


СОВМЕСТНОЕ ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО БЕСПОРЯДКА И ФОНОНОВ НА ПРОВОДИМОСТЬ СОЛЕЙ TCNQ

А. А. Гоголин, С. П. Золотухин, В. И. Мельников,
Э. И. Рашба, И. Ф. Щеголев

Исследована температурная зависимость комплексной проводимости солей TCNQ с хинолинием и акридинием, содержащих структурный беспорядок. Предложена интерпретация, основывающаяся на представлении о влиянии фононов на одномерную локализацию электронов: одни группы фононов разрушают, а другие – усиливают ее.

Среди солей TCNQ с высокой электропроводностью квазиодномерного типа имеются соединения со структурным беспорядком, вызванным хаотической ориентацией несимметричных катионов [1]. В этих соединениях естественно ожидать четкого проявления одномерной локализации электронов [2]. Мы приводим результаты измерений проводимости $\sigma(T)$ и диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ сложных солей TCNQ с хинолинием (Qn) и акридинием (Adz)¹⁾ и анализируем эти результаты на основе работ [3, 4], в которых построена теория электронной локализации и вычислена комплексная проводимость одномерного металла при слабом взаимодействии электронов с примесями и фононами. Температурный ход σ и ϵ' удается объяснить, если учесть, что фононы разных типов могут оказывать совершенно различное влияние на картину локализации, приводя в одних случаях к ее разрушению, а в других – к усилению.

Проводимость на постоянном токе σ_{dc} в интервале 10 – 300 К измерялась на монокристаллах по методике [5]. Для измерения σ и ϵ' на частоте 27,7 Гц в интервале 80 – 360 К использовалась разновидность метода, описанного в [6] и заключающегося в определении комплексной проводимости монокристаллических образцов в форме игл, помещенных в центре волновода перпендикулярно его широкой стенке. Образцы диаметром 15 – 25 мкм подклеивались к стенкам серебряной пастой. Ошибки измерений абсолютных величин σ и ϵ' , оцененные по разбросу данных на различных образцах, составляют соответственно 15 – 20 и 25 – 30%. Температурные зависимости воспроизводятся с гораздо лучшей точностью; это видно из рис. 1 – 3, на которых представлены данные для различных кристаллов, привязанные к соответствующим средним значениям²⁾.

¹⁾ Химическая формула:  . Эта соль описана здесь впервые.

²⁾ Для Qn(TCNQ)₂ использовано σ_{dc} из работы [5].

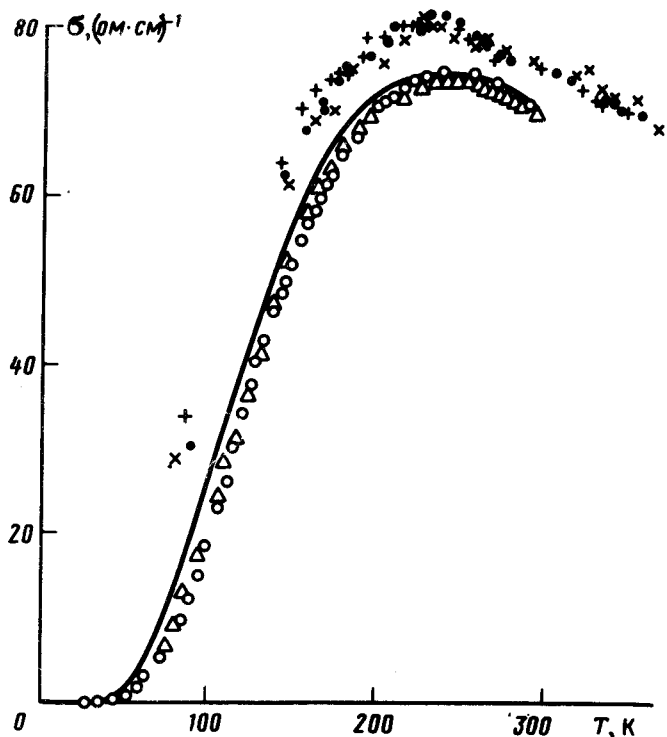


Рис. 1. Электропроводность $Qn(TCNQ)_2$: \circ, Δ — измерения на постоянном токе; $\bullet, +, \times$ — измерения на 27,7 Гц. Сплошная кривая — теория при $\omega_{ph}^0 = 350K$, $\omega_{ph}^1 = 500K$, $\Delta_{\omega} = 750K^1$

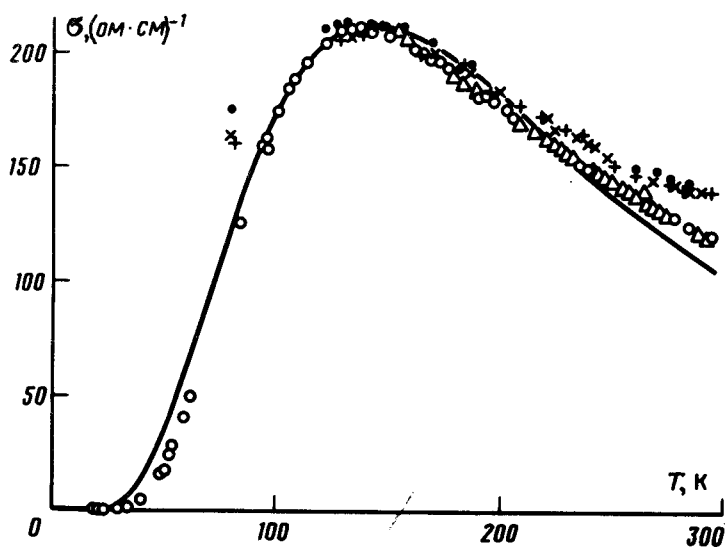


Рис. 2. Электропроводность $Adz(TCNQ)_2$: \circ, Δ — измерения на постоянном токе; $\bullet, +, \times$ — измерения на 27,7 Гц. Сплошная кривая — теория при $\omega_{ph}^0 = 225K$, $\omega_{ph}^1 = 405K$, $\Delta_{\omega} = 800K^1$

¹⁾ Превышение СВЧ проводимости над статической видимо в значительной мере связано с вкладом бесфононных переходов $\propto \omega^2$.

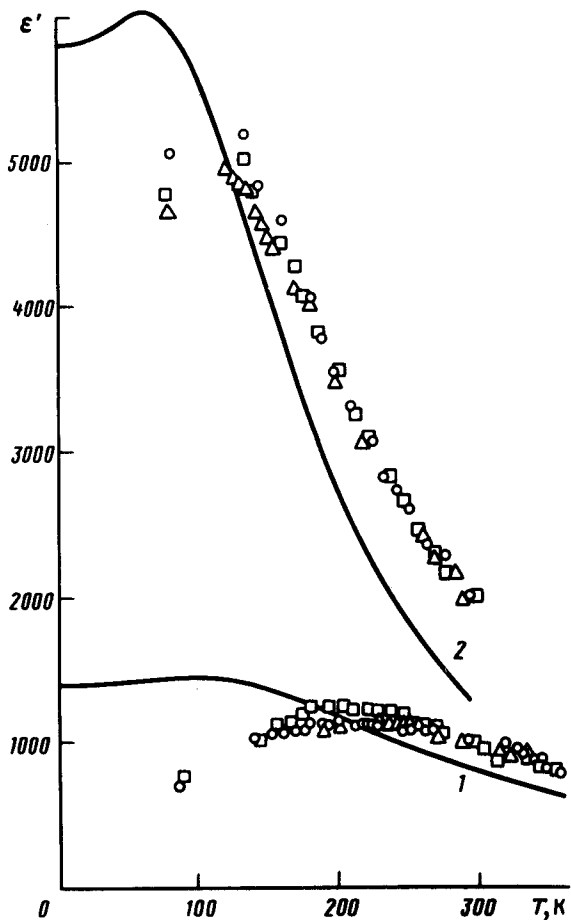


Рис. 8. Диэлектрическая проницаемость: 1 — $Qn(TCNQ)_2$, 2 — $Adz(TCNQ)_2$. Разными значками изображены данные для различных кристаллов. Сплошные кривые — теория. При обработке учтены поправки по параметру T/ϵ_F

При интерпретации результатов мы исходили из того, что выше 20К в солях этого класса нет фазовых переходов [7 — 10]. Поэтому быстрый рост σ с T при $T > 20К$ (рис. 1 и 2) естественно считать проявлением одномерной локализации. Поведение $\sigma \sim \exp\{- (T_0/T)^{1/2}\}$ [11, 12] согласуется с этой моделью и указывает, по-видимому, на роль эффектов протекания (percolation) при низких температурах. При более высоких температурах, где они несущественны, для низкочастотных ϵ' и σ можно воспользоваться теорией [3, 4]:

$$\epsilon' = 32\zeta(3)e^2 l_i^2 / \hbar S v_F, \quad \sigma = 8\zeta(3)e^2 l_i^2 \overline{l_{ph}^{-1}}(T) / \pi \hbar S, \quad (1)$$

где v_F — фермиевская скорость, l_i и l_{ph} — длины пробега для рассеяния на примесях и фононах, S — число нитей на 1 см^2 . Формулы (1) получены в предположении, что фермиевская энергия электронов ϵ_F и частота фононов ω_{ph} превышают \hbar/τ_i ($\tau_i = l_i/v_F$), $l_{ph} \gg l_i$ и $l_i \gg b$ где b — постоянная одномерной решетки. Выполнение этих критериев можно проверить, если определить v_F по магнитной восприимчивости [13]¹⁾, считая ее паулиевской, а l_i и l_{ph} — по (1) при $T \sim T_{max}$. Это

¹⁾ Для $Adz(TCNQ)_2$ мы использовали χ близкой по строению соли $Ad(TCNQ)_2$.

дает $v_F = 7 \cdot 10^6$ см/сек, $l_i \approx 9 \text{ \AA} \approx 2,5b$, $l_{ph} \approx 240b$, для $Q_n(\text{TCNQ})_2$ и $v_F = 6,4 \cdot 10^6$ см/сек, $l_i \approx 17 \text{ \AA} \approx 4,5b$, $l_{ph} \approx 350b$ для $\text{Adz}(\text{TCNQ})_2$. Видно, что $l_{ph} \gg l_i$, а l_i/b составляет несколько единиц. Длина локализации $l_{\text{лок}} = 4l_i$, определяемая по асимптотике электронной плотности $|\psi|^2$ [4], еще больше, так что предположение о слабости рассеяния качественно подтверждается. Однако случайный потенциал на узле, определяемый как $V^2 = \hbar^2 v_F / b \tau_i$ (ср. ф-лу (15) из [4]), составляет $\approx 800\text{K}$ для $Q_n(\text{TCNQ})_2$ и 550K для $\text{Adz}(\text{TCNQ})_2$ и сравним с соответствующими $\epsilon_F = 580$ и 530K , вычисленными по приведенным v_F для зоны с косинусоидальным законом дисперсии, заполненной на $1/4$. Поэтому борновское приближение, использованное в [3, 4], оказывается на пределе, и ф-лы (1) могут давать заметную погрешность.

Рост σ при $T < T_{max}$ связан с разрушением локализации из-за рассеяния на фононах. Эффективное ω_{ph}^* , определенное по зависимости $\lg \sigma_{dc}$ от $1/T$ [5] в области $T_{max} > T > 60\text{K}$, оказывается $\approx 300\text{K}$. Так как дебаевская частота $\omega_D \approx 70\text{K}$ [14], это означает, что в обсуждаемой области температур рассеяние на решеточных фононах невелико в сравнении с рассеянием на низкочастотных внутримолекулярных фононах. Эти фононы должны быть полносимметричного (ПС) типа, для которого электрон-фононная связь является линейной. Неэффективность решеточных фононов в рассеянии согласуется с оценками, сделанными выше: так как $\hbar/\tau_i \approx 350\text{K}$ заметно превышает ω_D , решеточные фононы являются адиабатическими и вызывают переходы лишь между относительно удаленными центрами с интенсивностью $\sim (\omega_D \tau_i)^2 \ll 1$ (аналогично известному закону $\sigma \sim \omega^2$ в проводимости).

Падение σ при $T > T_{max}$ не связано с разрушением локализации и выходом на обычный фононный механизм. Действительно: 1) при $T \sim T_{max}$ все еще $l_{ph} \gg l_i$; 2) длина пробега, оцененная по формуле $l = \pi \hbar \sigma S / 2e^2$, оказывается $\sim 1 \text{ \AA} < b$, что свидетельствует о неприменимости обычного кинетического уравнения¹⁾; 3) об этом же свидетельствуют и наблюдаемые $\epsilon' \gg 1$. Мы предполагаем, что падение σ при $T > T_{max}$ вызвано уменьшением длины локализации при повышении T и предлагаем ниже два механизма, обеспечивающих такое уменьшение.

Первый из них связан с влиянием неполносимметричных (НПС) внутримолекулярных фононов²⁾. Гамильтониан их взаимодействия с электроном $(\Delta_\omega / 2) a_n^+ a_n (c_n^+ + c_n)^2$ при $T < \omega_{ph}^*$ сводится к $\Delta_\omega a_n^+ a_n c_n^+ c_n$; здесь ω_{ph}^* — частота НПС фонона, Δ_ω — сдвиг частоты при переходе от молекулы к иону. В этом приближении наличие НПС фононов приводит к возникновению центров рассеяния с потенциалом Δ_ω и концентрацией, определяемой планковскими $\bar{N}(\omega_{ph}^*)$. В результате эффективная примесная длина пробега $l^{-1}(T) = l_i^{-1} + (l_{ph}^*)^{-1}$, $1/l_{ph}^* = b \Delta_\omega^2 \bar{N} / \hbar^2 v_F^2$.

¹⁾ Это замечание относится и к солям типа TTF-TCNQ и TTT-TCNQ с симметричными катионами.

²⁾ Своеобразный вклад НПС фононов в кинетику в другом контексте обсуждался в [15, 16].

Для TCNQ Δ_{ω} известно лишь для нескольких колебаний; согласно [17], максимальное измеренное $\Delta_{\omega} \approx 200\text{K}$.

Второй механизм заключается в том, что адиабатические решеточные фононы создают случайное квазистатическое поле, уменьшающее длину локализации. В этом случае (аналогично ф-ле (15) из [4])

$$1/l_{ph}^{\circ} = (1/\hbar v_F)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \langle H_{int}(x) H_{int}(0) \rangle \exp(2ik_F x) dx, \quad (2)$$

где H_{int} — потенциал, создаваемый смещением ядер. В приближении деформационного потенциала

$$\frac{1}{l_{ph}^{\circ}} = \frac{C^2}{2\hbar\rho v_F^2} \int \frac{d^2q_{\perp}}{(2\pi)^2} \frac{q^2}{\omega_q} (2N_q + 1) \sim \frac{C^2 T}{\hbar^2 \rho S v_F^2} \left(\frac{\overline{q}}{\omega_q} \right)^2, \quad (3)$$

где $\mathbf{q} = (2k_F, \mathbf{q}_{\perp})$, ρ — плотность, C — деформационный потенциал. При $C \sim 1 \text{ эВ}$ и $T \sim 300\text{K}$ (3) дает разумное значение $l_{ph}^{\circ} \sim 10\text{Å}$. Относительно большая роль этого механизма в узкозонных системах связана с тем, что v_F , как и ширина зоны, экспоненциально мало по перекрытию, а C такой малостью не обладает.

Теоретические кривые на рис. 1 – 3 отвечают схеме, в которой имеется один ПС фонон, разрушающий локализацию, и один НПС фонон, усиливающий ее. Основные качественные закономерности в $\sigma(T)$, а также падение $\epsilon'(T)$ при высоких температурах, описываются ими правильно. Значения параметров подобраны так, чтобы возможно лучше согласовать теорию с экспериментом. Учитывая крайнюю упрощенность схемы, на лучшее согласие рассчитывать трудно. Неестественно большим однако оказывается значение $\Delta_{\omega} \approx 800\text{K}$; это можно объяснить отчасти тем, что Δ_{ω} фактически включает в себя вклад от многих НПС фононов, а отчасти вкладом решеточных фононов. Единственная качественная закономерность, происхождение которой остается неясным, это падение ϵ' в сторону низких температур.

Итак, представление об электронной локализации с большими длинами порядка двадцати постоянных решетки, в сочетании с механизмами фононного усиления и подавления этой локализации, позволяет интерпретировать целый круг экспериментальных данных, включая высокие ϵ' и температурный ход σ и ϵ' .

Мы благодарны М.Л.Хидекею и Э.Б.Ягубскому за синтез образцов, Л.И.Буравову за измерения на постоянном токе и А.И.Ларкину за ценную дискуссию.

Институт теоретической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
24 октября 1975 г.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Литература

[1] И.Ф.Щеголев. Phys. Stat. Sol. (a), 12, 9, 1972.

[2] N.F.Mott, W.D.Twose. Adv. Phys., 10, 107, 1961.

- [3] В.Л.Березинский. ЖЭТФ, 65, 1251, 1973.
- [4] А.А.Гоголин, В.И.Мельников, Э.И.Рашба, ЖЭТФ, 69, 327, 1975.
- [5] Л.И.Буравов, Д.Н.Федутин, И.Ф.Щеголев. ЖЭТФ, 59, 1125, 1970.
- [6] J. Le Bot. Ann. Physique, 5-6, 463, 1956.
- [7] Л.Н.Булаевский, Р.Б.Любовский, И.Ф.Щеголев. Нисьма в ЖЭТФ, 16, 42, 1972.
- [8] Ф.Ф.Игошин, О.Н.Еременко, А.П.Кирьянов, И.Ф.Щеголев. Письма в ЖЭТФ, 19, 644, 1974.
- [9] В.Н.Топников, И.Ф.Щеголев. Письма в ЖЭТФ, 20, 404, 1975.
- [10] Ф.Ф.Игошин, А.П.Кирьянов, В.Н.Топников, И.Ф.Щеголев. ЖЭТФ, 68, 1203, 1975.
- [11] A.N. Bloch, R. B. Weisman, C.M. Varma. Phys. Rev. Lett., 28, 753, 1972.
- [12] J. N. Perlstein, M. J. Minot, V. Walatka. Mat. Res. Bull., 7, 309, 1972.
- [13] Л.Н.Булаевский, А.В.Зварькина, Ю.С.Каримов, Р.Б.Любовский, И.Ф.Щеголев. ЖЭТФ, 62, 725, 1972.
- [14] Л.Н.Булаевский, А.А.Гуссейнов, О.Н.Еременко, В.Н.Топников, И.Ф.Щеголев. ФТТ, 17, 781, 1975.
- [15] Э.И.Рашба. ЖЭТФ, 50, 1064, 1966.
- [16] R.W. Munn. W. Siebrand. J. Chem. Phys., 52, 47, 6391, 1970.
- [17] М.Г.Каплунов, Т.П.Панова, Э.Б.Ягубский, Ю.Г.Бородько. Журнал структурной химии, 13, 440, 1972.
-