[3] Андрианов А. В., Валов П. М., Суханов В. Л., Тучкевич В. В., Шмидт Н. М. Фотоэффект на $p-n$-переходе из кремния в условиях внутризонного разогрева носителей светом. — ФТП, 1980, т. 14, в. 5, с 859—864.
[4] Ашмонтас С., Ширмулис Э., Стонис С. Исследование фотоэдс, возникающей на $p-n$-переходе германия при освещении его импульсами CO_2-лазера. — Лит. физ. сб., 1984, т. 24, № 3, с. 76—78.
[5] Мармур И. Я., Оксман Я. А. Внутренняя фотоэмиссия в электронно-дырочных переходах. — ФТП, 1986, т. 20, в. 3, с. 486—489.
[6] Комолов В. Л., Яссиевич И. Н. Функция распределения электронов, разогретых светом, при взаимодействии с оптическими фононами. — ФТП, 1974, т. 8, в. 6, с. 1125—1133.
[7] Elabd H., Kosonocky W. F. — RCA Rev., 1982, v. 43, N 4, p. 569—589.

Получено 9.07.1987
Принято к печати 21.08.1987

ФТП, том 22, вып. 3, 1988

ДВУХУЗЕЛЬНАЯ МОДЕЛЬ БИПОЛЯРОНА МАЛОГО РАДИУСА

Петухов А. Г.

В последнее время большое внимание привлечено к исследованию биполяронов в различных материалах [1-3]. В 1975 г. Андерсон [4] для объяснения отсутствия сигнала ЭПР в халькогенидных стеклах предложил использовать модель биполярона малого радиуса. Согласно Андерсону [4], образование биполярона происходит при выполнении неравенства $U < 2W$, где U — хаббардовская энергия отталкивания электронов на дефекте, W — локальный поляронный сдвиг. Эта оценка, однако, получена без учета эффектов туннелирования электронов между локализованными состояниями. Поэтому представляет интерес проанализировать условия образования биполярона в рамках учитывающей туннелирование двухузельной модели, обобщив известную двухузельную модель полярона [5]. Далее будет показано, что двухузельная модель биполярона допускает точный анализ поведения адиабатических термов при $T=0$.

В модели Холстейна [5] предполагается, что электрон, локализованный на i-м узле, линейно связан с локальной решеточной модой u_i ($i=1, 2$). Гамильтониан задачи H_{tot} можно представить в виде $H_{\text{tot}}=H_0+H$, где H_0 не содержит электронных операторов и описывает смещенный гармонический осциллятор, соответствующий симметричной деформации $\bar{Q}={}^1/_2\,(u_1+u_2)$, а оператор H учитывает взаимодействие электронов с асимметричной деформацией $Q=u_1-u_2$ [5]. С учетом членов, описывающих локальные многоэлектронные эффекты [4],

$$H=\frac{P^2}{2\mu}+\frac{1}{2}\mu\omega^2Q^2-\frac{1}{2}\lambda Q\sum_{\sigma}(n_{1\sigma}-n_{2\sigma})+V\sum_{i\neq j,\,\sigma}a^+_{i\sigma}a_{j\sigma}+U\sum_{i}n_{i\uparrow}n_{i\downarrow}+$$
$$+C\sum_{i\neq j,\,\sigma,\,\sigma'}n_{i\sigma}n_{j\sigma'},\tag{1}$$

где $i=1,\ 2$; $n_{i\sigma}=a^+_{i\sigma}a_{i\sigma}$ — число заполнения i-го одноэлектронного состояния со спином σ; $a^+_{i\sigma}$ и $a_{i\sigma}$ — соответствующие операторы рождения и уничтожения; P — импульс, сопряженный с координатой Q; ω — частота локального фонона; μ — приведенная масса; λ — деформационный потенциал; V — интеграл туннелирования между локализованными состояниями $|1\rangle$ и $|2\rangle$; U — внутрицентровая хаббардовская энергия; C — межцентровый кулоновский интеграл.

Очевидно, что биполярному соответствует значение $N=\sum\limits_{i\sigma}n_{i\sigma}=2$ (для $N=1, 3$ задача сводится к двухузельной модели электронного или дырочного полярона). Частичная диагонализация гамильтониана (1) для $N=2$ проводится так же, как и в случае двухатомной молекулы (см., например, [6]). При этом энергии триплетных состояний легко определяются $E_t^n = C + \hbar\omega\,(n + {}^1/_2)$, а синглетные состояния описываются системой уравнений для трех связанных осцилляторов со смещенными положениями равновесия (рис. 1). Вводя операторы псевдоспина, запишем гамильтониан синглетных состояний H_s в виде

$$H_s = \frac{P^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 Q^2 - \lambda Q S_z + \bar{U} S_z^2 + 2 V S_x \tag{2}$$

Здесь S_z и S_x — спиновые операторы для частицы с $s=1$ в циклическом базисе [7], $\bar{U} = U - C$. Таким образом, двухузельная модель биполярона свелась к спин-полевой задаче с $s=1$ (случаю полярона отвечает $s={}^1/_2$ [8]). Отметим, что термодинамическое среднее $\langle S_z\rangle = {}^1/_2 \langle n_{1\sigma} - n_{2\sigma}\rangle$. Следовательно, решения

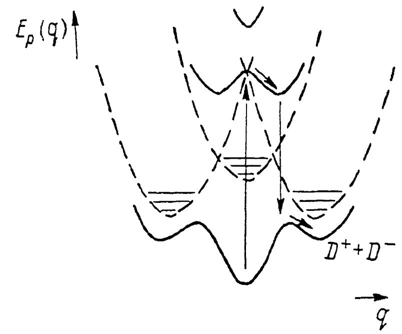

Рис. 1. «Затравочные» кривые адиабатических потенциалов при $V=0$ и $\bar{U} < 2W$ (штриховые линии); перестроенные адиабатические потенциалы для области *II* на фазовой диаграмме и $\bar{U} < 2W$ (сплошные).

Стрелками показан фотоиндуцированный переход в метастабильное биполяронное состояние, соответствующий образованию пары близких D-центров в халькогенидном стекле [9].

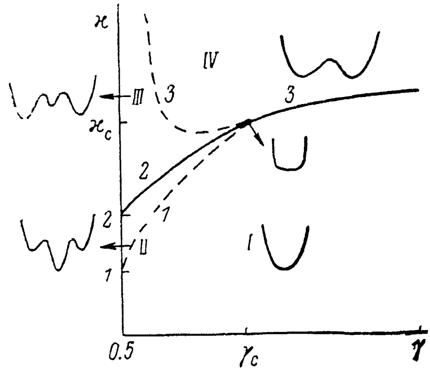

Рис. 2. Фазовая диаграмма адиабатического потенциала основного состояния.

Уравнения кривых *1—3* даются формулами (6).

с $\langle S_z\rangle \neq 0$ отвечают образованию биполярона. Применяя к (2) адиабатическое приближение, которое формально соответствует предельному переходу $\mu \to \infty$, получим

$$H_s^{\rm ad} = 2Wq^2 - 4WqS_z + \bar{U} S_z^2 + 2 V S_x, \tag{3}$$

где $W = \lambda^2/4\mu\omega^2$ — поляронный сдвиг, и $Q = q\lambda/\mu\omega^2$. Вычисление с помощью (3) свободной энергии и минимизация ее по q дают соотношение $q_{\min} = \langle S_z\rangle$, подстановка которого в (3) приводит к хорошо известной форме гамильтониана в приближении среднего поля.

Проанализируем спектр этого гамильтониана при $T=0$, когда $\langle S_z\rangle$ есть среднее по основному состоянию. Используя явный вид операторов псевдоспина, можно получить два набора решений для уровней энергии E электронного гамильтониана $H_{\rm el} = H_s^{\rm ad}(q_{\min}) - 2W\langle S_z\rangle^2$:

$$E_{1,2} = \frac{\bar{U}}{2}(1 \mp 2\gamma), \quad E_3 = \bar{U}, \quad (\langle S_z\rangle = 0), \tag{4}$$

$$E^3 - (\bar{U} - 4W)\,E^2 - 2V^2\bar{U} = 0, \quad (\langle S_z\rangle \neq 0), \tag{5}$$

где $\gamma = ({}^1/_4 + 4V^2/\bar{U}^2)$, а $\langle S_z\rangle = [\Delta(E)/E]^{1/2}/4W$, $\Delta(E) = \prod_{i=1}^{3}(E - E_i)$, E — корень уравнения (5). Энергии, даваемые формулами (4) и уравнением (5), отвечают экстремумам адиабатических потенциалов основного и возбужденных состояний $E_p^i(q)$ при $q=0$ и $q \neq 0$ соответственно [$E_p^i(q)$ — собственное значение оператора (3) при произвольном q].

В зависимости от соотношения между параметрами $\bar{U}$, V и W адиабатический потенциал основного состояния может быть одно-, двух- или трехъямным. Его качественное поведение удобно проанализировать по следующей схеме: 1) подстановка значения $E_p = U(1-2\gamma)$ в секулярное уравнение для гамильтониана (3) дает биквадратное уравнение относительно q, которое имеет 0, 4 или 2 вещественных корня, в зависимости от того, является ли состояние с $\langle S_z \rangle = 0$ основным, метастабильным или неустойчивым; 2) с помощью уравнения (5) устанавливается критерий появления метастабильного состояния с $\langle S_z \rangle \neq 0$. Описанный анализ позволяет построить фазовую диаграмму адиабатического потенциала основного состояния в пространстве двух безразмерных управляющих параметров γ и $\varkappa = 4W/\bar{U}$ (рис. 2). Кривые на фазовой плоскости описываются уравнениями

$$\varkappa = \begin{cases} 1 + {}^3/_2\,(\gamma^2 - {}^1/_4)^{1/_3}, & (1) \\ {}^1/_2\gamma + {}^3/_4 + (\gamma + {}^1/_2)^{1/_2}, & (2) \\ \gamma\,(2\gamma + 1)/(2\gamma - 1). & (3) \end{cases} \tag{6}$$

В тройной точке $\gamma_c = 1 + \sqrt{5}/2$, $\varkappa_c = {}^1/_4\,(7 + 3\sqrt{5})$ происходит касание кривых. Сплошная линия на рис. 2 разделяет области, для которых в основном состоянии $\langle S_z \rangle = 0$ и $\langle S_z \rangle \neq 0$. При ее пересечении слева или справа от тройной точки адиабатический потенциал меняется, как при фазовом переходе первого или второго рода соответственно. В области *III* имеется метастабильное состояние с $\langle S_z \rangle = 0$, а в области *II* — метастабильное биполяронное состояние.

Предложенную модель можно рассматривать как модель пары двухэлектронных центров с сильным электрон-фононным взаимодействием. Такими центрами являются, например, D-центры в халькогенидных стеклах или в аморфном кремнии. В халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП) для изолированного D-центра справедливо неравенство $\bar{U} < 2W$ (отрицательная андерсоновская корреляция). Поэтому пары, содержащие достаточно удаленные D-центры, будут соответствовать области *III* на фазовой диаграмме. Сближению центров отвечают увеличение интеграла туннелирования и переход из области *III* в область *II* на фазовой диаграмме при $\varkappa < \varkappa_c$ (рис. 2). Следовательно, в материале ХСП могут присутствовать пары близких D-центров, адиабатический потенциал которых является трехъямным и отвечает области *II* на фазовой диаграмме. Для таких пар основным является ковалентное «бездефектное» состояние, а биполяронное состояние с переносом заряда метастабильно. Данный факт позволяет микроскопически обосновать модель фотостимулированного образования пары близких D-центров, предлагавшуюся ранее для объяснения низкотемпературных фотоструктурных превращений в ХСП [9] (рис. 1).

В заключение отметим, что предложенная формулировка двухузельной модели биполярона в виде спин-полевой задачи может оказаться весьма полезной при исследовании динамики биполяронов малого радиуса, термоактивационное движение которых наблюдалось экспериментально, например, в оксидных стеклах WO_3 [10].

Литература

[1] Cohen M. N., Economou E. N., Soukoulis C. M. — Phys. Rev., 1984, v. B29, N 8, p. 4496—4499.
[2] Hiramoto H., Toyozawa L. — J. Phys. Soc. Japan, 1985, v. 54, N 1, p. 245—259.
[3] Brazovskii S., Kirova N., Yakovenko V. — Sol. St. Commun., 1985, v. 55, N 3, p. 187—190.
[4] Anderson P. W. — Phys. Rev. Lett., 1975, v. 34, N 15, p. 953—955.
[5] Holstein T. — Phil. Mag., 1978, v. B37, N 1, p. 49—62.
[6] Huang C., Moriarti J. A., Sher A., Breckenridge R. A. — Phys. Rev., 1975, v. B12, N 12, p. 5395—5406.
[7] Варшалович Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К. Квантовая теория углового момента. Л., 1975. 439 с.
[8] Feinberg D., Ranninger J. — Physica, 1984, v. D14, p. 29—49.
[9] Street R. A. — Phys. Rev., 1978, v. B17, N 10, p. 3984—3995.
[10] Rice T. M., Sneddon L. — Phys. Rev. Lett., 1981, v. 47, N 10, p. 689—693.

Одесский государственный университет
им. И. И. Мечникова

Получено 6.08.1987
Принято к печати 21.08.1987