

КОНДЕНСАЦИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛЯРОНОВ ИЛИ ФЛУКТУОНОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ НЕОДНОРОДНОГО СОСТОЯНИЯ И ОСОБЕННОСТИ ПРОВОДИМОСТИ

М.А.Кривоглаз, А.И.Карасевский

Показано, что автолокализованные электроны (АЭ) могут конденсироваться в тонкие пластинки или нити, экранированные ионами. Обсуждаются характеристики возникающей гетерогенной системы и возможность ее возникновения в металл-аммиачных растворах (МАР).

Автолокализованные электроны, например, поляроны [1] или флукуоны [2], должны притягиваться на расстояниях порядка их радиуса вследствие понижения потенциальной энергии электронов при сближении. В результате с ростом концентрации АЭ они должны объединяться в комплексы, а затем выпадать в конденсированную фазу. При этом может образоваться нейтральная массивная фаза, содержащая равное число АЭ и ионов. Однако, если последние повышают энергию области с АЭ, то ионам может быть выгоднее остаться в исходной матрице. Естественно, из-за кулоновского отталкивания массивная фаза, состоящая только из АЭ, не образуется, но в средах с большой диэлектрической постоянной ϵ АЭ могут объединяться в частицы небольшой толщины $2R$, окруженные экранирующими ионами. Внутри частицы электроны либо движутся в единой потенциальной яме (см. [3]), либо остаются в виде АЭ с несколько искаженными ямами. Последний случай, лишь отмеченный в [3], будет рассмотрен ниже.

Оценка при помощи метода ячеек Вигнера – Зейтца, примененного к функционалу флукуонов в растворах (3.3) в [2], показывает, что повышение энергии основного состояния электронов и свободной энергии среды при конденсации составляет $\sim 1/3$ глубины потенциальной ямы при $(r_0 - r_1) \kappa \sim 1$. Здесь r_0 – радиус ячейки, r_1 – радиус, где параметр среды $s(r)$ уменьшается на половину максимального изменения, κ определяет асимптотику $\Psi(r) \sim \exp(-\kappa r)$ при больших r . С уменьшением r_0 U растет, и если бы ϵ не зависела от $s(r)$, то потенциальные

ямы АЭ слились бы в единую яму (см. [3]). Однако, когда ϵ сильно зависит от $c(r)$, причем она мала в области высокой электронной плотности и велика в области низкой плотности, то кулоновская энергия сильно понижена, если между АЭ останутся участки с малоизмененным $c(r)$. Это ограничивает уменьшение объема ячейки v_0 и позволяет в определенном приближении считать его постоянным. Таким же образом в принятой модели поляронов в жидком аммиаке [4] (электрон локализован у пустой сферы радиуса $r_1 \approx 3\text{Å}$, окруженной поляризованной средой) в среде $\epsilon \approx 22$ намного больше, чем в центре локализации, что и обеспечивает сохранение структуры АЭ при объединении, выигрыш энергии $\sim 1 - 0,5 \epsilon v$ и слабую зависимость v_0 от потенциала. В то время как энергия АЭ при объединении в частицу понижается, при введении в частицу N^* ионов энергия системы может возрасти на $-U^*N^*$ ($U^* < 0$), в частности из-за увеличения расстояния между АЭ, потенциала сил изображения, зависимости U^* от $c(r)$. Далее считаем $U^* < 0$.

Изменение свободной энергии при объединении N АЭ равно

$$\delta \Phi = -UN - U^*N^* + NK + E_e + NF + S\sigma. \quad (1)$$

Здесь K — средняя кинетическая энергия электронов, E_e — электростатическая энергия, NF — изменение конфигурационной части свободной энергии, $\sigma = a_1 \frac{U}{v_0^{2/3}}$ — поверхностная энергия на границе частицы со средой, $a_1 \sim 1/4$ (при $K \ll U$), S — площадь частицы. Расчет E_e можно приближенно провести, размазав электронную плотность по объему частицы. В случае поляронов «суммарный эффект» кулоновского отталкивания электронов и поля поляризации, создаваемой другими АЭ, сведется к отталкиванию, ослабленному в ϵ раз.

Если ионы достаточно подвижны и $-U^*$ достаточно велико, то они не проникают в частицу и образуют экранирующий слой. При достаточно высоких плотностях ионов в исходной среде n_0 толщина слоя $d \ll R$ и основной вклад в E_e/N дает область частицы, а $F = kT \ln \left(a \frac{N_0 R}{v_0 n_0^2 d} \right) + \Phi(N^*/N)$ (N_0 — плотность мест, на которых могут находиться АЭ, $a \sim 1$). Легко убедиться, что $(E_e + S\sigma)N^{-1}$ минимально при плоской форме частиц, а равновесные значения R и $\delta \Phi$ определяются формулами:

$$2R = 2 \left(\frac{a_1}{2a_2} \frac{U}{E_c} \right)^{1/3} v_0^{1/3}; \quad \delta \Phi N^{-1} = -U + K + F + Y;$$

$$Y = \frac{3}{2^{2/3}} a_2^{1/3} a_1^{2/3} U^{2/3} E_c^{1/3}; \quad a_2 = \frac{2\pi}{3}; \quad E_c = \frac{e^2}{\epsilon v_0^{1/3}}. \quad (2)$$

Если же диффузия ионов затруднена, то перераспределяются только АЭ, а плотность ионов n_0 остается постоянной. При этом изменяются выражения для $F = kT \ln N_0 / \epsilon n_0$ и E_e . Соответственно a_2 в (2) будет содержать дополнительный множитель $\omega^{-1} (1 - \omega)^2$ для плоских и $(3/4) (\ln \omega^{-1} - 1 + \omega)$, (а также $a_1 \rightarrow 2a_1$) для цилиндрических частиц ($\omega = n_0 v_0$).

При $\delta\Phi = 0$ газ АЭ и ионов начинает конденсироваться с образованием гетерогенной структуры. Она будет осуществляться при достаточно больших $U, -U'$ и малых F, K, E_c (при больших ϵ). Если же $-U' < Y + a_3 E_c - kT \ln(N_0 d\omega / l a n_0 R)$, то выгоднее массивная фаза, внутри которой содержатся и АЭ и ионы (для нее $\delta\Phi = -U + K + F - U' - a_3 E_c$, где $a_3 \sim 2, F = 2kT \ln(N_0 / e n_0)$). Даже при больших $-U'$ с ростом n_0 при $\omega \rightarrow 1$ в гетерогенной конденсированной фазе ν_0 падает и она переходит в однородную.

Из приведенных результатов следует, что в случае подвижных ионов частицы имеют плоскую форму, а в случае фиксированных ионов — плоскую форму при больших ω и цилиндрическую — при малых. Толщины частиц малы. Например, при $\epsilon \approx 20, v_0 \sim 500 \text{ \AA}$ (эти значения соответствуют МАР), $U \sim 0,8 \text{ эв}$, $2R \sim 2v_0^{1/3} \sim 15 \text{ \AA}$ и пластинка имеет по толщине 2 ячейки, а нить примерно четыре ячейки в сечении. Если kr_0 невелико и выполнен критерий Мотта, то частицы могут обладать металлической проводимостью. Поэтому, если конденсирована значительная часть АЭ и колоний пластинок или нитей (они разрываются из-за флуктуаций) занимают заметную часть объема, то проводимость среды может быть резко повышена.

На основании анализа экспериментальных данных в [4] был сделан вывод, что в МАР при ~ 1 мол.% металла возникают сферические кластеры, содержащие равное число ~ 100 поляронов и ионов. При этом, однако, остается неясным, почему кластеры не объединяются в массивную фазу, что привело бы к исчезновению поверхностной энергии, в этом случае достаточно большой. Другое возможное объяснение тех же данных может быть дано, если предположить, что $-U' > 0,3 - 0,4 \text{ эв}$ (например, из-за сил изображения) и возникает рассмотренная пластинчатая гетерогенная структура. При этом сразу объясняется существование кластеров, а их пластинчатая форма позволяет естественнее понять наблюдавшееся резкое возрастание проводимости при относительно низкой концентрации кластеров.

Если гетерогенная структура действительно существует в МАР и сохраняется при их быстром затвердевании, то ее наличие могло бы способствовать пониманию очень низкого сопротивления твердых МАР (см., например, [5 - 7]), иногда интерпретируемого как проявление сверхпроводимости. Поскольку закаленная система неравновесна, с течением времени ее свойства должны изменяться. Возможны и другого типа гетерогенности, связанные, например, с появлением колоний пластинок металла при распаде в упругой среде. В связи с известными соображениями о возможности высокотемпературной проводимости в квазиодномерных и двумерных системах (см., например, [8]) рассмотренные здесь и в [3] гетерогенные системы могут представлять определенный интерес независимо от справедливости этого объяснения свойств МАР.

Институт металлофизики
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию
25 февраля 1974 г.

Литература

- [1] С.И.Пекар. Исследования по электронной теории кристаллов, М., Гостехиздат, 1951.

- [2] М.А.Кривоглаз. УФН, 111, 617, 1973.
- [3] М.А.Кривоглаз. ЖЭТФ, 63, 670, 1972; М.А.Кривоглаз, А.И.Карасевский. ФТТ, 16, 1974.
- [4] N.H.Cohen, J.C.Thompson. Adv. Phys., 17, 857, 1968.
- [5] R.A.Ogg. Phys. Rev., 69, 243, 544, 1946; 70, 93, 1946.
- [6] Б.И.Веркин, Б.Г.Лазарев, В.И.Хоткевич. Труды физич. отд. ф.-м. ф-та Харьковского ун-та, 3, 51, 1952.
- [7] И.М.Дмитриенко, И.С.Шеткин. Письма в ЖЭТФ, 18, 497, 1973.
- [8] В.Л.Гинзбург. УФН, 95, 91, 1968; 101, 185, 1970.
-