

Лысаков В.С.

Бузулукский гуманитарно-технологический институт
(филиал Оренбургского государственного университета)

О РАССЕЙАНИИ ЭКСИТОНОВ ФРЕНКЕЛЯ НА АКУСТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЯХ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ α -SiO₂

В пьезоэлектрических искусственных кварцах изучено взаимодействие экситонов Френкеля с акустическими фононами, предложены модельные представления рассеяния экситонов. Рассмотрена диффузия свободных и локализованных экситонов, а также их автолокализация.

В [1] первичная миграция экситонов Френкеля в α -кварце рассматривалась практически без учета их взаимодействия с фононами кристаллической решетки, т. е. не принималось во внимание экситон-фононное взаимодействие, или рассеяние экситонов на фононах. В то же время процесс рассеяния, определяющий дальнейший пробег, аннигиляцию или автолокализацию экситона, не обсуждался. Решению поставленной задачи посвящено настоящее сообщение.

Модельные представления рассеяния экситонов Френкеля на акустических фононах в SiO₂

В кварце с ионно-ковалентными связями, как и в ионных и ковалентных кристаллах, возможны два основных механизма экситон-фононного взаимодействия с тепловыми колебаниями решетки: короткодействующее деформационное взаимодействие и поляризационное дальнедействующее. С ними отождествляются соответственно взаимодействие экситона с акустическими колебаниями решетки, или акустическими фононами (АФ), и с оптическими колебаниями, или с оптическими фононами (ОФ). Тип конкретного экситон-фононного взаимодействия определяется характеристической или дебаевской температурой кристалла T_D . Эта температура Дебая T_D является той предельной температурой кристаллов T , выше которой в них возможно появление и существование ОФ. При $T < T_D$ в кристаллах реализуются только акустические фононы, причем подавляющее их число имеют энергии, близкие к максимально возможной энергии АФ: $E_{АФ} = K_B T_D = \hbar \omega_D$, где ω_D – т. н. дебаевская частота, соответствующая наибольшей частоте, с которой способны колебаться атомы (ионы) решетки около своих положений равновесия. По нашим данным в искусственных кристаллах α -SiO₂ «тепловая» T_D равна 287,2 К [2], определяющая тем самым максимальную $E_{АФ} = 0,0248$ эВ и $\omega_D = 3,76 \cdot 10^{13}$ с⁻¹. В

этой связи проводимые в настоящей работе расчеты «привязаны» к $T = 285$ К, с одновременной при этом конкретизацией ширины экситонной зоны V_3 и оценкой той ширины экситонной зоны (E-зона), которая формируется мигрирующим экситоном при его межмолекулярных передвижениях в предположении абсолютной жесткости кристаллической решетки.

При условии полной неподвижности всех структурных тетраэдров SiO₄ и «дефектных» Al_{Si}O₄ ширина E-зоны $E_3 = 2J$, где J – интеграл перекрытия [3], который в применении к экситонам Френкеля (в дальнейшем просто экситоны) можно определить выражением [4]: $J = \hbar^2 / (2m_3^* a_0^2)$. Здесь эффективная масса экситона $m_3^* = 10,5 m_0$, a_0 – наименьшая возможная длина свободного пробега экситона, которая имеет, по нашему мнению, оптимальную величину $\sim 1,6$ А, т. к. постоянная ромбоэдрической ячейки кварца $d = 4,82$ А.

Следует ожидать, что экситоны до начала своего рассеяния на АФ проходят в «жесткой» решетке SiO₂ расстояние $r_c = e^2 / (\epsilon K_0 T)$ [5], на котором происходит преобразование оптически рождающихся генетических и статистических электронно-дырочных пар в термализованные френкелевские экситоны. Дело в том, что именно на этом пути $r_c = 112$ А (при оценке под ϵ понималась $\epsilon_{эф} = \epsilon_{оп} \cdot \epsilon_{ст} / (\epsilon_{оп} - \epsilon_{ст}) = 5,2$ при $\epsilon_{оп} = 2,4$, и $\epsilon_{ст} = 4,46$) устанавливается термическое равновесие по колебательной энергии между возникающими экситонами и структурными ионами решетки. Суть последующего взаимодействия перемещающихся термализованных экситонов с существующими при выбранной температуре $T = 285$ К АФ с энергией 0,0248 эВ заключается в том, что структурные молекулы кристалла кварца уже не рассматриваются в качестве неподвижных молекул. Сдвигаясь относительно своих равновесных положений, они служат источником фононов, приводя в конечном счете к изменению скорости мигрирующих эк-

ситонов, их энергии, волнового вектора. Одновременно происходит формирование экситонной зоны V_3 шириной $\pi^2 \hbar^2 / (2m_3^* d^2)$, где d – постоянная элементарной ячейки [6]. В свою очередь, изменение скорости и энергии экситона может быть связано только с его переходом из одного состояния с одним значением волнового K_3 в состояние с другим «новым» волновым вектором. Этот «новый» K_3 в кристаллах с определенным значением V_3 и при выполнении неравенства $K_3 T < V_3$ представляет собой волновой вектор теплового движения экситона, среднее значение которого при данной температуре T оценивается выражением [6]: $\bar{K}_3 = (3K_3 T m_3^*)^{1/2} / \hbar$. В исследуемых кварцах $V_3 = 0,154$ эВ (при $d = 4,825$ А), $K_3 T = 0,0246$ эВ, тогда $\bar{K}_3 = 3,2 \cdot 10^7$ см⁻¹.

Диффузия термализованных экситонов

Согласно [7], если отношение $\hbar^2 \epsilon_{\text{эф}} / (m_3^* e^2) \leq d (= 4,82$ А), то это свидетельствует о неизбежной автолокализации (самозахвате) экситонов. Оценка дает величину отношения, равную 0,26 А. Тем самым рассеивание термализованных экситонов на АФ должно закончиться их автолокализацией, а не аннигиляцией или рекомбинацией. При этом сам процесс рассеяния предполагает последовательное свободное перемещение экситонов между «молекулярными узлами» (МУ) типа AlO_3^- и SiO_3^- при времени перехода [6]: $\tau_n = \hbar / V_3$. С другой стороны, мигрирующие экситоны имеют конечную длину пробега, приблизительно равную расстоянию, на котором осуществляется их непрерывное взаимодействие с АФ (в дальнейшем длина рассеивания $l_{\text{рЭ}}$). Отсюда следует, что последняя в первом приближении представляет собой диффузионное смещение L_D , проходимое термализованным экситоном за время его жизни τ . Это τ является, в сущности, тем временем $\tau_{\text{АК}}$, в течение которого экситон взаимодействует с продольными акустическими колебаниями, двигаясь с коэффициентом диффузии D_{ex} , групповой скоростью $V_g = \hbar K_3 / m_3^* = 3,5 \cdot 10^6$ см/с и кинетической энергией поступательного движения [6, 8]: $E_3 = \frac{\hbar^2 \bar{K}_3^2}{2m_3^*} = 0,037$ эВ.

В случае сферически симметричной экситонной зоны V_3 , минимум которой расположен в центре первой зоны Бриллюэна, для доминирующего большинства экситонов их коэффициент $D_{\text{ex}} = \frac{1}{3} \tau_{\text{АК}}(\bar{k}) V_g^2$, где \bar{V}_g^2 – средний квадрат

групповой скорости, а $\tau_{\text{АК}}(\bar{k}) = l_{\text{рЭ}} / V_g(\bar{k})$. Здесь $l_{\text{рЭ}} \approx M V_0^2 d / (K_3 T)$, причем под V_0 понимается объемная скорость звука, а M – это масса молекулярного узла [6]. С подобным МУ в кварце нами отождествляется молекула AlO_3 массой $12,45 \cdot 10^{-23}$ г, объемная же скорость звука в анализируемых SiO_2 равна $4,61 \cdot 10^5$ см/с [9]. После подстановки данных по M и V_0 имеем: $l_{\text{рЭ}} = 3240$ А, $\tau_{\text{АК}} = 9,26 \cdot 10^{-12}$ с, $D_{\text{ex}} = 37,8$ см²/с.

Как известно, связь между D , длиной диффузионного смещения L_D и временем жизни носителя τ дается формулой $L_D = \sqrt{Z D \tau}$, причем в предположении одномерного движения обычно при расчетах принимается $Z = 1$. На самом деле Z может быть больше единицы в зависимости от размерности пространства, в котором диффундируют носители (линейное, плоское, трехмерное), топологии (сингонии) решетки, типа связи между структурными частицами кристалла, вида диффузии (одномерной, двумерной, трехмерной), дальности переноса носителя и величины совершаемых им прыжков. Для чисто молекулярных кристаллов используют значения Z , равные 2, 4 или 6 [10]. Z является своего рода подгоночным параметром, правильность выбора которого подтверждается при расчете L_D с помощью двух, например, различных формул. В обсуждаемом контексте нами было взято $Z = 3$. Тогда $L_D = \sqrt{3 D_{\text{ex}} \tau_{\text{АК}}} = 3240$ А. Совпадение величин $l_{\text{рЭ}}$ и L_D – очевидное. Следовательно, можно говорить о том, что в кварце при рассеянии экситонов на АФ диффузионное смещение экситонов и проходимое ими расстояние рассеяния $l_{\text{рЭ}}$ идентичны.

Автолокализация экситонов

С физической точки зрения после прохождения экситона в кварце расстояния в 3240 А при $T = 285$ К и за время $9,26 \cdot 10^{-12}$ с он должен автолокализоваться. В этом случае следует понимать, что экситон из своего состояния свободного экситона (СЭ) переходит в стабильное или метастабильное локализованное состояние или в состояние автолокализованного экситона (АЛЭ) с преодолением при этом автолокализационного барьера высотой q . Переход в то или иное состояние с преодолением барьера q зависит от соотношения величин локальной деформации решетки S и ширины экситонной зоны V_3 . В частности, выделяется ряд критериев: $S \ll V_3$, $S \leq V_3$, $S \geq V_3$, $S \approx V_3$, $S \gg V_3$ [11] в

предположении, что $S \approx E_{\gamma} / 2$ [12]. В исследуемых SiO_2 $V_{\gamma} = 0,154$ эВ, $S = 0,143$ эВ, а следовательно, выполняется критерий, когда величины S и V_{γ} различаются незначительно ($S \leq V_{\gamma}$). Таким образом, реализуется переход СЭ в метастабильные АЛЭ. Другими словами, в процессе создания экситонов в кварце УФ-квантами с $E_{\phi} = 10,4$ эВ они после своего рождения существуют до окончания процесса рассеяния в виде свободно мигрирующих термализованных экситонов, переходя по мере возбуждения кристалла в метастабильные автолокализованные состояния. В сущности, рассматриваемый процесс – это процесс «накопления» метастабильных АЛЭ, которые, по определению термина «метастабильности», способны «деавтолокализоваться» из подобного состояния только при получении активационной энергии $E_a > E_{\phi}$.

По данным [7] высота барьера q в кварце при взаимодействии экситонов с акустическими колебаниями около 0,02 эВ. В анализируемых нами SiO_2 кинетическая энергия экситонов $E_{\gamma} = 0,037$ эВ. Следовательно, можно говорить о «надбарьерном переходе» СЭ в АЛ-состояние, тем более, что $q < S$ и меньше энергии связи экситона $E_{\text{СВ}} = 1,2$ эВ [1].

Находясь в метастабильном АЛ-состоянии, экситон участвует в медленном прыжковом диффузионном движении в «геометрическом» объеме элементарной ячейки, перескакивая при этом только между молекулярными узлами решетки, содержащимися в ней, без «выхода» в соседние ячейки. В силу симметричности решеток кристаллов и в предположении постоянства концентрации экситонов на длинах, равных постоянным ячеек d , постулируется, что длина свободного пробега локализованных экситонов не может превышать d , а соответствующий этим условиям коэффициент диффузии $D_{\text{ex}} = l^2 / (3\tau_t)$,

где время одного перескока (прыжка) локализованного экситона $\tau_t = d / V_T$, если $V_T = \sqrt{3k_B T / m_{\gamma}^*}$ [6, 8, 13]. После подстановки имеем $D_{\text{ex}} = 0,056 \text{ см}^2 / \text{с}$.

Метастабильное состояние локализованного экситона можно трактовать как его нахождение в прямоугольной потенциальной яме (ПЯ) с плоским дном, «линейные» размеры которой должны быть сопоставимы с постоянной решетки. Глубина же ПЯ обязана превышать ширину экситонной зоны V_{γ} , ибо в противном случае теряется смысл понятия «метастабильно-локализованного» состояния. Действительно, в подобном представлении экситон в отсутствие внешних на него воздействий способен находиться в ПЯ как угодно долго. В зонной модели широкозонного диэлектрика роль ПЯ играет метастабильный уровень, выполняющий функцию уровня захвата (ловушки). Он является центром захвата (ЦЗ) носителя, для освобождения которого необходимо затратить энергию активации – термическую E_T или оптическую E_{λ} . Последняя является энергией оптического возбуждения или оптической ионизации, величина которой $E_{\lambda} = h\nu_m$, где ν_m – максимум полосы поглощения, сопряженной с центром захвата носителя.

В рамках моделей «ПЯ и ЦЗ» представляет вполне определенный интерес знание энергий E_{λ} и E_T , необходимых для освобождения локализованных экситонов. Для ответа на этот вопрос было использовано соотношение Мотта – Герни $E_T = \frac{\epsilon_{\text{on}}}{\epsilon_{\text{ст}}} E_{\lambda}$, связывающее термические и оптические энергии ионизации центров. При этом предполагалось, что оно справедливо не только для элементарных носителей заряда, но и применимо по отношению к экситонам. Поскольку для экситонов в SiO_2 $E_{\lambda} = 10,5$ эВ, то имеем $E_T = 5,65$ эВ.

Список использованной литературы:

1. Лысаков В.С. Об экситонах в кристаллическом кварце // Вестник ОГУ, 2003, №1, с. 37-40
2. Лысаков В.С., Морев С.В. О дырочной проводимости в пьезоэлектрическом кварце // Материалы Международной научно-практической конференции. М.: МИРЭА, 2003, с. 52-56
3. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974, 472 с.
4. Schirmer O.F. Optical absorption of small polarons bound in octahedral symmetry // Z. Physik, 1976, В 24, p. 235 – 244
5. Hugnes R.C. High field electronic properties of SiO_2 // Solid State Electronics, 1978, v. 21, p. 251 – 258
6. Агранович В.М. Теория экситонов. М.: Наука, 1968, 382 с.
7. Mott N.F., Stoneham A.M. The lifetime of electrons, holes and excitons before self – trapping // J. Phys. C: Solid State Phys., 1977, v. 10, p 3391 – 3397
8. Нокс Р. Теория экситонов. М.: Мир, 1966, 219 с.
9. Салахитдинов Ф.А., Мухтаров Н., Лысаков В.С., Новоселов В.П. Исследование добротности кристаллов кварца акустооптическим методом // ДАН Тадж. ССР, 1990, т. 33, №12, с. 812-814
10. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. М.: Мир, 1985, т. 1, 543 с.
11. Куусман И.Л., Лийдья Г.Г., Лушик Ч.Б. Люминесценция свободных и автолокализованных экситонов в ионных кристаллах // Тр. ИФ АН ЭССР, 1976, №46, с. 5-79
12. Рашба Э.И. Существование свободных и автолокализованных экситонов в кристаллах // Изв. АН СССР, физ., 1976, т. 40, №9, с. 1793-1799
13. Клик Р.А., Лийдья Г.Г., Лушик Ч.Б., Соовик Т.А. Экситонные процессы в щелочногалоидных кристаллах // Тр. ИФИА АН ЭССР, 1969, т. 36, с. 3-56