Вестник
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
№ 3 — 1975

И. С. СТОЯНОВА

К ТЕОРИИ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ НЕРАВНОВЕСНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ (I)

Рассмотрены свойства электронно-дырочной плазмы в собственном полупроводнике при больших концентрациях неравновесных носителей — электронов и дырок. Использован вариационный метод для определения одночастичного спектра системы с учетом взаимодействия. Получено выражение для свободной энергии системы в рамках принятого подхода и выражения для средней энергии, приходящейся на пару частиц конденсата.

Введение. Свойства неравновесных носителей в полупроводниках при больших концентрациях и низких температурах составили предмет многих исследований [1—9]. Экспериментально было обнаружено возникновение в такой системе при определенных условиях некоторых новых эффектов. К числу их относятся металлическая проводимость [7] и появление новой линии рекомбинационного излучения, сдвинутой по отношению к экситонной в сторону длинных волн [2]. На основе теоретических представлений, развитых в [1], эти явления связываются многими авторами с возникновением в полупроводнике электронно-дырочной жидкой фазы (капли).

Для энергии связи в капле использовались выражения, основанные на простых моделях [3, 4]. Энергия основного состояния электронно-дырочной жидкости вычислялась также в работах [8, 9], где выполнены численные расчеты для Ge с учетом сложной зонной структуры.

В данной работе приводится расчет свободной энергии электронно-дырочной плазмы в собственном полупроводнике.

Постановка задачи. Рассмотрим собственный полупроводник с определенной концентрацией n_0 неравновесных носителей — электронов и дырок. При низких температурах ($kT \ll \varepsilon_B$) и при небольших плотностях ($n_0 a_B^3 < 1$) практически все носители будут связаны в экситоны, слабо взаимодействующие друг с другом; такую систему можно рассматривать как атомарный Бозе-газ.

Для энергии связи ε_B и эффективного радиуса a_B экситона справедливы модифицированные формулы Бора

$$\varepsilon_B = \frac{1}{2}\,\frac{e^4 m^*}{\varepsilon_0^2 \hbar^2}, \quad a_B = \frac{\varepsilon_0 \hbar^2}{m^* e^2}.$$

Здесь ε_0 — статическая диэлектрическая проницаемость среды, m^* — приведенная эффективная масса электрона и дырки.

По мере увеличения концентрации становится заметным взаимодействие между экситонами, и при преобладании сил притяжения (Ge, Si) можно ожидать образование экситонных молекул и конденсации экситонов в конфигурационном пространстве, т. е. при температурах, меньших некоторой критической, и концентрациях, больших некоторой, зависящей от температуры концентрации $n_0 > n(T)$, в системе образуются капли электронно-дырочной жидкости с равновесной концентрацией $n_p \gg n(T)$.

Гамильтониан рассматриваемой системы электронов и дырок в приближении эффективной массы и при $\varepsilon_B \gg \Delta$, $n_0 \ll N$ (Δ — ширина энергетической щели, N — концентрация атомов кристалла) можно записать в виде

$$H = H_0 + H_{int},$$

$$H_0 = \sum_k \varepsilon_c(k)\, a^+_{k\sigma} a_{k\sigma} + \sum_k \varepsilon_h(k)\, b^+_{k\sigma} b_{k\sigma}, \tag{1}$$

$$H_{int} = \frac{1}{2} \sum W(|k_1 - k_4|)\, \delta_{k_1+k_2-k_3-k_4} [a^+_{k_1\sigma_1} a^+_{k_2\sigma_2} \times$$

$$\times a_{k_3\sigma_3} a_{k_4\sigma_4} + b^+_{k_3\sigma_3} b^+_{k_4\sigma_4} b_{k_1\sigma_1} b_{k_2\sigma_2} - 2a^+_{k_1\sigma_1} a_{k_4\sigma_4} b^+_{k_3\sigma_2} b_{k_2\sigma_2}].$$

Здесь $\varepsilon_c(k)$, $\varepsilon_h(k)$ — энергии электронов и дырок:

$$\varepsilon_e(k) = \Delta + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} = \Delta + \alpha_e k^2, \tag{2}$$

$$\varepsilon_h(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h} = \alpha_h k^2,$$

$a^+_{k\sigma}$, $b^+_{k\sigma}$ — фермиевские операторы порождения электрона и дырки в состоянии $(k\sigma)$.

В дальнейшем нам понадобится среднее значение H_{int} по каноническому ансамблю Гиббса, с гамильтонианом H_0

$$\langle H_{int}\rangle_0 = -\frac{1}{V} \sum_{kk'} W(|k - k'|)\, [\bar{n}_e(k)\bar{n}_e(k') + \bar{n}_h(k)\bar{n}_h(k')]. \tag{3}$$

Здесь через $\bar{n}_e(k)$, $\bar{n}_h(k)$ обозначены соответствующие функции распределения свободных Ферми-частиц.

Под $W(|k|)$ будем подразумевать перенормированную энергию взаимодействия между частицами, учитывающую поляризацию среды и экранировку:

$$W(k) = \frac{W(k)}{\varkappa(k)},$$

Здесь $W(k) = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon_0 k^2}$, $\varkappa(k)$ — статическая диэлектрическая проницаемость. При достаточно малых k можно воспользоваться выражением

$$W(k) = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon_0 [k^2 + \varkappa^2_{TF}]}, \tag{4}$$

где $\varkappa_{TF}$ — обратный радиус экранирования Томаса—Ферми.

§ 1. Одночастичный спектр квазичастиц в конденсированной фазе

Используя теорему о минимальных свойствах свободной энергии, можно сформулировать вариационный принцип, который дает метод для ее приближенного вычисления [10, 11].

Преобразуем гамильтониан системы (1) следующим образом:

$$H = \mathscr{H}_0[\varepsilon_1, \varepsilon_2] + \mathscr{H}'[\varepsilon_1, \varepsilon_2],$$

$$\mathscr{H}_0[\varepsilon_1, \varepsilon_2] = \sum_{k,\sigma} [E_1(k)\, a_{k\sigma}^{+} a_{k\sigma} + E_2(k)\, b_{k\sigma}^{+} b_{k\sigma}],$$

$$\mathscr{H}'[\varepsilon_1, \varepsilon_2] = H_{int} - \sum_{k} [\varepsilon_1(k)\, a_{k\sigma}^{+} a_{k\sigma} + \varepsilon_2(k)\, b_{k\sigma}^{+} b_{k\sigma}]. \tag{5}$$

Здесь

$$E_1(k) = \Delta + \alpha_e k^2 + \varepsilon_1(k),$$
$$E_2(k) = \alpha_h k^2 + \varepsilon_2(k). \tag{6}$$

Функции $\varepsilon_1(k)$, $\varepsilon_2(k)$ подлежат определению из вариационного принципа. Заменим истинную свободную энергию системы F модельной

$$F_{\text{mod}} = F_0 + \langle \mathscr{H}' \rangle_0, \tag{7}$$

где F_0 — плотность свободной энергии газа невзаимодействующих квазичастиц:

$$F_0 = F(\mathscr{H}_0) = \mu n - 2T \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \left[\ln\left(1 + e^{\frac{\mu - E_1(k)}{T}}\right) + \right.$$
$$\left. + \ln\left(1 + e^{\frac{\mu_h - E_2(k)}{T}}\right)\right], \tag{8}$$

$$\mu = \mu_e + \mu_h,$$

$\langle \mathscr{H} \rangle_0$ — плотность средней энергии их взаимодействия, причем подразумевается усреднение по каноническому ансамблю с гамильтонианом $\mathscr{H}_0$ [5]:

$$\langle \mathscr{H}' \rangle_0 = -4\pi^2 C k_F^3 \iint \frac{d^3t d^3t'}{(2\pi)^6} \frac{\bar{n}_e(t)\bar{n}_e(t') + \bar{n}_h(t)\bar{n}_h(t')}{(t - t')^2 + \varkappa^2} -$$
$$- 2k_F^3 \int \frac{d^3t}{(2\pi)^3} \{[E_1(t) - \Delta - A_1 t^2]\,\bar{n}_e(t) + [E_2(t) - A_2 t^2]\,\bar{n}_h(t)\}. \tag{9}$$

Здесь

$$C = \frac{e^2 k_F}{\varepsilon_0 \pi}, \qquad k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}, \qquad A_i = \alpha_i k_F^r \qquad (i = 1, 2);$$

$$t = \frac{k}{k_F}, \qquad \varkappa = \frac{\varkappa_{TF}}{k_F}.$$

Найдем минимум F_{mod}, варьируя (8) и (9) по $\varepsilon_1(k)$ и

$$\varepsilon_2(k) \quad \text{при} \quad n = 2\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3}\, n_i(k) = \text{const}.$$

Таким образом получаем следующие нелинейные интегральные уравнения для неизвестных функций:

$$\varepsilon_i(t) = -\frac{C}{2\pi}\int d^3t' \, \frac{\bar{n}_i(t')}{(t-t')^2 - \varkappa^2} \qquad (i=1,\ 2). \qquad (10)$$

Здесь $\bar{n}_i(t)$ — функции распределения Ферми для квазичастиц с учетом перенормировки их энергии. Будем считать, что

$$\frac{\varepsilon_{Fi}}{T} \gg 1, \qquad (11)$$

где ε_{Fi} — перенормированный уровень Ферми, отсчитанный от дна новой зоны.

В этих условиях легко найти решения интегральных уравнений в виде ряда по степеням малого параметра T/ε_{Fi}. Ограничиваясь, как обычно, только первыми членами, представим его в виде

$$\varepsilon_i(t) = -\frac{C}{2t}[g(t,\ 1) - g(t,\ 0)] + \frac{\pi^2 T^2}{6}\left(\frac{\partial^2 g}{\partial E_i'^2}\right)_{E_i'=\mu'} I,$$

$$(i=1,\ 2) \qquad (12)$$

где функция

$$g(t_1 - t') = \int_0^{t'} t'' \ln\left|\frac{(t+t'')^2 + \varkappa^2}{(t-t'')^2 + \varkappa^2}\right| dt'' + B, \qquad (13)$$

очевидно, зависит от E через t, $B = \mathrm{const}$.

При $T=0$ получим

$$\varepsilon_1(t) = \varepsilon_2(t) = \varepsilon(t),$$

$$\varepsilon(t) = -C\left\{1 + \frac{1 - t^2 + \varkappa^2}{4t}\ln\left|\frac{(t+1)^2 + \varkappa^2}{(t-1)^2 + \varkappa^2}\right| - \right.$$

$$\left. - \varkappa\left[\operatorname{arctg}\frac{t+1}{\varkappa} - \operatorname{arctg}\frac{t-1}{\varkappa}\right]\right\}. \qquad (14)$$

Этот результат, как и следовало ожидать, формально совпадает с поправкой, получающейся в первом порядке теории возмущений.

При $T \neq 0$ и учете температурной зависимости μ_i

$$\mu_i = \mu_i^0 + B_i T^2 \qquad (15)$$

и

$$\mu_i^0 = A_i + \varepsilon(1) \qquad (16)$$

из (13) получим

$$\varepsilon_i(t,\ T) = \varepsilon(t) + T^2 f_i(t). \qquad (17)$$

Явный вид констант B_i и функций $f_i(t)$ определен в Приложении 1.

§ 2. Свободная энергия

Для вычисления модельной свободной энергии системы воспользуемся выражениями (8) и (9). Результат (см. Приложение 2) можно записать в следующем виде:

$$F_{\mathrm{mod}} = F_{\mathrm{mod}}^{(0)} + T^2 F_{\mathrm{mod}}^{(1)}, \qquad (18)$$

$$F_{\mathrm{mod}}^{(0)} = E_0 + I, \tag{19}$$

$$E_0^0 = \frac{3}{5}(A_1 + A_2)\, n + \Delta n, \tag{20}$$

$$I = -Cn\left\{\frac{3}{2} - 2\varkappa \operatorname{arctg}\left(\frac{2}{\varkappa}\right) + \frac{3}{4}\varkappa^2 \ln\left(1 + \frac{4}{\varkappa^2}\right) - \right.$$
$$\left. - \frac{\varkappa^2}{4} + \frac{\varkappa^4}{16}\ln\left(1 + \frac{4}{\varkappa^2}\right)\right\}, \tag{21}$$

$$F_{\mathrm{mod}}^{(1)} = F_0^{(1)} + h^{(1)}. \tag{22}$$

Здесь $A_i = \alpha_i k_F^2\,(i = 1,\ 2)$. Явный вид температурных добавок $F_0^{(1)}$ и $h^{(1)}$ дан в Приложении 2. Ограничимся для простоты членом $F_{\mathrm{mod}}^{(0)}$. Тогда энергия, приходящаяся на пару частиц конденсата и выраженная в единицах ε_B, имеет вид

$$G(r_s) = \frac{2,2}{r_s^2} - \frac{1,2}{r_s}\left[\frac{3}{2} - 2\varkappa \operatorname{arctg}\left(\frac{2}{\varkappa}\right) + \frac{3}{4}\varkappa \ln\left(1 + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{4}{\varkappa^2}\right) - \frac{\varkappa^2}{4} + \frac{\varkappa^4}{16}\ln\left(1 + \frac{4}{\varkappa^2}\right)\right]. \tag{23}$$

Здесь введены известные обозначения $r_s = \dfrac{r_0}{a_B}$, $n^{-1} = \dfrac{4}{3}\pi r_0^3$. За начало отсчета энергии в (23) принято дно зоны проводимости.

Полученные выражения позволяют вычислить свободную энергию рассматриваемой системы неравновесных носителей в предположении, что она находится в конденсированном состоянии, и установить когда это состояние устойчиво по сравнению с фазой свободных экситонов. Условие устойчивости конденсированного состояния (в принятых нами обозначениях) имеет вид

$$G(\bar{r}_s) < -1. \tag{24}$$

В заключение выражаю благодарность В. Л. Бонч-Бруевичу за предложенную тему и многочисленные обсуждения.

Приложение 1

Чтобы получить явно коэффициенты B_i и функции $f_i(t)$, рассмотрим уравнение, определяющее μ_i при $T \neq 0$:

$$n = \frac{k_F^3}{\pi^2}\int_0^\infty \frac{t^2 dt}{\exp\left[\dfrac{E_i(t) - M_i}{T}\right] + 1}.$$

При выполнении (11) непосредственно получим

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2}\left\{t_{\mu_i}^3 + \frac{\pi^2 T^2}{2}\, t_{\mu_i} Q_i\right\}, \tag{25}$$

где

$$Q_i = \left(\frac{dB_i}{dt}\right)_{t=1}^{-2}\left[2 - \left(\frac{d^2 B_i}{dt^2}\right)_{t=1}\left(\frac{dB_i}{dt}\right)_{t=1}^{-1}\right]. \tag{26}$$

Поскольку везде сохраняем только члены $\sim T^2$ и отбрасываем более высокие степени T, то в (26) положим

$$\frac{dB_i}{dt} \simeq 2A_i t + \frac{d}{dt}\varepsilon(t).$$

Решение (25) можно представить в виде

$$t_{\mu_i} \simeq 1 - \pi^2 T^2 Q_i.$$

Отсюда с учетом (15) и (17)

$$B_i = f_i \left(1 - \frac{\pi^2}{6} Q_i \left(\frac{dE_i}{dt}\right)_{t=1,\ T=0}\right),$$

$$f_i(t) = -\frac{C}{2t}\left[B_i \left(\frac{\partial g}{\partial B'}\right)_{B'^2\mu_i^0} + \frac{\pi^2}{6}\left(\frac{\partial^2 g}{\partial B'^2}\right)_{B'=\mu_i^0}\right], \tag{27}$$

откуда при $t = 1$ определяем

$$B_i = -\frac{\pi^2}{6}\left[\left(\frac{dB_i}{dt}\right)_{t=1} + \frac{C}{2}\ln\left(1+\frac{4}{\varkappa^2}\right)\right]^{-1} \times$$
$$\times \left\{2 - \left(\frac{d^2B_i}{dt^2}\right)_{t=1}\left(\frac{dB_i}{dt}\right)^{-1}_{t=1} + \frac{C}{2}\left(\frac{dB_i}{dt}\right)^{-1}_{t=1}\left[\ln\left(1+\frac{4}{\varkappa^2}\right) + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{4}{4+\varkappa^2} - \ln\left(1+\frac{4}{\varkappa^2}\right)\left(\frac{d^2B_i}{dt^2}\right)_{t=1}\left(\frac{dB_i}{dt}\right)^{-1}_{t=1}\right]\right\}, \tag{28}$$

где

$$\left(\frac{dB_i}{dt}\right)_{t=1} = 2A_i + C\left[\left(\frac{1}{2}+\frac{\varkappa^2}{4}\right)\ln\left(1+\frac{4}{\varkappa^2}\right) - 1\right],$$

$$\left(\frac{d^2B_i}{dt^2}\right)_{t=1} = 2A_i - 2C\left[\left(\frac{1}{4}+\frac{\varkappa^2}{4}\right)\ln\left(1+\frac{4}{\varkappa^2}\right) - \frac{\varkappa^2+3}{\varkappa^3+4}\right].$$

Формулы (27) и (28) вполне определяют $f_i(t)$, если учесть, что

$$\left(\frac{\partial g}{\partial B'}\right)_{B'=\mu_i^0} = \left(\frac{dB_i}{dt}\right)^{-1}_{t=1}\ln\left|\frac{(1+t)^2+\varkappa^2}{(1-t)^2+\varkappa^2}\right|,$$

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial B'^2}\right)_{B'=\mu_i^0} = \left\{\ln\left|\frac{(1+t)^2+\varkappa^2}{(1-t)^2+\varkappa^2}\right| + 4\frac{1-t^2+\varkappa^2}{[(1+t)^2+\varkappa^2]\,[(1-t)^2+\varkappa^2]}\right\} \times$$
$$\times \left(\frac{dB_i}{dt}\right)^{-2}_{t=1} - \ln\left|\frac{(t+1)^2+\varkappa^2}{(t-1)^2+\varkappa^2}\right|\left(\frac{dB_i}{dt}\right)^{-3}_{t=1}\left(\frac{d^2B_i}{dt^2}\right)_{t=1}.$$

Приложение 2

Запишем (8) и (9) в виде

$$F_0 = (\mu_1^0 + \mu_2^0)\,n - n\int_0^\infty t^3\left[\bar{n}_1(t)\frac{dE_1}{dt} + \bar{n}_2(t)\frac{dE_2}{dt}\right]dt, \tag{29}$$

$$\langle \mathcal{H}' \rangle_0 = -k_F^3 \int \frac{d^3t}{(2\pi)^3}\left[\varepsilon_1(t_1T)\,\bar{n}_1(t) + \varepsilon_2(t_1T)\,\bar{n}_2(t)\right]. \tag{30}$$

Введем для удобства следующие обозначения:

$$F_0 = F_0^{(0)} + T^2 F_0^{(1)},$$

$$\frac{1}{V}\langle \mathcal{H}' \rangle_0 = h_0^{(0)} + T^2 h_0^{(1)}.$$

Тогда из (29) и (30) легко получаем

$$F_0^{(0)} = \frac{3}{5}\,n\,(A_1 + A_2) + \Delta n + 2\varepsilon(1)\,n - 2n\int_0^1 t^3\frac{d\varepsilon}{dt}\,dt,$$

$$h_0^{(0)} = -\frac{k_F^3}{\pi^2}\int_0^1 t^2\varepsilon(t)\,dt = -I,$$

и, следовательно,

$$F_{\mathrm{mod}}^{(0)} = F_0^{(0)} + h_0^{(0)} = \frac{3}{5}\,n\,(A_1 + A_2) + \Delta n + I,$$

где

$$I = 3n\int_0^1 t^2\varepsilon(t)\,dt + 2\varkappa\,\mathrm{arctg}\left(\frac{2}{\varkappa}\right) + \frac{\varkappa^2}{2}\ln\left(1 + \frac{4}{\varkappa^2}\right)$$

Пользуясь формулой (14), получим выражение (21). Из (29) получаем также

$$F_0^{(1)} = -n\left\{(B_1 + B_2) + \frac{\pi^2}{6}\left[\left(\frac{dB_1}{dt}\right)_{t=1}^{-1} + \left(\frac{dB_2}{dt}\right)_{t=1}^{-1}\right]\right\} -$$

$$-2n\int_0^1 t^3\left[\frac{dt_1}{dt} + \frac{dt_2}{dt}\right]dt.$$

Величины B_i и функции $f_i(t)$ определены в Приложении 1 и задаются выражениями (27) и (28) соответственно. Из (25) получаем

$$h_0^{(1)} = -\frac{3}{2}\,n\left\{\int_0^1 t^2\,[f_1(t) + f_2(t)]\,dt + \right.$$

$$+\varepsilon(1)\left[B_1\left(\frac{dB_1}{dt}\right)_{t=1}^{-1} + B_2\left(\frac{dB_2}{dt}\right)_{t=1}^{-1}\right] +$$

$$+\frac{\pi^2}{6}\left[\left(2\varepsilon(1) + \left(\frac{d\varepsilon}{dt}\right)_{t=1}\right)\left(\left(\frac{dB_1}{dt}\right)_{t=1}^{-2} + \left(\frac{dB_2}{dt}\right)_{t=1}^{-2}\right) -\right.$$

$$\left.\left.-\varepsilon(1)\left(\left(\frac{dB_1}{dt}\right)_{t=1}^{-3}\left(\frac{d^2B_1}{dt^2}\right)_{t=1} + \left(\frac{dB_2}{dt}\right)_{t=1}^{-3}\left(\frac{d^2B_2}{dt^2}\right)_{t=1}\right)\right]\right\}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Келдыш Л. В. В трудах IX Международной конференции по физике полупроводников, Л., 1969; в сб.: «Экситоны в полупроводниках», 1971, стр. 3; «Успехи физических наук», **100**, 514, 1970.
2. Покровский Я. Е., Свистунова К. И. Письма ЖЭТФ, **9**, 435, 1969; «Физика и техника полупроводников», **4**, 491, 1970.
3. Каминский А. С., Покровский Я. Е., Алкеев Н. В. ЖЭТФ, **59**, 1937, 1970.
4. Багаев В. С., Галкина Т. И. и др. Письма ЖЭТФ, **10**, 309, 1969.
5. Вавилов В. С., Заяц В. А., Мурзин В. Н. Письма ЖЭТФ, **10**, 304, 1969; в сб.: «Экситоны в полупроводниках», 1971, стр. 19.
6. Багаев В. С., Галкина Т. И., Гоголин О. В. В сб.: «Экситоны в полупроводниках», 1971, стр. 19.
7. Аснин В. М., Рогачев А. А., Рывкин С. М. «Физика и техника полупроводников», **1**, 1740, 1967.
8. Brinkman W. F. Phys. Rev. Lett., **28**, 961, 1972.
9. Combescot M., Nozieres P. J. Phys. C. **5**, 2369, 1972.
10. Тябликов С. В. Методы квантовой теории магнетизма. М., 1965.
11. Бонч-Бруевич В. Л., Стоянова И. «Вестн. Моск. ун-та», физ., астрон., **16**, 188, 1975.

Поступила в редакцию
13.6 1973 г.

Кафедра
физики полупроводников