М. И. Клингер, Об особенностях явлений переноса и релаксации поляронов малого радиуса, *Докл. АН СССР*, 1965, том 165, номер 3, 520–523

Доклады Академии наук СССР
1965. Том 165, № 3

УДК 537.311.32

ФИЗИКА

М. И. КЛИНГЕР

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ЯВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСА И РЕЛАКСАЦИИ ПОЛЯРОНОВ МАЛОГО РАДИУСА

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 16 II 1965)

1. В настоящем сообщении обсуждаются некоторые существенные особенности релаксации и явлений переноса локальных малых поляронов в идеальном кристалле с малой подвижностью с несколько другой точки зрения, чем в развитой в последнее время квантовой теории явлений переноса малых поляронов, поляронов малого радиуса (и вообще носителей тока такого типа) (см., например, ([1], [2])).

Рассмотрим столь высокие $T > T_0$, что (по определению T_0) средние числа существенных фононов $\bar{N}_{fj}(T) > 1$: в актуальных случаях (например, поляризационных фононов) при $T > T_0$ механизм «перескоков» определяет перенос; при $T > T_0$ полярон-фононное взаимодействие (возмущение) $\mathcal{H}_1$ и ток $j_\mu = ev_\mu$ можно аппроксимировать ([1]) *

$$\langle \mathrm{s}_1 n_1 | \mathcal{H}_1 | \mathrm{s}_2 n_2 \rangle \to \langle \mathrm{s}_1 n_1 | \tilde{\mathcal{H}}_1 | \mathrm{s}_2 n_2 \rangle \equiv \langle \mathrm{s}_1 n_1 | \mathcal{H}_1 | \mathrm{s}_2 n_2 \rangle |_{n_1 \neq n_2};$$
$$\langle \mathrm{s}_1 n_1 | j_\mu | \mathrm{s}_2 n_2 \rangle \to \langle \mathrm{s}_1 n_1 | \tilde{j}_\mu | \mathrm{s}_2 n_2 \rangle = \frac{ie}{\hbar} \rho_\mu \langle \mathrm{s}_1 n_1 | \mathcal{H}_1 | \mathrm{s}_2 n_2 \rangle; \quad \rho \equiv \mathrm{s}_2 - \mathrm{s}_1; \tag{1}$$

$\mathbf{v}$ — оператор скорости; s — вектор узла (ячейки); $\mu \equiv x, y, z$.

Обобщая модель Сьюэлла ([4]), можно принять, что при $T > T_0$ основная невозмущенная система, описывающая электрон, сильно связанный с фононами (в кристалле с малой подвижностью), есть малый полярон (локализованный в какой-либо ячейке) и классическое равновесное (в теории ([1]) фононы считаются равновесными) фононное поле Г, гамильтонианы которых суть $\mathcal{H}_{pl}$ и $\mathcal{H}_\Gamma$: $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{pl} + \mathcal{H}_\Gamma$.

Возмущение определяется воздействием флуктуаций $\xi_\Gamma(t)$ фононного поля на малый полярон и описывается стохастическим (поляронным) оператором $\hbar\hat{F}(t) \equiv \hbar\hat{F}[\xi_\Gamma(t)]$, причем (в соответствии с $\tilde{\mathcal{H}}_1$ из ([1]))

$$\langle \mathrm{s}_1 | \hat{F}(t) | \mathrm{s}_2 \rangle \equiv \Delta_{12} Q_{12}(t); \qquad \langle \hat{F} \rangle_\Gamma = 0; \; \langle Q_{12}(t) Q_{21}(t') \rangle_\Gamma \neq 0;$$
$$\langle Q_{12}(t) Q_{23}(t') Q_{31}(t'') \rangle_\Gamma \neq 0; \; \langle Q_{12}(t) Q_{23}(t') Q_{34}(t'') Q_{41}(t''') \rangle_\Gamma \neq 0, \tag{2}$$

где $\Delta_{12} \equiv \Delta_{\mathrm{s}_1\mathrm{s}_2}$ — электронный интеграл переноса (и $\Delta_e \sim \Delta_{12}$ — ширина исходной электронной зоны), которая здесь является исходным малым параметром модели (см. ([8])), и $Q_{12} \equiv Q_{\mathrm{s}_1\mathrm{s}_2}$ не содержит Δ_{12}. Кроме того,

$$\mathcal{H}_{pl} | \mathrm{s} \rangle = \bar{\varepsilon}_0 | \mathrm{s} \rangle, \qquad [\mathcal{H}_{pl}, \mathcal{H}_\Gamma] = [\hat{F}, \mathcal{H}_\Gamma] = 0, \tag{3}$$

где $|\mathrm{s}\rangle$ и $\bar{\varepsilon}_0 = \mathrm{const}$ — поляронные состояния и терм. С учетом обычного

---

* Обозначения те же, что в ([1]): $|\mathrm{s}_n\rangle \equiv |\mathrm{s}\rangle \cdot |n^{(\mathrm{s})}\rangle$ и $n \equiv (\cdots N_{fj} \cdots)$; $\varepsilon_{\mathrm{s}n} = \varepsilon_n \sum_{\mathbf{f}j} \hbar\omega_{fj} N_{fj}$ — энергия системы (локализованный малый полярон + фононы со «смещенными» центрами).

определения тензора подвижности $u_{\mu\nu}(\omega)$ [3], вычисляя в нем шпур в базисе $|s\rangle$, получаем $u_{\mu\nu}$ в виде *

$$u_{\mu\nu} \equiv u_{\mu\nu}(\omega = 0) = |e|\beta \int_0^\infty dt \exp_{\varepsilon\to+0}(-\varepsilon t)\,\mathrm{Re}\left\langle \overline{v_\nu(0)\,U^+(t)\,v_\mu(t)\,U(t)}^{pl}\right\rangle_\Gamma, \quad (4)$$

где $\bar{A}^{pl}$ и $\langle A\rangle_\Gamma$ — соответственно равновесные средние по поляронным и фононным переменным, например, $\langle A\rangle_\Gamma \equiv \mathrm{Sp}\exp(\beta F_\Gamma - \beta\mathcal{H}_\Gamma)$, $\beta \equiv 1/kT$; $U(t) \equiv \hat{T}\exp\left\{-i\int_0^t dt'\hat{F}(t')\right\}$, $\hat{T}$ — оператор хронологизации; ω — частота поля. Учтя, что $\langle s_1|v_\nu(t)|s_2\rangle \to i\rho_\nu\Delta_{12}Q_{12}(t)$, можно получить регулярные разложения (по $\hat{F}$) для $u_{\mu\nu}$:

$$u_{\mu\nu} = \sum_{l_1=0}^{\infty}\sum_{l_2=0}^{\infty} u^{(L)}_{\mu\nu}; \quad u^{(L)}_{\mu\nu} \equiv u^{(l_1+l_2)}_{\mu\nu} \equiv |e|\beta \sum_{\vec\rho_1\ldots\vec\rho_{l_1}}\ \sum_{\vec\rho\,'_1\ldots\vec\rho\,'_{l_2}} \rho_{1\nu}(\vec\rho\,'_{l_2} - \vec\rho_{l_1})_\mu I_{l_1l_2}Z_{l_1l_2}.$$

$$I_{l_1l_2} \equiv \Delta_{0\vec\rho_1}\Delta_{\vec\rho_1\vec\rho_2}\ldots\Delta_{\vec\rho_{l_1}\vec\rho\,'_{l_2}}\ldots\Delta_{\vec\rho\,'_1 0};$$

$$Z_{l_1l_2} \equiv \mathrm{Re}\left\{i^{l_1+l_2}(-1)^{l_1}\int_0^\infty dt\int_0^t dt_1\ldots\int_0^{t_{l_1-1}} dt_{l_1}\int_0^t dt'_{l_2}\ldots\int_0^{t'_2} dt'_1\,\hat\Psi_{l_1l_2}\right.; \quad (5)$$

$$\hat\Psi_{l_1l_2} \equiv \langle Q_{0\vec\rho_1}(0)\,Q_{\vec\rho_1\vec\rho_2}(t_1)\ldots Q_{\vec\rho_{l_1}\vec\rho\,'_{l_2}}(t)\ldots Q_{\vec\rho\,'_1 0}(t'_1)\rangle_\Gamma,$$

причем, вообще говоря, корреляторы $\hat\Psi_{l_1l_2}$ суть комплексные функции. Как и в других стохастических моделях, считается, что корреляторы равновесных флуктуаций типа $\hat\Psi_{l_1l_2} \to 0$ при $t\to\infty$ достаточно быстро, так что величины типа

$$\gamma \equiv \mathrm{Re}\int_0^\infty dt\,\hat\Psi_{00}(t), \qquad \delta \equiv \mathrm{Im}\int_0^\infty dt\,\hat\Psi_{00}(t) \quad (6)$$

конечны, т. е. существуют конечные времена корреляции τ_γ и τ_δ. Если полагать, как представляется естественным (и в согласии с теорией [1]), что те же τ_γ и τ_δ определяют существенные времена корреляции для других $\hat\Psi_{l_1l_2}$, то τ_γ, τ_δ (и γ, δ) суть основные параметры, описывающие такую стохастическую модель высокотемпературного переноса локальных малых поляронов. Если τ_γ и τ_δ существенно различны, то, учитывая [5], вид зависимости $\Delta_{12}(H)$, а также, из сопоставления с [1], что $\tau_\delta \approx \delta$ и $\tau_\gamma \gg \gamma$ (см. (10)), можно по порядку величины записать ** ($H \parallel OZ$)

$$u^{(L)}_{xx}(H=0) \sim u^{(0)}_{xx}\{c_L(w_e\tau_\delta)^L + c'_L\tau_\gamma^{[L]}\tau_\delta^{L-[L]}w_e^L\}_{c_L\leqslant1;\ c'_L\leqslant1},$$

$$|u^{(L)}_{xy}(H\ll H_0)|_{\mathrm{I}} \sim \quad (7)$$

$$\sim \frac{H}{H_0}|e|\beta a^2w_e^2\{b_L\tau_\delta(w_e\tau_\delta)^L + b'_L(w_e\tau_\delta)^L[\gamma\delta_{L,\,2l+1} + \tau_\delta\delta_{L,\,2l}]\}_{b_L\leqslant1;\ b'_L<1},$$

$$u^{(0)}_{xx}(H=0) \sim u_0\hbar\beta w_e^2\gamma; \quad |u^{(1)}_{xy}(H\ll H_0)|_{\mathrm{I}} \sim u_0\frac{H}{H_0}\hbar\beta w_e^3(b_1\tau_\delta^2 + b'_1\gamma\tau_\gamma),$$

где $w_e \equiv \Delta_e/\hbar$; $[L] \equiv \{L$ при $L = 2l$; $L-1$ при $L = 2l+1\}$;

* Аналогично можно вычислить любой кинетический коэффициент σ_{MN} малых поляронов в этой модели при воздействии слабых «внешних» сил (учет формул кубовского типа) [3].

** Индекс I отвечает случаю, когда в плоскости, перпендикулярной магнитному полю, в кристалле три однотипных узла могут быть взаимно ближайшими, т. е. $|\Delta_{12}| \sim |\Delta_{23}| \sim |\Delta_{31}|$; II — другой случай.

$u_0 = |e|a^2/\hbar$; $H_0 \equiv \hbar c/|e|a^2$; a — постоянная решетки ($u_0 \sim 1$ см^2/в·сек при $a \sim 3$Å). В случае $\gamma < \tau_\delta < \tau_\gamma$ и $\gamma\tau_\gamma \ll \tau_\delta^2$ (как в [1]) при $T < \mathscr{E}/k$) в основном приближении по малым параметрам $w_e\tau_\delta \ll 1$ и $w_e\tau_\gamma \ll 1$:

$$\underset{0}{u_{xx}} = u^{(0)}_{xx}(H=0) \sim u_0\hbar\beta\gamma w_e^2 \ll u_0;$$
$$|\underset{0}{u_{xy}}|_{\mathrm{I}} = u^{(1)}_{xy}(H \ll H_0)|_{\mathrm{I}} \sim u_0\frac{H}{H_0}\hbar\beta w_e^3\tau_\delta^2 \ll u_0. \qquad (8)$$

Средние потоки заряда I_μ и энергии S_μ связаны простой формулой

$$S_\mu \approx \tilde{\varepsilon} I_\mu; \quad \tilde{\varepsilon} = \mathrm{const}; \quad \eta \approx \frac{1}{eT}(\zeta - \tilde{\varepsilon}); \quad \varkappa_{\mu\mu} \ll T\sigma_{\mu\mu}\left(\frac{k}{e}\right)^2, \qquad (9)$$

ζ — химический потенциал, т. е. перенос энергии в основном типа конвекции (η, $\varkappa$ и σ — соответственно термо-э.д.с., теплопроводность при нулевом токе и электропроводность).

Оценки (8)—(9) и критерии теории $w_e\tau_\gamma \ll 1$ и $w_e\tau_\delta \ll 1$ эквивалентны оценкам для $u_{\mu\nu}$, η, $\varkappa$ и критериев малости Δ_e из [1], если положить, что $\bar{\varepsilon} \equiv \varepsilon_0 - \delta\varepsilon$, $\delta\varepsilon$ — энергия связи малого полярона.

$$\gamma = \tau_\gamma e^{-\mathscr{E}/kT}; \quad \tau_\gamma = \hbar(\mathscr{E}kT)^{-1/2};$$
$$\tau_\delta \approx \delta = \{\hbar/\mathscr{E} \text{ при } \mathscr{E} > kT;\ \hbar\beta \text{ при } \mathscr{E} < kT\}. \qquad (10)$$

В такой модели структура членов разложений (7) для $u_{\mu\nu}$ заметно проще, чем в [1], и оценка критериев сходимости разложений дополняет и подтверждает найденные (при оценках нескольких первых поправок $u_{\mu\nu}^{(L)}$) критерии малости Δ_e в [1] (при таких малых Δ_e адиабатической корреляцией состояния малого полярона с колебаниями решетки можно пренебречь) [8].

2. Определим характерные времена τ_i взаимодействия и τ_c корреляции токов как времена затухания существенной части соответственно корреляторов возмущений $\mathscr{H}_1$ (при $H = 0$) и токов и обозначим τ_R время релаксации тока носителей.

Как следует из общих выражений кинетических коэффициентов кубовского типа [3], слабо неравновесный перенос определяется характером свободной релаксации в системе, и, как следует из [1], для переноса локальных малых поляронов при высоких T существен характер релаксации при малых временах $t \lesssim \tau_c \lesssim \tau_i \ll \tau_R$ *.

В рассматриваемом случае равновесных фононов удобно рассмотреть релаксацию матрицы плотности $R_{\mathrm{ss'}}(t)$ локальных малых поляронов, уже усредненной по фононам (например, $R_{\mathrm{ss'}}(t)$ описывает рассмотренную выше стохастическую модель системы) **. Естественно полагать, что уравнение релаксации $R_{\mathrm{ss'}}(t)$ имеет тот же вид, что и для $R_{\mathrm{sn;s'n'}}(t)$ согласно [6] ***, и тогда в низшем приближении по $\tilde{\mathscr{H}}_1$ релаксации соответствующее уравнение релаксации для четной по H части $R^{(0)}_{\mathrm{ss}}(t,H) = R^{(0)}_{\mathrm{ss}}(t,-H)$ имеет вид

$$\frac{dR^{(0)}_{\mathrm{ss'}}(t)}{dt} = \int_0^t dt' \sum_{\mathrm{s''}}\{g^{(0)}_{\mathrm{ss''}}(t-t')R^{(0)}_{\mathrm{s''s'}}(t') - g^{(0)}_{\mathrm{s''s'}}(t-t')R^{(0)}_{\mathrm{ss''}}(t')\}, \qquad (11)$$

$$g^{(0)}_{\mathrm{ss'}}(t,H) = \sum_{nn'}\exp(\beta F_0 - \beta\varepsilon_n)\cos\omega_{nn'}t\,|\langle \mathrm{s}n|\tilde{\mathscr{H}}_1|\mathrm{s'}n'\rangle|^2 = g^{(0)}_{\mathrm{ss'}}(t,-H);$$

$$\omega_{nn'} \equiv \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_{n'}}{\hbar},$$

и описывает релаксацию малых поляронов при их дуффизии посредством

* Времена τ_c различны для величин четных и нечетных по H: для четных $\tau_c \to \tau_c' = \tau_\gamma \sim \tau_i$, а для нечетных $\tau_c \to \tau_c'' = \tau_\delta \lesssim \tau_i$.

** Можно предположить, что возмущение F также диссипативно в смысле Ван Хова.

*** При бóльших $t \sim \tau_R$ релаксация малых поляронов имеет в основном марковский характер — существенный вклад в нее вносит возмущение $\mathscr{H}_1 - \tilde{\mathscr{H}}_1$.

простейших двухузельных независимых «перескоков». Однако даже при $t \lesssim \tau_i$ матрица переходов $g^{(0)}_{ss'}(t)$ не содержит вклада когерентности взаимодействий, а фазовая «память» обусловлена только временной зависимостью $\cos(\omega_{nn'}t)$, и потому немарковские черты процесса (11) в среднем по t не должны быть существенны. Напротив, при $t \lesssim \tau_i$ высшие приближения $g^{(L)}_{ss'}$ при $L \geqslant 1$ описывают также немарковские процессы релаксации малых поляронов с корреляционной «памятью», обусловленной интерференцией возмущений при $(L+1)$-узельных перескоках. При малых $H \ll H_0$, полагая $R^H_{ss'} = R_{ss'} + \frac{H}{H_0}\delta R_{ss'}$ (в линейном по H/H_0 порядке) получаем в первом неисчезающем приближении по $\tilde{\mathscr{H}}_1$ для нечетной по H части $\delta R_{ss'}$

$$\frac{d\delta R^{(\lambda)}_{ss'}(t)}{dt} = \int\limits_0^t dt' \sum_{s''} \{(\overline{\delta g_{ss''}}(t-t'))_\lambda \delta R^{(\lambda)}_{s''s'}(t') - (\overline{\delta g_{s''s'}}(t-t'))_\lambda \delta R^{(\lambda)}_{ss''}(t')\}, \tag{12}$$

$\lambda \equiv$ I или II, где для случая I $(\overline{\delta g_{ss''}})_{\mathrm{I}} = (\delta g^{(1)}_{ss'})_{\mathrm{I}_l}$, а для случая II $(\overline{\delta g_{ss'}})_{\mathrm{II}} \equiv (\delta g^{(1)}_{ss'} + \delta g^{(2)}_{ss'})_{\mathrm{II}}$; $\delta g^{(l)}_{ss'} \propto \tilde{\mathscr{H}}^l_1$.

При достаточном малых Δ_e (см. (8)) уравнения (11), (12) описывают в основном приближении процесс релаксации локальных малых поляронов, в целом немарковский (при существенных для переноса $t \lesssim \tau_i$) и обусловленный «перескоками». При наложении слабого электрического поля F_x возникает упорядоченная диффузия носителей тока и конечная подвижность $u_{x\nu}$ (при тех же процессах релаксации): при $|eF_x\rho_x| \ll kT$, $|\rho_x| \sim a$

$$u_{x\nu}\,|_{\nu=x,\,y} \approx \frac{|e|\beta}{q^{(\nu)}} \sum_{\vec{\rho}} \rho_\nu \rho_x g^{(\nu)}_{\vec{\rho}} \sim u_0 \hbar\beta\Omega_{(\nu)} \ll u_0, \tag{13}$$

где $q^{(\nu)}$ определяется числом b_ν узлов (ячеек), «участвующих» в элементарном акте (т. е. $b_x = 2$; $(b_y)_{\mathrm{I}} = 3$ и т. п.);

$$\Omega_\nu \equiv \sum_{\vec{\rho}} g^{(\nu)}_{\vec{\rho}}, \quad g^{(x)}_{\vec{\rho}} \equiv \int\limits_0^{\tau_i} dt\, g^{(0)}_{0\vec{\rho}}(t); \quad (g^{(y)}_{\vec{\rho}})_\lambda \equiv \frac{e}{|e|}\frac{H}{H_0} \int\limits_0^{\tau_i} dt\,(\overline{\delta g_{0\vec{\rho}}}(t))_\lambda,\ \lambda \equiv \text{I или II}; \tag{14}$$

соотношения (13), (14) аналогичны (8).

В рассмотренной стохастической модели небольцмановского типа перенос малых поляронов при высоких температурах имеет в основном характер диффузии посредством перескоков под действием тепловых флуктуаций. Этот перенос определяется, в отличие от обычной (например, броуновской) диффузии *, корреляцией скоростей $\Psi_{\mu\nu}(t)$ при малых временах $t \ll \tau_R$ и управляется уравнением, учитывающим немарковские черты переноса такого типа, причем главная для $u_{\mu\nu}$ часть $\Psi_{\mu\nu}(t)$ есть, при существенных $t \lesssim \tau_c$, $\Psi^{(p)}_{\mu\nu}(t) \propto \exp(-qt^2)P_{\mu\nu}(t)$, $P_{\mu\nu}(t)$ — некоторая сложная осциллирующая функция (при достаточно малых t $\Psi^{(p)}_{\mu\nu}(t)$ убывает с t гауссовски) и аналогично для $\hat{\Psi}_{00}(t)$ из ([6]) (см. ([1, 8])).

Институт полупроводников
Академии наук СССР

Поступило
9 II 1965

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. И. Клингер, Изв. АН СССР, сер. физ., № 11, 1342 (1961); ДАН, 42, 1065 (1962); Физ. тверд. тела, 4, 3086 (1962); M. J. Klinger, Phys. Stat. Solidi, 3, 805 (1963); Phys. Lett., 7, 102 (1963); ДАН, 157, 567 (1964); М. И. Клингер, ДАН, 150, 286 (1963); M. J. Klinger, Phys. Lett., 14, 89 (1965); Phys. Stat. Solidi, 11, № 1, (1965). [2] И. Г. Ланг, Ю. А. Фирсов, ЖЭТФ, 43, 1843 (1962); 45, 378 (1963). [3] R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan, 12, 570 (1957). [4] G. Sewell, Phys. Rev., 129, 597 (1963). [5] R. Peierls, Zs. Phys., 81, 186 (1933). [6] L. van Hove, Physica, 23, 441 (1957); J. Prigogin, Non-equilibrium Statistical Mechanics, N. Y., 1962. [7] S. Chandrasekhar, Rev. Mod. Phys., 15, 1 (1943). [8] M. Klinger, Phys. Stat. Solidi, 11, № 1—2 (1965).

* Для классической перескоковой диффузии ([7]) существенно затухание коррелятора $\Psi_{xx}(t)$ при больших $t \sim \tau_R \gg \tau_i$, т. е. $\tau_c - \tau_R$: релаксация и перенос описывается марковским процессом и $u_{xx} \sim u_0\hbar\beta\tau_R^{-1}$, ибо $\Psi_{xx}^{(p)}(t) \sim (a^2/\tau_R^2)\exp(-t/\tau_R)$.