

О ВОЗМОЖНОСТИ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ И ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ И АНОМАЛИЯХ КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОРЕЗИСТИВНЫХ СПЛАВОВ.

*М.И.Кацнельсон, А.В.Трефилов**

*Институт физики металлов УрО РАН
620219 Екатеринбург, Россия*

**Российский научный центр "Курчатовский институт"
123182 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 24 апреля 1995 г.

Предложен поляронный механизм, обеспечивающий существование двух групп квазиавтономных электронных состояний вблизи уровня Ферми в сплавах с особым структурным состоянием (наличие мелкодисперсных включений). Дано качественное объяснение необычной температурной зависимости проводимости, наблюдавшейся в титановых сплавах, $V_{1-x}Al_x$, и других высокорезистивных сплавах. Обсуждаются аномалии концентрационных зависимостей кинетических свойств, связанные с перколяцией в системе мелкодисперсных включений.

В целом ряде высокорезистивных металлических сплавов ($Ti_{1-x}Me_x$, где $Me - 3d$ -металл [1], $V_{1-x}Al_x$ [2]; качественно подобные кривые см. для $W_{1-x}Re_x$ [3] и $Cr_{1-x}Al_x$ [4]) наблюдалась необычная температурная зависимость статической проводимости $\sigma(T)$ вида

$$\sigma(T) = \sigma_0 + \sigma_1 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^\alpha \right] \quad (1)$$

($\alpha = 1/4$ согласно [1] и $\alpha = 1/2$ согласно [2]). При этом температурно зависящая часть $\sigma(T)$ интерпретировалась как моттовская проводимость с переменной длиной прыжка, обусловленная локализованными состояниями, которые сосуществуют на уровне Ферми (E_F) с делокализованными состояниями (см. [5,6]). Если всерьез относиться к выражению (1), которое действительно описывает экспериментальные данные в достаточно широком температурном интервале с высокой точностью [1,2], то предположение о сосуществовании локализованных и делокализованных состояний кажется почти неизбежным. В то же время, оно не укладывается в рамки общепризнанных представлений об электронной структуре разупорядоченных систем, так как требует очень сильного подавления гибридизации между двумя группами состояний [5]. До сих пор не удалось предложить конкретного физического механизма, обеспечивающего такое подавление, и тем самым, эмпирическое выражение (1) остается загадочным. В настоящей работе показано, что оно, по-видимому, может быть достаточно естественно объяснено в рамках картины структурного и электронного состояний высокорезистивных сплавов (ВРС), предложенной в [7]. Здесь же будут обсуждены в рамках этой картины аномалии концентрационных зависимостей магнитосопротивления [6] и термоэдс [2], наблюдаемые в ВРС.

Экспериментальные данные по ВРС на основе титана [8], $Cr_{1-x}Al_x$ [9], $V_{1-x}Al_x$ [2] и $W_{1-x}Re_x$ [3] свидетельствуют о наличии корреляции между необычной температурной зависимостью $\sigma(T)$ и особым структурным состоянием. Для титановых сплавов и $Cr_{1-x}Al_x$ - это наличие большого числа мелких областей "несовершенной" ω -фазы (подробнее см. [7]), в $W_{1-x}Re_x$ аналогичную

роль играют области χ -фазы, а в $V_{1-x}Al_x$ - гетерофазные флуктуации типа структуры Al_5 и $CsCl$. В [7] обсуждалась возможность размерного квантования в этих областях, связанная с их малыми размерами (20–60 Å для титановых сплавов) и с наличием глубокой псевдощели в электронной структуре ω -фазы вблизи E_F .

Покажем, что это предположение вместе с рядом естественных допущений дает возможность понять зависимость вида (1) и тем самым по новому взглянуть на проблему “сосуществования локализованных и делокализованных состояний в ВРС”

Согласно [7], в качестве нулевого приближения при описании электронной структуры титановых сплавов вблизи E_F мы имеем две группы электронных состояний: локализованные (“запертые”) в малых областях ω -включений с дискретным (за счет размерного квантования) энергетическим спектром и делокализованные состояния матрицы с ОЦК структурой (β -фаза). Следующий шаг состоит в оценке вероятности переходов из одних состояний в другие, то есть туннелирования через границу ω -областей. Для такой оценки используем модель с гамильтонианом вида

$$\hat{H} = \epsilon_0 a^+ a + \sum_i \lambda_i a^+ a (b_i^+ + b_i) + \sum_k \epsilon_k c_k^+ c_k + \sum_k V_k (c_k^+ a + a^+ c_k) + H_{ph}. \quad (2)$$

Аналогичная модель исследовалась в [10] в связи с проблемой промежуточной валентности, где центральным также является вопрос о сосуществовании локализованных и делокализованных состояний.

Здесь a^+ , c_k^+ , b_i^+ – операторы рождения локализованных электронов, зонных электронов с квазиимпульсом k и фононов (i – индекс фононной моды), соответственно; ϵ_0 , ϵ_k – энергии электронов, отсчитанные от E_F , λ_i и V_k – параметры электрон-фононного взаимодействия для локализованных электронов и гибридизации между локализованными и делокализованными состояниями; H_{ph} – гамильтониан фононов (который в [10] принимался гармоническим). Тогда затравочная ширина уровня ϵ_0 (в нашем случае проникаемость барьера) $\Gamma_0 = \pi \sum_k |V_k|^2 \delta(\epsilon_k)$, согласно [10], существенно перенормируется, если Γ_0 , $|\Delta| \leq \omega_{ph}$, где $\Delta = \epsilon_0 - E_p$ – положение локализованного уровня с учетом поляронного сдвига

$$E_p = \sum_i \lambda_i^2 \int_0^\infty d\omega \frac{\rho_i(\omega)}{\omega},$$

$\rho_i(\omega)$ – спектральная плотность i -го фонона, ω_{ph} – характерная частота фононов. Формальный анализ с помощью метода ренормгруппы приводит к выражению

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp(-\eta), \quad \eta = \sum_i \lambda_i^2 \int_{|\Delta|}^\infty d\omega \frac{\rho_i(\omega)}{\omega^2}, \quad (3)$$

справедливого при $\Gamma \ll |\Delta|$. В гармоническом приближении $\rho_i(\omega) = \delta(\omega - \omega_i)$ и $\eta \sim E_p/\omega_{ph} \gg 1$. В нашем случае электроны, локализованные в ω -областях, должны достаточно сильно взаимодействовать со смещениями $\beta \rightarrow \omega$ типа, что видно из достаточно высокой чувствительности электронного спектра к таким смещениям [7]. По-видимому, именно этот поляронный механизм сужения

квазилокальных уровней вблизи E_F и обеспечивает то сильное подавление эффективной гибридизации, которое необходимо для сосуществования локализованных и делокализованных состояний.

Отметим, что важным обстоятельством оказывается сильно ангармонический характер $\beta \rightarrow \omega$ колебаний, в силу чего существенная часть спектральной плотности $\rho_i(\omega)$ сосредоточена на частотах $\omega \ll \omega_{ph}$. Это утверждение является нетривиальным следствием многоямности потенциала для $\beta \rightarrow \omega$ смещения [11]. К сожалению, детальное поведение $\rho_i(\omega)$ в такой ситуации неизвестно. Для простоты будем использовать по аналогии с распределением энергии возбуждений в стеклах, связанных с двухъямным потенциалом [12], приближение $\rho_i = \text{const}$ при $\omega < \omega_{ph}$. К тому же результату приводит и имитация сильных ангармонических эффектов простейшим способом просто через большое затухание фононов. Если

$$\rho_i(\omega) = \frac{\gamma_i}{\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_i)^2 + \gamma_i^2}$$

($\gamma_i \sim \omega_i$), то $\rho_i \approx \text{const}$ при $\omega \ll \omega_i$. При этом $\lambda_i \sim (2M\omega_i)^{-1/2}$ (M — масса иона) также может быть заменена на константу, так как “накопление” спектральной плотности при малых $\omega \ll \omega_{max}$ не связано, вообще говоря, с малостью затравочной фононной частоты ω_i . Для сравнения отметим, что для акустических фононов ($\omega_q \sim q$) $\lambda_q^2 \sim q^2/\omega_q \sim \omega_q$, и

$$\sum_q \lambda_q^2/\omega_q^2 \sim \int_0^{\omega_{max}} d\omega \omega^{d-2}$$

сходится на нижнем пределе ($d = 2, 3$ — размерность пространства).

Тогда $\eta = L/|\Delta|$, $L = \sum_i \lambda_i^2 \rho_i$, а вероятность фононно-индуцированного перехода с уровня, отстоящего от E_F на расстояние $|\Delta|$ при температуре $T \ll |\Delta|$, с учетом поляронного подавления туннелирования

$$w(\Delta) \sim \exp \left[-\eta - \frac{|\Delta|}{T} \right] \equiv \exp \left[- \left(\frac{L}{|\Delta|} + \frac{|\Delta|}{T} \right) \right]. \quad (4)$$

Оптимизируя показатель экспоненты по $|\Delta|$, как это обычно делается в теории моттовской проводимости с переменной длиной прыжка [13], находим для характерной частоты переходов между электронными подсистемами

$$w_{opt} \sim \exp \left[-2\sqrt{L/T} \right], \quad (5)$$

что согласуется с (1) при $\alpha = 1/2$, если считать второй член в (1) обусловленным переходами из локализованных состояний в коллективизированные. Выражение (5) справедливо при $\Delta_{opt} < \omega_{max}$, что дает $T < \omega_{max}^2/L$. Если принять для $\rho_i(\omega)$ поведение $\rho_i(\omega) \sim \omega^\beta$ ($0 < \beta < 1$), то мы получаем зависимость вида (1) с $\alpha = (1-\beta)/(2-\beta)$ ($\alpha = 1/4$ при $\beta = 1/3$; $\alpha = 1/3$ при $\beta = 1/2$ и т. д.).

Таким образом, наиболее существенными обстоятельствами при объяснении (1) оказались размерное квантование во включениях мелкодисперсной фазы, достаточно сильное электрон-фононное взаимодействие в этой фазе ($E_p \gg \omega_{ph}$) и сильно ангармонический характер динамики решетки. Эти соображения дают

возможность понять корреляции между необычной температурной зависимостью $\sigma(T)$ и особым структурным состоянием ВРС, многократно отмечавшиеся экспериментаторами [2-4,8,9].

Перейдем теперь к обсуждению аномалий концентрационных зависимостей кинетических свойств ВРС. Возникновение высокорезистивного состояния, помимо роста сопротивления ρ , сопровождается резким ростом коэффициента Холла R_H [5], инверсией знака термоэдс α [2] и магнитосопротивления $\Delta\rho(H)$ [6]. При этом концентрационные зависимости $R_H(x)$ и $\alpha(x)$ свидетельствуют, по-видимому, об изменении типа проводимости с электронной на дырочную вблизи концентрации x_c , при которой $\rho(x)$ достигает максимума. Такое поведение наиболее естественно было бы интерпретировать как признак появления дополнительного канала проводимости, например, вследствие образования перколяционного кластера из соприкасающихся ω -подобных областей. Такой кластер образуется из сфер или эллипсоидов со случайно распределенными центрами, если занимаемая ими доля объема порядка $2,7/8 \approx 0,34$ (см. [13]), что весьма близко к экспериментально наблюдаемой доле мелкодисперсной ω -фазы в титановых ВРС (см. обсуждение в [7]). Тем самым, при $x \approx x_c$ можно было бы ожидать неаналитических вкладов в энергетическую зависимость проводимости на уровне Ферми $\sigma(E_F) \sim |E - E_F|^s$, связанных как с тенденцией к андерсоновской локализации состояний матрицы в силу резонансного рассеяния на ω -областях [7], так и с перколяцией по этим областям. В последнем случае, если использовать модель классической перколяции, $s \approx 1,6 \div 1,7$ [13]. При этом возникают неаналитические вклады в термоэдс $\alpha \sim \partial \ln \sigma(E_F) / \partial E_F$ и зависимость проводимости от магнитного поля за счет спинового расщепления

$$\Delta\sigma(H) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \sigma(E)}{\partial E^2} \right)_{E=E_F} (\mu_B H)^2 \sim -s(s-1)H^2(E - E_F)^{s-2}, \quad (6)$$

где μ_B – магнетон Бора. Последний вклад, как показано в [6], качественно объясняет аномалии магнитосопротивления в титановых ВРС.

В вышеприведенных рассуждениях можно отметить два наиболее существенных обстоятельства. Во-первых, это сам факт электронного фазового перехода перколяционного типа при $x \approx x_c$, который кажется естественным в силу простых оценок геометрического характера. Во-вторых, это вопрос о применимости модели классической перколяции и, в частности, о величине критического индекса s . Естественно предполагать, что перколяция является классической при не слишком низких температурах (комнатная?), однако при $T \rightarrow 0$ заведомо должны быть важны квантовые эффекты. К тому же, согласно развиваемой здесь точке зрения, “ ω -область” может рассматриваться как гигантский атом, в котором могут быть важны эффекты хаббардовского отталкивания и т. п. Поэтому конкретное описание перехода может оказаться очень сложным.

Ранее факт сосуществования двух электронных подсистем и его принципиальная важность для объяснения особенностей кинетических свойств титановых сплавов подчеркивались в [5,6], однако само представление о природе этих подсистем, принятое в настоящей работе, существенно иное. Основное принципиальное отличие нового подхода, предложенного в [7] и развиваемого в настоящей работе, состоит в выделении роли особого структурного состояния ВРС.

Работа частично поддержана Международным научным фондом (грант RGQ000) и Российским фондом фундаментальных исследований (проект 95-02-06426).

-
1. A.S.Shcherbakov, A.F.Prekul, and R.V.Pomortsev, *Phil. Mag.* **B47**, 63 (1983).
 2. В.А.Рассохин, А.Ф.Прекул, *ФММ*, **3**, 88 (1990).
 3. А.Ф.Прекул, Н.В.Волкенштейн, *ФНТ* **4**, 1514 (1978).
 4. L.V.Nomerovannaya and V.A.Rassokhin, *Phys. Stat. Sol. (b)* **70**, 87 (1983).
 5. M.I.Katsnelson and A.S.Shcherbakov, *Phil. Mag.* **B46**, 357 (1982).
 6. M.I.Katsnelson and A.S.Shcherbakov, *J. Phys.* **C19**, 5173 (1986).
 7. М.И.Кацнельсон, А.В.Трефилов, *Письма в ЖЭТФ* **59**, 198 (1994).
 8. И.И.Сасовская, С.В.Сударева, С.В.Ярцев, *ФММ* **52**, 86 (1981).
 9. S.V.Sudareva, V.A.Rassokhin, and A.F.Prekul, *Phys. Stat. Sol. (b)* **76**, 101 (1983).
 10. A.C.Hewson, *J. Phys.* **C14**, 2747 (1981).
 11. Ю.Н.Горностырев, М.И.Кацнельсон, А.В.Трефилов, *Письма в ЖЭТФ* **56**, 542 (1992).
 12. P.W.Anderson, B.I.Halperin, and C.M.Varma, *Phil. Mag.* **25**, 1 (1972); W.A.Phillips, *J. Low Temp. Phys.* **7**, 351 (1972).
 13. Б.И.Шкловский, А.Л.Эфрос, *Электронные свойства сильнолегированных полупроводников*, М.: Наука, 1979.