УДК 539.219.3

© Физика твердого тела, том 32, № 11, 1990
Solid State Physics, vol. 32, N 11, 1990

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ВАКАНСИИ В ЛИНЕЙНОЙ ЦЕПОЧКЕ

Г. Л. Бухбиндер

Квантовая диффузия примесных частиц в кристаллах достаточно хорошо разработана в [1-3]. Представляет интерес аналогичная задача для случая вакансий. В данном сообщении мы рассмотрим подвижность вакансии в линейной цепочке.

Пусть узлы цепочки, содержащей N атомов и одну вакансию, задаются координатами $x_n^0 = an$, $n=0, \pm 1, 2, \ldots$. В результате обмена местами с вакансией атомы могут оказаться локализованными в различных узлах. Обозначим через x_n координату атома, который оказывается локализованным в узле x_n^0, когда вакансия занимает узел $x_0^0=0$. Предполагаем, что обмен местами атома с вакансией возможен лишь для соседних узлов.

В промежутках между прыжками атомы совершают колебания около своих положений равновесия. Если вакансия расположена в узле l, то гамильтониан системы может быть записан в виде

$$H_0^{(l)} = \frac{M}{2} \sum_n \dot{u}_n^{(l)^2} + U_0^{(l)}, \quad U_0^{(l)} = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{kn} \Phi_{kn}^{(l)} u_k^{(l)} u_n^{(l)}. \tag{1}$$

Здесь $u_n^{(l)} = x_n - x_n^0(l)$, где $x_n^0(l)$ — равновесное положение атома с координатой x_n, Φ_0 — потенциальная энергия системы U в положении равновесия, $\Phi_{kn}^{(l)}$ — упругие постоянные.

Пусть переход к вещественным нормальным координатам задается равенствами

$$u_n^{(l)} = \sum_m a_{nm}^{(l)} q_m^{(l)}, \tag{2}$$

где матрица $a_{nm}^{(l)}$ удовлетворяет соотношениям

$$\sum_n a_{nm}^{(l)} a_{nk}^{(l)} = \delta_{mk}, \quad \sum_k \Phi_{nk}^{(l)} a_{ks}^{(l)} = M\omega_s^2 a_{ns}^{(l)}. \tag{3}$$

При записи (3) мы учли, что частотный спектр нормальных колебаний не зависит от расположения вакансии. Из первого соотношения (3) также следует оценка $a_{nm}^{(l)} \sim 1/\sqrt{N}$.

Пусть $\varphi_{\{\ldots N_s \ldots\}}^{(l)} \equiv \varphi_{\{N_s\}}(\mathbf{q}^{(l)})$ — волновые функции колебательных состояний цепочки с вакансией в узле l. Рассмотрим в конфигурационном пространстве интеграл от произведения $\varphi(\mathbf{q}^{(l)}(\mathbf{x}))\, \varphi(\mathbf{q}^{(p)}(\mathbf{x}))$ (пусть $p > l$), где $\mathbf{q}^{(l)}(\mathbf{x})$ означает зависимость $q_n^{(l)}$ от координат атомов x_n, задаваемую равенствами (2). Используя матричные обозначения, имеем

$$\langle l, \ldots N_s \ldots | p, \ldots N_s' \ldots \rangle = \int d\mathbf{q}\, \varphi_{\{N_s\}} (\beta^{(lp)} \cdot \mathbf{q} + \mathbf{b}^{(lp)})\, \varphi_{\{N_s'\}}(\mathbf{q}), \tag{4}$$

$$b_n^{(lp)} = \sum_m a_{nm}^{(l)^{-1}} [x_m^0(p) - x_m^0(l)] = -a \sum_{l+1 \leqslant m \leqslant p} a_{mn}^{(l)} \tag{5}$$

и $\beta^{(lp)} = \alpha^{(l)-1} \cdot \alpha_d^{(p)}$. Нетрудно показать, используя явный вид осцилляторных волновых функций, что интеграл (4) экспоненциально стремится к нулю с ростом $|l-p|$. Это связано с тем, что $\varphi^{(l)}$ и $\varphi^{(p)}$ существенно отличны от нуля в различных областях конфигурационного пространства, вне которых они экспоненциально малы. Отсюда следует, что соответствующий интеграл перекрытия является малым и можно пренебречь интегралами, для которых $|l-p| > 1$.

При высоких температурах движение дефекта представляет собой прыжки по узлам цепочки, активированные фононами. Такое движение может быть описано в терминах вероятностей перехода между состояниями $\varphi_{\{N_s\}}(\mathbf{q}^{(l)}(\mathbf{x}))$. Стандартным способом можно показать, что вероятности перехода определяются матричными элементами $\langle l, \ldots N_s \ldots | U-U^{(l\pm1)} | l\pm1, \ldots N_s' \ldots \rangle$, в которых в силу малого перекрытия $\varphi^{(l)}$ и $\varphi^{(l\pm1)}$ изменением $U-U^{(l\pm1)}$ можно пренебречь и положить $U-U_0^{(l\pm1)} \simeq \simeq \Delta\Phi = \mathrm{const}$. Дальнейшее вычисление проводится с помощью равенств (4). Из (5) следует, что $b_s^{(l\,l\pm1)} = -a\alpha_{l\pm1\,s}^{(l)} \approx -a/\sqrt{N}$. Нетрудно также показать с помощью (3) и того факта, что $\Phi_{kn}^{(l)}$ и $\Phi_{kn}^{(l\pm1)}$ существенно различаются только вблизи вакантного узла, что $\beta_{sk}^{(l\,l\pm1)}$ с ростом $|s-k|$ быстро становятся $\sim 1/\sqrt{N}$. Поэтому используем простейшую аппроксимацию $\beta_{sk}^{(l\,l\pm1)} = \delta_{sk}$.

С учетом вышесказанного для частоты прыжков по аналогии с [4] имеем

$$W = |\Delta\Phi|^2 e^{-S_T} \left\{ \int_{-t}^{t} d\tau \left(e^{G(\tau)} - 1\right) + i \sum_{\pm} \pm \int_{0}^{\hbar/2kT} d\tau e^{G(t \pm i\tau)} \right\}, \tag{6}$$

$$S_T = \frac{a^2 M}{2\hbar N} \sum_s \mathrm{cth} \frac{\hbar\omega_s}{2kT}, \quad G(\tau) = \frac{a^2 M}{2\hbar N} \sum_s \mathrm{csch} \frac{\hbar\omega_s}{2kT} \cos \omega_s \tau. \tag{7}$$

Время t ~ времени «оседлой» жизни атома в узле и удовлетворяет неравенству $t\bar{\omega} \gg 1$, где $\bar{\omega}$ — характерная колебательная частота.

Суммирование в (7) проводится по частотам дефектной цепочки. В этом случае возможны локальные колебания с дискретными частотами, лежащими вне полосы сплошного спектра. При $N \to \infty$ члены в (7), отвечающие таким частотам, обращаются в нуль. Легко показать тогда, что при $|\tau| \gg 1$, $G(\tau) \sim \sin \omega_m \tau / \tau$, где ω_m — максимальная частота идеальной цепочки, и в (6) можно перейти к пределу $t \to \infty$, при этом сумма в скобках стремится к нулю как $1/t$.

В высокотемпературном пределе $\hbar\omega_m/kT \ll 1$ аналогично [4] для W окончательно имеем

$$W = |\Delta\Phi|^2 \left[\frac{\pi}{4\hbar^2 kTE}\right]^{1/2} e^{-E/kT},$$

$$E = \frac{a^2 M}{8} \int_0^{\omega_m} d\omega \nu(\omega) \omega^2, \tag{8}$$

где $\nu(\omega)$ — функция распределения частот дефектной цепочки. Выражения, подобные (8), были получены в [1-4] для случая примесных частиц. Одно из отличий состоит в том, что в выражении для E в [1-4] проводится суммирование по частотам идеальной решетки, что является следствием применения адиабатического приближения, которое в данном случае не использовалось.

Список литературы

[1] Flynn C. P., Stoneham A. M. // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. N 10. P. 3966—3978.
[2] Kagan Yu., Klinger M. I. // J. Phys. C. 1974. V. 7. P. 2791—2807.
[3] Каган Ю., Клингер М. И. // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. С. 255—260.
[4] Holstein T. // Ann. Phys. 1959. V. 8. P. 343—389.

Сибирский
автомобильно-дорожный институт
Омск

Поступило в Редакцию
17 января 1990 г.
В окончательной редакции
10 июля 1990 г.