

УДК 539.21 : 537.1

ПЕРЕСКОКОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ МАЛЫХ ПОЛЯРОНОВ С ВНУТРИУЗЕЛЬНЫМ ПРИТЯЖЕНИЕМ (БИПОЛЯРОНЫ)

В. В. Брыжин

Предложена теория прыжковой проводимости в системах с сильной электрон-фононной связью и внутриузельным межэлектронным притяжением. Токотенос осуществляется монополяронами и биполяронами малого радиуса, а также процессами их взаимного превращения. Притяжение реализуется вследствие виртуального обмена фононами между поляронами. Показано, что основной вклад в токотенос во всем температурном интервале дают монополяронные прыжки, а наличие биполяронных отражается только на температурной зависимости концентрации неспаренных состояний. Зависимость проводимости от температуры имеет активационный характер с температурой T_0 , вблизи которой меняется энергия активации (зависимость $\ln \sigma$ от $1/T$ имеет излом). Величина T_0 зависит от концентрации носителей тока. Обсуждаются пути экспериментального обнаружения биполяронных состояний посредством комбинации измерений проводимости, парамагнитной восприимчивости, магнетосопротивления, поглощения света, ЭПР, термоэдс.

В материалах с достаточно узкими электронными зонами косвенное взаимодействие носителей тока (через фононы, спиновые или экситонные возбуждения и т. п.) приводит к их притяжению и, как следствие, к возможности образования локальных пар в реальном пространстве. Интерес к этому явлению сейчас резко возрос в связи с открытием высокотемпературной сверхпроводимости, так как спаривание в реальном пространстве может обеспечить малые значения корреляционной длины, что обычно сопутствует ВТСП. Интенсивно изучаются фазовые переходы в сверхпроводящее (или зарядоупорядоченное) состояние за счет локализованных пар вследствие виртуального обмена фононами (биполяронные состояния) [1-3], спиновых, экситонных и других возбуждений. Следует заметить, что спаривание в реальном пространстве реализуется, по-видимому, лишь в узкозонных материалах, так как по мере роста ширины зоны притяжение между частицами на малых расстояниях сменяется отталкиванием [4]. В частности, не реализуется биполяронное состояние большого радиуса [5].

Важную информацию о характере сверхпроводящего перехода может дать исследование кинетических коэффициентов выше точки перехода, поскольку локальные пары сохраняются и при разрушении конденсата. В ВТСП материалах, в частности, наблюдают сравнительно малую холловскую подвижность ($\leq 1 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) [6], что указывает на малую длину свободного пробега (меньше или порядка постоянной решетки), т. е. на неприменимость стандартной картины зонного токотеноса.

Одной из наиболее популярных моделей малой подвижности в кристаллах является модель поляронов малого радиуса (ПМР) [7, 8]. Однако теория ПМР строилась в основном в рамках одноэлектронного приближения без учета биполяронного спаривания. В последнее время появилось достаточно много экспериментальных указаний на то, что малые биполяроны образуются в Ti_4O_7 и Fe_3O_4 , ниобате лития, соединениях бора, ванадиевых бронзах, BaTiO_3 , окислах вольфрама [9-16], а также в органических квазиодномерных структурах [17-20]. Используется биполяронная

модель и при изучении движения тяжелых частиц (примеси ${}^3\text{He}$ в ${}^4\text{He}$, диффузии атомов водорода на поверхности металла и т. п.).

В связи с этим начала интенсивно развиваться и теория малых биполяронов: построение эффективного биполяронного гамильтониана и исследование биполяронной зоны [21-25], изучение вероятностей межузельных биполяронных перескоков [25-27], поглощение света [28].

В настоящей работе приводится теория статической прыжковой проводимости в системах с сильной электрон-фононной связью и внутримузельным притяжением, состоящих из биполяронов и монополяронов малого радиуса. Основным результатом работы является утверждение, что основной вклад в проводимость дают монополяронные перескоки, несмотря на то что число монополяронов экспоненциально мало по сравнению с числом биполяронов. Причиной тому оказывается слишком большая энергия активации для биполяронного прыжка. Наличие же в системе биполяронов сказывается на температурной зависимости числа монополяронов, участвующих в токопереносе. В этом смысле ситуация подобна реализуемой в несобственных полупроводниках. Температурная зависимость электропроводности имеет активационный характер, причем зависимость $\ln \sigma$ от $1/T$ при некоторой температуре T_0 , зависящей от числа носителей, имеет излом. Подобные закономерности наблюдались в LiNbO_3 [13, 16]. Что касается ВТСП материалов, то они, как правило, не обнаруживают активационной зависимости проводимости, а поэтому и биполяронный механизм токопереноса в них маловероятен.

1. Модельный гамильтониан и выражение для тока

При расчете прыжковой проводимости гораздо удобнее в начале расчета включать электрическое поле E в нулевой гамильтониан, а линеаризацию по E проводить в конце вычислений, чем с самого начала пользоваться теорией линейного отклика. В соответствии с этим будем исходить из выражения для плотности тока j в виде

$$j = \frac{1}{V} \frac{dD}{dt} \Big|_{t \rightarrow \infty} = \frac{e}{V} \sum_{m, \sigma} R_m \frac{dn_{m\sigma}}{dt}, \quad (1)$$

где V — объем системы; e — заряд электрона; t — время; R_m — радиус-вектор узла решетки m ; D — дипольный момент системы носителей; $n_{m\sigma}$ — зависящая от времени вероятность заполнения узла m электроном со спином σ . Формула (1) предполагает, что при $t < 0$ система находилась в термодинамическом равновесии и электрическое поле отсутствовало. При $t=0$ скачком включается E , в системе возникает ток, который после переходного процесса принимает искомое стационарное значение (при $t \rightarrow \infty$). В соответствии с этим $n_{m\sigma}(t)$ определяется выражением

$$n_{m\sigma} = Z^{-1} \text{Sp} \left\{ e^{-\beta \mathcal{H}} e^{iHt/\hbar} a_{m\sigma}^+ a_{m\sigma} e^{-iHt/\hbar} \right\}, \quad (2)$$

где \mathcal{H} — полный гамильтониан электрон-фононной системы в отсутствие поля; Z — статсумма; $H = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_E$, причем \mathcal{H}_E — гамильтониан, описывающий взаимодействие электрона с полем

$$\mathcal{H}_E = -E\hat{D}, \quad \hat{D} = e \sum_{m, \sigma} R_m \hat{n}_{m\sigma}, \quad (3)$$

\hat{D} — оператор дипольного момента, $\hat{n}_{m\sigma} = a_{m\sigma}^+ a_{m\sigma}$.

В качестве \mathcal{H} используем фреilihольский гамильтониан после полярного канонического преобразования [7, 8]

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ph} + \mathcal{H}' - \frac{1}{2} U \sum_{m, \sigma} \hat{n}_{m\sigma} \hat{n}_{m\sigma} - E_p \sum_{m, \sigma} \hat{n}_{m\sigma}, \quad (4)$$

где \mathcal{H}_{ph} — гамильтониан фононного поля; U — энергия внутриузельного взаимодействия, состоящая из кулоновского расталкивания и притяжения за счет виртуального обмена фононами $U=2(E_p - v_c)$. Ниже считаем, что $U > 0$ (притяжение); $E_p = 1/2N \cdot \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} |\gamma_{\mathbf{q}}|^2$ — поляронный сдвиг; N — полное число узлов; $\gamma_{\mathbf{q}}$ — безразмерная константа электрон-фононной связи; $\omega_{\mathbf{q}}$ — частота фонона с импульсом \mathbf{q} ,

$$\mathcal{H}' = \sum_{m, m', \sigma} \hat{\Phi}_{mm'} a_{m'}^{\dagger} a_{m\sigma},$$

$$\hat{\Phi}_{mm'} = J_{mm'} \exp \left\{ \sum_{\mathbf{q}} [\Delta_{mm'}(\mathbf{q}) b_{\mathbf{q}}^{\dagger} - h. c.] \right\}. \quad (5)$$

Здесь $J_{mm'}$ — резонансный интеграл, описывающий затравочную электронную зону,

$$\Delta_{mm'}(\mathbf{q}) = u_{m\mathbf{q}} - u_{m'\mathbf{q}}, \quad u_{m\mathbf{q}} = -\frac{\gamma_{\mathbf{q}}^*}{\sqrt{2N}} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{R}_m), \quad (6)$$

$b_{\mathbf{q}}^{\dagger}$ — оператор рождения фонона.

В (4) опущено межузельное электрон-электронное взаимодействие. В теории ПМР гамильтониан \mathcal{H}' считается малой величиной и по нему строится теория возмущений.

2. Уравнение баланса в биполярной модели

Следующим шагом в решении проблемы тока является составление уравнений движения для функции $n_{m\sigma}$. Эта задача может быть решена на основе поляронной диаграммной техники [7, 8]. При этом лестничное суммирование диаграммного ряда (по степеням J) приводит к зацепляющей системе уравнений для диагональных (входящих в (1)) и недиагональных по узлам компонент матрицы плотности. Недиагональные компоненты описывают квантовомеханическое распывание электронного волнового пакета и в конечном итоге ответственны за туннельный механизм переноса. В модели ПМР он доминирует в области низких температур. Ниже мы ограничиваемся вкладом в перенос лишь от классических межузельных перескоков, а поэтому недиагональные компоненты матрицы плотности не учитываем. Уравнения движения без учета квантовомеханического распывания можно построить исходя из наглядных соображений, не прибегая к громоздкой процедуре суммирования диаграммных рядов. Кроме всего прочего, этот метод имеет то преимущество, что он не опирается на конкретный вид гамильтониана, а поэтому результаты справедливы для любой системы локализованных на узле носителей тока с внутриузельным притяжением, в результате которого возникают локальные пары.

Для построения уравнения баланса электронной плотности на узле удобно ввести четыре оператора узельного заполнения

$$\hat{f}_{m0} = (1 - \hat{n}_{m\uparrow})(1 - \hat{n}_{m\downarrow}), \quad \hat{f}_{m2} = \hat{n}_{m\uparrow}\hat{n}_{m\downarrow},$$

$$\hat{f}_{m\uparrow} = \hat{n}_{m\uparrow}(1 - \hat{n}_{m\downarrow}), \quad \hat{f}_{m\downarrow} = \hat{n}_{m\downarrow}(1 - \hat{n}_{m\uparrow}), \quad (7)$$

где \hat{f}_{m0} — оператор «нуля» на узле; \hat{f}_{m2} — оператор «двойки» (биполярона); $\hat{f}_{m\sigma}$ — оператор, описывающий наличие на узле одного электрона со спином σ при отсутствии второго электрона. Эти четыре оператора удовлетворяют соотношениям

$$\hat{f}_{m0} + \hat{f}_{m\uparrow} + \hat{f}_{m\downarrow} + \hat{f}_{m2} = 1, \quad \hat{f}_{m\uparrow} + \hat{f}_{m\downarrow} + 2\hat{f}_{m2} = \sum_{\sigma} \hat{n}_{m\sigma} \equiv \hat{n}_m. \quad (8)$$

Построим теперь уравнения баланса для $f_{m\uparrow}$, $f_{m\downarrow}$ и f_{m2} (уравнение для f_{m0} излишне вследствие первого из равенств (8)). Принцип получения

уравнения баланса для $f_{m\uparrow} \equiv \langle f_{m\uparrow} \rangle$ поясняется схемой электронных переходов (рис. 1). Соответствующее уравнение баланса имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{df_{m\uparrow}}{dt} = & \sum_{m'} \{ W_{m'm}^{pp} \langle f_{m'\uparrow} f_{m0} \rangle + W_{m'm}^{bp} \langle f_{m'2} f_{m0} \rangle + \\ & + W_{mm'}^{bp} \langle f_{m'0} f_{m2} \rangle + W_{mm'}^{pp} \langle f_{m'\uparrow} f_{m2} \rangle - W_{mm'}^{pp} \langle f_{m'0} f_{m\uparrow} \rangle - \\ & - W_{mm'}^{pq} \langle f_{m'\downarrow} f_{m\uparrow} \rangle - W_{m'm}^{pb} \langle f_{m'\downarrow} f_{m\uparrow} \rangle - W_{m'm}^{pp} \langle f_{m'2} f_{m\uparrow} \rangle \}. \end{aligned} \quad (9)$$

При получении (9) учтены только одноэлектронные переходы (т. е. диаграммы в наиниже, втором, приближении по \mathcal{H}^0 (5)). Уравнение записано в марковском приближении, когда производная по времени от функции распределения зависит от распределения в тот же момент времени, а не от интеграла по всем предшествующим временам [8]. Вероятности $W_{m'm}^{pp}$ описывают прыжок с узла m' на m из однократно запол-

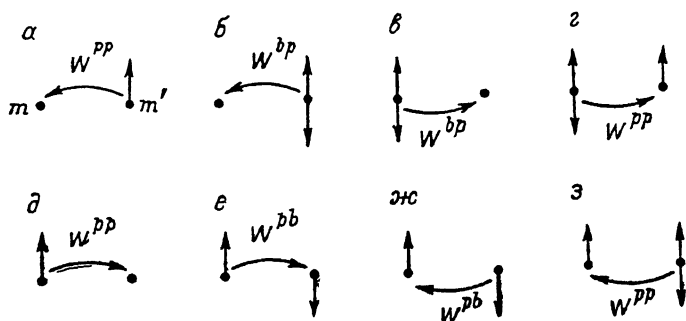


Рис. 1. Схема электронных переходов уравнения баланса для (9).

Переходы $a-z$ описывают приход (входят в уравнение со знаком +), $\delta-z$ — уход (знак -). Стрелки обозначают спин электрона.

ненного состояния в пустое (a, δ на рис. 1) электрона или дырки (z, ε); $W_{m'm}^{pb}$ соответствуют прыжку из однократно заполненного в однократно заполненное — образование биполярона из двух монополярона ($e, \text{жс}$); $W_{m'm}^{bp}$ — диссоциация биполярона на два монополярона (b, ε). Конкретный вид этих вероятностей зависит от гамильтониана взаимодействия (5) и обсуждается ниже.

Как видно из (9), уравнение баланса связывает одноузельную электронную плотность $f_{m\uparrow}$ с двухчастичными плотностями, т. е. это уравнение не замкнуто. Поэтому в принципе нужно составлять уравнения для двухчастичных функций, которые окажутся связанными с трехчастичными и т. д., образуя бесконечную цепочку. Обрывание такой цепочки дает возможность получить ответ в виде ряда по степеням концентрации электронов. Ниже мы применим традиционное расщепление двухчастичных функций типа

$$\langle f_{m'\uparrow} f_{m0} \rangle = f_{m'\uparrow} f_{m0} \quad (10)$$

и т. д., что соответствует предположению о зависимости вероятности перехода не от среднего значения от мгновенного заполнения начального и конечного состояний, а от произведения средних этих величин. Несмотря на неконтрольный характер этого приема, он имеет два преимущества. Во-первых, он прост и нагляден, а во-вторых, дает точные ответы в обоих предельных случаях $n_m \ll 1$ и $2-n_m \ll 1$. Уравнение для $f_{m\downarrow}$ составляется подобно (9) и отличается от него заменой $\uparrow \rightleftharpoons \downarrow$.

Схема электронных переходов, дающих вклад в уравнение для f_{m2} , приведена на рис. 2. Соответствующее уравнение имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{d f_{m2}}{d t} = & \sum_{m'} \{ W_{m m'}^{p b} \langle \hat{f}_{m' \downarrow} \hat{f}_{m \uparrow} \rangle + W_{m' m}^{p b} \langle \hat{f}_{m' \uparrow} \hat{f}_{m \downarrow} \rangle + W_{m' m}^{p p} \langle \hat{f}_{m' 2} \hat{f}_{m \uparrow} \rangle + \\ & + W_{m' m}^{p p} \langle \hat{f}_{m' 2} \hat{f}_{m \downarrow} \rangle + W_{m' m}^{b b} \langle \hat{f}_{m' 2} \hat{f}_{m 0} \rangle - 2 W_{m m'}^{b p} \langle \hat{f}_{m' 0} \hat{f}_{m 2} \rangle - \\ & - W_{m m'}^{p p} \langle \hat{f}_{m' \uparrow} \hat{f}_{m 2} \rangle - W_{m m'}^{p p} \langle \hat{f}_{m' \downarrow} \hat{f}_{m 2} \rangle - W_{m m'}^{b b} \langle \hat{f}_{m' 0} \hat{f}_{m 2} \rangle \}. \end{aligned} \quad (11)$$

Следует заметить, что в (11) учтены двухэлектронные переходы δ и κ , описывающие перескок биполярона как единого целого с вероятностью W^{bb} . Так как \mathcal{H}' (5) описывает одноэлектронный переход, то W^{bb} отлична от нуля лишь в четвертом порядке теории возмущений (см. [25] и ниже).

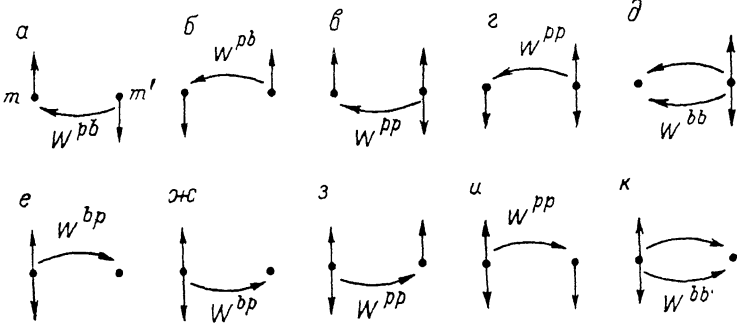


Рис. 2. Схема электронных переходов уравнения баланса для (11).

Переходы $a-\delta$ — приходные (со знаком +); $e-\kappa$ — уходные (со знаком -); δ, κ — двухэлектронные (прыжок биполярона).

Поскольку в выражение для тока (1) входит величина n_m , то удобно получить уравнение именно для нее. Складывая уравнения для $f_{m\uparrow}$ и $f_{m\downarrow}$ (9) и f_{m2} (11) в соответствии со вторым из равенств (8), имеем

$$\begin{aligned} \frac{d n_m}{d t} = & 2 \sum_{m'} \{ W_{m' m}^{p p} \langle \hat{f}_{m' \uparrow} \hat{f}_{m 0} + \hat{f}_{m' 2} \hat{f}_{m \uparrow} \rangle - W_{m m'}^{p p} \langle \hat{f}_{m' 0} \hat{f}_{m \uparrow} + \hat{f}_{m' \downarrow} \hat{f}_{m 2} \rangle + \\ & + W_{m m'}^{b p} \langle \hat{f}_{m' 2} \hat{f}_{m 0} \rangle - W_{m m'}^{b p} \langle \hat{f}_{m' 0} \hat{f}_{m 2} \rangle - (W_{m m'}^{p b} - W_{m m'}^{p b}) \langle \hat{f}_{m' \uparrow} \hat{f}_{m \uparrow} - \hat{f}_{m' \downarrow} \hat{f}_{m \downarrow} \rangle + \\ & + W_{m' m}^{b b} \langle \hat{f}_{m' 2} \hat{f}_{m 0} \rangle - W_{m m'}^{b b} \langle \hat{f}_{m' 0} \hat{f}_{m 2} \rangle \}, \end{aligned} \quad (12)$$

где введены новые операторы

$$\hat{f}_{m \pm} = 1/2 (\hat{f}_{m \uparrow} \pm \hat{f}_{m \downarrow}). \quad (13)$$

Заметим, что рассматриваемая модель не учитывает спиновой релаксации, вследствие чего величина $\sum_m f_{m\sigma}$ является интегралом движения.

3. Линеаризация уравнений движения и перескоковая проводимость

С учетом расщепления (10) уравнения (9), (11) представляют собой нелинейные уравнения диффузии во внешнем электрическом поле E (напомним, что E включено в нулевой гамильтониан и от него зависят вероятности перескока). В пределе слабых полей (закона Ома) эти уравнения можно линеаризовать. При наличии E с учетом пространственной однородности задачи вероятности перескока всех типов удовлетворяют соотношению детального равновесия

$$W_{m' m} / W_{m m'} = \exp \{ -e E (R_{m'} - R_m) \beta \}. \quad (14)$$

Удобно ввести симметризованные вероятности прыжков

$$W_{m' m}^{\pm} = 1/2 (W_{m' m} \pm W_{m m'}). \quad (15)$$

При этом W^+ (W^-) являются симметричными (антисимметричными) функциями \mathbf{E} , и в соответствии с (14)

$$W_{m'm}^- = W_{m'm}^+ \text{th } [^{1/2}e\mathbf{E}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_{m'})\beta].$$

В линейном приближении по \mathbf{E} имеем

$$W_{m'm}^- = ^{1/2}e\mathbf{E}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_{m'})w_{m'm}\beta, \quad (16)$$

где $w_{m'm} = w_{mm'}$ — вероятность перескока в отсутствие поля ($W_{m'm}^+$ при $\mathbf{E}=0$). Равенство (16) позволяет произвести линеаризацию (12) по полю. Для этого представим среднее заполнение в виде суммы равновесной части (при $\mathbf{E}=0$) и малой, линейной по \mathbf{E} , добавки

$$f_{m\pm} = f_{\pm} + \varphi_{m\pm}, \quad f_{m2} = f_2 + \varphi_{m2}, \quad f_{m0} = f_0 + \varphi_{m0}, \quad n_m = n + \nu_m, \quad (17)$$

причем равновесные значения f_{\pm} , f_2 , f_0 и n не зависят от m . Конкретный их вид будет приведен ниже. В результате в линейном по \mathbf{E} приближении уравнение (12) принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{d\nu_m}{dt} = 2 \sum_{m'} \{ e\mathbf{E}\beta(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_{m'}) [w_{m'm}^{pp}f_+ (f_2 + f_0) + w_{m'm}^{pb} (f_+^2 - f_-^2) + (w_{m'm}^{bp} + w_{m'm}^{bb}) f_0 f_2] + \\ + w_{m'm}^{pp} [f_+ (\varphi_{m'2} - \varphi_{m'0} - \varphi_{m2} + \varphi_{m0}) + (f_0 - f_2) (\varphi_{m'+} - \varphi_{m+})] + \\ + (w_{m'm}^{bp} + w_{m'm}^{bb}) [f_2 (\varphi_{m0} - \varphi_{m'0}) + f_0 (\varphi_{m'2} - \varphi_{m2})] \}. \end{aligned} \quad (18)$$

Это уравнение должно быть дополнено линеаризованными уравнениями для φ_{m+} , φ_{m-} и φ_{m2} (9), (11). Соответствующая система легко разрешается переходом в импульсное представление. Однако, как мы сейчас увидим, для нахождения тока эту процедуру можно не проводить.

Умножим (18) на \mathbf{R}_m и просуммируем по m . В результате имеем

$$\begin{aligned} \sum_m \mathbf{R}_m \frac{d\nu_m}{dt} = \frac{V}{e} \mathbf{j} = \beta \sum_{m, m'} (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_{m'}) \{ [e\mathbf{E}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_{m'})] [w_{m'm}^{pp}f_+ (f_0 + f_2) + \\ + w_{m'm}^{pb} (f_+^2 - f_-^2) + (w_{m'm}^{bp} + w_{m'm}^{bb}) f_0 f_2] + \beta^{-1} [w_{m'm}^{pp} (f_+ (\varphi_{m2} - \varphi_{m'2} - \varphi_{m0} + \varphi_{m'0}) + \\ + (f_0 - f_2) (\varphi_{m'+} - \varphi_{m+})] + \\ + (w_{m'm}^{bp} + w_{m'm}^{bb}) (f_2 (\varphi_{m'0} - \varphi_{m0}) + f_0 (\varphi_{m2} - \varphi_{m'2})) \}. \end{aligned}$$

Учитывая, что $w_{m'm}$ зависит только от разности узлов, можно убедиться в том, что выражение в фигурных скобках после суммирования по m и m' обращается в нуль. Это свойство позволяет получить выражение для тока без детальной информации о виде φ_m . Ограничиваясь прыжками между ближайшими соседями в кубической решетке, имеем для электропроводности

$$\sigma = \frac{2e^2 a^2}{v_a kT} \{ w^{pp} f_+ (f_0 + f_2) + w^{pb} (f_+^2 - f_-^2) + (w^{bp} + w^{bb}) f_0 f_2 \}, \quad (19)$$

где a — постоянная решетки, v_a — объем элементарной ячейки, $v_a = a^3$, w есть вероятности прыжков между ближайшими соседями.

Заметим, что в силу детального равновесия в процессе распада и образования биполяронов w^{pb} и w^{bp} связаны соотношением

$$w^{bp}/w^{pb} = \exp(-U/kT), \quad (20)$$

где U — энергия биполяронного спаривания (см. (4)).

4. Вероятности прыжков и температурная зависимость проводимости

Для выяснения температурной зависимости нужно найти вид равновесных заполнений узлов, а также вероятностей перескоков. Выпишем здесь функции заполнений для гамильтониана (4) с учетом внешнего магнитного поля \mathbf{H} , взаимодействующего со спинами

$$f_0 = Z^{-1} \exp(-\mu/kT), \quad f_+ = Z^{-1} \exp(-U/2kT) \operatorname{ch}(\mu_B H/kT), \\ f_- = Z^{-1} \exp(-U/2kT) \operatorname{sh}(\mu_B H/kT), \quad f_2 = Z^{-1} \exp(\mu/kT), \quad (21)$$

где

$$Z = 2 \{ \operatorname{ch}(\mu/kT) + \operatorname{ch}(\mu_B H/kT) \exp(-U/kT) \},$$

здесь μ_B — магнетон Бора; μ — химпотенциал, связанный со средним заполнением узла n соотношением

$$n = 2(f_+ + f_2) = 1 + Z^{-1} 2 \operatorname{sh}(\mu/kT). \quad (22)$$

Начало отсчета уровня химпотенциала выбрано так, чтобы при $n=1$ $\mu=0$. Отметим, что имеет место тождество

$$(f_+^2 - f_-^2)/(f_+ f_2) = \exp(-U/kT), \quad (23)$$

которое вместе с соотношением (20) дает возможность упростить выражение для σ (20), исключив вероятность перескока w^{pp}

$$\sigma = \frac{2e^2 a^2}{v_a kT} \{ w^{pp} f_+ (f_0 + f_2) + (2w^{bp} + w^{bb}) f_0 f_2 \} = \\ = \frac{2e^2 a^2}{v_a kT Z^2} \{ 2w^{pp} \operatorname{ch}(\mu/kT) + 2w^{bp} + w^{bb} \}, \quad (24)$$

где

$$\lambda = \operatorname{ch}(\mu_B H/kT) \exp(-U/2kT). \quad (25)$$

Обратимся теперь к расчету вероятностей перескока. Для этого воспользуемся диаграммной техникой ПМР [7, 8]. Исследование начнем с одноэлектронных переходов w^{pp} , w^{pb} и w^{bp} . Они в наимизшем приближении по \mathcal{H}' (5) описываются диаграммами (рис. 3, а). По сравнению со стандартной теорией наличие дополнительного члена ($\sim U$) в (4), описывающего внутриузельные корреляции, приводит к тому, что каждой точке сопоставляется дополнительный множитель $\exp(\pm iUt/\hbar)$ (знак «+» соответствует случаю, когда узлы m и m' однократно заняты, т. е. прыжок сопровождается образованием биполярона, w^{pb} ; знак «-» описывает w^{bp} , узел m двукратно занят, m' пуст либо наоборот). В случае же, когда узел m однократно занят, а m' пуст или двукратно занят (или наоборот), новых множителей не возникает. Таким образом, одноэлектронные вероятности перехода описываются выражением

$$w = \frac{J^2}{\hbar^2} e^{-2S_T} \int_{-\infty}^{\infty} dt \left[\exp \left\{ \pm \frac{iU}{\hbar} t + \sum_{\mathbf{q}} \frac{|\gamma_{\mathbf{q}}|^2 (1 - \cos \mathbf{q}\mathbf{g})}{N \operatorname{sh}(\hbar\omega_{\mathbf{q}}/2kT)} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \cos \omega_{\mathbf{q}} \left(t + \frac{i\hbar}{2kT} \right) \right\} - 1 \right]. \quad (26)$$

Здесь J — резонансный интеграл между ближайшими соседями, $\omega_{\mathbf{q}}$ — частота оптического фонона,

$$S_T = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{q}} |\gamma_{\mathbf{q}}|^2 (1 - \cos \mathbf{q}\mathbf{g}) \operatorname{cth}(\hbar\omega_{\mathbf{q}}/2kT) \quad (27)$$

— фактор, сужающий затравочную электронную зону за счет поляронного эффекта. Для w^{pp} в (26) следует положить $U=0$, для w^{pb} выбирать знак «+», а для w^{bp} — знак «-».

Выражение для w (26) формально совпадает с вероятностью перескока для ПМР в переменном поле после замены $U/\hbar \rightarrow \omega$ [7, 8]. Интегриро-

вание по методу перевала в области высоких температур $2kT > \hbar\omega_q$ дает

$$w = \frac{J^2 \sqrt{\pi}}{2\hbar \sqrt{E_a} kT} \exp \left\{ -\frac{(4E_a \mp U)^2}{16E_a kT} \right\}, \quad (28)$$

где E — энергия активации для однополяронных перескоков

$$E_a = \frac{1}{4N} \sum_q |\gamma_q|^2 \hbar\omega_q (1 - \cos qg). \quad (29)$$

Обратимся теперь к изучению биполярного прыжка w^{bb} . На языке стандартной техники ПМР он описывается двухчастичной диаграммой с четырьмя точками взаимодействия (рис. 3, б; состояние m' двукратно занято, а m — пустое). Можно найти эту вероятность и с по-

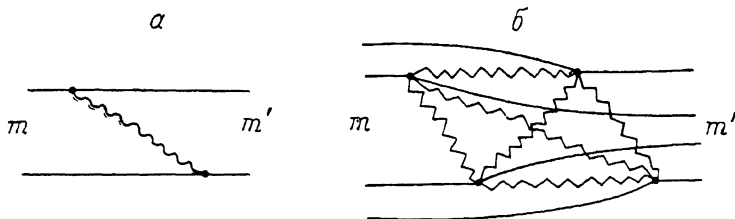


Рис. 3. Диаграммы, описывающие вероятности одноэлектронного (а) и двухэлектронного (биполярного) (б) прыжков.

Сплошные линии — электронные, волнистые — фононные связи [7, 8].

мощью эффективного биполярного гамильтониана [25]. Не останавливаясь здесь на деталях расчета, приведем прямо результат [25]

$$w^{bb} = \frac{16\pi^{3/2} J^4 \sqrt{kT}}{\hbar^3 \omega_0^3 \sqrt{E_a} (U + 4E_a)} \exp \left\{ -\frac{(U + 4E_a)^2}{16E_a kT} \right\}, \quad (30)$$

где ω_0 — предельное значение частоты оптического фюнона. Согласно (26) и (30), $w^{bb}/w^{bp} \sim J^2 kT / (\hbar\omega_0)^2 (U + 4E_a)$ (напомним, что это справедливо при $2kT > \hbar\omega_0$). В принципе величина этого параметра может быть любой. Однако наиболее важным обстоятельством является то, что w^{bp} и w^{bb} имеют одинаковую энергию активации прыжка, равную $E_a (1 + U/4E_a)^2$. Ниже для упрощения расчетов будем считать, что $w^{bp} > w^{bb}$. Однако это предположение не отразится на конечном результате, так как вклады в проводимость от обоих этих процессов окажутся экспоненциально малыми по сравнению со вкладом от монополяронных прыжков w^{pp} . Итак, используя (28) и опуская вклад от w^{bb} , выражение для электропроводности (24) можно привести к виду

$$\sigma = \sigma_0 \frac{4}{Z^2} \left\{ \text{ch}(\mu/kT) \text{ch}(\mu_B H/kT) + \exp\left(-\frac{U^2}{16E_a kT}\right) \right\} \exp\left\{-\frac{2E_a + U}{2kT}\right\}, \quad (31)$$

где σ_0 — безактивационная часть проводимости

$$\sigma_0 = \frac{e}{v_a} \frac{ea^2}{\hbar} \frac{\sqrt{\pi} J^2}{2kT \sqrt{E_a} kT}. \quad (32)$$

Как видно из (31), вклад от прыжков с распадом и возникновением биполяронов (а следовательно, и биполяронов как целого) экспоненциально мал по сравнению с монополяронным переносом, если $U^2 > > 16E_a kT$. В отсутствие кулоновского расталкивания $U = 2E_p$ (см. раздел 1), $E_p \simeq 2E_a$ (ср. (4) и (29)). В этом случае приведенное неравенство принимает вид $E_a > kT$, что в теории ПМР выполняется всегда. Рост кулоновского расталкивания приводит к повышению роли прыжков

с диссоциацией биполяронов. Пренебрегая экспоненциально малым вкладом в (31), имеем

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \frac{\lambda \operatorname{ch}(\mu/kT)}{[\lambda + \operatorname{ch}(\mu/kT)]^2}. \quad (33)$$

Проводимость в этой форме учитывает только монополярный перенос, а наличие биполяронов отражается только на температурной зависимости числа монополяронов, участвующих в токопереносе.

Для получения конкретной температурной зависимости σ нужно найти зависимость химпотенциала от T . Ограничимся ниже случаем не зависящей от температуры концентрации носителей (например, полностью иоцищенные донорные центры). Выражая из (22) μ через n , имеем

$$\exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) = \frac{\lambda}{2-n} \left\{ \left[(1-n)^2 + \frac{n(2-n)}{\lambda^2} \right]^{1/2} - (1-n) \right\}. \quad (34)$$

Теперь обратимся к рассмотрению двух предельных случаев.

1) Предел не слишком малых концентраций электронов (или дырок), $n(2-n) \gg \lambda^2 \sim \exp(-U/kT)$. Согласно (34), в этом случае $\exp(\mu/kT) \sim \sqrt{n/(2-n)}$ и

$$\sigma \simeq \sigma_0 \sqrt{n(2-n)} \operatorname{ch}\left(\frac{\mu_B H}{kT}\right) \exp\left\{-\frac{2E_a + U}{2kT}\right\}. \quad (35)$$

Подчеркнем, что этот предельный случай характеризуется тем, что в системе имеется значительно больше биполяронов, чем монополяронов.

2) Малые концентрации электронов или дырок (или достаточно высокие температуры), $n(2-n) \ll \lambda^2$. В этом случае $\exp(|\mu|/kT) \simeq 2\lambda/\nu \gg 1$, где $\nu = n$ при $n \ll 1$ и $\nu = 2-n$ при $2-n \ll 1$. Отсюда

$$\sigma \simeq \sigma_0 \gamma \exp(-E_a/kT). \quad (36)$$

Этот предел соответствует малому числу биполяронов по сравнению с числом монополяронов, а электропроводность в форме (36) полностью согласуется с прыжковой проводимостью в стандартной модели ПМР [7, 8].

5. Обсуждение полученных результатов

Итак, температурная зависимость σ в биполярной системе обладает характерной температурой T_0

$$kT_0 = U/\ln[1/n(2-n)], \quad (37)$$

разделяющей две характерные области (рис. 4). При $T > T_0$ проводимость описывается (36) с характерной энергией E_a . Здесь в системе практически отсутствуют биполяроны. Важно заметить, что эта область температур реализуется лишь в том случае, когда заполнение узлов доста-

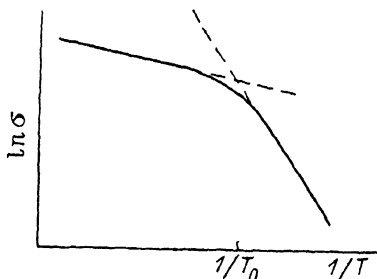


Рис. 4. Схематическое изображение зависимости $\ln \sigma$ от обратной температуры в биполярной модели. Характерная температура T_0 задана равенством (37).

точно мало (или близко к 2), так что условие (37) выполнимо, несмотря на то что $U \gg kT_0$.

При $T < T_0$ происходит вымораживание монополярных состояний и температурная зависимость σ принимает форму (35). При этом возрастает энергия активации и становится равной $E_a + U/2$. Эта ситуация напоминает несобственные полупроводники, что излом зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ связан не с изменением в подвижности, а со статистикой.

При промежуточных значениях n температура T_0 становится слишком высокой ($kT_0 \sim U$), вследствие чего излом на зависимости $\ln \sigma$ от $1/T$ наблюдаться не будет. В этом случае по температурной зависимости σ невозможно обнаружить наличие биполяронов в системе, а во всем температурном интервале энергия активации будет равной $E_a + U/2$.

Помощь в наблюдении биполяронов в этом случае может оказать изучение магнетосопротивления и магнитной восприимчивости. Согласно (35), при $T > T_0$ должно наблюдаться отрицательное магнетосопротивление $\rho_H/\rho = (\text{ch}(\mu_B H/kT))^{-1}$, что не свойственно монополярным системам, так как в них проводимость не зависит от числа электронов со спином вниз и вверх. При наличии же биполяронов с ростом H растет число монополярных состояний. Следует отметить, что магнитное поле в принципе может сказываться на σ не только через взаимодействие со спином, но и через фазовый множитель, возникающий в гамильтониане \mathcal{H}' (5) при включении H [7, 8]. Этот множитель ответствен за эффект Холла в модели ПМР. Однако этот эффект очень слаб, так как появляется при учете по крайней мере трехзельных перескоков. До сих пор, насколько нам известно, такой эффект в теории ПМР не рассматривался.

Более удобным методом обнаружения биполяронов, пригодным при любом значении $\mu_B H/kT$, является измерение температурной зависимости парамагнитной восприимчивости. Поскольку плотность магнитного момента равна $\mu_B 2f^-/v_a$, то, согласно (21), магнитная восприимчивость χ есть

$$\chi = \frac{\mu_B^2}{kT v_a} \frac{\exp(-U/2kT)}{\text{ch}(\mu/kT) + \exp(-U/2kT)}. \quad (38)$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \chi &\approx \frac{\mu_B^2}{kT v_a} \sqrt{n(2-n)} \exp(-U/2kT), \quad T < T_0, \\ \chi &\approx (\mu_B^2/kT v_a) n, \quad T > T_0. \end{aligned} \quad (39)$$

Активационная зависимость χ при $T < T_0$ описывает вымораживание монополяронов, а зависимость типа Кюри при $T > T_0$ соответствует не зависящей от T их концентрации. Комбинация измерений восприимчивости и электропроводности позволяет определить отдельно энергию биполярного спаривания и энергию активации подвижности монополяронов E_a .

Заключение о наличии в системе биполяронов, по-видимому, можно сделать и по температурной зависимости сигнала ЭПР, который подобно χ пропорционален концентрации монополяронов, а поэтому при $T < T_0$ тоже должен характеризоваться активационной зависимостью типа $\exp(-U/2kT)$.

Напомним, что сделанные выводы о температурной зависимости σ тесно связаны с предположением о независимости полной концентрации носителей от T . Если же n зависит от T , то выражения (35), (36) и (39) сохраняются, но в них n уже не константа. Экспериментально $n(T)$ можно изучать посредством измерения температурной зависимости термоэдс S , но соответствующей последовательной теории в настоящее время не существует. В [26], впрочем, приводится формула $S \approx (k/e) \ln f_+$, вывод которой тесно связан с введением квазиуровней Ферми для монополяронов и биполяронов. Активационную зависимость магнитной восприимчивости, определяющую энергию связи биполярона, наблюдали в $M_x V_2 O_5$ [15].

Изучение биполярного спаривания можно проводить также исследованием частотной зависимости поглощения света, на которой должен находиться гауссовский пик на частоте $\hbar\omega = 4E_a + U$, соответствующей оптической диссоциации биполярного состояния [13, 28].

- [1] Alexandrov A., Ranninger J. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. N 4. P. 1796—1801; V. 24. N 3. P. 1164—1169.
- [2] Chakraverty B. K., Ranninger J. // Phil. Mag. B. 1985. V. 52. N 3. P. 669—678.
- [3] Александров А. С., Самарченко Д. А., Травень С. В. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. № 3. С. 1007—1019.
- [4] Bishop M. F., Overhauser A. W. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. N 8. P. 3627—3637.
- [5] Hiromoto H., Toyozawa L. // J. Phys. Soc. Jap. 1985. V. 54. N 1. P. 245—259.
- [6] Allen P. B., Pickett W. E. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 13. P. 7482—7490.
- [7] Сб. Полярны / Под ред. Ю. А. Фирсова. М.: Мир, 1975.
- [8] Böttger H., Bryksin V. V. Hopping conduction in solids. Berlin, Akademie-Verlag, 1985.
- [9] Schlenker C., Morezio M. // Phil. Mag. B. 1980. V. 42. N 3. P. 453—472.
- [10] Chakraverty B. K. // Phil. Mag. B. 1980. V. 42. N 3. P. 473—478.
- [11] Мойжес Б. И., Супрун С. Г. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 3. С. 896—897.
- [12] Schirmer O. F., Salje E. // J. Phys. C. 1980. V. 13. N 36. P. L1067—L1072.
- [13] Koppitz J., Schirmer O. F., Kuznetsov A. I. // Preprint, 1987.
- [14] Howard L. A., Beckel C. L., Emin D. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 17. P. 9265—9270.
- [15] Chakraverty B. K., Sienko H. J., Bonnerot J. // Phys. Rev. B. 1978. V. 17. N 10. P. 3781—3789.
- [16] Nagel P. The Hall effect and its applications / Ed. C. L. Chien, C. R. Westgate. N. Y., Plenum Press, 1980. P. 253.
- [17] Kaufman J. H., Colaneri N., Scott J. C., Street G. B. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. N 10. P. 1005—1008.
- [18] Бразовский С. А., Кирова Н. А. // Письма ЖЭТФ. 1981. Т. 33. № 1. С. 6—10.
- [19] Roth S. // Physica B+C. 1984. V. 127. N 1—3. P. 151—157.
- [20] Colaneri N., Nowak M., Spiegel D., Hotta S., Heeger A. J. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 15. P. 7964—7968.
- [21] Cohen M. H., Economou E. N., Soukalis C. M. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. N 8. P. 4496—4499.
- [22] Александров А. С., Кабанов В. В. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 4. С. 1129—1135.
- [23] Кугель К. И., Хомский Д. И. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. № 3. С. 987—1005.
- [24] Педан А. Г. // ФНТ. 1986. Т. 12. № 7. С. 709, 717.
- [25] Брыксин В. В., Гольцев А. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1476—1486.
- [26] Брыксин В. В., Волошин В. С. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 4. С. 2357—2365.
- [27] Kuroda L., Mills D. L. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. N 12. P. 7624—7635.
- [28] Брыксин В. В., Волошин В. С., Райцев А. В. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 5. С. 1427—1434.

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

Поступило в Редакцию
28 ноября 1988 г.