

О ДЫРОЧНОМ ПОЛЯРОНЕ МАЛОГО РАДИУСА В α -КВАРЦЕ

В работе рассматривается образование дырочного малого полярона кислородного типа в низкотемпературном α -кварце. Произведен расчет его основных параметров, анализируется прыжковый механизм перемещения и окончательная автолокализация с созданием при этом стабильно устойчивого молекулярного полярона O_2^{3-} .

Взаимодействие носителя заряда НЗ (электрона или дырки) с ионами кристаллической решетки является электростатическим взаимодействием, вызывающим локальную поляризацию (деформацию) решетки, потенциальная энергия которой имеет вид трехмерной «ямы». НЗ, создавший потенциальную яму (ПЯ), способен автолокализоваться с энергией $E_{ал}$ в этой яме, имеющий глубину H , сопоставимую с энергией локальной деформации $E_{лд}$. Последняя равна половине потенциальной энергии E_p , часто называемой энергией связи полярона. Следует заметить, что если радиус полярона $r_p \leq d$, где d – постоянная элементарной ячейки кристалла, то он называется поляроном малого радиуса (ПМР), в противном случае – поляроном большого радиуса (ПБР). Находясь в достаточно глубокой ПЯ, носитель заряда своим полем поддерживает поляризацию решетки. Комбинация автолокализованного НЗ с индуцированной им поляризационной ямой получила название полярона. Эта поляризация способна следовать за носителем заряда по мере его перемещения в кристалле. Другими словами, происходит образование движущегося полярона с одновременным возрастанием его эффективной массы $m_{p=} m_{нз}^* (1 + \alpha/6)$, где $m_{нз}^*$ – эффективная масса носителя заряда в покоящемся поляроне, а α – безразмерная константа связи, характеризующая силу взаимодействия НЗ с фононами решетки.

Настоящая работа посвящена изучению полярона в α -кварце в предположении его образования в результате взаимодействия НЗ с поляризацией решетки, вызванной продольными оптическими фононами (ЛОФ).

Энергия связи полярона E_p

Энергия связи полярона E_p в ионной и ионно-ковалентной решетках оценивается с

помощью двух разных расчетных приемов, в основе которых лежат константа связи α и радиус полярона r_p . В первом случае под α понимается сила взаимодействия, учитывающая непрерывное взаимодействие перемещающегося носителя заряда с продольными ОФ. Соответствующая константа связи α определяется выражением [1]:

$$\alpha = \frac{e^2}{\epsilon_{эф} \hbar} \left(\frac{m^*}{2\hbar\omega_{LO}} \right)^{\frac{1}{2}},$$

где $\hbar\omega_{LO}$ представляет собой энергию ЛОФ, наиболее эффективно взаимодействующих с дыркой; m^* – эффективная масса НЗ; e – заряд электрона; $\epsilon_{эф}^{-1} = \epsilon_{оп}^{-1} - \epsilon_{ст}^{-1}$ – эффективная диэлектрическая проницаемость, а $\epsilon_{оп}$ и $\epsilon_{ст}$ – соответственно оптическая и статистическая диэлектрические проницаемости, равные в кварце 2,4 и 4,46. В α -SiO₂ самым вероятным является ЛОФ с $\hbar\omega_{LO} = 0,052$ эВ [2], $\epsilon_{эф} = 5,2$, эффективная масса дырки $m^* = 10 \cdot m_0 = 10 \cdot 9,1 \cdot 10^{-28}$ г = $91 \cdot 10^{-28}$ г. Знание величины α позволяет определить как энергию полярона $E_p = 0,2\alpha^2 \hbar\omega_{LO}$, так и энергию его автолокализации $E_{ал}$ в ПЯ, составляющую $-\alpha \hbar\omega_{LO}$ [1]. Оценка константы α дала ее величину, равную 9,8, что автоматически свидетельствует о наличии в кварце сильной связи ($\alpha > 6-10$), а совпадающие значения $E_{лд} = 0,5$ эВ и $E_{ал} = 0,5$ эВ подчеркивают физический факт полной взаимосвязи между ними. Другими словами, $E_{лд}$ не может превышать затрачиваемую энергию автолокализации $E_{ал}$ для анализируемого дырочного полярона в кварце.

Возникает вопрос: на основании какого критерия определяется не только разумная глубина ПЯ, но и стабильное положение полярона, находящегося в ней? Было установлено, что критическим параметром, отвечающим на поставленный вопрос, служит численное значение выражения [3]: $V = \pi^2 \hbar^2 / 2m^* d_0^2 = 0,48$ эВ ($d_0 = 2,8$ А – диаметр

потенциальной ямы): если глубина трехмерной ПЯ больше значения приведенного выражения V , то полярон в яме обладает связанными состояниями. Расчет показал, что $H(0,5 \text{ эВ}) > V(0,48 \text{ эВ})$, а следовательно, дырочный полярон в кварце, находясь в яме, действительно обладает связанным устойчивым состоянием. Отсюда вытекает, что для своего последующего движения необходима энергия, сопоставимая с глубиной H потенциальной ямы.

Во втором случае энергия связи полярона с учетом его радиуса r_p дается формулой

$$[1]: E_p = \frac{e^2}{4\epsilon_{\text{эф}} r_p} = 1,0 \text{ эВ, где под } r_p \text{ подразумевается}$$

расстояние для НЗ, на котором кристаллическая среда (решетка) вокруг носителя полностью поляризована, а конкретный расчет эффективного радиуса осуществляется

$$\text{выражением } r_p = \frac{5\hbar^2 \epsilon_{\text{эф}}}{m_e^* e^2}, \text{ который в } \alpha\text{-SiO}_2 \text{ равен}$$

$1,376 \text{ \AA}$. Поскольку $r_p < a_0 = 4,82 \text{ \AA}$, то можно говорить о дырочном поляроне малого радиуса (ПМР) с $E_p = 1 \text{ эВ}$. Дело в том, что при оценке радиуса эффективная масса дырки (как и ранее) в ненарушенной решетке бралась равной $10 m_0$. Если бы при расчете r_p бралась эффективная масса электрона $m_e^* = 0,5 m_0 = 4,55 \cdot 10^{-28} \text{ г}$, то r_p составил бы более 27 \AA , намного превосходя a_0 . Таким образом, исключена реализация электронного полярона большого радиуса, противоречащего всем проделанным оценкам в $\alpha\text{-SiO}_2$.

Исходя из величины $r_p = 1,376 \text{ \AA}$ ПМР, близкой к радиусу иона кислорода, и хорошо известного факта, что в кварце центрам рождения и захвата дырок служат только структурные и междоузельные кислороды с $r = 1,4 \text{ \AA}$, совпадающим с радиусом ПЯ [1], следует считать, что дырка преимущественно находится в связанном состоянии на ионе кислорода, способствуя тем самым формированию дырочного ПМР (ДПМР). Следовательно, проведенные расчеты свидетельствуют о рождении ДПМР при взаимодействии избыточной дырки в кварце с эффективными продольными оптическими фононами $\hbar \omega_{LO} = 0,052 \text{ эВ}$. В конечном счете энергия $E_{\text{ал}}$ дырочно-го полярона и энергия его локальной де-

формации равны между собой при нахождении ДПМР в ПЯ глубиной $0,5 \text{ эВ}$.

Перемещение ДПМР в кристаллической решетке SiO_2

В рассматриваемом случае в кварце при температуре $T \geq \theta_{\text{од}}$ (оптическая дебаевская температура $\theta_{\text{од}} = 297 \text{ К}$ [4]) и при условии сильного «дырочно-ЛОФ» взаимодействия полностью исключена возможность зонного движения дырочного ПМР. Перемещение полярона может осуществляться только термически активированными прыжками (перескоками): дырка (т.е. ДПМР) способна перескакивать из одного своего локализованного состояния в ПЯ в другое аналогичное положение под действием энергии прыжка E_n , которая при этих перескоках передается колебаниями структурных ионов кислорода и кремния решетки. Сам же прыжковый процесс возможен при условии, что энергии поляронов одинаковы в тех местах решетки, между которыми и происходит перескок. Выражение для прыжковой энергии $E_n \approx 1/2 E_p = 0,5 \text{ эВ}$ [5] сопоставимо с глубиной $H = 0,5 \text{ эВ}$ ПЯ, в которой автолокализован ДПМР, что и позволяет представлять его движение с помощью термоактивированных прыжков как внутри объема кварца, так и вдоль ее одномерной молекулярной структуры.

Вполне понятно, что вероятность P , характеризующая каждый прыжок полярона, имеет температурную зависимость, пропорциональную $\exp(-E_n/k_0 T)$. С другой стороны, вероятность должна быть равна произведению ω_{LO} (из $\hbar \omega_{LO} = 0,052 \text{ эВ}$) на экспоненциальный фактор: $P = \omega_{LO} \cdot \exp(-E_n/k_0 T)$, причем P^{-1} представляет собой среднее время между двумя последовательными прыжками. В то же время с прыжками полярона связана «прыжковая подвижность» μ , описывающая два прыжковых механизма [5]. С первым из них отождествляются прыжки дырочных ПМР в различных направлениях кристаллической решетки. Соответ-

$$\text{ствующее значение } \mu_1 = \frac{1}{6} \frac{e a_0^2}{k_0 T} P = 0,47 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/$$

Вс. Второй же механизм предполагает направленные прыжки поляронов, т.е. реализацию конкретной прыжковой проводимости. Тогда зависимость подвижности ПМР описывается

выражением: $\mu_2 = \frac{ea^2}{k_0T} \omega_{LO} \exp(-E_n/k_0T)$ в предположении равенства $a \approx R$. Здесь R – это прыжковое расстояние, равное по длине одному перескоку, совершаемому поляроном в О-О-направлении. В случае ПМР [6] $R = 2.5r_p = 3.44 \text{ \AA}$ и находится в хорошем согласии с ЭПР-данными ($3,46 \text{ \AA}$) анализируемого кварца [7]. Этот механизм имеет реальное значение. Действительно, расчетное значение его подвижности (при 300 К) составляет: $\mu_1 = 1,44 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{Вс}$, превышая μ_2 в три раза. Это сравнение показывает, что из двух механизмов практическое значение имеет второй механизм, поскольку в твердотельной электронике все используемые кристаллические элементы ориентируются относительно тех кристаллофизических осей, вдоль которых осуществляется перенос НЗ.

В рассматриваемом контексте можно говорить о «прыжковой динамике» поляронов в α -SiO₂. При этом направленный процесс поляронной проводимости в кварце осуществляется на том расстоянии, которое определяется произведением R на число актов рассеяния (соударений) n ; это число соударений является результатом полярон-ЛОФ

$$\text{взаимодействий } n = \frac{(2N_\phi + 1)E_0}{\hbar\omega_{LO}},$$

где $N_\phi = (\exp(\frac{\hbar\omega_{LO}}{k_0T}) - 1)^{-1}$ – число активных фононов, E_0 – средняя начальная кинетическая энергия поляронов, равная половине ширины валентной зоны кварца [8]. Подстановка $\hbar\omega_{LO} = 0,052 \text{ эВ}$, $E_0 = 4,5 \text{ эВ}$ при 300 К дает $n = 133$; тогда $nR = 390 \text{ \AA}$. В свою очередь, при оптической температуре Дебая в кварце, составляющей 297 К, тепловая скорость поляронов равна $(3K_0T/m_p)^{1/2} = 2,3 \cdot 10^6 \text{ см/с}$, а следовательно, время одного прыжка (время релаксации) $\tau_r = R/v_r = 1,5 \cdot 10^{-14}$ [9].

Данное τ_r позволяет оценить общее время жизни полярона $\tau = n\tau_r = 2 \cdot 10^{-12} \text{ с}$ [8], достаточно большое по сравнению с временем его образования $\sim 10^{-2} \text{ с}$. На расстоянии 390 \AA полярон совершает перескоки с массой $m_p = 2,6m_e^*$. При своем прыжковом переносе ДПМР взаимодействует не только с ЛОФ ($\hbar\omega_{LO} = 0,052 \text{ эВ}$), но и с ОФ всего спектрального состава,

обуславливаемого деформацией Si – О связей, с максимально высокими значениями ЛОФ $\approx 0,158 \text{ эВ}$ [2]. Поэтому с учетом энергии прыжка $E_n = 0,5 \text{ эВ}$ следует, что переход ДПМР в новое поляронное или иное энергетическое состояние не требует дополнительной энергии активации.

Переход ДПМР в молекулярный полярон O_2^{3-}

Приведенный материал позволяет высказать предположение о том, что на заключительном этапе своего движения ДПМР в виде дырки кислородного ПМР О- перейдет в т.н. молекулярный полярон (МП) типа O_2^{3-} из-за своего взаимодействия со структурным ионом O^{2-} без дырки: $O + O^{2-} \rightarrow O_2^{3-}$. В кварце с подобной «кислородной» молекулой, т.е. с МП O_2^{3-} -типа, отождествляется стабильно устойчивая система, где дырка локализована на одном кислороде из двух, сформировавшаяся в верхней узкой части $E_{v,v} \approx 3,0 \text{ эВ}$ валентной зоны E_v [8]. Иными словами, МП O_2^{3-} образуется вследствие связи между наполовину занятой орбиталью неподеленной пары на одном ионе O^- и полностью занятой орбиталью на другом структурном атоме O^{2-} [1].

Для подтверждения факта возникновения дырочного МП O_2^{3-} , его стабильно устойчивого положения в кристаллической решетке кварца и величины r_p (МП), приблизительно равной двум обычным кислородным радиусам, следует ожидать выполнения следующих двух условий. Первым основным условием является ответ на вопрос о принципиально возможном формировании и дальнейшем существовании молекулярного полярона O_2^{3-} в samozахваченном состоянии (возникает состояние автолокализации дырки).

Другими словами, возможна ли локализация дырки при ее переходе из делокализованного состояния в невозмущенной решетке в локализованное, что определяется отрицательным значением суммарного изменения энергии дырки при этом процессе. Таким образом, следует ожидать выполнения равенства: $E_{лок} + E_{пол} + E_{св} = \Delta E$, которое < 0 . В данном выражении энергия локализованной дырки – $E_{лок}$. Такая $E_{лок}$ затраченная в самом механизме локализации, поло-

жительна и приблизительно равна половине энергии, узкой части валентной зоны, т.е. $E_{\text{лок}} = 1/2 E_{\text{ув}}$. $E_{\text{пол}}$ – это полная энергия поляризации, используемая дыркой при ее захвате на два иона кислорода, находящихся в равновесных положениях в решетке. $E_{\text{пол}}$ в имеющем место «захвате» заряда отрицательна. С физической точки зрения локализованный заряд (дырка) находится в поле локальной поляризации двух ионов кислорода, расстояние между которыми не меняется. $E_{\text{св}}$ – энергия связи молекулы $\text{MP} \text{O}_2^{3-}$ при условии изменения расстояния между двумя кислородами до его равновесного состояния. Затрачиваемая энергия связи отрицательна. Принимая во внимание, что в широкозонном ионно-ковалентном кварце $E_{\text{лок}} = 1,5 \text{ эВ}$, энергия полной поляризации

$$E_{\text{лок}} = \frac{1}{\epsilon_{\text{эф}}} \frac{e^2}{r_p} = 2,0 \text{ эВ}, \text{ а } E_{\text{св}} \text{ в молекуле } \text{O}_2^{3-}, \text{ в ко-}$$

тором дырка локализована на одном кислороде, а не на двух связанных кислородах, имеет реальную величину порядка 1,5 эВ [10]; с учетом отрицательных значений $E_{\text{пол}}$ и $E_{\text{св}}$ получаем $\Delta E < 0$. Следовательно, предложенная оценка доказывает автолокализацию дырки с образованием O_2^{3-} молекулярного полярона.

Второе условие характеризует позицию практически неподвижного МП, находящегося в простой молекулярной решетке кварца, элементарная ячейка которой содержит

одну формульную единицу SiO_2 , т.е. один Si и два O [11]. В этом случае O_2^{3-} расположен около связанной пары ионов кремния и кислорода, с которыми и осуществляется относительно слабое «МП-ЛОФ» взаимодействие. Это означает, дырочный МП не перемещается через молекулярную решетку кварца в созданной им ПЯ, а находится в стабильно устойчивой позиции в элементарной ячейке, содержащей только один SiO_2 структурный комплекс.

Кроме того, второе условие подчеркивает, что минимальное основное состояние МП в первом приближении определяется его нахождением в сферической полости с непроницаемыми стенками радиуса $r_{\text{сф}}$. Именно подобное нахождение $\text{MP} \text{O}_2^{3-}$ можно интерпретировать в качестве его автолокализационного состояния, радиус которого r_p (МП) должен соответствовать удвоенному радиусу r_p (ДМПР), т.е. составлять 2,75 Å. В анализируемом случае радиус сферы $r_{\text{сф}}$ совместим с радиусом r_p (МП) [3]:

$$r_{\text{сф}} \approx r_p(\text{MP}) = \frac{\pi^2 \epsilon_{\text{эф}} \hbar^2}{m_r^* e^2} = 2,72 \text{ Å}. \text{ Совпадение значе-}$$

ний $2r_p$ и r_p (МП) позволяет констатировать, что на заключительной стадии перехода ДМПР в автолокализованное состояние заканчивается формированием стабильно устойчивого, слабо взаимодействующего с Si-O валентными колебаниями E-типа молекулярного дырочного полярона O_2^{3-} .

Список использованной литературы:

1. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в кристаллических веществах. М.: Мир, 1974. 472 с.
2. Лазарев А.Н., Миргородский А.П., Игнатъев И.С., Колебательные спектры сложных окислов. Л.: Наука, 1975. 296 с.
3. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников. М.: Наука, 1978. 615 с.
4. Лысаков В.С. Рассеяние экситонов на оптических фононах в кварце // Материалы IV международной научно-технической конференции. - М.: МИРЭА, 2006, часть 1, с.42-44.
5. Моделунг О. Физика твердого тела. Локализованные состояния. М.: Наука, 1985. 184 с.
6. Богомолов В.Н., Кудинов Е.К., Фирсов Ю.А. О поляронной природе носителей тока в рутине // Физ. твердого тела, 1967, т.9, с. 3175-3195.
7. Машковцев Р.И., Щербакова М.Я., Солнцев В.П. ЭПР радиационных дырочных центров в α -кварце // Сб. «Рентгенография и спектроскопия минералов», Новосибирск, Наука, 1978, с. 78-83.
8. Elango M., Pruehlmann J., Zhurakovsell A. P. Recombination luminescence and energy transfer in ionic crystals excitation // Phys.St.Sol.(b), 1983, v.115, p. 399 – 408.
9. Кинк Л.Я., Лийдья Г.Г., Лушчик Ч.Б. Экситонные процессы в щелочно-галлоидных кристаллах // Тр. ИФиА АН ЭССР, 1969, т. 36, с. 3-52.
10. Акулер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А. Электронные возбуждения и радиолуминесценция щелочно-галлоидных кристаллов. Рига: зинатне, 1979, 252 с.
11. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. М.: Мир, 1983. 381 с.

Статья рекомендована к публикации 11.04.08