1988 ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА Том 30, в. 4
1988 SOLID STATE PHYSICS Vol. 30, № 4

УДК 621.315.592

ПЕРЕХОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ СИСТЕМЕ СО СЛАБО ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИМИ ЦЕНТРАМИ ЗАХВАТА

Э. П. Нахмедов, В. Н. Пригодин, А. Н. Самухин

Изучена диффузия неравновесных носителей в поле хаотически расположенных центров захвата. Показано, что начальная релаксация кинетических характеристик при слабом взаимодействии с ловушками осуществляется экспоненциально. Время релаксации при этом может существенно возрасти из-за пространственных флуктуаций в расположении ловушек. Характерная для неупорядоченных систем зависимость физических величин вида exp $[-(t/t_c)^{d/d+2}]$ устанавливается лишь на достаточно больших временах.

Изучению явлений переноса, контролируемых захватом носителей на локализованные центры, уделяется большое внимание [1-4]. Считается, что именно этот механизм ответствен за кинетические свойства ряда органических материалов [5]. Для него характерно появление существенной временной зависимости кинетических характеристик. Если в момент времени $t=0$ носитель инжектируется в систему, то на начальном этапе его поведение задается некоторым макроскопическим коэффициентом диффузии D_0. Со временем в процессе термализации его подвижность резко замедляется. Окончательно кинетика носителей, находящихся в тепловом равновесии, описывается макроскопическим коэффициентом диффузии D_c равным. согласно [1-4], $D_c=D_0u/k$, где k — скорость захвата носителей из проводящего состояния, а u — скорость их освобождения из ловушки. Поскольку $u\sim\exp(-\Delta\varepsilon/kT)$, где $\Delta\varepsilon$ — глубина ловушки, то при низких температурах $D_c\ll D_0$.

В настоящее время имеется достаточно полное понимание того, как происходит во времени переходной процесс для некоторых предельных случаев. Во-первых, предел глубоких ловушек, где считается, что носители, достигнув области действия ловушки, оказываются обязательно захваченными. Впервые решение этой задачи было получено Балагуровым и Ваксом [2]. Их результат состоит в том, что коэффициент диффузии как функция времени спадает по закону

$$D(t)=D_0\exp\left[-B_d(t/\tau)^{d/d+2}\right],$$

где $\tau=l^2/D_0$ — среднее время диффузии между ловушками, $\rho=l^{-d}$ — концентрация ловушек, d — размерность системы и B_d — постоянная порядка единицы. Ясно, что эта асимптотика удерживается пока $t<\tau_t=u^{-1}$, где τ_t — время освобождения из ловушки, $\tau_t\gg\tau$.

Другой предельный случай, поддающийся анализу, — окончательный этап установления теплового равновесия. Здесь

$$[D(\tau)-D_c]/D_c\simeq(\tau_c/\tau)^{d/2},$$

где $\tau_c=l^2/D_c$ — среднее время диффузии между ловушками в равновесии. Эта задача поддается анализу, поскольку здесь применима теория возмущений по беспорядку [6-8].

В настоящей работе будем рассматривать случай, когда носитель, попав в поле действия ловушки, не обязательно оказывается захваченным;

вероятность захвата, наоборот, мала. Очевидно, в этом случае расплывание носителей по системе происходит более интенсивно. Найденный нами результат состоит в том, что релаксация носит экспоненциальный характер вплоть до очень больших времен, когда становятся существенными флуктуации в распределении ловушек.

Методически рассматриваемая задача близка к проблеме спектра квантовой частицы в гауссовом случайном потенциале [9-11]. Причем важно отметить, что в нашем случае потенциал рассеяния существенно зависит от энергии частицы. Именно эта зависимость и определяет в конечном итоге характер временной зависимости кинетических свойств.

1. Основные уравнения

Существуют различные подходы к настоящей задаче. Мы воспользуемся тем, который был предложен в [7]. Положим, что динамика носителей описывается следующей системой уравнений

$$\left.\begin{aligned} \frac{dP_l}{dt} &= w\sum_g (P_{l+g}-P_l)+u_-(l)\tilde{P}_l-u_+(l)P_l, \\ \frac{d\tilde{P}_l}{dt} &= u_+(l)P_l-u_-(l)\tilde{P}_l, \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

где $P_l(t)$ и $\tilde{P}_l(t)$ — вероятности найти электрон на узле l в незахваченном и захваченном состояниях соответственно. В (1) w есть частота переходов носителя между ближайшими узлами, а u_+ и u_- — вероятности захвата и освобождения соответственно носителей в единицу времени

$$u_+=\omega_0,\quad u_-=u=\omega_0\exp(-\Delta\varepsilon/kT). \qquad (2)$$

Ловушки считаем расположенными по решетке случайно с концентрацией c на узел.

Пусть в начальный момент $t=0$ носитель помещается на узел n в незахваченном состоянии, т. е. $P_l(t=0)=\delta_{ln}$. Уравнение (1), перейдя в представление Лапласа, можно переписать следующим образом

$$sP_{ln}=\delta_{ln}-\gamma_l(s)P_{ln}+w\sum_g(P_{l+g,n}-P_{ln}), \qquad (3)$$

где γ_l отлично от нуля лишь для тех узлов, где имеется ловушка, и равно

$$\gamma_l(s)=s\omega_0/(s+u). \qquad (4)$$

Уравнение (3) полностью эквивалентно уравнению Шредингера для функции Грина квантовой задачи

$$G_{ln}(\varepsilon)=\left\langle 0\left|a_n\frac{1}{\varepsilon-H}a_l^+\right|0\right\rangle, \qquad (5)$$

$$H=w\sum_{n,g}(a_n^+a_n-a_{n+g}^+a_n)+\sum_n\gamma_n(s)a_n^+a_n. \qquad (6)$$

Соотношение между указанными функциями Грина имеет вид равенства

$$P_{ln}(s)=-G_{ln}(-s). \qquad (7)$$

Задача о спектре гамильтониана (6) исследовалась в ряде работ [9-11], и мы воспользуемся некоторыми методическими приемами, разработанными применительно к ней.

Для получения временной зависимости физических величин нам необходимо обратить преобразование Лапласа для усредненной функции Грина, т. е. найти

$$\langle P_{ln}(t)\rangle=\int\limits_{+0-i\infty}^{+0+i\infty}\frac{dS}{2\pi i}\langle P_{ln}(s)\rangle\exp(st), \qquad (8)$$

где $\langle \cdot \quad \cdot \rangle$ означает усреднение по конфигурациям ловушек. Контур интегрирования в (8) замкнется в конечном итоге на особенности P_{l_n} как функция S. Очевидно, что эти особенности находятся на отрицательной вещественной полуоси и представляют собой разрез. Более того, если воспользоваться формулой (7), легко видеть, что при $n=l$ скачок на разрезе представляет собой плотность состояний для гамильтониана (6), т. е.

$$(2\pi i)^{-1}[\langle P_{nn}(-s-i0)\rangle - \langle P_{nn}(-s+i0)\rangle] = n(s), \tag{9}$$

и, следовательно, автокоррелятор может быть записан через $n(s)$ в виде

$$\varkappa(t) \equiv \langle P_{nn}(t)\rangle = \int\limits_0^\infty d\varepsilon n(\varepsilon)\exp(-\varepsilon t). \tag{10}$$

Аналогично можно показать, что коэффициент диффузии равен [6,7]

$$D(t)/D_0 \equiv \chi(t) = \int\limits_0^\infty \frac{d\varepsilon}{\pi}\exp(-\varepsilon t)\sum_m \operatorname{Im}\langle G_{nm}(\varepsilon+i0)\rangle =$$

$$= \int\limits_0^\infty d\varepsilon \exp(-\varepsilon t)\operatorname{Im}\langle G(\varepsilon+i0,\ k=0)\rangle. \tag{11}$$

Таким образом, задача свелась к исследованию энергетического спектра гамильтониана (6).

2. Приближение среднего потенциала

Будем полагать, что $w \gg \omega_0$ и $w \gg \varepsilon$, тогда в гамильтониане (6) мы можем перейти к континуальному пределу. В результате (6) приобретает вид

$$H = (1/2m)\nabla^2 + U(x), \tag{12}$$

$$U(x) = \sum_j V(\varepsilon)\delta(x-x_j), \tag{13}$$

где $1/2m = D_0 = wa^2$, D_0 — коэффициент диффузии. В (13) $V(\varepsilon)$ — потенциал отдельного рассеивателя — равен

$$V(\varepsilon) = \varepsilon g/(\varepsilon - u),\ g = \omega_0 a^d. \tag{14}$$

Если бы мы изначально исходили не из прыжкового, а из зонного переноса, то было бы $g=\sigma v$, где v — скорость носителей, а σ — сечение захвата, причем $a=l=v\tau$ — длина свободного пробега.

Обратим внимание на необычность потенциала рассеяния. Он имеет характер отталкивания при $\varepsilon > u$ и притяжения при $\varepsilon < u$. Можно также отметить, что при $\varepsilon \to 0$ он исчезает. Это приводит к тому, что при $c=1$ полная зона проводимости разбивается на две подзоны. Другими словами, в спектре в области энергий $u < \varepsilon < \omega_0$ существовала бы запрещенная зона. При $c<1$ это отразится в наличии провала в плотности состояний в этой области.

Для анализа гамильтониана (12)—(13) обратимся к теории возмущений. Выберем в качестве затравочной функции Грина следующую

$$G_0(\tilde\varepsilon, k) = (\tilde\varepsilon - k^2/2m - i0)^{-1}, \tag{15}$$

где $\tilde\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_0$, а «начало отсчета энергии» ε_0 определяется из условия

$$\langle V(x)\rangle = 0, \tag{16}$$

что, очевидно, дает следующее

$$\varepsilon_0 = g\rho\varepsilon/(\varepsilon-u),\ g\rho = c\omega_0, \tag{17}$$

где $\rho = c/a^d$ — концентрация ловушек в размерных единицах. Из (17) находим

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon(\varepsilon - c\omega_0)/(\varepsilon - u), \tag{18}$$

где учтено, что $c\omega_0 \gg u$. Из уравнений (15) и (18) следует наличие запрещенной зоны в области энергий $u < \varepsilon < c\omega_0$. Плотность состояний, согласно (15), (18), равна

$$\left.\begin{aligned} n_0(\varepsilon) &= \int \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} G(\tilde{\varepsilon}, k) = A_d (2m)^{d/2} \tilde{\varepsilon}^{d/2-1}, \\ A_d &= (4\pi)^{-d/2} (1/\Gamma(d/2)). \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Из (10) и (19) находим выражение для автокоррелятора

$$\varkappa_0(t) = \Phi_1(t) + \Phi_2(t), \tag{20}$$

$$\Phi_1(t) = \int_0^u d\varepsilon \exp(-\varepsilon t) n_0(\varepsilon) =$$

$$= A_d (c\omega_0/w)^{d/2} (u/c\omega_0) \int_0^1 dx\, [x/(1-x)]^{d/2-1} \exp(-xut) =$$

$$A_d \Gamma(d/2)(u/c\omega_0)(c\omega_0/w)^{d/2} \begin{cases} \Gamma(2-d/2), & ut \ll 1, \\ (ut)^{-d/2}, & ut \gg 1, \end{cases} \tag{21}$$

$$\Phi_2(t) = a^d \int_{c\omega_0}^{\infty} d\varepsilon \exp(-\varepsilon t) n_0(\varepsilon) = A_d \Gamma(d/2)(wt)^{-d/2} \exp(-cw_0 t); \tag{22}$$

где считается, что $wt \gg 1$ (напомним, что $w \gg \omega_0$). Аналогично для коэффициента диффузии (11) найдем

$$\chi_0(t) = u/c\omega_0 + \exp(-c\omega_0 t). \tag{23}$$

Здесь мы положили, что $u/c\,\omega_0 = c^{-1}\exp(-\Delta\varepsilon/kT) \ll 1$. Экспоненциальное спадание, демонстрируемое формулами (22)—(23), соответствует физической картине, предложенной Смолуховским [1]. Он предположил, что процесс релаксации неравновесных носителей описывается следующим простым уравнением

$$\frac{dP}{dt} = -kP, \tag{24}$$

где P — число носителей в проводящей зоне, а k — скорость захвата носителей, которая оценивается как

$$k = g\rho = c\omega_0. \tag{25}$$

Уравнения (23) и (24)—(25) эквивалентны (с точностью до малого слагаемого $u/c\,\omega_0$) и основаны на предположении об однородном распределении ловушек по системе.

Из (11) и (23) можно получить также выражение для радиуса локализации или размера области, в пределах которой происходит захват носителей: $r_c = (D_0/k)^{1/2} = (D_0/g\rho)^{1/2}$.

3. Учет флуктуации

Использованное выше приближение на языке гамильтониана (6) есть просто приближение среднего потенциала. Далее необходимо изучить влияние пространственных флуктуаций в расположении ловушек. После того как мы выделили средний потенциал, потенциал рассеяния $\tilde{V}(\varepsilon)$ будет принимать два значения: $\tilde{V}(\varepsilon) = (1-c)V(\varepsilon)$ с вероятностью c и $\tilde{V}(\varepsilon) = -cV(\varepsilon)$ с вероятностью $1-c$. При этом полная концентрация рассеивателей равна $1/a^d$ и в континуальном пределе стремится к бесконечности. В этом же пределе естественно потребовать, чтобы в (14) $g \to 0$. Настоящая задача может быть сведена к проблеме «белого шума» [9, 10] в том случае, когда можно ограничиться борновским приближением. Таким образом, будем полагать, что $g \to 0$ и $\rho \to \infty$, так что параметр

$$\langle \tilde{V}^2(\varepsilon)\rangle = V^2(\varepsilon)\,\rho\,(1-c) = g^2\rho\,(\varepsilon/(\varepsilon-u))^2 \tag{26}$$

остается конечным. Этот параметр входит в задачу в виде следующей безразмерной величины $\lambda(\varepsilon)$

$$\lambda(\varepsilon) = \tilde{\varepsilon}\tau, \quad \tau^{-1} = 2\pi n_0(\varepsilon)\langle \tilde{V}^2(\varepsilon)\rangle. \tag{27}$$

После подстановки (19) и (26), (14) в (27) найдем, что в области запрещенных энергий $u < \varepsilon < k = c\omega_0$, $\lambda(\varepsilon)$ равна

$$|\lambda(\varepsilon)| = \gamma_d\,(1-u/\varepsilon)^{d/2}\,(1-\varepsilon/k)^{(4-d)/2}, \tag{28}$$

$$\gamma_d = (2\pi A_d)^{-1}\,\rho\,(D_0/k)^{d/2} = (2\pi A_d)^{-1}\,(w/\omega_0)^{d/2}\,c^{(2-d)/2}. \tag{29}$$

При этом в середине щели, если $u \ll \varepsilon \ll k$, $\lambda(\varepsilon)$, можно представить в виде

$$|\lambda(\varepsilon)| = \gamma_d\,[1-(d/2)(u/\varepsilon)-((4-d)/2)(\varepsilon/k)]. \tag{30}$$

Плотность состояний в запрещенной зоне при учете флуктуаций становится отличной от нуля и равной [9,10]

$$n(\varepsilon) \simeq \exp(-|\lambda(\varepsilon)|). \tag{31}$$

Выражение (31) имеет смысл, если $|\lambda(\varepsilon)| \gg 1$ или $\gamma_d \gg 1$. Это требование вытекает также из сформулированного выше условия применимости борновского приближения, поскольку γ_d можно записать в виде

$$\gamma_d = (2\pi A_d)^{-1}\,D_0{}^{d/2}\,(g^2\rho)^{1-d/2}g^{(d-4)/2}. \tag{32}$$

Появление отличной от нуля $n(\varepsilon)$ в запрещенной зоне выразится в замедлении релаксационных процессов. В результате к выражению для автокоррелятора (20)—(22) добавится еще один член, так что

$$\varkappa(t) = \varkappa_0(t) + \Phi(t), \tag{33}$$

$$\Phi(t) = a^d \int_u^k d\varepsilon\, n(\varepsilon)\exp(-\varepsilon t). \tag{34}$$

Если не интересоваться предэкспоненциальными множителями, то такой же член $\Phi(t)$ добавиться и к выражению для временной зависимости коэффициента диффузии (23).

Пусть $u=0$, тогда согласно (34) и (31), получим

$$\Phi(t) = \exp(-kt)\int_0^1 dx\,\exp[-xkt-\gamma_d x^{(4-d)/2}]. \tag{35}$$

Отсюда следует вывод, что флуктуации не меняют экспоненциального характера релаксации, пока $t < t_c$, где

$$t_c = \gamma_d/k = (2\pi A_d)^{-1}\,(w/c\omega_0)^{d/2}\,\omega_0^{-1}. \tag{36}$$

Однако они обусловливают существенные поправки к результату Смолуховского. Для $d=1$ инеграл в (35) вычисляется методом перевала, Перевальная точка равна $x_c = (2t/3t_c)^2$, так что при $t < 3t_c/2$

$$\Phi(t) = \exp\{-kt\,[1-(1/3)(2t/3t_c)^2]\}. \tag{37}$$

Этот член более важен, чем $\Phi_2(t)$ (см. (20), (22)), поэтому именно он определяет поведение $\varkappa(t)$ и $\chi(t)$.

Для $d=2$ можно получить

$$\Phi(t) = \exp(-kt)\,[1-\exp(k(t-t_c))]/[k(t_c-t)], \tag{38}$$

что показывает на замедление экспоненциальной релаксации, и формально время экспоненциальной релаксации при $t \simeq t_c$ обращается в бесконечность. Аналогично, при $d=3$ экспоненциальная релаксация также прекращается при $t \simeq t_c$. Если пренебречь релаксацией более медленной, чем экспоненциальная, то при $t \geqslant t_c$ $\Phi(t)$ оказывается константой

$$\Phi(t) \simeq \exp(-\gamma_d). \tag{39}$$

Этому результату можно придать ясный физический смысл, если записать γ_d в виде

$$\gamma_d = (2\pi A_d)^{-1} \rho r_c^d, \tag{40}$$

где r_c — радиус области расплывания. Тогда (39) представляет собой вероятность того, что в объеме порядка r_c^d отсутствуют ловушки. Из этих же соображений можно установить происхождение масштаба времени t_c. Для этого напомним физические соображения [6], позволяющие воспроизвести результат Балагурова и Вакса [2]. Релаксация носителей в объеме R^d происходит по закону $\exp(-t/T)$, где $T=R^2/D$. Вероятность того, что в объеме R_d отсутствуют ловушки, равна $\exp(-\rho R^d)$. Минимизируя по R произведение двух упомянутых выше сомножителей, которому отвечает вклад определенной конфигурации в автокоррелятор, найдем

$$\varkappa(t) = \exp\left[-B_d \rho (D_0 t/\rho)^{d/(d+2)}\right]. \tag{41}$$

При этом оптимальный размер кластера, дающего наибольший вклад в $\varkappa(t)$ в момент времени t, равен: $R(t) \simeq (tD_0/\rho)^{1/(d+2)}$. Закон спадания (41) следует сравнить с экспоненциальной релаксацией (22). В обычном случае, когда g не является очень малой, поведение системы описывается выражением (41), этот член оказывается доминирующим в силу более медленного спадания со временем. Однако это не так при $g \to 0$, а точнее при $\gamma_d \gg 1$. В этом случае в области времен $t \gg t_c$ доминирует экспоненциальное спадание (22). Область времен $t \simeq t_c$ отвечает времени, когда две асимптотики сравниваются, при этом $R(t_c)=r_c$. Таким образом, при $t \simeq t_c$ имеет место смена асимптотики с экспоненциальной на более медленную асимптотику Балагурова и Вакса (41).

Настоящий подход позволяет аналитически описать переход между двумя указанными асимптотиками. Для этого необходимо в выражении для плотности состояний (31) учесть тот факт, что вблизи истинного края зоны $\varepsilon=0$ ($\tilde{\varepsilon}=-\varepsilon_0$) плотность состояний обращается в нуль. В результате в полном выражении для плотности состояний (31) появляется дополнительный фактор. В итоге

$$n(\varepsilon) = \exp\left[-|\lambda(\varepsilon)| - \beta_d (k/\varepsilon)^{d/2}\right], \tag{42}$$

где $\beta_d = \gamma_d c_d$ и c_d — число порядка единицы. Настоящее выражение (42) позволяет описать весь временной интервал. Рассмотрим для примера $d=2$. В этом случае для $\Phi(t)$ имеем

$$\Phi(t) = ka^2 \int_0^1 dx \exp[-\gamma_2 (1-x) - \beta_2 x^{-1} - ktx], \tag{43}$$

откуда в двух предельных случаях находим

$$\left.\begin{aligned} &\Phi(t) = \exp[-\varphi(t)], \\ &\varphi(t) = \begin{cases} \gamma_2 + kt\,[1 - 0\,(t/t_c)], & t < t_c, \\ \gamma_2 + (\beta_2 kt)^{1/2} + 0\,((t_c/t)^{1/2}, & t > t_c, \end{cases} \end{aligned}\right\} \tag{44}$$

где $t_c = k^{-1}(\gamma_2 + \beta_2)$.

При конечном u на временах $t > u^{-1}$ окончательная релаксация $\varkappa(t)$ дается членом $\Phi_1(t)$, (21), в (22). Следовательно, для того чтобы асимптотика 41 смогла реализоваться, нужно, чтобы $ut_c \ll 1$. Выход $\chi(t)$ на стационарное значение происходит по закону $\chi(t) = \chi_0 [1 + (t/\tau_c)^{-d/2}]$ в силу того, что здесь применима теория возмущений.

Литература

[1] *Смолуховский М.* В кн.: Коагуляция коллоидов. М.: Объед. научно-техн. изд-во, 1936, с. 7—39.
[2] *Балагуров Б. Я., Вакс В. Г.* ЖЭТФ, 1973, т. 65, № 5, с. 1939—1946.
[3] *Pfister G., Scher H.* Advances in Physics, 1978, vol. 27, N 5, p. 747—798.
[4] *Marshall I. M.* Rep. Prog. Phys., 1983, vol. 46, p. 1235—1282.
[5] *Roth S.* Physica B+C, 1984, vol. 127, N 1—3, p. 151—157; Adv. Sol. St. Phys., 1984, vol. 24, p. 119—132.
[6] *Пригодин В. Н.* ФТТ, 1984, т. 26, № 12, с. 3580—3592; ЖЭТФ, 1985, т. 88, № 3, с. 909—920.
[7] *Prigodin V. N., Seidel Chr., Nakhmedov E. P.* Phys. St. Sol. (b), 1985, vol. 128, N 1, p. 345—358.
[8] *Овчинников А. А., Пронин К. А.* ЖЭТФ, 1985, т. 88, № 3, с. 921—936; J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1985, vol. 18, N 28, p. 5391—5397; *Pronin K. A.* Physica, 1986, vol. 141B, N 1, p. 76—86.
[9] *Лифшиц И. М., Гредескул С. А., Пастур Л. А.* Физика низких температур, 1976, т. 2, № 9, с. 1093—1129.
[10] *Sadovskii M. V.* Sov. Sci. Rev., Sec. A; Phys. Rev., 1986, vol. 7, p. 3—130.
[11] *Lattinger I. M., Tao R.* Ann. Phys., 1983, vol. 145, N 2, p. 185—203.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
22 сентября 1987 г.