

Температурная зависимость термоэдс в полярных некристаллических материалах

© 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 25 декабря 2001 г.
В окончательной редакции 11 марта 2002 г.)

Проведен анализ причин аномального возрастания термоэдс в боридах металлов в области высоких температур. Показано, что в рамках существующих моделей переноса зарядов в неупорядоченных полупроводниках такое поведение термоэдс не имеет объяснения. Аномальное возрастание термоэдс в полярных материалах может быть объяснено при учете температурной зависимости константы упругой связи или поляризуемости.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 99-02-16697).

Наряду с проводимостью величина, знак и температурная зависимость термоэдс дают важную информацию о механизме переноса зарядов в полупроводниках. В неупорядоченных материалах процесс переноса заряда определяется тремя возможными механизмами проводимости [1]. Это проводимость по нелокализованным состояниям, по локализованным состояниям хвостов зон проводимости и валентной зоны и по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. Во всех трех случаях проводимость описывается активационным законом $\sigma \sim \exp(-E_\sigma/kT)$, где величина энергии активации E_σ определяется конкретным механизмом переноса заряда. Исключение составляет область низких температур, когда возможен прыжковый перенос носителей по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми с переменной длиной прыжка, описывающийся законом Мотта, $\sigma \sim \exp(-T_0/T^{1/4})$, где T_0 — параметр. Поведение термоэдс для этих случаев переноса рассмотрено рядом авторов [1–3].

Было показано, что для всех рассмотренных механизмов термоэдс линейно убывает с температурой по закону $S \sim \frac{E_s}{kT} + A$ (где A — параметр), а энергия активации термоэдс E_s тесно связана с энергией активации проводимости E_σ . При переносе носителей по нелокализованным состояниям $E_\sigma = E_s$. При прыжковом переносе энергии активации согласно модели [1] должны отличаться на величину энергии прыжка W , т.е. $E_\sigma - E_s = W$. Этот результат использовался рядом исследователей для определения энергии прыжкового переноса. Однако для большинства материалов энергии прыжков малы, $W \sim 0.01$ eV. Методика экспериментов не позволяла уверенно определять энергии активации E_σ и E_s с такой точностью. В некоторых случаях, например, для халькогенидных стекол [1], ниобата лития [1], сообщалось о регистрации разности $E_\sigma - E_s$ значительно большей (~ 0.1 eV). Для обычного прыжкового переноса такую величину W объяснить трудно.

Была сделана попытка описать перенос заряда в этих материалах прыжками поляронов малого радиуса [4–6]. Однако в модели поляронов малого радиуса законы, описывающие поведение $\sigma(T)$ и $S(T)$, оказались очень близкими к законам для обычного переноса электронов [7]; $\sigma \sim T^{-n} \exp(-E_W/kT)$, где E_W — энергия прыжка полярона, $n \approx 1$; $S = E_{WS}/kT + A$ (E_{WS} — энергия активации для термоэдс при поляронном переносе, A — параметр). Это обстоятельство затрудняет интерпретацию экспериментальных результатов.

В работе [8] показано, что отличия в законах для проводимости при переносе заряда электронами и поляронами малого радиуса настолько существенны, что по виду зависимости $\sigma(T)$ можно установить механизм переноса, определить вклад поляронной компоненты.

Цель работы — рассмотрение особенностей в поведении термоэдс $S(T)$ в полярных материалах. Одной из наиболее ярких особенностей является сильное возрастание термоэдс в области высоких температур, наблюдающееся для некоторых полярных материалов и не описывающееся ни одной из приведенных выше моделей.

1. Экспериментальные результаты

Сильное возрастание термоэдс с ростом температур вплоть до очень высоких температур наблюдается на ряде боридов металлов. На рис. 1 приведено типичное поведение термоэдс для $\text{FeB}_{29.5}$, $\alpha\text{-AlB}_{12}$, V_{14}Si . Аналогичное поведение термоэдс наблюдается для DyB_{66} , GdB_{66} , MgAlB_{14} (см. [9,10]). Возрастание термоэдс до температур ~ 1200 K наблюдается на карбиде бора [4,5]. Одно из предлагаемых объяснений такого поведения термоэдс основывается на том, что в области высоких температур происходит смена механизма переноса заряда от прыжкового к переносу заряда по нелокализованным состояниям. На рис. 2 приведены температурные зависимости проводимости для этих боридов металлов.

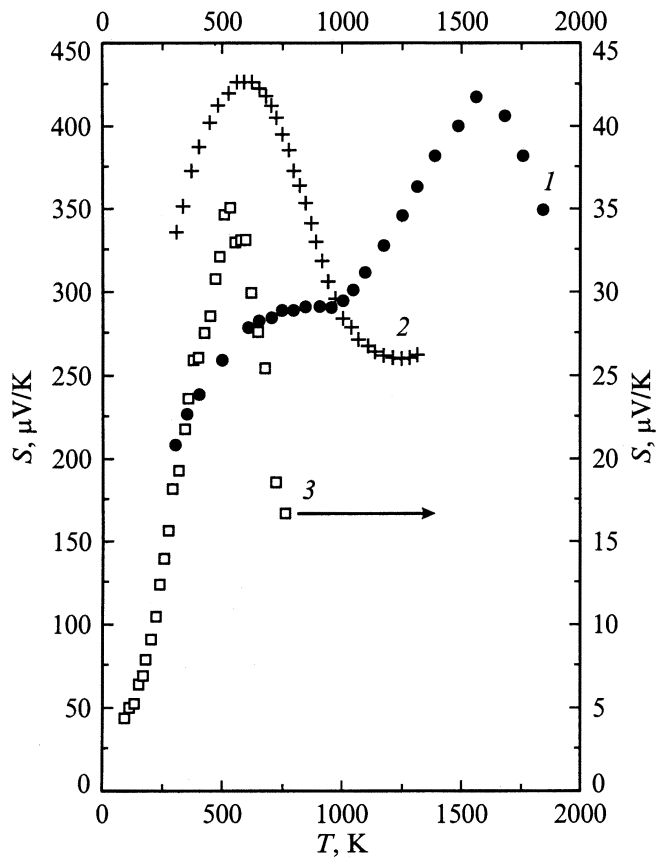


Рис. 1. Температурная зависимость термоэдс: 1 — α -AlB₁₂, 2 — B₁₄Si, 3 — FeB_{29.5}.

В широком диапазоне температур они хорошо подчиняются степенному закону $\sigma \sim T^n$ и не имеют особенностей, указывающих на смену механизма переноса заряда от движения носителей по зоне нелокализованных состояний к прыжковому переносу.

2. Обсуждение

Величина термоэдс определяется из условия равенства встречных диффузионного и дрейфового потоков в образце, в котором существует градиент температуры. Н. Фрицше [2] получено общее выражение для термоэдс через проводимость материала σ

$$S = \frac{k}{e} \int \frac{E - E_F}{kT} \frac{\sigma(E)}{\sigma} dE, \quad (1)$$

где E_F — энергия уровня Ферми, а проводимость материала определяется выражением

$$\sigma = \int \sigma(E) dE = e \int N(E) \mu(E) f(E) [1 - f(E)] dE, \quad (2)$$

$N(E)$ — плотность электронных состояний, $\mu(E)$ — подвижность носителей заряда, $f(E)$ — функция

Ферми–Дирака

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F)/kT]}. \quad (3)$$

Если известны зависимости $N(E)$ и $\mu(E)$, формулы (1)–(3) позволяют рассчитать $S(T)$.

В [3] показано, что если проводимость материала изменяется по активационному закону

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/kT) \quad (4)$$

с постоянной энергией активации E_σ , то температурная зависимость термоэдс всегда имеет хорошо известный вид

$$S = -\frac{1}{e} \frac{E_\sigma}{kT} + A, \quad (5)$$

где A — кинетический член, не зависящий от температуры.

Для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка там, где выполняется закон Мотта, получается другая зависимость термоэдс от температуры. Для разных случаев $S \sim T^{1/2}$ либо $T^{-1/4}$ [3].

В ряде работ высказывались предположения о том, что перенос зарядов в полярных материалах, в том числе в боридах металлов, осуществляется поляронами малого радиуса. Однако убедительно выделить вклад

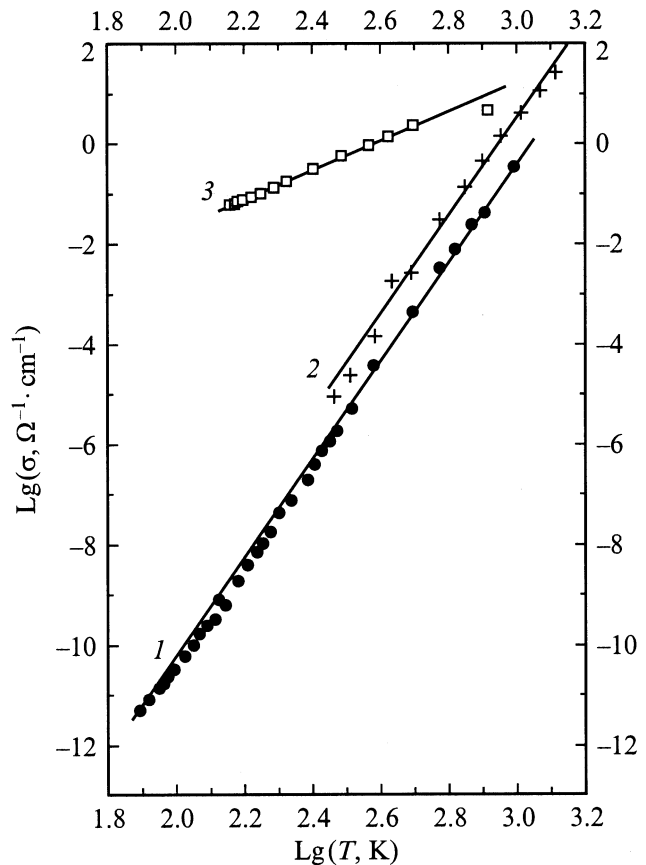


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости: 1 — α -AlB₁₂, 2 — B₁₄Si, 3 — FeB_{29.5}.

поляронов в проводимость и определить их параметры оказалось непросто. Это обстоятельство связано с тем, что согласно существующим моделям поляронной проводимости вид ее температурной зависимости слабо отличается от вида температурной зависимости проводимости, обусловленной электронами. Это же можно утверждать относительно температурной зависимости термоэдс. Экспериментально измеренные зависимости проводимости от температуры, представленные в активационных координатах, имеют вид кривой с плавно меняющейся от температуры энергией активации. Как правило, они представляются суммой нескольких активационных законов, соответствующих по предложению разным механизмам переноса зарядов. Однако было показано, что для целого ряда неупорядоченных полярных материалов [11–13], в том числе боридов металлов [8], в широком диапазоне температур (порядка тысячи градусов) проводимость можно описать не суммой нескольких активационных законов, а одним законом — степенным (рис. 2)

$$\sigma = \sigma_0 T^n. \quad (6)$$

Согласно предложенной нами модели [8,11–13], температурная зависимость вида (6) характерна для поляронной проводимости, когда переходы поляронов из состояния в состояние осуществляются в результате многофононного процесса. Полярон — медленный электрон проводимости (или дырка) в полярном кристалле. Энергия потенциальной ямы, которую образует полярон в материале [1],

$$W_p(r_0) = e^2/\varepsilon_p r_0, \quad (7)$$

где r_0 — расстояние, а ε_p — определяется разностью высокочастотной ε_∞ и статической ε диэлектрических проницаемостей

$$\varepsilon_p^{-1} = \varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon^{-1}. \quad (8)$$

Отсюда следует, что поляронные эффекты в проводимости существенны в материалах с ионным или частично ионным типом связи. В [1] показано, что вероятность многофононного перескока полярона из одной ямы в другую при не очень высоких температурах описывается выражением

$$Z \sim [kT/(\hbar\omega)]^n. \quad (9)$$

Здесь ω — частота фонона, а n — число фононов. В модели переноса зарядов, представленной в [12], показано, что степенной вид для вероятности перехода полярона из состояния в состояние в конечном счете приводит к степенному закону для поляронной проводимости (6). Следует отметить, что в отличие от поляронной проводимости, в том случае, когда перенос заряда осуществляется перескоками электронов из одного состояния в другое в результате однофононного процесса, проводимость в широком диапазоне температур

описывается не степенным законом, а обратным законом Аррениуса [11,13]

$$\sigma = \sigma_0 \exp(T/T^*), \quad (10)$$

где T^* — параметр. Явное отличие в поведении поляронной и неполяронной проводимости позволяет уверенно выделить случаи переноса зарядов поляронами малого радиуса. Анализ механизмов переноса зарядов для бора и ряда боридов проведен в [8]. Результаты по боридам металлов, представленные на рис. 2, во всем температурном диапазоне соответствуют поляронной проводимости.

Рассмотрим поведение термоэдс для степенной и обратной аррениусовской зависимости проводимости от температуры. Для расчета воспользуемся вновь выражениями (1)–(3). Будем, однако, в соответствии с предположениями модели [11–13] рассматривать перенос заряда по уровню протекания (или Ферми), находящемуся на участке экспоненциальной зависимости плотности состояний от энергии

$$N(E) = N_v \exp[-(E_v - E)/kT_0]. \quad (11)$$

Здесь N_v — плотность состояний на краю зоны, E_v — энергия края зоны, T_0 — параметр, характеризующий спад плотности состояний. Рассмотрим конкретно перенос заряда по состояниям хвоста плотности состояний вблизи валентной зоны. Интегрирование проведем в интервале от $E_c + \Delta E$ до $E_c - \Delta E$ вблизи уровня протекания E_c . Интервал $\Delta E = \alpha kT$, α — число порядка единицы. Функцию Ферми–Дирака в узком интервале ΔE в первом приближении будем считать постоянной, $f(E_c) = \text{const} = C$. Если вклад больцмановского фактора оказывается определяющим, температурная зависимость термоэдс имеет вид (5). Проинтегрировав (1)–(3), нетрудно показать, что в случае однофононных переходов температурная зависимость термоэдс описывается выражением

$$S = -\frac{k}{e} \left\{ \frac{(E_c - kT_0) - E_F}{kT} + \alpha \right\}. \quad (12)$$

В случае многофононных переходов

$$S = -\frac{k}{e} \frac{E_c - E_F}{kT}. \quad (13)$$

В итоге для термоэдс вновь получены выражения типа (5).

Таким образом, учет динамического равновесия диффузионного и дрейфового потоков в том виде, как это сделано при выводе выражения (1), не позволяет объяснить сильное возрастание термоэдс с ростом температуры в полярных материалах. Причина этого связана, видимо, с тем, что при выводе формулы (1) так же, как и при расчете термоэдс через кинетическое уравнение, предполагается, что внутреннее электрическое

поле в образце не зависит от температуры. Для большинства полупроводников такое предположение справедливо, однако в полярных материалах, где $\epsilon \gg 1$, оно является некорректным. Покажем, что для объяснения сильного возрастания $S(T)$ в области высоких температур необходимо учесть температурную зависимость поляризуемости в полярных материалах, обладающих сильным электрон-решеточным взаимодействием.

Итак, если в полупроводнике существует градиент температуры, в нем возникает диффузионный ток основных носителей заряда J_{dif} , направленный от нагретого конца к холодному, приводящий к возникновению внутреннего среднего электрического поля F_{in} . Внутреннее поле приводит к возникновению дрейфового тока J_{drift} , направленного против диффузионного. В равновесии в неполярном материале выполняется равенство

$$J_{\text{dif}} = J_{\text{drift}} = F_{\text{in}}\sigma = \frac{V_{\text{emf}}}{R}, \quad (14)$$

где R — сопротивление образца, V_{emf} — электродвижущая сила. Если поляризация материала P отсутствует ($P \approx 0$), то внутреннее поле F_{in} определяется только приложенным напряжением, $F_{\text{in}} = F_0$.

В полярном материале ($P \neq 0$) под действием электрического поля F_0 возникает поляризация образца P , уменьшающая величину внутреннего поля.

$$F_{\text{in}} = F_0 - 4\pi P. \quad (15)$$

В этом случае равенство диффузионного и дрейфового токов имеет вид

$$J_{\text{dif}} = J_{\text{drift}} = F_{\text{in}}\sigma = (F_0 - 4\pi P)\sigma = \frac{V_{\text{emf}} - V_p}{R}. \quad (16)$$

Здесь V_p — электродвижущая сила поляризации, введенная еще А.Ф. Иоффе [14]. Измеряемая электродвижущая сила V_{emf} равна

$$V_{\text{emf}} = RJ_{\text{dif}} + V_p. \quad (17)$$

Величина диффузионного тока J_{dif} определяется градиентом концентрации носителей заряда и не зависит от того, поляризован материал или нет: $J_{\text{dif}} = -D\text{grad}n$, т.е. вклад от первого члена в (17) такой же, как в неполярном материале, он приводит к обычному виду для термоэдс (5). Если преобладает вклад от второго члена в (17), то именно он будет определять вид $S(T)$.

На температурную зависимость поляризуемости χ или диэлектрической проницаемости ϵ ($\chi = (\epsilon - 1)/4\pi$) ионных материалов может не очень существенно влиять уменьшение плотности материала, т.е. числа поляризующихся частиц в единице объема с повышением температуры. Это уменьшает ϵ . Однако более важное значение может иметь то, что с увеличением температуры расстояния между ионами увеличиваются, взаимодействие между ними ослабевает, так как уменьшается коэффициент упругой связи. Если преобладает упруго-ионная

поляризация, то вследствие ослабления коэффициента упругой связи при повышении температуры диэлектрическая проницаемость и поляризация возрастают [15]. Согласно (15), возрастание поляризации P с ростом температуры приводит к уменьшению поля F_{in} , действующего на отдельный носитель заряда, т.е. уменьшению дрейфового тока J_{drift} . Баланс между диффузионным и дрейфовым токами должен сохраняться. Это обеспечивается возрастанием термоэдс (16).

Возрастание термоэдс с ростом температуры в некотором интервале температур наиболее существенно может проявиться в ионных материалах с полярным типом проводимости. Как уже отмечалось выше, глубина полярной ямы определяется выражением (7). Энергия системы при образовании полярной ямы понижается на величину W_p [1]. Поэтому возрастание поляризуемости с ростом температуры, а следовательно, и термоэдс, можно ожидать в области температур ниже, чем

$$T_c = W_p/k = e^2/\epsilon_p r_0 k. \quad (18)$$

Выше этой температуры термоэдс должна уменьшаться с ростом T , согласно (5), как это следует из большинства моделей для переноса зарядов в полупроводниках.

Величина, на которую может возрасть термоэдс с ростом температуры, определяется значением статической диэлектрической проницаемости ϵ . Типичное значение ϵ для материалов с ионным или частично ионным типом связи составляет $\sim 4-10$ [15]. Кроме того, важную роль играет изменение константы упругой связи при изменении температуры. Для высокобористых соединений такие данные нам не известны, однако сложность структуры и естественная рыхлость, характерные для этих материалов, позволяют ожидать значительного (в несколько раз) изменения константы связи при изменении температуры в диапазоне 300–1000 К.

Следует отметить еще одно обстоятельство, влияющее на возможность образования полярных ям малого радиуса. Если носитель заряда движется достаточно быстро, то время его пребывания вблизи иона $\tau \approx r_0/v_{\text{drift}}$ может оказаться недостаточным для возникновения полярной ямы. В итоге $\epsilon_\infty = \epsilon$, и полярная проводимость наблюдаться не будет. С ростом температуры величина τ уменьшается. Это обстоятельство может уменьшить область температур, где полярные эффекты существенны. С другой стороны, время τ , как правило, увеличивается с ростом степени беспорядка материала. Это обстоятельство может приводить к тому, что с ростом степени неупорядоченности вещества полярные эффекты будут проявляться заметнее [8].

Температурная зависимость термоэдс так же, как температурная зависимость проводимости, дает важную информацию о механизме переноса зарядов в полупроводнике. Оказывается, что во всех случаях, когда проводимость описывается активационным законом, термоэдс также имеет универсальную форму (5). Различные виды механизмов переноса отличаются лишь величиной энергии активации E_a .

Термоэдс для полупроводников (в отличие от металлов) всегда уменьшается с ростом температуры. Слабое возрастание термоэдс с температурой возникает лишь при некоторых предположениях в случае прыжкового переноса заряда по уровню Ферми с переменной длиной прыжка. По своей природе этот механизм переноса заряда может превалировать лишь при низких температурах. В экспериментах на полярных материалах наблюдается иногда довольно сильное возрастание термоэдс в области высоких температур (500–1000°С). Расчеты, проведенные в рамках модели Фрицше (1)–(3) [2] для различных механизмов переноса, не позволяют объяснить такое поведение термоэдс. Расчеты для проводимости, обусловленной поляронами малого радиуса, выполненные в рамках ранее существующих моделей [5–6], также не позволяют объяснить возрастание термоэдс при высоких температурах. Модель поляронной проводимости, предложенная в [12], удовлетворительно описывает температурную зависимость проводимости в широком диапазоне температур для целого ряда неупорядоченных ионных материалов. Однако расчет термоэдс, выполненный по модели Фрицше, и в этом случае приводит к температурной зависимости вида (5), т. е. не объясняет возрастания термоэдс при высоких T .

Объяснение нетипичного поведения термоэдс может быть получено при учете температурной зависимости поляризации (или эдс поляризации) в полярных материалах. Для рассматриваемых материалов типичным оказывается преобладание упруго-ионного типа поляризации. В отличие от электронной поляризации, объясняющей поведение высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ , упруго-ионная поляризация, преобладающая в ионных материалах, описывает поведение статической диэлектрической проницаемости ϵ и в ионных материалах может возрастать при высоких температурах. Возрастание эдс поляризации приводит к уменьшению среднего внутреннего поля F_{in} и, следовательно, дрейфового тока. Для того чтобы сохранить равенство между диффузионным и дрейфовым токами, измеряемая термоэдс также возрастает. Процесс возрастания эдс продолжается до тех температур, пока энергия поляризации не станет порядка kT .

Таким образом, в полярных материалах сильное электрон-фононное взаимодействие может приводить как к образованию поляронов малого радиуса и поляронной проводимости, так и к особенностям в поведении температурной зависимости термоэдс, обусловленным температурной зависимостью константы упругой связи или поляризуемости.

Список литературы

- [1] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. Мир, М. (1983). Т. 1,2.
- [2] Н. Fritzsche. Solid. State. Commun. **9**, 1813 (1971).
- [3] В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, Р. Кайпер, А.Г. Миронов, Р. Эндерлайн, Б. Эссер. Электронная теория неупорядоченных полупроводников. Наука, М. (1981). 384 с.
- [4] C. Wood, D. Emin. Phys. Rev. **B29**, 8, 4582 (1984).
- [5] D. Emin, G. Samara, L. Azevedo. J. Less-Common Metals **117**, 415 (1986).
- [6] D. Emin. Physics Today/January **55** (1987).
- [7] П. Нагельс. В кн.: Аморфные полупроводники / Под ред. М. Бродски. Мир, М. (1982). С. 146.
- [8] О.А. Гудаев, В.К. Малиновский. ФТГ **44**, 5, 805 (2002).
- [9] О.А. Golikova. Phys. Stat. Sol (a) **101**, 277 (1987).
- [10] О.А. Голикова. УФН **158**, 4, 581 (1989).
- [11] О.А. Гудаев, В.К. Малиновский. ФТГ **37**, 1, 79 (1995).
- [12] О.А. Гудаев, В.К. Малиновский. ФТГ **34**, 2, 548 (1992).
- [13] О.А. Гудаев, В.К. Малиновский. Физика и химия стекла **26**, 4, 522 (2000).
- [14] А.Ф. Иоффе. Электрические свойства твердых тел. Лениздат, Л. (1947). 51 с.
- [15] М.П. Богородицкий, Ю.М. Волокобинский, А.А. Воробьев, Б.М. Тареев. Теория диэлектриков. Энергия, М.–Л. (1965). 344 с.