

Прыжковый механизм переноса заряда в квазикристаллах бора и его соединений

© О.А. Гудаев, В.К. Малиновский

Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

E-mail: malinovsky@iae.nsk.su

(Поступила в Редакцию 7 июня 2001 г.

В окончательной редакции 2 августа 2001 г.)

Проведен анализ большого количества экспериментальных данных по проводимости бора и высокобористых соединений в широком интервале температур. Показано, что температурную зависимость проводимости нет необходимости описывать, как это принято, суммой нескольких экспонент, соответствующих разным механизмам переноса заряда: от проводимости по нелокализованным состояниям при высоких температурах до прыжкового переноса по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми при низких температурах. В широком интервале температур проводимость подчиняется либо степенному, либо обратному аррениусовскому закону. Различие связано со структурными особенностями материалов, с глубиной пространственного потенциального рельефа и с участием или неучастием поляронов в переносе зарядов. Для ряда соединений наблюдался переход от степенной зависимости к обратному закону Аррениуса при повышении температуры.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-02-16697).

Физические свойства неупорядоченных материалов имеют ряд особенностей по сравнению со свойствами монокристаллических полупроводников. В оптических спектрах это проявляется как край Урбаха. В процессах переноса заряда это плавно убывающая с понижением температуры энергия активации проводимости. Плавность кривой $\sigma(T)$ дает возможность исследователям провести несколько касательных, наклон которых соответствует по интерпретации Мотта [1] разным энергиям активации и разным механизмам переноса заряда: от проводимости по нелокализованным состояниям при высоких температурах до прыжкового переноса по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми при низких температурах (рис. 1).

Ввиду плавности хода кривых $\sigma(T)$ вопрос о том, как проводить касательные, остается открытым, и, следовательно, возникает неопределенность в вычислении соответствующих энергий активации. В то же время из рис. 1 видно, что в обратном аррениусовском представлении $\sigma(T)$ хорошо спрямляется в широком температурном интервале. Правомочность и единственность предложенной в [1] интерпретации становятся в таком случае сомнительными. В [2–4] было показано, что для группы неупорядоченных материалов в широком интервале температур проводимость можно описать не суммой нескольких экспонент, соответствующих разным механизмам переноса, а одним законом, но не аррениусовским.

Еще один вопрос, требующий прояснения, — это вопрос о роли, которую играет деформация решетки вокруг носителя заряда в некристаллических твердых телах. Рядом авторов [1,5,6] активно рассматривалась роль поляронов малого радиуса в переносе заряда. Сейчас собрано много экспериментальных данных по явлениям переноса в неупорядоченных материалах. Однако их

интерпретация часто возможна и в модели Мотта [1], и на основе теории поляронов малого радиуса [5,6].

Интересным и важным объектом при изучении полупроводниковых свойств неупорядоченных материалов являются бор и его соединения [7–9]. По кристаллографическим исследованиям бориды характеризуются как кристаллы. По полупроводниковым свойствам они аналогичны аморфным материалам.

Бор — пятый элемент Периодической таблицы Менделеева — имеет три валентных электрона. Он образует

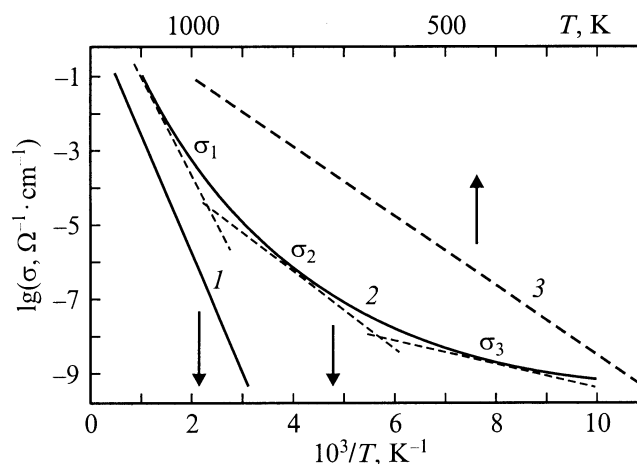


Рис. 1. Типичный вид температурной зависимости проводимости для твердых тел. 1 — кристалл, 2, 3 — неупорядоченные твердые тела в аррениусовском (2) и обратном аррениусовском (3) представлениях. σ_1 , σ_2 и σ_3 — проводимости по зоне свободных состояний, по локализованным состояниям хвостов зон и по локализованным состояниям на уровне Ферми соответственно. Стрелки показывают, какой масштаб используется по оси абсцисс.

тугоплавкие соединения ($T_{\text{melt}} > 2500 \text{ K}$), что позволяет производить исследования их полупроводниковых свойств до очень высоких температур. Кристаллографическая решетка бора и боридов строится на основе икосаэдров B_{12} . Два валентных электрона B идут на образование внутриикосаэдрической связи. Третий валентный электрон обуславливает прочные ковалентные связи в кристалле. В более сложных соединениях структурными единицами являются конгломераты из икосаэдров $B_{12}(B_6)_{12}$, $B_{12}(B_{12})_{12}$. Число атомов в элементарной ячейке N изменяется в ряду бора и боридов от 12 до 1600. С ростом N появляются группы атомов с различными координационными числами. Кроме того, следует отметить „рыхлость“ структуры бора и боридов, т.е. большое количество кристаллографических пустот. Так, например, для β -В пространственное заполнение $\sim 36\%$.

Простейшее по кристаллографическому строению вещество в ряду боридов — α -ромбоэдрический бор ($N = 12$) — по физическим свойствам наиболее близок к кристаллу. Однако с ростом N некоторые свойства боридов становятся похожими на свойства аморфных полупроводников. Это хорошо видно на примере спектров ИК-поглощения [10]. Беспорядок в сложных соединениях нарастает за счет статистического распределения не занятых бором позиций, междоузельного бора, атомов бора с различным координационными числами, а также за счет изменения параметров ближнего порядка, т.е. в данном случае длин связей в пределах элементарной ячейки.

Принципиальное значение для распределения электронной плотности состояний в боре и его соединениях имеет так называемая „примесь бора в боре“ [8]. Это атомы бора, имеющие отличное от остальных координационное число. Так, например, в β -В координационное число атомов B равно 6. Однако $\sim 13\%$ атомов имеют координационные числа 8 и 9. Это приводит к образованию полосы локализованных состояний на расстоянии $\sim 0.5 \text{ eV}$ от края валентной зоны (ширина запрещенной зоны $\sim 1.4 \text{ eV}$). Уровень Ферми закреплён на этой полосе. Плотность состояний на уровне Ферми $g(E_F) \approx 10^{19} - 10^{20} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^3$.

По существующим представлениям [8] проводимость β -В при низких температурах определяется прыжками электронов вблизи уровня Ферми. При совсем низких T большой вклад вносят перескоки с переменной длиной прыжка (закон Мотта). При более высоких температурах определяющим становится перенос заряда по локализованным состояниям хвоста валентной зоны. При еще больших T проводимость осуществляется по нелокализованным состояниям валентной зоны. Для боридов металлов в проводимости могут сказываться поляронные эффекты. Для карбида бора была разработана модель малых поляронов (биполяронов) [5,6].

Из вышесказанного следует, что бор и его соединения являются хорошим объектом для проверки различных моделей переноса заряда в неупорядоченных материалах, экспериментального определения функциональной

зависимости $\sigma(T)$ в широком интервале температур (в ряде случаев более тысячи градусов), выяснения роли поляронных эффектов в переносе заряда.

Как уже отмечалось, ранее на примере группы неупорядоченных материалов было показано, что в широком интервале температур проводимость можно описать одним, но не аррениусовским законом. Это означает, что возможно описание переноса заряда в некристаллических веществах, не связанное с привлечением нескольких активационных законов с разными энергиями активации. Были предложены модели для проводимости как при отсутствии поляронных эффектов, так и для случая, когда поляронные эффекты имеют место. Эти модели описывают экспериментально наблюдаемые закономерности для $\sigma(T)$ [2-4] и приводят к следующим результатам.

Если проводимость материала определяется перескоками электронов из одного состояния в другое в результате однофононного процесса, вероятность перехода зависит от температуры как [1]

$$w \sim \omega \exp(-\omega/kT), \quad (1)$$

где ω — частота фонона. В этом случае проводимость σ описывается обратным законом Аррениуса [2-4]

$$\sigma = \sigma_0 \exp(T/\alpha^{-1}T_0), \quad (2)$$

где α^{-1} , T_0 — параметры; $\alpha \geq 1$; T_0 определяет спад плотности состояний на экспоненциальном участке. Такой механизм характерен для неполярных материалов в том случае, если поляронные эффекты незначительны.

Для полярных материалов, когда преобладающим является многофононный процесс перехода полярона из одного состояния в другое, вероятность перехода при не очень высоких температурах зависит от температуры как [1]

$$w \sim [kT/\hbar\omega]^n, \quad (3)$$

n — число фононов. В этом случае проводимость зависит от температуры по закону [3,4]

$$\sigma = \sigma_0 T^n. \quad (4)$$

Далее в рамках развитых ранее [2-4] представлений проанализировано большое количество экспериментальных данных по проводимости бора и его соединений. Результаты анализа позволяют сделать ряд новых выводов по механизму переноса заряда в этих материалах, а также выделить случаи проявления в них поляронной проводимости.

1. Экспериментальные результаты

Наиболее изученным из четырех кристаллографических модификаций B является β -ромбоэдрический бор ($N = 105$, $E_g = 1.4 \text{ eV}$) [7,8]. На рис. 2,а приведена температурная зависимость проводимости β -В для

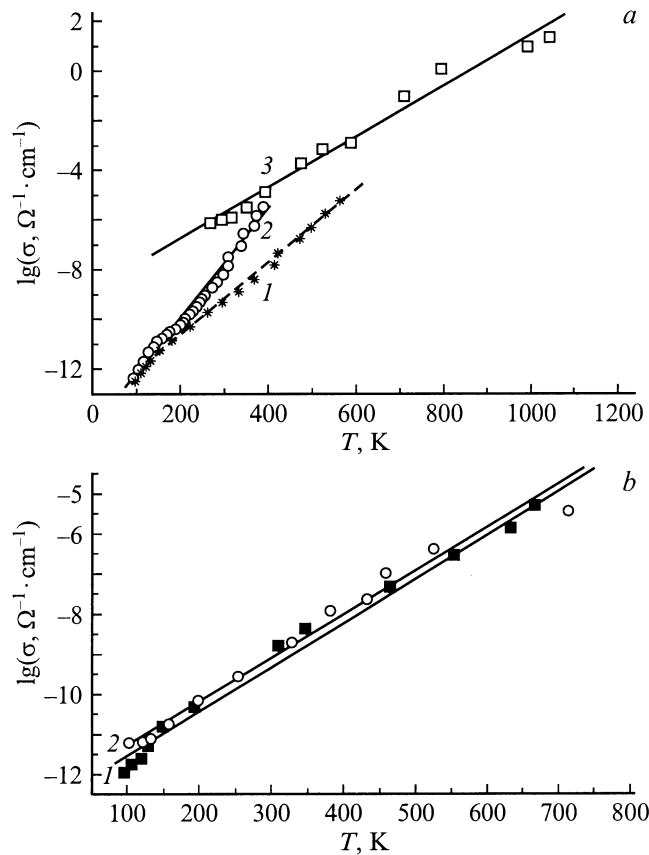


Рис. 2. *a)* Температурные зависимости проводимости β -ромбоэдрического монокристалла бора. $\alpha^{-1}T_0$, К: 1 — 32 [11], 2 — 20 [12], 3 — 43 [7]. *b)* Температурные зависимости проводимости твердых растворов: 1 — β -В:Мн ($\alpha^{-1}T_0 = 36$ К), 2 — β -В:Si ($\alpha^{-1}T_0 = 36$ К) [11].

нескольких образцов. Видно, что в интервале температур 100–1100 К она хорошо подчиняется обратному закону Аррениуса. При этом для отдельных образцов проводимость изменяется в пределах 6–7 порядков. Параметр $\alpha^{-1}T_0$ для разных образцов имеет значение $\alpha^{-1}T_0 = 20$ –40 К (в зависимости от технологии приготовления). Согласно имеющимся в литературе данным [7,8], поляронные эффекты в β -В не должны иметь места.

В твердые растворы внедрения на основе β -В атомы металла входят в виде легирующей примеси в пустоты В. На рис. 2, *b* приведены результаты по проводимости твердых растворов внедрения β -В:Si и β -В:Мн (содержание примеси 1–2 ат.%). Температурная зависимость проводимости твердых растворов β -В также хорошо описывается обратным законом Аррениуса ($\alpha^{-1}T_0 = 35$ –40 К).

Ситуация меняется, если рассматривать соединения бора с металлами. Содержание В в этом случае, как правило, $\geq 90\%$. Высокобористые соединения в отличие от β -В и твердых растворов на его основе проявляют поляронные свойства. Структурными аналогами β -В являются $V_{14}Si$, $B_{22}Mn$, $B_{24}Cu$ ($N = 105$). В отличие

от твердых растворов β -В:Si и β -В:Мн температурная зависимость проводимости соединений $V_{14}Si$ и $B_{22}Mn$ описывается степенным законом $\sigma \sim T^n$ (рис. 3). Величина параметра n зависит от технологии приготовления образцов.

В экспериментах по ИК-поглощению боридов [10] явно прослеживается тенденция модификации спектров: от спектров, характерных для кристаллов боридов с малым N , до спектров, характерных для аморфного состояния боридов с большим N (~ 1600). Для проводимости же боридов такой явной закономерности не наблюдается. На рис. 4 приведены температурные зависимости проводимости для α -AlB₁₂, (Be, Al)B₁₂, для которых $N = 200$, и β -AlB₁₂, для которого $N = 50$. Во всех случаях проводимость хорошо описывается законом $\sigma \sim T^n$ и величины проводимости сравнимы.

В последнее время исследователи проявляют интерес к аморфному бору (*a*)-В как в виде пленок, так и в виде объемных образцов [14,15]. Интерес этот связан с проблемой наноструктурированных тонких пленок аморфных полупроводников, т.е. аморфных пленок, содержащих включения нанокристаллитов или нанокла-

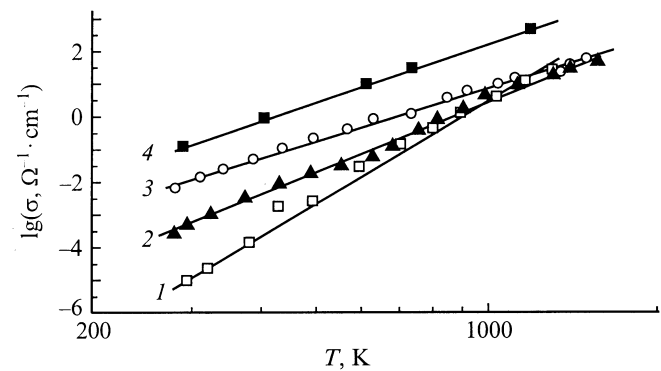


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости соединений бора: 1, 4 — $V_{14}Si$ [13], 2 — CuB_{24} [7], 3 — MnB_{22} [7]. $n = 10$ (1), 7 (2), 5 (3), 6 (4).

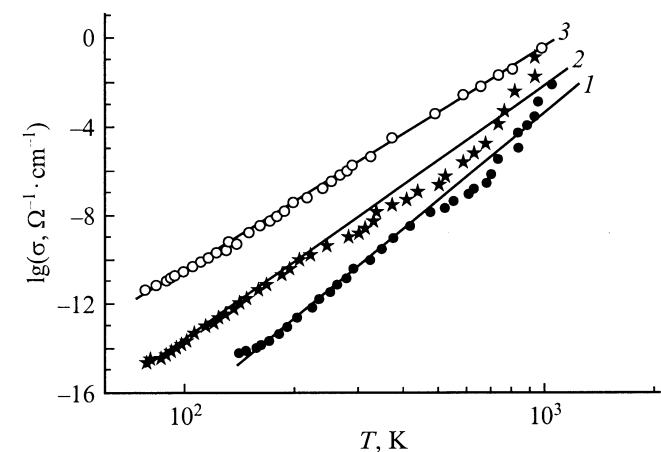


Рис. 4. Температурные зависимости проводимости соединений бора: 1 — $(Be_{0.1}Al_{0.9})B_{12}$, 2 — β -AlB₁₂, 3 — α -AlB₁₂ [12]. $n = 12$ (1), 10 (2, 3).

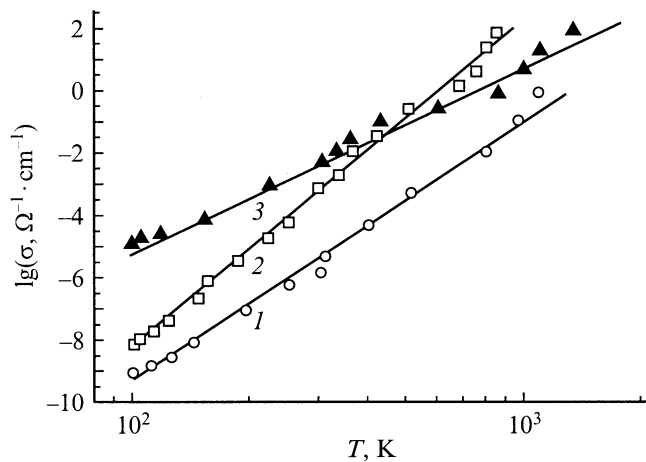


Рис. 5. Температурные зависимости проводимости: 1 — объемный образец *a*-В [15], 2 — пленка *a*-В [15], 3 — кристалл YV_{66} [15]. $n = 8$ (1), 11 (2), 6 (3).

стеров размером ~ 1 nm, распределенные в аморфной матрице. Аморфный бор отличается тем, что она всегда содержит нановключения — от икосэдров B_{12} размером $d = 0.51$ nm до структурных единиц $\text{B}_{12}(\text{B}_{12})_{12}$ с $d = 2.3$ nm. На рис. 5 представлены температурные зависимости проводимости для аморфного бора. В отличие от кристаллического β -В проводимость в *a*-В описывается степенным законом.

Соединения типа MB_{66} ($N = 1600$ часто по физическим свойствам сравнивают с аморфным бором [7,8]). Эти соединения имеют наиболее сложную из рассматриваемых материалов структуру. На рис. 5 приведена температурная зависимость проводимости YV_{66} . Она действительно ведет себя аналогично проводимости *a*-В. Однако зависимость $\sigma(T)$ для YV_{66} не имеет никаких качественных отличий от поведения температурной зависимости других боридов с $N = 50, 105, 200$.

2. Обсуждение результатов

Бор и его соединения — сильно дефектные материалы. Это обуславливает высокую плотность состояний на уровне Ферми и в хвостах плотности состояний (порядка $10^{19} - 10^{20} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$). В связи с этим электронные свойства этих соединений очень похожи на свойства аморфных материалов. В частности, температурная зависимость проводимости кристалла β -В в аррениусовских координатах ($\lg \sigma \sim 1/T$) по виду мало чем отличается от температурной зависимости проводимости аморфного бора. В обоих случаях она имеет вид кривой с энергией активации, плавно меняющейся при изменении температуры. Аналогичный вид имеют температурные зависимости проводимости всего ряда соединений В (от $N = 50$ до 1600). Как видно из этих данных, при представлении экспериментальных результатов в стандартных аррениусовских координатах трудно выявить, есть ли особенности, присущие механизмам переноса

заряда в боре и его соединениях. Используемый нами способ — построение экспериментальных кривых в обратных аррениусовских координатах — позволил увидеть, что проводимость кристаллов β -В и твердых растворов на его основе имеет совсем другую природу, чем в *a*-В и боридов металлов. В то же время оказалось, что число атомов в элементарной ячейке боридов не является определяющим для механизма проводимости.

Согласно представлениям, развитым в моделях [2–4], проводимость типа $\sigma \sim \exp(T/\alpha^{-1}T_0)$ характерна для материалов, в которых поляронные эффекты не проявляются, а перенос заряда осуществляется перескоками электронов из одного состояния в другое в результате однофононного процесса. Напротив, температурная зависимость вида $\sigma \sim T^n$ характерна для поляронной проводимости когда переходы поляронов из состояния в состояние осуществляются в результате многофононного процесса.

Полярон — это медленный электрон проводимости (или дырка) в полярном кристалле. Электрон поляризует и тем самым искажает ионную решетку в месте своего нахождения. Потенциальная яма, которую образует электрон в полярном материале, имеет вид $U_p(r) = e^2/\epsilon_p r$, r — расстояние, ϵ_p определяется разностью высокочастотной ϵ_∞ и статической ϵ диэлектрических проницаемостей: $\epsilon_p^{-1} = \epsilon_\infty^{-1} - \epsilon^{-1}$. Следовательно, поляронных эффектов в проводимости следует ожидать в материалах с ионным или частично ионным типом связи, так как в них величина электрон-фононного взаимодействия существенно выше, чем в кристаллах с ковалентными связями [16]. Кристаллы β -В имеют валентные связи, и поляронные эффекты в проводимости в них не проявляются. Наоборот, для боридов металлов можно ожидать поляронной проводимости. Поляронная проводимость возникает в тех случаях, когда время диэлектрической релаксации ионов в поле электрона таково, что при скорости его дрейфа и присущей материалу величине электрон-фононного взаимодействия вокруг электрона успевает произойти структурная перестройка.

Твердые растворы внедрения β -В с Mn и Si и соединения В с Mn и Si являются структурными аналогами. Однако из анализа температурных зависимостей проводимости можно заключить, что в случае бора и его твердых растворов перенос заряда осуществляется за счет однофононных перескоков электронов из одного состояния в другое, а в случае боридов Mn и Si — в результате многофононных прыжковых переходов поляронов из состояния в состояние. Поляронный механизм переноса зарядов оказывается присущим всем боридам металлов (от $N = 50$ до 1600).

Поляронная проводимость оказывается характерной и для *a*-В. Возможность образования поляронов малого радиуса в некристаллических материалах рассматривалась рядом авторов, в частности Эмином [17]. Было показано, что вероятность образования таких поляронов в неупорядоченной системе существенно возрастает по сравнению с кристаллическим состоянием. Если носитель заряда остается в окрестности некоторого атомного

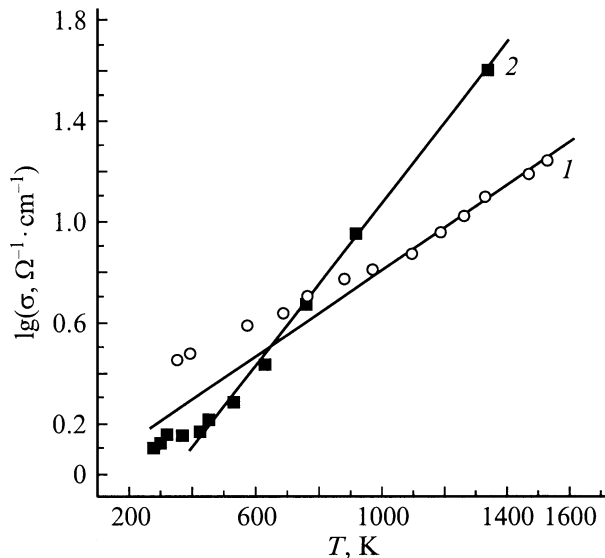


Рис. 6. Температурные зависимости проводимости: 1 — MgAlB_{14} (600 K), 2 — FeB_{28} (300 K) [7].

узла достаточно долго, так что успевает произойти смещение соседних атомов, то может образоваться потенциальная яма, которая захватит носитель. Результаты исследований для кристаллов β -В и для аморфного бора находятся в соответствии с этими выводами. В отличие от кристаллического в аморфном боре проявляются поляронные свойства.

Принципиально важно проанализировать поведение проводимости материалов с поляронной проводимостью при высоких T , когда можно ожидать переход от степенной зависимости к обратному закону Аррениуса. Такой результат можно было бы ожидать именно на тугоплавких боридах. На рис. 6 приведена температурная зависимость проводимости FeB_{28} в области высоких температур. При $T > 400$ K она хорошо описывается обратным законом Аррениуса ($\alpha^{-1}T_0 = 300$ K), т.е. при $T > \alpha^{-1}T_0$, как следовало ожидать, проводимость соответствует закону $\sigma = \sigma_0 \exp(T/\alpha^{-1}T_0)$. При меньших T закон становится степенным. Более подробно поведение $\sigma(T)$ для $\text{FeB}_{29.5}$ (аналога FeB_{28}) было исследовано в работах [7,18]. Обработка результатов показывает, что в области температур $T < \alpha^{-1}T_0$ температурная зависимость проводимости описывается степенным законом с $n \sim 3$.

На рис. 6 приведена также температурная зависимость проводимости для MgAlB_{14} , измеренная в области высоких температур. Как и для FeB_{28} , проводимость в этом случае соответствует обратному закону Аррениуса при $T > \alpha^{-1}T_0$ ($\alpha^{-1}T_0 \approx 600$ K). Ниже $\alpha^{-1}T_0$ зависимость $\sigma(T)$ отклоняется от обратного аррениусовского закона. Точно определить показатель степени n для этой области температур трудно из-за небольшого числа экспериментальных точек.

Беспорядок в неупорядоченных материалах приводит к сильным флуктуациям потенциалов краев зон. Хвосты

плотности состояний возникают в результате усреднения по всем возможным конфигурациям потенциальных ям. Параметр T_0 , определяющий экспоненциальный спад плотности состояний, характеризует эффективную глубину потенциальных ям. Для β -В параметр $\alpha^{-1}T_0$ невелик: 20–40 K. Это соответствует глубине ям в несколько meV. Чем совершеннее кристалл β -В, тем меньше параметр $\alpha^{-1}T_0$.

Поляронные ямы могут иметь разную глубину. В одних случаях для перескока носителя достаточно 2–5 фононов, в других — порядка 10.

Для всех веществ, в которых не наблюдаются поляронные эффекты, параметр $\alpha^{-1}T_0$ как правило < 100 K. Поляронные же ямы имеют значительно большую глубину. В результате для материалов с поляронной проводимостью (FeB_{28} , $\text{FeB}_{29.5}$, MgAlB_{14}) обратный закон Аррениуса начинает выполняться лишь при очень высоких температурах. По Мотту [1], при таких температурах вероятность перехода полярона из одного состояния в другое описывается экспонентой $\exp(-\epsilon/kT)$.

По величине параметра $\alpha^{-1}T_0$ можно оценить глубину поляронных ям

$$U_p = 2z\hbar^2/(m_p a^2). \quad (5)$$

Здесь z — координационное число ($z \sim 6$), m_p — эффективная масса полярона, a — расстояние между локализованными состояниями ($a = 10 \text{ \AA}$).

Для MgAlB_{14} $U_p = 60$ meV, для FeB_{28} $U_p = 30$ meV (с точностью до величины α , $\alpha \geq 1$). Эффективная масса полярона, участвующего в переносе заряда, $m_p = 13m_e$ для MgAlB_{14} (с точностью до величины α). Для FeB_{28} $m_p = 6m_e$.

Проведенный выше анализ экспериментальных данных по температурной зависимости проводимости для большого количества соединений бора показал, что эту зависимость нет необходимости описывать суммой нескольких экспонент, соответствующих разным механизмам переноса. В широком интервале температур проводимость подчиняется либо степенному, либо обратному аррениусовскому закону. Это связано со структурными особенностями материалов, с глубиной пространственного потенциального рельефа и с участием или неучастием поляронов в переносе заряда. В том случае, если перескоки осуществляются между мелкими потенциальными ямами в результате однофононных переходов электронов, проводимость описывается обратным законом Аррениуса. Если в результате автолокализации потенциальные ямы становятся глубокими, определяющими будут многофононные переходы поляронов из состояния в состояние. При этом наблюдается степенной закон для температурной зависимости проводимости. При повышении температур (выше $\alpha^{-1}T_0$) для таких материалов вероятность перескоков между глубокими ямами приобретает тот же вид, что и для однофононного процесса. При этом наблюдается переход от степенного закона для проводимости к обратному аррениусовскому.

Таким образом, температурная зависимость проводимости позволяет определить степень неупорядоченности материала, роль поляронных эффектов в переносе заряда, глубину поляронных ям, эффективную массу поляронов. Оказывается возможным с единых позиций объяснить универсальное поведение температурной зависимости проводимости для большой группы материалов, ее степенной или обратный аррениусовский вклад и переход от одного закона к другому при $T \sim \alpha^{-1}T_0$.

Список литературы

- [1] Н. Мотт, Э Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1983). Т. 1, 2.
- [2] О.А. Гудаев, В.К. Малиновский. ФТТ **37**, 1, 79 (1995).
- [3] О.А. Гудаев, В.К. Малиновский. ФТТ **34**, 2, 548 (1992).
- [4] О.А. Гудаев, В.К. Малиновский. ФХС **26**, 4, 522 (2000).
- [5] D. Emin, G. Samara, L. Azevedo. J. Less-Comm. Met. **117**, 415 (1986).
- [6] C. Wood, D. Emin. Phys. Rev. **B29**, 8, 4582 (1984).
- [7] О.А. Голикова. Phys. Stat. Sol. (a) **101**, 277 (1987).
- [8] О.А. Голикова. УФН **158**, 4, 581 (1989).
- [9] D. Emin. Phys. Today January, 55 (1987).
- [10] О.А. Голикова. ФТТ **29**, 9, 2869 (1987).
- [11] О.А. Голикова, Н. Аманджанов, А.А. Таджиев. Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук **1**, 85 (1989).
- [12] О.А. Голикова, С. Саматов. Бор и его полупроводниковые соединения. Фан, Ташкент (1988). 40 с.
- [13] J.M. Dusseau, T.P. Lepetre, J.L. Robert, B. Pistoulet. J. Less-Comm. Met. **47**, 135 (1976).
- [14] О.А. Голикова. ФТП **26**, 9, 1604 (1992).
- [15] О.А. Голикова. ФТП **34**, 3, 369 (2000).
- [16] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978).
- [17] Аморфные полупроводники / Под ред. М. Бродски. Мир, М. (1982). 424 с.
- [18] H. Werheit, K.De Groot, W. Malkemper. J. Less-Comm. Met. **82**, 163 (1981).