

УДК 621.315.592

© 1992

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛЯРНЫХ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ МНОГОФОНОННЫХ ПЕРЕХОДАХ

О. А. Гудаев, В. К. Малиновский

Обнаружено, что для ряда неупорядоченных материалов с полярной решеткой — металлоксидов и металл-боратов — температурная зависимость проводимости в широком диапазоне температур описывается степенным законом  $\sigma = \sigma_0 T^n$ , где  $n \gg 1$ . Этот же закон справедлив и для некоторых других неполярных неупорядоченных материалов, но с показателем  $n$ , который значительно меньше. Показано, что степенной закон для температурной зависимости проводимости должен выполняться для неупорядоченных материалов, для которых проводимость определяется проводимостью перколяционного кластера с учетом многофононного характера электронных переходов между состояниями.

Температурная зависимость электропроводности большинства неупорядоченных материалов имеет вид кривой с убывающей при понижении температуры энергией активации. Как правило, этот факт объясняется наличием нескольких механизмов переноса заряда с разными энергиями активации, доминирующих при разных температурах. Однако в [1] было показано, что для таких неупорядоченных веществ, как стеклообразный  $As_2Te_3$  и поликристаллический PbS, температурная зависимость проводимости во всем измеренном температурном диапазоне ( $\sim 80 \div 300$  или 400 К) хорошо описывается одним, но не активационным законом, а так называемым обратным законом Аррениуса

$$\sigma = \sigma_0 \exp(T/T_0),$$

$T_0$  — параметр. Проведенный в [2] анализ экспериментальных результатов показал, что этот закон справедлив для большой группы неупорядоченных материалов, разных как по химическому составу, так и по структуре: объемных образцов твердых растворов  $(Pr_2Se_3)_x(PbSe)_{1-x}$ ,  $\beta$ -В,  $\beta$ -В : Si (Cu, Te), алмазных поликристаллических пленок, стеклообразного  $As_{30}Te_{48}Si_{12}Ge_{10}$ , аморфных пленок  $Ge_{1-x}Si_x$ ,  $Fe_xGe_{1-x}$ . Во всех этих случаях во всем температурном диапазоне, в котором были проведены измерения (для алмазных поликристаллических пленок, например, это 200—700 К), температурная зависимость проводимости подчиняется обратному закону Аррениуса. Параметр  $T_0$  в большинстве случаев лежит в диапазоне  $T_0 = 10 \div 50$  К. Обратный закон Аррениуса известен довольно давно для температурного гашения люминесценции в неупорядоченных материалах [3]. Значение параметра  $T_0$ , полученное нами из температурной зависимости проводимости, хорошо согласуется с типичными значениями  $T_0$ , полученными по температурному гашению люминесценции. В [1, 2] предложена модель, позволяющая объяснить такой вид температурной зависимости проводимости, и обсуждается физический смысл параметра  $T_0$ . Предполагается, что определяющим механизмом переноса заряда в данном случае является транспорт носителей по уровню протекания, соответствующему перколяционному кла-

стеру, находящемуся в области экспоненциально спадающего в глубь запрещенной зоны хвоста плотности состояний. Дальнейший анализ экспериментальных результатов, однако, показал, что есть группа неупорядоченных материалов, прежде всего — это вещества, обладающие полярной решеткой, для которых температурная зависимость проводимости также имеет вид кривой с убывающей при понижении температуры энергией активации, однако не описываемой обратным законом Аррениуса. Во многих случаях температурную зависимость проводимости не удается также объяснить в рамках обычно используемойся

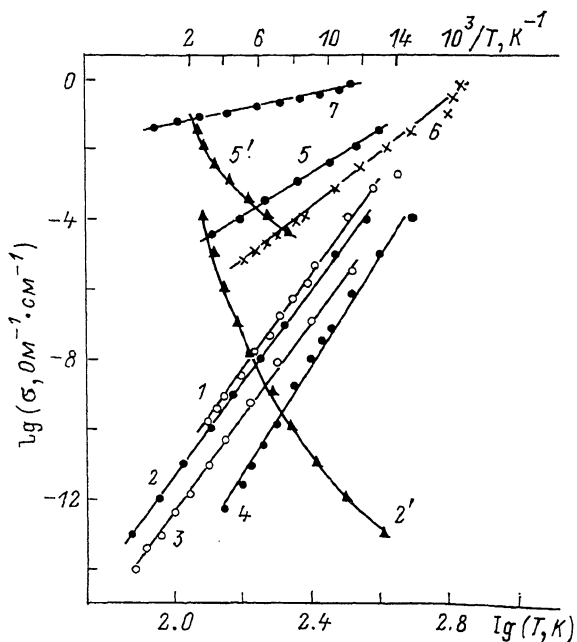


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости для  $\text{WO}_3$  (1),  $\text{V-P-O}$  (2),  $\text{V-Te-O}$  (3),  $\text{V-Pb-O}$  (4),  $a\text{-Ge}$  (5),  $\text{C}$  (6),  $\text{Fe}_x\text{Ge}_{1-x}$  (7).  
2' и 5' приведены для сравнения в координатах.  $\lg \sigma \sim 10^3/T$ .

для полярных веществ теории малых поляронов. Оказалось, что во всех этих случаях зависимость проводимости от температуры в широком диапазоне температур описывается степенным законом с показателем степени  $n \gg 1$ . В данной работе показано, что, так же как и в случае с обратным законом Аррениуса, такую температурную зависимость проводимости можно объяснить в рамках перколяционных представлений, учитывая, однако, что для веществ с полярной решеткой наиболее вероятными являются многофононные переходы электронов из одного состояния в другое.

## 1. Экспериментальные данные

Для металлосидных неупорядоченных материалов зависимость проводимости от температуры имеет типичный вид кривой с убывающей при понижении температуры энергией активации. В [4, 5] показано, что для ряда оксидов экспериментальные результаты не удается объяснить в модели переноса малых поляронов. Однако проведенный нами анализ экспериментальных данных показал, что для таких систем, как  $(\text{V-P-O})$  [5],  $(\text{V-Te-O})$  [5],  $\text{WO}_3$  [4],  $(\text{V-Pb-O})$  [6] проводимость на постоянном токе степенным образом зависит

от температуры  $\sigma \sim T^n$ , где  $n$  для разных составов лежит в интервале 12—15 (рис. 1). Аналогичный результат получен нами и для проводимости металлборидов в широком диапазоне температур 100—1000 К:  $(Al, Be)B_{12}$  [7],  $CuB_{24}$  [8],  $\alpha-AlB_{12}$  [7, 8] (рис. 2).<sup>1</sup> Показатель степени  $n$  здесь того же порядка. Степенной закон для температурной зависимости проводимости оказался справедливым и для некоторых других материалов, не обладающих полярной решеткой: углеродных пленок (в диапазоне 160—780 К) [9], аморфных пленок германия [3], аморфных пленок  $Fe_xGe_{1-x}$  [10] (рис. 1). Показатель степени  $n$  для неполярных материалов существенно меньше ( $n \approx 2 \div 5$ ).

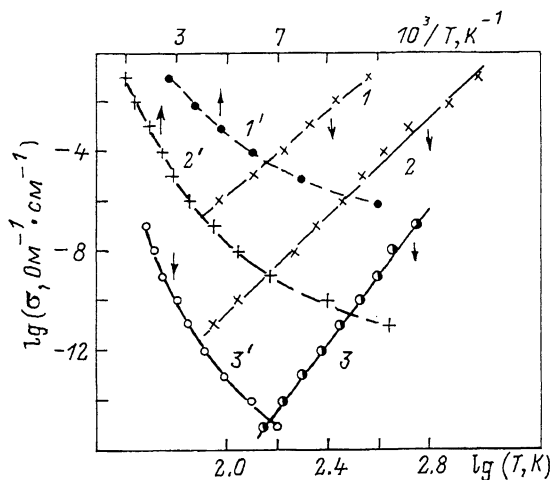


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости для  $CuB_{24}$  (1, 1'),  $\alpha-AlB_{12}$  (2, 2'),  $(Al, Be)B_{12}$  (3, 3').

## 2. Обсуждение

Анализ экспериментальных данных показал, что степенной закон для температурной зависимости наблюдается прежде всего для неупорядоченных материалов с полярной решеткой, для которых следует ожидать преобладания многофононных процессов при электронных переходах носителей заряда. Покажем, что учет многофононного характера электронных переходов носителей при их движении по перколяционному кластеру в материале с сильными пространственными флуктуациями проводимости приводит к степенному закону для температурной зависимости темновой проводимости.

При вычислении проводимости будем исходить из выражения вида [3]

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

$f(E)$  — функция Ферми—Дирака,  $N(E)$  — плотность состояний,  $\mu(E)$  — подвижность носителей.

При рассмотрении движения зарядов в неупорядоченном материале необходимо учитывать, что соседние локальные участки могут отличаться по целому ряду параметров, определяющих перенос носителей, в частности по подвижности. Подвижность носителей является функцией как энергии, так и координаты. Чтобы сделать выводы об эффективной, не зависящей от координат вели-

<sup>1</sup> Необходимо отметить, что температурная зависимость проводимости  $\beta$ -В и твердых растворов внедрения на основе  $\beta$ -ромбоэдрического бора  $\beta$ -В:Si,  $\beta$ -В:Cu,  $\beta$ -В:Te описывается обратным законом Аррениуса [2].

чине подвижности  $\mu(E)$ , привлечем теорию протекания. Проводимость материала с сильными пространственными флуктуациями проводимости (подвижности) определяется носителями, имеющими энергию в узком интервале вблизи уровня протекания  $E_c$ , соответствующего возникновению критического проводящего кластера. Это обстоятельство, являющееся следствием пространственной неоднородности материала, оказывается принципиально важным. Оно означает, что проводимость материала определяется лишь носителями, имеющими энергию в сравнительно узком интервале вблизи уровня протекания. Области с большой проводимостью не образуют бесконечного проводящего кластера; области с проводимостью, меньшей, чем проводимости бесконечного кластера, дают малый вклад в проводимость образца. Проводимость материала определяет критический проводящий кластер, которому соответствует некоторый энергетический уровень — уровень протекания. Интервал энергий вблизи уровня протекания определим исходя из того, что вероятность носителя перейти с уровня  $E_c \pm \Delta E$  на уровень протекания  $E_c$  должна уменьшиться не более, чем в  $e^{-1}$  раз. Например, в адиабатическом приближении, когда электрон за время, в течение которого существует возбужденное состояние, успевает сделать несколько переходов вперед и назад между двумя ямами, вероятность перехода имеет вид

$$W = \omega_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (2)$$

$\omega_0$  — частота оптического фонона. Из (2) следует, что  $\Delta E = kT$ . Интегрирование (1) в этом случае приводит к обратному закону Аррениуса для проводимости [1], если перенос зарядов осуществляется по хвостам плотности состояний.

Переход, при котором одновременно испускается или поглощается несколько фононов, может иметь большую вероятность, чем прыжок с участием одного фонона. Это необходимо учитывать прежде всего для полярной решетки, однако это возможно и в том случае, если радиус локализованного состояния велик, как это имеет место для переходов между состояниями в области хвостов зон [8].

Вероятность многофононных переходов вниз вычислена в [11]. При этом для волновых функций использовалось приближение Борна—Оппенгеймера. Вероятность перехода вниз при  $T=0$  имеет вид

$$W_0 = c \exp(-\gamma p), \quad (3)$$

где  $p = (E_0/\hbar\omega)$  — число испущенных фононов,  $\gamma = \ln(E_0/E_M) - 1$ ,  $E_M$  — энергия релаксации,  $E_0$  — энергия перехода,  $c \sim \omega$ .

При конечных температурах  $T \neq 0$   $W_0$  нужно умножить на множитель  $[1 + N(\omega)]^p$ , где  $N(\omega)$  — число фононов частоты  $\omega$  при температуре  $T$

$$W_T = \{1 + N(\omega)\}^p \quad W_0 = \left\{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right\}^{-p} W_0. \quad (4)$$

Далее учтем, что скорость переходов с потерей энергии отличается от скорости переходов с приобретением энергии в соответствии с принципом детального равновесия на множитель  $\exp(-\Delta E/kT)$ . В итоге получим следующее выражение для вероятности многофононного перехода вверх при температуре  $T$ :

$$W_{\uparrow} = W_T \nu_e^{-1} e^{-\Delta E/kT} = e^{-\Delta E/kT + \ln W_T \nu_e^{-1}}. \quad (5)$$

Здесь  $\nu_e \sim 2\hbar^2/mR^2$  — характерная электронная частота [3],  $R$  — среднее расстояние перехода. Вероятность переходов падает в  $e^{-1}$  раз для величины  $\Delta E$ , определяемой

$$\begin{aligned} -\Delta E/kT + \ln W_T \nu_e^{-1} &= -1, \\ \Delta E &= kT (\ln W_T \nu_e^{-1} + 1). \end{aligned} \quad (6)$$

Нас интересует случай, когда многофононный процесс является определяющим, т. е.  $W_T \nu_e^{-1} \simeq 1$ . Тогда

$$\Delta E \simeq kTW_T \nu_e^{-1}. \quad (7)$$

Теперь, для того чтобы вычислить проводимость  $\sigma$ , мы должны вычислить интеграл (1) в интервале  $E_c - \Delta E \leq E \leq E_c + \Delta E$ , где  $\Delta E$  определяется (7). Функцию распределения носителей по  $E$  в этом интервале в первом приближении будем считать постоянной  $f(E) \simeq \text{const} = c$ . Мы рассмотрим случай, когда больцмановский член не является определяющим. Как показывает опыт, этот случай оказывается нередким. Тогда вместо (1) получим

$$\sigma = e c \mu_c \int_{E_c - \Delta E}^{E_c + \Delta E} N(E) dE. \quad (8)$$

Далее следует отметить, что в данном случае конкретный вид плотности состояний  $N(E)$  не очень существен. Действительно, если определяющим является перенос носителей по хвостам плотности состояний, экспоненциально спадающим в глубь запрещенной зоны, то, интегрируя (8), получим

$$\sigma \sim \int_{E_c - \Delta E}^{E_c + \Delta E} N(E) dE \sim \text{sh} \frac{\Delta E}{kT_0} = \text{sh} \frac{TW_T \nu_e^{-1}}{T_0}, \quad (9)$$

$T_0$  — параметр, характеризующий экспоненциальный спад плотности состояний. В том случае, когда поляризационная энергия, связанная с деформацией решетки, достаточно велика, следует ожидать, что хвосты плотности состояний распространяются далеко в глубь запрещенной зоны, т. е. параметр  $T_0$  достаточно велик. При температурах, когда выполняется  $W_T T \nu_e < T_0$ , получим

$$\text{sh}(TW_T \nu_e^{-1}/T_0) \sim TW_T \nu_e^{-1}/T_0.$$

В итоге

$$\sigma \sim \frac{TW_T \nu_e^{-1}}{T_0}. \quad (10)$$

При  $\hbar\omega < kT$

$$W_T \simeq \left(\frac{kT}{\hbar\omega}\right)^p W_0,$$

тогда

$$\sigma \sim \frac{W_0 \nu_e^{-1}}{T_0} \left(\frac{k}{\hbar\omega}\right)^p T^{p+1} \sim T^n, \quad n = p + 1. \quad (11)$$

Таким образом, показатель степени  $n$  определяется средним числом фононов, участвующих в многофононном электронном переходе. При более высоких  $T$  степенная зависимость переходит в экспоненциальную.

Если  $N(E)$  степенным образом зависит от  $E$ ,  $N(E) \sim E^l$ , то при  $\Delta E/E_c \ll 1$  получим

$$\sigma \sim \int_{E_c - \Delta E}^{E_c + \Delta E} E^l dE \simeq 2E_c^l \Delta E. \quad (12)$$

При  $\hbar\omega < kT$  вновь получаем степенной закон  $\sigma \sim T^n$ .

Таким образом, учет многофононного характера электронных переходов при движении носителей заряда по перколяционному кластеру в неупорядочен-

ном материале приводит к неактивационному (степенному) виду температурной зависимости проводимости.

В заключение отметим одно важное обстоятельство, на которое до сих пор не обращалось внимание. В реальных условиях эксперимента часто оказывается очень трудно отличить два закона: известный закон Мотта для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка [3]

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left\{ - \left( \frac{A_0}{T} \right)^{1/4} \right\} \quad (13)$$

и степенной закон  $\sigma = \sigma_0 T^n$ , который мы связываем с многофононными переходами носителей в неупорядоченном материале. Это легко понять, если сравнить их производные: в одном случае  $\sigma'/\sigma = \text{const}/T^{n+1/4}$ , в другом  $\sigma'/\sigma = \text{const}/T$ , т. е. в тех случаях, когда экспериментальные точки неплохо соответствуют закону Мотта, они неплохо ложатся и на степенной закон. Даже для очень широкого температурного диапазона 100—600 К кривая, соответствующая закону Мотта, будет отличаться от прямой в координатах  $\ln \sigma \sim \ln T$ , касательной в начале интервала, всего в 1.5 раза на конце интервала. В реальных условиях температурный диапазон, в котором наблюдается спрямление в координатах Мотта, обычно не столь широк. С учетом экспериментального разброса точек в большом количестве случаев с одинаковым успехом можно интерпретировать экспериментальные результаты как законом Мотта (13), так и степенным законом (11).

Возникает вопрос, как в каждом конкретном случае сделать выбор в пользу одного или другого механизма переноса. Если проводимость следует одному закону до сравнительно высоких температур, больше комнатной, предпочтение, видимо, следует отдать многофононному механизму. Если же предположить справедливость закона Мотта, то для типичных значений  $A_0 = 10^8 - 10^9$  К [12] получаются трудно объяснимые значения параметров, определяющих  $A_0$  или с ним связанных. Например, энергия оптимальных прыжков  $E = kT (A_0/T)^{1/4}$  [12] оказывается порядка 0.6—1.0 эВ и более. Сложнее решить этот вопрос для низких температур, где можно допустить выполнение обоих законов.

Возможно, анализ поведения термоэда в области низких температур позволит получить информацию, достаточную для решения этой проблемы.

#### Список литературы

- [1] Gudaev O. A., Malinovsky V. K., Paul E. E., Treshikhin V. A. // Sol. State Comm. 1990. V. 74. N 10. P. 1169—1173.
- [2] Гудаев О. А., Малиновский В. К., Пауль Э. Э. // Автометрия. 1991 (в печати).
- [3] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир. 1982. Т. 1, 2.
- [4] Солодуха А. М., Жуков О. К. // Изв. АН СССР, неорганич. матер. 1989. № 1. Т. 25. С. 162—164.
- [5] Shimakova K. // Phil. Mag. B. 1989. V. 60. N 3. P. 377—389.
- [6] Калыгина В. М., Гаман В. И., Филатова И. В., Бабенко Г. А., Колтун В. И. // Физика и химия стекла. 1990. Т. 16. № 3. С. 392—396.
- [7] Golikova O. A., Kazanin M. M. // Phys. Stat. Sol. (a). 1987. V. 103. P. K41—K43.
- [8] Голикова О. А., Саматов С. Бор и его полупроводниковые соединения. Ташкент: Фан, 1982. 40 с.
- [9] Evans B. L., Nasser G. Y. // Phys. Stat. Sol. A. 1988. V. 110. N 1. P. 165—179.
- [10] Миколайчук А. Г., Яцишин С. П., Байцар А. С., Яцишин Б. П. // ДАН УССР. 1989. Т. А11. С. 58—60.
- [11] Robertson N., Fridman L. // Phil. Mag. 1976. V. 33. N 5. P. 753—774.
- [12] Бонч-Бруевич В. Л. и др. Электронная теория неупорядоченных полупроводников. М.: Наука, 1981. 383 с.

Институт автоматизации  
и электрометрии СО РАН  
Новосибирск

Поступило в Редакцию  
13 июня 1991 г.

В окончательной редакции  
11 сентября 1991 г.