А. Э. МЕЙЕРОВИЧ*

СВЯЗАННЫЕ СОСТОЯНИЯ ВАКАНСИОНОВ ОКОЛО ИОНОВ В КВАНТОВЫХ КРИСТАЛЛАХ

Исследования поведения точечных дефектов в квантовых кристаллах твердого гелия представляют большой интерес. Это обусловлено тем, что нулевые колебания большой амплитуды в решетке гелия при достаточно низких температурах приводят к делокализации точечных дефектов, т. е. к их превращению в квазичастицы — дефектоны, свободно движущиеся через кристалл [1, 2].

Большое количество экспериментальных работ посвящено изучению переноса ионов [3–7]. В работе [8] движение зарядов и примесных атомов в твердом гелии рассматривалось на основании квантовой теории точечных дефектов. Как оказалось, при не слишком низкой температуре перенос ионов осуществляется путем неупругого рассеяния длинноволновых вакансионов на ионах, которое сопровождается переходом ионов на соседние узлы кристаллической решетки. При этом зависимость подвижности ионов от температуры T и величины внешнего электрического поля $\mathbf{E}$ была определена без привлечения модельных представлений о структуре ионов.

Как будет показано ниже, в энергетическом спектре вакансионов, по крайней мере в присутствии сильного электрического поля, имеются отрицательные дискретные уровни, соответствующие локализации вакансионов в окрестности ионов. Образование таких состояний приводит к появлению нового вакансионного механизма переноса ионов, при котором комплекс вакансия — ион может двигаться как единое целое. Действительно, допустим, что вакансион находится в одном из возможных связанных с ионом состояний с волновой функцией Ψ_n. Вероятность процесса, в результате которого ион протуннелирует на место связанного с ним вакансиона и переместится на межатомное расстояние a, пропорциональна квадрату модуля волновой функции вакансиона $\Psi_n(\mathbf{r})$ в «зоне реакции», т. е. в области $r \sim a$. Очевидно, что

$$|\Psi_n(a)|^2 \sim (a/\rho_n)^3,$$

где ρ_n — размер n-го связанного состояния. Таким образом, для каждого из связанных состояний комплекс вакансия — ион характеризуется некоторой эффективной «шириной зоны» Δ_n, выражающейся через ширину зоны вакансионов:

$$\Delta_n \sim \Delta\,(a/\rho_n)^3. \tag{1}$$

При низких температурах и в сильных полях такой механизм движения ионов может стать доминирующим. Поэтому представляет интерес определить

* Институт физических проблем АН СССР, Москва, СССР.

энергетический спектр локализованных состояний вакансионов в окре ности ионов.

Значения энергий дискретного спектра связанных состояний являю собственными числами уравнения Шредингера для вакансионов. Больш ширина энергетической зоны вакансионов Δ (порядка нескольких гра сов), как и в [8], позволяет избежать привлечения модельных представлен о структуре иона и, следовательно, о виде потенциала сил, действующих вакансионы около иона. При не слишком высоких давлениях и темпе турах справедливо неравенство $T \ll \Delta$, означающее, что вакансионы ходятся вблизи дна зоны, где их спектр квадратичен, скорость движен мала, а длина волны λ велика. Последнее свидетельствует о том, что в ур нении Шредингера основную роль играет область больших $r \sim \lambda \gg a$

Следовательно, при определении потенциального поля $V(\mathbf{r})$, в котор движутся вакансионы, достаточно ограничиться значением той части пот циала, которая наиболее медленно стремится к нулю на больших расст ниях от иона. Потенциал сил, действующих на вакансионы, пропорцио лен тензору деформации кристалла [9]. В электрическом поле $\mathbf{E}$ наибо медленно стремится к нулю (вдали от иона) тензор деформации, обусловл ный напряжением кристаллической решетки, которое возникает под д ствием силы $e\mathbf{E}$ на ион (e — заряд иона). Соответствующий тензор дефор ции определяется производными от тензора Грина кристалла G_{ik}, поско ку фактически речь идет о действии на среду δ-образной силы.

В работе [10] описана процедура построения тензора Грина для крист ла любой симметрии и показано, что для произвольной анизотропной сре G_{ik} является однородной функцией координат вида $G_{ik} = (1/r)\Phi_{ik}$ (ϑ, где функции Φ_{ik} зависят только от угловых переменных ϑ, φ.

Уравнение Шредингера для волновой функции вакансионов, соот ствующей отрицательным дискретным уровням энергии связанных сост ний $\varepsilon_n = -\Delta(\varkappa_n a)^2$, принимает вид

$$\nabla^2\Psi_n - [\varkappa_n^2 + (eEa/\Delta)\, g(\vartheta,\ \varphi)/r^2]\, \Psi_n = 0.$$

Здесь учтено, что эффективная масса вакансионов M связана с шири зоны Δ соотношением $M = \hbar^2/(a^2\Delta)$, а функция $g(\vartheta, \varphi)$ выражается че тензор Грина G_{ik}. Так, в приближении изотропной среды

$$g(\vartheta,\ \varphi) = \frac{1}{6\pi}\frac{\Omega_0}{a^3}\frac{1+\sigma}{1-\sigma}\cos\vartheta,$$

где $\Omega_0 \sim a^3$— объем вакансии, σ — коэффициент Пуассона.

Уравнение Шредингера (2) разделяется в сферических координа r, ϑ, φ. В данном случае, как и при изучении рассеяния медленных част достаточно ограничиться изучением s-вакансионов, т. е. частиц с кванто числом z_0, являющимся наименьшим собственным значением уравнения , угловой части волновой функции $\Psi_n(r) = R_n(r)Y(\vartheta, \varphi)$:

$$\left[\hat{l}^2 - \frac{eEa}{\Delta}\, g(\vartheta,\ \varphi)\right] Y(\vartheta,\ \varphi) = z_0 Y(\vartheta,\ \varphi),$$

где $\hat{l}$ — оператор момента импульса.

В слабых электрических полях задача о вычислении z_0 решается ана тически, причем условие $eEa \ll \Delta$ позволяет использовать для решения ур нения (3) теорию возмущений. Тензор Грина не меняется при преобраз нии инверсии $G_{ik}(\mathbf{r}) = G_{ik}(-\mathbf{r})$ для всех фаз твердого гелия, поэтому поп ка первого приближения теории возмущений к наименьшему собственн значению оператора $\hat{l}^2$, т. е. к числу $l(l+1)$, равна нулю. Таким образом, z_0 определяется поправкой второго приближения теории возмущений

$$z_0 = -\frac{1}{4\pi}\left(\frac{eEa}{\Delta}\right)^2 \sum_{l,\,m} \frac{1}{l(l+1)} \left| \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\vartheta \sin\vartheta\, Y_{l,\,m}(\vartheta,\varphi)\, g(\vartheta,\varphi)\right|^2,$$

где $Y_{l,\,m}$ — ортонормированные шаровые функции. Для изотропной среды

$$z_0 = -\frac{1}{6}\left[\frac{1}{6\pi}\frac{eEa}{\Delta}\frac{\Omega_0}{a^3}\frac{1+\sigma}{1-\sigma}\right]^2.$$

В более сильных электрических полях z_0 может быть определено численно. Нетрудно показать, что z_0 отрицательно и монотонно убывает с ростом E^2.

Отрицательность величины z_0 приводит к тому, что потенциал, входящий в радиальную часть уравнения Шредингера для s-вакансионов

$$\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(rR_n) - [\varkappa_n^2 + z_0/r^2]\, R_n = 0, \tag{4}$$

соответствует эффективному притяжению вакансионов к иону. Связанные состояния образуются в достаточно сильных полях притяжения z_0/r^2 ($z_0 < 0$) только при условии $z_0 < -1/4$. В этом случае в энергетическом спектре вакансионов имеется бесконечная система дискретных отрицательных уровней энергии $\varepsilon_n < 0$, точкой сгущения которой является уровень $\varepsilon = 0$. Такая систематика спектра связанных состояний вакансионов (при $z_0 < -1/4$) не зависит от структуры иона и поведения потенциала деформации кристалла вблизи иона, хотя значения энергий состояний дискретного спектра ε_n существенно зависят от вида потенциала при $r \to 0$. Требование ортогональности волновых функций состояний с различными значениями ε_n позволяет выразить все ε_n, лежащие вблизи граничного значения $\varepsilon = 0$ ($\varkappa_n a \ll 1$), всего через одну константу, не делая никаких предположений о виде потенциала $V(\mathbf{r})$ вблизи иона. Это возможно благодаря тому, что для неглубоких уровной ($\varkappa_n a \ll 1$) основной вклад во все пространственные интегралы вносит область больших $r \sim (1/\varkappa_n) \gg a$. Поэтому в условии ортогональности можно пренебречь вкладом области $r \sim a$ и в качестве радиальной волновой функции воспользоваться решениями уравнения (4), являющимися сферическими функциями Ганкеля мнимого порядка $i\mu = i(-{}^1/_4 - z_0)^{1/2}$:

$$R_n = h_{i\mu - 1/2}(i\varkappa_n r).$$

В результате получаем условие квантования для неглубоких уровней дискретного спектра энергии:

$$\varepsilon_n = -\Delta(\varkappa_0 a)^2 \exp(-2\pi n/\mu), \quad n = 0,\ 1,\ \ldots, \tag{5}$$

где $\varkappa_0$ — некоторая постоянная.

Вопрос о существовании как более глубоких, так и отрицательных дискретных уровней энергии в более слабых электрических полях (при $z_0 > -{}^1/_4$) остается открытым. Тем не менее при любом реалистическом граничном условии ($r \to 0$), соответствующем отталкиванию вакансиона от иона на малых расстояниях, уровней, отличных от (5), не может быть много, и при не слишком низких температурах их вклад во все статистические суммы должен быть мал. Поэтому с помощью спектра (5), по-видимому, можно будет получить довольно полное описание системы ион — вакансии.

Граничному значению $z_0 = -1/4$, при котором возникает система эн тических уравнений (5), соответствует пороговое значение электриче поля

$$\frac{1}{4\pi}\frac{eEa}{\Delta}\frac{1+\sigma}{1-\sigma} \simeq 1{,}28.$$

С физической точки зрения наиболее интересен случай $T \ll \Delta($ при котором с точностью до членов порядка $\exp\{-\Delta(\varkappa_0 a)^2/T\}$ все в сионы находятся в состояниях дискретного спектра (5); следовате подвижность ионов определяется именно связанными вакансионами.

Определим скорость дрейфа ионов $\mathbf{u}$, выразив ее через скорость др $\mathbf{u}_0$, вычисленную в [8]. Суммируя по состояниям дискретного спектра для описанного механизма движения комплекса ион — вакансия полу

$$\mathbf{u} \simeq 4\pi^{1/2}\mathbf{u}_0\mu(\varkappa_0 a)(\Delta/T)^{1/2}\exp\{\Delta(\varkappa_0 a)^2/T\}.$$

Однако такой механизм движения невозможен в очень сильных эле ческих полях. Вследствие зонного характера спектра энергия ваканс не может измениться на величину, превышающую ширину зоны Δ. Поэ при обмене местами с вакансией ион не может переместиться на век такой, что $|e\mathbf{E}\mathbf{a}| > \Delta$, поскольку вследствие закона сохранения эне вакансия не может принять выделившуюся при этом энергию $e\mathbf{E}\mathbf{a}$. Сле тельно, в электрических полях такой величины и ориентации, что $|e\mathbf{E}\mathbf{a}|$ для всех векторов трансляции решетки $\mathbf{a}_k$, осуществляется другой ва сионный механизм переноса ионов, при котором туннелирование ион место вакансии, образующей с ним связанное состояние, сопровожд спонтанным излучением фононов с частотой $e\mathbf{E}\mathbf{a}_k/\hbar$.

Интенсивность процессов спонтанного излучения фононов пропор нальна кубу частоты и квадрату интегралов перекрытия волновых фун начального и конечного состояний комплекса ион — вакансия. После пропорциональны квадрату «ширины зоны» комплекса (1). Суммиру спектру (5), получаем выражение для скорости дрейфа:

$$u \sim \left(\frac{eEa}{\Theta}\right)^3 \mu\frac{\Delta^2 a}{\hbar\Theta}\left[\frac{\Delta(\varkappa_0 a)^2}{T}\right]^2 \exp\{-[W - \Delta\varkappa_0^2 a^2]/T\}.$$

Здесь W — энергия активации вакансий, Θ — дебаевская температ

Обсудим возможные экспериментальные следствия формул (6), для скорости дрейфа ионов. Согласно (6), (7), скорость дрейфа $\mathbf{u}$ экспо циально зависит от температуры. Однако показатели экспоненты в да случае и в формулах для подвижности [8] ($u_0 \sim e^{-W/T}$) различаются. К того, поскольку постоянная $\varkappa_0$ определяется полем деформации крист вблизи иона, ее величина и, следовательно, показатели экспоненты в з симости $u(T, E)$ могут быть различными для положительных и отрицат ных ионов.

Отметим, что с ростом электрического поля энергетический сп (5) возникает пороговым образом, а механизм движения ионов (1), (6) при низких температурах имеет пробойный характер.

Выражаю благодарность А. Ф. Андрееву за руководство рабо И. М. Лифшицу, привлекшему внимание автора к исследуемой пробл А. И. Шальникову и К. О. Кешишеву — за полезное обсуждение.

Литература

1. А. Ф. Андреев, И. М. Лифшиц. ЖЭТФ, 56, 2057, 1969.
2. R. A. Guyer, L. I. Zane. Phys. Rev. Lett., 24, 660, 1970.
3. А. И. Шальников. ЖЭТФ, 41, 1059, 1961; ЖЭТФ, 47, 1727, 1964.

4. E. Ifft, L. Mezhov-Deglin, A. Shalnikov. Proc. of the 10th Intern. Conf. on Low Temp. Phys. Moscow, 1967.
5. К. О. Кешишев, Л. П. Межов-Деглин, А. И. Шальников. Письма в ЖЭТФ, 12, 234, 1970.
6. G. A. Sai-Halasz, A. I. Dahm. Phys. Rev. Lett., 28, 1244, 1972.
7. D. Marty, F. I. B. Williams. J. Phys. (Paris), 34, 989, 1973.
8. А. Ф. Андреев, А. Э. Мейерович. ЖЭТФ, 67, 1559, 1974.
9. А. М. Косевич. Основы механики кристаллической решетки. М., «Наука», 1972.
10. И. М. Лифшиц, Л. Н. Розенцвейг. ЖЭТФ, 17, 783, 1947.