Письма в ЖЭТФ, том 27, вып. 6, стр. 366 – 369 *20 марта 1978 г.*

ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КВАЗИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ДЫРКИ ТИПА V_K-ЦЕНТРА, ЕЕ ДИФФУЗИИ В НЕМЕТАЛЛАХ

М.И.Клингер

Рассматривается существенно динамическая модель квазимолекулярной дырки типа V_K-центра, связанная с флуктуационным приготовлением барьеров. Обсуждаются следствия модели в сопоставлении с опытными данными.

Вопрос о природе квазимолекулярных дырок (КМД) и экситонов в кристаллах щелочно-галлоидных (ЩГК) [1], инертных газов [2] и других (SiO_2 [3]), определяющих ряд радиационных и оптических эффектов, обсуждался в ряде работ [3 – 6]. Однако, механизм образования КМД из [4] и [6], по-видимому, не привели к согласованному качественному описанию диффузии КМД, а механизм из [3], по-видимому, относится, скорее, к кристаллам типа молекулярных (см. [7]).

В настоящем сообщении представлена попытка по-новому взглянуть на природу КМД и качественно описать основные черты диффузии и проводимости КМД, полагая [5], что для динамики дырки существенен факт флуктуационного приготовления барьеров (ФПБ [8]). Последний реализуется, когда величина $B(R)$, определяющая амплитуду туннелирования носителя $J(R) \equiv \Omega_o \exp[-B(R)]$ при любой заданной атомной конфигурации $R (\equiv \{R_{ij}\};\ i, j = 1, 2, \ldots)$, значительно меняется, по сравнению со случаем $(B(R^\circ))$ для идеальной конфигурации $R^\circ \equiv \{R_{ij} = a\}$, для которого $J \equiv J(R^\circ) << \Omega_o$ при $B(R^\circ) >> 1$ (характерный масштаб энергии $\Omega_o \sim 1$ *эв* соответствует ширинам зон $D_o \approx 2z\Omega_o \sim 10$ *эв*). При ФПБ [8] туннелирование происходит, в основном, при некоторой экстремальной конфигурации решетки $R^* \equiv \{R^*_{12} = a + u^*_{12}, \ldots$, для некоторых ближайших атомов, или $R_{ij} = a$ для прочих $i, j\}$, с оптимально пониженным барьером. Эта конфигурация R^* есть результат конкуренции роста $J(R)$ и убывания вероятности $C_o \exp[-Q_{fl}(R, T)]$ конфигурации R с ростом смещений (u) надлежащих (близких к дырке) атомов, т. е. R^* есть решение экстремальной задачи для функции $F(R) \equiv \exp\{-B(R) - Q_{fl}(R,T)\}$, описывающей вклад $J(R)$ в реальную амплитуду туннелирования носителя, определяемой суммой таких вкладов для всех возможных R. Эффект ФПБ, естественно, должен заметно усилить туннелирование носителя по сравнению с таковым в идеальной (недеформированной) решетке, так что может быть существенным, когда $J \equiv J(R^\circ)$ достаточно мала $(D \approx 2zJ << D_o \sim 10$ *эв*). Ситуация для дырки (экситона) может сильно отличаться от таковой для атомных частиц (для последних $\Omega_o \sim 10^{-2}$ *эв* и используется для анализа гармоническое приближение [8, 5]): экстремальные смещения (u^*) для дырки, в основном, соответствуют, сближению пары однотипных атомов (ионов), между которыми происходит туннелирование (ионов хлора в NaCl и т. п.), а $|u^*| = |u^*_{12}|$ может быть столь значительным $(\sim a)$, что существенны ангармонизмы решетки (но $a - |u^*_{12}| \gtrsim 2\rho_o$ по смыслу атомного или ионного "радиуса" ρ_o). При столь больших $|u^*_{12}|\, a^{-1} (\lesssim 1)$ диффузия дырки выглядит как обусловленная последовательностью туннельных переходов между сильно сближенными атомами (ионами). Суть рассматриваемой модели КМД как раз в том, что сильно сближенная пара атомов (ионов) с локализованной на ней дыркой уподобляется КМД; такая локальная структура в процессе своеобразного движения "узкозонной" дырки (например, при $D \approx 2zJ \sim 0{,}3$ *эв*, $<< D_o$, для дырки в ЩГК [1]) должна существовать на характерных временах τ существования (и образования) "приготовленного" барьера ($\tau \sim \omega_{ph}^{-1}$; ω_{ph} – частота существенных фононов, см. [8, 5]). При этом эффект ФПБ, могущий существовать как при слабом $(\Phi_o < 1)$, так и при сильном $(\Phi_o > 1)$ поляронном эффекте преобладает над последним, поскольку вклад поляронного эффекта (u_p) в $|u^*_{12}|$ мал, $u_p << |u^*_{12}|$ (обычно $u_p << a$ [9]).

Как и атомная квантовая диффузия [8, 5], диффузия КМД в этой модели различна в случаях малой концентрации КМД $c_p < c_p^{(cr)}$ и дефектов $c_d < c_d^{(cr)}$ или большой $c_d > c_d^{(cr)}$ (например, $c^{(cr)} \sim \Delta^* / |V_o|$ при преобладании упругого взаимодействия $\sim V_o (a/r)^3$). Соответственно, при $c_{d,p} < c_{d,p}^{(cr)}$ или $c_d > c_d^{(cr)}$, коэффициент диффузии $D = D_c + D_h$ или $D = D_h$,

$$D_c \sim za^2(\Delta^*)^2 \tau_{tr}/3\hbar, \qquad D_h \sim za^2(\Delta^*)^2 \exp[-2\phi^* + 2\chi]\Lambda/3\hbar^2\omega_{ph}, \tag{1}$$

где

$\Lambda \approx \{10^5 e^{-2\Phi_o} \Phi_o^2 (T/\hbar\omega_D)^7$ при $T << T_o \equiv \frac{1}{2}\hbar\omega_{ph}$, но $\exp(-\mathcal{E}/T) \times (\omega_{ph}/T\Phi_o)^{1/2}$ при $\Phi_o > 1$ и $T \gtrsim \frac{1}{2} T_o$, или $\Phi_o^2 (T/T_o)^2$ при $\Phi_o < 1$ и $T \gtrsim \frac{1}{2} T_o\}$; $\mathcal{E} \sim \hbar\omega_{ph}\Phi_o$. Здесь D_c и D_h – вклады когерентного (без испускания – поглощения фононов) туннелирования с амплитудой Δ^* и некогерентного туннелирования;

$$\Delta^* = A_o \Omega_o \exp\{-\phi^* + \chi - \Phi - B(R^*)\}, \qquad A_o \approx \mathrm{const}, \tag{2}$$

при $\phi^* \equiv \phi^*(T) \equiv Q_{fl}(R^*, T)$, $B(R^\circ) - B(R^*) - \phi^* >> 1$ и $\Delta^* >> J$. При этом $\phi^* \approx \{\phi^*(0) >> 1$ при $T << T_o$, или $Q/T \approx (u^*/u_o)^2 (\hbar\omega_{ph}/T)$ при $T \gtrsim T_o/2\} \approx (u^*/u_T)^2$ и поляронный параметр $\Phi \equiv \Phi(T) \approx \{\Phi_o \equiv \Phi(0)$ при $T << T_o$, или $T\Phi_o(\hbar\omega_{ph})^{-1}$ при $T \gtrsim \frac{1}{2} T_o\} \approx (u_p u_T/u_o)^2$ (причем $\phi^*(0) >> \Phi_o$ и $Q >> \mathcal{E}$ при $|u^*| >> u_p$), а $\exp[\chi(T)]$ при $\chi(T) \approx \{\chi(0)$ при $T << T_o$, или $T\chi(0)/\hbar\omega_{ph}$ при $T \gtrsim \frac{1}{2}T_o\}$ $(\chi(0) \gtrsim 1)$ обусловлен относительно малым изменением $B(R)$ при $|u| \sim u_T$ на модах не существенных для ФПБ; $\tau_{tr} \equiv \tau_{tr}(T)$ – транспортное время, соответствующее рассеянию на дефектах (и других носителях) [8, 10] и на фононах [8, 5]; u_T – среднее тепловое смещение атома или иона, ($u_T > u_o \equiv u_{T=0}$). Из [1] и [2] следует, что D_c с ростом $T << T_o$ (при конечных c_d, c_p), сначала практически неизменен, а затем может убывать (за счет рассеяния на фононах) как $\tau_{tr} \sim T^{-9}$, переходит через минимум (с не очень низкой $T_{min} < \frac{1}{2} T_o$ при $\phi^*(0) >> 1$), а далее растет, особенно сильно при $T \gtrsim \frac{1}{2} T_o$.

Качественное поведение $D(T)$ при $c < c^{(cr)}$ аналогично: $D_h(T)$ растет с T, преобладая благодаря более сильному росту при достаточно высоких $T (\gtrsim \frac{1}{2} T_o)$; при $c_d > c_d^{(cr)}$, как отмечено, $D(T) = D_h(T)$, так что D мал при низких T ($D_h \to 0$ при $T \to 0$). Рост $\Delta^*(T)$ и D_c, D_h с ростом T при $T \gtrsim \frac{1}{2} T_o$, вообще говоря, может быть различным при малых $|u^*| a^{-1} << 1$ и при больших $|u^*| a^{-1} (\lesssim 1)$. Во втором случае, для КМД, благодаря сильному ангармонизму рост может быть заметно более сильным (скажем, вида $\exp[-CT^{-a}]$ при $a > 1$, и при этом $\phi^* << (u^*/u_T)^2$), чем активационного типа рост $\sim \exp(-Q/T)$ в первом случае.

Если рассматриваемая динамическая модель КМД соответствует носителям заряда типа V_K-центра, то из изложенного вытекают следствия, могущие быть наблюдаемыми в надлежащих опытах. В частности, поскольку в ЩГК эффективный механизм образования пар H- и F-центров обусловлен "распадом" экситонов с КМД [1], то можно ожидать различного изменения подобного дефектообразования (как и, вероятно, люминесценции с участием таких экситонов или КМД) с ростом T в случаях *(a)* малых и *(b)* больших концентраций КМД (экситонов) и дефектов. В случае *(b)* при низких T ($<< T_o$) КМД малоподвижны ($D = D_h \to 0$ при $T \to 0$), и вероятность $q(T)$ конкурирующих "захвата" КМД и (или) "распада" экситона на подходящем дефекте (примеси) мала, так что дефектообразование почти не зависит от наличия примесей и дефектов; с ростом T ситуация должна измениться, ибо $q(T)$, как и $D(T)$, должна расти (быстро при $T > \frac{1}{2}T_o$). В случае *(a)* (если c_d может быть достаточной при $c_d < c_d^{(cr)}$ для того, чтобы "захват" КМД на подобных дефектах был эффективным), $q(T)$ могла бы быть заметной и при более низких T ($<< T_o$). Случай *(a)* (при $c < c^{(cr)}$) довольно трудно реализовать на опыте (особенно при заряженных примесях, дефектах, см. [5]). Действительно, для ЩГК на опыте наблюдается поведение $q(T)$ (см., например [1]), качественно соответствующее поведению $D(T)$ для случая *(b)* — для различных ЩГК видна корреляция изменений характерных фононных частот (дебаевской ω_D и т. п.) и температуры T_q, выше которой наблюден заметный рост $q(T)$ (например, для KCl $T_q \approx 210$K и $\hbar\omega_D \approx$ ≈ 230K, для KBr $T_q \approx 175$K и $\hbar\omega_D \approx 180$K).

Я благодарю Ч.Б.Лущика и Э.И.Рашба за полезную дискуссию.

Физико-технический
институт
им. А.Ф.Иоффе
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
9 января 1978 г.

Литература

[1] Ч.Б.Лущик, И.К.Витол, М.А.Эланго. УФН, 122, 223, 1975.

[2] L.S.Miller, S.Howe, W.E.Spear. Phys. Rev., 166, 871, 1968.

[3] N.F.Mott, A.M.Stoneham. J. Phys. C10, 3391, 1977.

[4] Y.Toyozawa. Proc. IV Intern. conf, vacuum ultraviolet. Phys. (Hamburg 1974).

[5] М.И.Клингер. Материалы VIII Зимней школы ФТИ АН СССР по физике полупроводников", Ленинград, 1977.

[6] И.Г.Ланг. ЖЭТФ, 72, 2152, 1977.

[7] Э.И.Рашба. Изв. АН СССР, сер. физ., 40, 1793, 1976.

[8] Ю.Каган, М.И.Клингер. ЖЭТФ, 70, 225, 1976.

[9] П.С.Зырянов, М.И.Клингер. Квантовая теория явлений переноса в кристаллических полупроводниках". (гл.III, V, VI), М.. изд. Наука. 1976.

[10] А.Ф.Андреев. УФН, 118, 251, 1976.