к температуре решетки, лучшими динамическими характеристиками и большими возможностями для контроля за энергией кванта излучения [6]. Показано, что в лазерах на основе вертикально связанных квантовых точек пороговый ток при комнатной температуре может быть снижен до 15 А/см^2 [7].

8.2. Оптические модуляторы

Структуры с квантовыми ямами могут использоваться не только для генерации, но и для модуляции светового излучения из области межзонного оптического поглощения. Физической основой эффекта модуляции являются два следующих экспериментальных факта:

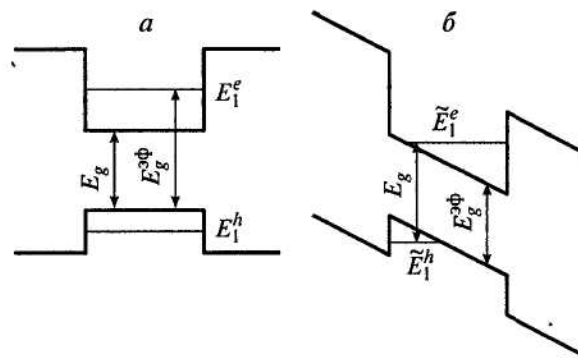


Рис. 8. 1 Энергетический спектр квантовой ямы в отсутствие (а) и при наличии (б) приложенного электрического поля.

а) в структурах с квантовыми ямами существуют резкие линии экситонного поглощения, имеющие значительно большую интенсивность, чем в однородных полупроводниках, и наблюдаемые не только при низких, но и при комнатных температурах;

б) спектральное положение линий заметно сдвигается при приложении сильного электрического поля перпендикулярно слоям гетероструктуры.

Первое обстоятельство уже отмечалось в разделе 3.3, а второе нуждается в дополнительном комментарии.

В однородных полупроводниках электрическое поле разрушает экситоны, растаскивая электрон и дырку в разные стороны. Наличие же квантовой ямы позволяет без вреда для экситона приложить в поперечном направлении достаточно сильное поле, поскольку стенки ямы не дают электрону и дырке возможности разойтись. Поэтому экситонная линия поглощения в поле не исчезает, но положение ее достаточно сильно сдвигается. Это обусловлено двумя факторами. Во-первых, поле искажает форму самой квантовой ямы, превращая ее из прямоугольной в трапециевидную (Рис. 8. 1). При этом меняются энергии квантовых уровней как в зоне проводимости \tilde{E}_N^e , так и в валентной зоне \tilde{E}_N^h , а следовательно, и эффективная ширина запрещенной зоны $E_g^{ep} = E_g + \tilde{E}_1^e + \tilde{E}_1^h$. Во-вторых, энергия связи экситона E_{ex} хотя и не обращается в нуль, как только что было отмечено, но тем не менее зависит от приложенного поля. В результате спектральное положение экситонной линии $\hbar\omega_{ex} = E_g^{ep} - E_{ex}$ оказывается сильно зависящим от напряженности электрического поля F .¹³

¹³ Поскольку в двумерных системах, как правило, $E_{ex} \ll E_1^e$, то зависимость $\hbar\omega(F)$ определяется в основном первым фактором (сдвигом энергии квантово-размерных уровней).

Поскольку экситонная линия в спектре поглощения является весьма резкой, то коэффициент поглощения α для света с частотой вблизи этой линии очень сильно меняется при изменении положения линии. Это делает весьма эффективной модуляцию света с помощью приложенного электрического поля. Ожидается, что подобные модуляторы найдут применение в системах оптической передачи информации.

8.3. Фоточувствительные *пири*-структуры

Краткое представление о дельта-легировании было дано в разделе 1.4. Наряду с отдельными δ -слоями в ряде случаев изготавливаются и исследуются структуры, содержащие много подобных слоев. Практический интерес представляют структуры, содержащие не однотипные слои, а так называемые *пири*-сверхрешетки. Это периодическая последовательность чередующихся δ -слоев *n*- и *p*-типа проводимости. Если концентрация примесей в *n*- и *p*-слоях одинакова, то система в равновесии может вообще не содержать свободных носителей. Возможности практического применения таких сверхрешеточных структур в качестве фоточувствительных элементов обусловлены двумя их основными отличиями от однородных полупроводников: длинноволновым сдвигом края фоточувствительности и очень большим временем жизни фотовозбужденных носителей. Оба эти обстоятельства проиллюстрированы на Рис. 8. 2.

Как видно из рисунка, минимальное энергетическое расстояние между нижним состоянием зоны проводимости в *пири*-структуре и высшим состоянием в валентной зоне $E_g^{эф}$ значительно меньше ширины запрещенной зоны полупроводника. Это делает возможным оптические переходы между такими состояниями, т. е. межзонное поглощение при энергиях кванта $h\nu$ меньше ширины запрещенной зоны E_g .

Поглощение будет существовать в меру перекрытия волновых функций электронов и дырок. Амплитуда волновой функции электрона в месте нахождения дырок будет пропорциональна вероятности туннелирования W под треугольный барьер высотой $E_g - E_g^{эф}$ на расстояние $E_g - E_g^{эф} / eF$, где F — напряженность внутреннего электрического поля в сверхрешетке. Для сверхрешетки с равными концентрациями доноров и акцепторов в соседних слоях $F = 4\pi e N_i / \kappa$, где κ — диэлектрическая проницаемость полупроводника.¹⁴

Упомянутая вероятность туннелирования равна:
$$W = \exp \left[- \frac{4\sqrt{2m}(E_g - E_g^{эф})^{3/2}}{3e\hbar F} \right].$$

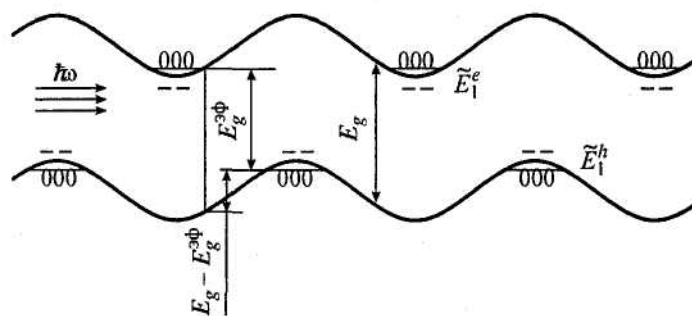


Рис. 8. 2 Энергетическая диаграмма *пири*-сверхрешетки при освещении.

Поэтому в сильно легированных *пири*-сверхрешетках с большим внутренним полем возможно поглощение фотонов с энергией, существенно меньшей E_g . Это, по сути дела, эффект Франца - Келдыша во внутреннем электрическом поле сверхрешетки.

¹⁴ Если плотности доноров и акцепторов в *n*- и *p*-слоях не равны, в роли N_i выступает меньшая из этих величин.

Большое значение времени жизни связано с пространственным разделением неравновесных носителей. Неравновесные электроны располагаются вблизи минимумов зоны проводимости, а дырки — вблизи максимумов валентной зоны. Как можно видеть из Рис. 8. 2, для того чтобы оказаться в одной точке пространства и рекомбинировать, им надо преодолеть потенциальный барьер $E_g - E_g^{ef}$, поэтому время жизни

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_g - E_g^{ef}}{k_B T}\right), \quad (8. 1)$$

где τ_0 — время жизни однородного полупроводника. Подобное возрастание времени жизни является общим свойством неоднородных полупроводников.

Большое время жизни в значительной степени компенсирует туннельную малость коэффициента поглощения, в результате чего *пiри*-сверхрешетки имеют заметную фоточувствительность в значительной спектральной области за краем собственного поглощения и потому могут использоваться в качестве фотоприемников в области больших длин волн, нежели однородные полупроводники. Недостатком таких приемников будет значительная инерционность, определяемая большим временем жизни (1.1).

8.4. Фотоприемники на квантовых ямах

Процессы оптической ионизации квантовых ям, описанные в разделе 4.4, могут использоваться для создания новых типов приемников инфракрасного излучения. Принцип приемника весьма прост: выброс носителей в зону проводимости широкозонного полупроводника (потенциального барьера) увеличивает проводимость в направлении, перпендикулярном слоям гетероструктуры.

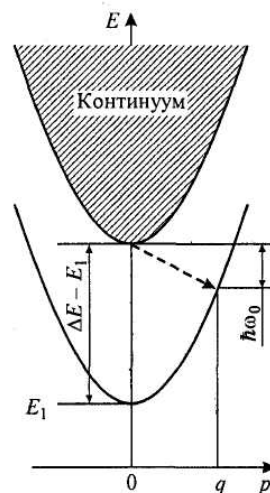


Рис. 8. 3 Процесс захвата неравновесного электрона в квантовую яму с испусканием оптического фотона.

По своему действию такой приемник напоминает примесный фоторезистор, где в роли центров выступают квантовые ямы. Поэтому в качестве времени жизни неравновесных носителей — важнейшей характеристики фоточувствительного материала — выступает характерное время захвата в квантовую яму τ_q . По сравнению с обычным временем жизни, связанным с захватом на рекомбинационные центры, τ_q обладает двумя важными отличиями.

Во-первых, τ_q значительно (на несколько порядков) меньше времени захвата на центры. Причина в том, что акт захвата связан с необходимостью передачи решетке от носителя достаточно большой энергии, равной энергии связи центра или же величине

ΔE при захвате в квантовую яму. Наиболее эффективный механизм передачи энергии — это испускание оптических фотонов с энергией $\hbar\omega_0$. Однако энергия связи центров отнюдь не совпадает с $\hbar\omega_0$, и потому такой процесс невозможен. Электрон должен отдавать энергию в ходе значительно более медленного каскадного процесса испускания многих акустических фононов. В случае квантовой ямы наличие непрерывного спектра движения в плоскости ямы (1.4) существенно меняет ситуацию. Становится возможным переход на связанное состояние в яме при испускании оптического фонона с одновременной передачей оставшейся избыточной энергии в движение в плоскости ямы (Рис. 8. 3). Если исходный электрон имел энергию, близкую к краю зоны в широкозонном материале, то из Рис. 8. 3 видно, что испускаемый фонон должен иметь достаточно большой импульс:

$$q = \sqrt{E_g - E_1 - \hbar\omega_0}, \quad (8. 2)$$

в плоскости квантовой ямы. Значительно большая величина взаимодействия электронов с оптическими фононами, нежели с акустическими, определяет малость τ_q по сравнению с временем захвата из центра.

Во-вторых, τ_q немонотонным, осциллирующим образом зависит от параметров ямы. Это связано с описанными в разделе 4.4 свойствами волновой функции электронов в делокализованных состояниях над квантовой ямой Ψ_E . Если яма не является резонансной, то, согласно формуле (4.16), амплитуда этой волновой функции в непосредственной окрестности ямы при малой энергии электрона весьма мала. Матричный элемент электрон-фононного взаимодействия между Ψ_1 и Ψ_E , так же как и рассматривавшийся в разделе 4.4 электрон-фотонный матричный элемент, будет весьма мал. Собственно, τ_q будет относительно велико. Для резонансных квантовых ям (4.17) вероятность захвата возрастает, т. е. τ_q падает.

Фотопроводимость рассматриваемой структуры, так же как и обычного фоторезистора, определяется произведением трех факторов: скорости оптической генерации, которая в свою очередь пропорциональна коэффициенту поглощения α , времени жизни в делокализованном состоянии τ_q и эффективной подвижности в нем $\mu_{эф}$, которая, очевидно, должна быть пропорциональна квантово-механическому коэффициенту прохождения электрона над квантовой ямой. Первый и третий факторы максимальны для резонансных квантовых ям, а τ_q , напротив, минимально для них. Однако анализ показывает, что совокупное действие всех факторов оказывается таковым, что фотоприемники на квантовых ямах будут иметь лучшие параметры в случае резонансных ям.

Для самой распространенной гетеросистемы GaAs-Al_xGa_{1-x}As с $x = 0.2 \div 0.25$ условие резонанса выполняется для ям с толщиной, кратной $40 \div 45 \text{ \AA}$. Если $L = 40 \div 45 \text{ \AA}$, то диапазон fotocувствительности структуры лежит в области длин волн порядка 8 мкм, соответствующей одному из окон атмосферной прозрачности и потому очень важной для практических применений. Приемники на основе квантовых ям могут составить конкуренцию fotocувствительным структурам на основе твердых растворов CdHgTe — важнейшему типу приемников для данного спектрального диапазона. Основным достоинством структур на квантовых ямах является большая стабильность и меньший разброс параметров, что особенно важно для матричных fotocувствительных структур.

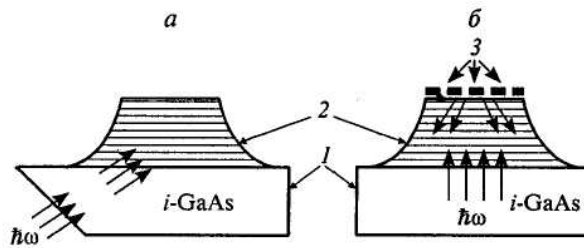


Рис. 8. 4 Способы ввода излучения в фотоприемник с квантовыми ямами. *a* — через скошенный торец подложки; *б* — с помощью дифракционной решетки. 1 — подложка; 2 — фоточувствительная структура с квантовыми ямами; 3 — дифракционная решетка.

Путем сравнительно небольших изменений состава широкозонных слоев и толщины ямы можно менять положение максимума и ширину полосы фоточувствительности. Последнее обстоятельство связано с тем, что по мере нарушения точного условия резонанса (4.17) спектр фотоионизации квантовой ямы становится более плавным и имеет менее резкий максимум (см. рис 4.3).

В связи с тем, что оптическая ионизация квантовых ям может вызываться лишь светом, поляризованным по нормали к квантовым слоям, описанные фотоприемники должны содержать специальные приспособления, поляризующие падающий свет требуемым образом. Есть два основных способа сделать это. Свет может направляться в фоточувствительную структуру под углом через скошенный торец подложки (Рис. 8. 4,*a*). В другом варианте свет проходит через подложку по нормали, а должную поляризацию приобретает после дифракции на решетке, специально нанесенной на верхнюю поверхность структуры (Рис. 8. 4,*б*).

Возможно альтернативное решение проблемы поляризации, позволяющее избежать описанных выше конструктивных усложнений. Речь идет о выращивании квантовых структур из полупроводников с анизотропным энергетическим спектром. При наличии анизотропии электрическое поле нормально падающей световой волны, лежащее в плоскости слоев, придает электронам импульс под некоторым углом к этой плоскости. С позиций квантовой механики это означает возможность переходов между различными квантово-размерными уровнями или между уровнем и континуумом состояний над квантовой ямой, что и требуется для работы приемника. На практике для реализации этой идеи чаще всего используют гетероструктуры на основе той же, наиболее освоенной технологически, системы GaAs-Al_xGa_{1-x}As, но имеющие не *n*-, а *p*-тип легирования. При этом сложный характер энергетического спектра валентной зоны обеспечивает фоточувствительность при нормальном падении света.

8.5. Лавинные фотодиоды

Лавинные фотодиоды представляют собой фоточувствительные приборы с внутренним усилением, позволяющие получить высокую чувствительность. Основным их недостатком является то, что с лавинным умножением связан дополнительный шум, ограничивающий возможность детектирования слабых сигналов. Уже давно установлено, что для получения низкого уровня шума при большом внутреннем усилении необходимо, чтобы коэффициенты ударной ионизации электронов α и дырок β резко различались между собой.

К сожалению, в большинстве соединений A^{III}B^V $\alpha/\beta \cong 1$, что приводит к возрастанию шума при умножении. Поэтому большое практическое значение имеют методы, позволяющие в указанных материалах увеличить α/β . Одним из способов сделать это является создание структур типа сверхрешеток, использующих явление ударной ионизации на разрыве энергетических зон [8]. Рассмотрим зонную диаграмму

сверхрешеточной структуры в сильном электрическом поле обратно-смещенного р-і-п-диода (Рис. 8. 5).

Пусть мы имеем горячий электрон, ускоряющийся в барьерном слое широкозонного полупроводника. Влетая в узкозонный слой, он резко увеличивает энергию на величину разрыва зоны проводимости ΔE_c . Это эквивалентно тому, что он «видит» энергию ионизации уменьшенной на ΔE_c по сравнению с пороговой энергией в массивном узкозонном полупроводнике. Поскольку коэффициент ударной ионизации α с уменьшением пороговой энергии экспоненциально растет [9], следует ожидать резкого увеличения эффективного значения α . В следующем барьерном слое пороговая энергия увеличивается на ΔE_c , уменьшая тем самым α в этом слое. Но поскольку $\alpha_1 \ll \alpha_2$ (индексы 1 и 2 относятся соответственно к широкозонному и узкозонному материалам), то экспоненциальный рост α_2 приводит к тому, что и среднее значение $\bar{\alpha}$ значительно увеличивается.

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_1 b + \alpha_2}{\alpha + \beta}, \quad (8. 3)$$

Если (как это, в частности, имеет место в системе GaAs-AlGaAs) разрывы в валентной зоне ΔE_v значительно меньше разрывов в зоне проводимости, то подобный эффект для дырочного коэффициента β будет значительно меньше. Окончательным результатом будет сильное увеличение отношения α/β , что и являлось нашей целью.

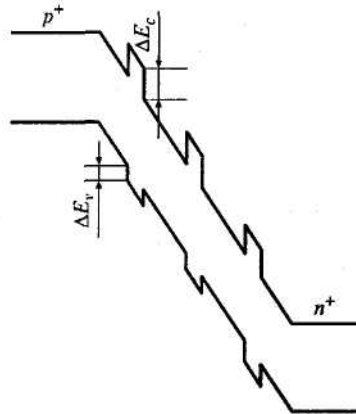


Рис. 8. 5 Схема лавинного фотодиода с системой квантовых ям.

8.6. Транзисторы с высокой подвижностью носителей

Одним из самых распространенных видов полупроводниковых приборов являются полевые транзисторы. К их числу принадлежит, в частности, и рассмотренная в разделе 1.4 МДП-структура. Если к инверсионному слою создать два контакта, называемые истоком и стоком и расположенные на расстоянии l друг от друга, то при напряжении между ними, равном V , в канале будет течь ток:

$$I = \frac{e\mu_s V b}{l}, \quad (8. 4)$$

где b — ширина канала, а μ — подвижность носителей в нем. Изменяя с помощью затвора концентрацию в канале n_s , мы можем осуществлять управление током исток—сток аналогично тому, как в обычном (биполярном) транзисторе напряжение базы управляет током коллектор - эмиттер. Поскольку величина n_s описывается формулой (1.20), то важнейшая характеристика транзистора — крутизна G — в нашем случае определяется выражением

$$G = \frac{dI}{dV_g} = \frac{\kappa_d \mu b V}{4\pi d l}. \quad (8. 5)$$

Видно, что крутизна полевого транзистора пропорциональна подвижности носителей. Поэтому сразу возникает желание использовать в полевых транзисторах структуры с модулированным легированием, описанные в разделе 1.4 и обладающие гигантской подвижностью носителей. Для этого требуется решить задачу об управлении концентрацией двумерных носителей в этих структурах. Она решается путем создания контакта Шоттки на широкозонном легированном слое. Если толщина этого слоя достаточно мала, то области обеднения вблизи гетероперехода и контакта Шоттки перекрываются, и все доноры широкозонного слоя оказываются ионизованными. В результате он играет роль диэлектрика, гетероструктура становится аналогом МДП-структуры и концентрация двумерных электронов линейно зависит от напряжения на затворе (контакте Шоттки).

Созданные таким образом полевые транзисторы часто обозначают английской аббревиатурой НЕМТ (High Electron Mobility Transistor — транзистор с высокой подвижностью электронов) [5]. На самом деле полностью использовать преимущества высокой подвижности двумерного газа и получить транзисторы с крутизной, во много раз большей, чем у обычных МДП-транзисторов, не удастся. Причина в том, что в реальных приборах для получения высокого быстродействия и высокой плотности интеграции в БИС расстояние между истоком и стоком l делается весьма малым (~ 1 мкм). При этом напряженность поля в канале настолько велика, что дрейфовая скорость электронов уже не пропорциональна полю (с коэффициентом, равным подвижности), а выходит на насыщение. В результате крутизна G не описывается формулой (8. 5), а слабее зависит от подвижности носителей.

Тем не менее использование структур с модулированным легированием приводит к некоторому повышению крутизны полевых транзисторов. При температуре 77 К она может быть доведена до значений порядка 500 мСм/мм.

Два других важных параметра — характерное время переключения и энергетические затраты на одно переключение транзистора — также могут быть уменьшены по сравнению со стандартными полевыми транзисторами на однородном GaAs. В настоящее время ряд фирм уже ведет конкретные разработки быстродействующих компьютеров, использующих в качестве элементной базы полевые транзисторы с модулированным легированием.

8.7. Транзисторы на горячих электронах

К настоящему времени разработаны два типа транзисторов, для работы которых существенное значение имеет тот факт, что электроны, пролетающие через канал или базу, являются горячими, т. е. имеют кинетическую энергию значительно выше равновесной.

В первом типе транзисторов на основе горячих электронов фактически используется структура полевого транзистора с высокой подвижностью носителей заряда (НЕМТ-транзистора). В таком транзисторе ток течет в канале, образованном двумерным электронным газом. При увеличении электрического поля в канале температура электронов возрастает и может оказаться настолько высокой, что электроны могут с помощью термоэлектронной эмиссии перейти в слой широкозонного твердого раствора, где их скорость становится малой.

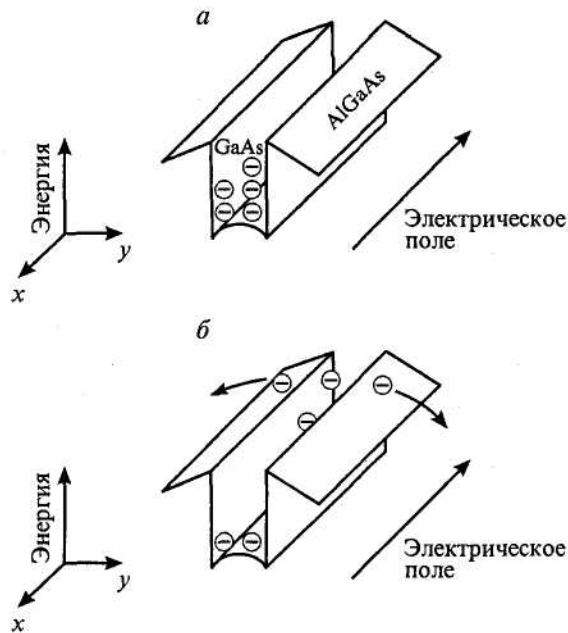


Рис. 8. 6 Иллюстрация переноса электронов через канал протекания тока с двумерным электронным газом. *a* — в слабом электрическом поле электроны локализованы в одномерной потенциальной яме; *б* — в сильном электрическом поле значительная часть электронов приобретает от поля энергию, достаточную для выхода из потенциальной ямы.

Этот эффект иллюстрирует Рис. 8. 6, на котором представлены энергетические диаграммы канала НЕМТ-транзистора в слабом и сильном электрическом поле. Такой механизм протекания тока может привести к образованию отрицательной дифференциальной проводимости канала. Работа полевого транзистора с отрицательным сопротивлением — ПТОС (Negative Resistance Field-Effect Transistor — NERFET) — основана на этом принципе. Структура такого транзистора представлена на рис. 8.7. Возрастание температуры электронов с ростом напряжения сток—исток приводит к увеличению тока $I_{гор}$, протекающего от канала (эмиттера) через барьер к коллектору, и, следовательно, к уменьшению тока сток—исток, т. е. к отрицательному дифференциальному сопротивлению канала. Основное преимущество такого прибора — возможность реализации более быстродействующих режимов работы, поскольку управление током эмиттер—коллектор в этом случае связано с разогревом электронов. Изменение температуры электронов ограничено наибольшим из двух характерных времен — временем релаксации энергии (порядка 1 пс в GaAs) и временем изменения электрического поля.

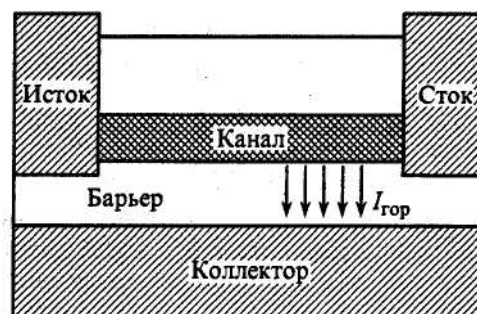


Рис. 8. 7 Схематическое изображение структуры ПТОС-транзистора.

Последнее определяется временем пролета электронов через область сильного поля вблизи стока и может быть в несколько раз короче времени их пролета через весь канал, которое ограничивает собственное быстродействие обычных полевых транзисторов. Помимо высокого быстродействия транзисторов на горячих электронах такого типа привлекает возможность построения на их основе новых приборов — с

расширенными функциональными возможностями. Например, в четырехэлектродной структуре, которая может быть получена добавлением к ПТОС всего лишь еще одного электрода, подобного стоку или истоку, может быть реализована логическая функция, для выполнения которой на обычных элементах требуется использовать несколько транзисторов.

Транзисторы на горячих электронах второго типа аналогичны биполярным транзисторам, т. е. ток в них протекает не вдоль тонкого слоя (канала), как в полевых транзисторах, а поперек тонкого слоя — через базу. Однако в отличие от биполярных транзисторов они являются униполярными.

Для практики требуются все более быстродействующие приборы, а относительно тяжелая масса дырок является ограничивающим фактором для биполярных транзисторов. Кроме того, электрические напряжения, необходимые для переключения таких приборов, довольно большие — они сравнимы с шириной запрещенной зоны полупроводника. У униполярных транзисторов нет таких проблем — перенос тока в них осуществляется только электронами, электроды разделены потенциальными барьерами, созданными изгибом дна зоны проводимости. Первые униполярные транзисторы — транзисторы с металлической базой — известны с 60-х гг. В таком транзисторе тонкая металлическая база отделена от полупроводниковых эмиттера и коллектора барьерами Шоттки (Рис. 8. 8,а). Повышение быстродействия транзистора определяется возможностью значительного уменьшения толщины базы при сохранении достаточно низкого поперечного сопротивления этого слоя. К сожалению, эту возможность не удалось реализовать.

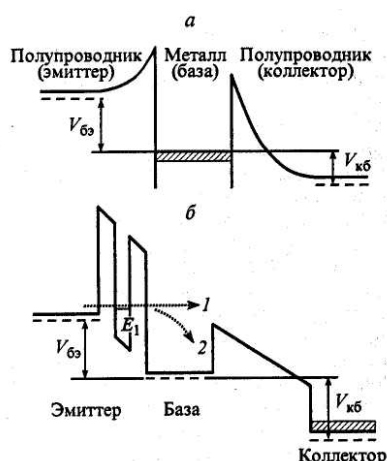


Рис. 8. 8 Энергетические диаграммы транзистора с металлической базой (а) и транзистора на горячих электронах с резонансным туннелированием (б). 1 — горячие электроны; 2 — термализация электронов.

Выращивание высококачественных тонких слоев металла на полупроводниковой подложке и тем более слоя полупроводника на металле оказалось практически невыполнимой задачей. В металлическом слое не удастся добиться уменьшения рассеяния эмиттированных электронов, чтобы обеспечить достаточную эффективность их переноса через базу в коллектор. Кроме того, два включенных навстречу друг другу барьера Шоттки тоже снижают эту эффективность — из-за квантового отражения электронов барьером коллектор—база. Эти трудности не привели к широкому применению транзисторов с металлической базой, хотя они и выпускались серийно, в том числе и в нашей стране.

В течение 80-х гг. были выполнены многочисленные исследования, направленные на создание подобных транзисторов на основе только полупроводников — без металлической базы. Однако высокое быстродействие с достаточно большим усилением так и не было достигнуто. Высокое легирование базы, необходимое для ее низкого поперечного сопротивления, приводило к сильному рассеянию инжектированных из эмиттера электронов. Поэтому, чтобы достигнуть достаточно высокой эффективности

переноса тока через базу, необходимо снижать легирование базы, но это приводит к снижению быстродействия прибора, поскольку высокое поперечное сопротивление базы увеличивает ее RC-характеристику.

Изготовление конкурентоспособного в перспективе транзистора оказалось возможным только после решения проблем, связанных с выбором полупроводникового материала для слоя базы, улучшением технологии нанесения слоев, оптимизацией энергетической структуры транзистора, учетом и использованием квантово-размерных эффектов. Поиски оптимального построения униполярного прибора привели к созданию транзистора на горячих электронах с резонансным туннелированием (Resonant Tunneling Hot Electron Transistor — RHET). На Рис. 8. 8, б представлена энергетическая структура такого транзистора.

В качестве материала базы в нем используется твердый раствор n-InGaAs. В чистом арсениде галлия горячие электроны, как показали исследования, теряют свою энергию на величину ~ 60 мэВ на расстоянии 200 нм. Ясно, что выгодно увеличивать энергию электронов, чтобы большая их часть достигала коллектора. Однако в GaAs не имеет смысла инжектировать электроны с энергией большей, чем 0.3 эВ, так как межзонное рассеяние в долины с тяжелыми электронами снизит эффективность прибора. Для InGaAs экстремумы с низкой подвижностью находятся значительно выше по энергии. В этот материал могут быть инжектированы электроны с энергией большей 0.4 эВ. В этом случае могут быть скомпенсированы потери эффективности за счет термализации электронов — большая часть электронов будет достигать коллектора. В этом приборе в качестве барьера эмиттер—база используется двойная барьерная структура AlGaAs-GaAs или AlGaAs-InGaAs. Электроны инжектируются через такую структуру в базу с помощью резонансного туннелирования — с относительно узким распределением по энергии, что существенно снижает потери, связанные с термализацией электронов. RHET-транзисторы работают пока только лишь при температуре жидкого азота. Однако работы, направленные на улучшение характеристик таких приборов, на повышение их рабочих температур, продолжаются. Это связано с тем обстоятельством, что в транзисторах такого типа есть принципиальная возможность достижения терагерцового диапазона рабочих частот. Горячие электроны двигаются через базу баллистически, т. е. их скорость достигает почти предельных величин. Время пролета через базу может составлять всего лишь несколько десятков фемтосекунд. Быстродействие транзистора ~ 1 ТГц возможно, даже при учете ограничивающего действия времени пролета электрона через коллектор. Кроме того, баллистическое движение электронов и отсутствие рекомбинации электронов с дырками значительно снижают шумовые характеристики — в этом также большое преимущество таких транзисторов на горячих электронах.

8.8. Резонансно-туннельный транзистор на квантовой точке

Двухбарьерная резонансно-туннельная структура, рассмотренная в главе 5, представляет собой диодную, двухэлектродную структуру. Ее вольт-амперная характеристика (см. рис. 5.8), имеющая участок отрицательного дифференциального сопротивления, определяется только технологией изготовления структуры. Такой резонансно-туннельный диод может быть использован как отдельный прибор при построении электронных схем, так и в качестве элемента более сложных транзисторных структур. В транзисторе на горячих электронах, который мы рассмотрели в предыдущем параграфе, он используется в качестве барьера эмиттер—база. Однако возможно применение резонансного туннелирования и в трехэлектродной структуре. Такой резонансно-туннельный транзистор можно создать, если использовать резонансное туннелирование не через планарную двухбарьерную структуру, а через квантовую точку.

Квантовая точка имеет дискретный энергетический спектр. На ее основе можно изготовить резонансно-туннельный диод, если связать ее через туннельно-прозрачные барьеры с двумя электродами. Вольт-амперная характеристика такой структуры будет иметь участок отрицательного дифференциального сопротивления. Однако в отличие от планарной структуры в этом случае оказывается возможным осуществить управление проводимостью структуры. Для этого необходимо иметь способ изменения размеров квантовой точки. В таком случае будет меняться положение энергетических уровней в квантовой точке — появляется принципиальная возможность «включать» и «выключать» механизм резонансного туннелирования. На Рис. 8. 9 представлено схематическое изображение резонансно-туннельного транзистора на основе квантовой точки, в котором реализуется это условие. Центральный верхний электрод транзистора круглой формы соединяется с нижним электродом через планарную двухбарьерную резонансно-туннельную структуру с двумерным электронным газом в центре. Квантовая точка в этой структуре образуется с помощью третьего электрода — затвора, кольцом окружающего центральный верхний электрод. При подаче на него отрицательного потенциала электроны из области двумерного газа под затвором вытесняются к центру структуры. Таким способом под центральным электродом может быть сформирована квантовая точка, поперечные размеры которой, а следовательно, и положение энергетических уровней в ней определяются величиной отрицательного напряжения на затворе. Сдвиг уровней приводит к изменению условий резонансного туннелирования.

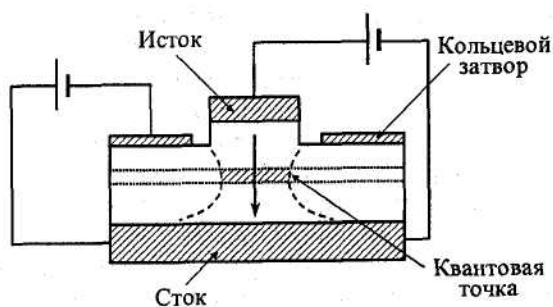


Рис. 8. 9 Схематическое изображение структуры резонансно-туннельного транзистора на основе квантовой точки.

Положение участков отрицательного дифференциального сопротивления в вольт-амперной характеристике между центральным и нижним электродами зависит от напряжения на затворе — такой прибор имеет более широкие функциональные возможности, чем просто резонансно-туннельный диод.

На работе резонансно-туннельного транзистора, к сожалению, отрицательно сказывается наличие неконтролируемых примесей и дефектов в области квантовой точки и туннельных барьеров. Различное положение примесных атомов в области квантовой точки для разных транзисторов приводит из-за искажений локального потенциала к значительному разбросу характеристик транзисторов. Кроме того, через электронные атомные уровни примеси тоже может происходить резонансное туннелирование — вольт-амперная характеристика транзистора будет иметь в этом случае пики, положение которых не зависит от напряжения на затворе. Однако резонансно-туннельные транзисторы потребляют очень малую мощность на одно переключение — в этом их преимущество.

8.9. Приборы на основе баллистического транспорта

Эффект преломления направления движения баллистически движущихся электронов на границе раздела двух областей двумерного электронного газа с различной концентрацией носителей заряда, описанный в главе 5, можно использовать для создания принципиально нового типа приборов. С помощью металлических затворов специальной формы можно создавать такие потенциальные профили в плоскости

двумерного электронного газа, которые будут играть роль «линз» или «призм» для баллистических электронов. Открывается возможность конструирования электронных приборов, подобных оптическим устройствам.

На Рис. 8. 10 схематически представлен пример такой конструкции — коммутатор пучка электронов, инжектируемых в его рабочую область эмиттером, между тремя коллекторами (1—3).

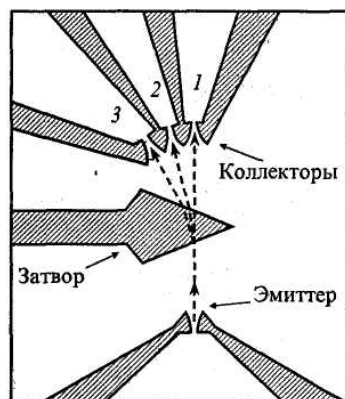


Рис. 8. 10 Схематическое изображение коммутатора пучка баллистических электронов.

Размеры активной области прибора меньше длины свободного пробега электронов в двумерном электронном газе, расположенном в плоскости рисунка, поэтому они пролетают расстояние между эмиттером и коллекторами без столкновений — баллистически. Коммутация осуществляется с помощью затвора треугольной формы, помещенного между эмиттером и коллекторами. При подаче на затвор положительного напряжения концентрация электронов под ним из-за эффекта Шоттки будет больше, чем в свободном электронном газе, — эта область будет играть роль «оптической» призмы для пучка инжектированных электронов.

Для работы такого прибора необходимо иметь пучок инжектированных электронов, двигающихся параллельно. Эту задачу выполняет эмиттер — квантовый точечный контакт специальной формы (Рис. 8. 11). На оба затвора контакта подается отрицательный потенциал, под ними образуется область обеднения. Узкое пространство между затворами образует квантовый точечный контакт, имеющий форму рупора. Такой контакт способен коллимировать (сводить в параллельный поток) пучок электронов. Это явление известно в микроволновой технике, где плавно сужающийся рупор может быть использован для коллимации микроволнового луча. Как видно из Рис. 8. 11, электрон, попадающий, в рупор под достаточно большим углом к его оси, покидает его с траекторией, близкой к оси рупора. Коллимация осуществляется за счет многократных отражений от стенок рупора. Коллекторы рассматриваемого нами прибора тоже представляют собой квантовые точечные контакты такой же формы — своего рода приемные рупорные «антенны».

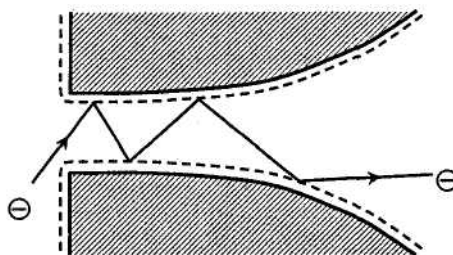


Рис. 8. 11 Коллимация пучка электронов с помощью квантового точечного контакта специальной формы.

При нулевом напряжении на затворе электронной призмы не существует и пучок электронов, не отклоняясь, попадает в первый коллектор. Как только к затвору будет приложен положительный потенциал, проявится эффект преломления направления

движения электронов при пересечении ими области двумерного электронного газа с большей концентрацией носителей под затвором. При некотором напряжении на затворе ток будет максимальным во втором коллекторе, а еще при большем — в третьем коллекторе. Таким образом, подавая соответствующее напряжение на затвор, мы можем направлять пучок электронов в любой из трех коллекторов. Такой прибор заменяет собой несколько обычных транзисторов, которые пришлось бы использовать для построения подобного коммутатора. Более того, поскольку электроны пересекают рабочую область коммутатора без столкновений, можно с помощью одного затвора коммутировать одновременно два или более электронных пучка. Для этого необходимо только добавить соответствующее число эмиттеров и коллекторов. Электронные пучки не будут взаимодействовать друг с другом. Такой прибор является ярким примером построения на основе квантово-размерных структур новых приборов с расширенными функциональными возможностями.

8.10. Одноэлектронный транзистор

На основе явления кулоновской блокады, речь о котором шла в разделе 7.2, возможно создание целого класса новых приборов — одноэлектронных транзисторов и устройств на их основе. На Рис. 8. 12,а представлен один из вариантов одноэлектронного транзистора в структуре с двумерным электронным газом.

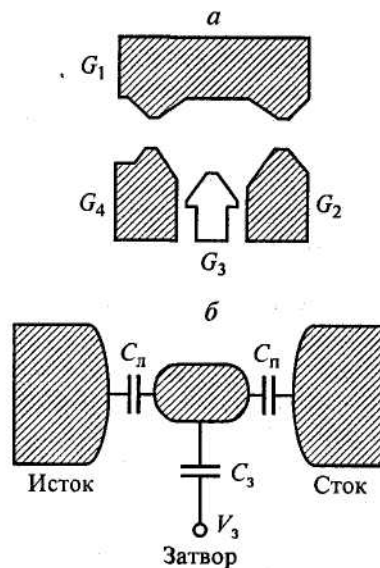


Рис. 8. 12 Одноэлектронный транзистор в структуре с двумерным электронным газом (а) и его схематическое изображение (б).

При отрицательном напряжении на затворах G_1 , G_2 и G_4 вблизи них образуется область, обедненная носителями заряда, в результате в центре структуры создается проводящий островок очень малых размеров (квантовая точка), с помощью туннельного эффекта связанный с резервуарами истока и стока. Связь квантовой точки с основным затвором транзисторной структуры G_3 является чисто емкостной — расстояние между ними достаточно велико, чтобы исключить вероятность туннельных переходов. На рис. 8.12, б схематически изображена структура одноэлектронного транзистора. Затвор используют для изменения электрохимического потенциала электронов в центральном электроде с помощью наведенного квазизаряда $\Delta Q = C_3 V_3$. В отличие от заряда, связанного с туннелированием электронов от истока к стоку через квантовую точку, этот заряд может изменяться непрерывно, так как это поляризационный заряд.

С помощью концепции квазизаряда мы можем определить условия переключения одноэлектронного транзистора. Энергия центрального электрода по-прежнему

определяется выражением $E = q^2 / 2C$, где q — его полный заряд, а C — электрическая емкость островка: $C = C_L + C_R + C_3$. Если на центральном электроде находится N дополнительных электронов, то его заряд равен $q = -Ne + \Delta Q = -Ne + C_3 V_3$, так что полная энергия задается выражением

$$E = \frac{(-Ne + C_3 V_3)^2}{2C}, \quad (8.6)$$

Если между истоком и стоком приложено небольшое напряжение смещения, так что будет иметь место режим кулоновской блокады, то ток через структуру течь не может, так как энергия центрального электрода увеличивается с каждым дополнительным электроном: $E(N+1) > E(N)$. Однако, подстраивая напряжение на затворе, мы можем добиться выполнения условия $E(N+1, V_3 + \Delta V_3) = E(N, V_3)$. В этом случае электрон может туннелировать через структуру, и ток через транзистор будет течь. Другими словами, из этого условия видно, что электроны могут туннелировать в центральный электрод всякий раз, когда напряжение на затворе изменяется на величину $\Delta V_3 = e/C_3$, т. е. проводимость одноэлектронного транзистора будет осциллировать с увеличением напряжения на затворе с периодом ΔV_3 (рис. 8.13).

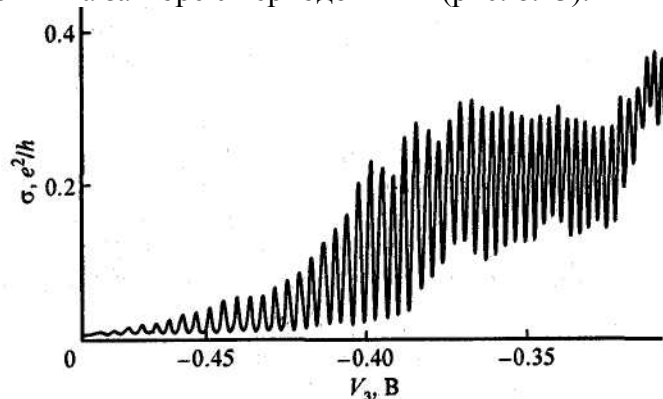


Рис. 8.13 Проводимость одноэлектронного транзистора, представленного на рис. 8.12, а. Каждый пик проводимости соответствует удалению (с ростом отрицательного смещения) очередного электрона из квантовой точки, причем при смещении -0.4 В число электронов в точке порядка 100 [10].

В одноэлектронном транзисторе с одним центральным электродом может оказаться существенным явление, которое способно нарушить нормальную работу транзистора. Это явление называют сотуннелированием (co-tunneling) или макроскопическим квантовым туннелированием. Дело в том, что помимо последовательного туннелирования электрона сначала из истока в квантовую точку, а затем из нее в сток существует малая, но конечная вероятность непосредственного переноса заряда из истока в сток. Этот перенос может осуществляться двумя механизмами. В первом из них электрон может пересечь область центрального электрода с помощью туннельного эффекта через виртуальное состояние или посредством резонансного туннелирования. При втором механизме один электрон туннелирует в центральный электрод из истока, а второй тут же покидает эту область, переходя на сток. При этом в центральном электроде образуется электронно-дырочная пара. Сотуннелирование, хотя и является эффектом следующего порядка малости в сравнении с единичным актом туннелирования, приводит к конечной проводимости транзистора даже в условиях кулоновской блокады. Для подавления сотуннелирования используют структуры с двумя и более центральными электродами, отделенными друг от друга туннельно-прозрачными барьерами (MTJ — Multi-Tunnel Junctions). В таких

МТJ-транзисторах вероятность мгновенного переноса заряда из истока в сток практически равна нулю.

В настоящее время одноэлектронные транзисторы работают только при низких температурах, хотя в ряде структур одноэлектронные эффекты наблюдались и при комнатной температуре. Для создания приборов, надежно работающих при комнатной температуре, необходимо решать проблемы, связанные с уменьшением размеров квантовых точек и уменьшением емкости затвора. Работы, направленные на оптимизацию структуры одноэлектронных транзисторов, интенсивно проводятся во многих лабораториях мира. Такие транзисторы открывают широкие перспективы одноэлектронной цифровой логики, в которой бит информации может быть представлен только лишь одним электроном. Кроме того, одноэлектронные транзисторы имеют очень высокое быстродействие — по оценкам, до нескольких сотен терагерц при чрезвычайно малой потребляемой мощности. Одноэлектроника является одной из самых перспективных и быстро развивающихся областей нано-электроники.

8.11. Устройства на основе одноэлектронных транзисторов

Стандарт силы тока (электронный «насос»). В качестве стандартов единицы сопротивления (ом) и единицы напряжения (вольт) могут служить соответственно квантовый эффект Холла и эффект Джозефсона. Стандарт единицы силы электрического тока (ампер) был основан на экспериментах, дающих значительно меньшую точность. С помощью одноэлектронных эффектов удастся определить единицу силы тока со значительно большей точностью.

Структура из квантовой точки, туннельными переходами связанная с истоком и стоком, может служить стандартом силы тока. Планарную квантовую точку выделяют из области двумерного электронного газа с помощью системы затворов (рис. 8.14). Затвор 3 аналогичен затвору одноэлектронного транзистора и служит для изменения электростатической энергии квантовой точки. Затворы 2 и 4 совместно с затвором 1 определяют высоту, а значит, и прозрачность туннельных барьеров, через которые происходит перенос электронов. Принципиальное отличие такой структуры от обычного одноэлектронного транзистора состоит в том, что с помощью напряжения на затворах 2 и 4 высоту левого и правого туннельных барьеров можно изменять независимо.

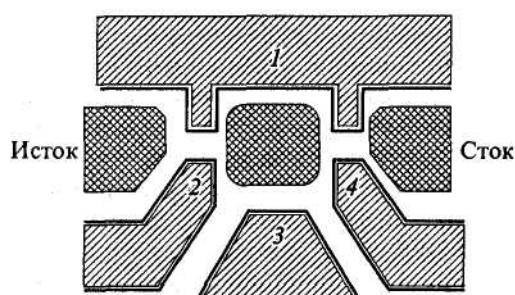


Рис. 8.14 Расположение поверхностных затворов (1—4) на структуре с двумерным электронным газом для создания стандарта силы тока.

Между истоком и стоком структуры прикладывают небольшое напряжение смещения V_c — такое, чтобы в квантовую точку можно было поместить только один электрон: $eV_c \geq E(N+1) - E(N)$ (рис. 8.15, а). На затворы 2 и 4 подают в противофазе переменное напряжение с частотой f . Таким образом, когда повышается один барьер, другой в этот момент понижается. Прохождение электрона от левого электрода к правому через квантовую точку в течение периода изменения напряжения на затворах 2 и 4 продемонстрировано на рис. 8.15, а—г. Через пониженный левый барьер электрон проникает в квантовую точку, но выйти из нее в правый электрод не может из-за низкой

вероятности туннелирования через высокий правый барьер (рис. 8.15, б). Только лишь при следующем полупериоде переменного напряжения на затворах электрон покидает квантовую точку и переходит в правый электрод (рис. 8.15, г). Таким образом, за один период изменения напряжения на затворах 2 и 4 через квантовую точку проходит только один электрон. По этой причине такую структуру называют одноэлектронным «насосом».

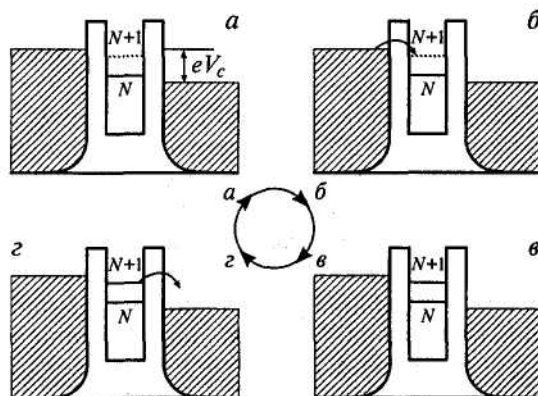


Рис. 8. 15 Схема прохождения одного электрона через квантовую точку при периодической модуляции высоты туннельных барьеров.

Ток, протекающий через точку, будет равен $I = ef$. Величина заряда электрона известна с очень высокой степенью точности, измерение частоты сводится к измерению интервалов времени, что можно сделать тоже достаточно точно. В результате оказывается возможным измерить силу тока с точностью, значительно превосходящей точность других стандартов тока.

Ячейка памяти на основе одноэлектронных транзисторов. Одноэлектронный транзистор может находиться в двух состояниях — либо в состоянии кулоновской блокады, либо в проводящем состоянии. Этот факт позволяет создавать на его основе устройства, которые могут служить ячейкой компьютерной памяти.

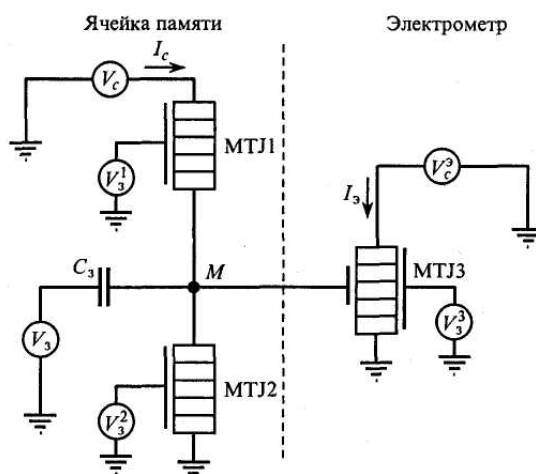


Рис. 8. 16 Ячейка памяти на основе одноэлектронных транзисторов.

Очень малые размеры одноэлектронных транзисторов при высоком быстродействии и низкой потребляемой мощности делают такое их применение очень перспективным. В качестве примера рассмотрим одну из возможных конструкций ячейки памяти на основе одноэлектронных эффектов (рис. 8.16). В качестве активных элементов в ней используются три одноэлектронных транзистора на основе множественных туннельных переходов (МТJ), о которых мы уже упоминали выше. Основными действующими элементами ячейки являются транзисторы МТJ1 и МТJ3. Транзистор МТJ2 играет вспомогательную роль и при работе ячейки находится в выключенном состоянии (в режиме кулоновской блокады). Транзистор МТJ3 имеет два

затвора. С помощью напряжения V_3 на его правом затворе рабочую точку транзистора устанавливают на пороге его открывания, поэтому очень малые изменения потенциала второго затвора, соединенного с узлом запоминания М, приводят к увеличению или уменьшению тока I_3 через МТДЗ. Таким образом, этот транзистор выполняет функции электрометра — с его помощью можно регистрировать малые изменения заряда в точке М.

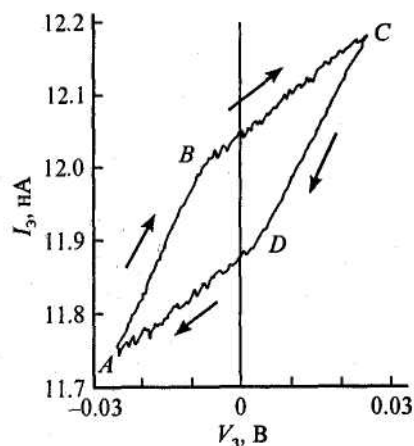


Рис. 8.17 Гистерезис в зависимости тока электрометра при различных направлениях изменения напряжения на затворе ячейки памяти.

На рис. 8.17 представлена зависимость тока электрометра I_3 от напряжения на основном затворе ячейки V_3 . Гистерезис этой зависимости (направления изменения V_3 указаны стрелками) связан с различным состоянием транзистора МТД1 на разных участках его петли. На участке АВ он закрыт, находится в режиме кулоновской блокады. Скорость накопления заряда в точке М большая, она определяется параметрами емкостного делителя, образованного емкостью C_3 и емкостями транзисторов МТД1 и МТД2. Однако при потенциале в узле М, соответствующем точке В кривой, транзистор МТД1 открывается — выходит из режима кулоновской блокады. В результате скорость накопления заряда в узле замедляется — заряд стекает через открытый транзистор. При смене направления изменения V_3 в точке С кривой транзистор МТД1 закрывается и скорость изменения заряда снова будет определяться только емкостным делителем. В точке D кривой транзистор МТД1 снова открывается — при другой полярности снятия кулоновской блокады. Изменение потенциала в точке М снова замедляется. Таким образом, при $V_3 = 0$ ячейка имеет два устойчивых состояния, которые могут быть использованы для записи бита информации.

8.12. Квантово-точечные клеточные автоматы и беспроводная электронная логика

Потребности в разработке логических устройств для нано-компьютеров с очень высокой плотностью логических элементов и с максимально возможно низким потреблением энергии на одно переключение привели к предложениям использовать в логических элементах проводящие островки очень малого размера — квантовые точки. В таких приборах для реализации вычислений логических булевых функций используют массивы связанных взаимодействующих квантовых точек. Эти новые приборы называют квантово-точечными клеточными автоматами (QCA — Quantum Cellular Automata).

Основу прибора составляет ячейка, состоящая из четырех или пяти квантовых точек. На рис. 8.18 представлена ячейка из пяти квантовых точек: четыре точки

расположены в углах квадрата, а одна — в его центре. В ячейку при помощи внешнего напряжения через дополнительный электрод вводятся два избыточных электрона, и ячейка приобретает электрический заряд. Квантовые точки в ячейке располагаются таким образом, что возможно туннелирование только через центральную точку. Из-за электростатического отталкивания между избыточными электронами вся система будет иметь минимальную энергию только в том случае, если электроны расположатся как можно дальше друг от друга, т. е. в углах квадрата, соединенных диагональю. Поскольку таких возможных положений всего два, то система имеет всего два устойчивых состояния (две поляризации), и, следовательно, одно из этих состояний можно считать логической единицей («1»), а второе — логическим нулем («0»).

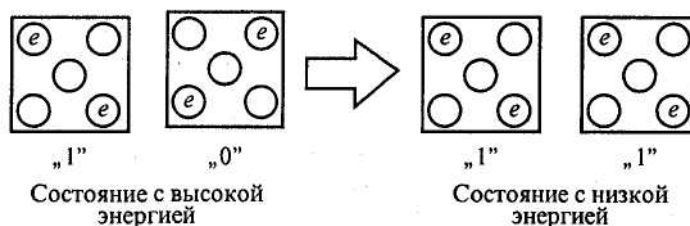


Рис. 8. 18 Различные конфигурации ячеек квантово-точечных автоматов.

При переходе системы из одного устойчивого состояния в другое меняются поляризация системы, и распределение электрических полей вокруг ячейки. С помощью дополнительных электродов, связанных с ячейкой емкостной связью, можно навязать ячейке необходимое состояние и перевести ее в состояние «1» или «0». Если рядом с первой ячейкой расположить вторую (в которой также находится два дополнительных электрона), то электростатическое поле первой ячейки заставит электроны располагаться так, чтобы обеспечить минимум электростатической энергии всей системы (рис. 8.18). Составляя комбинации из расположенных разным образом ячеек, можно реализовать разнообразные логические функции и выполнить необходимые логические преобразования и вычисления. На рис. 8.19 представлен пример комбинации ячеек, при которой состояние на выходе определяется большинством состояний на входе (логическая функция «Majority»). Предложены разнообразные комбинации ячеек для реализации логических операций. На основе таких элементов возможно создание нанокomпьютера. Важно отметить, что взаимное расположение ячеек обеспечивает передачу логического сигнала без перемещения зарядов вдоль цепочки — в бестоковом режиме, только за счет передачи вдоль цепочки состояния поляризации.

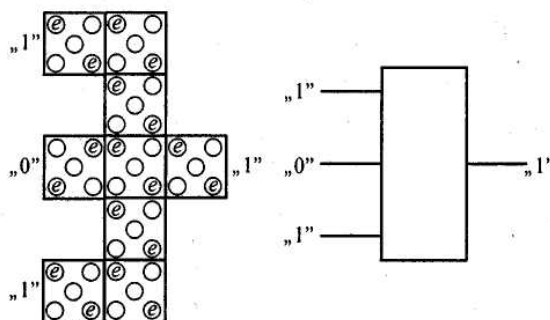


Рис. 8. 19 Комбинации ячеек квантово-точечного автомата, при которых состояние на выходе определяется большинством состояний на входе.

Преимущества логических устройств на основе квантово-точечных клеточных автоматов состоят в том, что по сравнению с аналогичными устройствами на основе полевых транзисторов требуется значительно меньший объем активной области. Например, полный сумматор на основе клеточных автоматов с размером точки 20 нм можно расположить на площади около 1 мкм², в то время как такую же площадь занимает всего лишь один полевой транзистор. Для построения такого же сумматора на основе полевых транзисторов требуется примерно 40 транзисторов. Если еще учесть

области коммутации транзисторов между собой, а они, как известно, занимают объем, сравнимый или даже превосходящий объем, занятый активными приборами, то преимущества использования клеточных автоматов становятся очевидными.

Принципиальная возможность функционирования логических элементов на основе клеточных автоматов была продемонстрирована при $T = 15$ мК на примере ячейки, изготовленной при помощи стандартной электронно-лучевой литографии из алюминиевых островков на поверхности окисленной кремниевой пластины. Площадь прибора составляла величину $\sim 50 \times 50$ нм².

Вычислительный процесс в приборах на основе клеточных автоматов осуществляется при переходе всей совокупности ячеек в состояние с минимальной энергией — в основное состояние. Поскольку сложные вычислительные устройства должны содержать большое число ячеек, то состояние с минимальной энергией можно получить разными способами. Это может приводить к ошибкам в вычислениях. Кроме того, такие системы чувствительны к внешним воздействиям и поэтому требуют строгого контроля внешних условий. При повышении температуры вычислительный процесс может быть разрушен. Для ячеек, у которых размер одной квантовой точки ~ 20 нм, изменение энергии при перезарядке точки составляет величину ~ 1 мэВ (примерно $1/20 kT$ при комнатной температуре). Так же как и для одноэлектронного транзистора, рабочую температуру нужно повышать за счет уменьшения размеров ячейки (и соответственно каждой квантовой точки). Существует еще одна проблема, которая должна быть решена для успешной работы устройств на основе клеточных автоматов. Она состоит в том, что поскольку электростатическое поле ячейки влияет на соседние ячейки, как в направлении выхода устройства, так и в направлении входа, то из-за случайных воздействий возможно распространение сигнала не только от входа к выходу, но и наоборот. Для устранения этого недостатка предложены устройства на основе квантовых точек, у которых направление передачи сигнала определяется внешним электрическим полем. Практическое изготовление устройств на основе клеточных автоматов находится в самой начальной стадии и требует разрешения целого ряда проблем, в основном технологических.

Список литературы.

1. Шик А.Я., Бакуева Л.Г., Мусихин С.Ф., Рыков С. А. Физика низкоразмерных систем. - СПб.: Наука, 2001.
2. Демиховский В.Я., Вугальтер Г.А. Физика квантовых низкоразмерных структур. - М.: Логос, 2000.
3. Кульбачинский В. А. Двумерные, одномерные, нульмерные структуры и сверхрешетки. - Издательство Физического факультета МГУ (НЭВЦ ФИЛТ), 1998.
4. Кейси Х., Паниши М. Лазеры на гетероструктурах: М.: Мир, 1981. Т. 1,2.
5. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / Ред, Л. Ченг, К. Плог. М.: Мир, 1989.
6. Леденцов Н. Н., Устинов В. М., Щукин В. А. и др. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры // ФТП. 1998. Т. 32. С. 385.
7. Зайцев С. В., Гордеев Н. Ю., Копчатов В. И. и др. Лазеры на квантовых точках: основные компоненты пороговой плотности тока // ФТП. 1997. т. 31, с. 1106.
8. Херман М. Полупроводниковые сверхрешетки. М.: Мир, 1989.
9. Зеегер К. Физика полупроводников. М.: Мир, 1977.
10. Ford C.J.B., Simpson P.J., Pepper M. et al. Colomб blockade in small quantum dots // Nanostructured Materials. 1993. vol. 3. p. 283.

Часть II Низкоразмерные системы с сильным электрон-решёточным взаимодействием

Глава 1. Электропроводность смешанных электронно-ионных проводников

1.1. Электроперенос в дефектных кристаллах

Согласно атомистической концепции, принятой в современных естественных науках, все тела состоят из атомов, которые, в свою очередь состоят из отрицательно заряженных электронов и положительно заряженных ядер. Атомы, таким образом, электрически нейтральны, ясно, однако, что ни одна из частей этой конструкции не может остаться безучастна к появлению внешнего электрического поля. Однако, в случае, если величина поля недостаточна для разделения конструкции на части, включение внешнего поля будет приводить только к её искажению (так называемой поляризации атома). В случае же достаточно большой величины внешнего электрического поля можно ожидать появления заряженных осколков, и их перераспределения в образце связанного с макроскопическим перемещением. Именно макроскопическое изменение положения заряженных частиц, в отличие от изменения их равномерного распределения в пределах атома – поляризации, приводит к группе явлений, называемых явлениями переноса заряда.

В некоторых твёрдых телах, называемых металлами, электроны можно рассматривать как связанные не с конкретным атомом, но со всем куском материала одновременно. Это означает, что явления переноса в таких веществах будут наблюдаться при сколь угодно малых величинах внешнего электрического поля. В других, называемых диэлектриками, электроны сильно связаны с атомами или с группами атомов (молекулами). Перенос в таких телах возможен либо за счёт небольшой части атомов (молекул), разрушившихся вследствие термического распада (вероятность этого процесса ненулевая при любых конечных температурах), либо при достижении внешнего поля некой критической величины, превышающей величину электрического поля, связывающего электрон с атомом или группой атомов (так называемый потенциал разложения), либо за счёт дефектов кристаллической решётки. Мы будем рассматривать такой диапазон внешних полей, который не приводит к изменению химического состояния образца, т.е. меньших потенциала разложения. При этом перенос заряда в диэлектриках также будет иметь место в полях любой величины, поскольку будет осуществляться несвязанными осколками термически распавшихся атомов или молекул или атомными дефектами.

Для твёрдых тел в таких электрических полях, как правило, с хорошей точностью выполняется закон Ома: ток I , протекающий через образец прямо пропорционален падению напряжения на этом образце,

$$I = U / R = U\Sigma \quad (1.1)$$

где U – разность электрических потенциалов на противоположных концах образца, вдоль направления протекания тока (падение напряжения); R и Σ - коэффициенты пропорциональности, называемые сопротивлением и проводимостью, соответственно.

Сопротивление (проводимость) зависит от размеров образца, но не зависит от величины приложенного напряжения. Зависимость сопротивления от формы и размера образца можно устранить, введя величину, характеризующую только сам материал: удельное сопротивление. Удельное сопротивление ρ определяется как коэффициент пропорциональности между напряжённостью электрического поля E в некоторой точке и вызываемой им плотностью тока j :

$$E = \rho j \quad (2.1)$$

Плотность тока j представляет собой вектор, параллельный потоку заряженных частиц; его величина равна количеству заряда, проходящему за единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную потоку. Поэтому, если через образец длиной L и площадью поперечного сечения S идёт постоянный ток I , то плотность тока равна $j = I/S$. Поскольку падение напряжения равно $U = EL$, то из формулы (2.1) следует, что $U = I\rho L/S$ и, следовательно, $R = \rho L/S$. Соответственно, для проводимости справедливо $\Sigma = S\sigma/L$, где σ - удельная проводимость.

Если все заряженные частицы в единичном объёме образца движутся с одинаковой скоростью v , то плотность тока параллельна v . За время dt частицы сместятся на расстояние $v \cdot dt$ в направлении v , поэтому за это время сечение образца, площадью S пересекут $S \cdot n \cdot v \cdot dt$ частиц, где n – количество частиц в выбранном объёме (иначе говоря, концентрация частиц). Поскольку они заряжены с зарядом q , то полный заряд пересекающий S за время dt составит $n \cdot q \cdot v \cdot S \cdot dt$, а плотность тока будет равна

$$j = nqv \quad (3.1)$$

Во многих случаях оказывается, что скорость движения частицы во внешнем поле прямо пропорциональна величине этого поля: $v = \mu E$, где μ - подвижность, т.е. скорость движения частицы во внешнем электрическом поле единичной величины. Для отрицательно заряженных частиц подвижность считается отрицательной, а для положительных – положительной. Поскольку

$$j = nqv = nq\mu E$$

и

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$$

то, очевидно, что

$$\sigma = nq\mu \quad (4.1)$$

В идеальном ионном кристалле возможно существование двух типов дефектов, показанных на Рис. 1.1. Тогда величина n в (4.1) есть концентрация заряженных дефектов, принимающих участие в переносе заряда.

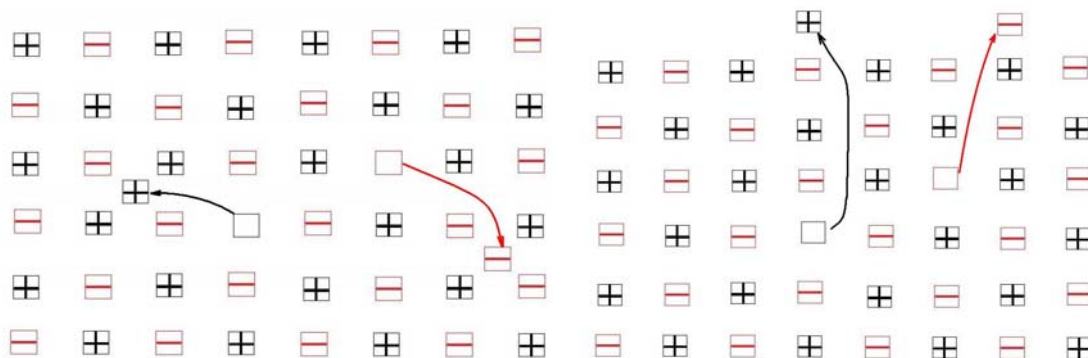


Рис. 1.1. Дефекты кристаллической решётки по Френкелю (слева) и по Шоттке (справа). Дефекты Френкеля образуются путём выхода атомов из регулярных позиций в междоузлия с образованием незаполненного узла (вакансии). Концентрация вакансий равна концентрации междоузельных атомов. Дефекты Шоттки образуются за счёт выхода междоузельных атомов на поверхность кристалла. В результате образуются только вакансии.

Для дефектов Френкеля и Шоттки справедливы следующие выражения:

$$\begin{aligned} n_{\phi} &= \sqrt{NN'} \exp(-G_{\phi} / kT) \\ n_{\psi} &= N \exp(-G_{\psi} / kT) \end{aligned} \quad (5.1)$$

где n_{ϕ} и n_{ψ} - концентрации соответствующих дефектов, N и N' - концентрации регулярных узлов решётки и междоузлий, соответственно; G - энергия образования соответствующего дефекта. Движение заряженных дефектов в таких веществах связано с перескоками ионов из одной устойчивой позиции в другую. Согласно модели Эйнштейна, вероятность такого перескока P в единицу времени выражается следующим образом:

$$P = \nu_0 \exp(-\Delta G / kT)$$

ν_0 - «частота попыток» перескока, определяемая частотой колебаний иона вокруг положения равновесия; ΔG - свободная энергия Гиббса миграции – высота энергетического барьера между основным и возбуждённым состояниями. Согласно

известным термодинамическим соотношениям $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, где ΔH и ΔS - энтальпия и энтропия миграции, соответственно.

Очевидно, что в отсутствии внешнего электрического поля вероятность перескоков во всех направлениях одинакова. При приложении электрического поля ситуация изменяется так, как это показано на Рис. 2.1.

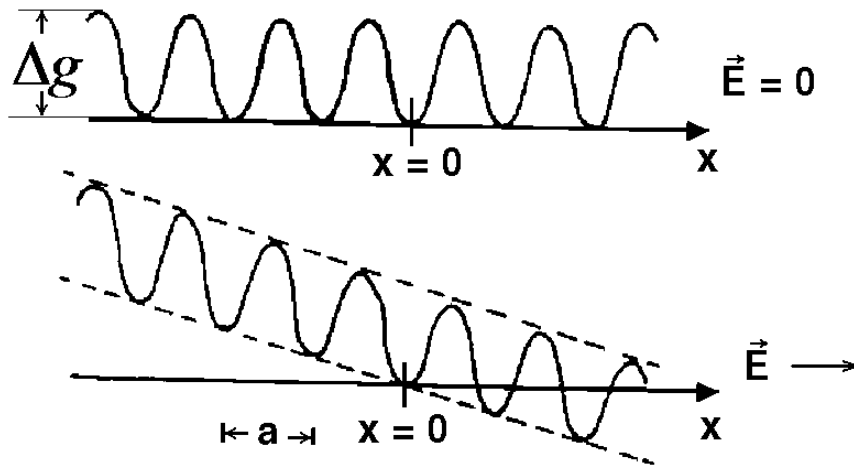


Рис. 2.1. Зависимость свободной энергии ионов в твёрдом теле в зависимости от координаты x в отсутствии (вверху) и в присутствии (снизу) внешнего электрического поля. a – межатомное расстояние.

В присутствии внешнего электрического поля вероятность прыжка в направлении электрического поля будет:

$$P' = \nu_0 \exp(-[\Delta G - qaE / 2] / kT)$$

а против поля:

$$P'' = \nu_0 \exp(-[\Delta G + qaE / 2] / kT)$$

Стало быть, общее поголовье ионов, перемещающихся под действием внешнего электрического поля, с учётом малости оного ($qaE \ll kT$) составит:

$$n' = n(P' - P'') \cong n(qaE / kT)P$$

Подставляя это выражение в формулу (3.1) для величины тока получаем:

$$j = n'qa = nq^2a^2(PE / kT);$$

$$\sigma = j / E = nq^2a^2P / kT = n(a^2q^2 / kT)\nu_0 \exp(-\Delta G / kT) \quad (6.1)$$

В частных случаях, когда перенос осуществляется только дефектами Френкеля или Шоттки, проводимость имеет вид:

$$\sigma = \sqrt{NN'}(a^2q^2 / kT)\nu_0 \exp(-(G_0 / 2 + \Delta G) / kT) \quad (7.1)$$

и

$$\sigma = N(a^2 q^2 / kT) v_0 \exp(-(G_\emptyset / 2 + \Delta G) / kT) \quad (8.1)$$

В случае если дефектность имеет примесную природу, например, как в интеркалатных соединениях, и концентрация дефектов не зависит от температуры, т.е. G_\emptyset и $G_\emptyset = 0$, проводимость описывается простым уравнением, известным как уравнение Аррениуса:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta G / kT) \quad (9.1)$$

где в σ_0 собраны все предэкспоненциальные множители.

В реальных материалах встречаются ситуации, когда одновременно существует не один, а несколько типов заряженных частиц. Например, таковыми могут быть электроны и подвижные ионы, подвижные ионы разного знака (положительные или отрицательные) и пр. В случае если эти частицы движутся независимо друг от друга, общий ток, протекающий через образец, будет являться суммой токов, переносимых каждым из типов частиц. Следовательно, можно определить долю тока, переносимого неким данным i -тым сортом частиц в общем потоке заряда:

$$t_i = \frac{j_i}{j} = \frac{j_i}{\sum_k j_k} \quad (10.1)$$

где в знаменателе стоит общий ток, протекающий через образец. Величина t_i получила название числа переноса i -того сорта частиц. Её необходимо знать для того, чтобы определить удельное значение проводимости и подвижности данного сорта частиц. Знание этих величин важно для определения коррозионной стойкости материала, его пригодности к использованию в виде твердотельной мембраны и многих других случаях. В общем случае, когда подвижными являются частицы многих сортов, например, электроны и дырки с несколькими различными эффективными массами да ещё к тому же несколько типов ионов, задача определения чисел переноса становится крайне сложной. Для такой ситуации невозможно предложить стандартные методы решения. Однако в большинстве случаев приходится сталкиваться с одновременным наличием двух типов заряженных частиц – электронов (или дырок) и подвижных ионов одного типа (положительных или отрицательных). Для таких систем существуют стандартные методы, позволяющие однозначно определить числа переноса всех частиц, в нём участвующих. Рассмотрим их.

1.2. Метод Тубандта

Простейшим методом разделения проводимости, осуществляемой ионами и электронными носителями заряда (неважно, электронами или дырками), является метод Тубандта. Он состоит в пропускании постоянного тока через исследуемый образец в течение достаточно длительного времени. При этом электроды выполняются из материала, способного быть поставщиком подвижных ионов. Примером такой системы может быть ячейка типа $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$. Известно, что в Ag_2S носителями заряда являются как электроны, так и ионы серебра. При пропускании тока величиной I в течение времени t через образец пройдёт заряд $Q = It$. Часть его будет перенесена ионами, а часть – электронами. Чтобы узнать, какой заряд перенесён ионами, следует взвесить серебряные электроды до и после пропускания тока. Изменение их массы можно связать с ионным переносом:

$$\Delta m = \frac{Q_i}{rF} \nu = \frac{I_i t}{rF} \nu \quad (11.1)$$

где Δm – изменение массы электродов (увеличение для одного и уменьшение для другого); F – постоянная Фарадея, равная 96495,6 Кл/моль и имеющая смысл величины суммарного заряда моля однозарядных ионов; ν – молярная масса переносимого металла, в нашем примере – серебра; r – валентность иона, в данном случае равная 1; величины Q_i и I_i относятся к доле заряда и тока, перенесённых ионами.

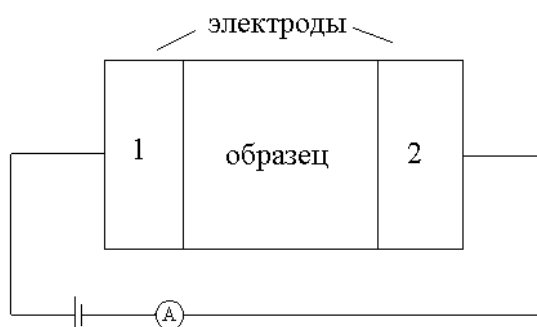


Рис. 3.1. Ячейка для измерения чисел переноса методом Тубандта. 1 и 2 – электроды, обеспечивающие поставку в образец как электронов, так и ионов того же сорта, что и подвижные ионы исследуемого материала.

Измеряя величину Δm и зная, что за ионы могут быть носителями заряда, легко рассчитать Q_i и I_i . Измерив общий ток через образец и подставив результаты в формулу (10.1) можно найти числа переноса для ионной и электронной проводимостей, соответственно. Недостатком метода Тубандта является возможность получить только величины чисел переноса, но не собственно величины проводимости. Кроме того, он даёт хорошие результаты в случае доминирования ионной проводимости. В случае же доминирования проводимости электронной, измерение ионного вклада сводится к

определению малой (иногда пренебрежимо малой) величины на фоне величины большой. Это неизбежно приводит к большой относительной ошибке определения ионных чисел переноса. Метод измерения парциальных ионной и электронной проводимостей, лишённый этих недостатков, предложен Хебом и Вагнером.

1.3. Метод Хеба – Вагнера

Идея этого метода состоит в подавлении одной из составляющих тока путём подбора соответствующих токоподводов и зондов для измерения падения напряжения на образце. Общая схема ячейки для измерений методом Хеба-Вагнера приведена на Рис. 4.1. Ток пропускается через торцевые контакты. Применение сложных электродов, типа М/Э/, где М – металл, чьи ионы являются подвижными в образце; Э – электролит (твёрдый или жидкий), с числом переноса по ионам металла М, близким к 1, позволяет блокировать движение электронных носителей на концах исследуемого образца.

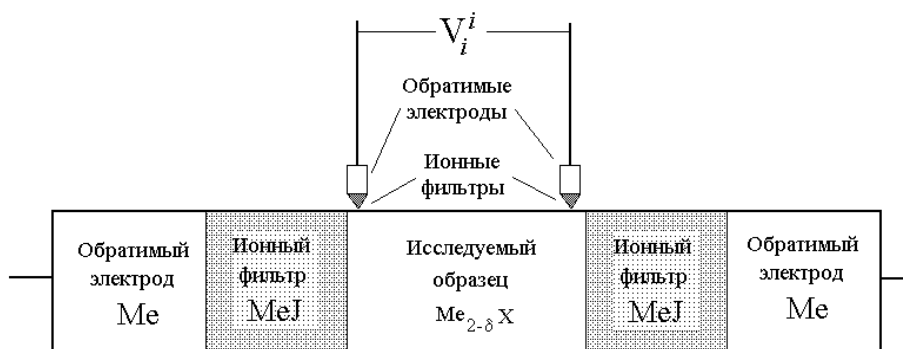


Рис. 4.1. Схема измерения ионной проводимости методом Хеба-Вагнера на примере катионного проводника, например, халькогенида меди или серебра. Ионными фильтрами могут выступать галогениды соответствующего металла, обладающие ионной проводимостью на 4-5 порядков превосходящей электронную. Простейший вариант обратимого электрода – компактный кусок соответствующего металла, обладающего хорошей электронной проводимостью и способный растворяясь поставлять ионы металла. Измерительные электроды (сверху) устроены аналогично торцевым токовым.

При приложении электрического поля к торцевым электродам ячейки, изображённой на Рис. 4.1, под действием электрического поля приходят в движение все подвижные частицы – ионы и электроны. Ионы проходят через ионный фильтр, а движение электронов блокируется, и их концентрация в прианодной области увеличивается, что вызывает возрастающий со временем их диффузионный поток в обратном направлении.

Диффузионный поток любых частиц описывается законами Фика. Первый закон выражает пропорциональность между плотностью потока частиц J_k и градиентом их концентрации ∇n_k :

$$j_k = -D_k \nabla n_k \quad (12.1)$$

D_k – коэффициент диффузии. Второй закон описывает временную зависимость концентрации частиц и получается из первого при учёте закона сохранения вещества:

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} = D_k \nabla^2 n_k \quad (13.1)$$

В случае наличия одновременно электрического и концентрационного полей, поток заряженных частиц определяется уравнением Вагнера:

$$j_k = -\frac{\sigma_k}{q_k} (\nabla \mu_k + q_k \nabla \varphi) \quad (14.1)$$

σ_k - удельная проводимость частиц сорта k ; q_k - их заряд; $\nabla \mu_k, \nabla \varphi$ - градиенты химического потенциала частиц сорта k и электрического потенциала, соответственно. Физический смысл уравнения Вагнера заключается в утверждении о пропорциональности потока частиц градиенту электрохимического потенциала $\eta_i = \mu_i + q\varphi$. Если диффузионная среда представляет собой идеальную термодинамическую систему, то для неё справедливо соотношение:

$$\mu_k = \mu_k^0 + kT \ln n_k \quad (15.1)$$

Тогда, дифференцируя (15.1) и подставляя в (14.1) получаем:

$$j_k = -\left(\frac{kT\sigma_k}{q_k^2 n_k}\right) \nabla n_k \quad (16.1)$$

Сравнивая с (12.1) находим:

$$D_k = \frac{kT\sigma_k}{q_k^2 n_k} \quad (17.1)$$

Формула (17.1) носит название соотношения Нернста-Эйнштейна и устанавливает связь между парциальной удельной электропроводностью σ_k и коэффициентом хаотической диффузии D_k .

Итак, в рассматриваемом образце, Рис. 4.1., находящемся в электрическом поле, имеет место перераспределение частиц под действием концентрационной и электрической разности потенциалов. Стационарное состояние установится тогда, когда оба потока будут равны по абсолютному значению и суммарный поток электронов обратится в ноль, а весь ток будет переноситься только ионами. Решение дифференциального уравнения второго закона Фика для условий, изображённых на Рис.

4.1. показывает, что в образце длиной L временная зависимость разности потенциалов между ионными зондами имеет вид

$$V_i = \frac{jL}{\sigma_i} [1 - t_e \psi(t)] \quad (18.1)$$

при включении внешнего электрического поля, и

$$V_i = \frac{jL}{\sigma_i} t_e \psi(t) \quad (19.1)$$

при его выключении. Последнее связано с тем, что при выключении электрического поля будет наблюдаться поток частиц, связанный с выравниванием их концентрации по образцу. Функция $\psi(t)$ имеет вид:

$$\psi(t) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{L^2} \right] \quad (20.1)$$

Легко видеть, что при условии $t \rightarrow \infty$ значение функции $\psi(t) \rightarrow 0$ и формула (18.1) принимает вид:

$$V_i = \frac{jL}{\sigma_i} \quad (21.1)$$

Таким образом, стационарное значение V_i позволяет определить величину σ_i , при этом существенно, что уравнение (21.1) не содержит величины электронной проводимости. Это означает, что подобная техника позволяет измерять ионную проводимость на фоне сколь угодно высокой проводимости электронной.

Очевидно, что совершенно симметричные процессы будут происходить при блокировке потока ионов, см. Рис. 5.1.

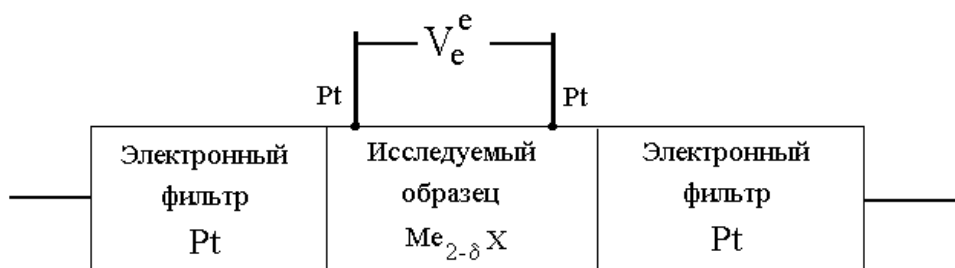


Рис. 5.1. Ячейка для измерения электронной проводимости. Электронные фильтры блокируют поток ионов, допуская существование только потока электронов. Напряжение прикладывается к торцевым электродам. Измерительные зонды (сверху) позволяют измерять падение напряжения V_e при пропускании известного по величине тока j_e .

Временные зависимости разности потенциалов V_e при включении и после выключения внешнего электрического поля будут иметь, соответственно, вид:

$$V_e = \frac{jL}{\sigma_e} [1 - t_i \psi(t)] \quad (22.1)$$

$$V_e = \frac{jL}{\sigma_e} t_i \psi(t) \quad (23.1)$$

Используя соотношения (18.1) и (22.1) легко получить выражения для определения чисел переноса электронов (t_e) и ионов (t_i):

$$t_e = \frac{V_e(0)}{V_e(\infty)}; \quad t_i = \frac{V_i(0)}{V_i(\infty)}; \quad (24.1)$$

где $V_e(0)$ и $V_i(0)$ - значения разности потенциалов на соответствующих зондах в момент включения внешнего электрического поля, а $V_e(\infty)$ и $V_i(\infty)$ - установившиеся стационарные значения.

В случае, когда невозможно подобрать соответствующие ионные фильтры, ионная проводимость может быть определена из величины изменения тока, измеренного электронными зондами, при установлении концентрационной поляризации образца. Используя вышеприведённые соотношения, легко показать, что:

$$\sigma_i = \frac{jL}{V_{e, \text{вкл}}} \frac{V_{e, \text{выкл}}(0)}{V_e(\infty)} \quad (25.1)$$

где $V_{e, \text{вкл}}(0)$ и $V_{e, \text{выкл}}(0)$ - разности потенциалов в момент включения и выключения электронного тока.

На практике удобно совместить ячейки, изображённые на Рис. 4.1 и 5.1. Комбинированная ячейка для измерения ионной и электронной проводимости показана на Рис. 6.1.

Электронная проводимость с помощью такой ячейки может измеряться при пропускании тока через электронные фильтры, обозначенные цифрами 2 и 5, и представляющие собой проволоку из инертного материала, например, платины, намотанную на образец. Падение напряжения измеряется между одноимёнными ветвями термопар, обозначенных как 7 и 8 и служащих помимо этого для контроля температуры в точке контакта с образцом. Соответственно, ионный ток пропускается между торцевыми контактами 1 и 6. Падение напряжения измеряется между электродами 3 и 4. Таким образом, измерения обеих типов проводимости могут быть выполнены на одном и том же образце.

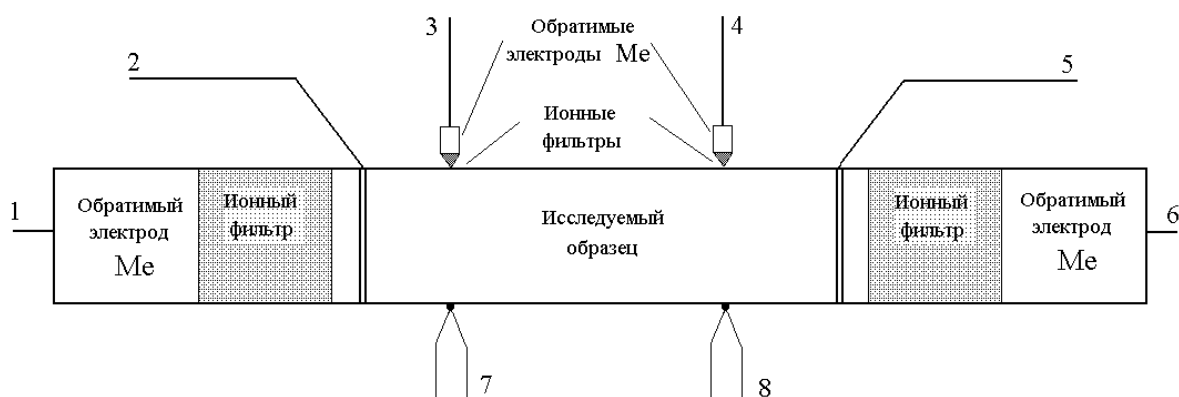


Рис. 6.1. Комбинированная ячейка для измерения ионных и электронных транспортных свойств. Пояснения см. в тексте.

Дополнительное удобство данной измерительной ячейки состоит в том, что она позволяет изменять состав образца, пропуская ток между электронными и ионными токовыми электродами, например, между 1 и 5 или 2 и 6. Очевидно, что пропускание такого тока приведёт к переносу подвижных ионов в образец или из образца и, следовательно, изменению его состава. Если исследуемый материал обладает областью гомогенности, то такая техника позволяет исследовать зависимость ионной и электронной проводимости от химического состава материала.

Ещё одна возможность установления природы электронных носителей заряда появляется при использовании неизотермических условий измерения проводимости с использованием комбинированной ячейки. Если создать температурный градиент вдоль оси образца, то возникнет диффузия подвижных частиц с горячего на холодный конец. Поскольку эти частицы (электроны и ионы) заряжены, то такая диффузия приведёт к разности потенциалов, определяемой формулой:

$$V = \alpha(T_2 - T_1) \quad (26.1)$$

где коэффициент α носит название коэффициента термоЭДС. Температуры T_1 и T_2 можно измерить термопарами 7 и 8, а разность потенциалов, возникающую вследствие наличия градиента температуры, электронными или ионными измерительными зондами. Соответственно, можно ввести электронный и ионный коэффициенты термоЭДС. Знак α может дать информацию о знаке заряда электронных и ионных носителей заряда.

1.4. Косвенные методы определения ионной проводимости

Изложенные выше методы позволяют измерить ионный и электронный вклады в проводимость. Результаты, полученные с их помощью, отличаются высокой точностью и ясным физическим смыслом. Однако, на практике, такой подход не всегда является

наиболее удобным. Основная проблема состоит в том, что информация извлекается только при наличии стационарных значений падения напряжения на образце. Для измерения самого малого вклада в проводимость необходимо дождаться установления в образце равновесной поляризации. С использованием вида функции $\psi(t)$, описывающей временную зависимость установления/распада поляризации (формула (20.1)), можно определить характеристическое время τ :

$$\tau = \frac{Dt}{L^2} \quad (27.1)$$

Поскольку размерность D [$\text{см}^2/\text{с}$], то отношение (27.1) определяет безразмерную величину. Для типичных суперионных проводников величина коэффициента диффузии составляет $\sim 10^{-5} \text{см}^2/\text{с}$. Следовательно, при длине образцы 1 см и характеристическом времени $\tau = 1$, время установления/распада поляризации составит $10^5 \text{с} \approx 28$ часов. Если же исследуемый материал имеет коэффициент диффузии более близкий к классическому, то время установления равновесной поляризации и вовсе может составить геологические времена. Конечно, можно предпринять некоторые шаги по исправлению ситуации: уменьшение длины образца, повышение температуры, приводящее к росту коэффициента диффузии и пр. Но такие методы не могут претендовать на универсальность, поскольку температурная область измерений ограничена температурным интервалом работы ионных фильтров, а уменьшение размера образца ограничено конечностью размера области контакта ионных зондов с образцом.

Эти обстоятельства побудили нетерпеливую часть исследователей к поиску альтернативных способов получения наиболее трудно измеримой величины – ионного вклада в проводимость.

В сущности, все методы, предложенные в этой области, основаны на анализе функции $\psi(t)$ в приближении разных времён и с использованием поляризации образца в ячейках разной геометрии. Скорость перераспределения частиц описывается вторым законом Фика, формула (13.1). Легко видеть, что в качестве переменной в этом выражении используется концентрация частиц. Однако если в материале с униполярной проводимостью за перераспределением заряженных частиц можно наблюдать по возникающей при этом неоднородности заряда и, следовательно, градиенту электрического поля, то в материалах со смешанным типом проводимости такой подход может оказаться и невозможен. Например, если электроны намного подвижнее ионов, то при любых перегруппировках последних они будут успевать перераспределяться так,

что образец будет электрически нейтрален в каждой точке. Способ нахождения концентрации ионов в таких условиях был предложен Вагнером и состоит в измерении ЭДС цепи: Ме|Электролит|исследуемый образец|инертный электронный проводник. Например,



ЭДС E этой цепи возникает следующим образом. При приведении в контакт Ag и Ag_2S атомы серебра, будучи в состоянии раствориться в Ag_2S , начнут диффундировать туда. Однако, из-за наличия ионного фильтра AgI , они смогут сделать это только в виде ионов Ag^+ . Электроны же останутся на левом электроде (число переноса электронов для AgI составляет 10^{-4}). Таким образом, возникает разделение электрических зарядов и, следовательно, электрическое поле, направленное навстречу движению ионов серебра. Очевидно, что такое поле будет препятствовать переходу ионов из Ag в Ag_2S . Условием равновесия является отсутствие переноса ионов. Согласно формуле Вагнера (14.1), это условие достижимо при равенстве нулю электрохимического потенциала η_i . Следовательно, в равновесии справедливо равенство:

$$q\nabla\phi = -\Delta\mu = -(\mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} - \mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}_2\text{S}}) \quad (29.1)$$

Для конкретного случая иона серебра $q = e$, а градиент электрического поля $\nabla\phi$ можно определить как разность потенциалов E , образующихся на противоположных поверхностях ионного фильтра AgI . В случае если исследуемый материал обладает достаточно высокой проводимостью, так, что падением напряжения по длине ячейки (28.1) можно пренебречь, очевидно, что ЭДС, измеренная на торцевых электродах ячейки (28.1) будет равна E . Формула (29.1) тогда примет вид:

$$eE = -(\mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}} - \mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}_2\text{S}}) \quad (30.1)$$

Ясно, что величина $\mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}}$ не зависит от внешних параметров и может рассматриваться как начало отсчёта. Связь же $\mu_{\text{Ag}}^{\text{Ag}_2\text{S}}$ с концентрацией атомов серебра в Ag_2S определяется формулой (15.1), при условии термодинамической идеальности системы.

Идеальность системы подразумевает отсутствие взаимодействия частиц, её составляющих. Это позволяет пользоваться для описания такой системы законами статистической физики, имеющими вероятностную природу. Однако, такие условия в реальных системах могут возникнуть только в случае сильного разбавления, когда концентрация частиц мала и взаимодействием между ними можно пренебречь. В

реальных же системах это не так. Выход из этого затруднения находят, вводя, вместо концентрации n , новую величину – активность a , определяемую соотношением:

$$a = n \cdot K_t \quad (31.1)$$

где коэффициент K_t называется термодинамическим фактором и характеризует степень неидеальности системы. Активность, определённая таким образом, позволяет использовать уравнения статистической физики без изменения их формы, с одной лишь заменой n на a . Очевидно, что поскольку характер взаимодействия между частицами зависит от температуры, давления и концентрации, то и термодинамический фактор также будет являться функцией этих параметров. Для его определения рассмотрим малое изменение концентрации частиц в исследуемой системе. Согласно формулам (30.1) и (15.1), имеем:

$$dE = \frac{kT}{e} d\mu_{Ag}^{Ag_2S} = \frac{kT}{e} d \ln a = \frac{kT}{e} \frac{d \ln a}{d \ln n} d \ln n = \frac{kT}{e} \frac{d \ln a}{d \ln n} \frac{dn}{n} \quad (32.1)$$

Для малых изменений концентрации dn конечный результата формулы (32.1) сводится к:

$$dE = \frac{kT}{e} \frac{a}{n} \frac{dn}{n} \quad (33.1)$$

По определению, величина $\frac{a}{n}$ есть не что иное, как K_t . Следовательно,

$$K_t = \frac{en}{kT} \frac{dE}{dn} \quad (34.1)$$

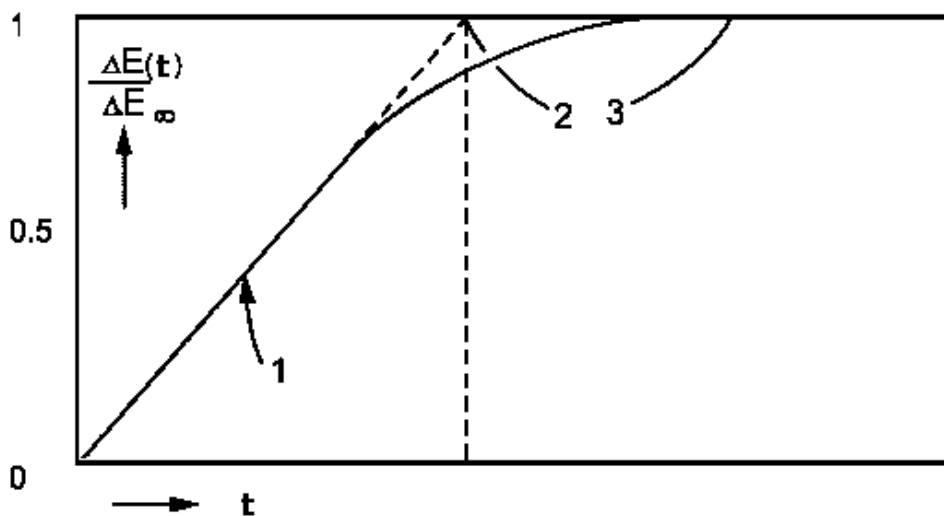


Рис.7.1.

Зависимость функции $\psi(\tau)$, описывающей установление и распад концентрационной поляризации в образце. ΔE_∞ - стационарное изменение ЭДС ячейки (28.1), $\Delta E(t)$ – текущее изменение. Цифрами обозначены: 1- область малых времён; 3 – область больших времён и 2 – точка перехода между этими режимами.

Таким образом, для определения K_t достаточно знать вид зависимости $E(n)$. Обычно такую зависимость называют кривой титрования и получают путём измерения ЭДС ячейки, схожей с изображённой формулой (28.1) с различным содержанием подвижных атомов. Изменить концентрацию атомов в образце можно пропустив постоянный ток, так что изменение составит:

$$\Delta n = \frac{\Delta m}{vW} \quad (35.1)$$

где Δm определяется формулой (11.1), а V – объём образца.

Итак, вид функции $\psi(\tau)$ показан на Рис. 7.1. легко видеть, что вид этой функции может быть довольно просто аппроксимирован в пределе малых времён. Полученное для этих условий решение имеет вид:

$$\Psi(t) = \frac{4j}{n\sqrt{\pi}} \frac{K_t}{\sqrt{D}} \sqrt{t} \quad (36.1)$$

где t измеряется в секундах. Зная величину тока, вызвавшего поляризацию, геометрические размеры образца и заранее определённый термодинамический фактор K_t , легко найти коэффициент диффузии D . Для этого следует построить зависимость $\Psi(\sqrt{t})$. Такая зависимость должна быть прямой линией, коэффициент наклона которой как раз позволяет определить коэффициент диффузии.

Другая простая аппроксимация функции $\psi(t)$ может быть получена в приближении долгих времён. Для этих условий можно ограничиться только первым слагаемым ряда (20.1):

$$\Psi(t) \approx \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{K_t L^2}\right) \quad (37.1)$$

Находить коэффициент диффузии следует также как и в приближении малых времён – из наклона линии $\ln E$ как функции $\ln t$ (t берётся в секундах).

Приравниванием аппроксимаций (формулы (35.1) и (36.1)) можно получить условие временной границы между ними ($t_{\text{гран}}$). Эта величина связана с коэффициентом диффузии следующим простым соотношением:

$$t_{\text{гран}} = \frac{\pi L^2}{2 D}, \quad (38.1)$$

которое также позволяет получить величину D .

1.5. Измерение коэффициента диффузии на асимметричной ячейке

Ещё одним вариантом измерений, позволяющих получить величину коэффициента диффузии, является измерение временной зависимости распада поляризации на асимметричной ячейке, используемой, как правило, для нахождения равновесной зависимости $E(n)$ – кривой титрования. Примером такой ячейки может служить ячейка (28.1). Изменение ЭДС этой ячейки при включении и выключении постоянного тока показано на Рис. 8.1.

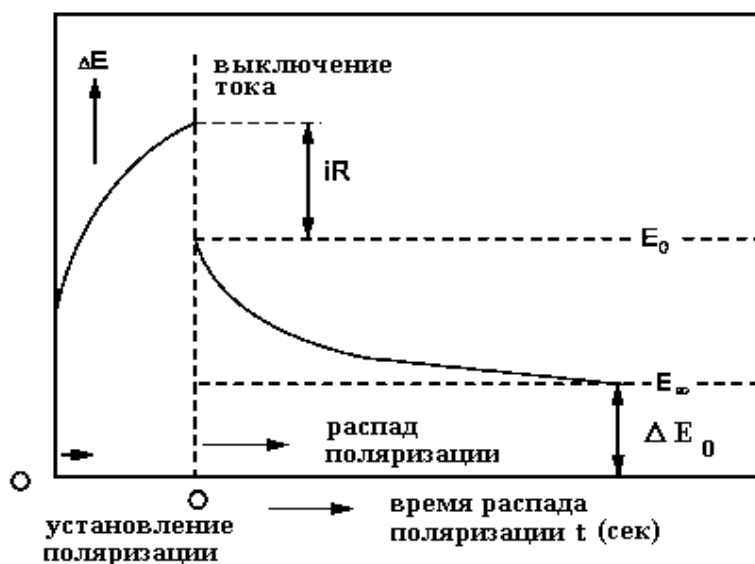


Рис. 8.1. Временная зависимость ЭДС асимметричной ячейки $Ag|AgI|Ag_2S|Pt$ при включении и выключении постоянного тока i . ΔE – изменение равновесного ЭДС ячейки вследствие изменения химического состава образца; E_∞ – равновесное значение ЭДС ячейки; E_0 – значение ЭДС ячейки, после выключения постоянного тока, отличается от измеряемого в процессе пропускания на величину омического падения напряжения.

В отличие от рассмотренных ранее методов, пропускание тока в такой геометрии приводит к изменению состава образца – действительно, если на левой границе при пропускании тока наблюдается обмен ионами между металлическим электродом и образцом (инжекция либо экстракция ионов, в зависимости от полярности поданного напряжения), то на правой границе никаких процессов с участием ионов не происходит. Поскольку изменение содержания подвижных ионов происходит на одной границе, то каждый раз после пропускания импульса постоянного тока в образце возникает градиент концентрации – поляризация. После выключения тока концентрация подвижных ионов начинает выравниваться по длине образца. Это приводит к временной зависимости концентрации подвижного компонента, измеряемого на границе образец/ионный фильтр, описываемой вторым законом Фика. Для такой геометрии существует только одна аппроксимация общего решения, полученная в приближении малых времён:

$$\Delta E(t) = -jK_t \left(\frac{2\sqrt{t}}{D\sqrt{\pi}} - \frac{t}{L} \right) \quad (39.1)$$

Для нахождения D/K_t необходимо аппроксимировать экспериментальную временную зависимость ЭДС ячейки типа (28.1) формулой (39.1). Зависимость равновесной ЭДС E_∞ от содержания подвижного компонента позволяет получить значения D и K_t по отдельности.

Итак, общая схема измерения парциальной проводимости и/или коэффициента диффузии в смешанных проводниках может быть сведена к следующему.

1. Сначала с помощью ячейки типа (28.1) измеряется равновесная зависимость ЭДС от состава и температуры. Одновременно с этим возможно измерение временной зависимости ЭДС при распаде поляризации после каждого шага с изменением состава. Полученные значения D следует рассматривать как оценочные, поскольку для достижения разумных времён распада поляризации образец выбирается в виде плоской тонкой пластины. При этом, естественно, возникает большая ошибка определения эффективной диффузионной длины. Достаточно контакту на границе металл/ионный фильтр оказаться не идеально равномерным, как возникнет поперечная составляющая диффузионного потока, которая может существенно исказить временную зависимость ЭДС.

2. Далее, с помощью комбинированной ячейки, изображённой на Рис. 4.1, по стационарным значениям разности ЭДС ионных и электронных зондов измеряются парциальные проводимости. Из них по соотношению Нернста-Эйнштейна (формула (17.1)) рассчитывается коэффициент диффузии каждого компонента. При этом следует иметь в виду, что в формулу (17.1) входит концентрация подвижных частиц. Иногда она известна. Однако, не всегда дело обстоит так просто. Может, например, оказаться, что эффективными диффундирующими частицами являются не атомы, а, скажем, вакансии или некие более сложные комплексы. Сравнение величины D , рассчитанной по (17.1) из величины ионной проводимости с величиной D , определённой непосредственно, может оказаться полезным для выявления механизма переноса.

3. При измерении ионной проводимости измеряется временная зависимость разности ЭДС ионных и, если возможно, электронных зондов (Рис. 4.1. и 5.1.) после выключения поляризующего тока. Это позволяет более точно, чем в случае асимметричной ячейки определить величину D .

4. Для окончательной проверки возможно измерение и чисел переноса методом Тубандта, результаты которого сравниваются с данными по полученным при измерении проводимости и коэффициента диффузии.

Подобный подход позволяет получить наиболее полную и достоверную информацию о транспортных свойствах исследуемых смешанных проводников.

Литература

1.1. В.Н.Чеботин «Сопряжённая химическая диффузия ионов и электронов в нестехиометрических кристаллах»// Успехи Химии **55** (1986), № 6, с. 914-941.

Глава 2. Суперионные проводники

2.1. Открытие и классификация суперионных проводников

Суперионными проводниками (сокращённо СИП) называют материалы, обладающие высокой подвижностью ионов, связанной с малой высотой потенциальных барьеров. Хотя название появилось относительно недавно – в середине прошлого века, само явление было открыто почти 200 лет назад М.Фарадеем в 1838 году. После многих удачных опытов по пропусканию электрического тока через растворы электролитов, Фарадей задумался над природой электропроводности твёрдых тел. Поскольку рассуждал он в рамках законов электролиза, то полагал, что переносчиками тока могут быть заряженные ионы, как в жидкостях. А потому исследовал соединения, состоящие из разноимённо заряженных ионов. Среди многих исследованных веществ, обладающих типичной проводимостью $\sim 10^{-8}$ См/см и достигающей $\sim 10^{-5}$ См/см в точке плавления, он обнаружил два – Ag_2S и PbF , проводимость которых составляла $\sim 2 - 400$ См/см вдали от температуры плавления. Оказалось, что природа проводимости этих материалов действительно отвечала его предположениям. Правда, количество заряда, перенесённого через Ag_2S оказалось значительно больше, чем могло перенести выделившееся количество серебра... Но это Фарадей зачислил в загадки природы.

Итак, как следует из опытов Фарадея, один из ионов, входящих в химическую формулу СИП, оказывается способен к переносу заряда. Это означает существование некоего «остова», не участвующего в переносе. Действительно, если бы это было не так, то при пропускании тока наблюдался бы обычный электролиз, как в жидкостях.

По характеру остова СИП обычно подразделяют на следующие виды [1].

1. СИП с кристаллическим остовом.
2. Аморфные или стеклообразные СИП
3. Полимерные СИП.

Разберём устройство этих материалов подробнее.

2.2. СИП с кристаллическим каркасом.

Важнейшие представители этого класса материалов перечислены в Таблице 1.2. Ионами, переносчиками заряда являются Li^+ , Ag^+ , Cu^+ , O^{2-} , F^- и H^+ (протон). Хорошо видно, что все подвижные ионы достраивают свою внешнюю электронную оболочку до

состояния инертного газа. Вероятно, именно это обеспечивает слабость локальной связи иона с узлом решётки.

Таблица 1.2. Типичные СИП с кристаллическим каркасом [1].

Материал	Ионная проводимость См/см (температура, °С)
Li_2CdI_4	10^{-1} (297)
$\text{Li-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$1,3 \times 10^{-4}$ (25)
$\alpha\text{-AgI}$	~ 1 (150)
Ag_4RbI_5	$2,1 \times 10^{-1}$ (22)
$\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$	$1,1 \times 10^{-1}$ (150)
$\alpha\text{-CuBr}$	5,0 (480)
$\alpha\text{-ZrO}_2$	$1,1 \times 10^{-1}$ (1000)
$\beta\text{-PbF}_2$	5×10^{-7} (22)
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	7×10^{-5} (22)

Среди СИП с кристаллическим каркасом выделяют, по разным признакам, несколько подгрупп. Во-первых, это соединения, в состав каркаса которых входят или не входят подвижные ионы. В первом случае обмен ионами между подсистемой подвижных ионов и каркасом невозможен, а во втором возможен и наблюдается экспериментально. Типичный пример первого типа – AgI , второго – Cu_2Se . В AgI ионы йода образуют стабильный каркас, а ионы серебра подвижны относительно него. В Cu_2Se исходно подвижными являются только 0,25 ионов меди в расчёте на формульную единицу. Остальные вместе с ионами селена образуют жёсткий каркас. При изменении состава (в этом материале это возможно только за счёт уменьшения содержания меди) ионы меди, входящие в состав каркаса частично становятся подвижными.

Другой подход состоит в классификации по характеру каркаса. Выделяют СИП с «мягким» и «жёстким» каркасами. Первые характеризуются в основном ионной связью, тяжёлыми и высокополяризуемыми ионами (Cu , Ag), низкими температурами Дебая. Они демонстрируют резкий переход в СИП – состояние, см. Рис. 1.2. Типичными примерами являются AgI , CuI , Ag_4RbI_5 , Ag_2HgI_4 . Соединения с «жёстким» каркасом имеют в основном ковалентный тип химической связи, высокую температуру Дебая, размытый переход в СИП – состояние или вовсе отсутствие оно. Ярким примером этой группы материалов являются интеркалатные соединения на основе V_2O_5 , V_2O_3 , TiS_2 , WO_3 , NiPS_3 и пр.

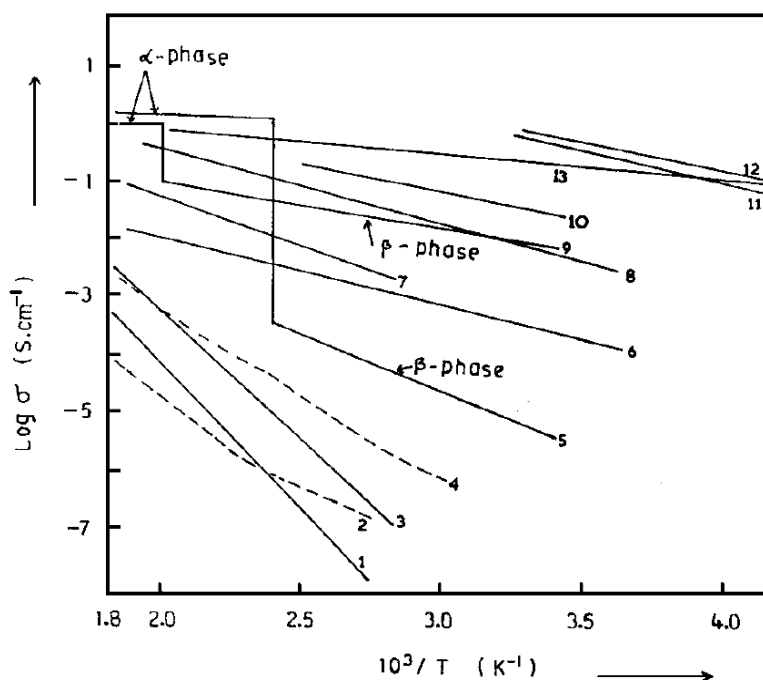


Рис. 1.2. Температурные зависимости ионной проводимости СИП и жидких ионных растворов. 1– AgCl; 2– CuI; 3– AgBr; 4– PbF₂; 5– AgI; 6– Li₄B₇O₁₂Cl; 7– RbBiF₄; 8– Li-β-Al₂O₃; 9– Ag₃SI; 10– Ag₁₃(Mo₄N)₂I₁₅; 11– водный раствор KOH (34%); 12– водный раствор H₂SO₄ (35%); 13– Ag₄RbI₅

2.3. Аморфные или стеклообразные СИП.

Эти СИП играют важную прикладную роль, поскольку технологичны, не имеют межфазных границ и обладают широкими концентрационными интервалами устойчивости. Однако, для понимания природы СИП они мало интересны, поскольку для описания процессов переноса в таких материалах используются только слегка изменённые представления, развитые для кристаллических веществ. Получают аморфные СИП либо с помощью закалки расплава от высоких температур, либо по т.н. золь-гель технологии, коллоидной химии. Последнее означает, фактически, кристаллизацию в неравновесных условиях с получением однородной нанокристаллической смеси нескольких фаз. Важнейшие примеры аморфных СИП приведены в Таблице 2.2.

Таблица 2.2. Типичные аморфные СИП [1]

Материал	Ионная проводимость в См/см (температура, °C)
LiCl-SiS ₂ -Li ₂ S	1,9 x 10 ⁻³ (25)
Na ₂ S-SiS ₂	3,1 x 10 ⁻⁴ (100)
AgI-Ag ₂ SeO ₄	6 x 10 ⁻² (25)
AgI-Ag ₂ O-WO ₃	3,1 x 10 ⁻² (25)
CuI-CuCl-RbCl	1 x 10 ⁻² (25)
ZrF ₄ -BaF ₂ -CsF	1,4 x 10 ⁻⁵ (200)

2.4. Полимерные СИП.

Различают два основных класса полимерных ионных проводников. В одном из них активные группы, координирующие подвижные атомы, являются частью полимерных цепей, т.е. локально создаётся аналог СИП с кристаллическим каркасом. Это т.н. полиэлектролиты. Активные группы способны диссоциировать с образованием ионов и в этом им помогает большая диэлектрическая проницаемость, связанная с большим молекулярным весом молекул-растворителей. Дальнейшее повышение диэлектрической проницаемости достигается за счёт введения низкомолекулярного растворителя, облегчающего деформацию макромолекул. Поэтому полиэлектролиты достигают высоких значений ионной проводимости в растворах низкомолекулярных растворителей. В твёрдом состоянии их проводимость, имеющая униполярный характер, не превышает 10^{-6} См/см при $50 - 60$ °С. Максимальные проводимости при к.т. составляют $\sim 10^{-5}$ См/см.

Второй класс полимерных ионных проводников называется «полимерные электролиты». В них ион-проводящее соединение растворено в полимерной матрице за счёт сольватации активными группами полимера ионных частиц – групп атомов, ионных ассоциатов или отдельных ионов. Если макромолекулярный растворитель является кристаллизующимся полимером, то в полимерном электролите образуются кристаллические комплексы полимер-соль; аморфные полимеры при растворении соли образуют аморфные структуры.

Общая морфология полимерных электролитов показана на Рис. 3.2. [3].

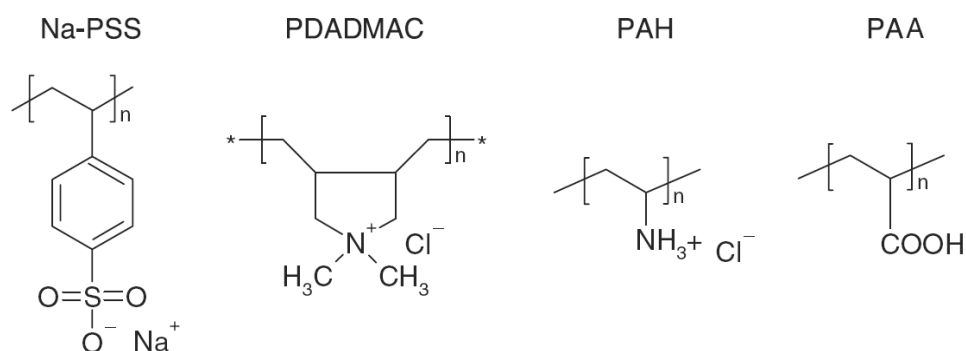


Рис. 2.2. Типичные конфигурации активных групп полиэлектролитов [2]. PSS – полистиролсульфонат; PDADMAC – полидиметилдиаммонийхлорид; PAN – полиаллиламингидрохлорид; PAA – полиакриловая кислота.

Таблица 3.2. Ионная проводимость типичных полимерных электролитов

(ПЭО - полиэтиленоксид).

Материал	Концентрация соль/полимер	Ионная проводимость в См/см (температура, °С)
ПЭО – Cu(ClO ₄) ₂	1:8	2,0·10 ⁻⁵ (25)
ПЭО – Cu(CF ₃ SO ₃) ₂	1:15	4,6·10 ⁻⁵ (25)
ПЭО – LiClO ₄	1:12	3·10 ⁻⁴ (65)
ПЭО – AgClO ₄	1:4	1,3·10 ⁻⁵ ()
Политриметиленкарбонат - LiBF ₄	1:4	~3·10 ⁻⁴ (95)
Полиакриламид-LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	1:1	~10 ⁻⁴ (25)

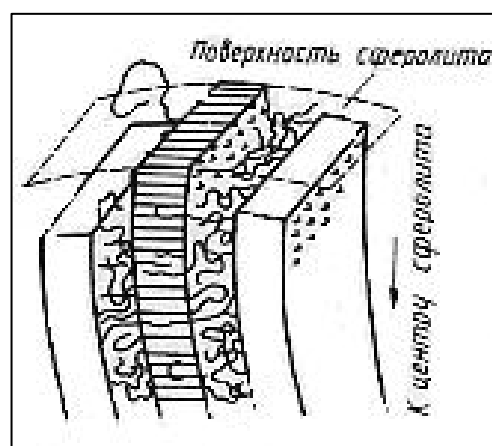
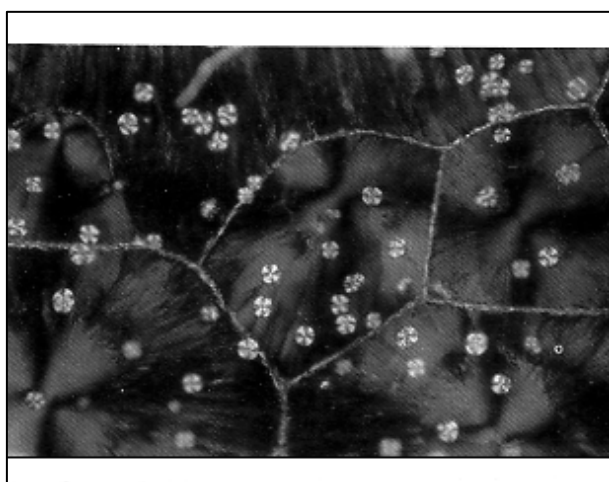


Рис. 3.2. Слева фотография в поляризованном свете плёнки полимерного кристаллизующегося электролита LiClO₄-полиэтиленоксид (PEO). Светлые клеверо-подобные включения – сферолиты, образованные ламелями смешанной фазы соль+полимер. Справа показан разрез такой ламели. Тёмное пространство между включениями – аморфная фаза состава близкого к составу кристаллической фазы [3].

В аморфной фазе увеличение концентрации ион-проводящей соли приводит к формированию стабильных образований, обеспечивающих строгий ближний порядок, как показано на Рис. 4.2. Ламели сферолитов кристаллической фазы можно рассматривать как результат упорядочения кластеров фазы аморфной. Схема движения ионов внутри ламели показана на Рис. 5.2. Видно, что она не отличается принципиально от движения в кристаллической решётке.

Таким образом, видно, что основные свойства всех видов СИП определяются свойствами их кристаллических вариантов.

Следовательно, для понимания принципиальной природы СИП-состояния достаточно разобраться с кристаллическими СИП. Ясно, что наиболее простым вариантом являются соединения, у которых в состав жёсткого каркаса не входят подвижные ионы. Разберём подробнее два таких материала: AgI, PbF₂. Они относятся к СИП с «мягким» каркасом, но с проводимостью по катионам (Ag⁺) и анионам (F⁻).

2.5. AgI

При комнатной температуре это соединение представляет собой смесь двух фаз т.н. β и γ - AgI со структурой гексагонального вюрцита (пространственная группа $P\bar{6}_3mc$) и кубической цинковой обманки ($F\bar{4}3m$). В обеих этих фазах ионная проводимость по своей величине близка к классическим значениям. При температуре 147⁰C, см. Рис. 6.2., наблюдается скачкообразный переход с изменением структуры в кубическую ОЦК фазу с пространственной группой $Im\bar{3}m$, обладающую суперионной проводимостью. Структура этой фазы показана на Рис.7.2. [4]. В элементарной ячейке этой фазы содержатся следующие доступные для ионов серебра позиции: октаэдрически координированные ионами йода – 6 штук, тетраэдрически координированные – 12 штук и 24 позиции тригонально координированные йодом.

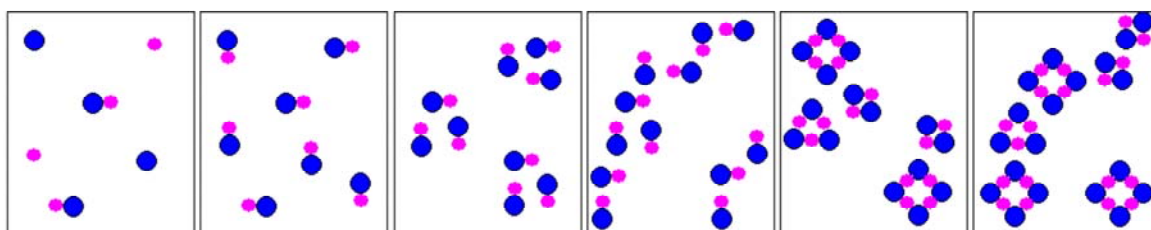


Рис. 4.2. изменение ближнего порядка в системе LiClO₄-PEO с ростом концентрации LiClO₄. Фаза LiClO₄ показана сиреневыми кружками, полиэтиленоксид (PEO) – синими. Хорошо видно, что в области больших концентраций соли формируются стабильные кластеры с характерной кольцевой структурой.

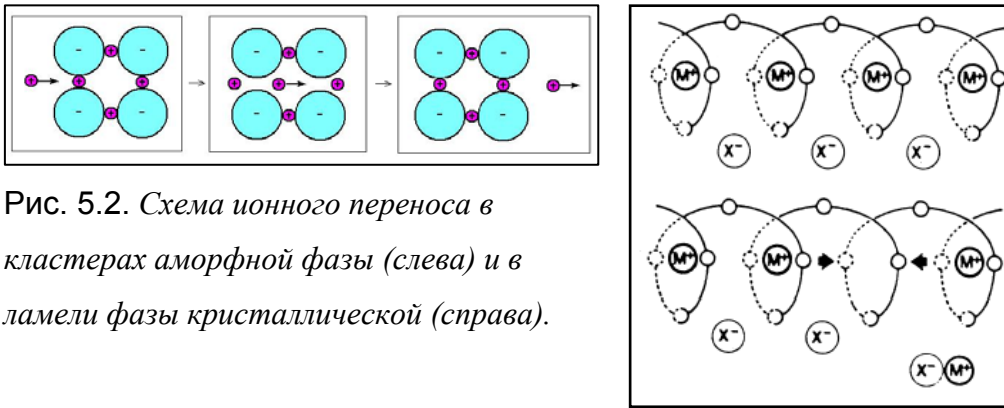


Рис. 5.2. Схема ионного переноса в кластерах аморфной фазы (слева) и в ламели фазы кристаллической (справа).

По этим позициям распределены 2 иона серебра. Ясно, что это означает высокую степень беспорядка при которой либо ионы случайно распределены по доступным позициям (статический беспорядок), либо быстро двигаются, изменяя своё положение за время наблюдения. С точки зрения дифракции на поликристаллических образцах эти два случая неразличимы. Монокристаллы же до сих пор не удаётся приготовить из-за растрескивания при структурном переходе в низкотемпературные фазы. Тем не менее, высокая диффузионная подвижность заставляет предпочесть второй вариант. Действительно, из Рис. 7.2. видно, что эти позиции образуют непрерывную сетку по которой ион может перемещаться во всех трёх направлениях практически беспрепятственно. Такой подход наводит на мысль о равномерном распределении подвижных ионов по всему незанятому ионами каркаса пространству. Тогда подсистему подвижных ионов можно рассматривать как жидкость, что навело многих исследователей на идею рассматривать переход в СИП-состояние как частичное плавление материала. Однако, в случае истинно жидкой подрешётки подвижных ионов должно наблюдаться наряду с активационным и безактивационное движение ионов. Оно соответствует колебаниям с бесконечно низкой частотой. Интенсивные исследования фононного спектра СИП методом неупругого рассеяния нейтронов не выявили наличия такого движения [5].

В отличие от истинных жидкостей, плотность фононных состояний при частоте стремящейся к нулю тоже обращается в ноль. О том же говорит анализ коэффициентов заполнения кристаллографических позиций из данных дифракционных экспериментов. Он показывает, что примерно 75% времени ионы Ag^+ проводят в тетраэдрических позициях, совершая прыжки между ними в направлении $\langle 110 \rangle$ в 6 раз чаще чем в направлении $\langle 100 \rangle$. Но это означает, что принципиально диффузия в AgI не отличается от диффузии в других твёрдых телах; различие состоит только в аномально высокой диффузионной подвижности.

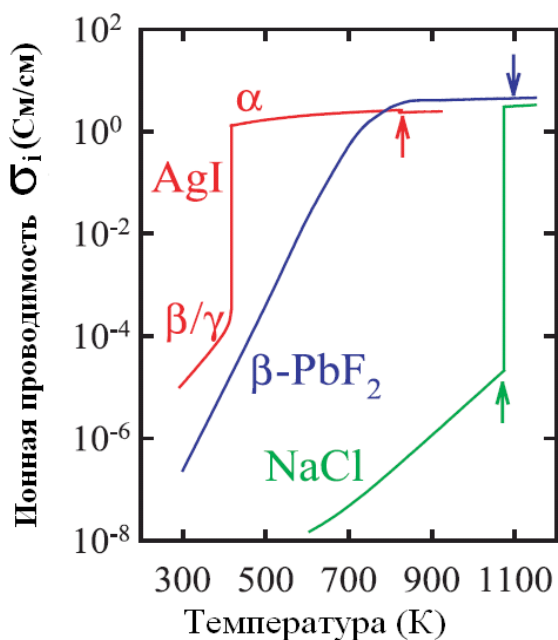


Рис. 6.2. Температурная зависимость ионной проводимости AgI и $\beta\text{-PbF}_2$ вблизи перехода в суперионное состояние. Для сравнения показана температурная зависимость ионной проводимости NaCl вблизи точки плавления. Температуры плавления всех соединений отмечены стрелками соответствующего цвета.

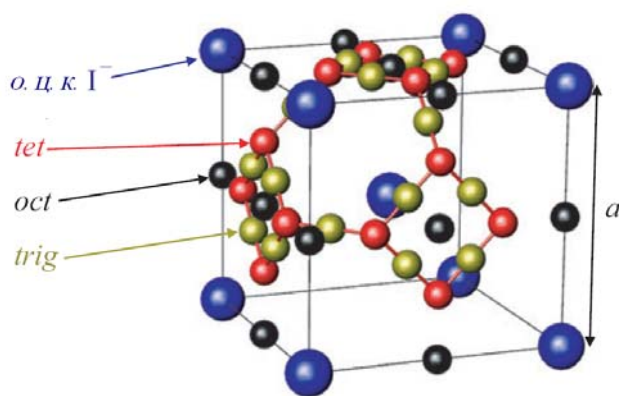


Рис.7.2. Элементарная ячейка $\alpha\text{-AgI}$. В вершинах куба расположены ионы йода, образующие ОЦК - каркас. Позиции, тетраэдрически, октаэдрически и тригонально координированные ионами йода обозначены как *tet*, *oct* и *trig*, соответственно. Справа показан параметр решётки *a*. [4]

Каковы же должны быть параметры материала, чтобы получить столь высокую диффузионную подвижность? Казалось бы они таковы [4]:

1. Высокая концентрация подвижных ионов. Действительно, формула (4.1) ясно показывает, что проводимость прямо пропорциональна концентрации носителей заряда.
2. Структура каркаса создающего многочисленные «каналы» диффузии подвижных ионов.
3. Высокая поляризуемость подвижных ионов, позволяющая им легко «пролезать» через узкие места каркаса.
4. Специфический характер химической связи, обеспечивающий подвижным ионам доминирующее заполнение позиций, допускающих лёгкую миграцию по ним.
5. Малость заряда иона. Действительно, ионы с большим зарядом, например металлы с валентностью больше 1, не проявляют суперионных свойств.
6. Малость ионного радиуса, обеспечивающего лёгкость движения внутри каркаса. Величина ионного радиуса $\text{Ag}^+ \sim 1 \text{ \AA}$, однако радиус иона Na^+ близок по величине $\sim 0,99 \text{ \AA}$, а NaCl не показывает ничего похожего на СИП-состояние.

Ограниченность такого «интуитивного» подхода ясно видна на примере СИП с анионной проводимостью – действительно, если образование катиона обеспечивает уменьшение ионного радиуса иона, то образование аниона напротив его увеличивает. Стало быть, если интуитивный подход справедлив, то анионных СИП не должно существовать. Посмотрим, как они выкручиваются.

2.6. β -PbF₂.

В этом материале, как видно из Рис. 6.2., отсутствует резкий переход в СИП-состояние, температурная зависимость проводимости похожа, скорее, на зависимость для расплава NaCl. Следовательно, отсутствует и структурный переход, связанный с изменением симметрии решётки. β -PbF₂ кристаллизуется в кубической ОЦК-структуре, где ионы Pb²⁺ создают кубический каркас, все тетраэдрические полости которого заполнены ионами F⁻, а октаэдрические – пусты. Слегка упрощая, удобно представить структуру этого материала так, как это показано на Рис. 8.2. (а).

Дефекты имеют Френкелевскую природу, они состоят из междоузельного атома, смещённого в октаэдрическую позицию и вакансии, располагающейся неподалеку. При температуре ниже 500⁰С концентрация дефектов очень мала и не превосходит 0,1% узлов решётки. Нагрев приводит к росту концентрации дефектов и когда она достигает величины ~ 1% происходит структурный переход с формированием комплексов дефектов, состоящих из двух междоузельных ионов и трёх вакансий. Пример такого комплекса показан на Рис. 8.2.б.

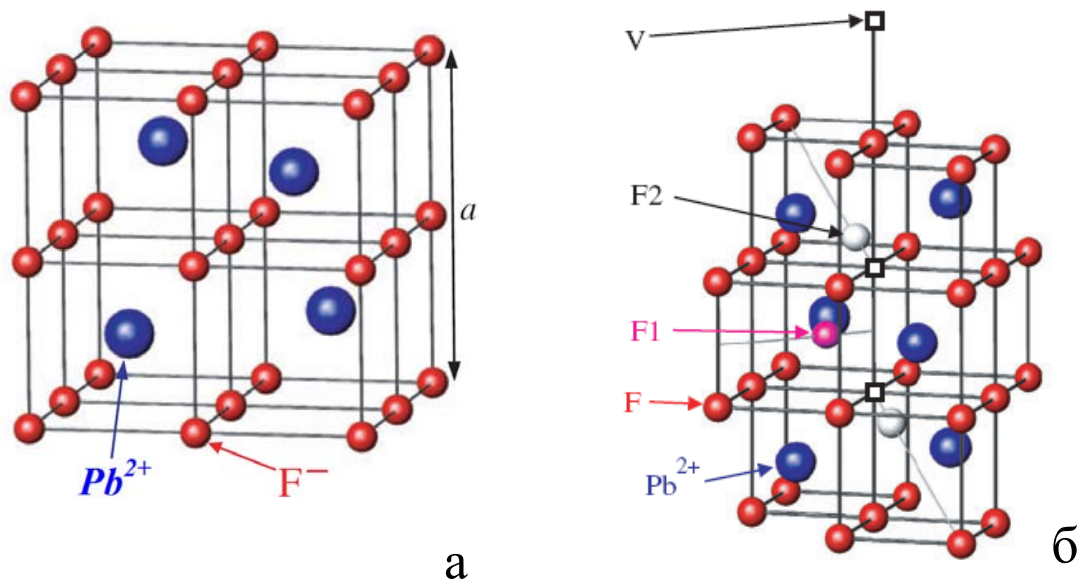


Рис. 8.2. (а) Упрощённая структура β -PbF₂ (б) Комплекс дефектов Френкеля – двух междоузельных атомов, обозначенных как F1 и F2 и трёх вакансий, обозначенных V.

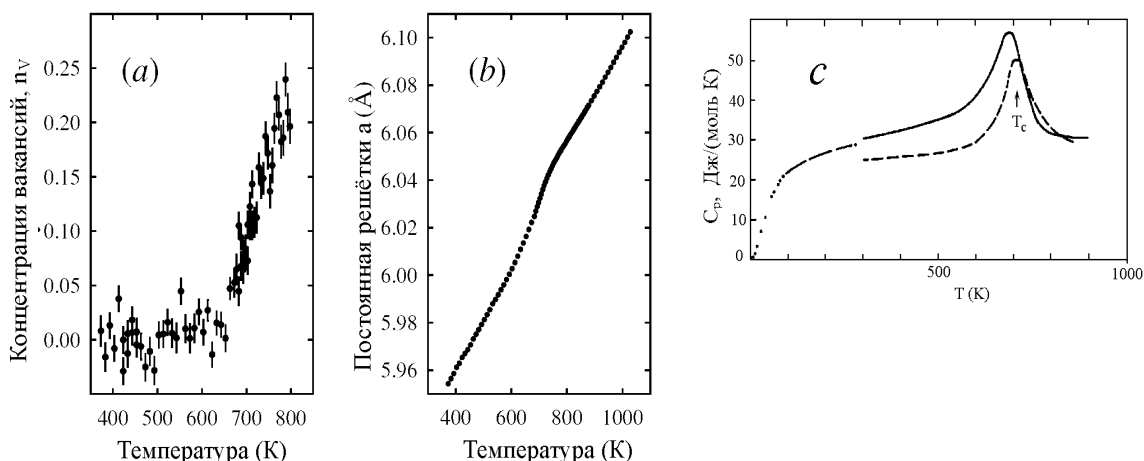


Рис. 9.2. (a) Температурная зависимость концентрации вакансий в β -PbF₂ и (b) постоянной решётки a . Хорошо видно, что при температуре выше $\sim 700^{\circ}\text{C}$ рост концентрации дефектов сильно ускоряется. Эффект сопровождается слабым скачком параметра a и аномалией теплоёмкости (c) [4].

Температурная зависимость концентрации дефектов, см. Рис. 9.2., показывает наличие излома при температуре $\sim 700^{\circ}\text{C}$. При этой же температуре наблюдается небольшой излом на температурной зависимости параметра решётки и аномалия на температурной зависимости теплоёмкости C_p , Рис. 9.2. Таким образом, увеличение ионной проводимости β -PbF₂ достигается за счёт увеличения концентрации подвижных ионов – носителей заряда. В отличие от AgI рост проводимости здесь не связан с перестройкой остова. Как следует из формулы (1), возрастание проводимости может быть связано либо с ростом концентрации носителей заряда либо с ростом их подвижности, либо с обоими факторами сразу.

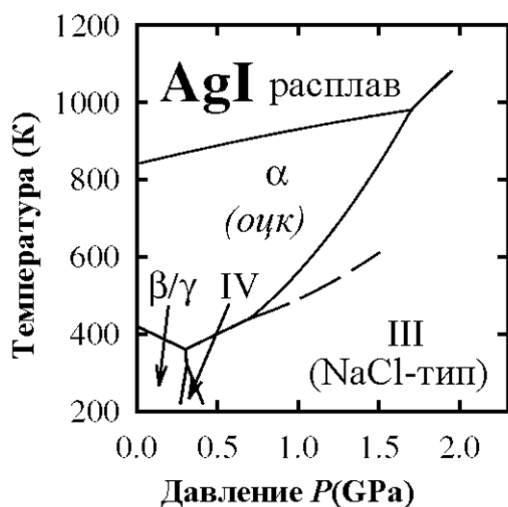


Рис. 10.2. Фазовая диаграмма AgI в координатах температура – давление. Суперионные свойства проявляет α -AgI, имеющий оцк-структуру. При повышении давления устойчивой оказывается фаза со структурой NaCl. Таким образом, структура каркаса изменяется от оцк к простому кубу [4].

Ясно, что подвижность ионов определяется связностью позиций в которых они находятся, наличием путей «легкой» миграции между ними и, следовательно, структурой

каркаса. Тогда можно связать переход в СИП – состояние AgI с увеличением подвижности ионов, тогда как переход в $\beta\text{-PbF}_2$ – с увеличением концентрации носителей заряда. Такой подход неожиданно получил подтверждение при исследовании барической зависимости ионной проводимости AgI .

Фазовая диаграмма AgI в координатах (температура-давление) показана на Рис. 10.2. Видно, что под влиянием внешнего давления суперионный $\alpha\text{-AgI}$ переходит в фазу со структурой NaCl . При этом координация ионов Ag^+ изменяется с, в основном, тетраэдрической на, в основном, октаэдрическую. Такой переход приводит к тому, что энергия образования дефекта становится не пренебрежимо малой, но вполне измеримой величиной. Дефект здесь образуется при переходе иона Ag^+ из октаэдрической позиции в тетраэдрическую. Следовательно, концентрация вакансий в октаэдрических позициях может служить мерой величины ионной проводимости. Её температурная зависимость показана на Рис. 10.2. вместе с постоянной решётки, характеризующей переход ионов Ag^+ из более просторных окта- позиций в более тесные тетра-позиции. Хорошо видно, что эти зависимости практически полностью повторяют температурные зависимости концентрации подвижных ионов и параметра решётки для $\beta\text{-PbF}_2$. Таким образом, материалы, демонстрирующие наиболее высокую подвижность ионов должны иметь пренебрежимо малую энергию образования дефекта. Последняя величина является характеристикой не подвижной подсистемы, но каркаса. Поэтому, из всего списка критериев высокой ионной проводимости для СИП-состояния следует оставить только пункты 2 и 4. То есть, структура каркаса и характер взаимодействия с ним подвижных ионов должны обеспечивать последним достаточно свободное движение.

2.7. Природа высокой подвижности ионов в СИП

Что касается структуры каркаса, то с этим всё кажется понятно – должна существовать связанная сеть каналов, но вот как определить, что может являться каналом лёгкой диффузии, а что нет? Давайте посмотрим.

Сразу ясно, что при анализе диффузионной подвижности ионов следует рассматривать только вклады, связанные с их миграцией, так, что ΔG в (9.1), будет равна свободной энергии миграции. При этом для подсистемы подвижных ионов справедливо:

$$\Delta G = H - SdT \quad (1.2)$$

Следовательно, для понимания природы лёгкой диффузии следует определить условия, при которых изменение ΔG при переходе иона из основного состояния в

возбуждённое над потенциальным барьером будет мала. А для этого следует определить какие конкретные взаимодействия вносят вклад в слагаемые (1.2).

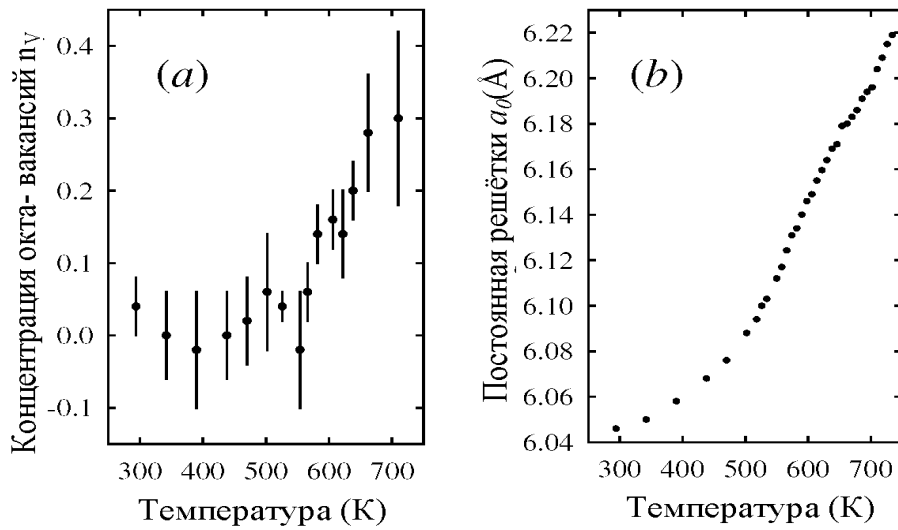


Рис. 10.2. Температурная зависимость (а) концентрации вакансий в октаэдрических узлах AgI со структурой $NaCl$; (б) постоянной решётки этой фазы [4].

Для этого придётся прибегнуть к моделированию. Наиболее простой и физически прозрачной моделью является модель решёточного газа. Согласно ей энтальпию ионов можно представить в следующем виде:

$$H = H_0 n - \lambda n^2 \quad (2.2)$$

где H_0 - описывает взаимодействие иона с ближайшим окружением каркаса, n - концентрация подвижных ионов, а вклад λn^2 - отвечает за взаимодействие между подвижными ионами (то есть взаимодействует каждый ион с каждым). Все величины определены на единицу вещества. Более удобно определить их в расчёте на один подвижный ион:

$$h = \frac{\partial H}{\partial n} = h_0 - \frac{\lambda}{2} n \quad (3.2)$$

Видно, что эта модель полностью игнорирует влияние подвижных ионов на упругое состояние решётки. В то же время, понятно, что изменение их концентрации неизбежно приводит к изменению параметров решётки, следовательно, характерных размеров и, возможно упругости. Для трёхмерных материалов учёт этого влияния является чрезвычайно сложным. Однако, для двумерных (в частности, интеркалатных соединений) эту задачу удалось решить в рамках простых приближений. Подвижные (интеркалированные) ионы в таких материалах заключены в пространство между плоскостями, выполняющими функции каркаса. Тогда межслоевые связи и упругие свойства подвижного иона моделируются наличием пружин с равновесной длиной,

равной межслоевому расстоянию (c_0) и жёсткостью K и модифицированных интеркаляцией - с длиной c_L (равновесное межслоевое расстояние при максимальной концентрации интеркаланта) и жёсткостью k , Рис. 11.2. Тогда справедливо условие равновесия:

$$NK(c(x) - c_0) = nk(c_L - c(x)), \quad (4.2)$$

где N - концентрация доступных для интеркаляции кристаллографических позиций, а n - концентрация интеркаланта. Следовательно:

$$\frac{c(x) - c_0}{c_L - c_0} = \frac{x}{\alpha + x}, \text{ где } \alpha = \frac{K}{k} \quad (5.2)$$

тогда результирующая энергия в расчёте на атом будет:

$$\frac{E}{N} = J \frac{x}{\alpha + x}, \quad (6.2)$$

где

$$J = \frac{K}{2}(c_L - c_0)^2 \quad (7.2)$$

ни что иное как работа, затраченная на деформацию решётки при внедрении максимально возможной концентрации интеркаланта.

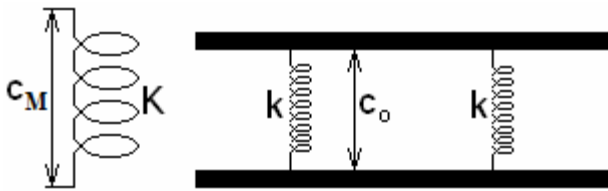


Рис. 11.2. Модель упругих искажений, вносимых интеркалированным ионом в решётку слоистого соединения.

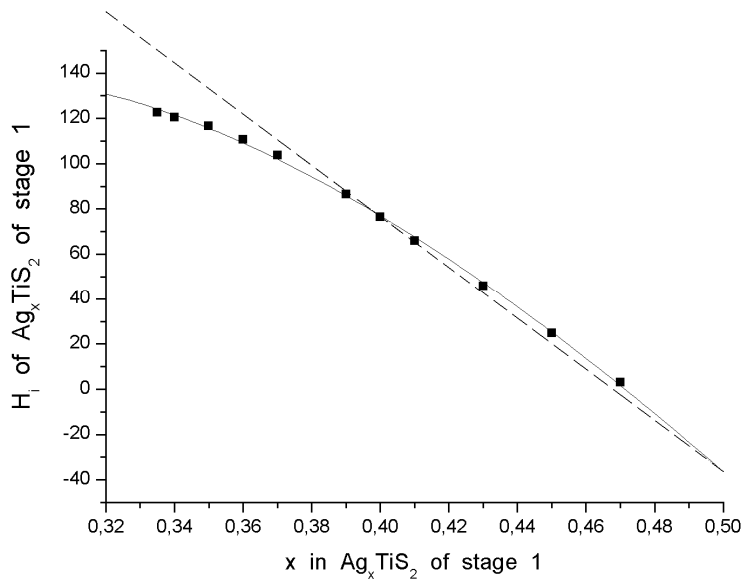


Рис. 12.2. Аппроксимация экспериментальной зависимости энтальпии иона серебра H_1 в Ag_xTiS_2 стадии 1. Сплошная линия – аппроксимация по модели (8.2), пунктирная – по формуле (3.2), т.е. без учёта упругих искажений, вносимых интеркалантами в решётку-матрицу, точки – эксперимент.

Следовательно, общий вид выражения для энтальпии подвижного иона становится таким:

$$\Delta h = h_0 - \frac{\lambda}{2}n + \frac{Jn}{\alpha + n} \quad (8.2)$$

Экспериментальная проверка этих рассуждений требует материалов с как можно более широкой областью гомогенности, допускающей широкое варьирование x . Такими материалами являются интеркалаты, в частности Ag_xTiS_2 . Сравнение выражений (3.2) и (8.2) с экспериментом показало, что описать опытные данные можно только с помощью формулы (8.2).

Поскольку диффузионный прыжок сводится к возбуждению иона над потенциальным барьером, то для энергии активации E_a справедливо:

$$E_a = h_{\text{exite}} - h_{\text{ground}} \quad (9.2)$$

где h_{exite} и h_{ground} - энтальпии ионов серебра в основной позиции и в положении над барьером.

В межслоевой щели известно только два набора позиций, доступных, в принципе, для атомов интеркаланта – октаэдрически и тетраэдрически координированные халькогеном. Поскольку основными позициями, занимаемыми ионами серебра являются позиции октаэдрические, то тетраэдрические позиции соответствуют возбуждённому состоянию. Из определения ион-ионного взаимодействия как каждого иона с каждым при независимости постоянной взаимодействия от концентрации ионов, ясно, что перемещение иона серебра из октаэдрической в тетраэдрическую позицию не влияет на его величину. Надёжно установлено, что внедрение ионов в тетраэдрические позиции приводит к меньшим упругим искажениям, нежели внедрение их в октаэдрические. Следовательно, возбуждение иона серебра должно сопровождаться понижением энергии упругой деформации. С другой стороны, то, что основной позицией является октаэдрическая, означает, что ион-решёточное взаимодействие (h_0) является более сильным, определяя равновесное положение иона в решётке. Таким образом, в пренебрежении упругим искажением, вызываемым подвижным ионом в возбуждённом состоянии, выражение энергии активации ионной проводимости принимает вид:

$$E_a = \Delta h_0 - \frac{J}{\alpha + x} \quad (10.2)$$

где $\Delta h_0 = h_{\text{exite}} - h_{\text{ground}}$ - разность энтальпий ион-решёточного взаимодействия в основном и возбуждённом состояниях. Оптимизация этого выражения относительно

экспериментальных значений энергии активации ионной проводимости, см. Рис. 13.2., позволяет определить величину $h_0^{ex} = 0,88$ эВ. Легко видеть, что если бы не было влияния упругого взаимодействия, понижающего величину диффузионного барьера, то энергия активации составила бы ~ 1 эВ, как в классических твёрдых телах.

Таким образом, малость энергии активации диффузии ионов в СИП связана с компенсацией друг друга двух сильных взаимодействий – ковалентного и упругого. Ясно, что второе имеет ионную природу, поскольку связано с взаимодействием ионов посредством заполненных оболочек. Поэтому, следует ожидать близкой величины общей электроотрицательности соединений, способных к переходу в СИП-состояние. Дело в том, что при таком переходе изменяется структура каркаса, а следовательно, энергия упругого взаимодействия подвижных ионов с каркасом. Ясно, что электроотрицательность ничего не может «знать» об этом. Действительно, Поллинговская электроотрицательность СИП колеблется вблизи величины $f = 0,78$.

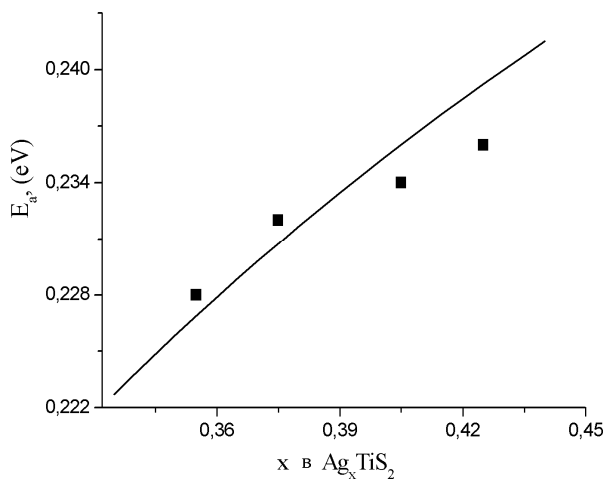


Рис. 13.2. Концентрационная зависимость энергии активации ионной проводимости Ag_xTiS_2 стадии I. Точки – экспериментальные значения, линия – результат оптимизации по формуле (10.2).

Итак, формулу (10.2) можно переписать в более общем виде:

$$E_a = |\Delta h_{cov} - \Delta h_{elast}| \quad (11.2)$$

Первый вклад описывает изменение энергии ковалентного взаимодействия подвижного иона с неподвижным каркасом в основном и возбуждённом состояниях, второй – то же самое для упругого взаимодействия, а модуль поставлен потому, что, в принципе, упругое взаимодействие может оказаться сильнее, что и приведёт к выбору подвижным ионом другого набора позиций в качестве основных.

Формула (11.2) позволяет прогнозировать изменение энергии активации ионной проводимости и, связанной с ней, диффузии ионов. Поскольку нигде ранее не использовались предположения об исключительности СИП-материалов, то такой подход может применяться к любым конденсированным средам. Стало быть, такой подход позволяет управлять величиной диффузионной подвижности. Действительно, если мы

захотим, например, подавить диффузию некого сорта ионов в некоем материале («если кто-то кое-где у нас порой...»), например, чтобы уменьшить скорость коррозии, то мы должны постараться увеличить разницу между Δh_{cov} и Δh_{elast} . Этого можно достичь увеличивая одну из величин или уменьшая другую. Давайте посмотрим, как это работает.

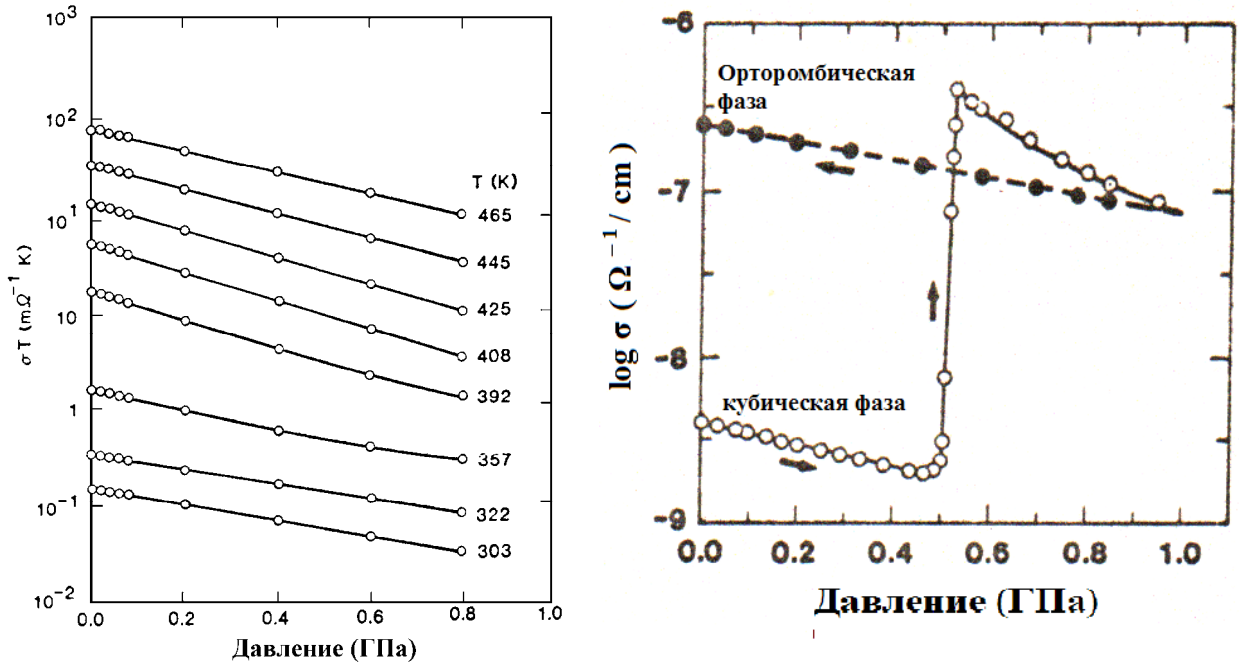


Рис. 14.2. Барическая зависимость ионной проводимости AgBr (слева) при разных температурах (температуры указаны слева от каждой кривой) и PbF₂ (справа). Хорошо видно, что внешнее давление снижает величину ионной проводимости в обоих этих плотноупакованных материалах.

Наиболее простой и прямой способ это проверить - измерить влияние внешнего давления на ионную подвижность. Действительно, увеличение давления, не изменяя ковалентного вклада, должно приводить к увеличению упругого вклада в энтальпию ионов. Если этот вклад снижает E_a , то подвижность ионов должна увеличиваться, в противном случае – уменьшаться. Остаётся понять – каков должен быть знак Δh_{elast} в случае конкретного материала. Очевидно, что основное положение ионов определяется условием минимальности ΔG . Ясно, что в плотноупакованных решётках этому условию отвечают наиболее просторные кристаллографические позиции. Следовательно, возбуждение иона из основной позиции потребует больших затрат энергии в условиях приложения внешнего давления, нежели без оно. В галогенидах серебра основным положением ионов Ag⁺ являются октаэдрические позиции, а возбуждённым состояниям соответствуют тетраэдрические междоузлия. Следовательно, в этих материалах должно

наблюдается снижение подвижности ионов при приложении внешнего давления. Действительно, барические зависимости ионной проводимости для СИП с плотноупакованными решётками AgBr и PbF₂ хорошо согласуются с этим предположением.

Другой путь состоит в замещении подвижных ионов меньшими или большими по размеру. Это путь не столь прост, поскольку изменение химического состава способно изменять и величину Δh_{cov} , однако, для близких по электроотрицательности ионов так сделать можно. Например, это могут быть ионы Ag⁺ и Cu⁺. Для изоструктурного материала на основе AgI энергия активации систематически снижается при замене серебра меньшим по размеру ионом меди, см. Таблицу 4.2. Ясно, что тетраэдрические междуузельные позиции, занимаемые подвижными ионами в возбуждённом состоянии, будут более просторны для маленького иона меди, чем для большого серебра. Ясно, что это приводит к уменьшению Δh_{elast} и, стало быть, будет действовать в сторону противоположную приложению внешнего давления.

Таблица 4.2. Энергия активации ионной проводимости соединений на основе AgI. [8]

Материал	Температура СИП-перехода, °С	Энергия активации ионной проводимости, эВ
AgI	147	0,11
Cu _{0,05} Ag _{0,95} I	162	0,09
Cu _{0,15} Ag _{0,85} I	174	0,08
Cu _{0,25} Ag _{0,75} I	179	0,06

Но наиболее наглядными являются результаты замещения подвижных ионов с близкой электроотрицательностью в пределах одной и той же решётки-каркаса. Такие результаты показаны на Рис. 15.2. Хорошо видно, что энергия активации как функция ионного радиуса подвижного иона показывает довольно острый минимум. Очевидно, что этот минимум соответствует ситуации наиболее полной компенсации вкладами Δh_{cov} и Δh_{elast} друг друга.

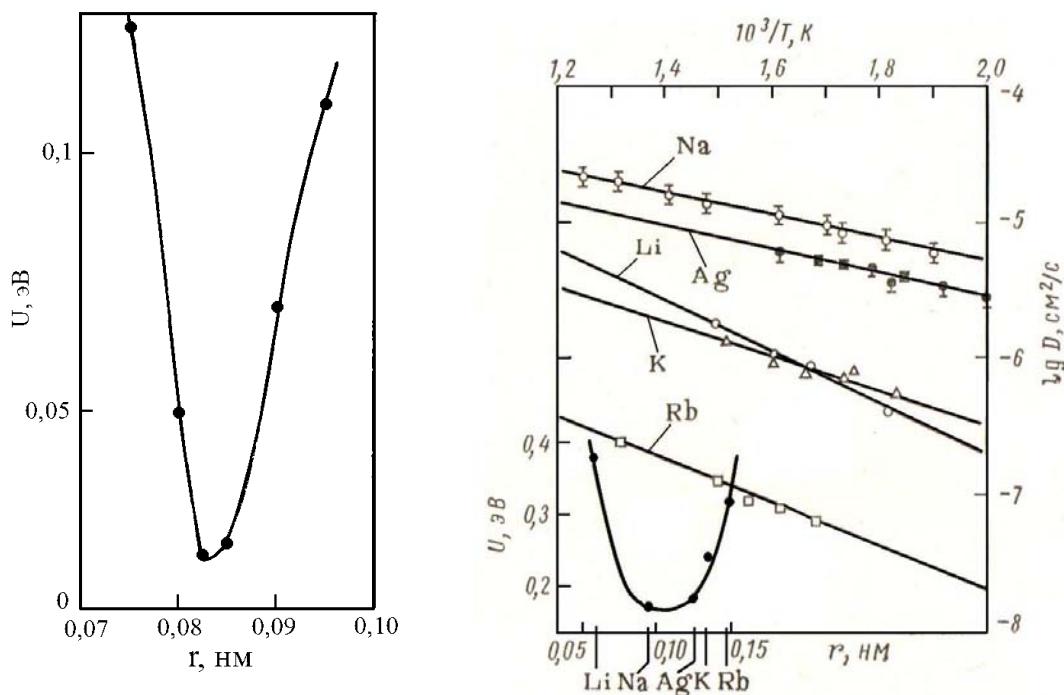


Рис. 15.2. Слева вычисленные энергии активации диффузии примесных ионов в AgI в зависимости от ионного радиуса примеси. Справа экспериментальные данные для температурной зависимости диффузии ионов в замещённых β -гликозёмах. Внизу показана зависимость энергии активации как функция радиуса иона. Цит. по [6].

Таким образом, СИП не являются каким-то новым и самостоятельным видом твёрдых тел, с диффузией особой природы. Они являются результатом удачной компенсации упругого и ковалентного вкладов взаимодействия диффундирующих ионов с неподвижным каркасом. Это позволяет использовать СИП в качестве модельных материалов для установления и уточнения универсальных механизмов диффузии в конденсированных средах вообще и твёрдых кристаллических телах в частности. Анализ этих механизмов показывает, что диффузионной подвижностью можно управлять, регулируя геометрический фактор, определяющий упругое взаимодействие ионов с решёткой и степень электроотрицательности, ответственную за степень ковалентности химической связи иона с решёткой. Эти закономерности, по-видимому, носят универсальный характер.

Литература.

1. R.C.Agarwal, R.K.Gupta "Superionic Solids: Composite Electrolyte Phase – an overview" J. Mater. Science **34** (1999) 1131-1162
2. Monika Schonhoff "Layered polyelectrolyte complexes: physics of formation and molecular properties"// J. Phys. Condens. Matter **15** (2003) R1781–R1808

3. О.В.Бушкова «Структурообразование и электроперенос в аморфных твёрдых полимерных электролитах» Дисс. докт. хим. наук Екатеринбург 2006
4. S.Hull “Superionics: crystal structures and conduction processes” Rep. Prog. Phys. **67** (2004) 1233–1314
5. S. A. Danilkin, A. N. Skomorokhov, A. Hoser, H. Fuess, V. Rajevac and N. N. Bickulova “Crystal structure and lattice dynamics of superionic copper selenide $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$ ”// J. Alloys Comp. **361**, (2003), Iss. 1-2, pp 57-61
6. В.Н.Чеботин, М.В.Перфильев Электрохимия твёрдых электролитов М.: Химия 1978
7. G.A.Samara High-Pressure Studies of Ionic Conductivity in Solids Solid States Physics **38** (1984) 1-79
8. P.S. Kumara, P. Balayab, P.S. Goyalb, C.S. Sunandana “Effect of Cu-substitution on the conductivity of Ag-rich AgI–CuI solid solutions”// Journal of Physics and Chemistry of Solids 64 (2003) 961–966

Глава 3. Виртуально связанные состояния

3.1. Иновалентная примесь в металле

Рассмотрим металл в приближении газа свободных электронов. Введём в него примесь, заряд иона которой больше заряда ионов основного металла на величину ΔZ . Примесный ион создаёт потенциал притяжения для свободных электронов, вследствие чего последние стремятся втянуться в окрестность этого иона и, тем самым, обеспечить электронейтральность металла в целом. Если потенциал примеси достаточно велик, то велико и кулоновское взаимодействие притянутых электронов, понижающее их энергию. В этом случае ниже дна зоны проводимости может возникнуть связанное состояние, как это показано на Рис. 1.3., напоминающее донорный уровень в полупроводниках. Пространственно это означает локализацию электрона вблизи атома примеси с образованием водородоподобного центра, где захваченный электрон вращается вокруг иона. В случае более слабого потенциала, когда ΔZ меньше, чем в предыдущем случае, энергия такого состояния может лежать внутри зоны проводимости, т.е. в континууме.

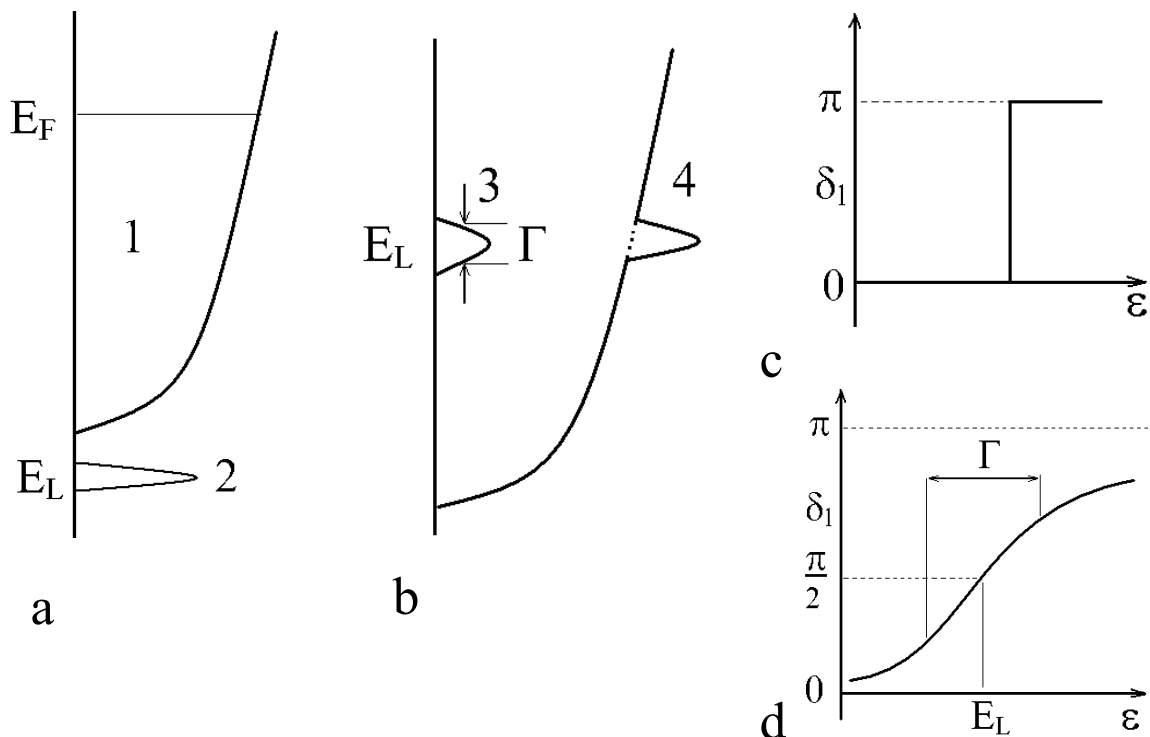


Рис. 1.3. *a* – Случай формирования связанного состояния: 1 – распространённые состояния зоны проводимости с параболическим законом дисперсии; 2 – связанное состояние с энергией E_L .

b – Случай формирования виртуально связанного состояния: 3 – виртуально связанное состояние (ВСС), 4 – полная плотность состояний зоны проводимости.

c и *d* – Зависимость фазового сдвига δ_1 от энергии. *c* – δ_1 скачком изменяется на π , когда энергия равна энергии истинного связанного состояния E_L . *d* – фактическое изменение фазы в случае ВСС.

Такое состояние, строго говоря, уже не является в полном смысле связанным, т.е. обладающим отрицательной энергией (положительной энергией связи, отсчитываемая от энергии Ферми в разные стороны – энергия вверх, а энергия связи вниз), а образует виртуальное связанное состояние (ВСС), которое уширено из-за смешивания с волновыми функциями состояний, имеющих близкие энергии. Полезным оказывается предположение, что связанное состояние всё ещё существует, даже и с положительной энергией. Но поскольку оно имеет ту же энергию, что и делокализованное состояние зоны проводимости (в условиях континуума всегда можно выбрать состояние с энергией в точности равной энергии ВСС), то оно будет резонировать с l -той сферической компонентой, образуя два делокализованных состояния с несколько отличными значениями энергии. Последние в свою очередь резонируют с делокализованными состояниями зоны проводимости с той же энергией и т.д.

ВСС будет проявляться в виде более или менее узкого пика на зависимости плотности состояний от энергии, как это схематично показано на Рис.1.3. а и б. Поскольку электронные свойства металлов крайне чувствительны к плотности состояний вблизи уровня Ферми, то ясно, что следует ожидать резкого их изменения когда энергия ВСС совпадёт с энергией Ферми или окажется достаточно близкой к ней по величине.

Картину процесса можно сделать более понятной, если подойти с позиций теории рассеяния. На больших расстояниях от примесного иона действие его сферического потенциала проявляется в возникновении U сферической волны с моментом количества движения $\hbar\sqrt{l(l+1)}$ фазового сдвига δ_l . Для заданного потенциала величина фазового сдвига зависит от энергии электрона, как это видно из Рис. 1.3. с и d. В случае истинно связанного состояния с чётко определённой величиной E_L фаза скачком меняется на π при переходе от энергии $\varepsilon < E_L$ к значениям $\varepsilon > E_L$. В случае же ВСС изменение фазы в целом приблизительно такое же, но происходит на конечном энергетическом интервале порядка Γ :

$$\Gamma = 2\pi \left| \langle L | U | k \rangle \right|^2 N(\varepsilon) \quad (1.3)$$

где Γ – полуширина ВСС; U – потенциал взаимодействия примесного иона с электронами проводимости, описываемыми волновыми функциями $|k\rangle$; L – квантовое число, характеризующее атомный уровень примесного иона, которому соответствует

волновая функция с моментом $\hbar\sqrt{L(L+1)}$; $N(\varepsilon)$ - плотность состояний в зоне проводимости.

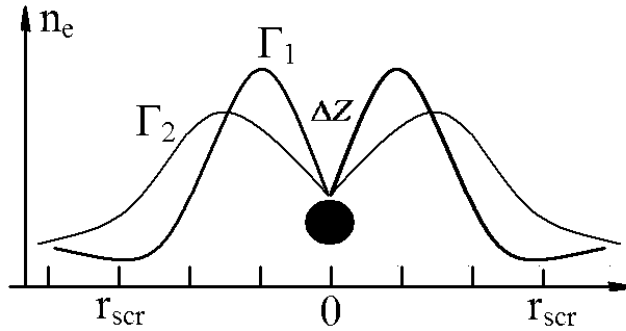


Рис. 2.3. Формирование облака электронов, экранирующих атом примеси с избыточным зарядом ΔZ . Локализация облака тем больше, чем больше Γ ($\Gamma_1 > \Gamma_2$).

Изложенное позволяет провести следующую аналогию. В момент рассеяния импульс электрона не определён. Из соотношения неопределённости Гайзенберга следует $\Delta E \Delta t \geq \pi \hbar$, где ΔE и Δt - неопределённости значений энергии частицы и времени, которое она находится в этом состоянии. Если состояние является истинно связанным ($\Gamma \rightarrow 0$, см. Рис. 1 а и с.), то его энергия определена точно и $\Delta E = 0$. Следовательно, время жизни электрона в этом состоянии Δt стремится к бесконечности – частица локализована. В случае же ВСС энергия электрона попадает в интервал шириной Γ , имеющий конечную величину. Следовательно, ΔE в этом случае уже равно не нулю, а конечной величине. Соответственно и время жизни электрона в ВСС – состоянии Δt также будет конечно. То есть, изложенные представления означают формирование вокруг примесного иона «шубы» электронов, тем сильнее локализованных вблизи него, чем меньше величина Γ .

Поскольку значение Γ зависит от доли l-той компоненты в волновой функции электронов проводимости, то можно сделать два качественных вывода:

1. При заданном значении E_L величина Γ уменьшается с ростом l и, стало быть, увеличивается степень локализации электронов.

2. При заданном значении орбитального квантового числа l рост E_L сопровождается увеличением Γ , так что чем глубже под уровнем Ферми расположено ВСС, тем больше степень локализации электронов в нём.

В случае s-состояний ($l = 0$) значение Γ оказывается столь велико, что представление о ВСС теряет смысл. Для p-состояний ($l = 1$) значение Γ обычно ещё слишком велико, однако для d- и, особенно, f- состояний ($l = 2$ и 3 , соответственно) величина Γ уменьшается настолько, что концепция ВСС становится весьма полезной.

Случай $l = 2$ соответствует переходным металлам, тогда как в случае редкоземельных f-металлов могут оказаться существенными ВСС, отвечающие как f-, так и d-орбиталям.

3.2. Электронные свойства систем с ВСС. Теория.

Значения удельного сопротивления ρ_p и коэффициента диффузионной термоЭДС S_d^p можно выразить через величины фазовых сдвигов в процессах рассеяния и производные от этих сдвигов по энергии. В свою очередь величины фазовых сдвигов должны удовлетворять условию электронейтральности, известному для случая ВСС как правило сумм Фриделя:

$$\Delta Z = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l + 1) \delta_l(\mu_e) \quad (2.3)$$

Суть этого выражения состоит в том, что общий заряд электронной «шубы», экранирующей примесный ион должен быть равен избыточному заряду одного. Когда E_L расположен вблизи энергии Ферми, существенным оказывается лишь единственное значение фазы δ_l - для значения $l = L$. Поэтому в грубом приближении остальные члены суммы Фриделя можно опустить. Для случая, когда примесным атомом является переходный металл, т.е. $L = 2$, в расчёте на 1 мол.% примеси фазовые сдвиги, удельное сопротивление и диффузионную термоЭДС можно записать следующим образом [1.3]:

$$\delta_0 = 0, \delta_1 = 0, \delta_2(\mu_e) = \frac{\pi}{10} \Delta Z \quad (3.3)$$

$$\rho_p = \frac{\pi \hbar}{5e^2 k_F} \sin^2 \delta_e(\mu_e) \quad (4.3)$$

$$S_d^p = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e\mu_e} \left[0,5 - 2 \left(\frac{d\delta_2}{d \ln \varepsilon} \right)_{\mu_e} \operatorname{ctg} \delta_2(\mu_e) \right] \quad (5.3)$$

Поскольку величина фазового сдвига определяется энергиями ε и E_L , а также шириной ВСС [1.3]:

$$\operatorname{tg} \delta_2(\varepsilon) = \frac{\Gamma}{2(E_L - \varepsilon)} \quad (6.3)$$

То выражение для термоЭДС можно переписать в виде:

$$S_d^p = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e\mu_e} \left[0,5 - 2 \left(\frac{\mu_e}{\Gamma} \right) \sin(2\delta_2(\mu_e)) \right] \quad (7.3.)$$

Наличие ВСС вблизи уровня Ферми влияет как на кинетические, так и на равновесные свойства электронного газа. Например, поскольку электронная теплоёмкость металла пропорциональна плотности состояний на уровне Ферми $N(\mu_e)$, то естественно ожидать дополнительного вклада в теплоёмкость, связанного с наличием ВСС:

$$\Delta c_e = \frac{\pi k^2 T}{30} \left[\frac{d\delta_2(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right]_{\mu_e} \quad (8.3)$$

где Δc_e - дополнительная теплоёмкость в расчёте на 1 мол.% примеси.

Предполагая для зоны ВСС лоренцову форму, с помощью соотношения (6.3) для Δc_e можно получить:

$$\Delta c_e = \frac{\pi k^2 T}{15} \frac{\Gamma}{(E_L - \mu_e)^2 + \Gamma^2} \quad (9.3)$$

Аналогично, для Паулевского вклада в магнитную восприимчивость (магнитную восприимчивость свободных электронов) можно ожидать дополнительного вклада от ВСС:

$$\chi = \frac{g_{VCC}^2 \mu_B^2}{2\pi} \frac{\Gamma}{(E_L - \mu_e)^2 + \Gamma^2} \quad (10.3)$$

где g_{VCC}^2 и μ_B^2 - спектроскопический фактор расщепления для электронов ВСС-зоны и магнетон Бора, соответственно.

3.3. Электронные свойства систем с ВСС. Эксперимент. ρ_r

На Рис. 3.3. показана зависимость остаточного сопротивления разбавленных сплавов и диффузионной парциальной термоЭДС от природы примеси (количества d-электронов). Остаточное сопротивление получено путём вычитания из экспериментально измеренной величины решётчного вклада. Видно, что по мере возрастания количества d-электронов у примесного атома кривая остаточного сопротивления проходит через максимум, расположенный вблизи сплава Al – Cr. Общий ход этой зависимости, локализация максимума именно вблизи сплава Al – Cr, где атом примеси содержит 5 d-электронов согласуются с предсказаниями формул (3.3) и (4.3).

Это указывает на выполнение условия $E_L \approx \mu_e$ в случае введения примеси Cr в Al. Следовательно, модель ВСС, согласно которой заряд примеси ΔZ равняется количеству d-электронов атома примеси, подтверждается экспериментально.

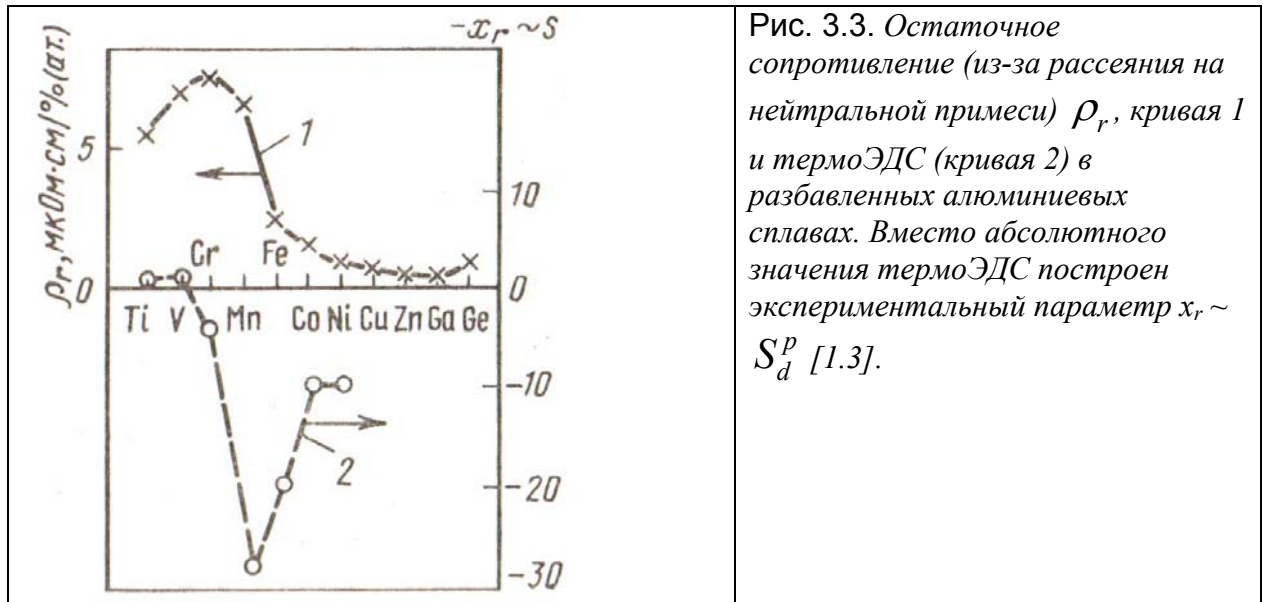


Рис. 3.3. Остаточное сопротивление (из-за рассеяния на нейтральной примеси) ρ_r , кривая 1 и термоЭДС (кривая 2) в разбавленных алюминиевых сплавах. Вместо абсолютного значения термоЭДС построен экспериментальный параметр $x_r \sim S_d^p$ [1.3].

Измерения термоЭДС S_d^p этих сплавов также свидетельствует в пользу теории ВСС. Действительно, абсолютная примесная термоЭДС должна изменять свой знак в точке $E_L \approx \mu_e$, поскольку при меньших значениях μ_e носители заряда в полосе ВСС можно рассматривать как электроны, а при больших – как дырки. Как видно из Рис.3.3. S_d^p изменяет свой знак где-то между V и Cr, т.е. таком значении ΔZ , которое соответствует максимуму ρ_r . С другой стороны, как следует из формулы (5.3), величина S_d^p зависит как от фазового сдвига δ_2 , так и от Γ . Если предположить, что Γ одинакова для всех сплавов (что является довольно грубым приближением), то отрицательный экстремум S_d^p должен возникнуть при $\delta_2 = \frac{3\pi}{4}$, т.е. при $\Delta Z = 7,5$ (см. формулу (2.3)). Если ΔZ равно числу d-электронов, то эта ситуация должна возникнуть для атомов Fe, что как раз и совпадает с результатом, показанным на Рис. 3.3.

Другой вариант проверки модели ВСС состоит в том чтобы измерить одну из величин, контролирующихся параметром $E_L - \mu_e$ как функцию μ_e . Такие измерения выполнены для магнитной восприимчивости системы Ag_xTiS_2 в зависимости от содержания серебра, определяющего концентрацию электронов проводимости в зоне TiS_2 и, следовательно, величину μ_e . Они показаны на Рис. 4.3., где точки получены экспериментально, а линия проведена по формуле (10.3), т.е. по модели ВСС при значениях параметров: $E_L - \mu_e = 0,355$ эВ, $\Gamma = 0,002$ эВ.

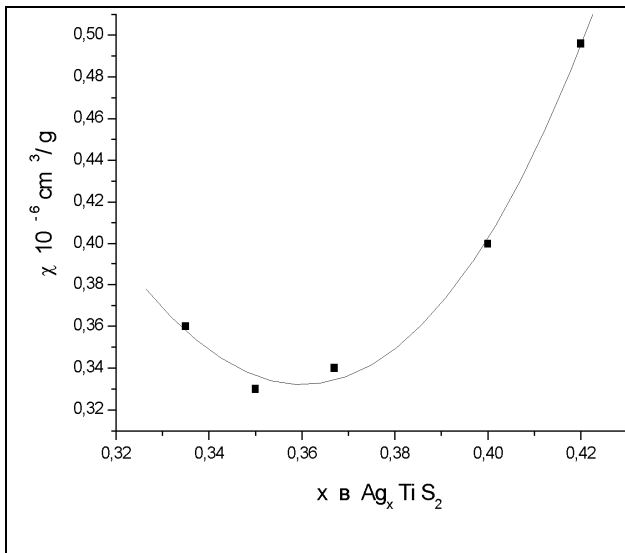


Рис. 4.3. Концентрационная зависимость восприимчивости свободных электронов Ag_xTiS_2 . Точки – эксперимент, линия – подгонка по формуле (10.3). Значение μ_e определяется из соотношения $n = WF_{1/2}(\mu_e)$, W – плотность состояний зоны проводимости, $F_{1/2}(\mu_e)$ – интеграл Ферми степени $1/2$. Увеличение концентрации электронов соответствует увеличению заполнения зоны проводимости и, следовательно, росту μ_e

Таким образом, измерения электронных свойств - ρ_r , S_d^p , электронной теплоёмкости ΔC_e и магнитной восприимчивости χ позволяют получить основные параметры модели ВСС для конкретного материала. Для сплавов на основе алюминия результаты суммированы в Таблице 1.3.

.Примесь	Γ , эВ	$(E_L - \mu_e)$, эВ
Ti	23,4	10,0
V	20,9	6,3
Cr	0,46	~ 0
Mn	0,36	- 0,04
	0,54	~ 0
Fe	1,17	- 0,43
Co	2,57	- 1,16
Ni	2,0	- 2,11

Таблица 1.3. Значения ширины зоны ВСС Γ и её положение относительно уровня Ферми $(E_L - \mu_e)$ для примесей

Видно, что и ширина ВСС-зоны и её положение относительно уровня Ферми могут изменяться в широких пределах.

3.4. Магнитные примеси и ВСС

Как видно из Таблицы 1.3., большинство изучаемых примесей являются 3d-металлами. Это не удивительно, поскольку для металлов с меньшим значением орбитального числа l ширина зоны ВСС столь велика, что локализация становится незаметна. С другой стороны, известно, что 3d- неспаренные электроны являются источником магнитного момента иона примеси. Каково же должно быть влияние этого обстоятельства на форму зоны ВСС?

Ясно, что из-за взаимодействия с магнитным моментом иона примеси энергия электронов начнёт зависеть от ориентации их собственного магнитного момента. Следовательно, единая полоса ВСС расщепится на две, соответствующие разным

ориентациям спинов электронов, экранирующих ион примеси. Виртуальные d-уровни шириной 2Δ возникнут [2.3] при энергиях $E + u\langle n_- \rangle$ и $E + u\langle n_+ \rangle$, где $E = E_L$, как это показано на Рис. 5.3, а $u\langle n \rangle$ - энергия обменного взаимодействия примеси с электронами нижней и верхней подзон. Число электронов на этих уровнях можно подсчитать по величине незаштрихованной площади под линией μ_e , обозначающей уровень Ферми. Легко видеть, что расщепление из-за обменного взаимодействия, энергетически выгодно, поскольку большая часть электронов в нижней подзоне понижает свою энергию, тогда как повышают свою энергию только электроны верхней подзоны, заполнение которой не может быть больше чем у нижней. Ясно, что максимальный выигрыш в энергии получается когда нижняя подзона полностью заполнена, а верхняя полностью пуста. Это достигается при попадании полосы ВСС точно на уровень Ферми: $E_L = \mu_e$ и при условии превышения обменной энергией величины Γ . Последнее означает, что величина расщепления должна быть больше полуширины полосы ВСС.

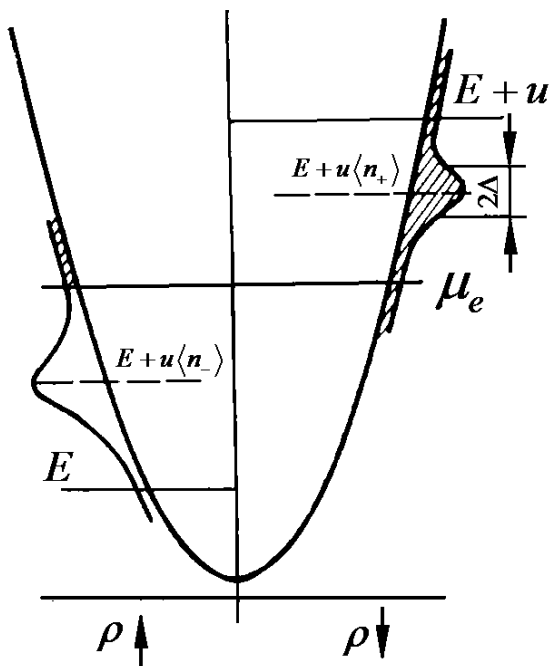


Рис. 5.3. Магнитное расщепление полосы ВСС

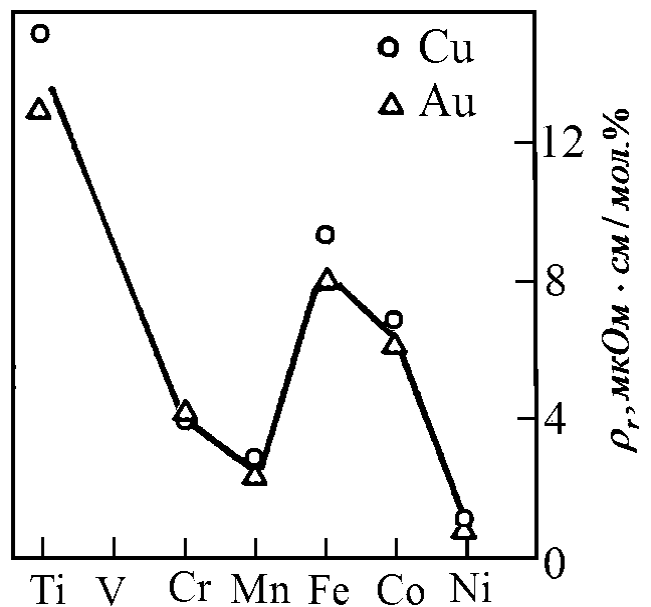


Рис. 6.3. Остаточное электросопротивление разбавленных твёрдых растворов на основе меди и золота.

Поскольку спиновое расщепление полосы ВСС приводит к формированию двух полос при разной энергии относительно уровня Ферми, то монотонное увеличение как концентрации электронов при постоянном значении ΔZ , так и ΔZ при постоянстве μ_e должно дважды приводить к возможности пересечения уровнем Ферми экстремумов плотности состояний. Следовательно, должны наблюдаться две аномалии всех свойств –

магнитной восприимчивости свободных электронов, электросопротивления, термоЭДС, теплоёмкости электронной подсистемы и пр. Действительно, как видно из Рис. 6.3., такое поведение электросопротивления подтверждается экспериментально.

Взаимодействие магнитного момента электронов в спиново-расщеплённых подзонах ВСС с магнитным моментом примеси приводит к установлению определённой их взаимной ориентации. Вообще говоря, такая ориентация может быть как ферромагнитной, когда моменты ориентированы одинаковым образом, так и антиферромагнитной, когда моменты направлены в противоположные стороны. Но на малых расстояниях, как правило, оказывается более выгодной антиферромагнитная ориентация. Это означает, что наблюдаемый магнитный момент примеси будет частично скомпенсирован ВСС-электронами. Однако, большая ширина подзон при умеренных температурах делают этот эффект почти всегда незначительным.

3.5. Эффект Кондо

Кондо рассмотрел рассеяние электронов проводимости на атоме примеси, окружённом «шубой» ВСС – электронов. Он обнаружил, что важную роль в рассеянии играет процесс, схематически показанный на Рис. 7.3. Электрон проводимости со спином противоположным спину ВСС – электрона налетает на примесь, окружённую «шубой» локализованных электронов. Он не может принять участие в экранировании, поскольку примесь вместе «шубой» уже нейтральна, так, что его появление в составе «шубы» вызовет увеличение энергии U за счёт кулоновского отталкивания. Однако, в результате взаимодействия с «шубой» он выбивает один из электронов «шубы» на уровень Ферми и занимает его место, одновременно изменяя ориентацию спина примеси, так, что общий спин системы сохраняется. В итоге, на уровне Ферми оказывается электрон с «прокинутым» спином. Поскольку направление вылета такого электрона не определено, то и импульс его также не определён. Следовательно, ему соответствует локализованное состояние. Вклад одного такого акта рассеяния в общую плотность состояний ничтожно мал, однако, когда концентрация примеси становится достаточно большой (сравнимой с общей концентрацией атомов в кристалле), это приводит к формированию зоны локализованных состояний непосредственно на уровне Ферми, как это показано на Рис.8.3.

Поскольку дополнительные состояния возникают непосредственно на уровне Ферми, то в них попадают электроны, определяющие явления переноса. Ясно, что эффект может наблюдаться только в том случае, если размытие уровня Ферми, которое составляет $\sim kT$ оказывается меньше ширины Кондо-пика (по имени исследователей,

описавших возникновение таких состояний, его ещё называют резонансом Абрикосова-Сула - РАС). Следовательно, РАС наблюдается только ниже некой характерной температуры, называемой температурой Кондо – $T_{\text{Кондо}}$. С параметрами ВСС – состояний $T_{\text{Кондо}}$ связана следующим образом:

$$T_{\text{Кондо}} = \frac{1}{2} \sqrt{\Gamma U} e^{\frac{\pi E_L (E_L + U)}{\Gamma U}} \quad (11.3)$$

где U – кулоновское отталкивание между двумя электронами, локализованными на примеси одновременно.

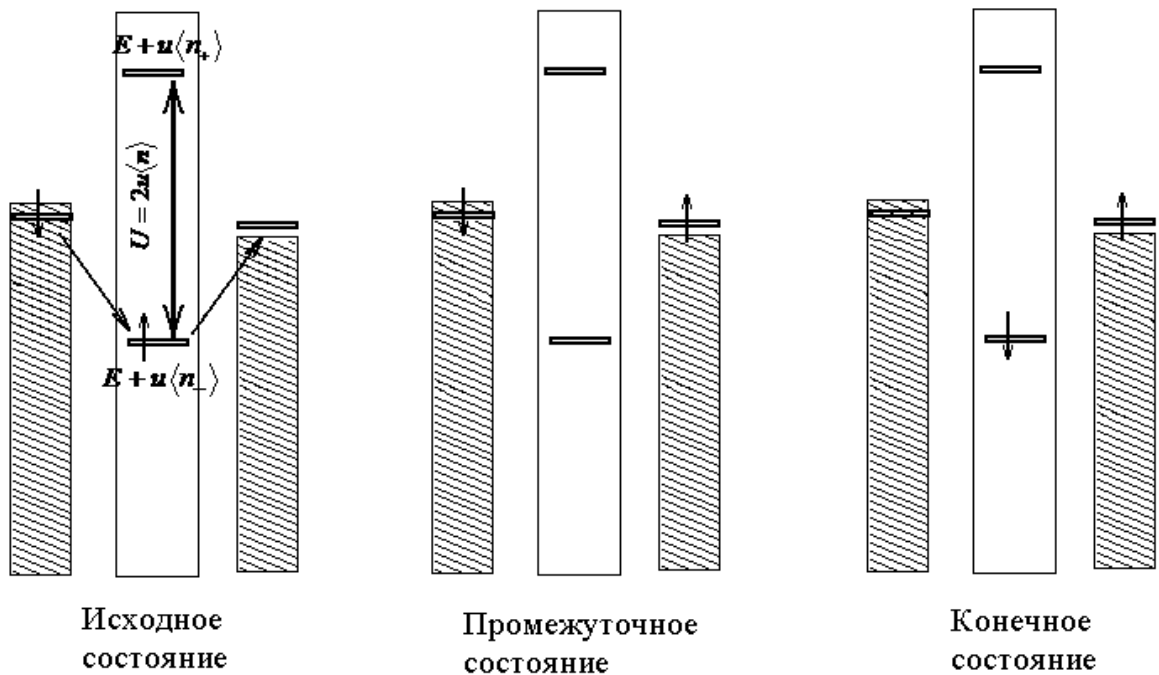


Рис. 7.3. Схема рассеяния электронов проводимости на «шубе» спиново-поляризованных ВСС – электронов. Затрихованные столбики обозначают состояния зоны проводимости, белые – положение ВСС. Электрон со спином «вниз» выбивает электрон со спином «вверх» и занимает его место в ВСС - «шубе». Экспериментально наблюдаемым итогом является переворот спина электрона проводимости и примеси. В случае рассеяния электрона со спином «вверх» всё остаётся без изменений.

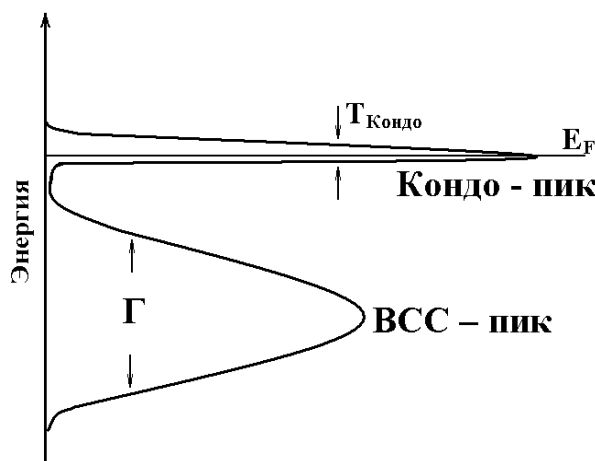
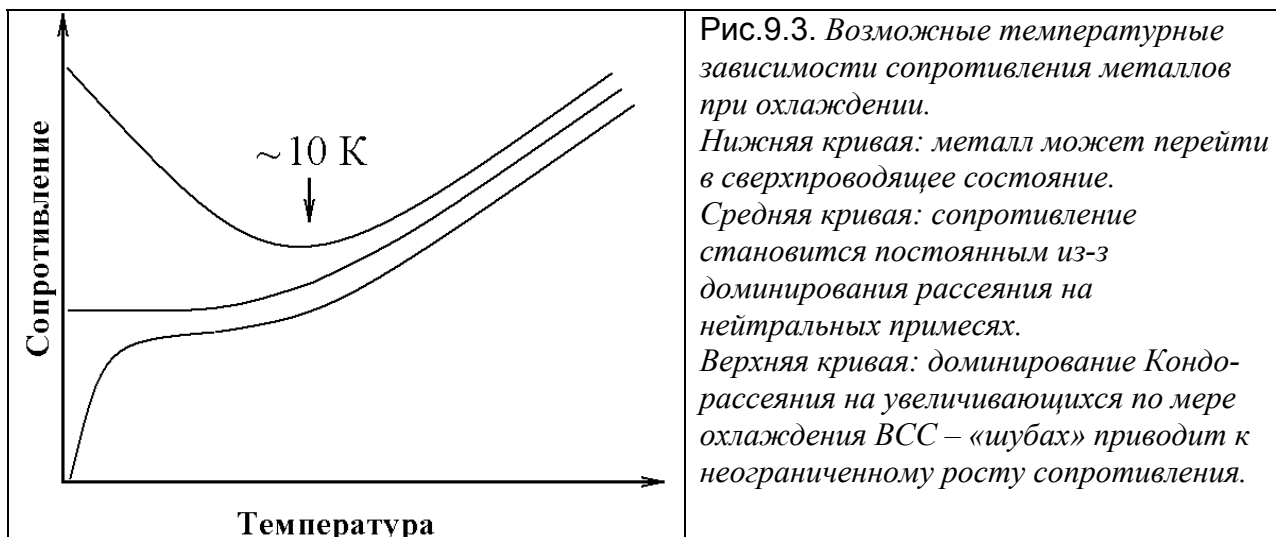
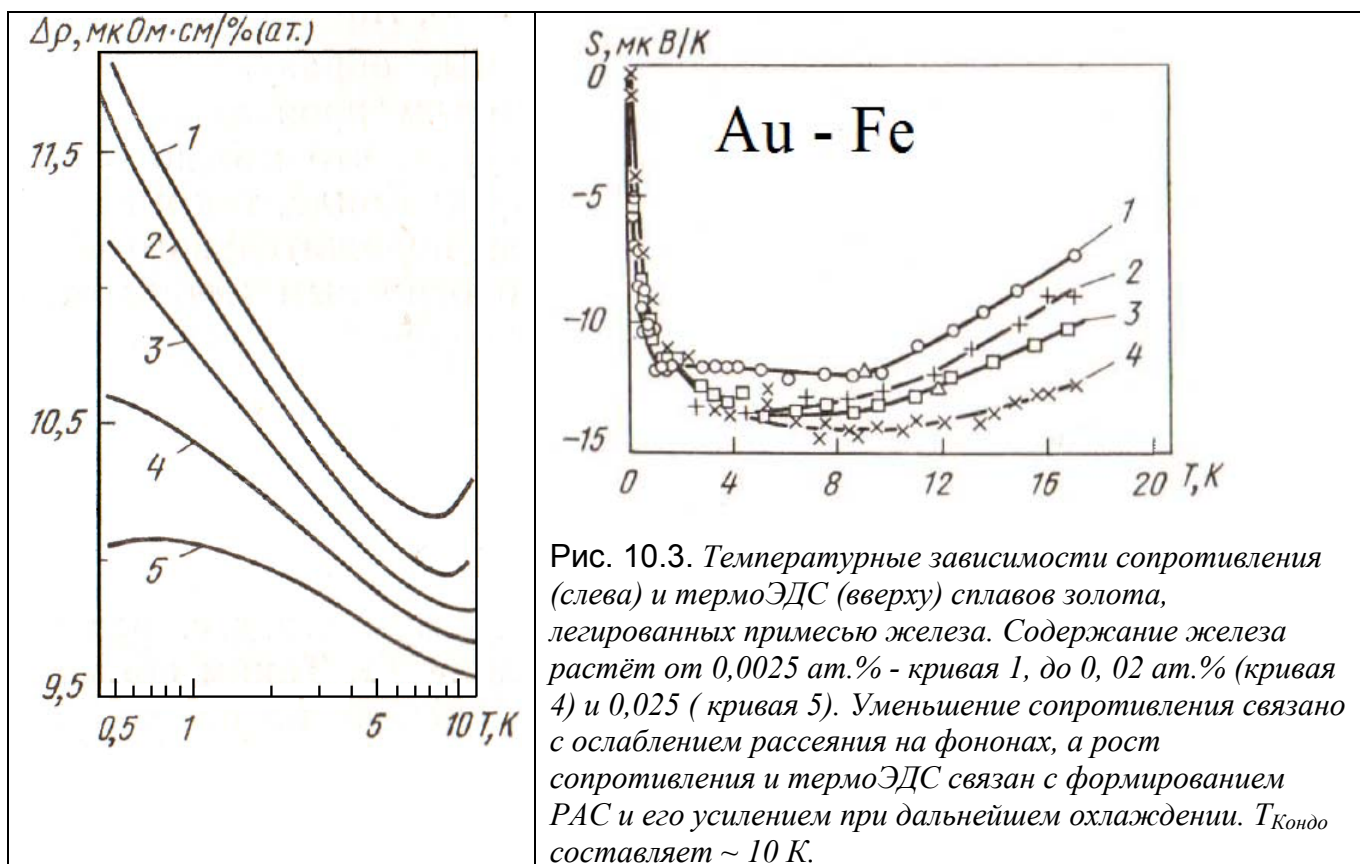


Рис. 8.3. Процесс рассеяния с переворотом спина, показанный схематически на Рис. 7.3., приводит к формированию на уровне Ферми дополнительного пика плотности состояний (Кондо – пик или РАС).



Поскольку ясно, что при охлаждении ВСС – «шубы» становятся всё больше, то, очевидно, что и Кондо – рассеяние должно усиливаться по мере охлаждения ниже $T_{\text{кондо}}$. Это обстоятельство позволило объяснить тот факт, что во многих металлах при низких температурах наблюдается рост сопротивления при охлаждении, Рис. 9.3. Этот результат казался совершенно загадочным, поскольку вымораживание фононов должно приводить, да и приводит, к уменьшению сопротивления с охлаждением, Рис.10.3. До Кондо механизм, способный обеспечить обратное был неизвестен.



Итак, электроны, входящие в состав РАС обладают спинами, направленными противоположно спину инициировавшей их локализацию примеси. При $T < T_{\text{Кондо}}$ ширина РАС меньше kT и, следовательно, электроны достаточно «усидчивы». Это означает, что наблюдаемый магнитный момент примеси должен быть уменьшен на величину суммарного магнитного момента электронов РАС. Вплоть до полной компенсации момента примеси. В последнем случае примесь оказывается нейтральной (из-за ВСС - экранировки) и немагнитной (из-за РАС – компенсации магнитного момента). Рассеяние электронов на такой примеси не зависит от температуры и сопротивление в пределе низких температур стремится к постоянной величине. Если бы это было не так, то в пределе низких температур металлическое состояние металла с магнитной примесью было бы невозможно (верхняя кривая на Рис. 9.3.).

Конкурирующим взаимодействием с эффектом Кондо является РККИ – взаимодействие (РККИ – Рудерман-Киттель-Касуйа-Иосида – сокращение от фамилий авторов, описавших этот механизм). Оно заключается в том, что у электронов, компенсирующих момент примеси есть свои, следующие от примеси, соседи. И если устойчива антиферромагнитная ориентация моментов, то момент следующих соседей должен быть ориентирован так же как у примеси и обратно спину электронов «шубы». А у этих соседей есть свои соседи и так далее. Результатом всего этого является возникновение осцилляций ориентаций спина электронов проводимости, показанные на Рис. 11.3. Повышение температуры приводит к размыванию осцилляций, а охлаждение, напротив, делает их более устойчивыми. Следовательно, охлаждение должно приводить к увеличению эффективного радиуса устойчивости РККИ-осцилляций. Перекрытие хвостов этих осцилляций приводит к возникновению взаимодействия между магнитными примесями и упорядочению магнитных моментов последних. Поскольку в такой ситуации магнитный момент примеси более не может изменяться вследствие Кондо-рассеяния, то возникновение магнитного взаимодействия в подсистеме примесей подавляет Кондо-эффект.

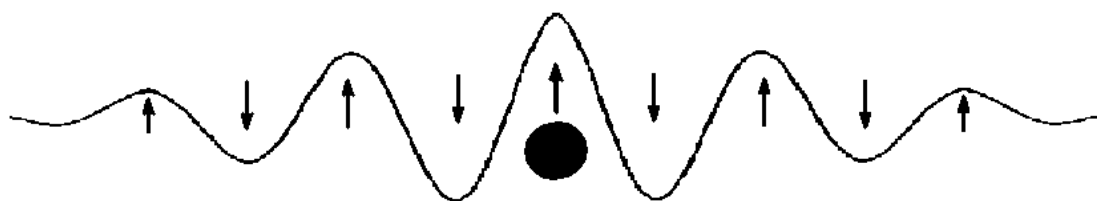


Рис.11.3. Осцилляции спиновой поляризации электронов вокруг магнитной примеси по модели РККИ.

Параметром, определяющим возникновение магнитного порядка является т.н. температура РККИ, связанная следующим образом с величиной постоянной обменного взаимодействия J электронов проводимости с магнитным моментом примеси:

$$T_{\text{РККИ}} \sim \frac{J}{W} \quad (12.3)$$

W - плотность состояний зоны проводимости на уровне Ферми.

В свою очередь, величина J определяется степенью гибридизации ВСС-уровня с состояниями зоны проводимости V_{sL} , имеющими, как правило, s-природу и положения ВСС-уровня относительно уровня Ферми:

$$J \sim \frac{V_{sL}^2}{E_F - E_L} \quad (13.3)$$

Для $T_{\text{Кондо}}$ справедливо следующая связь с магнитным взаимодействием электронов проводимости с магнитной примесью:

$$T_{\text{Кондо}} \sim T_F \exp \left[-\frac{1}{W(E_F)J\nu} \right] \quad (14.3)$$

$T_F = \frac{E_F}{k}$ - температура Ферми, а ν - кратность вырождения магнитного уровня.

Из этих формул следует важный вывод: $T_{\text{РККИ}}$ убывает с увеличением E_L - глубины залегания ВСС-уровня под уровнем Ферми, тогда как $T_{\text{Кондо}}$, напротив возрастает (сравните формулы 11.3, 12.3 и 13.3). Это означает, что если для «победы» РККИ-взаимодействия более благоприятна d-природа ВСС-состояний, то с точки зрения Кондо-эффекта более предпочтительны глубоко лежащие f-состояния с большей энергией связи. Другим фактором, определяющим относительную устойчивость магнитного порядка или Кондо-эффекта является величина обменной константы J . Действительно, её увеличение вызывает экспоненциальный рост $T_{\text{Кондо}}$ и только линейный рост $T_{\text{РККИ}}$. Это означает, что возможна ситуация когда из-за сильного обменного взаимодействия электронов проводимости с магнитной примесью даже большая концентрация последней не будет приводить к формированию магнитного порядка, а напротив к установлению немагнитного состояния с отсутствием магнитного момента даже у исходно магнитной примеси.

Материалы такого рода принято называть концентрированными Кондо – системами (ККС), а подсистему упорядоченной или неупорядоченной примеси – немагнитной Кондо – решёткой (НКР).

Типичными примерами ККС могут служить следующие материалы: CeAl_3 , CeCu_2Si_2 , CeCu_6 , UBe_{13} , UPt_3 . У всех этих материалов ВСС создаётся за счёт 4f-состояний лантаноидов и 5f-состояний урана. Заполнение РАС зависит от полного магнитного момента примеси, который должен быть компенсирован электронами проводимости. При $T \sim 0$ заполнение составляет $\frac{1}{2j+1}$, т.е. для $j = \frac{1}{2}$ РАС расположен точно на уровне Ферми. В соединениях церия шестикратно вырожденный 4f-уровень церия расщепляется кристаллическим полем на три дублета. Однако, поскольку $T_{\text{Кондо}}$ много меньше величины этого расщепления, то эффективно работает только нижний дублет, так что соединения церия ведут себя как материалы с $j = \frac{1}{2}$, у которых РАС попадает точно на уровень Ферми. Для этих соединений установлено увеличение плотности состояний на уровне Ферми в 100 – 1000 раз, эквивалентное такому же увеличению эффективной массы электронов проводимости.

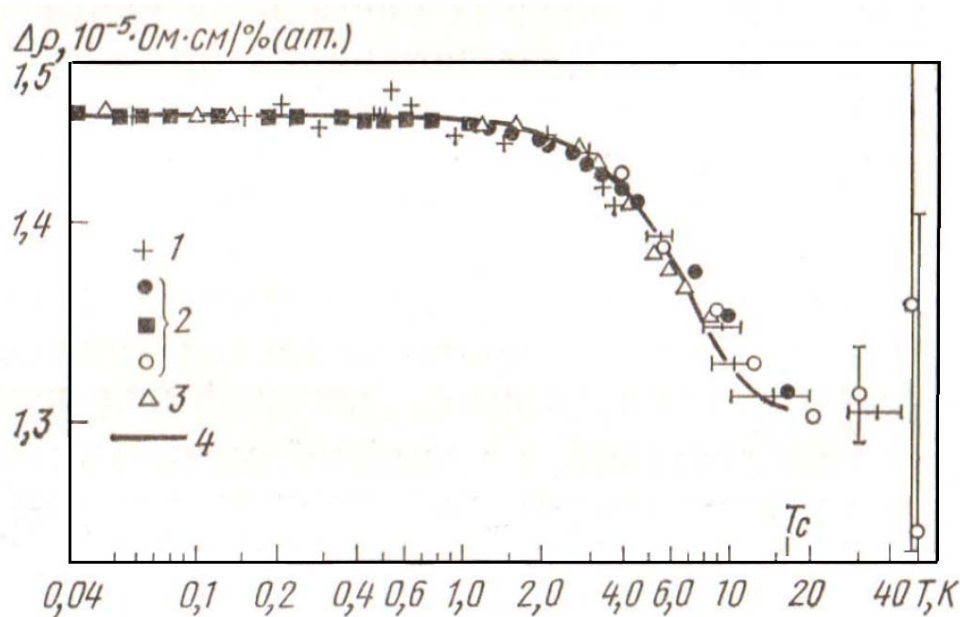


Рис. 12.3. Температурная зависимость сопротивления сплава Cu-Fe , нормированная на концентрацию примеси железа [1]. Концентрация железа изменяется в интервале от $6 \cdot 10^{-3}$ до $6 \cdot 10^{-2}$ ат.%. Значком T_c обозначена $T_{\text{Кондо}}$. Видно, что в низкотемпературном пределе сопротивление становится независимым от температуры.

Очевидно, встаёт вопрос: но ведь и формирование «шубы» ВСС-электронов тоже должно приводить к осцилляциям заряда вокруг примеси, чередующего отрицательно и положительно заряженные области. А что тогда мешает перекрытию не только спиновых,

но и просто зарядовых осцилляций, типа тех, что показаны на Рис.2.3.? И что произойдёт с электрическими свойствами материала, если такое перекрытие случится? Конечно, пространственная граница ВСС – «шубы» определяется из условия:

$$E_L^f > kT \quad (15.3)$$

где под E_L^f понимается энергия взаимодействия электрона с ВСС-примесью в самой внешней части «шубы». Понижая температуру можно добиться выполнения условия (15.3) для всё большего количества оболочек, так что осцилляции, порождаемые различными примесями будут всё протяжённее и, в конце концов, перекроются. Действительно, такие образования известны под именем «Фриделевских осцилляций», по имени А.Фриделя, предложившего модель формирования ВСС-состояний.

Строгое рассмотрение перехода от случая малой концентрации примеси, когда зарядовые осцилляции затухают до того как встретят друг друга к случаю когда это уже не так является сложной задачей, уводящей в сторону от основной темы. Можно порекомендовать обратиться к книге [5.4] (глава «Сильно легированные полупроводники»). Качественно же дело сводится к следующему. Выполнить условие (15.3) можно либо увеличивая концентрацию примеси и уменьшая, тем самым, расстояние на котором должны быть устойчивы зарядовые осцилляции либо понижая температуру и увеличивая протяжённость последних. При перекрытии осцилляций электрон в данной ВСС-«шубе» начинает чувствовать не только влияние «своей» примеси, но и тех, чьи осцилляции перекрылись с данной. Следовательно, электронная плотность становится периодической волной, аналогично плотности электронов регулярной решётки. Это соответствует формированию т.н. примесной зоны, аналогичной зонам основной решётки. В этом случае примесь становится нейтральной, так же как и атомы основной решётки. Рассеяние на нейтральной примеси приводит к сопротивлению, не зависящему от температуры [5.4]. Действительно, такое поведение наблюдается экспериментально, см. Рис 12.3.

3.6. Кондо – решётки

В случае, когда ВСС-состояния образованы d-состояниями примеси, протяжённость этих орбиталей относительно велика и увеличение концентрации примеси неизбежно приводит к магнитному порядку вследствие прямого или косвенного перекрытия d-орбиталей. Если же ВСС-примесь образована f-металлом, то даже в случае, если такая примесь занимает соседние узлы решётки, перекрытия не наблюдается. Это связано с малостью радиуса f-орбиталей, надёжно упакованных под внешними s-, p- и d-

оболочками. Однако, встаёт вопрос: а почему бы магнитному порядку не установиться вследствие перекрытия спиновых осцилляций, порождённых соседними примесями? Дело в том, что электроны, формирующие Кондо-состояния, компенсируют магнитный момент примеси. Качественно ситуацию можно представить следующим образом. Кондо-пик появляется вследствие процесса, схематически показанного на Рис. 7.3. Увеличение амплитуды РАС при охлаждении означает увеличение частоты актов такого рассеяния, вследствие увеличения ВСС-«шубы». Однако, как видно из Рис.7.3., при каждом акте рассеяния происходит изменение ориентации спина примеси и, следовательно, её магнитного момента. В высокочастотном, а стало быть, низкотемпературном пределе момент будет изменяться так часто, что с точки зрения электронов проводимости, он просто станет равным нулю. Для этого надо чтобы частота рассеяния сравнялась с обратным временем релаксации электронов проводимости. Поскольку последняя величина составляет $\sim 10^{-12}$ сек., то при частотах рассеяния $\sim 10^{12}$ Гц это условие будет выполнено – электроны просто будут не успевать каждый раз реагировать на изменение момента примеси. Это означает, что в области высоких температур такой материал может демонстрировать Кюри-Вейссовскую парамагнитную восприимчивость, характерную для локализованных магнитных моментов. Понижение же температуры будет приводить к исчезновению локализованных магнитных моментов и, следовательно, стимула к установлению дальнего магнитного порядка. При этом сохранятся осцилляции зарядовой плотности.

Всё вышесказанное означает, что для f-примеси возможна ситуация, когда примесь сидит в каждом узле решётки, но магнитный порядок не устанавливается, а плотность состояний на уровне Ферми очень велика из-за Кондо-эффекта. Такие материалы принято называть Кондо-решётками. В случае, если магнитного порядка не устанавливается вовсе, то это т.н. немагнитные Кондо-решётки (НКР), если всё же побеждает магнитный порядок, то, соответственно – магнитные. Удобным способом изучить переход от изолированной Кондо-примеси к НКР является замещение f-примеси аналогом, не имеющим f-электронов. Таковым может служить лантан. Им можно замещать лантаноиды, обладающие f-оболочкой, например, церий в CeCu_2Si_2 . Поскольку все лантаноиды являются химическими аналогами и имеют близкие размеры атомов, то единственным возмущением, вносимым в решётку таким замещением, будет являться разбавление f-примеси. Температурная зависимость сопротивления такой системы показана на Рис. 13.3. Видно, что во всех материалах наблюдается наличие минимума сопротивления, соответствующего формированию РАС. Для материалов с $x \leq 0,3$ в низкотемпературном пределе наблюдается выход на плато, соответствующий режиму

изолированной Кондо-примеси (сравните с Рис. 12.3.). При большем содержании церия в низкотемпературной области наблюдается снижения сопротивления вследствие формирования Кондо-решётки. Электроны в такой решётке уже не рассеиваются на примеси, поскольку являются когерентными - стоячими волнами вследствие перекрытия осцилляций зарядовой плотности, порождённых атомами церия. В таком материале сопротивление уменьшается с охлаждением, также как и в обычных металлах с периодической решёткой.

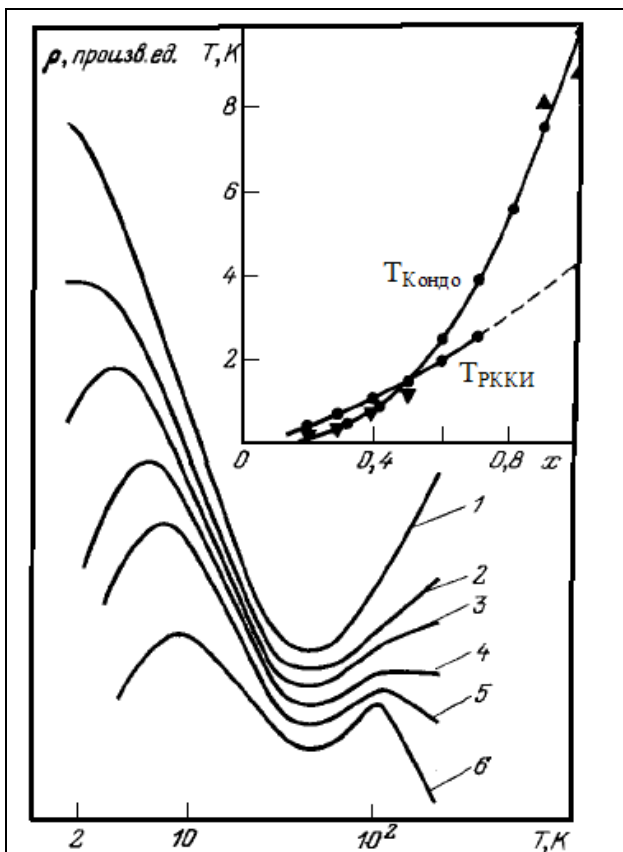


Рис. 13.3. Температурная зависимость сопротивления системы $Ce_{1-x}La_xCu_2Si_2$ вблизи $T_{Кондо}$ [4]. Цифрами обозначены зависимости для следующих x : 1 - $x = 0,2$; 2 - $x = 0,4$; 3 - $x = 0,5$; 4 - $x = 0,7$; 5 - $x = 0,9$ и 6 - $x = 1$. На вставке показаны концентрационные зависимости температур Кондо и РККИ.

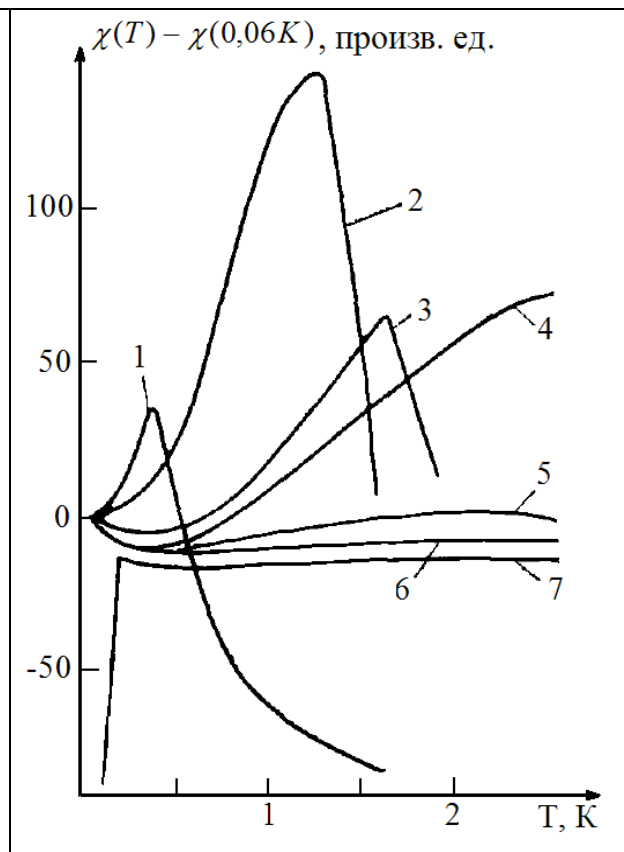


Рис. 14.3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $Ce_{1-x}La_xCu_2Si_2$ вблизи $T_{Кондо}$ [4]. Цифрами обозначены зависимости для следующих x : 1 - $x = 0,2$; 2 - $x = 0,5$; 3 - $x = 0,6$; 4 - $x = 0,7$; 5 - $x = 0,9$, 6 и 7 - $x = 1$ поли- и монокристалл, соответственно.

Любопытно заметить, что в области температур, соответствующей формированию НКР температурная зависимость сопротивления следует закону $\rho \sim T^2$. Такое поведение характерно для случая доминирования электрон-электронного рассеяния, или как его ещё называют Байберовского рассеяния, по имени учёного, предложившего такой механизм. Суть этого механизма состоит в следующем. При рассеянии друг на друге электрон может поделиться с другим электроном своим импульсом только в том

случае, если энергия их обоих отличается от энергии Ферми E_F не более чем на kT . В противном случае или один или другой электрон не смогут изменить свой импульс и энергию. Это означает, что концентрация электронов - рассеивателей пропорциональна kT . С другой стороны, концентрация электронов, способных рассеяться ограничена слоем kT/E_F , вблизи энергии Ферми. Таким образом, общая вероятность рассеяния равная произведению этих концентраций будет пропорциональна k^2T^2/E_F . Как ясно из этого выражения, Байберовское рассеяние становится существенным при малых значениях E_F . Это и понятно – если в процессах рассеяния, например, на фононах участвуют все электроны зоны проводимости, то здесь только те, что попадают в область близкую к E_F . Если E_F мала, то общее число электронов проводимости близко к числу участников Байберовского рассеяния.

В случае НКР высокая плотность состояний на уровне Ферми, обеспеченная РАС, приводит к тому, что именно эти электроны играют основную роль в процессах переноса. Но тогда для них E_F следует отсчитывать от нижней границы РАС. А поскольку общая ширина РАС мала, то и E_F для этих электронов не может быть велика. Численные оценки ширины РАС мы получим из анализа теплоёмкости чуть ниже.

На Рис. 14.3. приведены температурные зависимости магнитной восприимчивости в зависимости от концентрации f-металла церия. Наличие пика означает установление магнитного порядка. В данном случае это порядок типа спинового стекла – когда магнитные моменты примеси упорядочиваются, но из-за неравномерности распределения примеси местами они упорядочиваются ферромагнитно, а местами антиферромагнитно. Видно, что в пределе низких концентраций церия, повышение его содержания повышает температуру магнитного упорядочения и делает пик более ярким. Однако, начиная с концентрации $x = 0,7$ пик пропадает, а при более высоких концентрациях восприимчивость становится температурно-независимой. Такое поведение возможно только в отсутствие локализованных магнитных моментов и может быть связано с полной компенсацией магнитного момента церия электронами РАС.

Температурно-независимый вид магнитной восприимчивости позволяет связать её с восприимчивостью свободных электронов. Действительно, восприимчивость одного электрона пропорциональна ориентирующему воздействию магнитного поля. Стало быть, рост температуры будет уменьшать её как $\sim 1/T$. С другой стороны, изменять ориентацию магнитного момента могут только электроны с энергией, отличающейся от E_F не более чем на kT . С ростом температуры количество таких электронов будет

возрастать как NkT , где N - плотность состояний на уровне Ферми. Общая величина магнитной восприимчивости свободных электронов (Паулиевской восприимчивости) χ_I получается умножением восприимчивости одного электрона на их общее поголовье:

$$\chi_I = \mu_B NkT \times \mu_B / kT = \mu_B^2 N \quad (16.3)$$

где μ_B - магнетон Бора. Видно, что величина χ_I не зависит от температуры и определяется только плотностью состояний на уровне Ферми. Это позволяет определить величину N и увеличение её, связанное с формированием РАС.

Для зависимости 7, соответствующей монокристаллу CeCu_2Si_2 , наблюдается падение восприимчивости в пределе низких температур. Такое поведение характерно для сверхпроводимости и должно быть связано с электронами РАС.

Температурная зависимость теплоёмкости нормальных металлов $C(T)$ описывается суммой электронного (γT) и фононного (βT^3) вкладов:

$$C(T) = \gamma T + \beta T^3 \quad (17.3)$$

Зависимость C от T , построенная в координатах $(C(T)/T) - T^2$, позволяет определить электронный коэффициент γ как значение C/T при $T^2 \rightarrow 0$ и фононный коэффициент β как наклон линейного участка зависимости $C/T = f(T^2)$. Коэффициент γ пропорционален плотности состояний на уровне Ферми:

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} k^2 N(E_F) \quad (18.3)$$

У нормальных и переходных металлов значение γ по порядку величины составляет 1 – 10 мДж/моль K^2 . Как видно из Рис. 15.3., у CeCu_2Si_2 зависимость $C/T = f(T^2)$ при низких температурах отклоняется вверх, в сторону больших значений C/T , и при $T \rightarrow 0$ коэффициент γ достигает гигантских значений $\sim 10^3$ мДж/моль K^2 . Это почти на 3 порядка превышает аналогичную величину для нормальных металлов.

Повышение теплоёмкости в низкотемпературном пределе связано не с перестройкой плотности состояний вследствие формирования РАС, он формируется при $T_{\text{Кондо}}$ и более не изменяется при охлаждении, а с тем обстоятельством, что область kT вокруг уровня Ферми, дающая вклад в теплоёмкость, становится меньше ширины РАС. Это позволяет оценить последнюю величину как $\sim 200 \text{ K} \approx 0,02 \text{ эВ}$.

Основные характеристики НКР суммированы в Таблице 2.3. Там же для сравнения приведены данные для нормального металла – меди. Бросается в глаза гигантское увеличение теплоёмкости, обсуждавшееся выше, столь же гигантское увеличение Паулиевской магнитной восприимчивости χ , наличие значительного вклада

электрон-электронного рассеяния и малость Фермиевской скорости. Следует отметить, что изменения во всех этих параметрах приблизительно прямо пропорциональны друг другу: отношение $\frac{\gamma_{iED}}{\gamma_{Cu}}$ примерно равно $\frac{\chi_{iED}}{\chi_{Cu}}$ и т.п., где индекс НКР обозначает величину для Кондо-систем, а Cu – величину для меди. Все эти факты свидетельствуют в пользу присутствия на уровне Ферми узкой зоны почти локализованных электронов с высокой плотностью состояний, определяющей электронные свойства материалов. Как уже утверждалось, это и есть РАС. Большие эффективные массы электронов проводимости для НКР-систем дали основание назвать их системами с тяжёлыми фермионами.

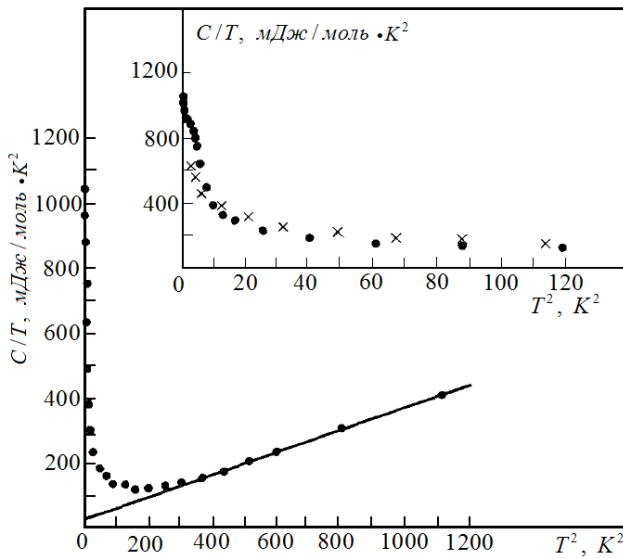


Рис. 15.3. Температурные зависимости теплоёмкости $C(T)$ монокристалла $CeCu_2Si_2$ в координатах C/T и T^2 . На вставке показан низкотемпературный участок, включая данные полученные в магнитном поле (отмечены как x).

Таблица 2.3. Сравнение характеристик НКР и нормального металла. Через A_{e-e} обозначен Байберовский вклад в сопротивление.

Металл	$\gamma(T \rightarrow 0)$ мДж/моль K^2	$\chi(0)$, CGS/моль	A_{e-e} , мкОм cm/K^2	Эффективная масса электронов $\frac{m^*}{m_0}$	Температура Ферми T_F , К	Скорость Ферми τ_F , см/с
$CeCu_2Si_2$	1050	0,0065	10	500	8	$1,68 \cdot 10^5$
$CeAl_2$	1620	0,036	35	800	5	$1 \cdot 10^5$
$CeCu_6$	1450	0,027	39,3	1000	3	10^5
UBe_{13}	1100	0,015		$10^2 - 10^3$	10	$3,4 \cdot 10^5$
Cu	0,695	10^{-6}	0,1	1	$8 \cdot 10^4$	$5,7 \cdot 10^7$

3.7. Сверхпроводимость Кондо-решёток

Как видно из Рис. 14.3., при охлаждении CeCu_2Si_2 переходит в сверхпроводящее состояние. При разбавлении церия лантаном эффект пропадает. Следовательно, естественно связать переход в сверхпроводящее состояние со сближением атомов церия. Тогда дальнейшего сближения можно достичь с помощью внешнего давления. Суммарная фазовая диаграмма показана на Рис. 16.3.

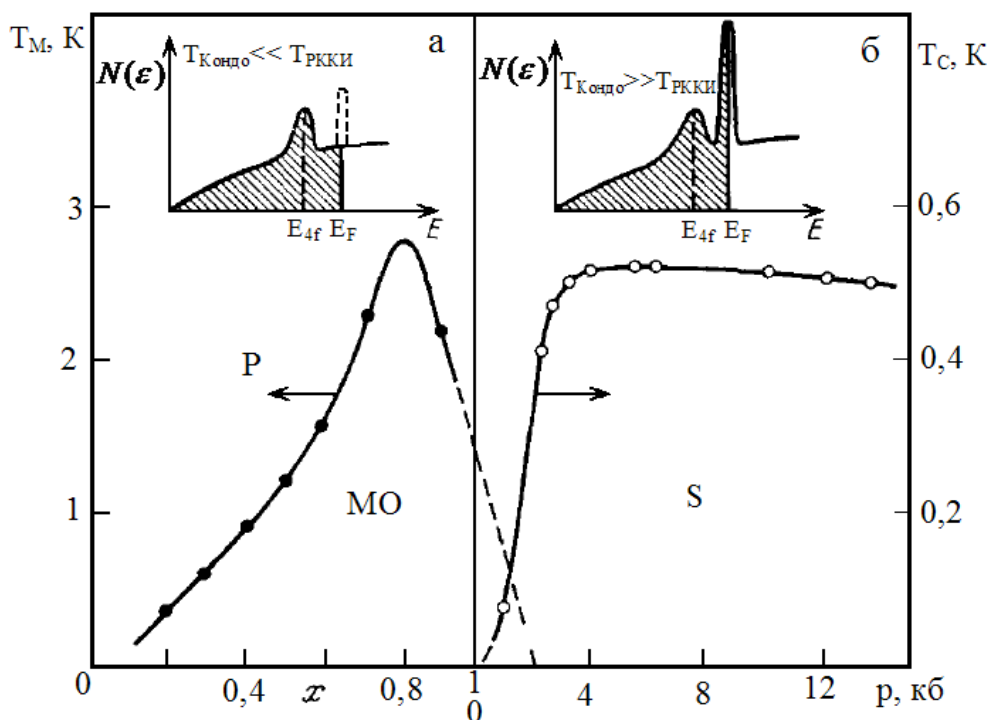


Рис. 16.3. Фазовая диаграмма магнитных и сверхпроводящих свойств системы $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Cu}_2\text{Si}_2$ при разбавлении подрешётки церия и при приложении внешнего гидростатического давления. P – парамагнитная фаза, S – сверхпроводящая, MO – магнитно-упорядоченная (спиновое стекло). Вставки показывают плотность состояний вблизи уровня Ферми в двух крайних случаях: магнитном ($T_{\text{Кондо}} \ll T_{\text{РККИ}}$), (а) и немагнитном ($T_{\text{Кондо}} \gg T_{\text{РККИ}}$), (б).

Вставка на Рис. 13.3., показывает, что в области относительно малых концентраций f-центров (Ce) реализуется магнитный сценарий $T_{\text{РККИ}} \gg T_{\text{Кондо}}$. В этом случае охлаждение неизбежно приводит к установлению магнитного порядка, как это видно и из Рис.14.3. Увеличение концентрации Ce приводит к компенсации магнитных моментов атомов примеси и, следовательно, сначала понижению температуры магнитного упорядочения а затем и полного его исчезновения с фазовой диаграммы. Дальнейшее сближение атомов Ce приводит к возникновению при охлаждении сверхпроводящего состояния. Можно ожидать, что это является следствием возрастающего перекрытия зарядовых осцилляций вокруг f-активной примеси. Действительно, возрастание температуры сверхпроводящего перехода в области давлений 0 – 4 кб указывает на повышение устойчивости сверхпроводящего состояния. Это может указывать на

неполную компенсацию магнитных моментов, возрастающую с ростом давления и, следовательно, возможность сосуществования небольших по величине остаточных моментов со сверхпроводимостью.

Как известно, переход в сверхпроводящее состояние сопровождается образованием бозе-конденсата куперовских пар и формированием на уровне Ферми щели. Это означает скачкообразное уменьшение электронной теплоёмкости γ . Такой скачок действительно наблюдается для НКР и его величина в точности соответствует γ , полученной как это показано на Рис. 15.3. Поскольку эта величина связывается с плотность состояний РАС, то ясно, что именно электроны, локализованные вследствие Кондо-эффекта и обеспечивают сверхпроводимость в этих материалах.

Среди факторов, способствующих сверхпроводимости, следует отметить высокую плотность состояний на уровне Ферми и малые Фермиевские скорости электронов РАС, см. Таблицу 2.3. Второе сближает характерные времена для электронной подсистемы и решётки и благоприятно для усиления электрон-фононного взаимодействия, лежащего в основе сверхпроводимости. Первое же приводит к резкому увеличению диэлектрической проницаемости ε . Действительно, если мы внесём пробный заряд в некий материал, то электроны проводимости будут его экранировать. Однако, принять участие в этом процессе смогут только электроны, чьи энергии будут отличаться от энергии Ферми не более чем на eE , где e – заряд электрона, а E – поле, создаваемое пробным зарядом. Это приводит к следующему выражению для ε [6]:

$$\varepsilon(\vec{k}) = 1 + \frac{4\pi e^2 N(E_F)}{k} \quad (19.3)$$

где \vec{k} - волновой вектор электрона. Поскольку плотность состояний на уровне Ферми в материалах с НКР примерно в 1000 раз выше, чем в нормальных металлах, то во столько же раз сильнее экранировка электрон-электронного отталкивания, препятствующего образованию куперовских пар.

Вообще, формирование узких зон с высокой плотность состояний на уровне ферми оказывает влияние не только на электронные свойства материалов, но и на поведение решётки и термодинамическую устойчивость материалов, в чём мы убедимся в следующих главах.

Литература.

1.3. Ф.Дж.Блатт, П.А.Шредер, К.Л.Фойлз, Д.Грейг «Термоэлектродвижущая сила металлов» М.: Металлургия 1980

- 2.3. Р.Уайт, Т.Джебелл «Дальний порядок в твёрдых телах» М.: Мир 1982
- 3.3. Leo Kouwenhoven and Leonid Glazman «Revival of the Kondo effect»// Physics World Jan. 2001.
- 4.3. В. В. Мощалков, П, Б, Брандт «Немагнитные Кондо - решётки»// Успехи Физических Наук **149б** (1986) № 4 (август) 585-634
- 5.3. В.Л.Бонч-Бруевич, С.Г.Калашникова «Физика полупроводников» М.: Наука 1990
- 6.3. Дж. Займан Принципы теории твёрдого тела Мир, М. 1974 С.174

Глава 4. Поляроны

4.1. Ограниченность адиабатического приближения

Традиционно электрические свойства материалов принято обсуждать в рамках т.н. «адиабатического приближения». Оно основано на большой разнице характерных времён релаксации для электронов проводимости и атомов, составляющих решётку. Причиной тому очень большое различие в массах этих частиц. Действительно, электрон почти в 2000 раз легче протона или нейтрона, а поскольку таких частиц в ядре атома может быть до 200, то различие в массах электронов и ядер составляет $\sim 10^3 - 10^4$ раз. Соответственно, если характерные времена для электронов проводимости составляют $\sim 10^{-14}$ с., то для атомов они находятся в пределах $10^{-11} - 10^{-12}$ с. Следовательно, электроны всегда будут способны отследить изменения в подсистеме атомов, тогда как атомы в большинстве случаев не успевают отреагировать на изменения в электронной подсистеме. Оказывается, это не всегда так. Возможны ситуации, когда взаимодействие электронов проводимости с решёткой приводит к «утяжелению» электронов вплоть до полной локализации. Ясно, что характер такого взаимодействия зависит от природы химической связи в кристалле. Рассмотрим случаи наиболее типичных химических связей – металлическую, ионную и ковалентную.

4.2. Металлы.

В металлах стабильность решётки обеспечивается коллективизированными электронами. Адиабатическое приближение относится к фермиевским электронам, эффективная масса и скорость которых определяются их законом дисперсии. В простейшем случае, для квадратичного закона дисперсии и сферической поверхности Ферми, масса фермиевских электронов $m^* \approx m_0$, где m_0 - масса свободного электрона, а их скорость близка к скорости Ферми $v_F \approx 10^6$ м/с, см. Таблицу 2.3. Минимально возможное время искажения фермиевским электроном решётки определяется наиболее высокой частотой колебания атомов – дебаевской частотой ω_D и составляет половину периода колебания ионов

$$\frac{T}{2} = \frac{1}{2} \frac{2\pi}{\omega_D} \quad (1.4)$$

За это время фермиевский электрон удаляется от области максимальной поляризации решётки на расстояние $\xi = \pi v_F / \omega_D \approx 100$ нм. Искажённая область длиной 2ξ , обладающая положительным зарядом вследствие сближения ионов вокруг

отрицательно заряженного электрона – поляризованная электроном, движется за ним на расстоянии во много раз превышающем межатомные расстояния составляющие $\sim 0,1 - 0,5$ нм. Такое искажение нельзя рассматривать как генерацию электронами акустических или оптических фононов, распространяющихся в виде упругих волн в решётке, так как она осуществляется и при температуре 0 К, когда тепловая энергия колебаний решётки равна нулю и рождение тепловых фононов невозможно. Поэтому такая поляризация решётки связана с рождением и исчезновением виртуальных (существующих очень короткое время) фононов, с частотой порядка дебаевской частоты ω_D .

Принято говорить, что электрон в кристаллической решётке окружён «облаком» виртуальных фононов с дебаевской частотой. Очевидно, что чем больше амплитуда поляризации тем больше рождается виртуальных фононов и тем сильнее связь электрона с решёткой. Энергия взаимодействия электрона с решёткой определяется константой λ_{e-p} электрон-фононного взаимодействия. Величину λ_{e-p} можно выразить через число возбуждаемых виртуальных фононов как отношение энергии поляризации (упругой деформации) E_p решётки в области поляризации к энергии фонона $\hbar\omega_D$. С учётом наличия трёх фононных ветвей λ_{e-p} определяется так:

$$\lambda_{e-p} = \frac{1}{3} \frac{E_p}{\hbar\omega_D} \quad (2.4)$$

За время a/v_F , где a - постоянная решётки, из-за взаимодействия иона массой M с фермиевским электроном, импульс иона изменится на величину:

$$\Delta p = Fdt \approx \frac{e^2}{a^2} \frac{a}{v_F} = \frac{e^2}{av_F} \quad (3.4)$$

Энергия поляризации (смещения) одного иона равна:

$$u^* \approx \frac{\Delta p^2}{2M} = \frac{e^4}{a^2 v_F^2 2M} \quad (4.4)$$

Число ионов в поляризованной области кристалла составит $N \approx 2\xi/a = 2\pi v_F / (a\omega_D)$.

Энергия, связанная с упругой деформацией решётки в поляризованной области, равна:

$$E_p = |u^*|N = |u^*| \frac{2\pi v_F}{a\omega_D} \approx \frac{\pi e^4}{a^3 v_F \omega_D M} \quad (5.4)$$

Учитывая, что $\omega_D = 2\pi\sqrt{\beta/M}$, β - упругая постоянная решётки, и подставляя в (2.4) выражение для E_p (5.4), получаем:

$$\lambda_{e-p} \approx \frac{1}{12\pi} \frac{e^4}{a^3 v_F \hbar \beta} \quad (6.4)$$

При увеличении массы иона M и упругой постоянной β величина λ_{e-p} уменьшается и при $M, \beta \rightarrow \infty$ обращается в 0.

Численные оценки показывают [1.4], что в реальных металлах $\lambda_{e-p} \approx 0,2 - 1,5$. Электрон-фононное взаимодействие в металлах приводит к тому, что эффективная масса электрона проводимости m^* оказывается больше массы «голового» электрона:

$$m_p^* = m^* (1 + \lambda_{e-p}) \quad (7.4)$$

Сильное отставание центра заряда поляризованной области от положения в пространстве самих электронов, его создающих, из-за большой фермиевской скорости исключает возможность их захвата поляризационным облаком. Таким образом, возможность локализации электронов проводимости в поляризованной области металла исключается. Однако наличие поляризационной потенциальной ямы может приводить к образованию связанных парных электронных состояний, образованных двумя электронами с противоположными импульсами и спинами, с энергией связи в трёхмерных металлах порядка нескольких мэВ. Ситуация меняется в том случае, если фермиевская скорость становится намного меньшей, как это наблюдается в уже рассматривавшемся случае тяжёлых фермионов. Действительно, если фермиевская скорость уменьшается примерно в 1000 раз, см. Таблицу 2.3, то расстояние между поляризованной областью и электроном, её создавшим, сокращается до $\sim 0,1$ нм, что вполне сравнимо с характерными межатомными расстояниями. Стало быть, можно ожидать, что понижение фермиевской скорости электронов вследствие формирования ВСС или Кондо-эффекта способны привести к образованию связанных состояний из электрона и вызванной им поляризации решётки.

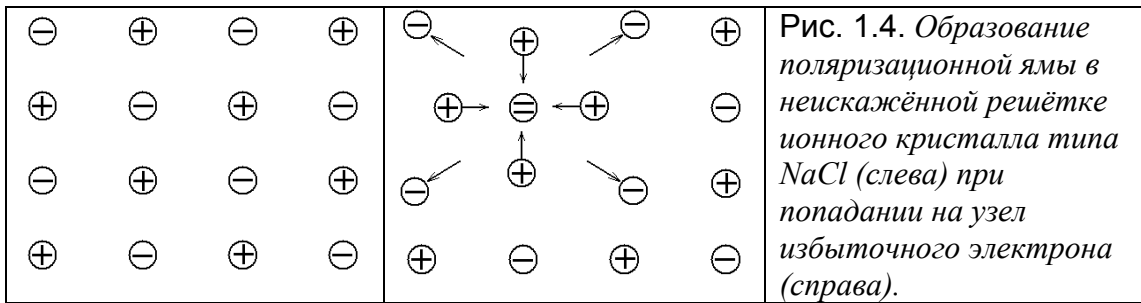
4.3. Ионные кристаллы

Следует напомнить, что ситуация в ионных кристаллах качественно отличается от ситуации в металлах.

Во-первых, решётка ионных кристаллов образована положительно и отрицательно заряженными ионами, удерживаемыми в состоянии равновесия силами электростатического взаимодействия.

Во-вторых, концентрация свободных электронов в ионных кристаллах настолько мала, что электронный газ всегда не вырожден, в результате чего скорость электрона определяется энергией теплового движения ионов решётки. Электроны и фононы

находятся в состоянии термодинамического равновесия, обмениваясь импульсами и энергией. Поэтому, если в металлах скорость движения электронов не зависит от температуры, то в ионных кристаллах при понижении температуры уменьшение скорости движения электронов приводит к снижению величины ξ , в результате чего может возникнуть автолокализация электронов в собственных потенциальных ямах, которые теперь образуются за счёт притяжения электроном положительных ионов и отталкивания отрицательных, см. Рис. 1.4. При этом отрицательные и положительные ионы смещаются друг относительно друга в противоположные стороны, как при оптических колебаниях. Такое смещение ионов эквивалентно возбуждению продольных оптических фононов, длина волны которых может варьироваться в широких пределах, начиная с минимального значения, равного $2a_0$.



Электроны эффективно взаимодействуют только с продольными оптическими фононами, так как только при продольных оптических колебаниях решётки происходит изменение плотности кристалла, приводящее к образованию связанных электрических зарядов и электрического поляризационного поля. Заметим, что электроны эффективно взаимодействуют только с оптическими фононами, длина волны которых превышает расстояние, которое электрон проходит за период колебания решётки $2\pi/\omega_o$, ω_o - частота оптического фонона. Это означает, что электрон всё время находится в потенциальной яме. Если же электрон за время $2\pi/\omega_o$ проходит расстояние существенно превышающее длину волны фонона, то взаимодействие электрона с фононом сильно ослабляется.

Поскольку электроны в ионных кристаллах движутся с тепловыми скоростями, то рождая фонон с волновым вектором k_0 электрон массой m^* получает импульс отдачи $\hbar k_0$ и скорость $\hbar k_0 / m^*$. Это справедливо для однофононных процессов, доминирующих при не слишком сильном электрон-фононном взаимодействии. За время $2\pi/\omega_o$ электрон проходит расстояние $(2\pi/\omega_o)(\hbar k_0 / m^*)$. Стало быть, длина волны фононов λ_o , с которыми электрон эффективно взаимодействует, определяется условием:

$$\lambda_o > \frac{\hbar k_o}{m^* \omega_o} 2\pi \quad (8.4)$$

Так как $\lambda_o = 2\pi/k_o$, находим, что электрон сильно взаимодействует с фононами с волновым вектором

$$k_o < \sqrt{\frac{m^* \omega_o}{\hbar}} \quad (9.4)$$

Используя соотношение неопределённостей $\Delta r \Delta k_o \sim 1$ можно оценить минимальный размер области пространственной локализации такого электрона:

$$\Delta r \approx \sqrt{\frac{\hbar}{m^* \omega_o}} \quad (10.4)$$

Такого рода электрон локализованный в области созданной им же поляризованной области решётки получил название «полярона». Понятие полярона было введено Л.Д.Ландау в 1933 г. на основании примерно следующих рассуждений. Помещённый в решётку неподвижный электрон поляризует её. Электрон может локализоваться в потенциальной яме, которую он создал. По выражению Ландау полярон – это электрон, который сидит в яме, выкопанной им самим. Возникающая поляризация решётки P складывается из поляризации электронных оболочек P_e и поляризации, обусловленной смещением ионов из положения равновесия P_i . Так как поляризация оболочек не зависит от того, локализован электрон или нет (в силу малых времён релаксации электронов), она не влияет на глубину потенциальной ямы. Глубина же потенциальной ямы связана исключительно с поляризацией ионных смещений:

$$P_i = P - P_e \quad (11.4)$$

Полная статическая поляризация P связана с индукцией D электрического поля E соотношением:

$$D = E + 4\pi P = \varepsilon_0 E \quad (12.4)$$

где ε_0 - статическая диэлектрическая проницаемость. Отсюда получаем:

$$P = \frac{1}{4\pi} (D - E) = \frac{1}{4\pi} (D - \frac{1}{\varepsilon_0} D) = \frac{\varepsilon_0 - 1}{4\pi \varepsilon_0} D \quad (13.4)$$

Электронная поляризуемость определяется аналогичным выражением, в котором ε_0 следует заменить на высокочастотную диэлектрическую проницаемость ε_∞ . Тогда

$$P_i = \frac{\varepsilon_0 - 1}{4\pi \varepsilon_0} D - \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi \varepsilon_\infty} D = \frac{D}{4\pi} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) = \frac{D}{4\pi \varepsilon^*} \quad (14.4)$$

где

$$\frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \quad (15.4)$$

есть эффективная диэлектрическая проницаемость. Энергия взаимодействия дипольного момента решётки с полем, созданным электроном, равна $-P_i D/2$. Тогда выражая P_i из формулы (14.4) и учитывая что $D = e/r^2$, получаем для энергии поляризации решётки

$$E_p = -\frac{D^2}{4\pi\varepsilon^*} = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon^*} \int \frac{dV}{r^4} \approx \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon^*} \int_a^\infty \frac{4\pi r^2 dr}{r^4} \approx -\frac{e^2}{\varepsilon^*} \frac{1}{r} \Big|_a^\infty \approx \frac{e^2}{\varepsilon^* a} \quad (16.4)$$

Обрезание интегрирования снизу на расстоянии a связано с тем фактом, что ионы, сдвигаемые электроном, расположены от него на расстоянии $\geq a$. При характерных значениях $\varepsilon_\infty \approx 3$, $\varepsilon_0 \approx 10$ и $a \approx 0,5$ нм [1.4] величина энергии поляризации E_p , рассчитанная по формуле (16.4) составляет $\approx 0,3$ эВ. Полярон, образованный описанным образом, за счёт взаимодействия электрона с продольными оптическими фононами получил название «полярона Фрёлиха» по имени учёного впервые подробно рассмотревшего условие существования и параметры спектра таких квазичастиц.

Поскольку поляризация ионов решётки возбуждает оптические фононы, эффективность поляризации можно характеризовать константой электрон-фононного взаимодействия или связи (2.4). Величина λ_{e-op} определяет число оптических фононов, возбуждаемых в решётке, при энергии поляризации E_p . Условием образования полярона будет условие

$$E_p > W/2 \quad (17.4)$$

где W – ширина исходной зоны, определяющая величину кинетической энергии электрона. Температура T^* , при которой возможно образование полярона, будет определяться условием $T^* \approx |E_p - W|/2k_B$. Поэтому поляроны могут образовываться только в достаточно узкозонных кристаллах с характерной шириной зон $W \approx 0,2$ эВ. При образовании полярона зона сужается и образуется поляронная зона шириной W_p . Её величину можно оценить по формуле [2.4]:

$$W_p = W \exp(-\lambda_{e-op}) \quad (18.4)$$

При энергии полярона $E_p \approx 0,3$ эВ и типичной энергии оптического фонона $\hbar\omega_o \approx 0,3$ эВ величина $\lambda_{e-op} \approx 10$. Отсюда ширина поляронной зоны $W_p = W \exp(-10) \approx 0,2e^{-10}$. Таким образом, ширина поляронной зоны оказывается примерно на четыре порядка меньше ширины исходной электронной зоны. Столь узкая зона может реализоваться

только в идеальных совершенных кристаллах. Любые нарушения структуры кристалла приводят к локализации рассматриваемых поляронов.

При $k_B T > \hbar \omega_o$ полярон может передвигаться термически активированными скачками. Энергия активации должна быть порядка его энергии E_p , т.е. энергии, необходимой для освобождения электрона из поляронной потенциальной ямы.

Всё вышесказанное относится к поляронам, чей радиус области в которой сосредоточен электрон примерно совпадает с размером области поляризованной решётки и по порядку величины равен параметру решётки. Такие поляроны ещё называют поляронами малого радиуса. Однако возможна ситуация когда исходная ширина электронной зоны оказывается намного больше энергии полярона $W \gg E_p$. Тогда возможно образование т.н. полярона большого радиуса, чей радиус локализации велик по сравнению с параметром решётки. Для таких поляронов константа электрон-фононного взаимодействия определяется формулой:

$$\lambda_{e-op} = \frac{e^2 \sqrt{m^* \omega_o}}{2 \omega_o \epsilon \hbar^{3/2}} \approx const \sqrt{\frac{\omega_o}{W}} \quad (19.4)$$

При $\lambda_{e-op} > 10$ образуется полярон большого радиуса, т.е. радиус локализованного состояния электрона, захваченного поляризацией решётки велик по сравнению с её параметром. При слабой электрон-фононной связи $\lambda_{e-op} < 1$ электрон не локализуется в созданной им поляризационной яме, хотя его движение сопровождается поляризацией решётки, движущейся вместе с электроном. Расчёты показывают [1.4], что в случае полярона большого радиуса его масса m_p и энергия E_p равны

$$m_p = \frac{m^*}{1 - \lambda_{e-op}/6}, \quad E_p = -\lambda_{e-op} \omega_o \quad (20.4)$$

Оценим параметры полярона большого радиуса в реальных полупроводниках. Так, например, для EuS $\epsilon_0 = 11,1$; $\epsilon_\infty = 5,0$; $k_O = 267 \text{ см}^{-1}$; и для EuSe $\epsilon_0 = 9,4$; $\epsilon_\infty = 5,0$; $k_O = 182 \text{ см}^{-1}$; (k_O - волновой вектор оптических фононов). Тогда полагая эффективную массу электрона m^* равной массе свободного электрона m_0 , по формуле (19.4) находим $\lambda_{e-op} = 2$ для EuS и $\lambda_{e-op} = 2,5$ для EuSe. Таким образом, в этих материалах понижение энергии электрона за счёт поляронного эффекта составляет $\approx 0,06$ эВ, а эффективная масса возрастает на 30 – 40 %.

Потенциальная энергия электрона взаимодействия двух электронов понижается за счёт экранирования их заряда смещёнными ионами решётки и составляет:

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) = -\frac{e^2}{r\varepsilon^*} \quad (21.4)$$

Обозначим через r_p радиус образованной электроном потенциальной ямы. Для простоты ограничимся случаем изотропной среды. Тогда потенциальная яма будет представлять собой сферическую полость с радиусом r_p . Наинизшее энергетическое состояние электрона в такой потенциальной яме можно определить из условия квантования энергии Бора: длина волны де Бройля λ_B должна быть равна диаметру полости $2r_p$. Отсюда импульс электрона $p = \hbar k = 2\pi\hbar / \lambda_B = \pi\hbar / r_p$, а его кинетическая энергия

$$E_k = \frac{p^2}{2m^*} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* r_p^2} \quad (22.4)$$

Полная энергия электрона в потенциальной яме:

$$E_{tot} = E_k + V(r) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* r_p^2} - \frac{e^2}{r_p \varepsilon^*} \quad (23.4)$$

Минимум полной энергии и соответствующее ему значение радиуса полярона определяются из условия

$$\frac{\partial E_{tot}}{\partial r_p} = 0 \quad (24.4)$$

С учётом этого получаем из выражения (23.4):

$$E_{min} = -\frac{m^* e^4}{2\pi^2} (\varepsilon^*)^2 \hbar^2 = -\frac{e^2}{2r_p \varepsilon^*} \quad (25.4)$$

При значении r_p :

$$r_p = \frac{\pi^2 \varepsilon^* \hbar^2}{m^* e^2} \quad (26.4)$$

Следует заметить, что полученное значение радиуса полярона и соответствующее ему значение полной энергии получено в предположении минимальности кинетической энергии – в предположении, что размер полости совпадает с длиной волны де Бройля. Ясно, однако, что кинетическая энергия может быть и больше, так что размер полости будет совпадать с λ_B / n , где n – целое число. Как следует из формул (22.4) – (26.4) это будет приводить к росту радиуса полярона и постепенному переходу его от полярона малого радиуса к полярону большого радиуса.

4.4. Ковалентные кристаллы

Простой моделью системы с такого рода локализованными электронами может служить модель, предложенная Холстейном [2.4, 3.4]: линейная цепочка атомов или молекул, обладающих незаполненными p- или d-орбиталями ориентированными перпендикулярно оси цепочки, как это показано на Рис. 2.4.

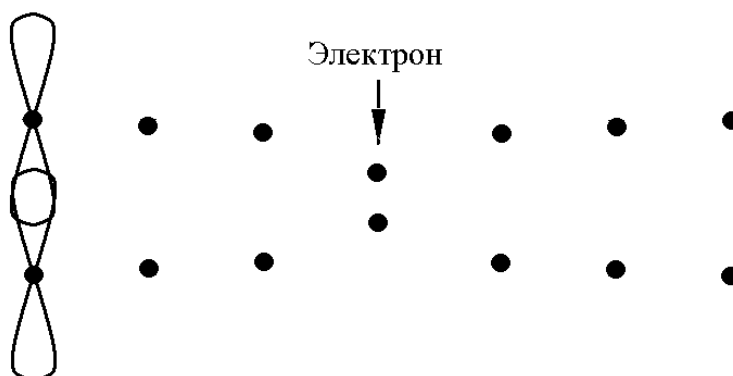


Рис. 2.4. Модель Холстейна: цепочка, состоящая из двухатомных молекул (слева показано перекрытие орбиталей, способных обеспечить ковалентную связь, в случае их заполнения электроном проводимости) захватывает электрон, что вызывает искажение молекулы. При перемещении электрона искажение перемещается вместе с ним. Искривление возникает из-за образования дополнительной ковалентной связи, а не из-за кулоновского взаимодействия. Поэтому такой полярон носит название «акустического».

Если атомы цепочек не могут захватить электрон или его просто нет, то перекрытые орбитали остаются незаполненными и ковалентная связь не возникает. Если же в такую цепочку инжектировать электрон, то, в зависимости от того, способны ли атомы к его захвату или нет, он будет либо свободен либо образовывать локальную ковалентную связь – ковалентный комплекс. В случае успеха формируется «квазимолекула», характеризующаяся как увеличением электронной плотности за счёт захваченного электрона, так и деформацией вследствие изменения равновесного положения атомов, определяемого из решения уравнения Шредингера. В этом случае перераспределения зарядов не возникает – молекула в целом остаётся нейтральной. Поэтому если случай локализации, рассмотренный Ландау можно связывать с взаимодействием электрона проводимости с оптическими фононами – колебаниями решётки, сопровождающимися перераспределением электрических зарядов атомов («оптический полярон» или полярон Фрелиха), то формирование «квазимолекулы» описывается как результат взаимодействия с акустическими фононами – колебаниями друг относительно друга нейтральных фрагментов кристалла («акустический полярон» или полярон Холстейна).

Так же как и в случае оптического полярона в ионных кристаллах, условием локализации этого электрона будет

$$E_p > W/2 \quad (27.4)$$

где W – ширина исходной зоны, определяющая величину кинетической энергии электрона.

При своём движении электрон увлекает за собой и деформацию: при уходе его с данного узла происходит распад ковалентного комплекса, сопровождающийся распадом деформированного состояния, а всё это образуется на том узле, куда перепрыгнул электрон. Ясно, что деформация стоит затрат энергии. Следовательно, она окажется возможной только в том случае, если затраты энергии на деформацию не будут превосходить выигрыша в оной вследствие формирования «квазимолекулы». В этом случае вся конструкция (электрон + искажение решётки) будет двигаться активационным путём с проводимостью:

$$\sigma = \omega a^2 \exp\left(-\frac{U}{2k_B T}\right) \quad (28.4)$$

где a - длина прыжка, ω - частота колебаний атомов, как показано в [5.5], она одинакова для атомов исходного и искажённого комплексов (заметим, что это справедливо только для случая изолированного полярона).

Для ионного кристалла E_p совпадает с U ; для ковалентного же кристалла энергия электрона понижается на величину:

$$U_{cov} = x\omega\sqrt{2ME_p} \quad (29.4)$$

где x - деформация молекулы, M - масса комплекса, E_p - общее понижение энергии всего комплекса. Общее же изменение энергии при локализации электрона таким способом будет составлять [2.4]:

$$E_{tot} = \frac{\hbar^2}{2mr_p^2} - x\omega\sqrt{2ME_p} + \frac{M\omega^2 x^2}{2} \left(\frac{r_p}{a}\right)^3 \quad (30.4)$$

первое слагаемое есть энергия делокализованного электрона (кинетическая энергия электрона), второе - выигрыш в энергии за счёт локализации и третье - изменение энергии системы из-за внесения доп. деформации. Оптимизируя относительно деформации получаем:

$$x_0 = \sqrt{\frac{2E_p}{M\omega^2}} \left(\frac{a}{r_p}\right)^3$$

Минимум энергии такого комплекса будет:

$$E(x_0, r_p) = \frac{\hbar^2}{2mr_p^2} - E_p \left(\frac{a}{r_p}\right)^3 \quad (31.4)$$

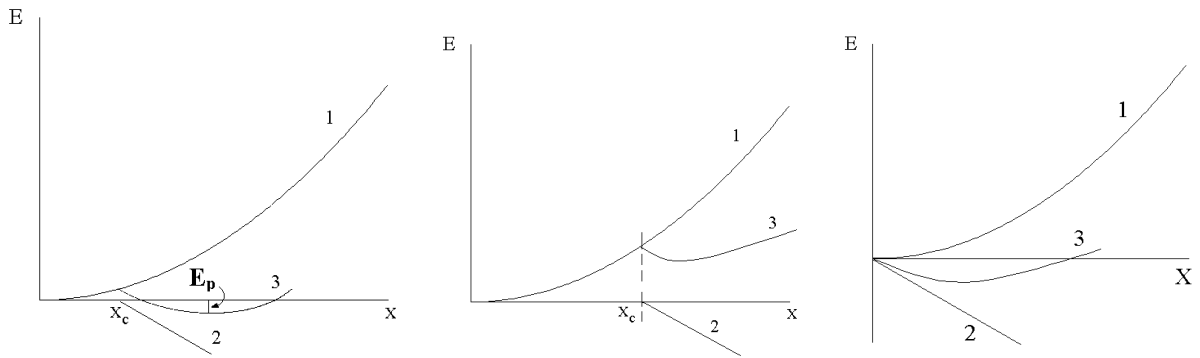


Рис. 3.4. Устойчивость состояния с самозахватом электрона [2.4]. 1 – работа по созданию деформации окружения; 2 – выигрыш в энергии электрона из-за деформации решётки; 3 – результирующая энергия системы. а) Локализованное состояние устойчиво начиная с некоторого критического значения величины деформации, E_p – энергия образования полярона; б) Выигрыш в энергии системы из-за деформации решётки вокруг электрона отсутствует - полярон неустойчив; в) Локализованное состояние устойчиво при сколь угодно малых деформациях – случай заряженной примеси; поляроны, как таковые, не возникают.

Локализация электрона в форме полярона выгодна в том случае, если второй член в (31.4) неотрицателен. Это эквивалентно условию равенства работы по деформации решётки и выигрыша в энергии электрона из-за его локализации. Обозначая [2.4]:

$$A = \omega \sqrt{2ME_p} \quad \text{и} \quad B = \frac{M\omega^2}{2} \left(\frac{r_p}{a} \right)^3$$

получаем условие устойчивости полярона:

$$Ax_0^2 = \frac{1}{2} Bx_0 \quad (32.4)$$

В трёхмерном случае молекулярная деформация может захватить электрон только в том случае, если величина деформации x превосходит критическую величину x_0 . Для этих условий (32.4) следует переписать в виде [2.4]:

$$Ax^2 - B(x - x_0) = 0 \quad (33.4)$$

Условием самозахвата будет:

$$Bx_0 - \frac{B^2}{2A} < 0 \quad (34.4)$$

4.5. Подвижность поляронов

Образование поляронов большого радиуса не приводит к качественному изменению зонного спектра кристалла. Время жизни этих квазичастиц и, соответственно, неопределённость их энергии изменяются при образовании поляронов незначительно. Поэтому поляроны большого радиуса определяются как квазичастицы столь же хорошо

как и фермиевские электроны и электроны и дырки в полупроводниках. При образовании поляронов большого радиуса подвижность квазичастиц уменьшается обратно пропорционально увеличению их эффективной массы, перенормируется также скорость частиц и плотность их состояний.

У поляронов малого радиуса подвижность сильно зависит от температуры. Если в идеальном кристалле при низких температурах волновые функции поляронов перекрываются, то это приводит к образованию поляронной зоны с обычным зонным механизмом проводимости. При этом поляроны малого радиуса ведут себя как квазичастицы с определённым законом дисперсии и квазиимпульсом.

Подвижность поляронов определяется отношением времени релаксации τ в электрическом поле к эффективной массе m^* полярона. Для оптического полярона, возможного в ионных кристаллах, время релаксации определяется рассеянием на оптических фононах. Поскольку концентрация оптических фононов экспоненциально зависит от температуры, то их плотность при низких температурах мала и время релаксации велико. При повышении температуры, по мере увеличения концентрации оптических фононов происходит следующее.

1. Подвижность поляронов уменьшается в результате уменьшения транспортного времени релаксации.

2. Одновременно с этим уменьшается время жизни полярона, которое определяется временем существования конкретного связанного состояния электрона. Возбуждение при нагревании продольных оптических фононов сопровождается изменением дипольного момента элементарных ячеек решётки. Так как электрическое поле диполей убывает достаточно медленно ($\sim 1/r^3$), то во взаимодействии с данным электроном принимает участие одновременно всё большее число элементарных ячеек.

3. Это приводит к увеличению связи электрона малого полярона с решёткой и, соответственно к увеличению его эффективной массы.

4. В результате, при повышении температуры ширина поляронной зоны, которая обратно пропорциональна эффективной массе полярона, уменьшается.

5. Уменьшение времени жизни полярона при рассеянии на оптических фононах увеличивает неопределённость энергии полярона $\Delta\varepsilon \sim \hbar/\tau$. В результате, обычно при температуре $T_D/2$, ширина поляронной зоны становится меньше неопределённости энергии полярона. При этом поляронная зона перестаёт существовать. Такое поведение получило названия «коллапса поляронной зоны» - КПЗ, а температура, при которой оно наблюдается – точкой КПЗ.

6. При более высоких температурах в кристалле образуется система локализованных поляронов малого радиуса и перенос заряда в электрическом поле приобретает прыжковый характер. Он осуществляется путём прыжков поляронов между эквивалентными положениями в решётке.

Прыжковую проводимость носителей заряда в кристалле можно рассматривать как диффузионную, стимулированную оптическими фононами. Поскольку коэффициент диффузии, согласно Аррениусу имеет вид:

$$D = D_0 \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T}\right] \quad (35.4)$$

где E_a - энергия активации, связан с подвижностью ν соотношением Эрнста-Эйнштейна:

$$\nu = \frac{eD}{k_B T} \quad (36.4)$$

см. формулу (17.1) Главы 1, то температурная зависимость прыжковой проводимости локализованных носителей заряда должна иметь вид:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T}\right] \quad (37.4)$$

Сравните с формулой (9.1) Главы 1. При тепловой диссоциации полярона последний распадается вследствие тепловых флуктуаций поляризационной ямы и увеличения кинетической энергии электрона. Поэтому E_a является суммой энергий основного состояния $-e^2/r_p \epsilon^*$ и энергии поляризации $-e^2/2r_p \epsilon^*$, т.е. фактически, энергия активации совпадает с энергией полярона (25.4), так что выражение для проводимости принимает вид:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_{tot}}{2k_B T}\right] \quad (38.4)$$

В случае ковалентных кристаллов образование полярона связано с взаимодействием с акустическими фононами и его температурная зависимость имеет сходный характер.

При высоких температурах полярон движется в кристалле перескоками от узла к узлу с частотой переходов $\omega \exp\left(-\frac{U_{cov}}{kT}\right)$, однако при низких температурах ($T \ll \Theta_D$) Θ_D - температура Дебая или характеристическая температура той связи, искажение которой и создаёт полярон; полярон движется с определённым волновым вектором k и эффективной массой m_p , увеличенной по сравнению с массой свободного электрона:

$$\frac{m_p}{m} = \frac{h}{2m\omega R^2} \exp\left(\frac{2U_{cov}}{h\omega}\right) \quad (39.4)$$

R – длина свободного пробега, а U_{cov} – изменение энергии электрона из-за образования полярона



Результирующая зависимость проводимости поляронов, как оптических, характерных для ионных кристаллов, так и акустических, возможных в кристаллах с ковалентной связью, определяемая их подвижностью приведена на Рис. 4.4.

Очевидно, что температурная зависимость эффективной массы полярона эквивалентна температурной зависимости ширины зоны состояний электронов, образующих поляроны. Поскольку нагрев приводит к увеличению ϵ_0 и, следовательно, увеличению U_{cov} , эффективная масса полярона будет при этом экспоненциально увеличиваться (см. формулу (39.4)). Здесь следует иметь ввиду, что для устойчивого полярона $U_{cov} < 0$. Таким образом, нагрев в области температур $T < T_{min}$ приводит к экспоненциальному уменьшению ширины зоны поляронных состояний – уже упоминавшемуся КПЗ. Температуру T_{min} , при которой теряет смысл понятия эффективной массы называется температурой (или точкой) коллапса поляронной зоны или $T_{\tilde{E}TC}$. Используя простое соотношение, справедливое для свободных электронов: $E_F = p^2/2m^*$, где E_F – энергия Ферми, p – импульс электрона а m^* - его эффективная масса, можно оценить скорость движения электрона V :

$$v = \sqrt{\frac{E_f}{m^*}} \quad (40.4)$$

Легко видеть, что коллапс поляронной зоны приводит к росту эффективной массы, приводит и к уменьшению скорости движения электрона. Следовательно, увеличивается время пребывания электрона на каждом узле решётки (или подрешётки, в которой и происходит образование поляронов). Очевидно, что электрон может двигаться со скоростью намного большей, нежели скорость формирования искажения. Поэтому, принято рассматривать два предельных случая: 1) адиабатический полярон – когда скорость электрона намного превосходит скорость формирования искажения; и 2) неадиабатический полярон – когда скорость движения электрона настолько мала, что решётка успевает принять равновесную искажённую конфигурацию за время его пребывания на узле. Условием применимости адиабатического или неадиабатического приближений служит значение параметра [1.4]:

$$\gamma = \frac{t}{\omega_0} \quad (41.4)$$

где t – время пребывания электрона в поляризованной области кристалла. Адиабатическое приближение применимо когда $\gamma \gg 1$, неадиабатическое – когда $\gamma \ll 1$. Ясно, что в случае зонного переноса, в режиме ТП, режим всегда будет неадиабатическим. В режиме же ЛП время жизни электрона на узле определяется вероятностью его термического возбуждения. Это позволяет предложить ещё один критерий адиабатичности:

$$\gamma = J / \hbar \omega \quad (42.4)$$

где J – энергетическая константа, зависящая от перекрытия волновых функций соседних узлов подрешётки, содержащей поляроны.

Открытым остаётся вопрос о характере перехода между ТП и ЛП - режимами. С одной стороны, в работах [5.4, 6.4], было установлено (теоретически), что этот переход эквивалентен переходу от полярона малого радиуса к полярону большого радиуса. Тогда переход должен быть плавным, поскольку решётка с точки зрения полярона большого радиуса, рассматривается как континуум. С другой стороны, в работе [7.4] было высказано утверждение о ступенчатом переходе. Такой вид перехода обосновывался следующими рассуждениями. Предположим, что мы поместили материал, носителями заряда в котором являются поляроны малого радиуса, в электрическое поле. Возникнет ток, такой, что скорость движения носителей будет прямо пропорциональна приложенному напряжению. Постепенно будем увеличивать напряжение и, следовательно, скорость движения поляронов. Ясно, что для согласованного движения

электрона и вызванного им искажения скорость их перемещения по кристаллу не может быть больше скорости звука. В противном случае, искажение будет не успевать формироваться и ситуация станет аналогичной случаю поляронов в металлах. Но скорость звука зависит от частоты. Стало быть, по мере увеличения скорости движения, от полярона будут «отщепляться» низкочастотные моды искажения, соответствующие меньшей скорости звука и не успевающие следовать за электроном. Искажение начнёт изменяться. Эффективная масса полярона начнёт уменьшаться ступенчато, так что каждая ступенька будет соответствовать отрыву одной из мод искажения. Легко видеть, что рассмотренный процесс совершенно аналогичен переходу между ЛП и ТП – режимами. Поскольку мод искажений может быть несколько, то это приводит к ступенчатому характеру распада полярона. На каждом этапе полярон будет характеризоваться определённой величиной электрон-фононной связи λ и, следовательно, энергией, размером и другими параметрами. Легко видеть, что точно такого же эффекта можно достичь повышением температуры, увеличивающим тепловую скорость движения полярона или уменьшающим время его нахождения на узле.

Критерием правильности того или иного описания этого перехода могли бы служить экспериментальные результаты. Однако, таковые до недавнего времени практически отсутствовали.

4.6. Экспериментальные свидетельства существования поляронов.

В пределе низких концентраций поляронов, в котором и выполнены все вышеприведённые рассуждения, не так-то просто убедиться в поляронной форме локализации носителей заряда. Их легко спутать с другими формами локализации носителей заряда. Действительно, в случае материалов с металлическим типом химической связи поляронная форма локализации приводит только к некоторому возрастанию эффективной массы электронов проводимости. Отделить этот эффект от остальных механизмов взаимодействия электронов с решёткой однозначно практически невозможно. В случае ионных и ковалентных кристаллов «визитной карточкой» поляронов может служить необычная температурная зависимость подвижности, см. Рис. 4.4.

Такого рода зависимости иногда удаётся получить для сильно поляризуемых материалов с относительно высокой электронной проводимостью, см. Рис. 5.4. Однако, и тут не всё так уж просто. Легко видеть, что точно такая же общая зависимость проводимости может быть получена путём комбинации металлического вклада, быстро

убывающего с нагревом и вклада активационного столь же быстро с нагревом возрастающего. Поэтому, полное доказательство может быть получено при наблюдении такой зависимости в широком температурном интервале.

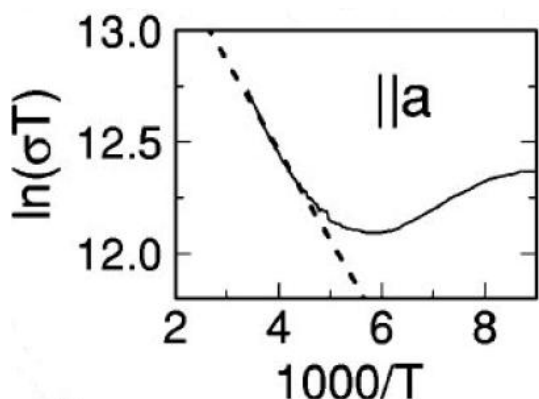


Рис. 5.4. Зависимость проводимости $LaTiO_{3,4}$ от обратной температуры [8.4], полностью соответствующая температурной зависимости проводимости поляронов вблизи температуры КПЗ. Абсолютная величина проводимости составляет $\sim 10^4$ См/см.

Для того чтобы получить такую зависимость требуется выполнить ряд условий: 1) Поляроны должны быть основным, а лучше единственным типом носителей заряда. Действительно, если наряду с поляронами в материале будут присутствовать более подвижные носители, вклад их в общую проводимость почти наверняка превзойдет вклад поляронов и температурная зависимость ничего не будет доказывать. 2) Материал должен быть устойчив в широкой области температур, включая температуры близкие к T_D . Любой фазовый переход или изменение характера электрон-решеточного взаимодействия может привести к искажению характерной температурной зависимости проводимости.

Трудность выполнения этих условий приводит к тому, что убедительные и непротиворечивые доказательства присутствия поляронов оказываются крайне редки, хотя эта модель часто и успешно применяется для интерпретации кинетических свойств многих материалов. Так поляроны привлекались для интерпретации электронных свойств окислов переходных металлов: NiO, MnO, CoO, CuO, ZnO, LnCoO₃, Fe₃TiO₄, TiO₂ и т.п.; атомных и молекулярных кристаллов CO, Ar, N₂ и т.п.; органических полимерных соединений, включая антрацен, ДНК и т.п.; халькогенидов металлов NiCuS₂, NiSSe [2.4, 3.4, 6.4]. Видно, что в большинстве своём это материалы со смешанным типом ионно-ковалентной связи. По причинам трудности определения поляронов в металлах, для такого рода материалов экспериментальные данные отсутствуют.

Для ионно-ковалентных кристаллов наиболее убедительными доказательствами поляронной формы локализации электронов является температурная зависимость ширины спектральных линий. Типичная такая зависимость приведена на Рис. 5.4. Поглощение связано с возбуждением электронов из заполненных состояний на уровень Ферми. Нагрев должен, казалось бы, приводить к уширению таких линий из-за термического размытия

как распределения электронов вблизи E_F , так и из-за разброса кинетической энергии возбуждаемых электронов. Эксперимент же показывает обратное – нагрев приводит к сужению линии. Такое поведение можно объяснить только повышением степени локализации электронов с нагревом, что характерно для поляронов на участке $T < T_{min}$, см.

Рис. 4.4.

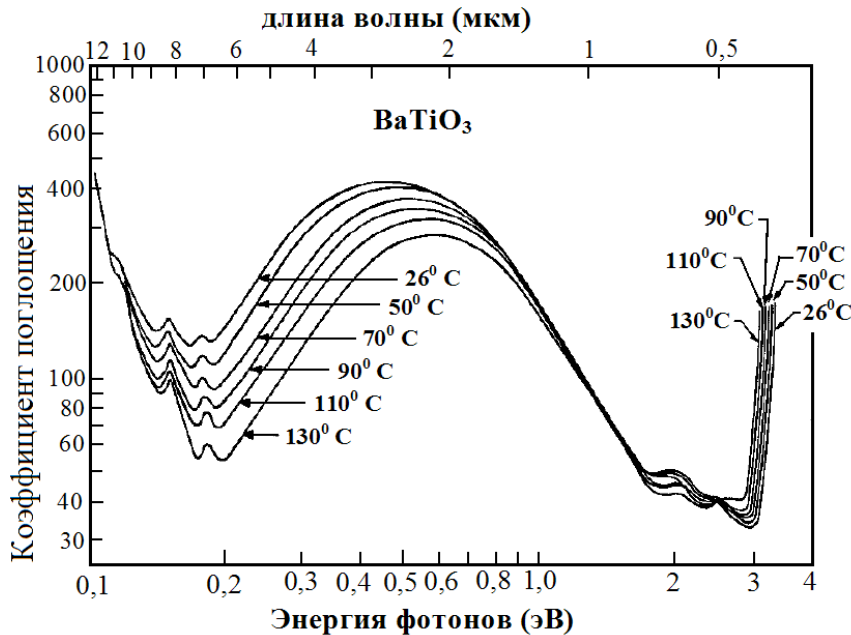


Рис.5.4. Температурная зависимость оптического спектра поглощения $BaTiO_3$ [9.4]. Ширина спектральной линии определяется шириной зоны из которой на уровень Ферми возбуждаются электроны. Видно, что нагрев приводит к сужению линии и, следовательно, зоны, в соответствии с формулами (18.4) и её эквивалентом для ковалентных кристаллов (39.4).

Другой экспериментальный факт, требующий для своего объяснения предположения о поляронной форме носителей заряда, состоит в формировании вблизи уровня Ферми бездисперсионных электронных зон. Для свободного электрона дисперсия (зависимость энергии электрона от его квазиимпульса) имеет вид:

$$E = \frac{p^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (43.4)$$

Если изменять угол наблюдения за импульсом электрона, то при небольших отклонениях от нормали, наблюдаемая его длина (амплитуда) будет изменяться примерно по квадратичному закону. Величина эффективной массы определяет коэффициент пропорциональности, который уменьшается с ростом m^* , см. (43.4). таким образом, увеличение степени локализации электронов, связанное с увеличением их эффективной массы должно приводить к «уплощению» зависимости. Такого рода эффекты

наблюдаются в материалах с сильным электрон-фононным взаимодействием, см. Рис. 6.4. и могут быть связаны с формированием поляронов.

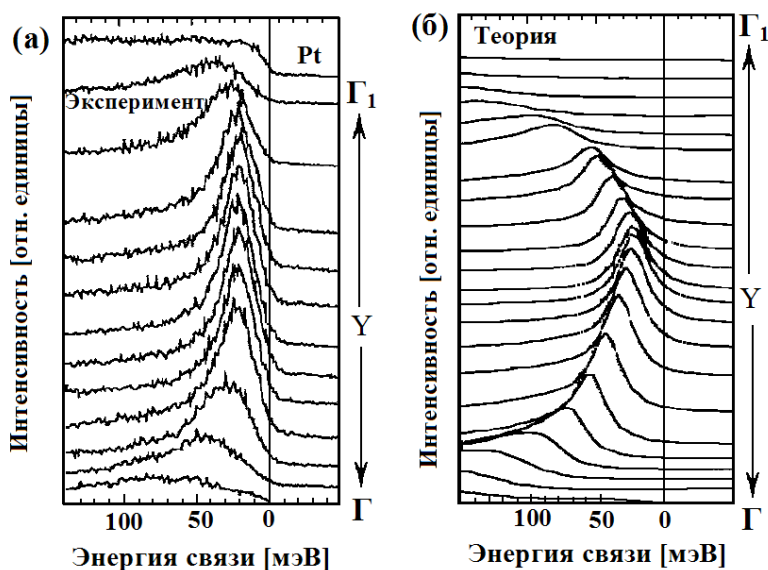


Рис. 6.4. Спектр фотоэмиссии электронов с угловым разрешением $YBa_2Cu_4O_8$ [10.4]. Каждая кривая соответствует спектру снятому под определённым углом, так, что волновой вектор электрона k изменяется от точки Γ до точки Γ_1 зоны Бриллюэна. Изменение угла, под которым наблюдается k приводит к параболической зависимости энергии электронов от угла наблюдения. Однако, расчёт (справа) показывает намного более сильную зависимость, чем эксперимент (слева). Это свидетельствует об увеличенной эффективной массе электрона.

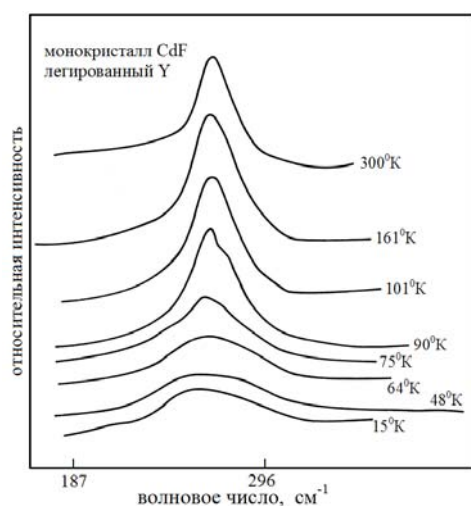


Рис. 7.4. Спектр комбинационного рассеяния монокристалла CdF легированного Y [11.4]. Пик возникает вследствие неупругого взаимодействия излучения с фононами. Видно, что нагрев приводит к формированию новой колебательной моды в кристалле. Она связана с формированием поляризационного искажения вокруг электрона, захваченного примесью (примесный полярон). Здесь атомы Y играют роль подрешётки в которой могут существовать поляроны.

Неприятной особенностью оптических и спектральных результатов, указывающих на возможность увеличения степени локализации электронов при нагреве, является отсутствие уверенности в том, что причиной этому является взаимодействие с решёткой. Действительно, формирование ВСС или какой-нибудь другой механизм рассеяния может приводить к похожим эффектам. Поэтому желательно иметь

доказательства возникновения поляризованных областей решётки при нагреве. Такие доказательства приведены на Рис. 7.4.

К сожалению, получить доказательства присутствия поляронов в материалах с низкой их концентрацией на основании данных по проводимости до сих пор не удаётся. Это и понятно – низкая концентрация при низкой же подвижности не благоприятствуют такому предпринятию.

4.7. Концентрированные поляронные системы

В первой части Главы 4 мы рассмотрели свойства материалов с предельно низкой концентрацией поляронов. Малость их концентрации обеспечивала отсутствие взаимодействия или его слабость. Но что произойдёт в том случае, если концентрация поляронов станет повышаться? Особенно остро такой вопрос стоит для материалов в которых доля узлов, способных к образованию поляронов, задаётся концентрацией примеси.

Предельная концентрация больших поляронов определяется, во-первых, перекрытием полей искажений; а во-вторых, их взаимной экранировкой. Оценка длины экранирования r_S показывает:

$$r_S = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0 d}{m^* e^2}} < 4 \text{ \AA} \quad (44.4)$$

где ϵ_0 – статическая диэлектрическая проницаемость, взятая равной 100; m^* – эффективная масса носителей заряда, взятая для данной оценки как $= 5m_0$; d – характерное межатомное расстояние $\approx 5 \text{ \AA}$. Таким образом, видно, что размер полярона большого радиуса оказывается меньше параметра элементарной ячейки – куски, отстоящие от центра больше, чем на 4 \AA будут забывать к какому именно полю они относятся. Фактически, это означает, что нельзя рассматривать поляроны как некий дефект в регулярной решётке. Поляризованные области решётки сами начинают играть роль регулярных узлов. Следовательно, такого рода поляроны не могут образовываться.

Что же касается поляронов малого радиуса, сосредоточенных в пределах узла, то их предельная концентрация может быть определена из теории протекания, как результат перекрытия полей искажений или как уширения поляронной зоны из-за перекрытия орбиталей локализованных электронов. Пределы протекания на различных решётках приведены в Таблице 4.1.

Из Таблицы 4.1. видно, что в случае двумерных решёток концентрация поляронов может быть весьма значительна, порядка общей концентрации узлов решётки. Это обстоятельство приводит к существенному влиянию поляронного состояния на термодинамику материалов. Вообще, принято пренебрегать вкладом электронной подсистемы в термодинамические функции материалов. Причиной этого является малость количества электронов, способных изменить свою энергию под действием внешних причин – давления, температуры и концентрации. Действительно, для зоны, шириной 1 эВ, доля электронов, содержащихся в полосе kT вблизи уровня Ферми составляет при температуре 100 – 300 К 0,01 – 0,03 от их общего количества.

Таблица 4.1.

Пределы протекания для задачи узлов на решётках различных размерностей. Учитывается взаимодействие только между ближайшими соседями. Результаты для двумерных решёток являются аналитическими, результаты для трёхмерных решёток получены численным моделированием [12.4].

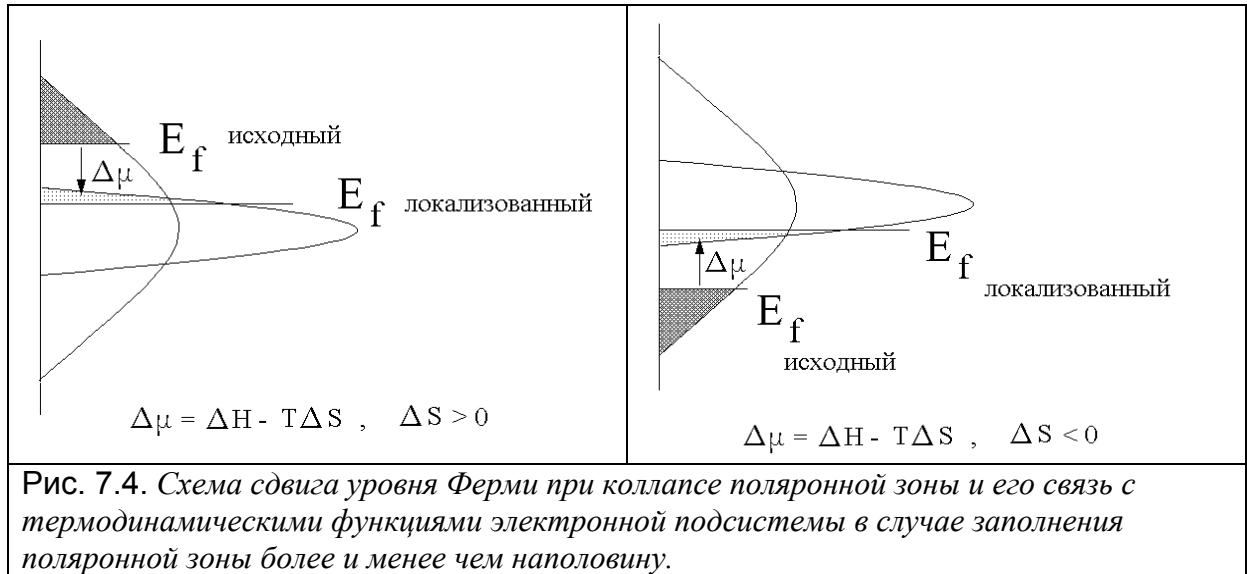
Двумерные решётки	Предельная доля узлов, содержащих поляроны	Трёхмерные решётки	Предельная доля узлов, содержащих поляроны
Шестиугольная	0,7	Простая кубическая	0,307
Квадратная	0,59	ОЦК	0,243
Треугольная	0,5	ГЦК	0,195

Таким образом, если все атомы решётки изменяют своё состояние при внешних воздействиях, то электроны – на уровне малого количества примесей. Ситуация существенно изменяется в случае, когда ширина зоны становится сравнимой с величиной kT . Тогда уже все электроны этой зоны участвуют в формировании термодинамических функций материала. Посмотрим, к чему это приводит.

4.8. Термодинамика концентрированных поляронных систем

Наиболее характерной чертой поляронов является немонотонная температурная зависимость ширины поляронной зоны - ПЗ, проходящая через минимум при температуре коллапса поляронной зоны - $T_{КПЗ}$. Если в предельно разбавленных системах переход через $T_{КПЗ}$ приводил только к изменению кинетических характеристик полярона, то в концентрированном случае он неизбежно приводит к сдвигу уровня Ферми - E_{pol} -

поляронному сдвигу. Эта величина отличается от энергии полярона E_p , поскольку зависит от положения ПЗ относительно уровня Ферми и других зон кристалла.



Схематически сдвиг уровня Ферми при изменении степени локализации поляронов показан на Рис.7.4. для случаев заполнения ПЗ более и менее чем наполовину. Видно, что в случае заполнения более чем наполовину сужение ПЗ приводит к понижению уровня Ферми. Поскольку энергия Ферми есть ни что иное как химический потенциал электронов, то его понижение обеспечивает общее понижение свободной энергии кристалла и, следовательно, является термодинамически выгодным процессом. В случае же заполнения ПЗ менее чем наполовину ситуация симметрична и сдвиг уровня Ферми при КПЗ термодинамически невыгоден. Общая зависимость величины и знака сдвига уровня Ферми при КПЗ показана на левой части Рис.8.4. то одна из половин соответствует проигрышу в свободной энергии электронной подсистемы, а другая выигрышу. Поскольку ситуация симметрична, то, в общем, всё равно какой части приписать проигрыш а какой выигрыш. Исторически так сложилось, что отрицательный сдвиг уровня Ферми принято связывать с проигрышем в свободной энергии Рис. 7.4., правая часть, а положительный – с выигрышем Рис. 7.4., левая часть. В случае же заполнения ПЗ точно наполовину КПЗ не вызывает никакого сдвига уровня Ферми, см. Рис.8.4., правая часть. Следует отметить, что такой характер изменений энергии Ферми возможен только в модельном варианте отсутствия других зон кристалла, обладающих той же энергией, хотя и при других значениях волнового вектора электрона k . В случае же наличия таких зон при сдвиге уровня Ферми возможен обмен электронами между ними и ПЗ и картина становится несколько сложнее.

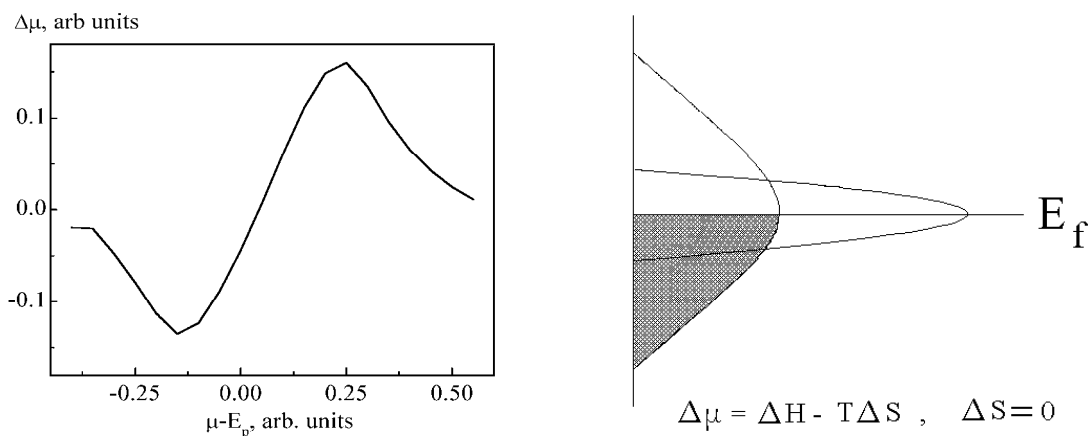


Рис. 8.4. Слева зависимость сдвига уровня Ферми при КПЗ от степени заполнения ПЗ. Значение 0 определяет заполнение ПЗ точно наполовину. Справа показано, что при таком заполнении КПЗ не сопровождается сдвигом уровня Ферми.

Из приведённых на Рисунках 7.4. и 8.4. представлений следуют многие необычные свойства концентрированных поляронных систем. Во-первых, отсюда вытекает, что переход от режима ТП к режиму ЛП не может быть плавным. Действительно, если изменение свободной энергии ΔG при переходе изменяется по величине, то его первая производная терпит разрыв. Стало быть, такой переход должен являться фазовым переходом первого рода. Характерным признаками таких фазовых переходов является наличие теплового эффекта и, связанных с ним, эффектов гистерезиса. Экспериментальная проверка этого вывода может быть сделана очень просто: достаточно изучить переход между режимами ТП и ЛП в материале с изменяемой концентрацией поляронов, в интервале, включающем разбавленный и концентрированный случай. Но сначала следует задуматься над вопросом: а какой вид будет иметь температурная зависимость проводимости в случае концентрированной поляронной системы? Чем она будет отличаться от зависимости, показанной на Рис.4.4.? Очевидно, что наличие перехода первого рода в области перехода между режимами ТП и ЛП должно приводить к нарушению плавности поведения подвижности полярона.

4.9. Интеркалатные соединения как модельные материалы для изучения поляронов.

В отличие от ситуации, рассмотренной в первой части Главы 4, когда полярон мог рассматриваться как изолированная частица, ситуация для концентрированных поляронных систем не поддаётся пока столь же строгому теоретическому описанию. Результаты, полученные в этом пределе, являются, скорее, качественными. Их преимущество в том, что они легко получают экспериментальную проверку. Действительно, если обнаружить влияние поляронов на какие-нибудь свойства материала

при предельно низкой их концентрации очень трудно, то в ситуации, когда они играют доминирующую роль в процессах переноса и термодинамике электронной подсистемы эта проблема решается намного проще.

Поскольку основные результаты для концентрированных поляронных систем получены экспериментально, то начнём с разбора «театра экспериментальных действий» - модельных материалов в которых поляронные эффекты хорошо наблюдаются. Таковыми оказались интеркалатные соединения дихалькогенидов титана. Причём наиболее ярко поляронные эффекты проявляются в одном из них = Ag_xTiTe_2 . Давайте, познакомимся с ним поближе.

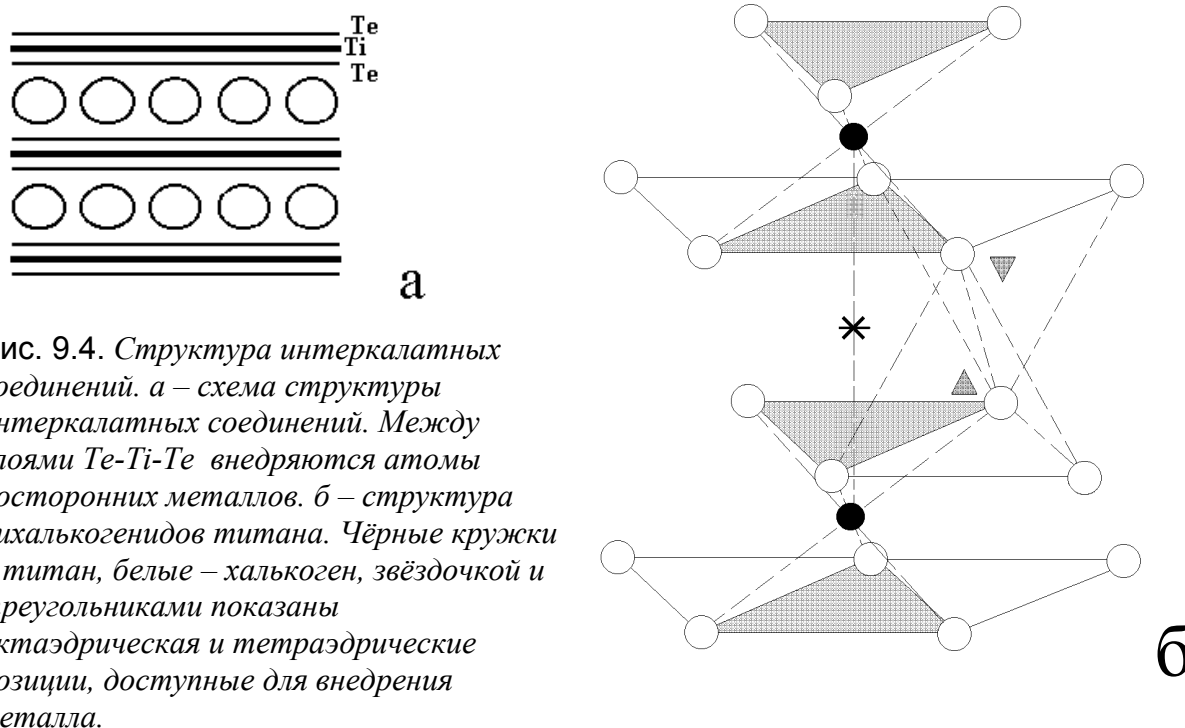


Рис. 9.4. Структура интеркалатных соединений. а – схема структуры интеркалатных соединений. Между слоями Te-Ti-Te внедряются атомы посторонних металлов. б – структура дихалькогенидов титана. Чёрные кружки – титан, белые – халькоген, звёздочкой и треугольниками показаны октаэдрическая и тетраэдрические позиции, доступные для внедрения металла.

Общая структурная схема интеркалатных соединений показана на Рис.9.4.а. Эти соединения состоят из структурных фрагментов основной решётки (хозяина), между которыми могут быть обратимым образом внедрены посторонние атомы или молекулы (гости). В интересующем нас случае дихалькогенидов титана слои решётки-хозяина состоят, как это показано на Рис.9.4.б., из двух гексагональных слоёв халькогена между которыми в мотиве ГПУ упакован гексагональный же слой титана. Пространство между такими сложными слоями, получившими в литературе название «сэндвичей» за очевидное сходство с бутербродом, доступно для заполнения посторонним объектам. В интересующем нас случае это атомы различных металлов. Из симметричных соображений можно выделить два набора позиций, которые могут занимать внедрённые в межслоевое пространство атомы. На Рис. 9.4.б. они показаны звёздочкой и треугольниками. В

интересующем нас случае заполняются только центральные октаэдрические позиции, отмеченные звёздочкой.

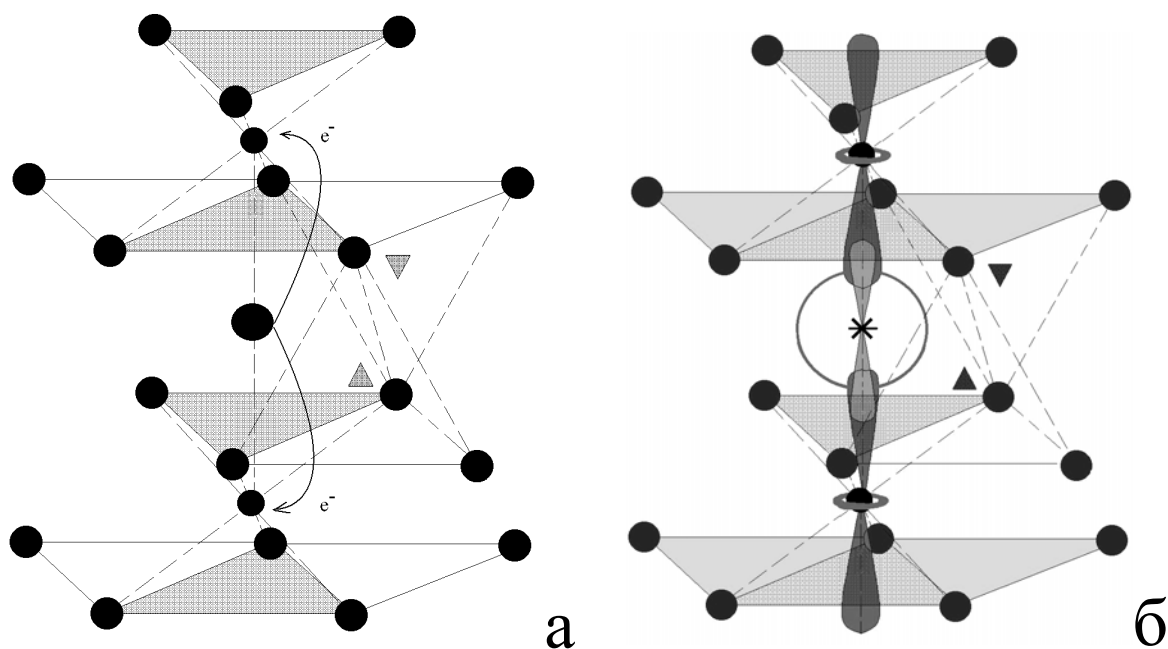


Рис. 10.4. Два вида химической связи «гостя» с «хозяином» в интеркалатных соединениях а – ионный тип связи, основанный на передаче электронов от «гостя» к «хозяину»; б – ковалентная связь за счёт гибридизации валентных состояний примеси – s или d – симметрии и $Ti3d_{z^2}$ - орбитали, выделенной тёмным цветом.

При внедрении химическая связь между «гостем» и «хозяином» может образовываться двумя способами. Во-первых, за счёт переноса электронов от «гостя» к «хозяину». Действительно, поскольку халькоген забирает два электрона, да ещё их два атома на каждый атом титана, то общее количество электронов, отдаваемых титаном, составляет 4. Атом титана с таким зарядом способен отобрать несколько электронов у любого из металлов Периодической таблицы. Тогда связь имеет ионный характер и является результатом притяжения между ионизованным остатком «гостя» и отрицательно заряженной решёткой «хозяина». При этом «гость» раздвигает слои «хозяйской» решётки на величину своего диаметра. Стало быть, межслоевое расстояние при таком процессе возрастает с ростом концентрации внедрённых атомов. Другой вариант химической связи возможен за счёт перекрытия валентных орбиталей атомов решётки-«хозяина» и валентных же орбиталей «гостя». Это приводит к формированию локальных ковалентных связей «гостя» с ближайшим окружением решётки. Такие связи приводят к уменьшению межслоевого расстояния в решётке-«хозяине». Расчёты показывают, что наиболее склонны к участию в формировании ковалентных связей $Ti3d$ – орбитали, одна из которых ($Ti3d_{z^2}$) направлена непосредственно на внедрённый атом.

То, какой тип химической связи реализуется, зависит от заряда «гостя». Если он достаточно велик, то электроны будут поделены между ним и ближайшим окружением решётки, основную роль в котором играет $Ti3d_{z^2}$ -орбиталь. При этом электрон будет локализован в области решётки, захватившей его в гибридную орбиталь. Если же нет, то электрон оказывается равномерно распределён по всему «сэндвичу» и материал демонстрирует металлические свойства. Ясно, что нагрев, приводя к повышению кинетической энергии электрона, может обеспечить его отрыв от центра локализации. Следовательно, критическая величина заряда, необходимая для захвата и удержания электрона, зависит от температуры. Стало быть, и устойчивость центров локализации зависит как от заряда примеси, так и от температуры. Но дело не только в этом.

Проблема состоит в том, что образование ковалентных связей сопровождается деформацией решётки и, следовательно, требует затрат энергии, см. формулу (32.4). Однако энергия деформации зависит от температуры, при которой протекает процесс. Действительно, в пределе низких температур, где выморожены все фононы, включая акустические, деформация становится невозможной. В пределе высоких температур амплитуда термических колебаний становится сравнима с величиной сдвигов атомов из-за деформации. Ясно, что тогда невозможно отличить деформированный узел решётки от недеформированного и понятие деформации теряет смысл. Таким образом, в высоко- и низко- температурном пределе ковалентные связи в интеркалатных соединениях дихалькогенидов титана становятся невозможны, они существуют в области температур, близкой по своему смыслу к T_{\min} с Рис. 4.4. Следовательно, можно ожидать существования соответствия между зарядом интеркаланта и температурным интервалом устойчивости ковалентных связей. Вообще, общая эволюция подвижности электронов в таких системах – локализация в ограниченном интервале температур и металлизация за его пределами – совпадает с ожидаемой для поляронов, Рис.4.4. Это обстоятельство позволило рассматривать электроны, захватываемые ковалентными связями как акустические поляроны.

Ясно, что поскольку любой материал устойчив в ограниченном интервале температур, за пределами которого плавится, возгоняется или претерпевает фазовый переход другого типа, например, с изменением структуры, то для наблюдения поляронов требуется, чтобы интервал устойчивости ковалентных связей попадал внутрь интервала устойчивости самого материала. Это условия наиболее легко выполняется для металлов, чьи заряды, после ионизации, оказываются близки к пограничным между обеспечивающим ковалентный и ионный характер химической связи. Экспериментально установлено, что наиболее близок к этому заряд иона серебра. А поскольку теллур

является наиболее поляризуемым из халькогенов, что облегчает формирование искажения решётки, то наилучшим материалом для изучения поведения концентрированных поляронных систем является дителлурид титана, интеркалированный серебром - Ag_xTiTe_2 .

Параметры решётки, измеренные при комнатной температуре, обнаруживают сближение слоёв решётки-«хозяина» при внедрении серебра, Рис. 11.4. Как уже отмечалось, это указывает на формирование ковалентных связей между «гостем» и «хозяином».

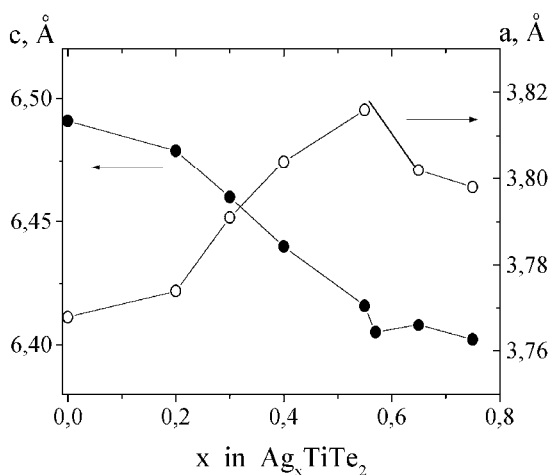


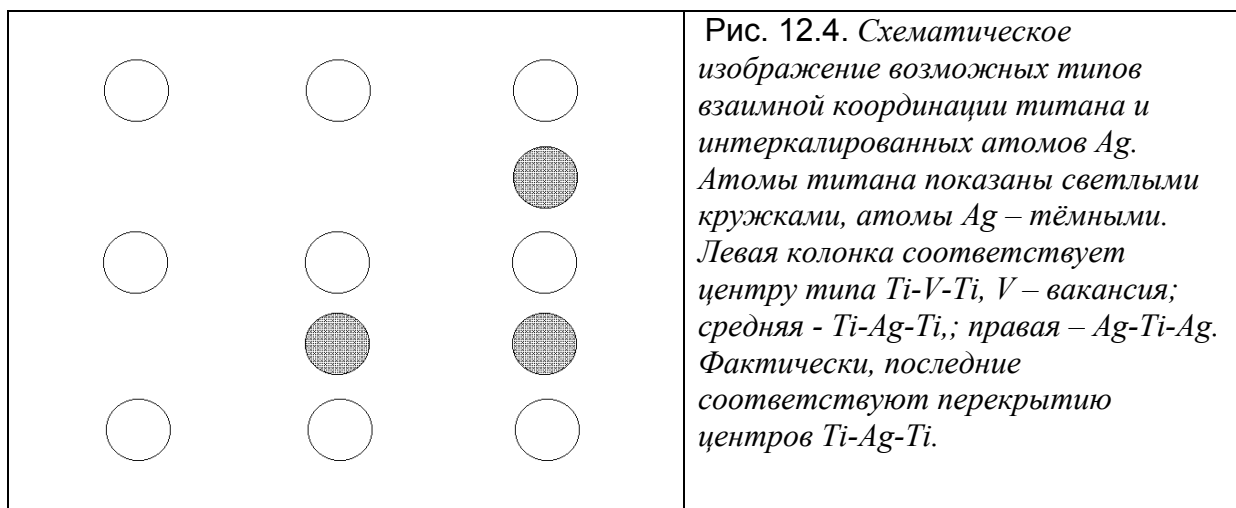
Рис. 11.4.
Концентрационная зависимость параметров решётки Ag_xTiTe_2 при комнатной температуре.

К этому же выводу приводит наблюдаемое падение проводимости по сравнению с исходным TiTe_2 примерно в 1000 раз. При этом величина проводимости практически не зависит от содержания серебра в области концентраций $x < 0,5$. Такое поведение объясняется формированием ковалентных центров, захватывающих как электроны, внесённые с серебром, так и собственные электроны проводимости TiTe_2 . Действительно, если в формировании рассматривавшихся в первой части Главы 4 поляронов принимали участие все узлы решётки, то в случае, когда полярон образуется с участием примеси, таковыми могут быть только узлы, пространственно близкие к атому примеси. Ясно, что когда концентрация примеси мала, то и узлов таких будет мало. А потому расстояние между ними станет большим. Если при этом проводимость будет осуществляться прыжками электронов с узла на узел, то вплоть до достижения концентрацией примеси величины, обеспечивающей поддержание расстояния между узлами по которым прыгают электроны, не меньшим чем длина прыжка, проводимость будет практически отсутствовать. Ибо электронам не удастся допрыгнуть до ближайшего узла. Стало быть, в этой области концентраций проводимость за счёт внесённых с серебром электронов будет просто равна нулю.

Рассчитать концентрацию примеси, при которой становится возможной проводимость за счёт примесных электронов можно с помощью теории протекания [Эфр]. Задача сводится к задаче узлов – то есть, следует подсчитать вероятность возникновения

такой конфигурации узлов, координированных примесью, чтобы электрон мог, перепрыгивая с узла на узел, пропутешествовать через весь макроскопический образец. Тогда посмотрим, а какие конфигурации примеси вообще возможны в структуре Ag_xTiTe_2 ?

Как видно из Рис. 9.4.б., возможны три принципиально разных конфигурации, см. Рис. 12.4: Ti-вакансияTi; Ti-Ag-Ti; и Ag-Ti-Ag.



Поскольку структурный анализ не выявляет никаких упорядочений серебра вплоть до состава $x = 0,65$, то в этой области центры можно считать неупорядоченными. Да и при больших значениях x порядок устанавливается только вдоль плоскости, то есть, характер возможного перекрытия центров не изменяется. Это позволяет использовать подход теории протекания в приближении случайного распределения центров во всей области концентраций серебра. При этом следует иметь ввиду, что взаимное плоское расположение центров подчиняется геометрии узлов решётки-«хозяина», поскольку в формировании центров участвуют атомы Ti.

Задача для протекания в двумерных сетках имеет аналитическое решение и для интересующего нас случая (такие решётки в теории протекания получили название треугольных, поскольку допускают разбиение на правильные треугольники) протекание достигается при концентрации центров 0,5 от полного числа узлов решётки. Поскольку вероятность заполнения серебром некое произвольно выбранного узла равна x , а вероятность его отсутствия в произвольном узле $(1-x)$, то вероятности образования всех конфигураций получаются комбинированием этих вероятностей. Легко подсчитать концентрацию каждого типа узлов в зависимости от общей концентрации серебра x :

$$\begin{aligned}
 n(Ti - V - Ti) &= (1 - x) \\
 n(Ti - Ag - Ti) &= x(1 - x) \\
 n(Ag - Ti - Ag) &= x^2
 \end{aligned}
 \tag{45.4}$$

Поскольку протекание достигается при доле проводящих узлов 0,5 от общего их числа, то чтобы определить какие именно узлы участвуют в проводимости следует приравнять этой величине концентрацию узлов, содержащих серебро:

$$\begin{aligned} x(1-x) &= 0,5 \\ x^2 &= 0,5 \end{aligned} \quad (46.4)$$

или

$$x^2 + x(1-x) = 0,5 \quad (47.4)$$

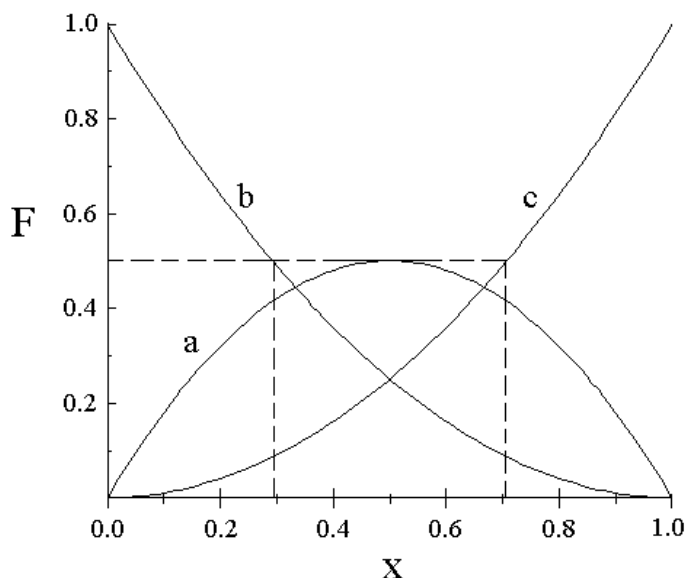


Рис. 13.4. Зависимости концентраций центров: Ti-Ag-Ti (кривая a), Ti-V-Ti (кривая b) и Ag-Ti-Ag (кривая c) от содержания серебра x в Ag_xTiTe_2 . Штриховой линией показано значение порога протекания $x = 0,5$.

Последнее будет справедливо в том случае, если в проводимости участвуют как центры типа Ti-Ag-Ti так и Ag-Ti-Ag. Графическое решение (46.4) показано на Рис. 13.4. Видно, что в случае проводимости по одному типу центров протекание возможно только в подрешётке Ag-Ti-Ag. Если же допустить протекание типа (47.4), то справедливо будет:

$$x^2 + x(1-x) = x^2 + x - x^2 = x \quad (48.4)$$

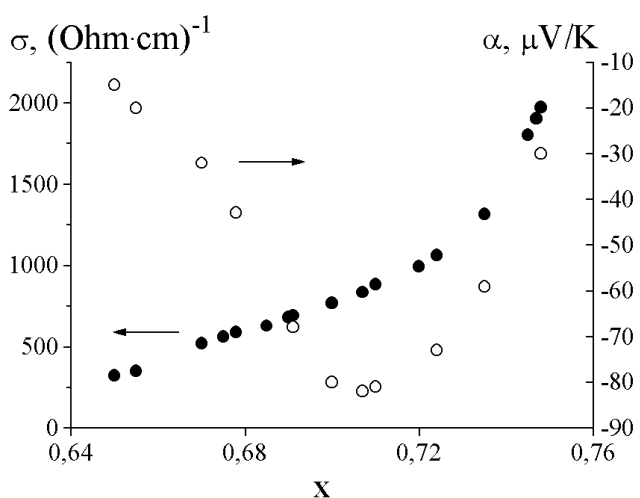


Рис. 14.4. Концентрационная зависимость проводимости и термоЭДС вблизи порога протекания в подрешётке центров Ag-Ti-Ag. Пороговая концентрация, вычисленная в рамках теории протекания (задача узлов, взаимодействие только между ближайшими соседями) соответствует $x = 0,703$. Вблизи этой концентрации наблюдается излом на зависимости $\sigma(x)$ и при $x > 0,703$ проводимость растёт быстрее с ростом x.

То есть, протекание будет достигаться при $x = 0,5$, что и согласуется с экспериментальными данными.

Любопытно отметить, что дальнейшее увеличение концентрации центров до следующего порога, соответствующего протеканию только в подрешётке центров Ag-Ti-Ag – $x = 0,707$, соответствует дальнейшему увеличению проводимости.

Температурные зависимости проводимости, приведённые на Рис. 15.4., показывают, что проводимость при комнатной температуре изменяет свой характер от прыжковой (возрастающей по величине с ростом температуры) до металлической (уменьшение проводимости при нагреве). Ясно, что если порог $x = 0,5$ связан с возможностью электрону перепрыгнуть с центра на центр, то дальнейшее увеличение концентрации центров может обеспечить прямое перекрытие волновых функций электронов. В этом случае проводимость станет металлической.

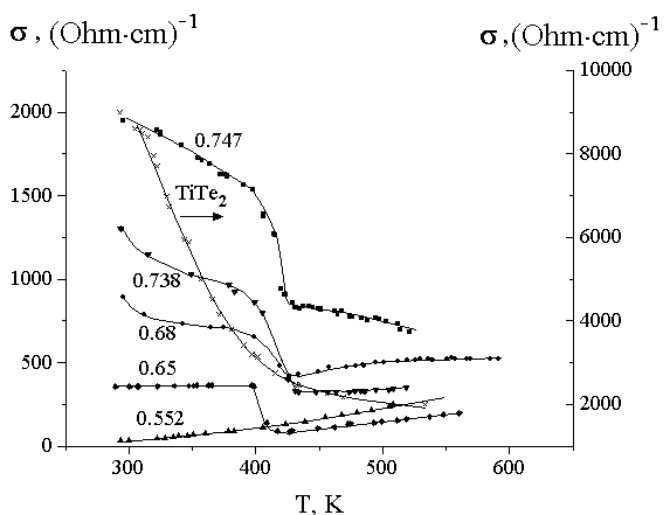


Рис. 15.4. Температурная зависимость проводимости σ Ag_xTiTe_2 вблизи точки КИЗ ($T_{\text{КИЗ}} = 420$ K). Резкое изменение проводимости вблизи $T_{\text{КИЗ}}$ имеет скачкообразный характер и демонстрирует температурный гистерезис. Видно, что в области относительно малых концентраций серебра ($x = 0,552$) скачок на зависимости $\sigma(T)$ отсутствует.

При этом концентрационная зависимость плотности состояний экспериментально определяется из концентрационной зависимости магнитной восприимчивости Паулиевского типа. Её величина прямо пропорциональна плотности состояний на уровне Ферми. Следовательно, концентрационная зависимость $\chi(x)$, показанная на Рис. 16.4. описывает плотность состояний, сканируемую уровнем Ферми при изменении концентрации электронов, вносимых с серебром.

Область $x > 0,65$ соответствует попаданию на уровень Ферми зоны с высокой плотностью состояний. Поскольку такая зона не наблюдается в случае внедрения щелочных металлов, с зарядом меньше критического, то такая зона должна быть связана с формированием ковалентных центров (поляронов). В этом случае поляронная зона оказывается расположенной непосредственно на уровне Ферми, что и позволяет проверить экспериментально рассуждения, иллюстрируемые Рис. 7.4. и 8.4.

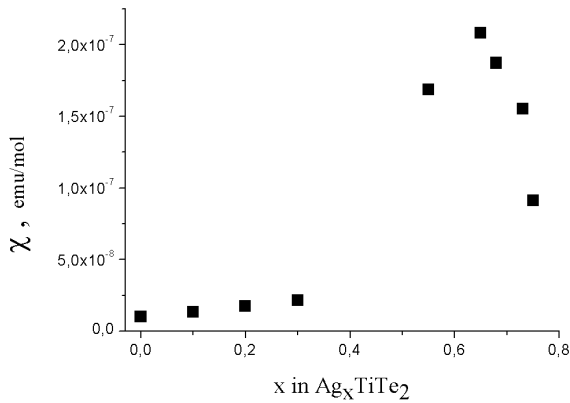


Рис. 16.4. Зависимость магнитной восприимчивости χ Ag_xTiTe_2 от содержания серебра. Поскольку χ прямо пропорциональна плотности состояний на уровне Ферми, форма зависимости $\chi(x)$ отражает прохождение уровнем Ферми области высокой плотности состояний (поляронной зоны - ПЗ). Видно, что все зависимости проводимости, Рис. 15.4., кроме $x = 0,552$ измерены для случая заполнения ПЗ больше чем наполовину.

Действительно, температурная зависимость проводимости, Рис.15.4., оказывается очень похожей на зависимость подвижности поляронов, показанную на Рис.4.4. Это и не удивительно. То обстоятельство, что ПЗ расположена непосредственно на уровне Ферми, означает, что концентрация электронов проводимости, по крайней мере, в первом приближении, не зависит от температуры. Следовательно, зависимость $\sigma(T)$ определяется температурной зависимостью подвижности электронов проводимости. И, в точном соответствии с Рис.4.4., нагрев приводит к изменению типа проводимости от металлического к активационному. Различие состоит в наличии скачка величины проводимости вблизи T_{min} . Такой скачок следует связать со сдвигом уровня Ферми, характерного для концентрированных поляронных систем.

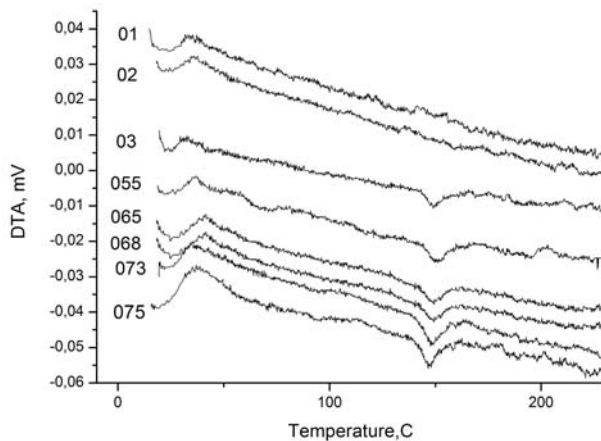


Рис.17.4. ДТА – зависимости системы Ag_xTiTe_2 . Видно, что в области $T \approx 140$ C наблюдается особенность, соответствующая эндотермическому эффекту. При $x = 0,1$ и $0,2$ эта особенность отсутствует.

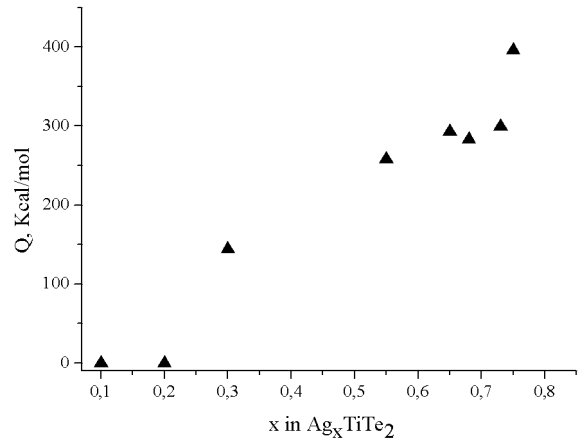


Рис.18.4. Величина теплового эндотермического эффекта Q , сопровождающего переход между ТП и ЛП режимами в Ag_xTiTe_2 . Видно, что Q становится равным нулю при $x < 0,3$.

Однако, поскольку E_F есть ни что иное, как химический потенциал электронов μ_e , то его скачкообразное изменение должно сопровождаться общим изменением свободной энергии кристалла и, следовательно, фазовым переходом первого рода. Действительно, на

температурных зависимостях ДТА-сигнала наблюдается тепловой эффект Q , связанный с поглощением тепла при нагревании, Рис.11.4. Его величина растёт с ростом концентрации серебра, однако равным нулю величина Q становится при концентрации серебра $x > 0,3$ см. Рис.17.4. и 18.4. Любопытно отметить, что область $x > 0,707$, соответствующая протеканию в подрешётке центров Ag-Ti-Ag, характеризуется более быстрым увеличением Q с ростом x . Вероятно, это связано с увеличением амплитуды изменения ширины ПЗ при КПЗ из-за увеличения её ширины при комнатной температуре.

Граница между областью концентраций серебра, где КПЗ сопровождается фазовым переходом первого рода и областью, где его признаки отсутствуют, совпадает с порогом протекания в подрешётке центров Ti-V-Ti. В этой области концентрации серебра ($x < 0,3$) протекание возможно только в подрешётке центров, не содержащих серебра и, следовательно, поляронов. Все остальные центры оказываются изолированными и ситуация в точности соответствует рассмотренной в первой части Главы 4.

4.10. Эффекты, сопровождающие коллапс поляронной зоны в концентрированных поляронных системах

Итак, сдвиг уровня Ферми при КПЗ приводит к тому, что для концентрированных поляронных систем (КПС) этот переход оказывается или сопровождается фазовым переходом первого рода. Но при таком переходе всегда формируется область смеси фаз. Какие же фазы появляются при КПЗ?

Для материалов с заполнением ПЗ больше чем наполовину, см. Рис. 7.4., ответ прост: при, например, нагреве формируются области, в которых произошла локализация поляронов. Поскольку этот процесс требует затрат энергии, то общая температура кристалла остаётся постоянной, поддерживая делокализованное состояние в остальных областях кристалла. Полная аналогия с процессом плавления, где переход в жидкую фазу требует теплоты и поддерживает температуру образца постоянной вплоть до полного расплавления. Такие области не отличаются химическим составом. Однако, в случае заполнения ПЗ менее чем наполовину процесс локализации при КПЗ сопровождается проигрышем в свободной энергии (отрицательное изменение химического потенциала электронов $\Delta\mu_e$ - отрицательный поляронный сдвиг). Казалось бы, при таких условиях КПЗ просто невозможен. Тем не менее, эксперимент показывает, что такой переход происходит. При этом происходит разбиение однородного материала на области с повышенной концентрацией электронов, примерно соответствующей заполнению ПЗ наполовину, как это показано на правой части Рис.19.4.

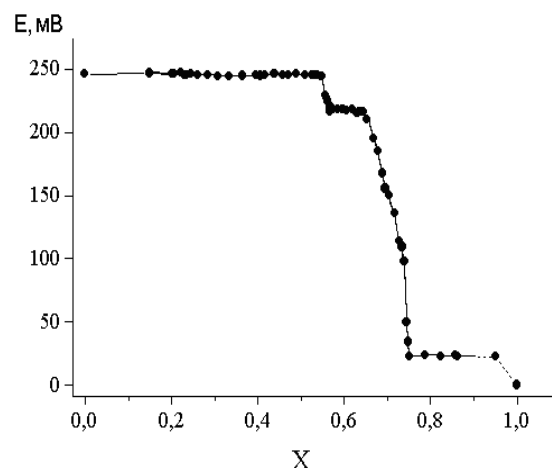
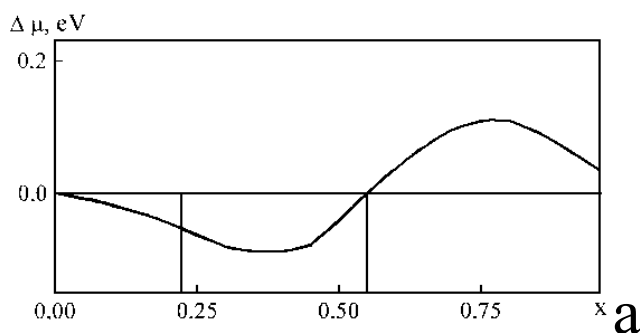


Рис. 19.4. а - зависимость сдвига уровня Ферми при КПЗ от концентрации серебра в Ag_xTiTe_2 ; б - экспериментальная зависимость свободной энергии образования Ag_xTiTe_2 от концентрации серебра в области температур выше точки КПЗ.

б

Хорошей иллюстрацией могут служить экспериментальные результаты для системы Ag_xTiTe_2 , показанные на Рис.19.4. Вычисленный сдвиг уровня Ферми при переходе от широкой ПЗ к узкой, аналогично Рис. 8.4., но с учётом конкретных значений плотностей состояний зоны проводимости, валентной зоны и ПЗ показан на верхней части Рис.19.4. При этом учитывается, что серебро всегда одновалентно и внедрение каждого атома серебра приводит к добавлению одного электрона. Левая часть ($\Delta\mu < 0$) соответствует проигрышу в свободной энергии электронной подсистемы, а правая, соответственно, выигрышу. Точка $\mu = 0$ является границей составов, такой, что при меньшем содержании серебра КПЗ_ сопровождается проигрышем, а при большем – выигрышем. На правой части Рис.19.4. приведена изобарически-изотермическая зависимость свободной энергии образования Ag_xTiTe_2 от содержания серебра, полученная при температуре $200^{\circ}C$, т.е. выше точки КПЗ, имеющей температуру $140^{\circ}C$, см. Рис. 15.4. и 17.4. Согласно правилу фаз Гиббса, свободная энергия однофазного материала должна являться функцией концентрации. Следовательно, наклонные участки соответствуют однофазным областям, а участки «плато» - областям смеси фаз. Хорошо видно, что при концентрации меньшей критической ($x \approx 0,55$) материал неоднороден. По правилу рычага легко определить фазы, находящиеся в равновесии – это исходный $TiTe_2$ и материал, с составом $Ag_{0,5}TiTe_2$, отвечающим заполнению ПЗ точно наполовину. Но из верхней части Рис.18.4. хорошо видно, что именно этот состав является границей областей выигрыша и проигрыша в свободной энергии. Стало быть, материал, с заполнением ПЗ меньше чем наполовину при КПЗ разбивается на фракции (в данном случае это полноценные фазы) с таким заполнением ПЗ, которое позволяет избежать проигрыша в свободной энергии при переходе.

Следует отметить, что внедрение серебра при температуре, далёкой от КПЗ не приводит к подобным эффектам. Так, если обратиться к Рис.11.4., то легко видеть, что тот же самый Ag_xTiTe_2 оказывается однороден во всём интервале доступных концентраций серебра. То же самое происходит и при температурах намного более высоких точки КПЗ – материал оказывается однороден во всём интервале концентраций. Но это означает, что двухфазная область оказывается ограниченной по температуре как сверху, так и снизу и, следовательно, должна обладать двумя критическими точками. Такие фазовые диаграммы большая редкость среди твёрдых тел, однако, они встречаются среди жидкостей, особенно органических и полимерных. Хорошим примером может служить система фенол-вода. При комнатной температуре это система с неограниченной взаимной растворимостью компонентов. При нагреве она расслаивается на две фракции, одна из которых состоит, в основном из фенола, а вторая – из воды. Дальнейший нагрев приводит к восстановлению однородного состояния. Объяснение этому явлению таково: в системе существуют водородные связи, которые можно представить в виде связей фенол-фенол, вода-вода и вода-фенол. Самыми термически непрочными оказываются связи фенол-вода. Поэтому когда они рвутся при нагреве, компоненты резко уменьшают взаимную растворимость. Дальнейший нагрев приводит к разрушению остальных связей и растворимость восстанавливается.

Очевидно, что для такого поведения необходимо две подсистемы, сила взаимодействия между которыми зависит от температуры. В нашем случае этими системами являются подсистема центров $Ag-Ti-Ag$ и $Ti-Ag-Ti$ (поляронов) с одной стороны и решётка $TiTe_2$ с другой.

Если внимательно посмотреть на Рис. 7.4., то легко понять, что если однородное состояние в с случае заполнения ПЗ меньше чем наполовину, становится неустойчиво при сжатии ПЗ, то для случая заполнения ПЗ более чем наполовину ситуация симметрична и однородность неустойчива при её расширении. Действительно, сравнивая Рис. 16.4. и 17.4. видим, что тепловой эффект, сопровождающий КПЗ сохраняется и при заполнении ПЗ более чем наполовину. Стало быть, и в этой области концентраций поляронов КПЗ сопровождается фазовым переходом первого рода.

Ещё более убедительны результаты, получающиеся для материалов в которых ПЗ вообще заполнена полностью и её потолок лежит ниже уровня Ферми. Типичной такой системой является Fe_xTiSe_2 . Внедрение железа приводит к сближению слоёв решётки $TiSe_2$, см. Рис. 20.4., что характерно для формирования ковалентных связей, показанных на Рис. 10.4. Удивительным, на первый взгляд кажется возрастание давления диссоциации

вследствие внедрения железа. Температурная зависимость давления диссоциации P описывается известным статистическим выражением:

$$P = P_0 \ln(\Delta\mu_X / kT) \quad (45.4)$$

где P_0 - давление в стандартном состоянии (начало отсчёта), $\Delta\mu_X$ - изменение химического потенциала атомов халькогена, а остальные величины совпадают с определёнными ранее. Согласно правилу Гиббса-Дюгема

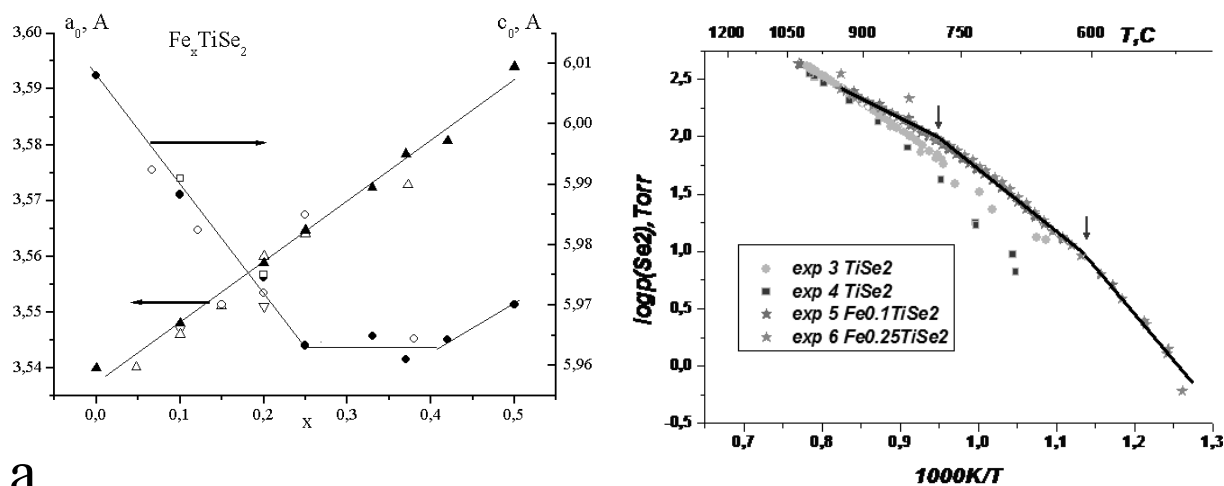
$$\Delta\mu_X = -\Delta\mu_M \quad (46.4)$$

где $\Delta\mu_M$ - соответствующее изменение химического потенциала атомов металла. Действительно, для бинарного соединения увеличение концентрации халькогена абсолютно эквивалентно уменьшению концентрации металла и наоборот. Стало быть, увеличение общей концентрации металла – Ti + Fe – должно приводит к уменьшению давления диссоциации.

С другой стороны, справедливо следующее разложение:

$$\Delta\mu_M = \Delta\mu_e + \Delta\mu_i \quad (47.4)$$

где $\Delta\mu_e$ и $\Delta\mu_i$ - химические потенциалы электронов и ионов металла. Поскольку $\Delta\mu_e$ имеет смысл энергии Ферми, то понижение её и способно уменьшить общую величину $\Delta\mu_M$, эквивалентную возрастанию $\Delta\mu_X$.



а

б

Рис. 20.4. а – зависимость кристаллографических параметров Fe_xTiSe_2 от содержания железа, видно, что при $x < 0,25$ параметр c_0 , характеризующий межслоевое расстояние, уменьшается; б – температурная зависимость давления пара селена над поверхностью $TiSe_2$ и $Fe_{0,1}TiSe_2$, видно, что внедрение железа приводит к увеличению давления пара селена, стало быть, железо выступает в роли эффективного окислителя.

Стало быть, внедрение железа в TiSe_2 приводит к понижению уровня Ферми, и железо работает как эффективный окислитель. На первый взгляд это кажется совершенным безумием – нейтральный атом металла отбирает электроны у четырёхкратно ионизированного титана! Так быть не может!

Однако резонансные спектры фотоэмиссии с угловым разрешением, приведённые на Рис.21.4., ясно показывают, что внедрение железа действительно приводит к появлению под уровнем Ферми дополнительных состояний. Мало того, вклад в эти состояния вносят не только атомы железа, но и остальные атомы решётки. Следовательно, эти состояния являются квази-молекулярными, сформированными гибридизацией состояний железа, титана и селена. То есть, захват электронов осуществляется не самим железом, а вот такими комбинированными состояниями, образованными как это показано на Рис.10.4. Расположение этих состояний под уровнем Ферми означает, что они захватывают электроны с уровня Ферми, понижая его величину. То есть это и есть те самые окислители, появление которых повышает давление диссоциации.

Дополнительные состояния показывают отсутствие дисперсии – при всех углах наблюдения зоны имеют одну и ту же энергию. Ясно, что так может быть только в том случае, если электроны в этих состояниях локализованы, см. формулу (43.4). Очевидно, что нагрев должен приводить к ослаблению локализации. Это происходит как за счёт увеличения кинетической энергии электронов, так и за счёт термического размытия искажённой конфигурации атомов, захватившей электрон проводимости.

Ясно однако, что такой процесс в точности аналогичен запущенному в обратную сторону процессу, показанному на Рис.7.4. для ПЗ заполненной более чем наполовину. И если прямой процесс термодинамически выгоден, то обратный напротив. Это означает, что так же как и в случае прямого процесса КПЗ для ПЗ заполненной больше чем наполовину следует ожидать распада однородного материала на фракции с заполнением ПЗ позволяющем избежать нарушения законов термодинамики. Процессы, происходящие при этом, иллюстрируются Рис.22.4. Термическое уширение ПЗ приводит к тому, что её верхний край (потолок) приобретает энергию большую, нежели дно зоны проводимости. Тогда электроны из ПЗ начинают перетекать в зону проводимости, опустошая ПЗ и увеличивая энергию Ферми. Поскольку производная химического потенциала по температуре есть энтропия, то процесс, показанный на Рис.22.4.б, соответствует отрицательной энтропии электронной подсистемы.

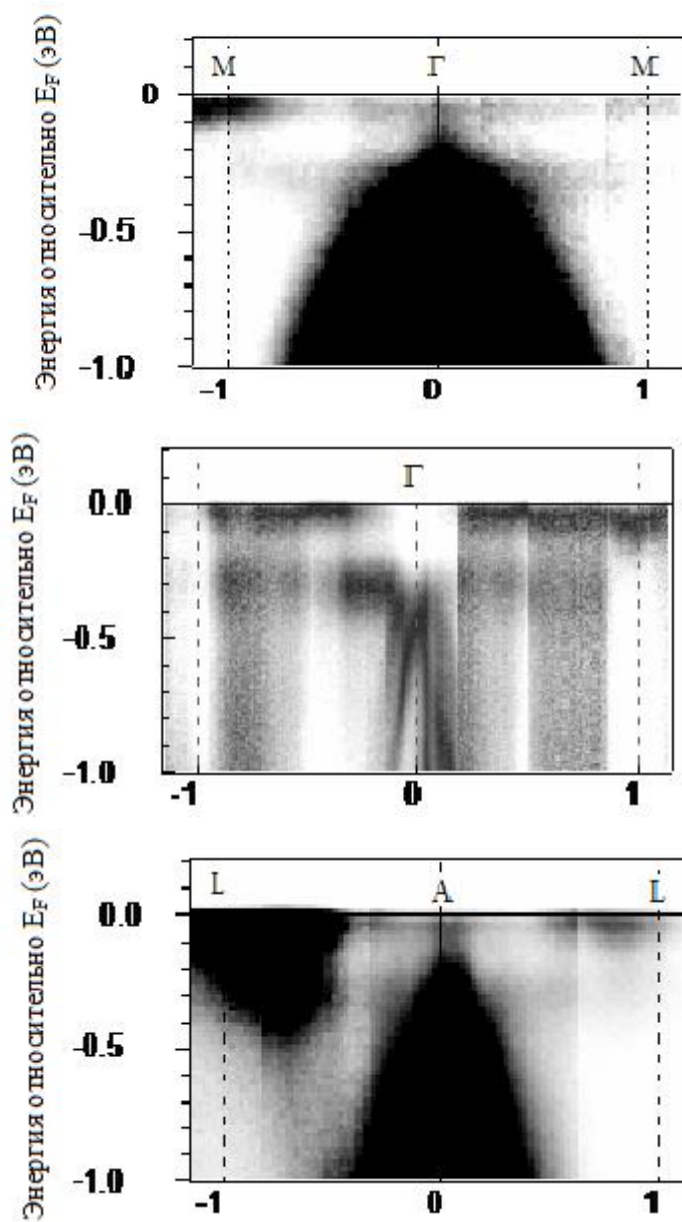


Рис. 21.4. Спектры фотоэмиссии с угловым разрешением для Fe_xTiSe_2 , аналогичные спектрам, показанным на Рис.6.4., полученные при различной энергии возбуждающего излучения. а – 35 эВ, энергия вдали от резонансной; б – 56 эВ, что соответствует энергии перехода $Fe\ 3p - 3d$; в – 45 эВ, что соответствует энергии перехода $Ti\ 3p - 3d$. Совпадение энергии возбуждающего излучения и энергии перехода приводит к резонансному увеличению интенсивности излучения соответствующих атомов. При энергии связи 0,3 эВ и непосредственно на уровне Ферми наблюдаются две зоны, не имеющие дисперсии. Они видны при всех излучениях, однако контрастнее при 56 эВ. Это указывает на то, что основной вклад в эти состояния вносит железо.

Спрашивается: а что можно сделать чтобы избежать приобретения энтропией отрицательного знака? Этого можно добиться поддерживая ПЗ в таком состоянии чтобы её потолок не пересекал дно зоны проводимости. То есть, следует уменьшать ширину ПЗ настолько же, насколько она термически сама по себе уширяется. Но ширина ПЗ зависит от концентрации поляронов и, стало быть, концентрации железа. Следовательно, при нагреве следует ожидать выделения железа так, чтобы ПЗ в оставшемся материале удовлетворяла термодинамике.

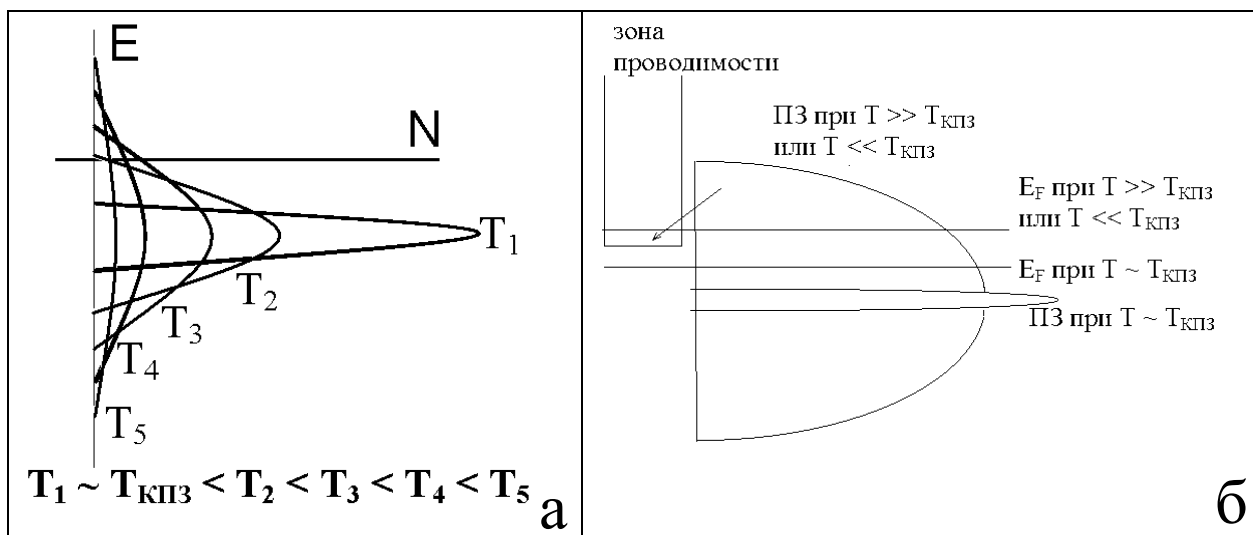


Рис.22.4. Слева (а) схематически показано уширение ПЗ при нагреве по мере удаления от T_{KPZ} . Справа (б) схематически показан сдвиг уровня Ферми, сопровождающий термическое уширение ПЗ. Когда верхний край ПЗ вследствие термического уширения приобретает энергию большую, чем дно зоны проводимости, электроны из ПЗ начинают перетекать в зону проводимости, направление переноса электронов показано стрелкой. Часть состояний ПЗ опустошается, а энергия Ферми возрастает.

Действительно, такой распад наблюдается экспериментально. В отличие от систем с серебром, обладающим высоким коэффициентом диффузии, что позволяет использовать электрохимические методы наблюдения состояния материала, подвижность железа низка. Поэтому фиксацией распада может служить только наблюдение присутствия фазы выделившегося компонента. Пример такого наблюдения показан на правой части Рис. 23.4. В левой его части показана зависимость температуры, при которой происходит распад от содержания железа и, следовательно, концентрации поляронов. Видно, что рост концентрации приводит к монотонному снижению температуры распада.

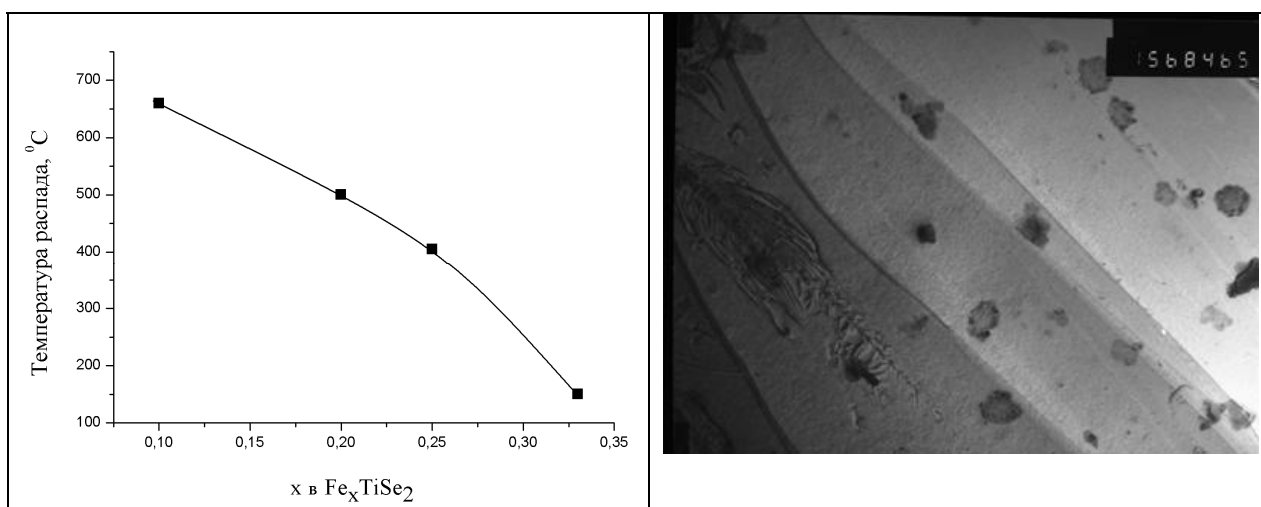


Рис.23.4. Слева зависимость температуры распада от концентрации железа в Fe_xTiSe_2 ; справа электронная микрофотография кластеров (тёмные пятна) выделившейся фазы в монокристалле $\text{Fe}_{0.1}\text{TiSe}_2$.

Этого и следовало ожидать, поскольку увеличение концентрации усиливает перекрытие волновых функций и, следовательно, увеличивает ширину ПЗ. Из Рис.22.4. а видно, что это приводит к уменьшению зазора между потолком ПЗ и уровнем Ферми.

Таким образом, подводя итог влиянию высокой концентрации поляронов на фазовую диаграмму материала, отметим, что при любом заполнении ПЗ немонотонность температурной зависимости её ширины приводит к сдвигу уровня Ферми, противоречащего термодинамике (отрицательная энтропия электронной подсистемы). Это вызывает распад материала на фракции с таким заполнением ПЗ, которое позволяет избежать противоречия со вторым началом термодинамики. При этом, в случае если уровень Ферми попадает непосредственно в область энергий, соответствующую ПЗ, температура распада на фракции совпадает с температурой КПЗ. В том случае когда ПЗ погружена под уровень Ферми температура распада определяется выходом потолка ПЗ на уровень Ферми, что требует более высоких температур. Чем глубже под уровнем Ферми залегает ПЗ тем больше разница температур между точкой КПЗ и точкой распада. Поэтому увеличение энергии связи электронов с ковалентным центром приводит к постепенному переходу от ситуации, когда локализованные электроны можно рассматривать как поляроны к ситуации когда они оказываются сильно локализованы и не участвуют в процессах переноса заряда и не влияют на термодинамику материала.

Литература

- 1.4. Н.Б.Брандт, В.А.Кульбачинский Квaziчастицы в физике конденсированного состояния М.: ФизМатЛит 2005, с. 396.
- 2.4. Н.Мотт, Э.Дэвис «Электронные процессы в некристаллических материалах» М.: Мир. 1974 т.1, с.472.
- 3.4. F.V.Kusmartsev “Electronic molecules in solids”// Europhys. lett. **54** (6), 2001, 786-792
- 4.4. Ю.А.Фирсов “Поляроны” Наука М. (1975).
- 5.4. A.S.Alexandrov, P.E.Kornilovitch “Mobile Small Polaron”// Phys. Rev. lett. **82** (4), 1999, 807
- 6.4. A.S.Alexandrov. N.Mott Polarons&Bipolarons World Scientific, Singapore, 1995, p. 191
- 7.4. A.E.Myasnikova “Polaron motion in complex oxides and high-temperature superconductivity”// J.Phys.: Condens. Matter. **4**, 1992, 9067-9078

8.4. C. A. Kuntscher, D. van der Marel, M. Dressel, F. Lichtenberg and J. Mannhart “Signatures of polaronic excitations in quasi-one-dimensional $\text{LaTiO}_{3,41}$ ”//Phys. Rev. B. **67** (2003) 035105

9.4. C.N.Berglund, H.J.Braun “Optical adsorbtion in single-domain ferroelectric barium titanate”// Phys. Rev. B. **164** (1967), № 2 p. 164790

10.4. K.Gofron, J.C.Campuzano, A.A.AbrikosoV et al. “Observation of an “extended” Van Hove Singularity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ by ultrahigh energy resolution Angle-Resolved Photoemission” Phys.Rev.Let. **73** (1994) N 24, 3302

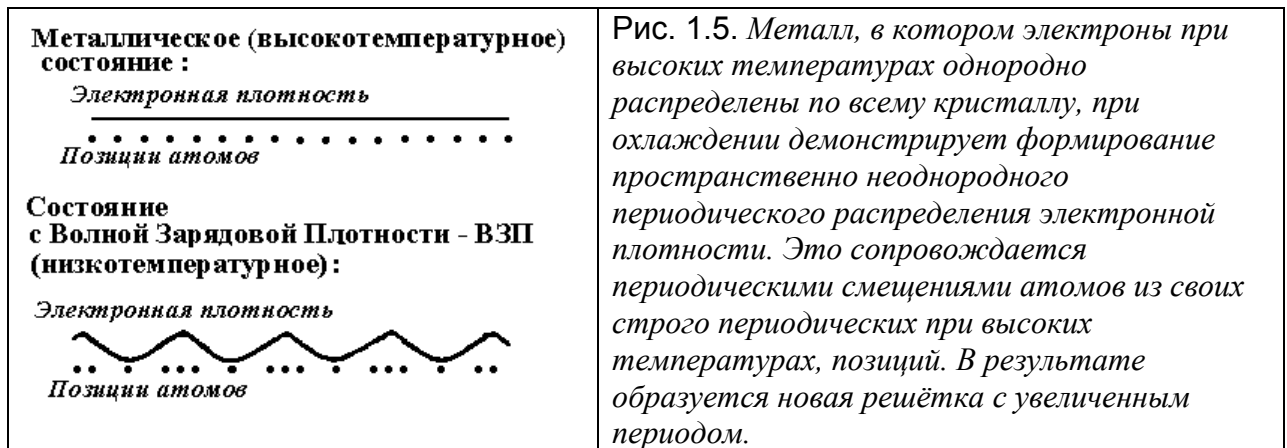
11.4. P.Eisenberger, M.G.Adlerstein “Raman study of pure and semiconducting CaF_2 . The polaron problem”// Phys. Rev. B. **1** (1970), № 4, 1787

12.4. А.Л.Эфрос «Физика и геометрия беспорядка» М.: Наука 1982

Глава 5. Волны зарядовой плотности

5.1. Теоретические основания.

Охлаждение материалов, обладающих свободными электронами, часто приводит к ряду эффектов, отсутствующих при обычных температурах и связанных с неустойчивостью однородного и нупорядоченного их состояния, описываемого как «Ферми-газ» или «Ферми-жидкость». Это может быть сверхпроводимость, магнитные переходы с установлением магнитного порядка и т.п. Среди этих свойств свободных электронов находится и переход в так называемое состояние с Волной Зарядовой Плотности - ВЗП. Суть этого явления состоит в формировании периодических пространственных неоднородностей в распределении электронов проводимости, как это показано на Рис. 1.5.



ВЗП известна в широком круге материалов. Так, она наблюдается, например, в хrome, обладающем трехмерным энергетическим спектром, в слоистых соединениях типа дихалькогенидов переходных металлов MX_2 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{X} = \text{Se}, \text{S}$), имеющих квазидвумерные энергетические спектры, а также в большом классе квазиодномерных проводников типа три- и тетрачалькогенидов переходных металлов MX_3 и MX_4 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{X} = \text{Se}, \text{S}$), голубых бронз $\text{M}_{0,3}\text{MoO}_3$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{K}$) и многих других. Наиболее интересны свойства квазиодномерных проводников, в которых ВЗП может скользить, давая вклад в электрический ток и определяя многие их необычные свойства [1.5].

Хотя на сегодняшний день известно несколько механизмов возможного формирования таких модулированных состояний решётки и электронной плотности, исторически первым был механизм, предсказанный Р.Пайрлсом в 1930-м году для одномерного металла. Пайрлс заметил, что металл, зона проводимости которого заполнена наполовину не может быть стабилен при условии взаимодействия электронов с атомами решётки, если последние не закреплены жёстко в своих позициях. В таком

металле должны возникать периодические искажения решётки, приводящие к удвоению её периода. Это сопровождается открытием энергетической щели 2Δ на уровне Ферми, так, что зона проводимости разбивается на полностью заполненную и полностью пустую. Выигрыш в энергии системы состоит в том, что электроны заполненной зоны понижают свою энергию. Правда, это сопровождается повышением энергии пустой зоны, но поскольку она не содержит частиц, то это не влияет на полную энергию системы.

Понижение энергии электронов ΔE_{electr} связано с шириной щели Δ следующим образом:

$$\Delta E_{electr} = -(\Delta^2 / W) \ln(W / \Delta) \quad (1.5)$$

где W – ширина исходной зоны (до возникновения щели), как это показано на Рис.2.5. Очевидно, что за понижение энергии электронов придётся заплатить энергией деформации решётки для обеспечения её периодического искажения. Энергия такого искажения $\Delta E_{lattice}$:

$$\Delta E_{lattice} = \frac{1}{2} m \omega^2 u_{2k_F}^2 \quad (2.5)$$

где ω - частота, а u_{2k_F} - амплитуда колебаний атомов, участвующих в создании смещений.

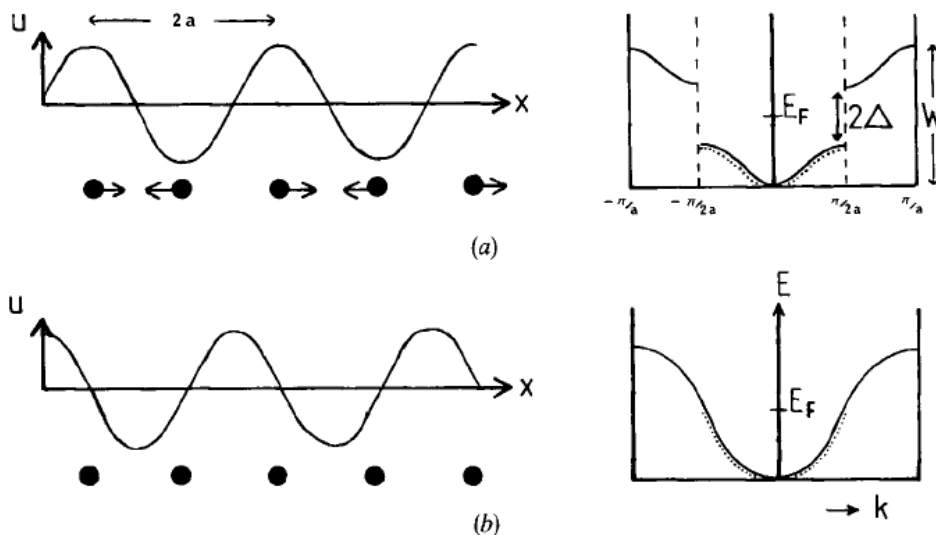


Рис.2.5. Однородное распределение электронов в невозмущённой решётке (b) при формировании искажения сменяется изменением размеров зоны Бриллюэна, так, что электроны уровня Ферми оказываются непосредственно на границе зоны. На границе же зоны Бриллюэна существует энергетическая щель. Таким образом, при формировании периодического искажения решётки, уменьшающего размер зоны Бриллюэна в два раза на уровне Ферми образуется щель, делающая материал диэлектриком.

Ясно, что всё это может наблюдаться только в случае, если $\Delta E_{electr} \geq \Delta E_{lattice}$, т.е., если выигрыш в энергии не меньше затрат её на деформацию решётки. Используя выражения (1.5) и (2.5) и минимизируя разницу между этими двумя вкладками получаем:

$$\Delta \sim W \exp(-1/\lambda_{e-p}) \quad (3.5)$$

где λ_{e-p} имеет такой же смысл, что и раньше – постоянная электрон-фононного взаимодействия.

Стало быть, физической природой формирования ВЗП является хорошо нам уже знакомое электрон-фононное взаимодействие. Каким же образом оно этого достигает?

Вспомним, что фонон есть стоячая волна колебаний решётки. Следовательно, его длина волны должна целое число раз укладываться в пределах кристалла. Если кристалл состоит из N элементарных ячеек, то устойчивыми стоячими волнами будут только те, что отвечают условию:

$$k = \frac{2\pi n}{N}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm \frac{1}{2}(N - 1), \frac{1}{2} N. \quad (4.5)$$

Здесь k – волновой вектор фонона.

С другой стороны, волновые вектора электронов на уровне Ферми k_F могут принимать любые значения, в зависимости от степени заполнения зоны и ограничены только границами зоны Бриллюэна - $\pm \frac{2\pi}{a}$, где a – параметр решётки. Следовательно, при кратном заполнении зоны, на $1/2$, $1/3$, $1/4$ и т.п. волновые векторы Фермиевских электронов будут совпадать или быть кратными волновым векторам фононов. Такой резонанс собственных колебаний электронной и атомной подсистем неизбежно вызывает резкое возрастание диэлектрической проницаемости. Действительно, при колебаниях вблизи положения равновесия на атом решётки действует возвращающая сила, имеющая электрическую природу. Однако, если выполнится условие кратности волновых векторов колебаний атомов и электронов, то атом будет смещаться при тепловых колебаниях, окружённый «шубой» электронов, экранирующих воздействие всяческих электрических полей, включая возвращающие силы. Это означает исчезновение или, по крайней мере, сильное ослабление возвращающей силы. Стало быть, решётка при этих условиях начинает приближаться к жидкости, где возвращающая сила вообще отсутствует, или как ещё говорят, «размягчается». Такая решётка не может быть стабильна и она теряет стабильность, переходя в новую с увеличенным параметром из-за упорядочения периодических смещений атомов из положений равновесия. В новой решётке резонанс между фононами и электронами нарушается за счёт отсутствия свободных электронов. Теперь решётка стабильна и возвращающая сила велика как и прежде.

Частоты продольных фононов определяются следующими выражениями [2.5]:

$$\omega_0^2 \left[1 - g_0^2(q) \chi(q) \right], \quad \omega_0^2 = \frac{4\pi N Z^2 e^2}{M}, \quad g_0(q) = i \sqrt{\frac{N}{M \omega_0^2}} q P(q) \quad (5.5)$$

где N – плотность ионов, M – их масса, P – плазменная частота ионов, $g_0(q)$ – матричный элемент взаимодействия электронов с ионными остовами, $\chi(q)$ – статическая поляризуемость электронной подсистемы. Поляризуемость электронной подсистемы выражается через поляризуемость невзаимодействующих электронов $\chi_0(q, T)$ следующим образом:

$$\chi(q, T) = \frac{\chi_0(q, T)}{1 - [V(q) - U/2] \chi_0(q, T)} \quad (6.5)$$

Восприимчивость газа свободных электронов χ_q можно определить следующим образом:

$$\chi_0(q) = \sum (n_{k+q} - n_k) / (\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q}) \quad (7.5)$$

Здесь $V(q)$ – кулоновское взаимодействие электронов, U – их обменное взаимодействие, n_k – число заполнения уровня Ферми с волновым вектором k и энергией ε_k . Система становится неустойчивой, если её поляризуемость $\chi_0(q, T)$ становится слишком большой и выполняется условие:

$$g_0^2(q) + U/2 - V(q) = \frac{1}{|\chi_0(q, T)|} \quad (8.5)$$

Уравнение (8.5) определяет температуру перехода и волновые векторы q , для которых реализуется неустойчивость. Для появления ВЗП необходимо чтобы электрон-фононное взаимодействие было сильнее кулоновского, т.е. должно выполняться условие $g_0^2(q) > V(q)$. В противном случае, если $g_0^2(q) < V(q)$ система оказывается неустойчивой относительно образования волн спиновой плотности, рассматривавшихся в разделе Кондо-эффекта. Именно такой переход реализуется в металлическом хrome.

Зависимость χ_q от q для случая одно – двух- и трёхмерных решёток [3.5] показана на Рис.3.5.

Для искажения, приводящего к появлению щели Δ , энергия электронов понижается на величину:

$$\Delta E_{electr} = -\chi_q \Delta^2 \quad (9.5)$$

Повышение температуры приводит к термическому возбуждению электронов через энергетическую щель и выигрыш в энергии электронной подсистемы

экспоненциально быстро снижается с нагревом. Столь же быстро все проявления ВЗП исчезают при нагреве до температуры $T_c \sim \Delta/k_B$.

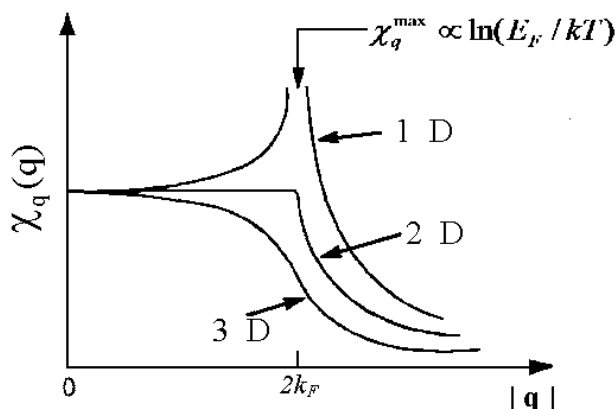
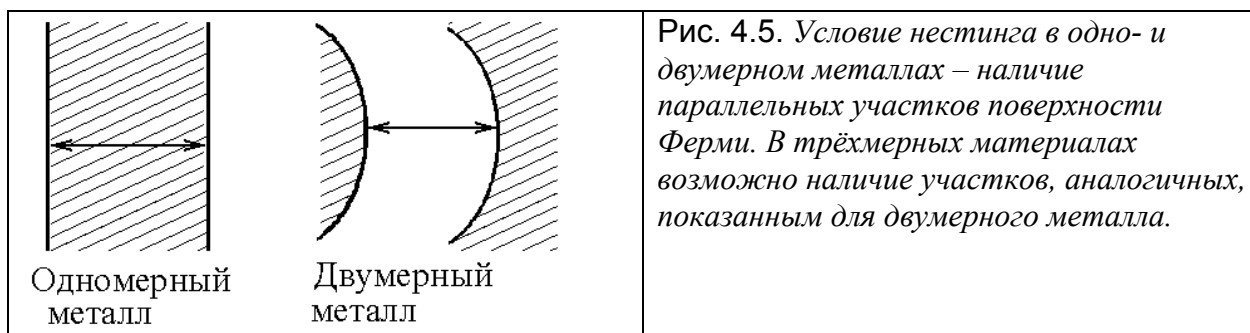


Рис.3.5. Восприимчивость газа свободных и не взаимодействующих электронов χ_q как функция волнового вектора фононов q . Символы 1D, 2D и 3D обозначают 1-, 2- и 3-мерный случай, соответственно. Видно, что при совпадении q с удвоенным фермиевским вектором $2k_F$ наблюдается аномалия: в одномерном случае χ_q стремится к бесконечности (расходится), в случае 2- и 3-х мерных решёток аномалия более сглажена.

Формирование ВЗП в одномерных кристаллах является их универсальным свойством – во всех одномерных проводниках, являющихся металлом, т.е. у которых плотность состояний на уровне Ферми при температуре 0 К не равна нулю, при охлаждении наблюдается переход в состояние с ВЗП. Для двумерных и, тем более, трёхмерных кристаллов такой переход является, скорее, исключением, нежели правилом. Причиной тому характер деформации решётки. Действительно, в одномерных системах сдвиг атомов вдоль оси цепочки не приводит ни к каким дополнительным деформациям. Однако в двумерных и трёхмерных материалах деформация уже является тензором, так, что смещение атома в одном направлении приводит к появлению деформации и в направлениях, соответствующих другим кристаллографическим осям. Природа этого очевидна – деформация в выбранном направлении приводит к растяжению, сжатию или изгибу связей выбранного атома с атомами его окружения, не лежащих на оси деформации. Ясно, что такие деформации являются паразитическими, то есть они требуют энергии на свою реализацию, но не приводят к выигрышу в энергии электронов, поскольку не влияют на изменение размера зоны Бриллюэна в выбранном направлении. А поскольку устойчивость состояния с ВЗП определяется балансом выигрыша в энергии электронов и затратами энергии на деформацию решётки, то наличие дополнительных деформаций снижает устойчивость ВЗП - состояния по мере роста размерности кристалла.

Образование щели при переходе в ВЗП – состояние означает исчезновение части поверхности Ферми. Это явление получило в литературе название «нестинг» от английского слова nest – гнездо. Имеется в виду, что связанная Ферми-поверхность разделяется ВЗП-щелью на фрагменты, гнёзда. Поскольку уменьшение зоны Бриллюэна происходит без её искажения, переход в ВЗП-состояние связан просто с появлением новых границ, то ясно, что новые и старые границы фрагментов поверхности Ферми

должны иметь одинаковые формы. Следовательно, для того чтобы ВЗП могла появиться требуется наличие параллельных друг другу участков поверхности Ферми. В случае одномерных кристаллов поверхность Ферми представляет собой стопку плоскостей перпендикулярных оси кристалла. Следовательно, условие параллельности выполнено всегда, приводя к универсальности ВЗП-состояния для одномерных металлов. В двумерных металлах поверхность Ферми должна представлять собой цилиндр. В этом случае выполнить требование параллельности уже труднее.



Тем не менее, как это видно из Рис.4.5. такая параллельность тоже возможна. Мало того, даже в спектре трёхмерных материалов можно найти участки поверхности Ферми схожие по своей форме. Именно это приводит к возможности формирования ВЗП-состояния в таких трёхмерных материалах, как, например, металлический хром или соединение с кубической структурой шпинели CuV_2S_4 [4.5].

5.2. Экспериментальные наблюдения переходов в ВЗП-состояние.

Первые результаты, позволившие рассматривать ВЗП-переходы не как абстрактную модель для теоретиков, но как реальный процесс были получены в 1970 году. С тех пор накопилось несколько сотен материалов, демонстрирующих это явление. По-видимому, наиболее интересным и типичным проявление ВЗП-состояния является в двумерных системах, поскольку там, как уже указывалось, всегда присутствует конкуренция между смещениями атомов, приводящими к понижению энергии электронов и паразитными смещениями, связанными с реакцией решётки.

Одним из первых материалов в которых были обнаружены ВЗП является 1T-TaSe_2 . Это слоистое соединение с тригональной структурой типа CdI_2 . Тантал расположен в 5-й группе таблицы Менделеева и, следовательно, обладает 5-ю валентными электронами. Селен же двухвалентен. Стало быть, два селена забирают у атома тантала 4 электрона, оставляя ему один валентный электрон. Кристаллическое поле расщепляет состояния тантала так, что наименьшей энергетической зоной является $\text{Ta}3d_{zz}$ – орбиталь, способная вместить 2 электрона.

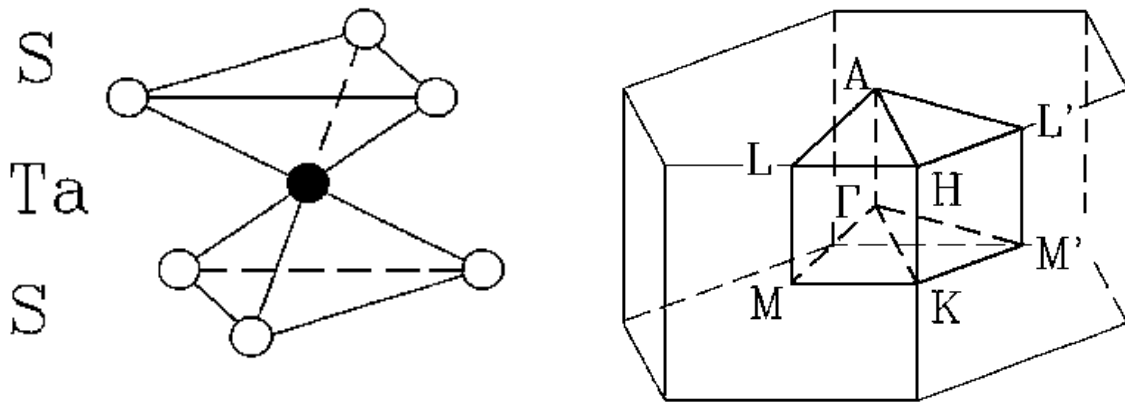


Рис. 5.5. Структура $1T-TaSe_2$ и его зона Бриллюэна с наиболее симметричными точками.

Поскольку тантал в $TaSe_2$ владеет только одним электроном, то эта зона оказывается заполненной точно наполовину. Таким образом, оказывается выполненным условие кратного заполнения зоны проводимости, необходимое для формирования ВЗП. Действительно, эксперименты по изучению электрических и магнитных свойств $1T-TaSe_2$ показывают наличие характерного перехода со скачкообразным возрастанием сопротивления при охлаждении и, соответствующим этому, падению величины магнитной восприимчивости, имеющей Паулиевскую температурную зависимость.

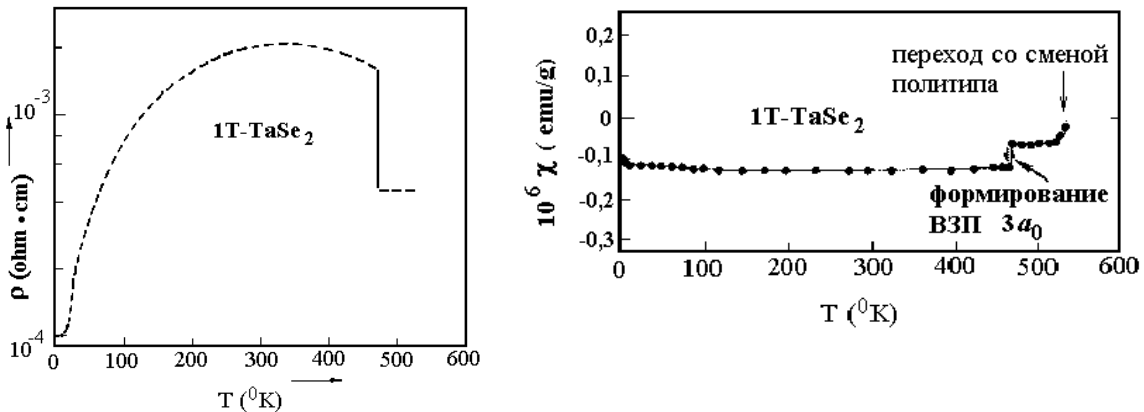


Рис. 6.5. Фазовый переход в $1T-TaSe_2$, связанный с формированием ВЗП при температуре ~ 470 K [5]. Слева температурная зависимость сопротивления. Справа – температурная зависимость магнитной восприимчивости. При формировании ВЗП наблюдается скачкообразное падение при отсутствии зависимости от температуры за пределами этого участка. При более высоких температурах происходит структурный переход, связанный с изменением структурного типа материала от тригонального к гексагональному ($2H-TaSe_2$).

Этот переход сопровождается формированием сверхструктуры, как это показано на Рис.7.5.

Из-за увеличения элементарной ячейки $1T-TaSe_2$ происходит уменьшение зоны Бриллюэна. А поскольку на границе зоны Бриллюэна всегда существует энергетическая щель, то в сформированном ВЗП-состоянии она попадает непосредственно на уровень Ферми, приводя к расщеплению зоны проводимости, как это показано на Рис.8.5.

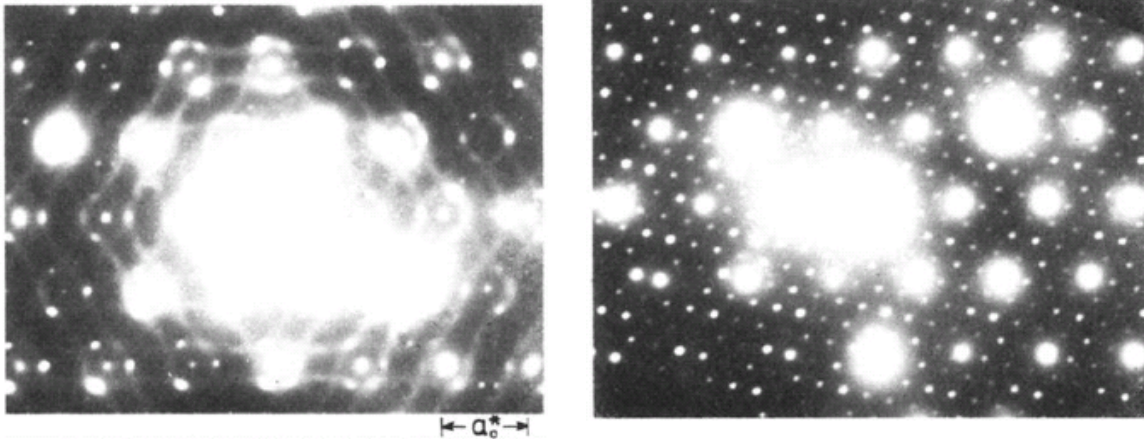


Рис. 7.5. Электронограммы $1T\text{-TaSe}_2$ при температурах выше (слева) и ниже (справа) перехода в состояние с ВЗП [6]. Отчётливо видно, что при температурах ниже перехода в ВЗП-состояние появляются новые рефлексы, указывающие на формирование сверхструктуры.

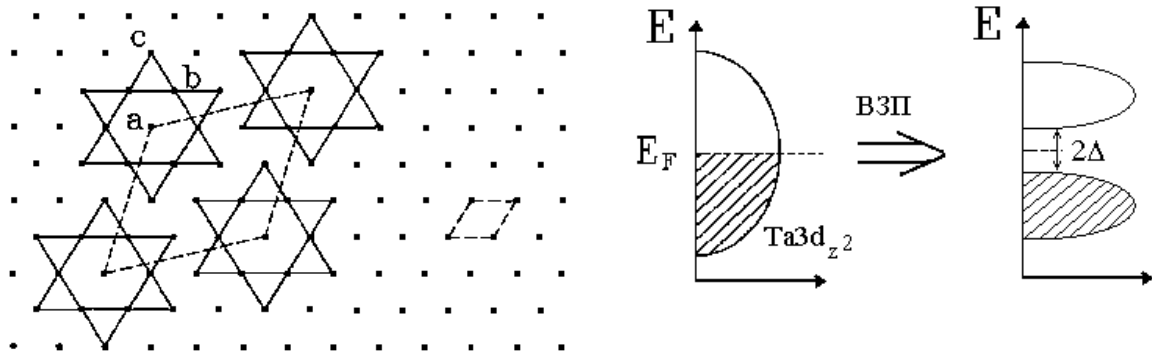


Рис.8.5. Сверхструктура и результирующее расщепление $Ta3d_{zz}$ – зоны, возникающие вследствие формирования ВЗП-состояния [5]. Справа от сверхструктурной ячейки показана элементарная ячейка исходного $1T\text{-TaSe}_2$.

Поскольку условием возможности ВЗП-перехода является наличие параллельных участков поверхности Ферми, а такие участки могут получиться не в одном направлении, то возможно, что один материал может демонстрировать несколько ВЗП-переходов. При это нестинг будет происходить в разных направлениях. То есть, совпадение волновых векторов фононов и электронов может наблюдаться в разных направлениях решётки. Ярким примером такого явления служит квази-одномерное соединение $NbSe_3$. Структура этого материала показана на Рис.9.5. Аномалии на температурной зависимости сопротивления и изменения структуры материала, следствием которых они являются, показаны на Рис. 10.5 и 11.5. Подавить переходы можно путём искажения решётки. Такое искажение может быть достигнуто, например, легированием инородной примесью.

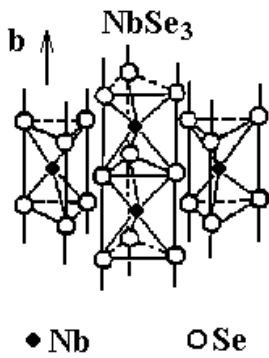


Рис.9.5. Структура квази-одномерного соединения $NbSe_3$. Материал состоит из линейных цепочек, в которых атом ниобия находится в центре тригональной призмы из атомов селена. На изображении центральной цепочки видно как сопрягаются отдельные призмы – у них общее основание. Взаимодействие между соседними цепочками намного слабее взаимодействия внутри цепочки поэтому материал можно рассматривать как одномерный.

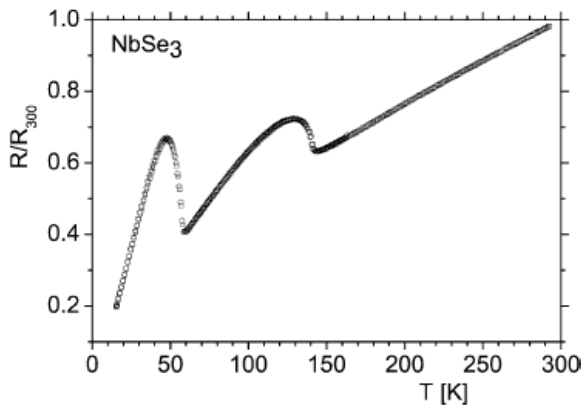


Рис. 10.5. Температурная зависимость сопротивления $NbSe_3$, демонстрирующая две аномалии при температурах 145 К и 59 К [7]. Эти аномалии соответствуют двум независимым ВЗП-переходам в двух различных направлениях. При температуре 145 К щель охватывает около 20 % поверхности Ферми, а при 59 К – ещё 60 % из оставшейся. Таким образом, полной диэлектризации не происходит и материал остаётся металлическим проводником до самых низких температур.

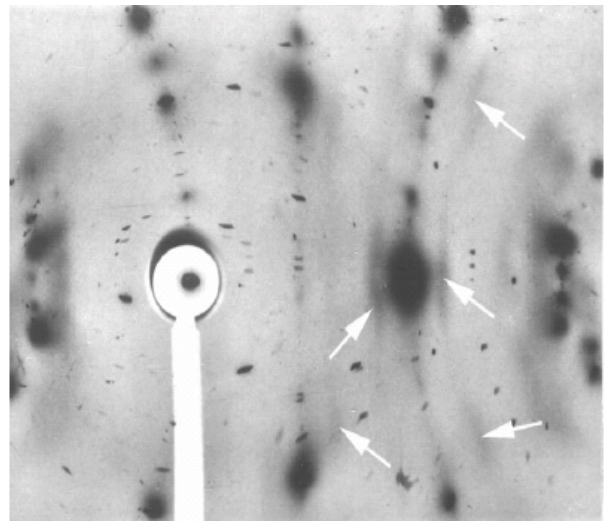
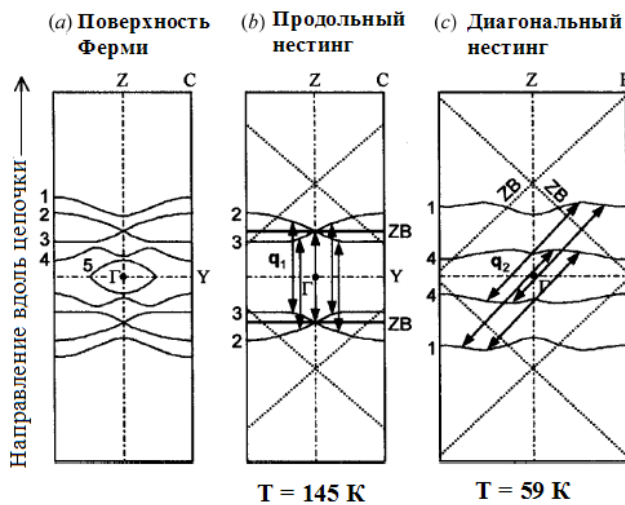


Рис.11.5. Слева схема нестинга, соответствующего аномалиям сопротивления. Видно, что при понижении температуры сначала происходит ВЗП-переход вдоль направления оси цепочки, а затем переход в направлении диагонали [4]. Переходы соответствуют параллельным участкам поверхности Ферми, показанными стрелочками. Справа лауэграмма $NbSe_3$ при температуре 140 К [4]. белыми стрелками отмечено дополнительное рассеяние, возникающее из-за установления сверхструктуры в направлении вдоль оси цепочки.

Однако, наиболее очевидным является следствие приложения внешнего гидростатического давления. В этом случае из-за различной сжимаемости материала в различных направлениях происходит деформация решётки, приводящая к исчезновению параллельных участков поверхности Ферми. Соответственно, исчезает возможность

нестинга. Эксперимент показывает, что внешнее давление приводит к понижению температур переходов, а при давлении 6 kbar (это очень небольшое давление!) переходы вообще исчезают и NbS_3 становится сверхпроводником с температурой перехода $\sim 3,5$ К.

5.3. Несоразмерные волны зарядовой плотности.

Как уже указывалось, уравнение (8.5) определяет температуру перехода в ВЗП-состояние и набор векторов q для которых реализуется условие нестинга. Оказывается, что вектора, определяемые этим уравнением не всегда являются кратными векторам обратной решётки. Экспериментально обнаружено несколько десятков соединений в которых соотношение между длинами векторов нестинга и векторов обратной решётки является иррациональным числом. Такие волны зарядовой плотности получили название «несоразмерных» ВЗП - НВЗП, в отличие от тех ВЗП, чей период кратен основной решётки – «соразмерных» - СВЗП.

Согласно теории фазовых переходов Ландау, переход в ВЗП-состояние может быть описан с использованием понятия параметра порядка – величины, изменение которой определяет устойчивость той или иной фаз. В качестве параметра порядка можно выбрать смещения атомов из положения равновесия или отклонения амплитуды электронной плотности от среднего значения. Стандартная процедура анализа состоит в разложении свободной энергии по набору плоских волн и анализу полученного ряда. Такой анализ позволяет выявить важное свойство ВЗП, получившее экспериментальное подтверждение.

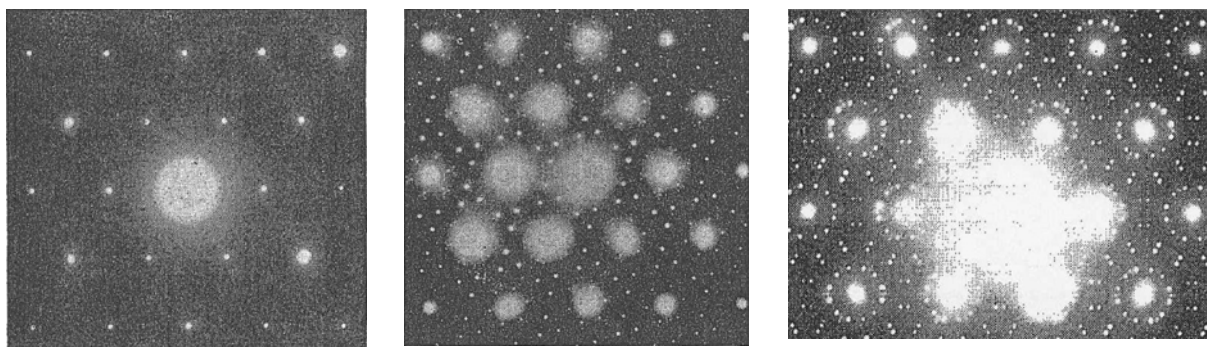


Рис. 12.5. Электронная дифракция 2H-TaSe_2 при последовательном переходе от неискажённой решётки (слева) к соразмерной ВЗП (в центре) и несоразмерной ВЗП (справа). [6.5]

Суть его состоит в том, что разложение по плоским волнам Q_i всегда будет приводить к появлению, в добавок к основным членам ряда, гармоник типа $Q = mQ_i + nK_i$, где K_i – вектор обратной решётки, а n и m – целые числа. Это означает, что наиболее общим случаем будет как раз несоразмерная волна зарядовой плотности, которая переходит в соразмерную при «правильном» соотношении чисел n и m . Действительно, согласно формуле (8.5) поляризуемость системы зависит от температуры и волнового

вектора электронов. Стало быть, непрерывное изменение температуры должно вызывать столь же непрерывное изменение вектора q , обеспечивающего резонанс электронных и решёточных колебаний.

В отличие от СВЗП, чьё возникновение приводит к формированию чётких и совершенно одинаковых групп атомов расположенных со строгой периодичностью, НВЗП приводит к образованию структурных фрагментов, заметно отличающихся по размеру и количеству атомов в них входящих, вследствие несовпадения периодов основной решётки и НВЗП. Это обстоятельство приводит к тому, что в отличие от СВЗП, НВЗП может перемещаться по кристаллу. Схема такого перемещения показана на Рис. 13.5.

Сходство такого типа процесса переноса заряда со сверхпроводимостью долгое время порождали иллюзии о том, что именно НВЗП могут быть причиной сверхпроводящего состояния. Действительно, в этом случае, так же как и при сверхпроводимости на уровне Ферми формируется энергетическая щель, а сопротивление резко падает. Последнее связано с тем, что длина волны НВЗП велика по сравнению с длинами волн фононов. Поскольку эффективное электрон-фононное взаимодействие происходит только при близости длин волн, то это обстоятельство резко ограничивает количество фононов, которые могут рассеивать НВЗП. Более подробное изучение механизма движения НВЗП, выполненное Г. Фрелихом, показало, однако, что всё же НВЗП не имеет отношения к сверхпроводимости. В последствии проводимость, осуществляющуюся посредством движения НВЗП, стали называть «Фрелиховской проводимостью».

В идеальном кристалле НВЗП не имеет границ и охватывает весь кристалл. Это означает, что при движении НВЗП смещение каждой точка кристалла Δu связано с позицией каждой другой u_l соотношением [1]:

$$\Delta u = u_l \cos(Q_i (na - v_c t) + \varphi) \quad (10.5)$$

где a – параметр решётки, v_c – скорость распространения НВЗП, t – время, а φ – фаза НВЗП. Однако, в реальном кристалле всегда имеются дефекты, как собственные типа Френкеля и Шоттки, так и примеси, дислокации и т.п. Очевидно, что вблизи дефектов позиции атомов отличаются от позиций в области идеальной решётки. Это приводит к тому, что условие устойчивости ВЗП, определённое уравнением (8.5) вблизи дефектов будет отличаться от условий для идеального кристалла. В частности, изменяется амплитуда смещений атомов, так что условие (10.5) уже не выполняется в искажённой области.

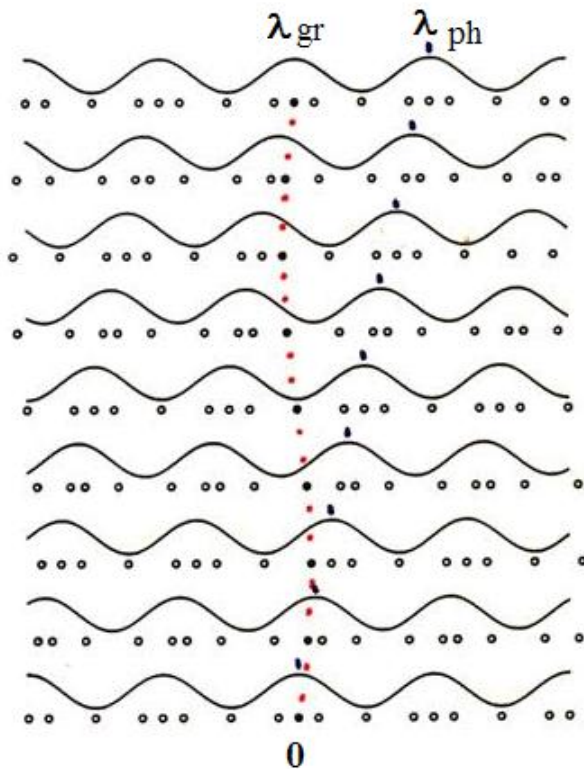


Рис. 13.5. Движение НВЗП по кристаллу под действием внешней силы, например, электрического поля [8]. Группы атомов, сместившихся из положения равновесия для образования сверхструктуры НВЗП не совсем одинаковы. Атомы колеблются вблизи положения равновесия и могут при этом переходить от группы к группе. Если на такую систему наложить внешнюю силу, упорядочивающую это движение, то возникнет направленное перемещение. Электроны же в поле потенциала движущихся атомов будут следовать за перемещением конструкции и создавать электрический ток. Фазовая и групповая скорости движения НВЗП различны. В нижней точке рисунка отмечена точка их совпадения – «0». В верхней части показаны положение фронта групповой (λ_{gr}) и фазовой (λ_{ph}) скоростей.

Вблизи атомов примеси возникает сдвиг фазы НВЗП, как это показано на Рис. 14.5. Из условия непрерывности НВЗП следует, что она должна деформироваться так, чтобы искажённый участок стал её частью. Поскольку дефектов в кристалле не один, а много, то общий вид НВЗП искажается, как это показано на правой части Рис.14.5. Происходит «зацепление» НВЗП за примеси. Такое «зацепление» получило в литературе название «пиннинг».



Рис. 14.5. НВЗП вблизи дефекта [8.5]. Слева, атом примеси смещает положение минимума энергии НВЗП. Это приводит к сдвигу её фазы $\Delta\phi$ относительно регулярной фазы ϕ_0 . Справа, адаптация НВЗП к ансамблю примесей или дефектов (для ясности показаны все дефекты одного сорта) приводит к тому, что регулярное соотношение фаз оказывается справедливо только на конечных расстояниях.

Следствием пиннинга является разрушение дальнего порядка и появление конечной длины фазовой корреляции – длины на которой справедливо условие (10.5). Различают два случая пиннинга – сильный и слабый. В случае сильного пиннинга НВЗП взаимодействует независимо с каждой примесью и области вблизи дефектов оказываются никак не связаны соотношением фаз. В случае слабого пиннинга искажённые участки

НВЗП «чувствуют» друг друга и волна сохраняет когерентность путём общего искажения своей формы.

Оценить величину участков с неискажённой фазой НВЗП – её корреляционную длину можно с помощью т.н. модели Фукуямы-Ли-Райса. В рамках этой модели полагается, что взаимодействие ВЗП с примесями приводит к некоторому выигрышу в свободной энергии W_p за счёт проигрыша в энергии деформации ВЗП – W_{el} . Если характерный пространственный масштаб корреляционной длины равен L , то средняя плотность энергии деформации ВЗП оценивается величиной [1.5]:

$$W_{el} \sim \frac{K}{2} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 L^d \quad (11.5)$$

где K — константа упругости ВЗП, d — размерность пространства. Плотность же энергии пиннинга :

$$W_p \sim w_i \sqrt{\frac{n_i}{L^d}} \quad (12.5)$$

где n_i — концентрация примесей и w_i — потенциал взаимодействия ВЗП с примесями. Минимизация разности этих энергий, приходящейся на единичный объем, по L приводит к оценке этой длины:

$$L \sim \left(\frac{K^2}{w_i^2 n_i} \right)^{1/(4-d)} \quad (13.5)$$

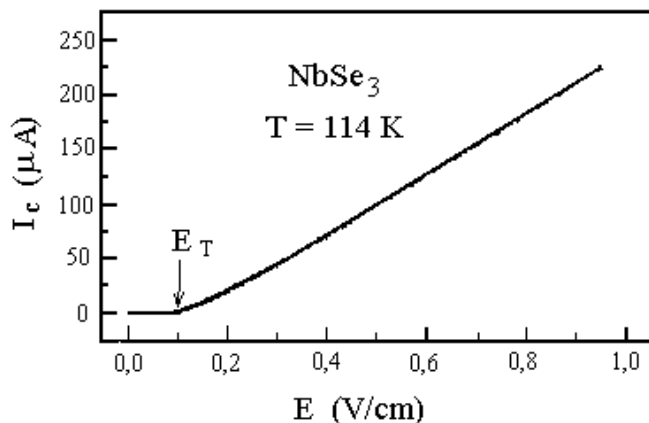


Рис. 15.5. Зависимость силы тока от напряжения для материала с НВЗП $NbSe_3$ [8.5]. При напряжении ниже критического ток отсутствует вследствие пиннинга ВЗП на дефектах и примесях. После достижения приложенного напряжения критической величины ВЗП «отрывается» от центров пиннинга и проводимость приобретает омический характер.

Пиннинг ВЗП на дефектах кристаллической решетки приводит к тому, что скольжение ВЗП возникает лишь при превышении электрическим полем некоторого порогового значения E_T , как это показано на Рис. 15.5.

Величина порогового поля может быть оценена из условия, что при сдвиге ВЗП на расстояние порядка её периода энергия пиннинга изменяется на величину порядка W_p . Такая оценка дает [1]:

$$E_T \sim \frac{q}{(e\rho_e) \left[(w_i^4 n_i^2) / K^d \right]^{1/(4-d)}} \quad (14.5)$$

здесь ρ_e – плотность электронов, e – их заряд. Более реалистические модели пиннинга учитывают как локальную деформацию ВЗП, так и коллективный пиннинг, и классификация типов пиннинга оказывается более богатой. Характерные длины фазовой корреляции — порядка 1 мкм в направлении, перпендикулярном цепочкам, и порядка 10 мкм в направлении, параллельном цепочкам. Характерные значения порогового поля в наиболее чистых образцах составляют 10–100 мВ/см.

5.4. Транспортные явления в материалах с НВЗП. Постоянные поля.

Наличие щели 2Δ в энергетическом спектре позволяет рассматривать квазиодномерные проводники по аналогии с полупроводниками, см. Рис.16.5. При этом следует использовать условие электронейтральности, которое может быть записано в виде $n_e(q - q_0)/q_0 + n = p$, где n_e — концентрация электронов в металлическом состоянии, n и p — концентрации электронов и дырок в пайерлсовском состоянии, т.е. образовавшиеся вследствие термического возбуждения через ВЗП-щель; q_0 — волновой вектор ВЗП в равновесном состоянии. Как видно из этого уравнения, изменение величины волнового вектора ВЗП эквивалентно легированию. Используя стандартные для физики полупроводников выражения для n и p :

$$n = Ne^{-\frac{\Delta}{kT+\mu}}, \quad p = Ne^{-\frac{\Delta}{kT-\mu}} \quad (15.5)$$

где N — эффективная плотность состояний) получаем уравнение для связи между положением уровня химического потенциала μ и деформацией ВЗП $\delta q = q - q_0$ в виде:

$$\frac{\delta q}{q_0} = \frac{N}{n_e} e^{-\frac{\Delta}{T}} \sinh(\mu/T) \quad (16.5)$$

Отсюда видно, что чувствительность уровня химического потенциала к деформации ВЗП быстро возрастает при понижении температуры. Так, например, в типичном проводнике с ВЗП - NbSe₃ при температуре 100 К относительная деформация ВЗП $\delta q/q_0 \sim 10^{-4}$ приводит к $\mu/T \sim 0,1$, что уже заметно сказывается на величинах линейной проводимости, коэффициента термо-э.д.с. и других кинетических коэффициентов

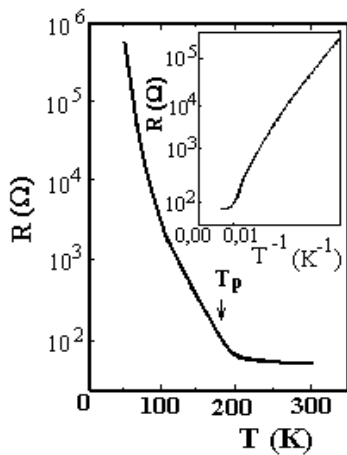


Рис. 16.5. Температурная зависимость сопротивления материала с НВЗП - $K_{0,3}MoO_3$ [8.5]. Температура перехода в состояние с НВЗП показана стрелкой и отмечена как T_p . Хорошо видно, что при температуре ниже T_p сопротивление экспоненциально возрастает. Это указывает на термически активационный характер проводимости, где активироваться должны как дырки и электроны через пайрлсовскую щель, так и само движение ВЗП.

Интересен механизм диссипации энергии при скольжении ВЗП. Взаимодействие ВЗП с примесями приводит к деформации ВЗП. При скольжении ВЗП её деформация зависит от времени. Это приводит к появлению потоков квазичастиц, экранирующих внутренние поля, созданные деформацией ВЗП. Движение квазичастиц является диссипативным и приводит к рассеянию энергии. В результате «проводимость ВЗП», т.е. зависящий от электрического поля E коэффициент γ в уравнении для коллективного тока $I_c = \gamma E$, оказывается пропорциональной проводимости квазичастиц σ (электронов и дырок). Наиболее важным следствием является возникновение сильной температурной зависимости коэффициента γ , аналогичной температурной зависимости линейной проводимости $\sigma(T)$. Как и в обычных полупроводниках, ток, переносимый квазичастицами, определяется разностью уровней *электрохимического* потенциала. В то же время, движение ВЗП зависит от электрического поля, т.е. от градиента *электростатического* потенциала. Поскольку деформации ВЗП приводят к появлению сдвигов химического потенциала, то в проводниках с неоднородным пространственным распределением примесей возможны такие экзотические ситуации, как возникновение абсолютного отрицательного сопротивления.

То обстоятельство, что кинетика ВЗП зависит от другого потенциала, чем кинетика квазичастиц, приводит к появлению специфических контактных явлений. Рассмотрим, например, распределение потенциалов между двумя токовыми контактами в квазиоднородном проводнике без примесей. Приложение небольшой разности потенциалов между токовыми контактами вызывает скольжение ВЗП. Это скольжение приводит к нарастанию деформации ВЗП вблизи контактов и к появлению сдвигов уровня химического потенциала. Скольжение ВЗП будет продолжаться до тех пор, пока разность электростатических потенциалов между контактами не обратится в ноль. А так как при этом разность электрохимических потенциалов остается неизменной, то возникает ситуация, при которой даже при отсутствии примесей приложение напряжения к образцу не вызывает нелинейного тока. Нарастание деформации ВЗП ограничено величиной

максимальной деформации, приводящей к подавлению параметра порядка ВЗП (обращению величины пайерлсовской щели в ноль) и рождению/уничтожению её периодов. Поэтому, если разность потенциалов между токовыми контактами превышает критическое значение (V_{ps}), то возникает стационарное скольжение ВЗП. Процесс рождения/уничтожения периодов ВЗП, сопровождающийся периодическим подавлением параметра порядка, называется проскальзыванием фазы ВЗП, а напряжение V_{ps} называется напряжением проскальзывания фазы ВЗП.

Так как при конечных температурах барьеры, связанные с пиннингом, могут быть преодолены благодаря термическим флуктуациям, то движение ВЗП возможно и при $E < E_T$. При этом скорость движения определяется уже не темпом диссипации энергии, как при скольжении ВЗП, а скоростью преодоления энергетических барьеров пиннинга. Такой режим движения называется крипом (переползанием) ВЗП и наблюдается при низких температурах, при которых вымерзают электроны и дырки и становится возможным измерение чрезвычайно малых токов ВЗП.

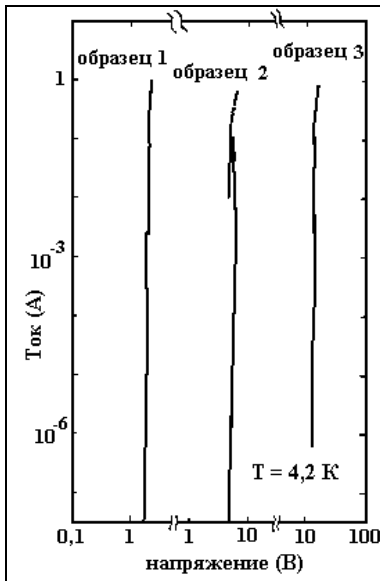


Рис. 17.5. Вольт-амперная характеристика $K_{0,3}MoO_3$ в области приложенного напряжения, соответствующего режиму крипа ВЗП [8.5]. В этой области пространственная конфигурация центров пиннинга оказывает сильное воздействие на величину и температурную зависимость проводимости. Поэтому для трёх образцов получены слегка различные результаты. Видно, однако, что для всех образцов возрастание приложенного напряжения в 10 раз вызывает лавинообразное нарастание тока ВЗП примерно в 1000000 раз. В области крипа ($E < E_T$) проводимость $K_{0,3}MoO_3$ по величине не превышает 10^{-12} См/см. В режиме скольжения ВЗП ($E > E_T$) проводимость $K_{0,3}MoO_3$ составляет не менее 10^3 См/см.

Рассмотрим перемещение ВЗП вдоль цепочек на малое расстояние δx вдоль направления электрического поля E . Это перемещение вызывает деформацию L ВЗП в объёме L^d , причем $L \sim \delta x^d$ ($0 < d < 1$), d - показатель размерности деформируемого пространства. Выигрыш энергии из-за перемещения ВЗП вдоль поля оказывается $\rho_e E \delta x L^d$, где ρ_e — плотность заряда ВЗП, а проигрыш, связанный с затратами энергии на деформацию ВЗП, может быть оценен величиной $KL^d(\delta x/L)^2$. Отсюда следует существование максимального барьера для крипа ВЗП $W \sim 1/E^a$, где величина a определяется размерностью d . Этот барьер определяет движение ВЗП в области приложенных напряжений $E < E_T$. В случае слабого (коллективного пиннинга)

$$I_c \sim e^{-W/T} \quad (17.5)$$

В случае же сильного пиннинга вклады от отдельных примесей суммируются с коллективным вкладом. При этом, в зависимости от соотношения этих вкладов получается большое разнообразие режимов движения ВЗП. Однако, при доминировании сильного пиннинга ток, переносимый ВЗП, оказывается простой степенной функцией электрического поля

$$I_c \sim e^{-\frac{a(E_T - E)}{T}} \quad (18.5)$$

Таким образом, при любом виде пиннинга проводимость в области крипа ВЗП оказывается существенно неомической и экспоненциально нарастающей с увеличением приложенного напряжения, как это, например, видно из Рис. 17.5.

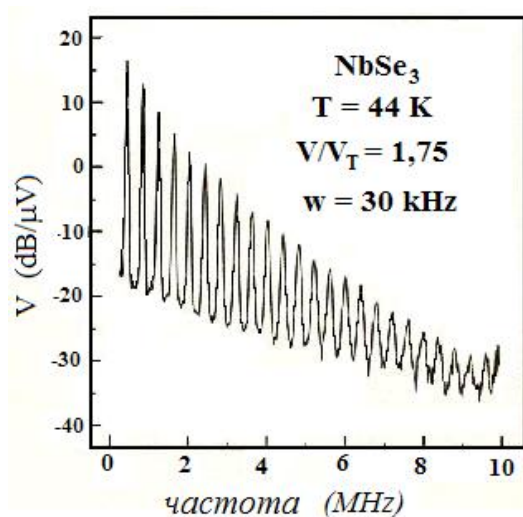


Рис. 18.5. Узкополосный шум (осцилляции) при переносе тока НВЗП в $NbSe_3$ [8.5]. Параметры эксперимента показаны на поле рисунка. Приложенное напряжение превосходит напряжение депиннинга, стало быть, проводимость проходит в режиме движения ВЗП. Частота осцилляций прямо пропорциональна силе тока. Осцилляции связаны с процессами пиннинга/депиннинга ВЗП на примесях и дефектах. Период осцилляций равен времени, требующемуся ВЗП для прохождения расстояния между центрами пиннинга.

Ещё одним важным свойством движения НВЗП является формирование двух типов шумов – широко- и узкополосного при приложении постоянного напряжения. Пример спектра узкополосного шума показан на Рис. 18.5. его образование связано с пиннингом ВЗП на примесях, последующей деформацией и отрывом. В момент пиннинга ток не протекает. Затем нарастающая деформация приводит к росту локального поля, см. формулу (14.5), из-за изменения вектора q и локальное поле преодолевает критическую величину. Происходит отрыв ВЗП от дефекта – ток начинает нарастать. Свободное движение ВЗП под действием ускоряющего поля приводит к увеличению скорости движения ВЗП. Затем снова на её пути встречается центр пиннинга и всё повторяется вновь.

Таким образом, причиной узкополосного шума является сильный пиннинг при котором процессы на соседних центрах можно рассматривать как независимые.

Широкополосный шум демонстрирует зависимость своей интенсивности как $1/w$, w – частота. Его точный источник неизвестен, однако, можно предположить, что такой шум является следствием коллективных явлений при всё том же пиннинге.

5.4. Транспортные явления в материалах с НВЗП. Комбинированные переменные и постоянные поля.

При одновременном наложении на материал с НВЗП постоянного и переменного электрических полей возникают новые эффекты, природа которых состоит в резонансе между собственными осцилляциями системы НВЗП в постоянном поле и внешнего переменного электрического поля. Поскольку частота собственного узкополосного шума НВЗП зависит от величины приложенного постоянного электрического поля, или, что то же самое, от величины тока переносимого ВЗП, то для наблюдения резонанса можно зафиксировать частоту внешнего электрического поля и изменять амплитуду постоянного поля, измеряя величину тока, переносимого НВЗП. При этом возникает т.н. явление «ступеней Шапиро», показанное на Рис. 19.5. При совпадении или кратности собственной частоты шума ВЗП ω_c и частоты внешнего поля ω_{ac} величина электрического тока перестаёт зависеть от приложенного постоянного поля V_d в некотором диапазоне его величин.

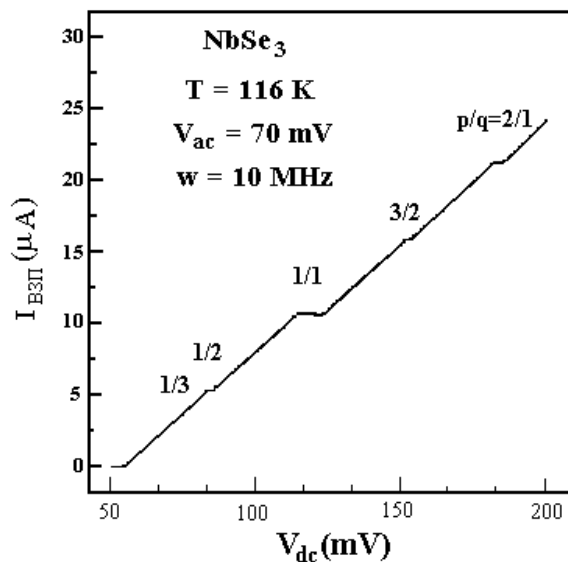


Рис.19.5. Вольт-амперная характеристика $NbSe_3$ в области скольжения НВЗП при одновременном наложении постоянного и переменного электрических полей [8.5]. Условия эксперимента указаны на рисунке: переменное поле имеет частоту 10 МГц и амплитуду 70 мВ. На зависимости силы тока от постоянной составляющей приложенного напряжения наблюдаются области в которых ток не зависит от изменения постоянного напряжения – т.н. ступени Шапиро. Они связаны с резонансом между собственной частотой узкополосного шума при движении НВЗП и частотой внешнего электрического поля.

Наряду со ступенями для которых выполняется условие $\omega_c = p \omega_{ac}$, где p – целое число (т.н. гармонические ступени), наблюдаются также ступени для которых выполнено условие $\omega_c = p/q \omega_{ac}$, где q – также целое число (субгармонические ступени). Такие ступени легко видеть на Рис.19.5. гармоническими являются ступени 1/1 и 2/1 остальные – субгармонические.

Другой широко распространённый вариант представления этих же результатов состоит в измерении величины $dV_d/dI_{ВЗП}$. Действительно, поскольку в области ступени Шапиро $I_{ВЗП} = \text{const}$, то $dI_{ВЗП}/dV_d$ тождественно равна нулю. Обратная же величина устремляется к бесконечности, давая хорошо определяемый признак ступени Шапиро.

5.5. Заключительные замечания относительно пайрлсовских ВЗП.

Богатый экспериментальный материал позволяет на сегодняшний день с уверенностью считать пайрлсовский механизм возникновения ВЗП-состояния хорошо работающей концепцией. Фактически, его основой является электрон-фононное взаимодействие. Однако, в отличие от традиционно изучаемого в курсе Физики Твёрдого Тела его варианта, приводящего к влиянию решётки на подвижность и спектр электронов проводимости, в данном случае мы сталкиваемся с совершенно новым явлением. Оно состоит в том, что не только решётка способна влиять на состояние электронной подсистемы, но существует и встречное влияние – влияние состояния электронной подсистемы на структуру и фононный спектр решётки!

На первый взгляд такое кажется невозможным – атомы тяжелы и инерционны, а электроны весьма подвижны и легки. Мало того, в рассмотренных здесь материалах массы электронов близки к массе свободного электрона, так что материалы выше ВЗП-перехода являются хорошими металлами!

Тем не менее, экспериментальные свидетельства заставляют принять этот факт. Таким образом, наш арсенал взаимного влияния электронной подсистемы и кристаллической решётки твёрдых тел пополнился ещё одним механизмом, дополняющим рассмотренные в предыдущих главах – формирование тяжёлых электронов и поляронов.

5.6. Не-пайрлсовские ВЗП.

Механизм формирования ВЗП, предложенный Пайрлсом является не единственно возможным. Общая черта явления, состоящего в понижении энергии электронов за счёт самопроизвольной деформации решётки, может быть обеспечена ещё многими способами. Обзору этих способов посвящена прекрасная книга Н.Ф.Мотта «Переходы металл-изолятор» М., Наука 1979, [9.5] пересказывать которую не имеет смысла. Ограничусь механизмом образования экситонного изолятора, наиболее близким автору настоящего труда.

5.7. Экситонный изолятор

Эта концепция, сформулированная У.Коном [10.5], состоит в следующем. Пусть у нас есть материал с небольшим перекрытием валентной зоны и зоны проводимости. Тогда

между электронами зоны проводимости и дырками валентной зоны существует электростатическое притяжение. Если оно достаточно сильно, то может образоваться связанная частица – экситон. Его энергия будет ниже энергии Ферми на величину кулоновского притяжения электрона и дырки, как это показано на Рис.20.5.

В металле экситоны неустойчивы вследствие двух причин. Во-первых, их образованию мешает сильная экранировка кулоновского притяжения электронов и дырок свободными носителями заряда. Во-вторых, этому препятствует высокая кинетическая энергия электронов проводимости, которую можно оценить из простых соображений:

$$E_{kin} = E_F = \frac{m^* v_F^2}{2} \quad (19.5)$$

Поскольку типичные значения E_F в металлах находятся в диапазоне 0,5-1 эВ, а возможное кулоновское взаимодействие, даже без учёта экранирующего влияния среды, может понизить энергию частиц на $\sim 0,1$ эВ, то ясно, что этого недостаточно для формирования устойчивого связанного состояния.

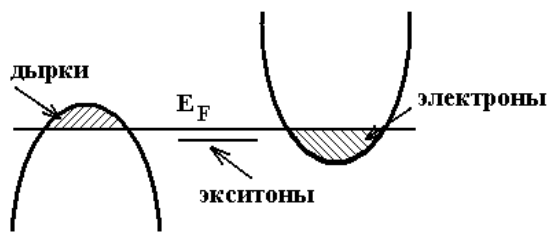


Рис. 20.5. Схема электронной структуры полуметалла, в котором возможно образование экситонов.

Однако, в случае слабого перекрытия зон, E_F , отсчитываемая от дна зоны проводимости для электронов и вершины валентной зоны для дырок, может быть намного меньше. Тогда экситоны станут уже устойчивы. Их образование повлечёт за собой переход электронов и дырок из зоны проводимости валентной зоны на экситонный уровень, что уменьшит концентрацию носителей и ещё понизит энергию Ферми. Это, в свою очередь, приведёт к дальнейшему повышению устойчивости экситонов. Кон заметил, что такой переход пойдёт наиболее успешно в том случае, если валентная зона и зона проводимости анизотропны и в импульсном пространстве имеются направления, в которых E_F наиболее близко подходит к вершине валентной зоны и дну зоны проводимости. Тогда экситонами станут не все электроны, а только расположенные в благоприятных для этого областях зоны Бриллюэна. Такая анизотропия зон может оказаться выгодной, так что она может возникнуть в результате искажения решётки.

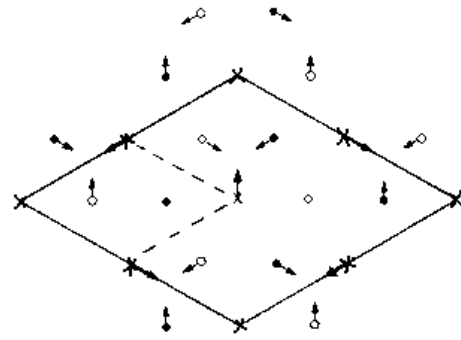
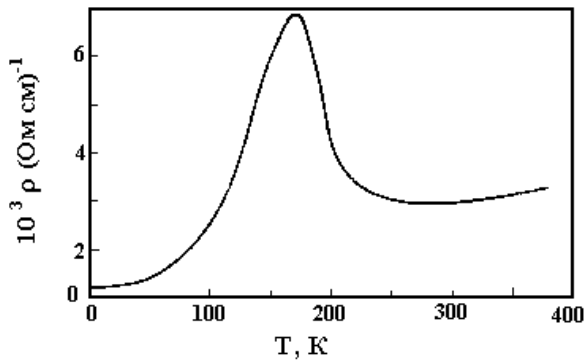


Рис.21.5. Переход в ВЗП-состояние в $TiSe_2$ [11.5]. Слева температурная зависимость сопротивления, демонстрирующая характерную аномалию. Справа схема смещений атомов для достижения наблюдаемой сверхструктуры. Белые и чёрные кружки – атомы селена из разных слоёв; крестики – атомы титана.

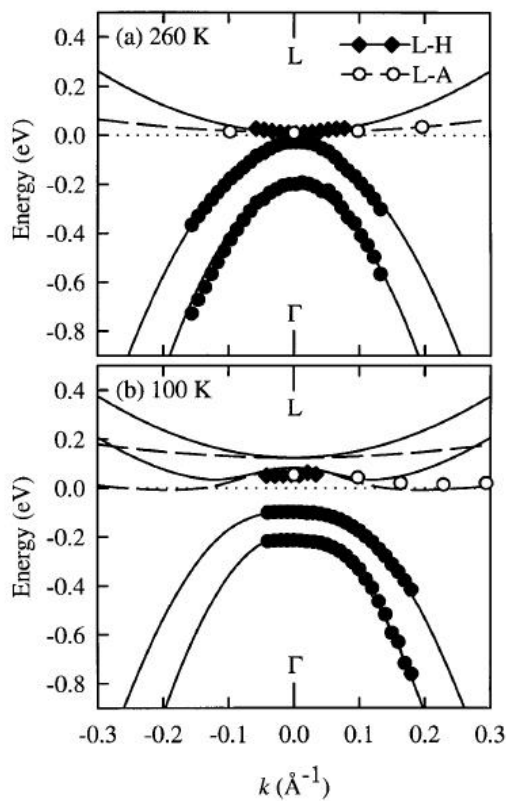


Рис. 22.5. Экспериментальная электронная структура $TiSe_2$ при температурах выше и ниже перехода в ВЗП-состояние [12.5]. Вершина валентной зоны находится в точке Γ зоны Бриллюэна. Выше температуры устойчивости ВЗП-состояния наблюдается касание вершины валентной зоны и одного из минимумов зоны проводимости, расположенного в точке L . Ниже температуры перехода на уровне Ферми образуется щель с одновременным понижением энергии вершины валентной зоны. Эффект приписывается формированию экситонов. Поскольку электроны расположены на атомах титана (в $Ti3d$ – зоне проводимости), а дырки на атомах селена (в $Se3p$ – валентной зоне), то их притяжение приводит к деформации решётки, как это показано на Рис.21.5.

До сих пор такого рода ВЗП с достоверностью обнаружить не удалось. Наиболее вероятный объект, в котором предполагается именно такая природа перехода, является $TiSe_2$. Этот материал изоструктурен уже описанному $1T-TaSe_2$ и отличается только концентрацией электронов. Действительно, поскольку Ti располагает всего четырьмя валентными электронами, то он, вроде бы, должен их всех отдать Se , оставшись в конфигурации d^0 и образовав полупроводник с заполненной валентной зоной $Se3p$ и пустой зоной проводимости $Ti3d$. Так оно, в общем, и происходит с той лишь поправкой, что щель между валентной зоной и зоной проводимости оказывается очень маленькой. По одним данным она не превосходит 30 мэВ (~ 300 K), а по другим наблюдается перекрытие примерно на такую же величину.

При температуре 202 К в TiSe_2 наблюдается характерная аномалия электрических свойств, сопровождающаяся формированием сверхструктуры с удвоением всех периодов решётки, как это показано на Рис.21.5. На уровне Ферми открывается небольшая щель, см. Рис.22.5, так что все атрибуты перехода в ВЗП-состояние налицо. Этот переход является фазовым переходом второго рода в точном соответствии с моделью Кона.

В то же время, наряду с фактами, хорошо объясняющимися в рамках модели экситонного изолятора, существует ряд экспериментальных результатов, которые оказываются трудно объяснить в этой концепции. Поэтому, несмотря на уже 40-летние усилия, вопрос о природе ВЗП-состояния в TiSe_2 остаётся открытым, также как и вопрос о возможности или невозможности реализации состояния экситонного изолятора.

Литература

- 1.5. С.В.Зайцев-Зотов «Размерные эффекты в квазиодномерных проводниках с волной зарядовой плотности»// УФН т.174 (2004), № 6, 585 – 608.
- 2.5. Л. Н. Булаевский «Структурные переходы с образованием волны зарядовой плотности в слоистых соединениях»// УФН т.120, (1976) №2, 259 – 271.
- 3.5. R. H. Friend and A. D. Yoffe “Electronic properties of intercalation complexes of the transition metal dichalcogenides”// Adv. Phys. 1987, vol. 36, No. 1, 1-94
- 4.5. S. van Smaalen “The Peierls transition in low-dimensional electronic crystals”// Acta Crystallographica A61, (2005) 51 – 61
- 5.5. R L Withers and J A Wilson “An examination of the formation and characteristics of charge-density waves in inorganic materials with special reference to the two- and one-dimensional transitionmetal chalcogenides”//J. Phys. C: Solid State Phys. **19** (1986) 809-845.
- 6.5. J.A.Wilson, F.J.Di Salvo, S.Mahajan “Charge-density waves and superlattices in the metallic layered transition metal dichalcogenides” Adv. Phys. **50** (2001) N 8, 1171-1248
- 7.5. A J Berlinsky “One-dimensional metals and charge density wave effects in these materials”// Rep. Prog. Phys., Vol. 42, 1979, 1244-1281
- 8.5. R.E.Thorn “Charge-Density-Wave Conductors”// http://pages.physics.cornell.edu/~rthorne/thorne_phystod_1996.pdf
- 9.5. Н.Ф.Мотта «Переходы металл-изолятор» М., Наука 1979
- 10.5. W.Kohn “Exitonic Phases”// Phys. Rev. Lett. **19** (1967), N 21, 439-442.
- 11.5. F. J. Di Salvo, D. E. Moncton, J. V. Waszczak “Electronic properties and superlattice formation in semimetal TiSe_2 ”// Phys. Rev. B **14**, 4321 (1976).

12.5. T. E. Kidd, T. Miller, M.Y. Chou, and T.-C. Chiang “Electron-Hole Coupling and the Charge Density Wave Transition in TiSe_2 ”// Phys. Rev. Lett. **88** (2002), N 22, 226402

Оглавление

ЧАСТЬ 1 НИЗКОРАЗМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ. ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА.	0
ГЛАВА 1 РАЗМЕРНОЕ КВАНТОВАНИЕ И КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ.	1
1.1. ПРИНЦИП РАЗМЕРНОГО КВАНТОВАНИЯ.	1
<i>Потенциальная яма цепочки атомов.</i>	3
1.2. УСЛОВИЯ НАБЛЮДЕНИЯ РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ.	3
1.3. ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ.	4
<i>Двумерный случай.</i>	5
<i>Трехмерный случай.</i>	6
<i>Одномерный случай.</i>	6
1.4. ТИПЫ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ.	7
<i>Треугольная квантовая яма.</i>	7
<i>Прямоугольная квантовая яма.</i>	11
<i>Структуры с туннельнопрозрачными барьерами.</i>	11
1.5. КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА ПРОСТЕЙШИХ СТРУКТУР.	11
<i>Прямоугольная потенциальная яма.</i>	11
<i>Треугольная потенциальная яма.</i>	14
<i>Двойная квантовая яма.</i>	15
<i>Сверхрешетки. Образование минизон.</i>	18
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.	20
ГЛАВА 2. ТЕХНОЛОГИЯ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ.	21
2.1. ТРЕБОВАНИЯ К ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ.	21
2.1.1. <i>Химические аналоги.</i>	21
2.1.2. <i>Близость постоянных решетки.</i>	22
2.1.3. <i>Резкость гетерограницы.</i>	22
2.2. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ.	23
2.3. ГАЗОФАЗНАЯ ЭПИТАКСИЯ ИЗ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.	26
2.4. МЕТОДЫ НАНОЛИТОГРАФИИ.	28
2.5. САМООРГАНИЗАЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И НИТЕЙ.	30
2.5.1. <i>Режимы роста гетероэпитаксиальных структур.</i>	30
2.5.2. <i>Рост наноструктур на фасетированных поверхностях.</i>	32
2.5.3. <i>Трехмерные массивы когерентно-напряженных островков.</i>	35
2.6. НАНОТЕХНОЛОГИИ.	37
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.	38
ГЛАВА 3. СТАТИСТИКА ЭЛЕКТРОНОВ. СВОБОДНЫЕ И СВЯЗАННЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ.	40
3.1. СТАТИСТИКА НОСИТЕЛЕЙ В НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУРАХ.	40
3.2. ЭКРАНИРОВАНИЕ.	41
<i>Трехмерный случай.</i>	41
<i>Двумерный случай.</i>	42
3.3. ПРИМЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ И ЭКСИТОНЫ В НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУРАХ.	44
<i>Водородоподобный центр двумерный случай.</i>	44
<i>Водородоподобный центр одномерный случай.</i>	46
<i>Экситон. Двумерный случай.</i>	46
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.	47
ГЛАВА 4. ОПТИКА КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР.	48
4.1. ВЕРОЯТНОСТЬ ПЕРЕХОДА В ПОЛЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ВОЛНЫ.	48
4.2. МЕЖЗОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ.	50
4.3. МЕЖУРОВНЕВЫЕ ПЕРЕХОДЫ.	52
4.4. ОПТИЧЕСКАЯ ИОНИЗАЦИЯ КВАНТОВЫХ ЯМ.	53
4.5. ЭФФЕКТЫ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ.	54
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.	56
ГЛАВА 5. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ДВУМЕРНЫХ СИСТЕМАХ.	57
5.1. ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ И ПОДВИЖНОСТЬ.	57
5.2. МЕХАНИЗМЫ РАССЕЯНИЯ.	58
<i>Рассеяние на ионизированных примесях.</i>	58

<i>Рассеяние на фононах</i>	59
<i>Сплавное рассеяние</i>	59
<i>Рассеяние на стенках квантовой ямы</i>	60
<i>Межуровневое рассеяние</i>	61
5.3. МОДУЛИРОВАННОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ.....	63
5.4. БАЛЛИСТИЧЕСКИЙ ТРАНСПОРТ.....	65
5.6. ВЕРТИКАЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС В СИСТЕМЕ КВАНТОВЫХ ЯМ.....	67
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	70
ГЛАВА 6. СИЛЬНЫЕ МАГНИТНЫЕ ПОЛЯ И КВАНТОВЫЙ ЭФФЕКТ ХОЛЛА.....	71
6.1. СПЕКТР И ДИНАМИКА ДВУМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В СИЛЬНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ.....	71
6.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ g-ФАКТОРА 2D-СИСТЕМЫ МЕТОДОМ СОВПАДЕНИЙ.....	75
6.3. ЦЕЛОЧИСЛЕННЫЙ КВАНТОВЫЙ ЭФФЕКТ ХОЛЛА.....	76
6.4. ЭФФЕКТЫ ЛОКАЛИЗАЦИИ И ИХ РОЛЬ В КЭХ.....	77
6.5. ДРОБНЫЙ КЭХ.....	80
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	81
ГЛАВА 7. СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ НИТЕЙ И ТОЧЕК.....	82
7.1. БАЛЛИСТИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ НИТЕЙ.....	82
7.2. КУЛОНОВСКАЯ БЛОКАДА.....	85
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	86
ГЛАВА 8 ПРИМЕНЕНИЕ КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР В ПРИБОРАХ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ.....	87
8.1. ЛАЗЕРЫ С КВАНТОВЫМИ ЯМАМИ И ТОЧКАМИ.....	87
8.2. ОПТИЧЕСКИЕ МОДУЛЯТОРЫ.....	88
8.3. ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ NPI-СТРУКТУРЫ.....	89
8.4. ФОТОПРИЕМНИКИ НА КВАНТОВЫХ ЯМАХ.....	90
8.5. ЛАВИННЫЕ ФОТОДИОДЫ.....	92
8.6. ТРАНЗИСТОРЫ С ВЫСОКОЙ ПОДВИЖНОСТЬЮ НОСИТЕЛЕЙ.....	93
8.7. ТРАНЗИСТОРЫ НА ГОРЯЧИХ ЭЛЕКТРОНАХ.....	94
8.8. РЕЗОНАНСНО-ТУННЕЛЬНЫЙ ТРАНЗИСТОР НА КВАНТОВОЙ ТОЧКЕ.....	97
8.9. ПРИБОРЫ НА ОСНОВЕ БАЛЛИСТИЧЕСКОГО ТРАНСПОРТА.....	98
8.10. ОДНОЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНЗИСТОР.....	100
8.11. УСТРОЙСТВА НА ОСНОВЕ ОДНОЭЛЕКТРОННЫХ ТРАНЗИСТОРОВ.....	102
8.12. КВАНТОВО-ТОЧЕЧНЫЕ КЛЕТОЧНЫЕ АВТОМАТЫ И БЕСПРОВОДНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ЛОГИКА.....	104
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	106
ЧАСТЬ II НИЗКОРАЗМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ С СИЛЬНЫМ ЭЛЕКТРОН-РЕШЁТОЧНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ.....	107
ГЛАВА 1. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СМЕШАННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ.....	107
1.1. <i>Электроперенос в дефектных кристаллах</i>	107
1.2. <i>Метод Тубандта</i>	112
1.3. <i>Метод Хеба – Вагнера</i>	113
1.4. <i>Косвенные методы определения ионной проводимости</i>	117
1.5. <i>Измерение коэффициента диффузии на ассиметричной ячейке</i>	122
ГЛАВА 2. СУПЕРИОННЫЕ ПРОВОДНИКИ.....	125
2.1. <i>Открытие и классификация суперионных проводников</i>	125
2.2. <i>СИП с кристаллическим каркасом</i>	125
2.3. <i>Аморфные или стеклообразные СИП</i>	127
2.4. <i>Полимерные СИП</i>	128
2.5. <i>AgI</i>	130
2.6. <i>β-PbF₂</i>	133
2.7. <i>Природа высокой подвижности ионов в СИП</i>	135
ГЛАВА 3. ВИРТУАЛЬНО СВЯЗАННЫЕ СОСТОЯНИЯ.....	144
3.1. <i>Иновалентная примесь в металле</i>	144
3.2. <i>Электронные свойства систем с ВСС. Теория</i>	147
3.3. <i>Электронные свойства систем с ВСС. Эксперимент. ρ_r</i>	148
3.5. <i>Эффект Кондо</i>	152
3.6. <i>Кондо – решётки</i>	158
3.7. <i>Сверхпроводимость Кондо-решёток</i>	164
ГЛАВА 4. ПОЛЯРОНЫ.....	167
	231

4.1. Ограниченность адиабатического приближения	167
4.2. Металлы.	167
4.3. Ионные кристаллы	169
4.4. Ковалентные кристаллы.....	175
4.5. Подвижность поляронов	177
4.6. Экспериментальные свидетельства существования поляронов.	182
4.7. Концентрированные поляронные системы.....	186
4.8. Термодинамика концентрированных поляронных систем.....	187
4.9. Интеркалатные соединения как модельные материалы для изучения поляронов.	189
4.10. Эффекты, сопровождающие коллапс поляронной зоны в концентрированных поляронных системах.....	198
ГЛАВА 5. Волны зарядовой плотности	207
5.1. Теоретические основания.....	207
5.2. Экспериментальные наблюдения переходов в ВЗП-состояние.	212
5.3. Несоразмерные волны зарядовой плотности.	216
5.4. Транспортные явления в материалах с НВЗП. Постоянные поля.....	220
5.4. Транспортные явления в материалах с НВЗП. Комбинированные переменные и постоянные поля.	224
5.5. Заключительные замечания относительно пайрлсовских ВЗП.....	225
5.6. Не-пайрлсовские ВЗП.....	225
5.7. ЭКСИТОННЫЙ ИЗОЛЯТОР	225
ОГЛАВЛЕНИЕ	230