

УДК 621.315.592

©1993

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПРЫЖКОВОЙ ПРОВОДИМОСТИ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

О.А.Гудаев

Для неупорядоченных материалов с сильными пространственными флуктуациями подвижности носителей в рамках дебаевского анализа рассчитана температурная зависимость проводимости на переменном токе. Предполагается, что перенос заряда осуществляется по уровню протекания в области экспоненциально спадающего в глубину запрещенной зоны хвоста плотности состояний. Полученный теоретический закон для $\sigma(\omega, T)$ хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными результатами. Параметр T_0 , характеризующий спад плотности состояний в хвосте, логарифмически увеличивается с ростом частоты переменного поля.

Для прыжковой проводимости на переменном токе широко известен закон

$$\sigma(\omega) \sim c\omega^s, \quad (1)$$

где s порядка 0.8 [1]. Этот закон удовлетворительно выполняется для целого ряда неупорядоченных материалов. Однако слабая температурная зависимость коэффициента c , полученная в [1], справедлива лишь для Ферми-стекла, применительно к которому этот закон и был впервые получен. В большинстве случаев проводимость $\sigma(\omega, T)$ сильно (экспоненциально) зависит от температуры, причем энергия активации плавно уменьшается с понижением температуры. С увеличением частоты поля ω зависимость $\sigma(\omega)$ от температуры становится более слабой. В данной работе, основываясь аналогично [1] на дебаевском анализе частотной зависимости проводимости, мы рассчитали температурную зависимость $\sigma(\omega, T)$, более удовлетворительно описывающую экспериментальные результаты.

1. Модель

При дебаевском анализе предполагается, что в единице объема содержится N узлов, каждый из которых представляет собой диполь D . Переменное поле переводит диполь D , обладающий энергией E_1 , в состояние с энергией E_2 ($\Delta E = E_2 - E_1$). Для проводимости на частоте ω это приводит к выражению [1]

$$\sigma(\omega) = \frac{D^2 N}{3kT} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \frac{1}{1 + \exp(\Delta E/kT)}, \quad (2)$$

где τ — время перехода из одного состояния в другое.

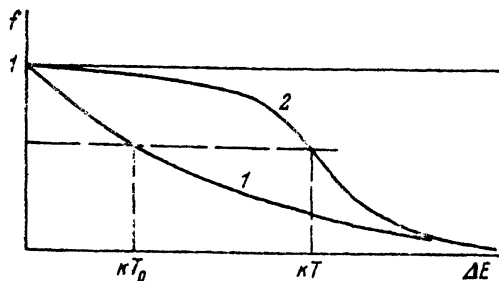


Рис. 1. $f = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT_0}\right)$ (1),
 $f = 2\left\{1 + \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)\right\}^{-1}$ (2).

При движении электронов в неупорядоченном материале посредством прыжков из одного состояния в другое дипольный момент будет равен

$$D = eR, \quad (3)$$

R — расстояние между начальным и конечным состояниями.

Выражение (2) для $\sigma(\omega)$ необходимо проинтегрировать по возможным значениям ΔE и τ . Нас будет интересовать движение электронов по уровню протекания в области хвоста плотности состояний. Плотность состояний в области хвоста экспоненциально спадает в глубь запрещенной зоны. Так, у валентной зоны

$$N(E) = N_v \exp\left(-\frac{E}{kT_0}\right), \quad (4)$$

а вблизи уровня протекания E_c ($\Delta E = E - E_c$)

$$N(\Delta E) = N_v e^{-E_c/kT_0} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT_0}\right) = N_c \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT_0}\right). \quad (5)$$

Теперь интегрирование (2) по ΔE , т.е. учет всех электронов, принимающих участие в прыжках, сведется к вычислению

$$\int \frac{N(\Delta E)}{1 + \exp(\Delta E/kT)} d(\Delta E) = N_c \int \frac{\exp(-\Delta E/kT_0)}{1 + \exp(\Delta E/kT)} d(\Delta E). \quad (6)$$

Рассмотрим интеграл (6) геометрически. На рис. 1 представлены функции $\exp(-\Delta E/kT_0)$ и $\{1 + \exp(\Delta E/kT)\}^{-1}$. Из геометрического рассмотрения видно, что при $T > T_0$ произведение этих двух функций будет определяться функцией 1, а при $T < T_0$, наоборот, функцией 2. Тогда интеграл (6) равен

$$\begin{aligned} AN_c kT_0, & \quad T > T_0, \\ A' N_c kT, & \quad T < T_0, \end{aligned} \quad (7)$$

где A и A' — некоторые численные коэффициенты. Учитывая (7), вместо (2) получим ($T > T_0$)

$$\sigma(\omega) = \frac{AN_c D^2 T_0}{3T} \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (8)$$

Далее нужно учесть число состояний, в которые возможен переход, и проинтегрировать по всем возможным прыжкам в сфере радиуса R . Так как вероятность прыжка при перескоках определяется выражением

$$\frac{1}{\tau} = \nu_{ph} e^{-2\alpha R}, \quad (9)$$

то интегрирование $\sigma(\omega)$ по сфере радиуса $R(\tau)$ сводится к вычислению

$$\sigma(\omega) \sim \frac{N_c A \epsilon^2 T_0}{3T} \int \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} R^2(\tau) \cdot 4\pi R^2(\tau) dR(\tau). \quad (10)$$

Основной вклад в подынтегральное выражение (10) дают прыжки с $\omega\tau \sim 1$, т.е. такие, для которых длина прыжка, согласно (9), равна

$$R_\omega = \left(\frac{1}{2\alpha} \right) \ln \left(\frac{\nu_{ph}}{\omega} \right). \quad (11)$$

Заменим $R(\tau)$ под интегралом (10) на R_ω . Кроме того, учтем, что из (9)

$$\frac{d\tau}{\tau} = 2\alpha dR. \quad (12)$$

Тогда (10) сводится к вычислению интеграла

$$\int_0^\infty \frac{dx}{1+x^2} = \frac{\pi}{2}. \quad (13)$$

Учитывая (13), для $\sigma(\omega)$ получим

$$\sigma(\omega) \sim \left(\frac{\pi A}{24} \right) \frac{e^2 N_c k T_0}{\alpha^5} \omega \left\{ \ln \left(\frac{\nu_{ph}}{\omega} \right) \right\}^4 \frac{1}{T}. \quad (14)$$

Чтобы получить окончательное выражение для $\sigma(\omega)$, необходимо учесть число состояний, в которые возможен переход.

Для Ферми-стекла в [1] предполагается, что лишь прыжки с энергией $\sim kT$ вблизи уровня Ферми E_F дают существенный вклад в проводимость. Поэтому число состояний, в которые может перескочить электрон, равно просто $N(E_F)kT$. Однако в данном случае мы рассматриваем не Ферми-стекло, а материал с сильными пространственными флуктуациями проводимости, перенос заряда в котором осуществляется по уровню протекания E_c . При анализе транспорта носителей на постоянном токе в этом случае был сделан вывод, что проводимость определяется также носителями лишь из узкого энергетического интервала $\sim kT$ вблизи уровня протекания [2,3]. Если уровень протекания E_c оказывается расположенным в области хвоста плотности состояний, то число состояний в интервале $E_c - kT \leq E \leq E_c + kT$ определяется интегралом

$$\int_{E_c - kT}^{E_c + kT} N(E) dE, \quad (15)$$

где $N(E)$ имеет вид (4). Вывод об узком энергетическом интервале для носителей, дающих вклад в проводимость, является следствием учета следующих важных особенностей переноса зарядов в неупорядоченных материалах.

Во-первых, в неупорядоченных средах физико-химические свойства испытывают сильные (экспоненциально сильные) пространственные флуктуации с характерным пространственным масштабом $\sim 10^{-5} \div \div 10^{-7}$ см. Это следует из ранее полученных результатов [4,5], согласно которым существует некоторый минимальный размер кристалла, когда тело еще сохраняет свои нормальные предельные свойства, т.е. свойства, характерные для массивного образца данного кристалла. При дальнейшем уменьшении размеров кристалла большинство его свойств — температура плавления, растворимость, параметр ячейки, прочность и т.д. — претерпевает резкие изменения. Анализ большого количества экспериментальных данных указывает на то, что этот характерный размер, как правило, лежит в указанных выше пределах.

Во-вторых, имеет место корреляция между транспортными свойствами носителей и энергией электронных состояний, причем областям с более узкой запрещенной зоной соответствует более высокая подвижность носителей, и наоборот. Этот полуэмпирический вывод, отмеченный рядом авторов [6,7], например, для веществ с одинаковой кристаллографической структурой или твердых растворов, является следствием общих представлений о тесной зависимости между типом химической связи и полупроводниковыми свойствами. При усреднении по пространственным конфигурациям локальный характер флуктуаций потенциала смазывается и остается не зависящая от координат плотность состояний, отличная от нуля во всех точках, до которых доходят границы искривленных зон. Плотность состояний на хвосте при этом пропорциональна вероятности соответствующих флуктуаций потенциальной энергии. По этой причине она довольно быстро уменьшается по мере углубления в запрещенную зону. При этом следует подчеркнуть, что участкам с наиболее узкой запрещенной зоной, дающим вклад в наиболее глубокие части хвостов зон, соответствует наиболее высокая подвижность. При движении по хвосту плотности состояний вверх к краю невозмущенной зоны плотность состояний быстро увеличивается за счет добавления областей с большей шириной запрещенной зоны и соответственно с меньшей подвижностью носителей заряда.

Из вышеизложенных соображений, как уже отмечалось, следует, что проводимость сильно неоднородной среды определяется носителями заряда лишь в узком энергетическом интервале $\sim kT$ вблизи уровня протекания E_c . При меньших энергиях (области с наиболее узкой запрещенной зоной) зоны высокой проводимости (большие подвижности) не образуют бесконечного кластера. При энергиях, больших E_c (области с большей шириной запрещенной зоны), бесконечные кластеры шунтируются критическим как наиболее низкоомным из бесконечных кластеров. Это обусловлено тем, что участкам с большей шириной запрещенной зоны (лежат выше в хвосте плотности состояний) соответствует меньшая подвижность. Таким образом, нижний предел в интеграле (15) определяется спадом плотности состояний, а верхний — быстрым падением подвижности, соответствующей локальным областям неупорядоченного твердого тела

с большей шириной запрещенной зоны, которые дают вклад в верхнюю часть хвоста плотности состояний.

Учитывая сказанное, число состояний, в которые возможен переход, согласно (15), равно

$$N_v \int_{E_c - kT}^{E_c + kT} \exp\left(-\frac{E}{kT_0}\right) dE = 2kT_0 e^{\frac{E_c}{kT_0}} N_v \operatorname{sh}\left(\frac{T}{T_0}\right). \quad (16)$$

Окончательно для $\sigma(\omega)$ получим

$$\sigma(\omega) = \left(\frac{\pi A}{24}\right) \frac{e^2 k T_0^2 N_v^2}{\alpha^5} \omega \left\{ \ln\left(\frac{\nu_{ph}}{\omega}\right) \right\}^4 \frac{1}{T} \operatorname{sh}\left(\frac{T}{T_0}\right). \quad (17)$$

Частотная зависимость $\sigma(\omega)$, как и в [1], дается выражением

$$\sigma(\omega) \sim \omega \left\{ \ln\left(\frac{\nu_{ph}}{\omega}\right) \right\}^4 \approx \omega^s, \quad s \leq 1. \quad (18)$$

Температурная зависимость $\sigma(\omega)$ определяется выражением

$$\sigma(\omega) \sim T^{-1} \operatorname{sh}\left(\frac{T}{T_0}\right). \quad (19)$$

При $T > T_0$

$$\sigma(\omega) \sim T^{-1} \exp(T/T_0), \quad (20)$$

при $T < T_0$

$$\sigma(\omega) \sim T. \quad (21)$$

Здесь учтено, что $\operatorname{sh} x \sim x$ при малых x и, согласно (7), число электронов, участвующих в переносе, равно не $AN_c kT_0$, а $A'N_c kT$.

2. Сравнение с экспериментом

Учет рассмотренных выше особенностей при анализе переноса зарядов на постоянном токе в неупорядоченных материалах приводит к обратному закону Аррениуса для температурной зависимости проводимости [2,3]

$$\sigma = \sigma_0 \exp(T/T_0), \quad T > T_0. \quad (22)$$

Анализ экспериментальных результатов для различного типа неупорядоченных материалов показал, что зависимость (22) выполняется для большой группы веществ: стекол, аморфных и поликристаллических материалов твердых растворов, композитных и прессованных образцов. Закон (22) выполняется в широком температурном диапазоне — реально во всем диапазоне, в котором проводились эксперименты. Всего в [3] приведены данные для 17 различных материалов. Данных по температурной зависимости проводимости на переменном токе существенно меньше. Однако в [3] приведены подробные данные по измерению температурной

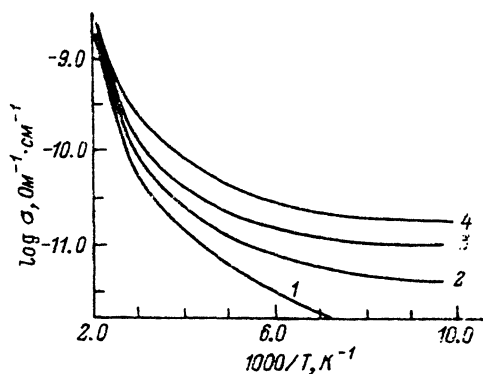


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости на переменном поле.
1 — 0.5, 2 — 1.0, 3 — 2.0, 4 — 5.0 кГц.

зависимости проводимости стекол состава $60\% \text{MoO}_3 + 40\% \text{P}_2\text{O}_5$ для четырех частот (0.5, 1.0, 2.0, 5.0 кГц) (рис. 2).

На рис. 3 приведены эти же результаты в координатах $\log(\sigma T)$ от T , соответствующих выражению (20). Для всех четырех частот результаты хорошо ложатся на прямые линии. Параметр T_0 , вычисленный по прямым (рис. 3), равен соответственно 100, 112, 117.5, 133 К. Так как температурный диапазон, в котором проведены измерения, $\sim 130 \div 450$ К, то для всех четырех кривых выполняется условие $T > T_0$.

Параметр T_0 увеличивается с ростом частоты переменного поля логарифмически $T_0 \sim \log f$ (рис. 4). При измерениях температурной зависимости проводимости на постоянном токе параметр T_0 оказывается меньше. Для большинства материалов (результаты по ним приведены в [3]) параметр $T_0 < 100$ К, причем во всех случаях диапазон температур измерения выше, т.е. во всех случаях выполняется условие $T > T_0$.

Значения параметра T_0 , полученные из измерений температурной зависимости проводимости, хорошо согласуются с типичными значениями параметра T_0 , полученными из измерений температурного гашения люминесценции для аморфных и стеклообразных материалов, которое про-

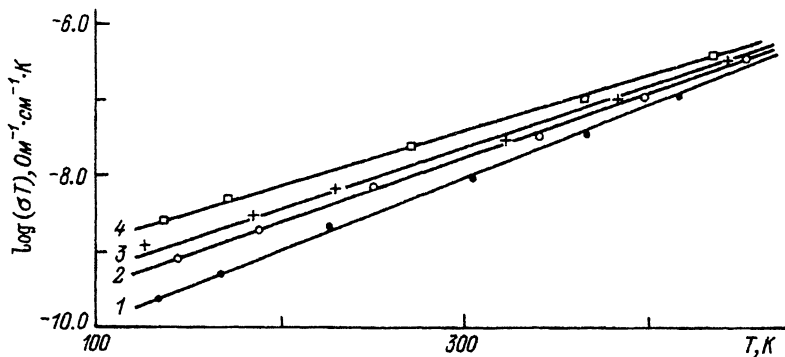


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости на переменном поле в координатах, соответствующих закону (20).
1 — 0.5, 2 — 1.0, 3 — 2.0, 4 — 5.0 кГц.

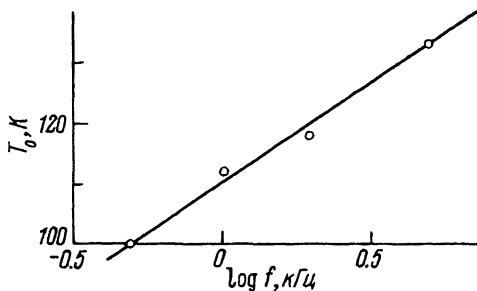


Рис. 4. Зависимость параметра T_0 от частоты переменного поля.

исходит также в соответствии с обратным законом Аррениуса [1]. Согласно предложенной модели, параметр T_0 характеризует спад хвоста плотности состояний вблизи края зоны. Из экспериментов по оптическому поглощению тем не менее следует, что хвосты плотности состояний спадают существенно медленнее, чем T_0 . Здесь, однако, необходимо учесть, что хвосты, возникающие вблизи края оптического поглощения, связаны прежде всего с флуктуациями краев зон электростатического типа, в то время как определяющими для проводимости оказываются флуктуации деформационного типа, которые по масштабу могут быть существенно меньше.

Логарифмическая связь параметра T_0 с частотой поля обусловлена, по-видимому, логарифмической зависимостью длины оптимальных прыжков электронов R_ω от частоты ω (11). С ростом частоты $R(\omega)$ уменьшается, а роль более глубоких флуктуаций параметров в объеме R_ω^3 возрастает. Это связано с тем, что выбор конечных состояний с более близкими значениями энергии по отношению к исходному уменьшается. Эффективно это находит отражение в увеличении параметра T_0 .

Список литературы

- [1] Мотт Н., Дэвис Э: Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1983. Т. 1. 2. 662 с.
- [2] Gudaev O.A., Malinovsky V.K., Paul E.E., Treshikhin V.A. // Solid State Comm. 1990. V. 74. N 10. P. 1169.
- [3] Чудаев О.А., Малиновский В.К. // Автометрия. 1992, № 5.
- [4] Алексеевский В.Б. // ДАН СССР. 1990. Т. 311. №5. С. 1140.
- [5] Веснин Ю.И. // Деп. № 2123-70. Новосибирск, ИНХ СО АН СССР, 1970.
- [6] Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. 672 с.
- [7] Maeda K., Umezū I. // J. Non-Cryst. Solids. 1991. V. 137-138. P. 883.
- [8] Tarsikka P.S., Singh B. // J. Non-Cryst. Solids. 1990. V. 124. N 2, 3. P. 221-228.

Институт автоматики
и электрометрии СО РАН
Новосибирск

Поступило в Редакцию
17 декабря 1992 г.