

## БИПОЛЯРОН-ПРИМЕСНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В КВАЗИОДНОМЕРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

*H.H.Кирова*

Рассмотрено взаимодействие биполяронов (БП) и кулоновских примесей в квазиодномерных материалах. Показано, что связанное состояние БП на примеси несимметрично и вырождено по направлению дипольного момента, что приводит к появлению низкочастотного поглощения и линейного по температуре  $T$  закона для теплоемкости  $c(T)$ . Результаты качественно согласуются с экспериментальными данными по легированному полидиацетилену (ПА).

**1.** Исследование легированных полимерных полупроводников показало, что, по-видимому, основными несобственными носителями в этих материалах являются БП. Выводы о существовании БП следуют из экспериментально установленного отсутствия спиновых эффектов (сигнала ЭПР, сдвига Найта в ЯМР) вплоть до перехода металл – диэлектрик<sup>1</sup>. Оптические исследования политиофена также указывают на ожидаемую для БП структуру электронных уровней<sup>2</sup>. Экспериментальные результаты согласуются с аналитическими и численными расчетами микроскопических моделей<sup>3–5</sup>. При малых концентрациях легирующих примесей существование БП приводит к новым результатам по сравнению с обычной картиной. Для биполярного легирования характерно, что все примеси остаются заряженными. В самом деле, при легировании число акцепторов  $N$  с зарядом  $e$  в два раза больше числа БП, заряд которых –  $2e^1$ . При низких температурах, когда все БП в основном локализованы на примесях, половина примесей по-прежнему будет иметь заряд  $e$ , а комплекс БП-примесь заряд –  $e$ , т. е. каждая примесь теперь играет роль как донора, так и акцептора.

В настоящей работе мы рассмотрим взаимодействие БП и кулоновских примесей в квазиодномерных материалах, покажем, что состояние БП на примеси обладает дипольным моментом и двукратно вырождено по его направлению вдоль оси цепочки. Кулоновские поля окружающих примесей снимают вырождение, аналогично случаю диэлектрических стекол<sup>7</sup>. Это позволяет объяснить наблюдавшиеся в легированном ПА линейную зависимость  $c(T)$ <sup>8</sup> и низкочастотное поглощение<sup>9</sup>. Наблюдение этих свойств в других полимерах явилось бы проверкой модельных теорий о структуре БП.

**2.** Характерным свойством большинства квазиодномерных полупроводников является близость структуры их цепочек к некоторой двукратно вырожденной, наблюдаемой в цепочке транс-ПА. В этом случае БП можно представить себе как связанное состояние двух одноименно заряженных кинков (дефектов димеризации). Между кинками имеется короткодействующее и кулоновское отталкивание, а также притяжение типа "конфайнмента" с постоянной силой  $F$ <sup>3,5</sup>.  $F$  есть разность линейных плотностей энергии, обусловленная неточным вырождением основного состояния на одной цепочке. В случае транс-ПА (кроме структуры с растороженным вращением цепочек вдоль их оси, сохраняющим существование отдельных солигонов) и полимеров типа (AB)<sub>x</sub> при полном кристаллическом упорядочении вырождение снимается взаимодействием между цепочками<sup>5,9</sup>, а для других полимеров (цис-ПА, полифенилен, полипиррол, политиофен, полидиацетилен) – структурой самой цепочки<sup>3,5</sup>. Мы будем всюду предполагать условие слабости конфайнмента, когда внутреннюю структуру кинков можно считать неизменной:

$$\alpha = F\xi_0/\Delta \ll 1 \quad \xi_0 = \hbar v/\Delta. \quad (1)$$

Параметры  $\Delta, v$  определяются из электронного спектра:  $\epsilon(k) = \pm (\Delta^2 + (k\hbar v)^2)^{1/2}$ . Система

<sup>1</sup>) Аналогичная ситуация рассмотрена в модели Эфроса для кулоновской щели<sup>6</sup>.

БП-примесь описывается гамильтонианом:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2M} + \frac{\hat{p}_2^2}{2M} + \frac{e^2}{\epsilon_{\perp}|x_2 - x_1|} + F|x_2 - x_1| + W_i + eE(x_2 + x_1) \quad (2)$$

$x_1, x_2$  – координаты центров цинков БП, неподвижная примесь в точке  $x = 0$ .

$$W_i = 2\pi e \int_0^a r dr \sum_{i=1}^{\infty} \rho(x - x_i) [\epsilon_{\perp}^2 \epsilon_{\parallel} (x^2/\epsilon_{\parallel} + r^2/\epsilon_{\perp})]^{-1/2} \quad (3)$$

энергия взаимодействия БП с примесью, а распределение плотности заряда в кинке

$$\rho(y) = -e(2\pi a^2 \xi_0)^{-1} \operatorname{ch}^{-2} y/\xi_0. \quad (4)$$

Для простоты мы предполагаем, что базисные волновые функции распределены равномерно в трубке радиуса  $a$ , порядка расстояния между цепочками.  $\epsilon_{\parallel}, \epsilon_{\perp}$  – продольная и поперечная диэлектрические проницаемости.

3. Рассмотрим классически равновесные конфигурации для гамильтониана (2). В силу условия (1) расстояния между центрами кинков оказываются много больше, чем длина распределения заряда в кинке  $\xi_0$ . В этих условиях кулоновское взаимодействие между кинками вдали от примеси можно описывать как для точечных зарядов, и размер свободного БП (расстояние между центрами кинков, образующих БП) оказывается равным:

$$\xi_1 = (e^2/\epsilon_{\perp} F)^{1/2} = \xi_0(\delta/\alpha\epsilon_{\perp})^{1/2} \gg \xi_0; \quad \delta = e^2/\hbar v \sim 1. \quad (5)$$

Для БП, локализованного на примеси, с учетом условия (1) из (2) получаем, что наиболее выгодной является конфигурация, когда один из кинков расположен непосредственно на примеси с малым смещением, компенсируя ее заряд, а другой удален; размер БП в этом случае

$$l \approx x_2^{(0)} = \left( \frac{2}{3} \xi_0^2 e^2 / \epsilon_{\perp} F \right)^{1/4} \sim \xi_0 (\delta/\alpha\epsilon_{\perp})^{1/4} \gg \xi_0. \quad (6)$$

Очевидно, что полученное связанные состояние БП на примеси несимметрично по распределению заряда и вырождено по направлению дипольного момента вдоль оси цепочки. (В трехмерном случае аксиально симметричный полярон был получен в работе <sup>10</sup>).

4. Вырождение состояния БП на примеси снимается туннелированием и внешними полями, в первую очередь кулоновскими полями окружающих примесей. Даже при низких температурах все примеси заряжены, так что флуктуации электрических полей заведомо важны. Для туннельного интеграла между двумя состояниями БП на примеси можно получить следующую грубую оценку:  $t \sim \exp[-(MF)^{1/2} (\xi_0 \xi_1)^{3/4} \hbar^{-1}]$ . Таким образом локализованный на примеси БП представляет собой двухуровневую систему. Используя результаты теории двухуровневых систем (см., например, <sup>7</sup>), получаем  $c(T)$ :

$$c(T) = \frac{Ne^2 l}{T^2} \int_{-\infty}^{\infty} dE E^2 P(E) \operatorname{ch}^{-2}(eEl/kT) \quad (7)$$

коэффициент поглощения низкочастотного электромагнитного поля  $\alpha(\omega)$

$$\alpha(\omega) = \frac{32\pi^2 NeL}{c} \frac{\omega t^2}{(\hbar\omega)^2 + t^2} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2kT} P\left(\frac{\hbar\omega}{2el}\right) \quad (8)$$

и время релаксации  $\tau$ :

$$\tau^{-1} = \frac{16}{3} \frac{t^2 (el)^2}{c^3 \hbar^4} \int_{-\infty}^{\infty} eEl \operatorname{ctn} \frac{eEl}{kT} P(E) dE. \quad (9)$$

Здесь  $P(E)$  – функция распределения электрических полей. Например, для некоррелирован-

ногого распределения зарядов примесей

$$P(E) = \frac{1}{\pi E_0} \int_0^{\infty} dt \cos(tE/E_0) \exp(-t^{3/2}) \quad (10)$$

$$E_0 = 2,6eN^{2/3}/(\epsilon_{\parallel}^2 \epsilon_{\perp})^{1/3}; \quad P(0) = 0,9/\pi E_0.$$

В выражении для  $c(T)$  существенны  $eEl \leq kT$ . Экспериментально линейный закон для  $c(T)$  наблюдался при  $N = 4$  мол % и  $1K < T < 10 K$ <sup>8</sup>, что соответствует характерным  $eEl \leq \leq 10^{-22}$  Дж. Из <sup>10</sup> получаем  $eE_0 l \sim 2,8 \cdot 10^{-20}$  Дж, т. е. в <sup>7</sup> можно положить  $P(E) \approx P(0)$ , тогда :

$$c(T) = (0,15 \pi N k^2 / e E_0 l) T = \gamma T; \quad \gamma = 0,07 \text{ мДж/град}^2 \quad (11)$$

Экспериментальное значение  $\gamma = 0,05 \text{ мДж/град}^2$ <sup>8</sup>. Величина  $\gamma$  в (11) должна превышать экспериментальное значение, поскольку часть материала находится в аморфном состоянии, когда конфайнмент между кинками отсутствует и БП распадаются на свободные кинки. Согласие с линейным законом для  $c(T)$  указывает, что интегралы перескока очень малы, а численное согласие указывает на то, что примеси распределены равномерно. Это может означать, что при комнатных температурах, когда формируется равновесное распределение примесей, они в основном нейтральны.

Используя  $t \leq 1 K$ , можно получить оценку сверху на  $\alpha(\omega) < 5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ . Результаты по поглощению вряд ли удастся интерпретировать однозначно, поскольку вклад в поглощение дают и другие механизмы, например, прыжковая проводимость БП как целого между примесями. Более показательным было бы наблюдение характерных для двухуровневых систем нелинейных и релаксационных процессов. Важно иметь в виду, что результаты из-за высокой подвижности примесей будут зависеть от тепловой истории образца. При относительно высокой температуре примеси ионизованы, в их распределении существенны кулоновские корреляции, в области промежуточных температур примеси распределены как нейтральные частицы. В случае выдержки образца при низких температурах происходит образование комплексов БП – две примеси, в дальнейшем возможна их агрегация в стенки, проходящие по перек нитей<sup>11</sup>.

В заключение благодарю С.А.Бразовского за интересные обсуждения и Э.И.Рашба за полезные замечания.

#### Литература

1. Street G.B., Clarke T.C., Geiss R.H. J. Phys. Coll. C3, 1983, **44**, 599.
2. Chung T-C., Kaufman J.H., Heeger A.J. Phys. Rev. B, 1984, **30**, 702.
3. Бразовский С.А., Кирова Н.Н. Письма в ЖЭТФ, 1981, **33**, 6.
4. Chance R.R., Bredas J.S., Silbey R. Phys. Rev. B, 1984, **29**, 4491.
5. Brazovskii S., Kirova N. Sovjet. Scient. Reviews, S.A. Phys. Rev., 1984, **5**, 99.
6. Efros A.L. J. Phys. C; Sol. St. Phys., 1976, **9**, 2021.
7. Смоляков Е.П., Хаймович Е.П. УФН, 1982, **136**, 317.
8. Schweizer R.L., Menke K., Göring W., Roth S. Molec. Cryst. Liq. Cryst., 1985, **92**, 129.
9. Genzel L., Kremer F., Poglitsch A., Bechtold G., Menke K., Roth S. Phys. Rev. B, 1984, **B29**, 4595.
10. Кусмарцев Ф.В., Рашба Э.И. ЖЭТФ, 1984, **86**, 1142.
11. Bohr T.H., Brazovskii S. J. Phys., 1983, **16**, 1189.