

МНОГОКРАТНЫЙ ЗАХВАТ НА ГРЕБЕШКОВОЙ СТРУКТУРЕ КАК МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

*Р. Т. Сибатов**, *Е. В. Морозова***

*Ульяновский государственный университет
432017, Ульяновск, Россия*

Поступила в редакцию 2 июня 2014 г.

Предлагается модель дисперсионного переноса в неупорядоченных наноструктурированных полупроводниках, учитывающая перколяционную структуру образца и параллельное действие нескольких механизмов. Совместный учет топологического и энергетического беспорядков проведен на основе модели многократного захвата на гребешковой структуре, моделирующей перколяционный характер траекторий. Действие параллельных механизмов описано в рамках случайных блужданий со смесью распределений времен ожидания. Получены интегральные уравнения переноса с производными дробного порядка для произвольной плотности локализованных состояний. В рамках новой модели рассчитывается кинетика переходного тока с целью анализа время-пролетных экспериментов для наноструктурированных полупроводников.

DOI: 10.7868/S0044451015050146

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема электронного транспорта в наноструктурированных материалах является важной как с теоретической, так и с технологической точки зрения [1, 2]. В большинстве случаев эти материалы являются неупорядоченными структурами, в которых часто наблюдается аномальная кинетика носителей заряда (электронов, дырок, ионов), при описании которой не применим стандартный диффузионный подход [3–14]. Ярким примером такой кинетики является дисперсионный транспорт. Этот тип негауссова переноса наблюдается во многих неупорядоченных материалах, различающихся своей микроскопической структурой: в аморфных полупроводниках, в пористых твердых телах, в поликристаллических пленках, жидкокристаллических материалах, полимерах и др. [6, 9, 14].

С физической точки зрения дисперсионный транспорт объясняется различными механизмами: многократным захватом носителей на распре-

деленные в щели подвижности локализованные состояния, прыжковой проводимостью с участием фононов, перколяцией по проводящим состояниям и др. (подробнее см. [3, 6, 14]). Актуальным остается необходимость учета морфологии наноструктурированного, в частности нанопористого, материала при описании электронного транспорта, например, в сенсibilизированных красителем солнечных элементах [1, 2]. Следует также допускать возможность параллельного действия нескольких механизмов переноса. Отметим, что существующие аналитические подходы к описанию дисперсионного транспорта (модели Шера–Монтролла, Архипова–Руденко, Роуза–Фаулера–Вайсберга, Никитенко) не учитывают перколяционный характер траекторий, обусловленный топологическим беспорядком, и параллельное функционирование нескольких механизмов.

В данной работе совместное влияние топологического и энергетического беспорядков на кривые переходного тока рассмотрено в рамках модели многократного захвата на распределенные по энергии локализованные состояния, осуществляемого в гребешковой структуре, моделирующей перколяционный характер траекторий в наноструктурированном

*E-mail: ren_sib@bk.ru

**E-mail: kat-valezhanina@yandex.ru

материале. Действие параллельных механизмов изучено в рамках случайных блужданий с суперпозицией распределений времен ожидания. Предложенная в работе модель может быть полезна для объяснения ряда экспериментальных фактов в пористых наноструктурированных материалах, применяемых в качестве электродов для суперконденсаторов [15], а также используемых в сенсублизированных красителем нанокристаллических солнечных элементах [16].

2. СМЕСЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ВРЕМЕН ЛОКАЛИЗАЦИИ

В работе [3] на основе модели скачкообразных случайных блужданий с непрерывным временем (СБНВ, в англоязычной литературе CTRW — continuous time random walk) впервые дано подробное объяснение всех основных закономерностей поведения тока при дисперсионном переносе во время-пролетных экспериментах в аморфных полупроводниках. В модели подразумевается, что частицы меняют свои позиции скачком в случайные моменты времени, при этом интервалы времени между прыжками (времена ожидания) — независимые, одинаково распределенные случайные величины θ , с широким распределением степенного типа:

$$P\{\theta > t\} \propto t^{-\alpha}, \quad t \rightarrow \infty, \quad 0 < \alpha < 1. \quad (1)$$

Интегральное уравнение СБНВ-модели для плотности $p(x, t)$ распределения координаты x блуждающей частицы в момент времени t имеет вид

$$p(x, t) = \Psi(t)\delta(x) + \int_0^t dt' \psi(t') \times \int_{-\infty}^{\infty} dx' w(x') p(x - x', t - t'), \quad (2)$$

где $\psi(t)$ — плотность распределения времен ожидания, $\Psi(t) = \int_t^{\infty} \psi(\tau) d\tau$ — дополнительная функция распределения, $w(x)$ — плотность распределения элементарного смещения.

Преобразование Фурье–Лапласа уравнения (2) приводит к алгебраическому соотношению, из которого легко найти образ для $p(x, t)$ (формула Монролла–Вейсса [17]):

$$\tilde{p}(k, s) = \frac{\tilde{\Psi}(s)}{1 - \hat{w}(k)\tilde{\psi}(s)}. \quad (3)$$

Здесь

$$\tilde{p}(k, s) = \int_0^t dt \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{ikx - st} p(x, t),$$

$\hat{w}(k)$ — преобразование Фурье функции $w(x)$, $\tilde{\Psi}(s)$ — образ Лапласа $\Psi(t)$, связанный с образом Лапласа плотности распределения соотношениями

$$\tilde{\Psi}(s) = \frac{1 - \tilde{\psi}(s)}{s}, \quad \tilde{\psi}(s) \sim 1 - s\tilde{\Psi}(s). \quad (4)$$

Подстановка разложения при малых k характеристической функции плотности распределения пробегов с конечной дисперсией $\hat{p}(k) \sim 1 + ikC - Dk^2$ и выражения (4) в уравнение Монролла–Вейсса (3) приводит к уравнению

$$\left[\frac{s\tilde{\Psi}(s)}{\tilde{\psi}(s)} - ikC + Dk^2 \right] \tilde{p}(k, s) = \frac{\tilde{\Psi}(s)}{\tilde{\psi}(s)}.$$

Обратное преобразование Фурье–Лапласа последнего соотношения приводит к эрдитарному (нелокальному по времени) уравнению диффузии–дрейфа

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_0^t p(x, \tau) \Phi(t - \tau) d\tau + C \frac{\partial}{\partial x} p(x, t) - D \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(x, t) = \delta(x) \Phi(t), \quad (5)$$

где $\Phi(t)$ — оригинал для образа Лапласа $\tilde{\Phi}(s) = \tilde{\Psi}(s)/\tilde{\psi}(s)$.

В случае действия нескольких независимых механизмов переноса распределение времени ожидания можно представить в виде смеси:

$$\Psi(t) = \sum_j w_j \Psi_j(t), \quad \psi(t) = \sum_j w_j \psi_j(t),$$

$$\tilde{\Phi}(s) = \frac{\sum_j w_j \tilde{\Psi}_j(s)}{\sum_j w_j \tilde{\psi}_j(s)},$$

где j — номер механизма, w_j — вероятность реализации j -го механизма.

Для асимптотики больших времен

$$\tilde{\Phi}(s) \sim \sum_j w_j \tilde{\Psi}_j^{as}(s), \quad s \rightarrow 0.$$

Тогда

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_0^t p(x, \tau) \sum_j w_j \Psi_j^{as}(t - \tau) d\tau + C \frac{\partial}{\partial x} p(x, t) - D \frac{\partial^2}{\partial x^2} p(x, t) = \delta(x) \sum_j w_j \Psi_j^{as}(t). \quad (6)$$

Уравнение (6) описывает диффузию–дрейф на больших временах в рамках модели блуждания с непрерывным временем при параллельном действии нескольких механизмов переноса. При этом $\Psi_j^{as}(t)$ представляет асимптотическую ($t \rightarrow \infty$) часть дополнительной функции распределения времен пребывания в локализованном состоянии при реализации j -го механизма делокализации.

3. ИНТЕГРАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ МНОЖЕСТВЕННОГО ЗАХВАТА

В этом разделе рассмотрим модель множественного захвата [18–25], которая подразумевает транспорт носителей заряда по зоне подвижных состояний, ограниченный захватом на распределенные по энергии ловушки. Во многих работах (см., например, [5, 23, 25, 26]) говорится о формальной эквивалентности линейной версии модели множественного захвата и СБНВ-модели. Под этим обычно понимается возможность записи выражения для единой плотности времени ожидания в модели множественного захвата после проведения процедуры пространственного усреднения [23, 24]. Очевидно, что эта эквивалентность должна выражаться и в тождественности интегрального уравнения диффузии–дрейфа (5) СБНВ-модели и аналогичного уравнения, полученного на основе уравнений захвата–эмиссии. Отметим, что в терминах диффузионного уравнения эта эквивалентность не всегда обнаруживается, в частности в известном подходе Архипова и Руденко [10, 27], в рамках которого выводится уравнение с переменными коэффициентом диффузии и подвижностью. В этом разделе приведем вывод интегродифференциального уравнения множественного захвата, сопоставим его с уравнением (5) и обсудим возможность реализации ситуации со смесью распределений времен ожидания.

В модели множественного захвата подразумевается, что носители разделяются на квазисвободные (делокализованные) и захваченные в ловушки (локализованные). Делокализованные носители во внешнем электрическом поле E , претерпевая рассеяние на фонах и неоднородностях, дрейфуют со средней скоростью $v = \mu E$, где μ — подвижность квазисвободных носителей. При дисперсионном транспорте подавляющая часть носителей захвачена ловушками.

Уравнение непрерывности в условиях время-пролетного эксперимента с приповерхностной фотоинжекцией носителей имеет вид

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \mu E p_f(x, t) - D \frac{\partial}{\partial x} p_f(x, t) \right\} = N \delta(x) \delta(t), \quad (7)$$

где D — коэффициент диффузии делокализованных носителей, $p_f(x, t)$ — концентрация подвижных дырок (дырки выбраны для определенности), N — поверхностная концентрация инжектированных неравновесных носителей.

Кинетическое уравнение захвата–эмиссии в предположении о слабой заселенности ловушек,

$$\frac{\partial p_t(x, t; \varepsilon)}{\partial t} = \omega_\varepsilon \rho(\varepsilon) p_f(x, t) - \frac{N_f}{N_t} \omega_\varepsilon e^{-\varepsilon/kT} p_t(x, t; \varepsilon), \quad (8)$$

представляет собой линейное дифференциальное уравнение первого порядка для концентрации локализованных дырок $p_t(x, t; \varepsilon)$, решив которое, приходим к соотношению, связывающему концентрации локализованных и подвижных носителей:

$$p_t(x, t; \varepsilon) = \int_{-\infty}^t p_f(x, \tau) \omega_\varepsilon \rho(\varepsilon) \times \exp \left\{ -\omega_\varepsilon \frac{N_f}{N_t} e^{-\varepsilon/kT} (t - \tau) \right\} d\tau. \quad (9)$$

Здесь ε — энергия локализованного состояния, отсчитываемая от края подвижности, ω_ε — коэффициент захвата на состояния с энергией ε , N_f и N_t — эффективные концентрации подвижных и локализованных состояний.

Подставив соотношение (9) в связь концентраций (справедливую после проведения процедуры пространственного усреднения)

$$p(x, t) = p_f(x, t) + \int_0^\infty p_t(x, t; \varepsilon) d\varepsilon, \quad (10)$$

а затем в уравнение непрерывности (7), приходим к эрмитарному уравнению диффузии–адвекции (для случая не зависящих от координат подвижности и коэффициента диффузии):

$$\frac{\partial p_f(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \int_{-\infty}^t p_f(x, \tau) Q(t - \tau) d\tau + \mu E \frac{\partial p_f(x, t)}{\partial x} - D \frac{\partial^2 p_f(x, t)}{\partial x^2} = N \delta(x) \delta(t). \quad (11)$$

Ядро Q определяется как интеграл по энергии ловушек,

$$Q(t) = \int_0^\infty \omega_\varepsilon \exp \left\{ -\omega_\varepsilon t \frac{N_f}{N_t} e^{-\varepsilon/kT} \right\} \rho(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (12)$$

Преобразование Лапласа уравнения (11) дает

$$s[1 + \tilde{Q}(s)] \tilde{p}_f(x, s) + \mu E \frac{\partial \tilde{p}_f(x, s)}{\partial x} - D \frac{\partial^2 \tilde{p}_f(x, s)}{\partial x^2} = N\delta(x). \quad (13)$$

Трансформанта Лапласа ядра может быть вычислена по формуле

$$\tilde{Q}(s) = \int_0^\infty \frac{\omega_\varepsilon \rho(\varepsilon)}{s + \omega_\varepsilon (N_f/N_t) e^{-\varepsilon/kT}} d\varepsilon.$$

Из выражений (9) и (12) следуют соотношения

$$\begin{aligned} \tilde{p}_t(x, s) &= \tilde{Q}(s) \tilde{p}_f(x, s), \quad \tilde{p}_f(x, s) = \tilde{Q}^{-1}(s) \tilde{p}_t(x, s), \\ \tilde{p}_f(x, s) &= \frac{\tilde{p}(x, s)}{1 + \tilde{Q}(s)}. \end{aligned}$$

Используя последнее соотношение и равенство (13), получаем уравнение для трансформанты суммарной концентрации,

$$s[1 + \tilde{Q}(s)] \tilde{p}(x, s) + \mu E \frac{\partial \tilde{p}(x, s)}{\partial x} - D \frac{\partial^2 \tilde{p}(x, s)}{\partial x^2} = N\delta(x)[1 + \tilde{Q}(s)], \quad (14)$$

обратив которое, получаем интегральное уравнение многократного захвата

$$\begin{aligned} \frac{\partial p(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^t p(x, \tau) Q(t-\tau) d\tau + \mu E \frac{\partial p(x, t)}{\partial x} - \\ - D \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} = N\delta(x)[\delta(t) + Q(t)]. \quad (15) \end{aligned}$$

В случае слабой зависимости коэффициента захвата от энергии $\omega_\varepsilon \approx \omega_0$ для экспоненциального хвоста плотности состояний $\rho(\varepsilon) = \varepsilon_0^{-1} \exp(-\varepsilon/\varepsilon_0)$ имеем

$$Q(t) = \frac{\omega_0}{\varepsilon_0} \int_0^\infty \exp \left\{ -\omega_0 t \frac{N_f}{N_t} e^{-\varepsilon/kT} \right\} \exp \left(-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right) d\varepsilon.$$

Проводя замену переменной,

$$\xi = \omega_0 t \frac{N_f}{N_t} e^{-\varepsilon/kT},$$

приходим к степенному ядру

$$\begin{aligned} Q(t) &= \frac{\omega_0 \alpha}{(\omega_0 t N_f/N_t)^\alpha} \int_0^{\omega_0 t N_f/N_t} e^{-\xi} \xi^{\alpha-1} d\xi \sim \\ &\sim \frac{\omega_0 \alpha \Gamma(\alpha)}{(\omega_0 N_f/N_t)^\alpha} t^{-\alpha}, \quad t \rightarrow \infty, \quad \alpha = \frac{kT}{\varepsilon_0}. \end{aligned}$$

Физически асимптотика больших времен ($t \rightarrow \infty$) подразумевает тот факт, что за время t дырка (или электрон) претерпевает большое количество актов локализации–делокализации, $t \gg \omega_0^{-1} N_t/N_f$.

Далее приводим ядро к виду

$$\begin{aligned} Q(t) &\sim \frac{\alpha \pi \omega_0}{(\omega_0 N_f/N_t)^\alpha \sin \pi \alpha} \frac{t^{-\alpha}}{\Gamma(1-\alpha)} = \\ &= \omega_0 \frac{(c_\alpha t)^{-\alpha}}{\Gamma(1-\alpha)}, \quad c_\alpha = \frac{\omega_0 N_f}{N_t} \left(\frac{\sin \pi \alpha}{\pi \alpha} \right)^{1/\alpha}. \quad (16) \end{aligned}$$

Преобразование Лапласа имеет вид ($s \ll \omega_0 N_f/N_t$):

$$\tilde{Q}(s) \sim \frac{\omega_0}{c_\alpha^\alpha} s^{\alpha-1}. \quad (17)$$

После подстановки выражения (16) в (11) приходим к уравнению с производной, порядок которой определяется отношением Больцмановской температуры к величине хвоста плотности состояний ($\alpha = kT/\varepsilon_0$). Для случая $\alpha \leq 1$ оно имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_f(x, t)}{\partial t} + \omega_0 c_\alpha^{-\alpha} {}_0D_t^\alpha p_f(x, t) + \mu E \frac{\partial p_f(x, t)}{\partial x} - \\ - D \frac{\partial^2 p_f(x, t)}{\partial x^2} = N\delta(x)\delta(t). \quad (18) \end{aligned}$$

Для суммарной концентрации в этом случае, как следует из выражений (15) и (16), справедливо следующее дробно-дифференциальное уравнение Фоккера–Планка ($\alpha \leq 1$):

$$\begin{aligned} \frac{\partial p(x, t)}{\partial t} + \omega_0 c_\alpha^{-\alpha} {}_0D_t^\alpha p(x, t) + \mu E \frac{\partial p(x, t)}{\partial x} - \\ - D \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} = N\delta(x) \left\{ \delta(t) + \omega_0 \frac{(c_\alpha t)^{-\alpha}}{\Gamma(1-\alpha)} \right\}. \quad (19) \end{aligned}$$

Здесь

$${}_aD_t^\alpha p(x, t) = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{\partial}{\partial t} \int_a^t \frac{p(x, \tau)}{(t-\tau)^\alpha} d\tau$$

— дробная производная Римана–Лиувилля порядка $0 < \alpha < 1$ [28, 29].

Таким образом, начальный набор дифференциальных (локальных) уравнений (7), (8) после исключения одной из переменных (ε) приводит к эредитарному уравнению с ядром памяти, описывающему немарковский процесс. Применение соотношения (10) связано с процедурой пространственного усреднения и переходом от неупорядоченной неоднородной среды к статистически однородной. Введение самой плотности локализованных состояний $\rho(\varepsilon)$ может быть осуществлено после усреднения по реализациям некоторого объема неупорядоченной среды, содержащего достаточно большое число локализованных состояний. Поэтому, строго говоря, соотношения (8), (9) справедливы после проведения указанной процедуры «укрупнения» (подробнее см. [23, 24]). Кратко этот идейный результат Поллака [23] авторы монографии [24] формулируют следующим образом: «уравнение для немарковского процесса в упорядоченной среде возникает не в результате немарковского характера самого процесса, а вследствие того, что при огрубляющей процедуре усреднения теряется определенная часть детальной информации о процессе». Похожий вывод, но уже об «общей природе эредитарности», формулируется в рамках концепции «скрытых переменных» в книге [29] после рассмотрения ряда примеров из разных областей физики.

Отметим, что уравнение многократного захвата (15) является частным случаем уравнения (6). Наличие первой производной по времени и интегродифференциального оператора в (15) связано с наличием двух состояний, «движение» и «покой». Делокализованные состояния в асимптотике больших времен приводят к детерминированной задержке. Если ввести плотность распределения времен пребывания в подвижном состоянии в виде $\psi_1(t) = \delta(t - 1/\omega_0)$, то $\tilde{\psi}_1(s) = e^{-s/\omega_0}$ и

$$\frac{s\tilde{\Psi}_1(s)}{\tilde{\psi}_1(s)} = \frac{s(1 - e^{-s/\omega_0})}{se^{-s/\omega_0}} \sim \frac{s}{\omega_0}, \quad s \gg \omega_0.$$

Это приводит к слагаемому с первой производной по времени в уравнении диффузии. Таким образом, это простейший пример смеси двух распределений времен ожидания. Ядро $Q(t)$ с точностью до коэффициента захвата есть дополнительная функция распределения времен пребывания в локализованных состояниях с плотностью $\rho(\varepsilon)$. Если представить $\rho(\varepsilon)$ в виде суперпозиции $\rho(\varepsilon) = \sum_j w_j \rho_j(\varepsilon)$, где $\rho_j(\varepsilon)$ — плотность состояний j -й группы ловушек, объединенных, возможно (но не обязательно), согласно природе этих состояний, то соотношение (12)

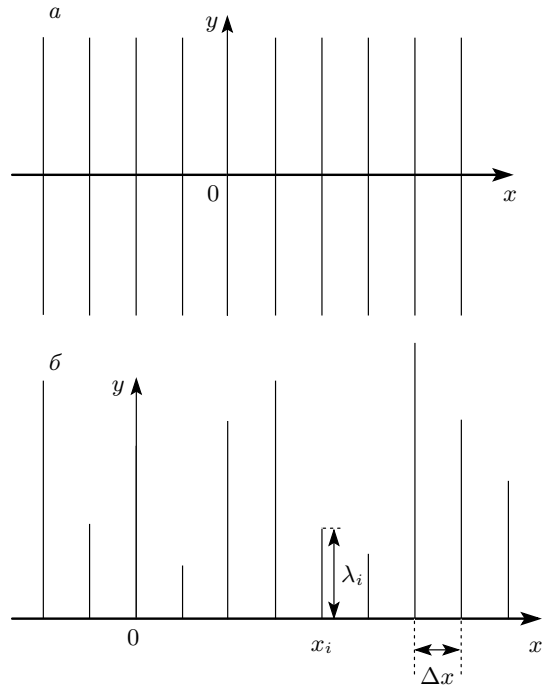


Рис. 1. Простейшие гребешковые модели перколяционного кластера

приводит к $Q(t) = \sum_j w_j Q_j(t)$, что согласуется с представлением оператора в выражении (6).

4. МНОГОКРАТНЫЙ ЗАХВАТ НА ГРЕБЕШКОВОЙ СТРУКТУРЕ

Для изучения диффузии в перколяционных кластерах часто привлекается модель гребешковой структуры [30–32]: хребет перколяционного кластера представляется в виде проводящей оси, к которой перпендикулярно прикреплены ребра, моделирующие «мертвые ветви» (рис. 1а). Рассмотрим диффузию, осуществляющуюся в режиме многократного захвата, при этом край подвижности имеет перколяционную структуру. Последнюю учитываем в рамках непрерывной гребешковой модели. Уравнение для функции Грина, согласно (15), имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial p(x, y, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t Q(t - \tau) p(x, y, \tau) d\tau - \\ - D_x \delta(y) \frac{\partial^2 p(x, y, t)}{\partial x^2} - D_y \frac{\partial^2 p(x, y, t)}{\partial y^2} = \\ = N \delta(x) \delta(y) [\delta(t) + Q(t)]. \end{aligned}$$

Преобразования Лапласа по времени и Фурье по координате x приводят к следующему уравнению:

$$s[1 + \tilde{Q}(s)] \tilde{p}(k, y, s) + D_x \delta(y) k^2 \tilde{p}(k, y, s) - D_y \frac{\partial^2}{\partial y^2} \tilde{p}(k, y, s) = N \delta(y) [1 + \tilde{Q}(s)].$$

Его решение имеет вид

$$\tilde{p}(k, y, s) = N \times \frac{[1 + \tilde{Q}(s)] \exp \left\{ -D_y^{-1/2} \left[s (1 + \tilde{Q}(s)) \right]^{1/2} |y| \right\}}{2 \left[D_y s (1 + \tilde{Q}(s)) \right]^{1/2} + D_x k^2}. \quad (20)$$

Из последнего соотношения получаем уравнение для концентрации частиц на хребте ($y = 0$):

$$\left\{ 2 \left[D_y s (1 + \tilde{Q}(s)) \right]^{1/2} + D_x k^2 \right\} \tilde{p}(k, y = 0, s) = N [1 + \tilde{Q}(s)].$$

Это одномерное уравнение, описывающее диффузию частиц вдоль оси x . Условие нормировки для плотности не выполняется. Здесь уместны аналогии с краем подвижности из модели многократного захвата и с транспортным уровнем в прыжковой проводимости [33]. Число частиц на оси x уменьшается со временем (по степенному закону), пакет носителей «углубляется» по оси y . Отметим также, что полученное уравнение многократного захвата (15) совпадает по форме с уравнением, полученным в работе [34] в рамках перколяционной модели.

Интегрируя выражение (20) по y , приходим к соотношению

$$\left\{ \left[s (1 + \tilde{Q}(s)) \right]^{1/2} + \frac{D_x}{2D_y^{1/2}} k^2 \right\} \tilde{p}(k, s) = N s^{-1/2} [1 + \tilde{Q}(s)]^{1/2}.$$

Запишем последнее уравнение в виде

$$s^\gamma [1 + \tilde{Q}(s)]^\gamma \tilde{p}(k, s) + K k^2 \tilde{p}(k, s) = N s^{\gamma-1} [1 + \tilde{Q}(s)]^\gamma, \quad (21)$$

где $\gamma = 1/2$, $K = D_x / 2D_y^\gamma$.

В случае экспоненциальной плотности локализованных состояний с учетом трансформанты Лапласа ядра (17) приходим к соотношению

$$s^{\alpha\gamma} \tilde{p}(k, s) + K k^2 \tilde{p}(k, s) = N s^{\alpha\gamma-1}, \quad K = K c^{\alpha\gamma} / \omega_0^\gamma, \quad (22)$$

обратное преобразование Фурье–Лапласа которого приводит к дробно-дифференциальному уравнению

$${}_0D_t^{\alpha\gamma} p(x, t) - K \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} = N \frac{t^{-\alpha\gamma}}{\Gamma(1 - \alpha\gamma)}, \quad \gamma = \frac{1}{2}, \quad 0 < \alpha < 1. \quad (23)$$

Развитие гребешковой модели подразумевает различные модификации, например ограничение длины зубьев вдоль оси y , или задание распределения случайных длин зубьев, введение случайности расположения вдоль оси x . Так, в работе [35] рассматривалась гребешковая структура (рис. 1б) со случайной длиной λ зубьев, распределенной по степенному закону с показателем β :

$$P\{\lambda_i > l\} = (l/l_0)^{-\beta}.$$

Авторы работы [35] получили следующее дробно-дифференциальное уравнение диффузии в такой структуре

$$I_\beta \frac{l_0}{d} \left(\frac{D_y}{l_0^2} \right)^{(1-\beta)/2} {}_0D_t^{(1+\beta)/2} p(x, t) + \mu E \frac{\partial p(x, t)}{\partial x} - D_x \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} = N \delta(x) \delta(t).$$

Здесь I_β — константа, определяемая интегралом (подробнее см. [35])

$$I_\beta = \beta \int_0^\infty \xi^{-\beta-1} \operatorname{th} \xi \, d\xi,$$

d — расстояние между зубьями, μ — подвижность носителей вдоль хребта.

Рассматривая многократный захват на такой структуре с учетом адвекции, приходим к уравнению

$$s^\gamma [1 + \tilde{Q}(s)]^\gamma \tilde{p}(k, s) + D' k^2 \tilde{p}(k, s) - i k \mu' E \tilde{p}(k, s) = N s^{\gamma-1} [1 + \tilde{Q}(s)]^\gamma, \quad \gamma = (1 + \beta)/2, \quad (24)$$

где обобщенные коэффициент диффузии и подвижность связаны с исходными с помощью величины ϑ , найденной в работе [35]:

$$D' = \frac{D_x}{\vartheta}, \quad \mu' = \frac{\mu}{\vartheta}, \quad \vartheta = I_\beta \frac{l_0}{d} \left(\frac{D_y}{l_0^2} \right)^{(1-\beta)/2}.$$

Обратное преобразование Фурье–Лапласа приводит к обобщенному уравнению диффузии–дрейфа со специфическим интегродифференциальным оператором по времени. Параметр γ по сути является

показателем степенной асимптотики распределения времен пребывания в мертвых ветвях перколяционного кластера при отсутствии захвата на локализованные состояния.

Для концентрации делокализованных носителей на гребне имеет место следующее уравнение:

$$s^\gamma [1 + \tilde{Q}(s)]^\gamma \tilde{p}_f(k, s) + D'k^2 \tilde{p}_f(k, s) - ik\mu' E \tilde{p}_f(k, s) = N, \quad \gamma = (1 + \beta)/2. \quad (25)$$

Очевидно, что при аналогичном рассмотрении в более общей (для линейной версии) модели СБНВ по гребешковой структуре получаем уравнение для трансформанты плотности $p(x, t)$ в виде

$$\left[\frac{s\tilde{\Psi}(s)}{\tilde{\psi}(s)} \right]^\gamma \tilde{p}(k, s) + D'k^2 \tilde{p}(k, s) - ikC' \tilde{p}(k, s) = Ns^{\gamma-1} \left[\frac{\tilde{\Psi}(s)}{\tilde{\psi}(s)} \right]^\gamma, \quad (26)$$

где $C' = C/\vartheta$.

5. КИНЕТИКА ТОКА В УСЛОВИЯХ ВРЕМЯ-ПРОЛЕТНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

В классическом время-пролетном эксперименте по определению дрейфовой подвижности носителей заряда электроны и дырки генерируются в образце световым импульсом лазера со стороны полупрозрачного электрода. К электродам прикладывается напряжение такое, что соответствующее электрическое поле внутри образца значительно превышает поле неравновесных носителей заряда. Электроны (или дырки, в зависимости от знака напряжения) после генерации поглощаются полупрозрачным электродом, дырки (или, соответственно, электроны) дрейфуют к противоположному электроду. В случае нормального переноса дрейфующие без захвата в поле E носители формируют прямоугольный импульс фототока

$$I(t) \propto \begin{cases} \text{const}, & t < t_{tr}, \\ 0, & t > t_{tr}, \end{cases} \quad (27)$$

где время пролета t_{tr} определяется скоростью v дрейфа и длиной L образца: $t_{tr} = L/v$. В действительности, рассеяние делокализованных носителей в процессе дрейфа, захват в локализованные состояния и термическое высвобождение носителей приводят к существенной дисперсии пакета. Этот пакет имеет гауссову форму со средним значением

$\langle x(t) \rangle \propto t$ и шириной $\Delta x(t) \propto \sqrt{t}$, переходный ток $I(t)$ остается постоянным, пока передний фронт гауссова пакета не достигает другого края образца. Спад тока происходит в течение времени $\Delta x/\langle v \rangle$. Как результат, мы наблюдаем сглаженный правый край импульса фототока. Такая картина наблюдается в большинстве упорядоченных материалов.

При определении дрейфовой подвижности в некоторых неупорядоченных полупроводниках (в аморфных, пористых, неупорядоченных органических, сильнолегированных и др.) наблюдается специфический сигнал переходного тока $I(t)$, состоящий из двух областей со степенным поведением $I(t)$ и промежуточной области:

$$I(t) \propto \begin{cases} t^{-1+\alpha}, & t < t_{tr}, \\ t^{-1-\alpha}, & t > t_{tr}, \end{cases} \quad 0 < \alpha < 1, \quad (28)$$

где t_{tr} — время пролета, определяемое по излому на кривой переходного тока. Часто универсальная форма кривых переходного тока [3] объясняется экспоненциальной плотностью локализованных состояний. При этом известно, что стандартные модели множественного захвата и прыжковой проводимости в этом случае приводят к зависимости $\alpha \propto T$ [6]. В большинстве экспериментов для наноструктурированных полупроводников наблюдаются сильные отклонения от такой зависимости дисперсионного параметра α от температуры T . Иногда экспериментаторы не обращают на это внимание, продолжая описывать дисперсионный транспорт с помощью экспоненциальной плотности энергий ловушки [4]. Однако наличие состояний (даже с малой концентрацией) может приводить к существенным отклонениям кривых переходного тока от универсальных [10, 14]. Таким образом, экспоненциальная плотность является сильной идеализацией для реальных неупорядоченных полупроводников. Тем не менее универсальные кривые переходного тока (с двумя степенными участками) наблюдаются гораздо чаще, чем можно ожидать [4]. Для разрешения этих противоречий необходимо учитывать морфологические особенности материала, а также возможность параллельного действия нескольких механизмов переноса.

С помощью полученных уравнений переноса, учитывающих локализацию частиц и перколяционный характер траекторий, рассмотрим кинетику переходного тока. В уравнении (25) пренебрегаем диффузионной составляющей по сравнению с адвекцией (рассматриваем уравнение для дырок):

$$s^\gamma [1 + \tilde{Q}(s)]^\gamma \tilde{p}_f(k, s) - ik\mu' E \tilde{p}_f(k, s) = N, \quad 0 < \gamma \leq 1.$$

Отсюда получаем трансформанту Фурье–Лапласа в виде

$$\tilde{p}_f(k, s) = \frac{N}{s^\gamma [1 + \tilde{Q}(s)]^\gamma - ik\mu' E}.$$

Осуществляя обратное преобразование Фурье, приходим к выражению

$$\hat{p}_f(x, s) = N \exp\left(-\frac{x s^\gamma [1 + \tilde{Q}(s)]^\gamma}{\mu' E}\right). \quad (29)$$

Переходный ток вычисляется как усредненная по толщине образца плотность тока проводимости:

$$I(t) = \frac{1}{L} \int_0^L j(x, t) dx = \frac{e\mu' E}{L} \int_0^L p_f(x, t) dx.$$

После подстановки решения (29) в преобразование Лапласа последнего выражения приходим к

$$\hat{I}(s) = \frac{eN\mu' E}{L s^\gamma [1 + \tilde{Q}(s)]^\gamma} \times \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{L}{\mu' E} s^\gamma [1 + \tilde{Q}(s)]^\gamma\right) \right\}. \quad (30)$$

В случае экспоненциальной плотности локализованных состояний с учетом трансформанты Лапласа ядра (17) имеем

$$\hat{I}(s) \sim \frac{e\mu' ENc_\alpha^{\alpha\gamma}}{L\omega_0^\gamma} s^{-\alpha\gamma} \times \left\{ 1 - \exp\left(-x \frac{\omega_0^\gamma s^{\alpha\gamma}}{\mu' E c_\alpha^{\alpha\gamma}}\right) \right\}, \quad s \ll \omega_0 N_f / N_t. \quad (31)$$

Из последнего соотношения видно, что наличие топологического беспорядка ($\gamma < 1$) усиливает «дисперсионность» транспорта, эффективный дисперсионный параметр определяется произведением $\alpha\gamma$. Даже в случае $\alpha \rightarrow 1$ (при достаточно высокой температуре) кривые переходного тока имеют универсальный вид и характеризуются степенными асимптотиками на больших и малых временах при $\gamma < 1$.

Для случая СБНВ на гребешковой структуре, решив уравнение

$$\left[\frac{s\tilde{\Psi}(s)}{\tilde{\psi}(s)} \right]^\gamma \tilde{p}(x, s) + C' \frac{\partial}{\partial x} \tilde{p}(x, s) = N\delta(x) s^{\gamma-1} \left[\frac{\tilde{\Psi}(s)}{\tilde{\psi}(s)} \right]^\gamma \quad (32)$$

и подставив решение

$$\tilde{p}(x, s) = \frac{N}{C'} s^{\gamma-1} \left[\frac{\tilde{\Psi}(s)}{\tilde{\psi}(s)} \right]^\gamma \times \exp\left(-\frac{x}{C'} \left[\frac{s\tilde{\Psi}(s)}{\tilde{\psi}(s)} \right]^\gamma\right) \quad (33)$$

в преобразование Лапласа формулы для переходного тока, выраженного через полную концентрацию,

$$I(t) = \frac{e}{L} \frac{d}{dt} \int_0^L (x-L) p(x, t) dx, \quad (34)$$

приходим к трансформанте

$$\tilde{I}(s) = \frac{eNC'}{L} \left[\frac{s\tilde{\Psi}(s)}{\tilde{\psi}(s)} \right]^{-\gamma} \times \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{L}{C'} \left[\frac{s\tilde{\Psi}(s)}{\tilde{\psi}(s)} \right]^\gamma\right) \right\}. \quad (35)$$

В случае смеси распределений времен ожидания в асимптотике больших времен имеем

$$\tilde{I}(s) = \frac{eNC'}{L} \left[s \sum_j w_j \tilde{\Psi}_j(s) \right]^{-\gamma} \times \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{L}{C'} \left[s \sum_j w_j \tilde{\Psi}_j(s) \right]^\gamma\right) \right\}. \quad (36)$$

На рис. 2 представлены кривые переходного тока $I(t)$ при переносе по гребешковой структуре путем многократного захвата на локализованные состояния с экспоненциальной и гауссовой плотностями ($E = 10^6$ В/см, $L = 1$ мкм). Эти зависимости рассчитаны путем обращения функции (30). На рис. 2а прямые соответствуют степенным зависимостям $t^{-1+\alpha\gamma}$ и $t^{-1-\alpha\gamma}$, которые неплохо описывают кривые переходного тока на больших и малых временах. Это находится в согласии с выражением (31) и подтверждает тот факт, что эффективный дисперсионный параметр определяется произведением $\alpha\gamma$, где величина $\alpha = kT/\varepsilon_0$ связана с шириной энергетического распределения локализованных состояний, а γ — показатель степенного распределения времен пребывания в тупиковых ветвях перколяционного кластера. Из рис. 2б видно, что перколяционный характер траекторий увеличивает время пролета, искажает кривые, свойственные гауссову беспорядку, и приводит к появлению степенной асимптотики $t^{-1-\gamma}$ на больших временах.

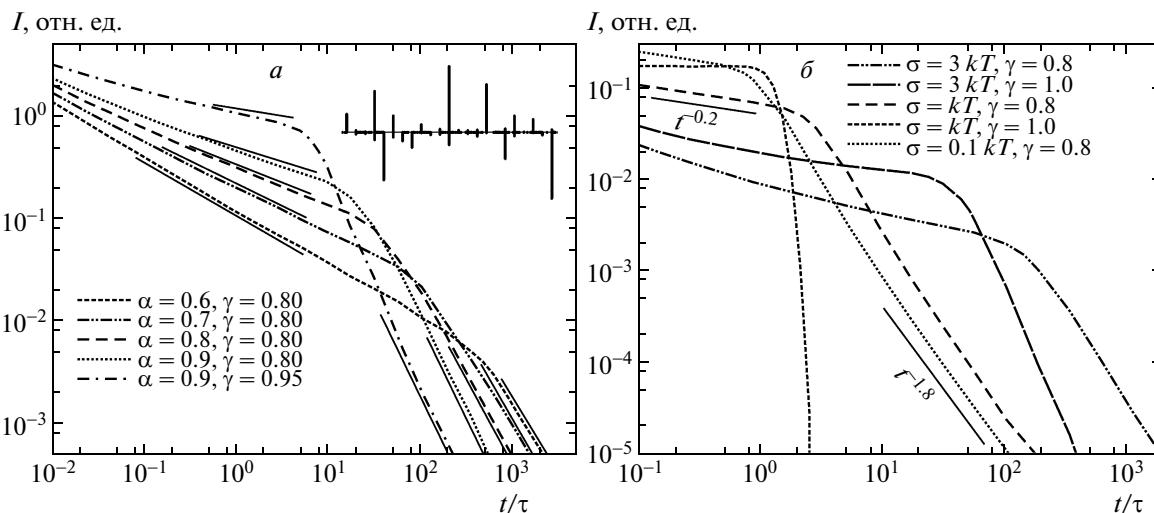


Рис. 2. а) Кривые переходного тока $I(t)$ для многократного захвата по гребешковой структуре на локализованные состояния с экспоненциальной плотностью $\rho(\varepsilon) = \varepsilon_0^{-1} \exp(-\varepsilon/\varepsilon_0)$. На вставке: реализация одной траектории случайного блуждания. б) Зависимости $I(t)$ при многократном захвате по гребешковой структуре на состояния с гауссовой плотностью $\rho(\varepsilon) = \sqrt{2/\pi\sigma} \exp(-\varepsilon^2/2\sigma^2)$; τ — среднее время делокализации

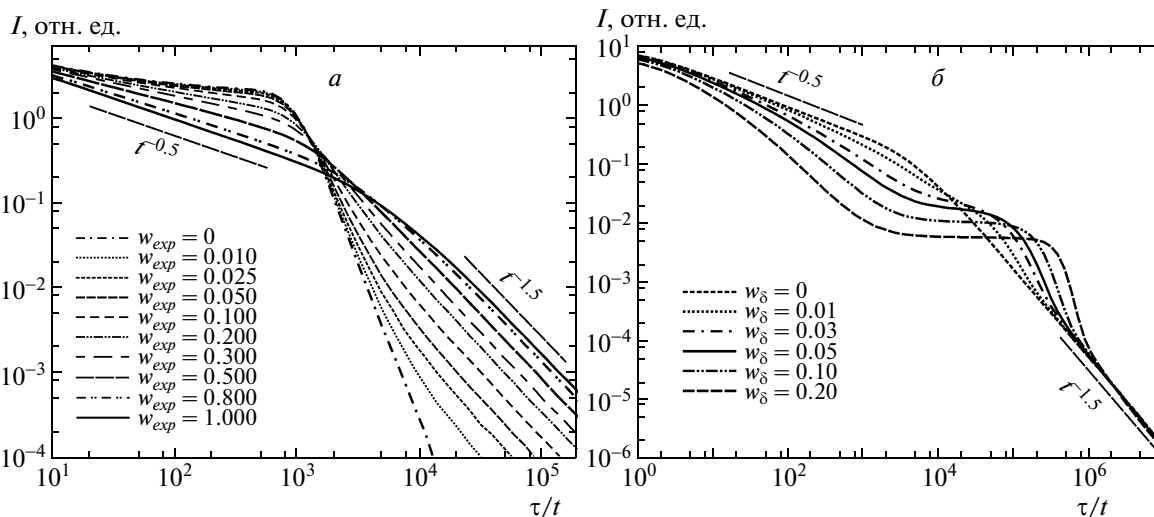


Рис. 3. а) Зависимости $I(t)$ при многократном захвате на состояния со смешанной плотностью (37а). б) Кинетика переходного тока в случае многократного захвата на состояния, характеризующиеся смесью распределений времен локализации; плотность (37b), $\alpha = 0.5$

На рис. 3 приведены кривые переходного тока для случая смеси распределений времен локализации; перколяция не учитывалась. Зависимости рассчитаны с помощью модели многократного захвата на состояния с плотностями

$$\rho(\varepsilon) = w_{exp} \varepsilon_0^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right) + (1 - w_{exp}) \sqrt{\frac{2}{\pi\sigma}} \exp\left(-\frac{\varepsilon^2}{2\sigma^2}\right), \quad (37a)$$

$$\rho(\varepsilon) = w_\delta \delta(\varepsilon - 5\varepsilon_0) + (1 - w_\delta) \varepsilon_0^{-1} \exp(-\varepsilon/\varepsilon_0), \quad (37b)$$

$$\varepsilon_0 = 2kT.$$

Увеличение доли w_{exp} (37a) и $1 - w_\delta$ (37b) ловушек, распределенных по экспоненциальному закону, сопровождается стремлением $I(t)$ к универсальным кривым переходного тока с асимптотиками (28).

Интересно сравнить результаты, представленные на рис. 2б и 3а. Несмотря на то что времена пребывания в гребешках (мертвых ветвях перколяционного кластера) и в ловушках с экспоненциальной плотностью состояний характеризуются асимптотически степенными распределениями, наличие таких ловушек (рис. 3а) и перколяционная структура (рис. 2б) по-разному влияют на кривые переходного тока. Связано это с тем, что в случае смеси распределений реализуется конкуренция влияния этих распределений на кинетику процесса. В модели блуждания по гребешковой структуре, даже пребывая в мертвых ветвях, носители испытывают захват на состояния с той же плотностью $\rho(\varepsilon)$, что и на хребте перколяционного кластера. С уменьшением γ заметно увеличивается время пролета, кривые $I(t)$, конечно, тоже искажаются. Можно надеяться, что анализ в рамках предложенной модели позволит разделить влияние перколяционной структуры траекторий и энергетического беспорядка по экспериментальным кривым $I(t)$ и разработать алгоритм восстановления плотности состояний в наноструктурированных материалах с учетом перколяции по результатам время-пролетного эксперимента.

Рассмотрим влияние перколяционного характера траекторий на модельные кривые $I(t)$ в случае многократного захвата на состояния с экспоненциальной плотностью при наличии моноэнергетического уровня, моделирующего глубокий центр (рис. 3б и 4а). Присутствие глубоких центров с фиксированной энергией приводит к появлению ступеньки на кривых, свойственной нормальному переносу. Положение, ширина и выраженность этой ступеньки зависят от величины w_δ и глубины ε_δ залегания глубокого центра. Уменьшение γ не сильно искажает форму кривых (рис. 4а), влияние перколяции похоже на то, которое наблюдается при увеличении времени пролета, например, за счет увеличения толщины образца [36].

В случае, когда среднее время пребывания носителей в локализованных состояниях конечно, имеем $\alpha \approx 1$, а асимптотика трансформанты ядра (17) принимает простой вид $\tilde{Q}(s) \propto \omega_0/c$. Тогда выражение (30) переходит в следующее:

$$\hat{I}(s) = \frac{eN\mu'E}{LAs^\gamma} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{LA}{\mu'E} s^\gamma\right) \right\}, \quad (38)$$

$$A = (1 + w_0/c)^\gamma.$$

Обратное преобразование этого выражения приводит к формуле для универсальных кривых переходного тока [26]:

$$I(t) = \frac{eN\mu'E\gamma}{LA} t^{\gamma-1} \int_{\zeta_0}^{\infty} \zeta^{-\gamma} g_+^{(\gamma)}(\zeta) d\zeta, \quad (39)$$

$$\zeta_0 = t(LA/\mu'E)^{-1/\gamma}.$$

Здесь $g_+^{(\gamma)}(\zeta)$ — односторонняя устойчивая плотность Леви (субординатор) [29].

Такая ситуация реализуется, например в нанопористом кремнии [37]. На рис. 4б приведены экспериментальные токи $I(t)$ в сравнении с результатами расчетов по формуле (39) и температурные зависимости дисперсионного параметра α , наблюдаемые авторами работы [37]. Кривые переходного тока успешно описываются универсальными кривыми, хотя зависимость дисперсионного параметра существенно отличается от $\alpha \propto T$, справедливой для многократного захвата с экспоненциальной плотностью. Температурные зависимости $\gamma(T)$ (см. вставку на рис. 4б) для дырок и электронов успешно аппроксимируются зависимостями $0.5 + \nu T$, где ν — малый коэффициент ($\nu = 4.0 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ для электронов и $\nu = 6.5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ для дырок).

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная в работе дробная интегродифференциальная модель, учитывающая влияние перколяционной морфологии материала, энергетического распределения локализованных состояний и независимое действие нескольких механизмов переноса, может быть полезна для объяснения ряда экспериментальных фактов в пористых наноструктурированных материалах, применяемых, например, в сенсibilизированных красителем нанокристаллических солнечных элементах [1, 2]. Так, классическая модель многократного захвата объясняет основные особенности дисперсионного переноса, однако терпит неудачу при объяснении температурных зависимостей коэффициента диффузии и дисперсионного параметра в нанопористых полупроводниках [2]. Статичная гребешковая модель перколяционной структуры материала приводит к температурно-независимым дисперсионному параметру и коэффициенту диффузии. Сочетание с моделями

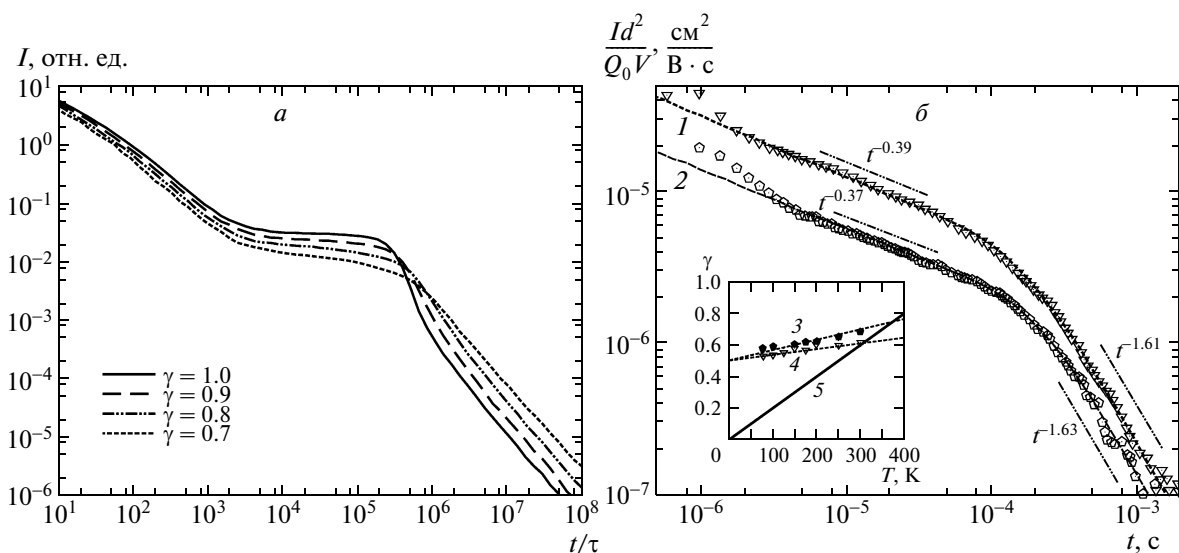


Рис. 4. а) Кривые переходного тока $I(t)$ при многократном захвате по гребешковой структуре на локализованные состояния с плотностью (37b). б) Сравнение аналитических решений (кривые 1 для $\gamma = 0.61$ и 2 для $\gamma = 0.63$) с экспериментальными результатами [37] (пятиугольники — $T = 125$ К, треугольники — $T = 270$ К) для нанопористого кремния (d — толщина высокопористого кремния, Q_0 — суммарный инжектированный заряд, V — напряжение). На вставке — зависимости $\gamma(T)$ для дырок (3) и электронов (4) и аморфного кремния (5)

многократного захвата и прыжковой проводимости позволяет варьировать параметры температурных зависимостей в широких диапазонах. При этом было не очевидно, как реализовать эту комбинацию механизмов. Отметим, что модель многократного захвата по гребешковым структурам может быть формализована в терминах подчиненного случайного процесса блуждания. Действие нескольких независимо функционирующих механизмов описано в рамках модели случайных блужданий со смесью распределений времен ожидания. В первом случае эффективный дисперсионный параметр определяется как произведение значений α гребешковой структуры и многократного захвата, во втором случае мы имеем модель с распределенным дисперсионным параметром α , описываемую дробно-дифференциальным уравнением распределенного порядка.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-01-99674) и Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания 2014/296 (код проекта 1643).

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Abdi, Y. Abdi, E. N. Oskoev, and M. Sajedi, J. Nanopart. Res. **16**, 1 (2014).

2. M. Ansari-Rad, Y. Abdi, and E. Arzi, J. Phys. Chem. C **116**, 3212 (2012).
3. H. Scher and E. W. Montroll, Phys. Rev. B **12**, 2455 (1975).
4. R. A. Street, K. W. Song, J. E. Northrup, and S. Cowan, Phys. Rev. B **83**, 165207 (2011).
5. J. Bisquert, Phys. Rev. Lett. **91**, 010602 (2003).
6. И. П. Звягин, *Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках*, Изд-во МГУ, Москва (1984).
7. T. Tiedje, in *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II. Electronic and Vibrational Properties*, ed. by J. D. Joannoules and G. Lucovsky, Springer-Verlag, New York (1984).
8. A. Madan and M. P. Shaw, *The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors*, Acad. Press, Boston (1988).
9. А. П. Тютнев, В. С. Саенко, Е. Д. Пожидаев, Н. С. Костюков, *Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующей излучений*, Наука, Москва (2005).
10. В. И. Архипов, А. И. Руденко, А. М. Андриеш, *Нестационарные инжекционные токи в неупорядоченных твердых телах*, Штиинца, Кишинев (1983).

11. Р. Т. Сибатов, В. В. Учайкин, *Физика и техника полупроводников* **41**, 346 (2007).
12. V. V. Uchaikin and R. T. Sibatov, *Comm. Nonlin. Sci. and Numerical Simulation* **13**, 715 (2008).
13. В. В. Учайкин, Р. Т. Сибатов, *Письма в ЖЭТФ* **86**, 584 (2007).
14. В. Р. Никитенко, *Нестационарные процессы переноса и рекомбинации носителей заряда в тонких слоях органических материалов*, МИФИ, Москва (2011).
15. B. E. Conway and W. G. Pell, *J. Power Sources* **105**, 169 (2002).
16. F. Sauvage, F. Di Fonzo, A. Li Bassi et al., *Nano Lett.* **10**, 2562 (2010).
17. E. W. Montroll and G. H. Weiss, *J. Math. Phys.* **6**, 167 (1965).
18. J. Noolandi, *Phys. Rev. B* **16**, 4466 (1977).
19. J. Noolandi, *Phys. Rev. B* **16**, 4474 (1977).
20. N. Kopidakis, K. D. Benkstein, J. van de Lagemaat et al., *Phys. Rev. B* **73**, 045326 (2006).
21. B. Hartenstein, H. Bässler, A. Jakobs, and K. W. Kehr, *Phys. Rev. B* **54**, 8574 (1996).
22. F. W. Schmidlin, *Sol. St. Comm.* **22**, 451 (1977).
23. M. Pollak, *Phil. Mag.* **36**, 1157 (1977).
24. В. И. Гольданский, Л. И. Трахтенберг, В. Н. Флёрков, *Туннельные явления в химической физике*, Наука, Москва (1986), гл. 8.
25. В. П. Шкилев, *ЖЭТФ* **142**, 181 (2012).
26. Р. Т. Сибатов, В. В. Учайкин, *УФН* **179**, 1079 (2009).
27. В. И. Архипов, Ю. А. Попова, А. И. Руденко, *Физика и техника полупроводников* **17**, 1817 (1983).
28. I. Podlubny, *Fractional Differential Equations*, Acad. Press, (1998).
29. В. В. Учайкин, *Метод дробных производных*, Артишок, Ульяновск (2008).
30. В. Е. Архинчеев, Э. М. Баскин, *ЖЭТФ* **100**, 292 (1991).
31. E. Baskin and A. Iomin, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 120603 (2004).
32. G. H. Weiss and S. Havlin, *Physica A* **134**, 474 (1986).
33. В. Е. Архинчеев, *Письма в ЖЭТФ* **86**, 580 (2007).
34. N. I. Chekunaev, Yu. A. Berlin, and V. N. Fleurov, *J. Phys. C* **15**, 1219 (1982).
35. И. А. Лубашевский, А. А. Землянов, *ЖЭТФ* **114**, 1284 (1998).
36. V. V. Uchaikin and R. T. Sibatov, *Fractional Kinetics in Solids: Anomalous Charge Transport in Semiconductors, Dielectrics and Nanosystems*, World Sci., Singapore (2012).
37. P. N. Rao, E. A. Schiff, L. Tsybeskov, and P. Fauchet, *Chem. Phys.* **284**, 129 (2002).