

КВАНТОВАЯ ДИФФУЗИЯ И РЕКОМБИНАЦИЯ АТОМОВ В КРИСТАЛЛЕ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Ю. Каган, Л. А. Максимов, Н. В. Прокофьев

Рассматривается кинетика рекомбинации атомов в кристалле, когда лимитирующей является квантовая подбарьерная диффузия. Приводится анализ экспериментальных результатов⁴ по рекомбинации атомарного водорода в матрице молекулярного водорода.

1. Существует широкий класс явлений, предполагающий сближение диффундирующих в кристаллах частиц на межатомное расстояние. Речь может идти о рекомбинации атомных частиц и, вообще, о химической реакции в твердой фазе или об образовании связанных пар, в частности, захвате частиц на дефектные центры. Если рассматриваются такие температуры, когда кинетика определяется квантовой подбарьерной диффузией частиц, то основной особенностью таких задач является необходимость прохождения частицей области, где уровни в соседних ямах оказываются сильно сбитыми относительно друг друга. Такой сбой уровней $\delta\epsilon$ является неизбежным, поскольку он связан со взаимодействием между частицами, прямым или косвенным (через поле деформации), а амплитуда туннельного перехода Δ_0 или ширина зоны $\Delta \approx z\Delta_0$ (z – число ближайших соседей в подрешетке, где диффундируют частицы) предельно мала. В этой ситуации, начиная уже со сравнительно больших расстояний r_0 , где $\delta\epsilon(r_0) \approx \Delta$, зонный характер движения оказывается полностью разрушенным, и дальнейшее сближение частиц может происходить только за счет взаимодействия с фононами. Последнее приводит к флуктуирующему динамическому сдвигу уровней в соседних ямах, который эффективно компенсирует статический сбой и тем самым снимает локализацию^{1, 2}. При низкой температуре T этот процесс оказывается очень медленным и при $nr_0^3 \ll 1$ (n – плотность частиц) характерное время „реакции“ определяется временем прохождения области $r < r_0$.

2. Микроскопическое уравнение, описывающее квантовую диффузию в нерегулярном кристалле, можно получить, используя результаты работ^{3, 1, 2}. Для этого строится кинети-

ческое уравнение для матрицы плотности частиц, взаимодействующих с фононной подсистемой, и после исключения недиагональных элементов находится уравнение для функции распределения частиц f_r в узельном представлении

$$\frac{\partial f_r}{\partial t} + \sum_g \{ f_r W_{r, r+g} - f_{r+g} W_{r+g, r} \} = 0. \quad (1)$$

Здесь ($\hbar = 1$)

$$W_{r, r+g} = \frac{2\Delta_0^2 \Omega(\epsilon_{r, r+g})}{(\epsilon_{r, r+g})^2 + \bar{\Omega}^2} - \quad (2)$$

вероятность когерентного перескока (туннелирование без возбуждения фононов) из узла r в узел $r+g$, $\epsilon_{r, r+g} = \epsilon_r - \epsilon_{r+g}$ — относительный сбой уровня,

$$\bar{\Omega} = \frac{1}{2} [\Omega(\epsilon_{r, r+g}) + \Omega(\epsilon_{r+g, r})].$$

Фигурирующая в (2) функция $\Omega(\epsilon_{r, r+g})$ представляет собой частоту затухания недиагональных элементов матрицы плотности $f_{r, r+g}$ за счет взаимодействия с фононами. Это основная кинетическая характеристика, описывающая среднеквадратичное относительное дрожание уровней в соседних ямах.

В (2) опущена вероятность некогерентного перескока (туннелирование с вовлечением фононов), вклад которого при $T \ll \omega_D$ пренебрежимо мал для двухфононных процессов и не превышает (2), когда становятся существенными однофононные процессы (большие сбои).

При выводе (1), (2) предполагалось выполнение одного из двух неравенств

$$\Delta \ll \delta\epsilon, \quad \Delta \ll \Omega, \quad (3)$$

хотя при $\Omega \gg \delta\epsilon$ уравнение остается справедливым и при нарушении (3) (см. ^{2,3}).

3. Рассмотрим теперь движение частицы в области $r < r_0$, предполагая для простоты, что вторая частица неподвижна (при этом в конечных результатах теряется только коэффициент 2). В этой области справедливо как раз первое неравенство в (3).

При ограниченных масштабах сбоя практически всегда определяющую роль играет двухфононное взаимодействие, которое приводит для Ω к зависящему от $\delta\epsilon$ выражению ($\delta\epsilon < T$)¹⁻³

$$\Omega_{II} \approx B_{II} 10^6 \omega_D (T/\omega_D)^9, \quad (4)$$

где B_{II} — безразмерный множитель порядка единицы.

При низких T по мере движения к центру быстро возникает условие $\delta\epsilon \gg \Omega_{II}$, и

$$W_{r, r+g} \approx 10^6 \omega_D \frac{\Delta_0^2}{(\epsilon_{r, r+g})^2} \left(\frac{T}{\omega_D} \right)^9. \quad (5)$$

Эта вероятность очень резко падает по мере уменьшения r . Так продолжается до тех пор, пока сбой на некотором расстоянии r_* не достигает значения

$$\delta\epsilon(r_*) \approx 30T^2/\omega_D, \quad (6)$$

при котором однофононная частота релаксации

$$\Omega_I(\epsilon) \approx B_I \omega_D \left| \frac{\epsilon}{\omega_D} \right|^5 [N(|\epsilon|) + \theta(\epsilon)]; \quad N(\epsilon) = \frac{1}{e^{\epsilon/T} - 1} \quad (7)$$

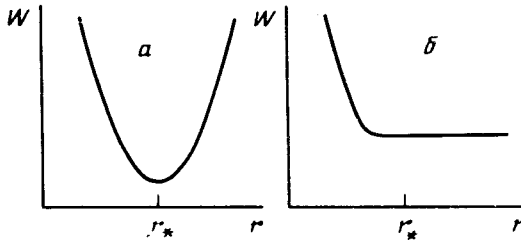
сравнивается с Ω_{II} . При $r < r_*$ ($\delta\epsilon(r_*) < T$)

$$W_{r, r+g} \approx \frac{\Delta_0^2 (\epsilon_{r, r+g})^2}{\omega_D^4} T, \quad (8)$$

и теперь, наоборот, с уменьшением r вероятность перескоков быстро возрастает. Таким образом $W(r)$ имеет зависимость, показанную на рис. а с очень резким минимумом в точке $r = r_*$, если предполагать быстрый монотонный спад $\delta\epsilon$ с ростом r . Ясно, что кинетика „реакции” фактически определяется временем прохождения „узкого горла” в окрестности $r = r_*$, где в соответствии с (5) – (8)

$$W^* \approx 10^3 \Delta_0^2 T^5 / \omega_D^6. \quad (9)$$

Если при движении в область $r < r_*$ частица попадает в условия, когда $\delta\epsilon > T$, то характер дальнейшего движения зависит от знака $\epsilon_{r, r+g}$ или $\epsilon(r)$. При $\epsilon(r) < 0$ и $\delta\epsilon > T$ вероятность однофононного перескока по направлению к центру перестает зависеть от T (см. (7), (2)), и происходит необратимый захват со скоростью, лимитируемой (9). При $\epsilon(r) > 0$ движение к центру зависит от T активационным образом, и время образования пары определяется конкуренцией между временем прохождения „узкого горла” и активационной области.



Рассмотрим теперь для простоты задачу захвата частиц на систему неподвижных силовых центров, относительная концентрация которых совпадает с концентрацией частиц x . Характер поведения $W(r)$ приводит к тому, что вне области радиуса r_* вокруг центров распределение частиц является однородным. В случае притяжения к центру, как следует из (1), градиент функции распределения сосредоточен вблизи „узкого горла” на масштабе порядка атомного, и характерное время „реакции” может быть оценено как

$$\frac{1}{\tau} \approx 4\pi \left(\frac{r_*}{a}\right)^2 W^* x \sim T^{5-4/n+1} \quad (10)$$

в предположении, что $\epsilon(r) \approx U_0/a/r)^n$.

При понижении T радиус r_* непрерывно растет, пока не достигнет значения r_0 при $T \approx \sqrt{\omega_D \Delta/30}$, после чего он остается фиксированным. Как следствие существенно меняется зависимость τ от температуры (см. (8))

$$\frac{1}{\tau} \approx 4\pi \left(\frac{r_0}{a}\right)^2 \frac{\Delta_0^4 x}{\omega_D^4} T, \quad T < T_0. \quad (11)$$

Наоборот, с ростом T и тем самым $\delta\epsilon(r_*)$ (6) радиус r_* может попасть в область ближайших координационных сфер, где существенным становится дискретность структуры. При этом в конечном интервале температур радиус r_* не может перескочить на другую координационную сферу, и снова должна наблюдаться линейная зависимость от T в этом интервале.

При наличии дефектов, если масштаб вызванного ими сбоя $\delta\epsilon^{im} < \delta\epsilon(r_*)$, то все результаты остаются практически неизменными. В обратном случае картина существенно меняется. Теперь во всем интервале r доминируют однофононные процессы. При $r > r_*^{im}$, где r_*^{im}

определяется из равенства $\delta\epsilon(r) = \delta\epsilon^{im}$, диффузия определяется сбоем уровней за счет дефектов. Легко понять (см. рис. б), что лимитирующим в этом случае будет движение именно в этой области, и

$$\frac{1}{\tau} \simeq 4\pi \left(\frac{r_*^{im}}{a} \right) \frac{\Delta_0^2 (\delta\epsilon^{im})^2 x}{\omega^4} T \quad (12)$$

(линейная зависимость от r_*^{im} возникает за счет учета градиента функции f_r вблизи r_*^{im}).

4. В недавней работе (4) при исследовании с помощью ЭПР кинетики рекомбинации атомарного водорода в твердом H_2 было обнаружено, что при $T < 4K$ скорость рекомбинации полностью теряет активационный характер (классическая диффузия) и переходит на режим медленного падения с уменьшением T . Позднее эти авторы установили, что закон падения близок к линейному (в печати). Если учесть, что концентрация H составляла $x = 10^{-3} \div 10^{-4}$ и реакция требует сближения на межатомное расстояние (после чего она происходит очень быстро), то не вызывает сомнений, что наблюдавшийся масштаб времени $\sim 10^4$ с связан со временем сближения пар частиц, и авторы наблюдали впервые описанную выше картину. Если воспользоваться полученными выше результатами, то можно получить оценку

$$10^{-3} K < \Delta_0 < 10^{-1} K.$$

Верхняя граница получается при использовании (11), нижняя, если предположить сильно дефектный кристалл. Интересно, что прямая оценка туннельной экспоненты, опирающаяся на значение энергии активации классической диффузии ($E \simeq 100 K^4$) дает значение, лежащее в этом интервале.

Литература

1. Каган Ю., Максимов Л.А. ЖЭТФ, 1980, 79, 541.
2. Kagan Yu., Quantum Diffusion in Crystals, in "Defects in Insulating Crystals", Proc. of Intern. Confer., Riga, May 1981, (Springer, Berlin, Heidelberg, New York).
3. Каган Ю., Максимов Л.А. ЖЭТФ, 1973, 65, 622.
4. Катунин А.Я., Лукашевич И.И., Орозмаматов С.Т., Скляревский В.В., Сураев В.В., Филиппов В.В., Филиппов Н.И., Шевцов В.А. Письма в ЖЭТФ 1981, 34, 375.