

ЭКСИТОНЫ, ПОЛЯРОНЫ И БИПОЛЯРОНЫ В ПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРАХ

С. А. Бразовский, Н. Н. Кирова

Предложена теория эффекта Пайерлса для систем с невырожденным основным состоянием. Полученные результаты объясняют различие оптических свойств транс- и цис-полиацетилена и непарамагнитную природу основных носителей тока в широком классе полимеров. Обсуждается проблема экспериментальной идентификации заряженных бозе-частиц и возможность сверхпроводимости в слабо легированных полимерах.

1. Экспериментальные исследования проводящих полимеров [1] указывают на то, что кинетика спиновых и зарядовых возбуждений осуществляется различными носителями, обладающими также свойствами поляронов сильной связи. Эти результаты можно объяснить в рамках модели Пайерлса. Теоретические исследования [2 – 6] показывают, что для несоизмеримых систем типа КСР (класс А) и для полимера

trans - $(\text{CH})_x$ (класс В) электронные возбуждения являются либо заряженными бесспиновыми (В), либо несущими спин незаряженными (А, В) солитонами, разделяющими домены с противоположными знаками $-\Delta_0$ параметра димеризации $\Delta(x)$. За счет поляронного эффекта [2] эти возбуждения обладают меньшей энергией, чем свободные электроны или дырки. Экспериментальные данные [7] по полимерам полипирол, полифенилен и cis - $(\text{CH})_x$ (класс С) также свидетельствуют о том, что носители тока в них являются бесспиновыми частицами. Однако в этих веществах, как показано ниже, существование изолированного солитона (доменной стенки) невозможно ввиду отсутствия вырождения основного состояния системы. В настоящей работе представлена теория равновесного состояния Пайерлса и элементарных возбуждений для систем класса С.

2. Простейшая модель полимеров классов В и С соответствует trans - и cis-модификациям $(\text{CH})_x$. Если в случае В димеризация и соответствующая щель Δ_0 являются результатом спонтанного нарушения симметрии в результате взаимодействия π -электронов с деформацией решетки (эффект Пайерлса), то в случае С имеется также внешняя димеризация под влиянием скелета σ -связей. В этом случае щель Δ является комбинацией двух источников: внешнего вклада Δ_e от жесткого полимерного скелета и внутреннего вклада Δ_i от спонтанной деформации, стабилизированной взаимодействием с π -электронами. Выбрав $\Delta_e > 0$, получим $\Delta(x) = \Delta_e + e^{i\phi} \Delta_i(x)$, где ϕ - сдвиг фаз между матричными элементами потенциалов Δ_i и Δ_e . Величина $\phi = \text{const}$ так же, как и Δ_e , определяется атомной структурой полимера. Функционал энергии системы имеет вид

$$U\{\Delta\} = \sum_{E_\mu < \zeta} E_\mu \{\Delta(x)\} + \int dx \frac{\Delta_i^2(x)}{g^2},$$

где g - константа взаимодействия электронов с деформацией Δ_i , E_μ - собственные энергии заполненных состояний уравнения Дирака, описывающего π -электроны в поле потенциала димеризации $\Delta(x)$, ζ - уровень Ферми. Для однородного состояния $\Delta(x) = \text{const}$, $|\Delta| = \bar{\Delta}$ мы получаем

$$U/L = (\bar{\Delta}^2 / \pi v_F) [\lambda^{-1} - \ln(W/\bar{\Delta}) - 1/2] - \frac{2\Delta_e \cos \phi}{g^2} (\bar{\Delta}^2 - \Delta_e^2 \sin^2 \phi)^{1/2} + \frac{\Delta_e^2}{g^2} \cos 2\phi, \quad (1)$$

где $\lambda = g^2 / \pi v_F$ и W - энергия порядка ширины π -зоны. В равновесии $(\partial U / \partial \bar{\Delta})_{\Delta_e, \phi} = 0$ при $\bar{\Delta} = \bar{\Delta}_0$, откуда

$$(\bar{\Delta}_0^2 / \Delta_e^2 - \sin^2 \phi)^{1/2} \ln(\bar{\Delta}_0 / \Delta_0) = (\cos \phi) / \lambda. \quad (2)$$

Здесь $\Delta_0 = W \exp\{-1/\lambda\}$ - щель в пределе $\Delta_e = 0$ (trans = $(\text{CH})_x$). Абсолютный минимум (1) согласно (2) всегда лежит при $\bar{\Delta}_0 > \Delta_0$, $\Delta_e \sin \phi$

и $\bar{\Delta}_0 > \Delta_e$ пока $\bar{\Delta} \ll W$. В пределе $\phi = \pi/2$ $|\bar{\Delta}| = \max \{ \Delta_e, \Delta_0 \}$ т. е.

$\Delta_i = \pm \sqrt{\bar{\Delta}_0^2 - \Delta_e^2}$ при $\Delta_e < \Delta_0$ и спонтанная димеризация отсутствует $\Delta_i = 0$ при $\Delta_e > \Delta_0$. При $\phi \neq \pi/2$ всегда $\Delta_i \neq 0$. В случае $\text{cis}-(\text{CH})_x$ можно ожидать, что как Δ_e , так и Δ_i возникают в основном за счет изменения длин связей, что соответствует $\phi = 0$. В изомерах $(\text{CH})_x$ $2\bar{\Delta}_0 \approx 2\text{эВ}$, $2\Delta_0 \approx 1,5\text{эВ}$, т.е. в $\text{cis}-(\text{CH})_x$ $\Delta_i/\Delta_e = 3/\lambda - 1 = 5$ — димеризация в основном остается спонтанной. Вообщем из (2) видно, что $\Delta_i > \Delta_e$ уже при $\bar{\Delta}_0 < (\Delta_0 W)^{1/2}$, т.е. в полупроводниковых полимерах имеется широкая область параметров, где эффект спонтанной пайерлсовской димеризации Δ_i сравним или превышает внешний эффект Δ_e .

Неоднородные автолокализованные состояния, являющиеся стационарными носителями заряда и (или) спина, также являются экстремалами функционала (1), их можно найти с помощью методов, описанных в [4, 8]. При небольшом числе захваченных фермионов (электронов ν_e и дырок ν_h) $\nu = \nu_e + \nu_h = 0; 1; 2$; точное решение для $\Delta_i(x)$ имеет вид

$$\Delta_i(x) = \delta_\infty \{ 1 - \text{th} \alpha [\text{th}(x/\xi + a/2) - \text{th}(x/\xi - a/2)] \} - \Delta_e \cos \phi$$

$$\delta_\infty = (\bar{\Delta}^2 - \Delta_e^2 \sin^2 \phi)^{1/2}, \quad \xi = \xi_\infty \text{cth} \alpha, \quad \xi_\infty = v_F / \delta_\infty, \quad (3)$$

где a — произвольный параметр. При $a \ll 1$ $\xi \approx \xi_\infty / a \gg \xi_\infty$, $(\Delta_i - \delta_\infty) / \delta_\infty \approx -2a^2 [1 + \text{ch} \frac{2ax}{\xi}]^{-1}$ и (4) описывает мелкий полярон. При $a \gg 1$, $\xi \approx \xi_\infty$ и (4) имеет вид двух доменных стенок на расстоянии $a = \xi_\infty a$. Энергия локальных состояний есть $\pm E_b = \pm (\bar{\Delta}^2 \sin^2 \phi + \delta_\infty^2 \text{ch}^{-2} a)^{1/2}$, их числа заполнения $\nu_+ = \nu_e, \nu_- = 2 - \nu_h$, $\nu_e + \nu_h = 2 + \nu_+ - \nu_- = \nu$. Полная энергия возбуждения есть

$$E_\nu = \frac{4}{\pi} \bar{\Delta} \left[\left\{ \frac{\pi}{4} \nu \cos \beta + \sin \beta - \beta \cos \beta \right\} + \gamma \{ a - \text{th} \alpha \} \right], \quad (4)$$

где

$$\cos \beta = (\sin^2 \phi + \delta_\infty^2 / \bar{\Delta}^2 \text{ch}^2 a)^{1/2}; \quad \gamma = \Delta_e \cos \phi / \lambda \bar{\Delta}.$$

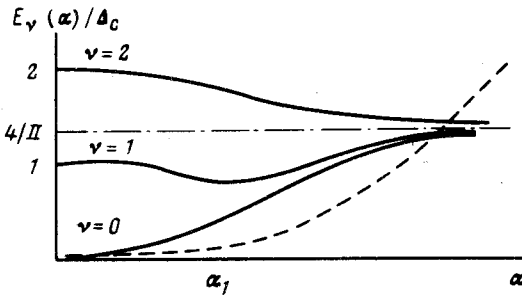
$E_\nu(a)$ достигает минимума $E_\nu = E_\nu(a_\nu)$ при $a = a_\nu$, определяемом из уравнения

$$(\delta_\infty^2 / \bar{\Delta}^2 - \sin^2 \beta) (\nu - (4/\pi) \beta) = 4\gamma (\delta_\infty / \bar{\Delta}) \sin \beta \cos \beta. \quad (5)$$

Заряд и дипольный момент возбуждения равны (при $\phi = 0$, $P_\nu = 0$)

$$e^* = (\nu_e - \nu_h) e; \quad P_\nu(a) = (e \xi_\infty a) [2\beta/\pi - \nu] \frac{2 \delta_\infty (\bar{\Delta}^2 - \delta_\infty^2)}{\bar{\Delta}^2 \sin 2\beta}. \quad (6)$$

Термы $E_\nu(a)$ показаны на рисунке сплошными линиями в пределе $\gamma = 0$ (класс В). Пунктиром показан график дополнительного слагаемого в (4) $E_c(a) \sim \gamma$, отличного от нуля для систем класса С при $\phi \neq \pi/2$.



Если $\gamma \ll 1$, то $\alpha_2 \gg 1$ и возбуждение можно рассматривать как связанное состояние двух доменных стенок. При этом $E_2(\alpha) \approx \mathcal{F}\alpha$, где $\mathcal{F} = 4\gamma\bar{\Delta}/\pi\xi_\infty^2$ — не зависящая от расстояния сила притяжения между стенками. Согласно (6) заряды удаленных стенок равны $(\nu_e - 2\beta_\infty/\pi)e$ и $-(\nu_h - 2\beta_\infty/\pi)e$, где $\sin\beta_\infty = \delta_\infty/\bar{\Delta}_0$, что согласуется с результатами [4].

В отсутствие возбужденных частиц (нижняя кривая $\nu = 0$) доменные стенки притягиваются и при $\gamma = 0$, т.ч. щель становится однородной $\Delta(x) \equiv \bar{\Delta}_0$, если конечная длина цепочки или химические примеси не накладывают антисимметричных граничных условий [4, 6]. Для изолированного фермиона (средняя кривая $\nu = 1$) образуется поляронное состояние с $\alpha_1 = \text{arc ch}(2^{1/2})$, $E_b = 2^{-1/2}\bar{\Delta}$, $E_1 = 2^{3/2}\pi^{-1}\bar{\Delta} \approx 0,9\bar{\Delta}$ при $\gamma = 0$. Его свойства не меняются при переходе от класса В ($\gamma = 0$) к классу С. В отличие от изолированных доменных стенок для класса В, полярон несет как заряд $\pm e$, так и спин $1/2$. Для пары фермионов $e + e$, $e + h$, $h + h$ (верхняя кривая $\nu = 2$) формируются две отталкивающиеся при $\gamma = 0$ доменные стенки. Однако при $\gamma \neq 0$ образуется связанное состояние с $\alpha = \alpha_2(\gamma)$, определяемым из (5). Отметим, что согласно (2) не может быть $\gamma \gg 1$. При $\gamma \sim 1$ возрастает роль кулоновского отталкивания $U_Q \sim e^2/\epsilon\xi$, где ϵ — низкочастотная диэлектрическая проницаемость, в то время как $E_2 \approx \bar{\Delta}\xi_\infty^2/4\xi^2$. Грубая оценка дает $E_2 > U_Q$ при $\gamma e^2/\epsilon v_F < 1$. В противном случае нейтральная пара $\nu_e = \nu_h = 1$ будет моттовским экситоном, а заряженная (биполярон $\nu_e = 2, \nu_h = 0$ или $\nu_e = 0, \nu_h = 2$) распадается на два полярона ($\nu = 2$) $\rightarrow 2(\nu = 1)$.

Полученные результаты позволяют интерпретировать ряд экспериментальных данных: большое время фотоотклика в $\text{trans}-(\text{CH})_x$ [9] объясняется формированием за время $\tau \sim \omega_{ph}^{-1} \sim 10^{-13}$ сек разлетающихся доменных стенок. Потенциальный барьер отталкивающих стенок предотвращает пересечение областей локализации e и h , что задерживает их рекомбинацию. Экспоненциальный рост фотопроводимости в области от 1,1 до 1,5 эВ можно объяснить флуктуационным урбаховским поглощением [2] от порога рождения разделенных доменных стенок ($(4/\pi)\bar{\Delta}_0 \approx 1,0$ эВ) до рождения свободных e - h -пар. Отсутствие регистрируемой фотопроводимости [9] и напротив, наблюдение люминесценции [10] в $\text{cis}-(\text{CH})_x$ согласуется с принципом невылетаия. Сильное электрон-фононное взаимодействие проявляется в экспериментах по рамановскому рассеянию вблизи $2\bar{\Delta}_0$ [10].

Формирование поляронов сильной связи можно было бы обнаружить по подавлению их прямого оптического возбуждения и по сильной анизот-

ропии диффузии, регистрируемой по данным ЯМР для спиновой компоненты (поляроны с $\nu = 1$). Отсутствие фотопроводимости при выраженном пике поглощения может свидетельствовать об автолокализации $e-h$ пар. Рост проводимости при легировании или инъекции без увеличения парамагнитного отклика в системах класса С может указывать на образование $e-e$ (или $h-h$) биполяронов. Поскольку биполяроны являются бесспиновыми $s = 0$, заряженными $e^* = \pm 2e$ частицами, то возможен переход их газа с концентрацией $c \ll \xi_{\infty}^{-1}$ в сверхпроводящее состояние. Температуру перехода T_c можно оценить с помощью результатов ра-

боты [11]: $T_c / \delta_{\infty} \sim c \xi_{\infty} \left(\frac{\omega_i}{\delta_{\infty}} \right)^{2-2b} \left(\frac{w_{\perp}}{\delta_{\infty}} \right)^b$, где ω_i — частота фонона, соответствующего деформации Δ_i , w_{\perp} — частота перескоков биполяронов между нитями и $b \approx 2/3$.

Авторы выражают признательность И.Е.Дзялошинскому и Э.И.Рашба за интересные обсуждения.

Институт теоретической физики
им. Л.Д.Ландау
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
9 октября 1980 г.

Литература

- [1] A.J.Heeger, A.G.MacDiarmid. Препринт, 1980.
- [2] С.А.Бразовский. Письма в ЖЭТФ, 28, 656, 1978.
- [3] W.P.Su, J.R.Schriffer, A.J.Heeger. Phys. Rev.Lett., 71A, 152, 1979.
- [4] С.А.Бразовский. ЖЭТФ, 78, 677, 1980.
- [5] H.Takayama, Y.R.Lin-Liu, K.Maki. Phys. Rev. B., 21, 2388, 1980.
- [6] W.P.Su, J.R.Schriffer. Препринт, 1980.
- [7] M.Reo, S.Roth. Доклад на Международной конференции по низкоразмерным материалам. Helsingor, 1980.
- [8] С.А.Бразовский, С.А.Гордюнин, Н.Н.Кирова. Письма в ЖЭТФ, 31, 486, 1980.
- [9] S.Estemant, M.Ozaki, A.J.Heeger, A.G.MacDiarmid. Доклад на Международной конференции по низкоразмерным материалам. Helsingor, 1980.
- [10] L.S.Lichtmann, A.Sarhangi, D.B.Fitchen. ibid, 1980.
- [11] К.Б.Ефетов, А.И.Ларкин. ЖЭТФ, 69, 764, 1975.