

УДК 537. : 226+331 : 32+322; 538.956

ЭКСИТОННАЯ ФАЗА С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА В ИОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ — СВЯЗЬ С ПЕРЕХОДОМ В СУПЕРИОННОЕ СОСТОЯНИЕ

В. А. Федорин

Показана возможность возникновения экситонной фазы с переносом заряда в некоторых кристаллических галогенидах Cu и Ag при промежуточных температурах. В этой фазе существуют многоямные потенциалы для ионов, что при определенных условиях приводит к переходу кристалла в суперионное состояние. Предсказан эффект индуцирования суперионного перехода оптической накачкой.

Классические в исследованиях по физике твердого тела кристаллы галогенидов меди и AgI привлекли в настоящее время серьезное внимание ввиду проявления ими при определенных условиях высокой ионной проводимости ($\sim 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), природа которой, несмотря на обширные исследования [1] еще не до конца понята.

Названные вещества могут быть отнесены к классу ионных полупроводников с тетраэдрической координацией, со сходной структурой электронной валентной зоны [2], образованной из p -состояний галогена и d -состояний металла. Причем в галогенидах меди валентные состояния d -типа расположены выше состояний p -типа, а в галогенидах серебра этот порядок расположения валентных зон инвертирован.

Проявление суперионности кристалла связывается [1, 3], во-первых, с существованием в нем достаточного числа эквивалентных междоузельных положений для иона и, во-вторых, с малой энергией активации ($\sim 0.1 \text{ эВ}$) ионной проводимости. Возникновение новых междоузельных позиций и такая малость потенциального барьера могут быть обеспечены благодаря существенной «многоямности» в масштабах элементарной ячейки потенциала кристалла, в котором движется ион. Классическая энергия ионной решетки [4] таких слагаемых не содержит, что вынуждает обратить внимание на электронный вклад в потенциальную энергию кристалла. То, что перестройка электронной системы может быть существенной при суперионном переходе, следует также из экспериментально установленного факта изменения при этом ионности кристалла (AgI [5]) и вариации его ионной проводимости ($\beta\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ [6]) при освещении.

В [7] возникновение многоямного потенциала для иона в элементарной ячейке кристалла было обусловлено существованием в нем особых электронных возбуждений — экситонов с переносом заряда (ЭПЗ). Опираясь на этот результат, в настоящей работе выдвигается идея о том, что в указанных галогенидах Cu и Ag необходимым условием суперионного перехода является электрон-дырочная корреляция между p - и d -атомными состояниями, приводящая к возникновению конденсата ЭПЗ при промежуточных температурах. Энергия кулоновского взаимодействия электрона и дырки, расположенных на межатомном расстоянии в указанных веществах, порядка 5—6 эВ, что заметно превышает энергетический зазор между p - и d -уровнями ($\sim 1 \text{ эВ}$ [2, 8]). Таким образом, отношение этих энергий может компенсировать не очень большую, но имеющую максимум при

промежуточных температурах разность электронных чисел заполнения p - и d -уровней (рис. 1) в самосогласованном уравнении (см. ниже) для параметра порядка и обеспечить существование его нетривиального решения. При этом валентные электронные термы зависят от относительного смещения ионов металла и галогена, что порождает для ионов многоямные потенциалы. При определенных условиях [3] это ведет к проявлению ука-

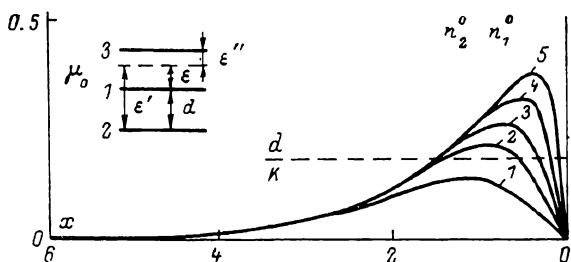


Рис. 1. Разность чисел заполнения $n_2^0 - n_1^0$ в зависимости от температуры ($X = \epsilon/\theta$, $\rho = d/\epsilon$).

1 — $\rho=1$, 2 — 2, 3 — 3, 5 — 5, 5 — 10. На вставке — схема расположения уровней 1, 2, 3.

занными кристаллами суперионных свойств. Из полученных результатов следует также возможность индуцирования суперионного перехода оптической накачкой.

1. Модель

Будем предполагать, что отмеченная корреляция валентных состояний в указанных галогенидах является эффектом ближнего порядка, и в настоящей работе в нулевом приближении метода сильной связи [9] учтем в гамильтониане H кристалла только атомные состояния p - и d -типа, пренебрегая их мультиплетностью, а также многочастичные (электрон-электронное, электрон-фононное) взаимодействия между ближайшими соседями, как наиболее сильные

$$H = H_{\text{э}} + H_{\text{эз}} + H_{\text{эф}}, \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} H_{\text{э}} &= \sum_l (\epsilon a_l^+ a_l + \epsilon' b_l^+ b_l) + \sum_{lm} L \begin{pmatrix} l & l+m \\ 1 & 2 \end{pmatrix} (a_l^+ b_{l+m} + b_{l+m}^+ a_l), \\ H_{\text{эз}} &= K \sum_{lm} a_l^+ b_{l+m}^+ b_{l+m} a_l, \\ H_{\text{эф}} &= \sum_{lm} L \begin{pmatrix} l & l+m \\ 1 & 2 \end{pmatrix} [u(l1) - u(l+m2)] (a_l^+ b_{l+m} + b_{l+m}^+ a_l). \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

В выражениях (2) суммирование по m распространяется на ближайших соседей узла l решетки, вещественная величина $L = L \begin{pmatrix} l & l+m \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ является параметром одноэлектронной гибридизации, K и $L \begin{pmatrix} l & l+m \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ есть соответствующие константы электрон-электронного и электрон-фононного взаимодействий, а $u(lx)$ ($x=1, 2$) представляют собой смещения атомов (lx) из положений равновесия. Энергии $\epsilon, \epsilon' < 0$ (рис. 1) отсчитаны от уровня химического потенциала μ системы, который определяется из условия сохранения числа частиц. В этом условии, как обычно, явно должны присутствовать свободные при $T=0$ состояния, на которые переходят рассматриваемые валентные электроны при термическом возбуждении. Как показывают расчеты данной работы, наиболее интересные и практически полезные результаты получаются в предложенной модели, когда такие свободные состояния (уровень 3 на рис. 1) обусловлены наличием собственных дефектов решетки или примесей.

Члены типа $a_i^+ a_l$, $b_i^+ b_l$ ($l \neq l'$), ответственные за образование зон, в гамильтониане (1) опущены, поскольку в эффектах ближнего порядка, обсуждаемых в настоящей работе, их учет может привести при сохранении качественной ситуации лишь к количественным изменениям. Более проблематично оставление в этом гамильтониане электронного кулоновского взаимодействия только для ближайших соседей. Однако выяснение роли такого взаимодействия для последующих соседей представляет собой отдельную задачу, являющуюся предметом дальнейших исследований.

2. Основные уравнения

Для определения электронных свойств системы введем [10] одноэлектронную функцию Грина $G = \langle a_i / a_i^+ \rangle$ и построим для нее по обычным правилам уравнение на основании (1), (2). В приближении среднего поля с выделением аномальных [11] электронных средних $\langle b_{l+m}^+ a_l \rangle$, ответственных за описание нового основного состояния с конденсатом электрон-дырочных пар [12], в этом уравнении появляется функция $F = \langle b_{l+m}^+ / a_i^+ \rangle$.¹ Записывая для F подобное уравнение и решая полученную систему для Фурье-образов G_k и F_k функций G и F , получим для необходимых электронных средних

$$\left. \begin{aligned} \langle a_i^+ a_l \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_i)} (x_{1\mathbf{k}} - x_{2\mathbf{k}})^{-1} \{ (x_{1\mathbf{k}} - \varepsilon') n_{1\mathbf{k}} - (x_{2\mathbf{k}} - \varepsilon') n_{2\mathbf{k}} \}, \\ \langle a_i^+ b_l \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_i)} P_{\mathbf{k}}^* (x_{1\mathbf{k}} - x_{2\mathbf{k}})^{-1} (n_{2\mathbf{k}} - n_{1\mathbf{k}}). \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Здесь $n_{i\mathbf{k}} = (\exp(x_{i\mathbf{k}} | \Theta) + 1)^{-1}$ ($i=1, 2$; $\Theta = kT$) есть числа заполнения квазичастиц, N — число элементарных ячеек в кристалле, а перенормированный электронный спектр имеет вид

$$x_{1,2\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \{ \varepsilon + \varepsilon' \pm \sqrt{(\varepsilon - \varepsilon')^2 + 4|P_{\mathbf{k}}|^2} \}, \quad P_{\mathbf{k}} = P \sum_m e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_m} = P \psi_{\mathbf{k}},$$

$$\mathbf{R}_m = \mathbf{R}_{m+1} - \mathbf{R}_1, \quad (4)$$

$$\left. \begin{aligned} P &= P \begin{pmatrix} l & l+m \\ 1 & 2 \end{pmatrix} = -L \begin{pmatrix} l & l+m \\ 1 & 2 \end{pmatrix} + \Delta_{l, l+m} + \Gamma(l, l+m), \\ \Delta_{l, l+m} &= K \langle b_{l+m}^+ a_l \rangle, \quad \Gamma(l, l+m) = -L \begin{pmatrix} l & l+m \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \langle \mathbf{u}(l1) - \mathbf{u}(l+m2) \rangle. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Такое представление величины $P_{\mathbf{k}}$ предполагает сохранение в системе исходной кристаллической симметрии. Роль электронного параметра порядка в представленных выражениях играет величина $\Pi = P + L = \Delta + \Gamma$, которая в силу (5) является функцией средних относительных смещений ионов двух подрешеток $\langle \mathbf{u}(l1) - \mathbf{u}(l+m2) \rangle$.

Вклад $\Delta_{l, l+m}$ (5) в параметр порядка Π на основании (3) является решением уравнения

$$\Delta_{l, l+m} = \frac{K}{N} P \sum_{\mathbf{k}} \frac{n_{2\mathbf{k}} - n_{1\mathbf{k}}}{x_{1\mathbf{k}} - x_{2\mathbf{k}}} \psi_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_m}. \quad (6)$$

Как следует из (5), величина Δ зависит от вклада решетки Γ в электронный параметр порядка, и необходимо найти для Γ свое самосогласованное уравнение.

Средние смещения $\langle \mathbf{u}(l1) \rangle$, $\langle \mathbf{u}(l+m2) \rangle$ определим из условия [13] равенства нулю средней силы, действующей на каждый атом в равновес-

¹ Так как такая электрон-дырочная пара образуется при переходе электрона с атома металла на атом галогена (или наоборот), речь в работе идет о конденсате экситонов с переносом заряда.

ной конфигурации. Принимая обычную форму [14] для фононного гамильтониана, для статических смещений получим систему уравнений

$$\sum_{l'x'\beta} \Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ x & x' \end{pmatrix} \langle u_{\beta}(l'x') \rangle = F_{\alpha}(lx). \quad (7)$$

Здесь $\Phi_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ x & x' \end{pmatrix}$ — гармонические силовые константы, а α — компоненты сил, действующих на атомы lx ($x=1, 2$) при переносе заряда, есть

$$\left. \begin{aligned} F_{\alpha}(l1) &= - \sum_m L_{\alpha} \begin{pmatrix} l & l+m \\ 1 & 2 \end{pmatrix} (\langle a_i^+ b_{l+m} \rangle + \langle b_{l+m}^+ a_i \rangle), \\ F_{\alpha}(l2) &= \sum_m L_{\alpha} \begin{pmatrix} l-m & l \\ 1 & 2 \end{pmatrix} (\langle a_{i-m}^+ b_l \rangle + \langle b_l^+ a_{i-m} \rangle). \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Использование разложения по фононным переменным позволяет решить уравнения (7) и на основании (3), (8) записать уравнение для параметра Γ из (2) в форме

$$\Gamma = 2 \frac{P'}{N} \sum_{kj} \frac{n_{2k} - n_{1k}}{x_{1k} - x_{2k}} \omega_j^{-2}(k) \left\{ 1^*(1kj) L \begin{pmatrix} k \\ 1 \end{pmatrix} \psi_k + 1^*(2kj) L \begin{pmatrix} k \\ 2 \end{pmatrix} \psi_k^* \right\} \times \\ \times L \begin{pmatrix} l & l+m \\ 1 & 2 \end{pmatrix} [1(1kj) - 1(2kj) e^{i\mathbf{kR}_m}], \quad 1(xkj) = (M_x)^{-1/2} \mathbf{e}(xkj), \quad P' = \text{Re } P, \quad (9) \\ L \begin{pmatrix} k \\ 1, 2 \end{pmatrix} = \sum_m L \begin{pmatrix} l & l \pm m \\ 1, 2 & 2, 1 \end{pmatrix} e^{\mp i\mathbf{kR}_m},$$

а $\mathbf{e}(xkj)$ являются собственными векторами динамической матрицы кристалла. Из (9) следует фиксация фазы параметра порядка Π . Отметим, что уравнения (6) и (9) имеют такую же форму и при учете зонных эффектов.

Необходимо отметить, что уравнения самосогласования для параметра порядка (5), (6) соответствуют, как это принято в вариационном принципе Боголюбова, минимизации определенного выражения для свободной энергии \mathcal{F} , найденной по методу среднего самосогласованного поля [21] с учетом сделанных в этом разделе приближений для электронных функций $G_{\mathbf{k}}$ и $F_{\mathbf{k}}$.

Качественный анализ системы самосогласованных уравнений (6), (9) можно провести при малости величины $P_{\mathbf{k}}$ и при пренебрежении ее дисперсией. В таком квазимолекулярном приближении указанная система уравнений представима в форме (см. (5))

$$P = -L + fKP + fBP', \quad f = (n_2 - n_1)/(x_1 - x_2), \quad (10)$$

где константа взаимодействия B получается из правой части (9) после выноса из-под знака суммы множителя f . Эта константа может быть положительной или отрицательной в зависимости от взаимной ориентации входящих в ее определение векторов.

Рассмотрим ситуацию, когда $L \equiv 0$. Вводя модуль параметра порядка $|P|$ и его фазу φ , получим из (10)

$$P \left\{ 1 - f \left[K + \frac{B}{2} (1 + \cos 2\varphi) \right] \right\} = 0, \quad fB|P| \frac{1}{2} \sin 2\varphi = 0. \quad (10a)$$

При $|P| \neq 0$ из (10a) имеем следующие уравнения для его определения

$$1 - (K + B)f = 0, \quad \varphi = 0, \quad \pi, \quad (11a)$$

$$1 - Kf = 0, \quad \varphi = \frac{\pi}{2} (2n + 1), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (11b)$$

Из уравнений (11a) и (11b) при $|P|=0$ находятся температуры фазового перехода T_n . Как следует из поведения функции $n_2^0 - n_1^0$ (рис. 1) новые фазы с $|P| \neq 0$ появляются при промежуточных температурах T , когда $(K+B) \times$

$\times (n_2^0 - n_1^0)/d$ или $K (n_2^0 - n_1^0)/d$ больше 1.² Причем, большей константе связи отвечает больший параметр порядка, энергетически более выгодный (см. ниже, рис. 3, б). При $B > 0$ этому соответствует вещественный параметр порядка $P = \pm |P|$ ($\varphi = 0, \pi$), при $B < 0$ — мнимый, $P = \pm i |P|$ ($\varphi = \pi/2, 3\pi/2$). Можно также заметить, что чисто мнимому $\Delta = \pm i f K |P|$ соответствует $\Gamma = f B |P| \cos \varphi = 0$.

При $L \neq 0$ уравнения, эквивалентные (10а), имеют вид

$$|P| \left\{ 1 - f \left[K + \frac{B}{2} (1 + \cos 2\varphi) \right] \right\} = -L \cos \varphi, \quad f B |P| \sin \varphi \cos \varphi = L \sin \varphi. \quad (10б)$$

Это приводит к следующему уравнению для $|P| \neq 0$

$$1 \pm L / |P| - f (K + B) = 0, \quad \varphi = 0, \quad \pi (T < T_1). \quad (12а)$$

Выше температуры T_1 , при которой удовлетворяется равенство $|a| = |-L/fB|P| = 1$, появляется еще одно уравнение для определения $|P| \neq 0$

$$1 + \frac{La}{|P|} - f (K + Ba^2) = 0, \quad \varphi = \arccos a, \quad |a| \leq 1. \quad (12б)$$

При $B > 0$ вещественное решение для P из (12а) остается выгодным и при $T > T_1$. Когда же $B < 0$, при $T > T_1$ возможна ситуация, при которой более выгодным становится комплексное решение для P .

При построении температурной зависимости P уравнения типа (11), (12) должны быть решены совместно с условием сохранения числа частиц, задающим химпотенциал системы μ . В квазимолекулярном приближении это условие записывается так

$$2 = n_1 + n_2 + n_3, \quad n_3 = 2pn_3', \quad n_3' = (\exp \varepsilon'/\theta + 1)^{-1}, \quad (13)$$

где n_3' есть число заполнения свободного при $T=0$ уровня \mathcal{Z} (рис. 1), куда попадают при термическом возбуждении электроны с уровней 1 и 2, а величина p определяет «вероятность существования» этого свободного уровня и имеет различный вид в зависимости от его происхождения.

3. Некоторые следствия

А) Многоямные потенциалы для ионов в решетке. Рассмотрим общие выражения (4) для электронных энергий $x_{1,2k}$. В квазимолекулярном адиабатическом приближении $x_{1,2}$ зависят от проекций относительных смещений $u_i = \langle \mathbf{u}(l1) - \mathbf{u}(l+m2) \rangle$ на направление вектора $\mathbf{L} \begin{pmatrix} l & i \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$, соединяющего ближайших соседей ($l1$) и ($i2$) в тетраэдрической координации

$$x_{1,2} = \frac{1}{2} \left\{ \varepsilon + \varepsilon' \pm \left[(\varepsilon - \varepsilon')^2 + 64 \left| \Delta - L + \frac{\chi}{4} \sum_i u_i \right|^2 \right]^{1/2} \right\}, \quad i = 1, 4, \quad (14)$$

$$\chi = \left| L \begin{pmatrix} l & i \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \right|.$$

Добавляя к выражению (14) упругую энергию $U_{1,2} = \frac{1}{2} k_{1,2} \sum_i u_i^2$ и минимизируя полную потенциальную энергию $\Phi_{1,2} = x_{1,2} + U_{1,2}$ по u_j , получим уравнение

$$\pm \frac{8 \left(\Delta' - L + \frac{\chi}{4} \sum_i u_i \right)}{\sqrt{(\varepsilon - \varepsilon')^2 + 64 \left[\left(\Delta' - L + \frac{\chi}{4} \sum_i u_i \right)^2 + \Delta'^2 \right]}} + k_{1,2} u_j = 0, \quad j = 1, \dots, 4, \quad (15)$$

² На возможность возникновения обычной экситонной фазы полупроводника в подобных условиях $K/d > 1$ ($d = \varepsilon - \varepsilon'$) указывалось в [15] (формулы (16)–(19) при $\alpha \rightarrow \infty$).

определяющие новые положения равновесия ионов. Из (15) следует, что $u_i = u$, $i=1, \dots, 4$; при этом для каждого из четырех указанных направлений

$$\varphi_{1,2} = \Phi_{1,2}/d = \frac{1}{2} \{-1 \pm \sqrt{1 + 64[\gamma^2 + (\beta + \alpha y)^2] + 4\eta_1 y^2}\}, \quad \varepsilon = 0, \\ \varepsilon' = -d, \quad d > 0. \quad (16)$$

В (16) введены обозначения

$$\alpha = \frac{\chi l}{d}, \quad \beta = \frac{\Delta' - L}{d}, \quad \gamma = \frac{\Delta''}{d}, \quad \eta = \frac{kl^2}{d}, \quad y = \frac{u}{l}, \quad \Delta = \Delta' + i\Delta'', \quad (17)$$

где l есть равновесное расстояние между ближайшими ионами в исходной конфигурации. Анализ выражений (16) с помощью (15) приводит к выводу, что величина φ_1 имеет один минимум по y , расположенный вблизи $y=0$ ($\beta \neq 0$); φ_2 располагает двумя несимметричными по отношению к $y=0$ минимумами y_1 и y_2 , сдвинутыми от значений $y_{\pm} = \pm(\alpha/\eta) \{1 - \eta^2(1 + 64\gamma^2)/64\alpha^2\}^{1/2}$ в меру отклонения параметра β от нуля. Потенциальные энергии φ_1 и φ_2 при определенных значениях параметров изображены на рис. 2. Отметим бо-

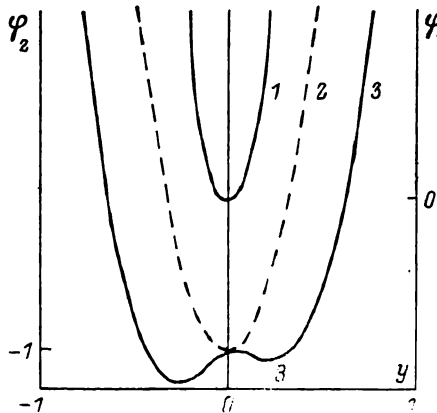


Рис. 2. Внутримолекулярные потенциалы $\varphi_{1,2}$ ($\alpha = -0.5$ (угол между векторами L и u больше $\pi/2$); $\eta = 1.26$, $\beta = 0.01$; обозначения даны в (17)) ($\rho = 2$).

1 — φ_1 , 2 — φ_2 , 3 — φ_2 .

лее сильную локализацию ионов в молекуле в верхнем состоянии 1 и заметное ослабление локализации в нижнем состоянии 2.

Б) Совместное численное решение уравнений (11), (13) и (12), (13) было проведено в работе для уровня 3, являющегося уровнем собственного дефекта ($\rho = \exp(-E_A/\Theta)$, E_A — соответствующая энергия активации). Результаты такого решения для параметра порядка Π представлены на рис. 3, а. Здесь отчетливо заметен эффект индуцирования параметра порядка $\Pi = P + L$ одноэлектронной гибридизацией L . Правее штриховой линии ($x \approx 0.3$) совместного решения уравнений (12), (13) не существует — $P \equiv 0$.

На рис. 3, б изображена также электронная свободная энергия \mathcal{F} , соответствующая приближению среднего поля для гамильтониана (1), для тех же параметров, что и на рис. 3, а. При этом вклад статических смещений в \mathcal{F} пропорционален $(n_2 - n_1)^2$, оказывается малым и на рисунке не показан. Как следует из этого рисунка, возникновение экситонной фазы с переносом заряда при промежуточных температурах является выгодным.

В) В предыдущем рассмотрении условия для возникновения экситонной фазы с переносом заряда появлялись при промежуточных температурах ($L=0$), когда оказывалась заметной разность в числах заполнения $n_2 - n_1$. Отсюда следует, что подобная фаза должна возникать и при световой накачке, приводящей к освобождению уровня 1 и появлению заметной разности заселенностей коррелирующих уровней 1 и 2. В самом деле, при малом отклонении от равновесия в стационарном случае число заполнения уровня 1, с которого идет генерация электронов, есть [16]

$$n_1 = n_{10} - g\tau.$$

Здесь n_{10} — равновесное значение числа заполнения при некоторой температуре T , g — скорость генерации, τ — время жизни электрона в возбужденном состоянии.

Уравнение (11a) для вещественного Π' принимает вид ($K'=K+B$)

$$1 - \frac{K'}{d\zeta} \{n_{20} - n_{10} + g\tau\} = 0, \quad \zeta = \sqrt{1 + 4(\pi'/d)^2}, \quad |d = \varepsilon - \varepsilon'. \quad (18)$$

Когда $\varepsilon/kT, \varepsilon'/kT \gg 1$ $n_{20} - n_{10} \simeq 0$, и из (18) следует выражение для параметра порядка

$$\pi' = (K'\tau/2) (g^2 - (d/K'\tau)^2)^{1/2}.$$

При $g > g_c = d/K'\tau$ возможно индуцирование светом новой экситонной фазы с переносом заряда. При времени жизни $\tau \sim 10^{-7}$ с и отношении $d/K' = 0.25$ (такое значение этой величины было использовано на рис. 3, 4) получим, что $g > g_c \simeq 2.5 \cdot 10^6$ с $^{-1}$, т. е. вполне реальное значение.

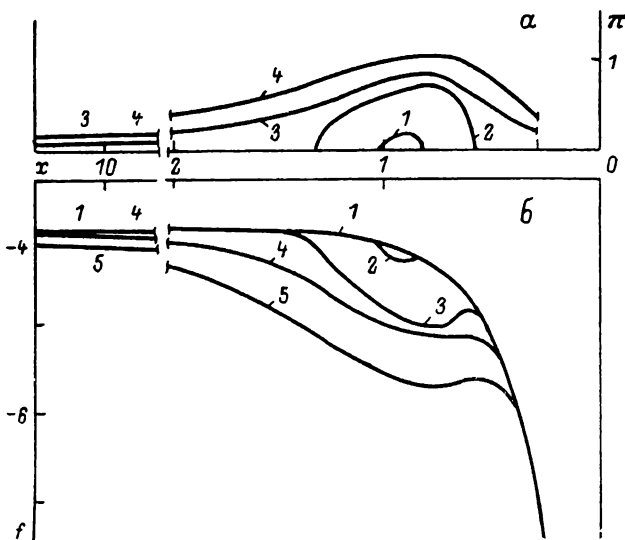


Рис. 3.

a — температурная зависимость параметра порядка $\pi = P/d$ ($\nu = K'/d$, $\delta = -L/d > 0$, $\xi = E_A/\varepsilon$): $\xi = 0.8$; 1 — $\nu = 4$, 2 — $\nu = 4.5$ ($\delta = 0$); 3 — $\nu = 4$, $\delta = 0.1$; 4 — $\nu = 4$, $\delta = 0.2$ ($\rho = 2$). *б* — электронная свободная энергия $f = E^e/e$ как функция температуры: 1 — $\pi = 0$, $\nu = 4$; 2 — $\delta = 0$, 4 — 0.1 , 5 — 0.2 , 3 — $\nu = 4.5$, $\delta = 0$ ($\rho = 2$).

4. Связь с суперинным переходом

Как следует из формулы (16), многоямность потенциала φ_2 и соответственно дополнительные позиции для ионов быстро исчезают с ростом параметра β . Поэтому благоприятная возможность для перехода [3] в суперинную фазу в предложенной модели возникает в ближайшей по температуре T окрестности точек, где параметр порядка Π обращается в нуль ($L=0$), или на участке медленного роста Π ($L \neq 0$) при повышении температуры. Как видно из рис. 3, *a*, в первом случае это приводит к слишком высокой температуре возможного перехода, если $\varepsilon \sim 0.5$ эВ. Во втором случае переход I рода, связанный со скачкообразным изменением населенностей в разных минимумах многоямного потенциала (рис. 2), возможен в интервале $0 < T < \varepsilon/k$.

В иодиде серебра ионы I^- малоподвижны, поэтому межйонный потенциал φ_2 в молекуле AgI можно рассматривать как потенциал, в котором движется ион Ag^+ . Если принять, что $\varepsilon - \varepsilon' = d = 1$ эВ, то для параметров, использованных на рис. 2, 3, получим следующие оценки: $\varepsilon = -0.5$ эВ, $E_A = 0.4$ эВ, константа электрон-фононного взаимодействия $\chi l = 0.5$ эВ, константа упругости $kl^2 = 1.26$ эВ, разность w энергий двух минимумов φ_2 на рис. 2 $w \simeq 0.06$ эВ. Такая оценка w для температуры «сильного» перехода [3] дает экспериментально наблюдаемое значение $T_c = 0.036$ эВ $\simeq 420$ К суперинного перехода при энергии взаимодействия λ ионов серебра в верхних минимумах потенциала φ_2 , равной 0.048 эВ.

Таким образом, физическая ситуация является следующей. Образование с повышением T собственных дефектов ($E_A=0.4$ эВ) в низкотемпературной фазе AgI (например, гексагональной), порождающих акцепторный уровень $\epsilon''=0.1$ эВ ($\epsilon''-\epsilon=0.6$ эВ)³, приводит к возникновению экситонной фазы с переносом заряда и многоямному потенциалу для нижнего электронного терма молекулы AgI. При температуре T_c в такой системе происходит разупорядочение ионов Ag^+ по ямам двух типов путем фазового перехода I рода.

Перестроенная фаза с высокой концентрацией разупорядоченных ионов Ag^+ будет суперионной, если энергия активации проводимости будет мала. Ответ на этот вопрос можно получить, только анализируя экспериментальные данные по структуре новой фазы AgI. Структура перестроенной фазы α -AgI известна [1]: ионы иода I^- занимают узлы ОЦК решетки (рис. 4, а), а между ними в тетраэдрических позициях располагаются Ag^+ , причем имеется по 6 таких позиций для каждого иона серебра. Так как межатомные расстояния ближайших соседей в α -фазе почти те же, что

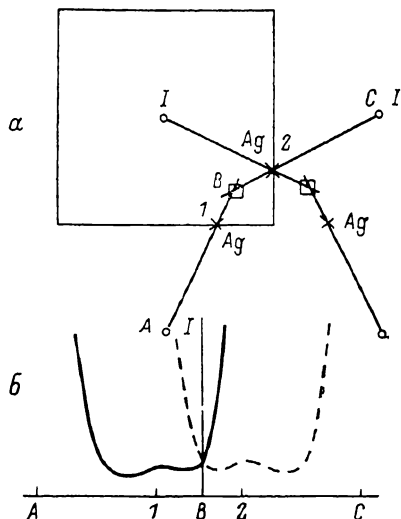


Рис. 4.

а — расположение ионов в плоскости (200) α -фазы AgI; б — I — рельеф потенциала вдоль направления АВ при переносе электрона с Ag^+ (1) на I^- (А); 2 — рельеф потенциала вдоль направления ВС при перескоке электрона на I^- (С).

и в β -фазе [1], экситоны с переносом заряда существуют и в α -фазе локально в каждом тетраэдре, где имеется ион Ag^+ . Это значит, что Ag^+ может занимать позицию В, приписанную к узлу 1 (рис. 2). При быстром перескоке электрона (в две стадии в нашей модели) с иона иода А на ион иода С ион серебра оказывается уже приписанным к узлу 2 (рис. 4, а). Налицо тем самым «быстрый» ионный перенос с малой эффективной энергией активации ~ 0.07 эВ (рис. 4, б) относительно большого числа ионов Ag^+ .

Использованное в работе предположение о том, что рассмотренные в ней эффекты являются эффектами ближнего порядка, оправдывается малостью (1—2 межатомных расстояния) радиусов обычных экситонов в отмеченных кристаллах [2, 20]. Это тем более справедливо для рассмотренных здесь экситонов на более глубоких электронных уровнях. Добавим также, что поскольку в работе были учтены только ближайшие соседи в тетраэдрической координации, ее результаты в равной мере относятся к кристаллическим структурам как вюрцита, так и сфалерита.

Таким образом, в настоящей работе показано, что кристаллические галогениды Cu и Ag со сложной структурой валентной зоны оказываются неустойчивы при промежуточных температурах к образованию экситонной фазы с переносом заряда. В этой новой фазе появляются многоямные потенциалы для движения ионов металла, что обеспечивает переход при температуре T_c в суперионное состояние с малой энергией активации проводимости для конкретных кристаллических структур. При этом существенно наличие акцепторных состояний, обусловленных собственными точечными дефектами или примесями, в электронном спектре кристалла.

³ На существование в галогенидах серебра акцепторных уровней собственного происхождения с близкими к указанному значению энергиями залегания указывалось в [17]. Приведенные значения энергий $\epsilon = E - \mu_0$, $\epsilon'' = E'' - \mu_0$ ($E'' > E$) заданы величиной химпотенциала $\mu_0 = (E + E + E_A)/2$ при $T=0$, найденной из уравнения (13).

Отношение данной работы к описанию других физических свойств суперионных кристаллов суммируем в следующих замечаниях.

1) Анализ большого числа супериоников из списка [18] (флюориты, халькогениды Cu и Ag и т. д.) указывает на их сложную, подобную рассмотренной структуре валентной зоны. Это делает более широко применимой модель, использованную в этой работе.

2) Переход порядок—беспорядок в суперионную фазу при $T = T_c$ может осуществляться плавно как фазовый переход II рода [3, 19]. Таким образом, предложенная модель пригодна для описания двух классов [18] супериоников.

3) Как следует из раздела 3 работы, подбором интенсивности световой накачки при определенных температурах возможно индуцирование суперионного перехода.

4) На наш взгляд, предложенная модель объясняет разницу в ионной проводимости σ галогенидов Cu и AgI ($\sigma_{CuHal} < \sigma_{AgI}$ [18]). Дело в том, что многоямность возникает для нижнего терма молекулы MHal (M=Cu, Ag), который происходит из d -терма Ag (AgI) или p -терма Hal (CuHal). Во втором случае ионы Cu^+ могут чувствовать многоямный потенциал только в меру гибридизации p - и d -термов. Это также объясняет «нарастание» суперионных свойств [2] в ряду CuCl, CuBr, CuI по мере роста указанной гибридизации [8].

5) Расчет, подобный проведенному в разделе 3 для собственного дефекта, в случае примеси с концентрацией $p = \text{const} = 10^{-3} - 10^{-4}$, ответственной за порождение акцепторного уровня \mathcal{Z} , дает качественно похожие результаты.

Искренне признателен Б. П. Антонюку за привлечение внимания к роли экситонов с переносом заряда в формировании многоямных потенциалов и критические замечания, а также В. Н. Бондареву и А. Б. Куклову за полезные обсуждения.

Л и т е р а т у р а

- [1] Физика суперионных проводников / Под ред. М. Б. Саламона. Рига: Зинатне, 1982. 316 с.
- [2] Goldmann A. Phys. St. Sol. B, 1977, vol. 81, N 1, p. 9—47.
- [3] Гуревич Ю. Я., Харкац Ю. И. УФН, 1982, т. 136, № 4, с. 693—728.
- [4] Борн М., Кунь Х. Динамическая теория кристаллических решеток. М.: ИЛ, 1958. 488 с.
- [5] Smith P. V. J. Phys. Chem. Sol., 1976, vol. 37, N 6, p. 589—597.
- [6] Murakhovskiy V. G., Van Gool W. Sol. St. Ionics, 1984, vol. 14, N 2, p. 159—161.
- [7] Агранович В. М., Антонюк Б. П., Захидов А. А. Изв. АН СССР, 1982, т. 46, № 2, с. 355—361.
- [8] Goldmann A., Tejada J., Shevchik N. J., Cardona M. Phys. Rev. B, 1974, vol. 10, N 10, p. 4388—4402.
- [9] Боголюбов Н. Н. Лекции по квантовой статистике. Собр. научных трудов, т. 2. Киев: Наука думка, 1970. 522 с.
- [10] Зубарев Д. Н. УФН, 1960, т. 71, № 1, с. 71—116.
- [11] Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике. М.: Физматгиз, 1962. 444 с.
- [12] Келдыш Л. В., Конаев Ю. В. ФТТ, 1964, т. 6, № 9, с. 2791—2798.
- [13] Plakida N. M., Siklos T. Phys. St. Sol. B, 1969, vol. 33, N 1, p. 103—112.
- [14] Марадудин А. А., Монтролл Е. В., Вейсс Дж. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. М.: Мир, 1965. 384 с.
- [15] Федорин В. А. ФТТ, 1981, т. 23, № 2, с. 449—454.
- [16] Ансельм А. И. Введение в теорию полупроводников. М.: Наука, 1978. 616 с.
- [17] Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. 672 с.
- [18] Joyce J. B., Huberman B. A. Phys. Rep., 1979, vol. 51, N 4, p. 189—265.
- [19] Rice M. J., Strässler S., Toombs G. A. Phys. Rev. Lett., 1974, vol. 32, N 11, p. 596—599.
- [20] Нокс Р. Теория экситонов. М.: Мир, 1966. 220 с.
- [21] Тябликов С. В. Методы квантовой теории магнетизма. М.: Наука, 1965. 334 с.

Одесский государственный
университет им. И. И. Мечникова
НИИФ
Одесса

Поступило в Редакцию
27 ноября 1986 г.
В окончательной редакции
15 июля 1987 г.