

ПО ИТОГАМ ПРОЕКТОВ
РОССИЙСКОГО ФОНДА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
Проект РФФИ # 00-02-16403

Особенности электронного транспорта карбинов, модифицированных в условиях высокого давления

С. В. Демишев^{+□1)}, А. А. Пронин⁺, В. В. Глушков^{+□}, Н. Е. Случанко⁺, Н. А. Самарин⁺, М. В. Кондрин^{*},
А. Г. Ляпин^{*}, В. В. Бражкин^{*}, Т. Д. Варфоломеева^{*}, С. В. Попова^{*}

⁺ Институт общей физики РАН, 119991 ГСП-1, Москва, Россия

^{*} Институт физики высоких давлений РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

[□] Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 5 июня 2003 г.

После переработки 18 сентября 2003 г.

Представлен обзор исследований прыжковой проводимости карбинов, модифицированных в условиях высокого давления. Рассмотрены экспериментальные данные по статической и динамической проводимости, термоэдс, магнитосопротивлению и эффекту Холла. Полученные результаты обсуждаются в рамках модели, учитывающей существенно неоднородное распределение и кластеризацию sp^2 -связей в sp -матрице карбина.

PACS: 72.20.Ee, 72.30.+q, 72.80.-r

1. Введение. Интерес к фундаментальным и прикладным исследованиям новых углеродных материалов в значительной степени обусловлен возможностью получения низкоразмерных экспериментальных систем. Ярким примером этого может служить бум в области изучения фуллеренов и нанотрубок, которые можно рассматривать как нульмерные (0D) и одномерные (1D) объекты, соответственно. Поскольку в этих материалах атомы углерода находятся в состояниях, близких к sp^2 -гибридизации, то они генетически связаны с такой аллотропной формой углерода, как графит. Однако углеродные системы на sp^2 -связях не являются единственно возможными 1D системами. Альтернативный подход к их созданию может быть основан на использовании линейного углерода (карбина), который представляет собой одну из трех базовых модификаций углерода и характеризуется sp -гибридизацией валентных электронов.

Поскольку основу структуры карбина составляют линейные полимерные цепочки полиинового (...-C≡C-C≡C-...) или кумуленового (...=C=C=C=C=...) типов [1, 2], то он, на первый взгляд, может рассматриваться в качестве 1D объекта. Однако в дей-

ствительности ситуация оказывается существенно более сложной, поскольку в отличие от других аллотропных модификаций графита (sp^2 -гибридизация) и алмаза (sp^3 -гибридизация) карбин не может быть получен в виде упорядоченного кристаллического материала, что создает очевидные проблемы идентификации его структуры. Исторические трудности исследования структуры карбинов носили столь серьезный характер [1, 2], что рядом авторов отрицалась сама возможность существования карбиновой модификации углерода. В настоящее время, однако, за карбином следует признать “право на существование”, поскольку найдены по меньшей мере три теоретически и экспериментально обоснованных метода получения линейной формы углерода, дающие карбины с идентичными физико-химическими свойствами [2].

Тем не менее, структура карбинов остается, в значительной степени, предметом дискуссий. Предполагается, что беспорядок в карбинах связан с неустойчивостью больших линейных кластеров углерода [2], в результате чего линейные sp -участки чередуются с атомами углерода, находящимися в sp^2 -состоянии [1, 2]. Появление sp^2 -центров, во-первых, приводит к излому углеродных цепочек и, во-вторых,

¹⁾e-mail: demis@lt.gpi.ru

создает свободные связи для присоединения соседних цепочек (в отсутствие sp^2 -центров sp -цепочки связаны между собой только ван-дер-ваальсовыми силами) [1, 2]. В результате образцы карбинов приобретают квазиаморфную структуру, причем в этих материалах а priori можно ожидать сложной топологии случайной сетки атомов.

Так как для исследования структуры карбинов традиционные методы структурного анализа оказываются недостаточными, представляет интерес использовать другие подходы, позволяющие получить информацию о “внутреннем устройстве” этих материалов. В настоящей работе эта задача решалась путем изучения прыжкового транспорта, чувствительного к особенностям топологии случайной сетки.

В литературе (см. обзор [1] и цитированные в нем оригинальные работы) имеются утверждения о наблюдении прыжковой проводимости в чистых образцах карбинов. Отметим, что эти утверждения основаны на измерениях проводимости, выполненных в диапазоне температур $300 \text{ K} \leq T \leq 600 \text{ K}$, где некоторая активационная зависимость проводимости, $\sigma \sim \exp(-E_a/k_B T)$, интерпретировалась как прыжковая [1]. Очевидно, что при этом речь может идти в лучшем случае о прыжковой проводимости с постоянной длиной прыжка [3, 4], обусловленной туннелированием между ближайшими центрами локализации. Данный механизм проводимости, к сожалению, не чувствителен к топологии случайной сетки и поэтому мало пригоден для получения независимых данных о “внутреннем устройстве” карбинов. Более того, в чистых образцах карбинов продвижение в область низких температур (где могла бы наблюдаться прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, несущая информацию о топологии случайной сетки) оказалось невозможным ввиду чрезвычайной высокоомности образцов [1, 5].

Достоверные данные о прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка были получены в работе [5], в которой были использованы дополнительные возможности управления структурой и свойствами карбинов, связанные с воздействием высоких давлений и температур. Было установлено, что увеличение температуры синтеза под давлением T_{syn} индуцирует рост концентрации sp^2 -связей в карбине и, в итоге, приводит к $sp \rightarrow sp^2$ -переходу, то есть преобразованию структуры с выраженным цепочечным строением в графитоподобную неупорядоченную сетку [5].

Увеличение доли sp^2 -связей сопровождается уменьшением удельного сопротивления образцов ρ . При $T \sim 90 \text{ K}$ $\rho(T_{syn})$ уменьшается более чем на

7 порядков (рис.1), а при $T_{syn} \sim 650^\circ \text{C}$ наблюдается переход металл–диэлектрик [5]. При этом у образцов,

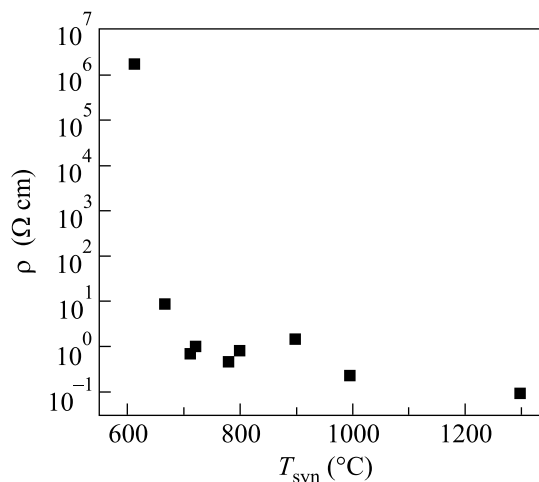


Рис.1. Удельное сопротивление образцов карбинов, полученных при различных T_{syn} , измеренное при $T = 90 \text{ K}$. Во всех случаях давление синтеза было одинаково и равнялось 7.7 ГПа (по работе [5])

полученных в области $T_{syn} \sim 800^\circ \text{C}$ наблюдались температурные зависимости вида $\ln(\rho) \sim (T_0/T)^n$ с показателем степени n , близким к 1/3, которые характерны для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка.

Более подробное исследование прыжковой проводимости карбинов, модифицированных в условиях высокого давления (КМВД), было выполнено в [6–8]. В этих работах была предпринята попытка связать особенности прыжкового транспорта с данными структурных исследований. Такой подход оказался весьма плодотворным и позволил не только получить новую информацию о структуре карбинов, но и изучить нетривиальные режимы прыжкового механизма проводимости. В частности, оказалось, что КМВД могут рассматриваться, по-видимому, в качестве модельной системы, позволяющей экспериментально варьировать размерность проводимости от одномерной до трехмерной (3D).

Цель данного обзора заключается в наиболее полном изложении состояния вопроса о прыжковой проводимости карбинов. В настоящее время список публикаций по этой проблеме исчерпывается работами [5–9]. Мы дополнили результаты этих работ новыми данными по эффекту Холла и магнитосопротивлению. При этом наряду со свойствами КМВД, которые удастся интерпретировать в рамках существующих теорий прыжковой проводимости, будут рассмотрены явления, не имеющие на сегодняшний день удов-

летворительного объяснения. Мы не будем подробно анализировать общую проблематику $sp \rightarrow sp^2$ -перехода, а также другие физические характеристики карбинов, не связанные с прыжковым транспортом. Интересующихся этим вопросом мы отсылаем к обзорам [1, 2, 9], а также к работе [5]. Данные об $sp \rightarrow sp^2$ -переходе будут использованы исключительно с точки зрения построения качественной модели структуры карбинов, позволяющей объяснить большинство полученных к настоящему времени экспериментальных данных.

2. Прыжковая проводимость. В настоящей работе в качестве исходного материала использовался карбин с цепочками кумуленового типа, синтезированный в Институте элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН. Модификация образцов карбинов проводилась по методике, описанной в [5, 9].

На рис.2а температурные зависимости удельного сопротивления для КМВД, полученных при различных T_{syn} , представлены в логарифмических координатах $\lg(\rho) = f(T^{-n})$ [6]. Видно, что в диапазоне $T \leq 40$ К для КМВД характерна прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, для которой

$$\rho(T) = \rho_0 \exp[(T_0/T)^n]. \quad (1)$$

Увеличение температуры синтеза под давлением приводит к уменьшению показателя степени прыжковой проводимости n от $n = 1/2$ до $n = 1/4$, причем в промежуточной области T_{syn} наблюдается величина $n = 1/3$. В теории прыжковой проводимости для неупорядоченной системы с постоянной плотностью состояний на уровне Ферми $g(E_F) \approx \text{const}$ справедлива формула [3, 4, 6]

$$n = 1/(1 + d), \quad (2)$$

где d – размерность пространства. Поэтому полученный результат может означать, что модификация под давлением индуцирует переход от 1D ($n = 1/2$) к 2D ($n = 1/3$), а затем и к 3D ($n = 1/4$) прыжковой проводимости (подробное обсуждение применимости формулы (1) к 1D случаю приведено в [6]).

В свете дальнейшего анализа данных уместно задать вопросом о надежности определения параметра n из экспериментальных данных. В истории изучения прыжковой проводимости эта проблема возникла неоднократно [3, 4, 10, 11], например, в связи с моделью кулоновской щели Шкловского и Эфроса, для которой $n = 1/2$, в то время как по Мотту должно быть справедливо значение $n = 1/4$. Для разрешения дилеммы $1/2-1/4$ Забродским была предложена методика дифференцирования кривых $\rho(T)$ [10].

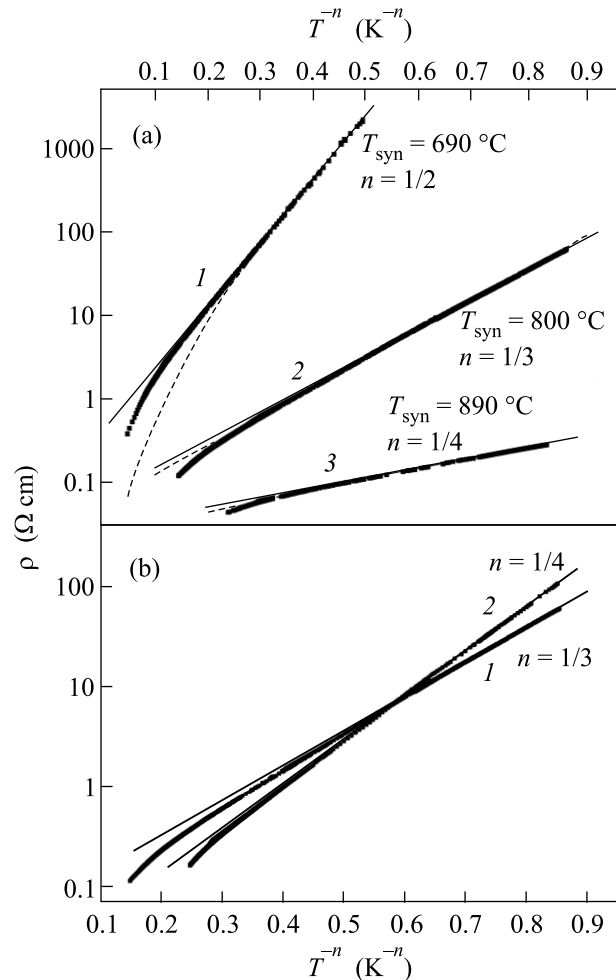


Рис.2. (а) Температурные зависимости удельного сопротивления образцов карбинов, полученных при различных температурах синтеза (по работе [6]). Точки – эксперимент; сплошные линии – аппроксимация данных $\rho(T)$ для $T \leq 40$ К по формуле (1) в приближении $\rho_0(T) = \text{const}$; штриховые – аппроксимация с учетом степенной зависимости предэкспоненциального множителя $\rho_0(T) = bT^m$. (б) Релаксация проводимости карбина: 1 – исходный образец, 2 – тот же образец после годичной выдержки при комнатной температуре

Этот подход, однако, не свободен от критики, поскольку численное дифференцирование экспериментальных кривых $\rho(T)$ требует применения процедуры регуляризации, влияющей, в свою очередь, на расчетное значение n [10, 11]. В качестве альтернативы в [11] предлагалась методика перестроения температурных зависимостей удельного сопротивления $\rho(T)$ в координатах $\ln \ln \rho = f(\ln T)$, которая также не свободна от недостатков.

Полемика конца 70-х – начала 80-х годов прошлого века по вопросу определения индекса n в насто-

ящее время, по-видимому, представляет лишь исторический интерес. Новые вычислительные мощности и современные математические пакеты обработки данных позволили рассматривать параметр n в качестве подгоночного. Например, прямая аппроксимация данных $\rho(T)$ методом Левенберга–Маркуардта в диапазоне $1.5 \leq T \leq 40$ К с помощью формулы (1) дает значения $n = 0.49 \pm 0.05$, $n = 0.33 \pm 0.03$ и $n = 0.24 \pm 0.02$ для кривых 1, 2 и 3, соответственно (рис.2а). Интересно, что уменьшение границы интервала до $T \sim 20$ К не изменяло полученных значений n , а лишь приводило к увеличению погрешности на 30–40%.

Поскольку теория прыжковой проводимости представляет n в виде рациональной дроби (формула (2)), для сравнения теории с экспериментом данные $\rho(T)$ для КМВД в дальнейшем анализировались в координатах $\ln \rho = f(T^{-n})$, где $n = 1/2, 1/3, 1/4$ (рис.2а). Для дополнительной проверки корректности подгонки индекса n значения n фиксировались в интервале $0.1 \leq n \leq 0.9$ и строилась зависимость $\chi^2(n)$, где χ^2 – среднеквадратичное отклонение низкотемпературного участка экспериментальной зависимости $\rho(T)$ от теоретической кривой $\ln \rho = f(T^{-n})$, рассчитанное методом наименьших квадратов. Как и следовало ожидать, значения n , при которых достигался минимум χ^2 , в точности совпадали с результатами, полученными по методу Левенберга–Маркуардта. Таким образом, для дальнейшего анализа экспериментальных данных для каждого образца выбиралось наиболее близкое к полученному численными методами теоретическое значение индекса n .

При обсуждении задачи о точном определении индекса n иногда приходится сталкиваться с утверждением [4], что для корректного определения этого параметра необходимо учитывать температурную зависимость префактора ρ_0 в формуле (1), причем предполагается, что эта зависимость имеет степенной характер. Заметим, что решение задачи об R – ε протекании, иными словами, о проводимости с переменной длиной прыжка, в теории получается с экспоненциальной точностью [4]. В связи с этим перколяционный подход не дает определенного ответа на вопрос о температурной зависимости ρ_0 и, строго говоря, в теоретическом решении R – ε задачи (формула (1)) следует считать $\rho_0 = \text{const}$. Тем не менее, известно несколько оценок возможных функций $\rho_0(T)$ [3, 12, 13], в том числе и основанных на масштабной теории перехода металл–диэлектрик [4, 13]. Все они дают отличающиеся результаты, зависящие от дополнительных предположений, сделанных *a priori*.

Более того, в случае аморфных и квазиаморфных материалов (к которым относятся карбины) в отличие от легированных полупроводников разумная оценка $\rho_0(T)$ из первых принципов, по-видимому, невозможна [4]. В такой ситуации единственным подходом остается определение n при достаточно низких температурах, для которых можно пренебречь возможной температурной зависимостью префактора и считать $\rho_0 = \text{const}$ [4]. Как следует из вышеприведенного анализа, такая ситуация реализуется в карбинах при $T < 40$ К.

Степенные поправки могли бы оказаться существенными при $T > 40$ К, однако в этой области температур начинает сказываться дополнительный активационный вклад в проводимость КМВД (см. ниже), то есть более сильная, по сравнению со степенной, зависимость. В результате, в рассматриваемых материалах учет $\rho_0(T)$ является, по существу, превышением точности.

В качестве иллюстрации на рис.2а наряду с аппроксимацией данных $\rho(T)$ в предположении $\rho_0 = \text{const}$ (сплошные линии) показан результат подгонки с помощью формулы (1), в которой ρ_0 дается выражением $\rho_0 = bT^m$ [3, 4, 12, 13], а индекс n принимает значения $n = 1/2$, $n = 1/3$ и $n = 1/4$ для кривых 1, 2 и 3, соответственно (штриховые линии). Видно, что в случаях $n = 1/3$ и $n = 1/4$ оба подхода практически эквивалентны, однако наилучшее согласие с экспериментом достигается только при малых значениях показателя степени $m = -(0.01 \div 0.08)$, которые лишены физического смысла в рамках расчетов, выполненных в [3, 4, 12, 13]. В случае $n = 1/2$ (рис.2а, кривая 1) учет температурной зависимости $\rho_0(T)$ заметно ухудшает качество аппроксимации низкотемпературного участка $\rho(T)$, а величина m возрастает до $m \sim -0.6$.

Подчеркнем, что значения наклонов T_0^n , определявшихся для каждой кривой $\rho(T)$ различными методами, во всех случаях совпадали в пределах погрешности численной процедуры (5–15%). Следовательно, с точки зрения задач настоящей работы приближение $\rho_0 = \text{const}$ оказывается достаточным. Существенно, что в этом случае число подгоночных параметров уменьшается, что повышает надежность определения параметров n и T_0 .

Таким образом, можно утверждать, что у КМВД возможно надежное определение индекса n , причем качество экспериментальных данных достаточно для того, чтобы уверенно различать случаи $n = 1/2$, $n = 1/3$ и $n = 1/4$.

Вернемся теперь к обсуждению значения $n = 1/2$ в связи с возможностью экспериментального наблю-

дения 1D прыжковой проводимости (формула (2)). Данное объяснение значений $n > 1/2$ не является единственно возможным, так как аналогичное увеличение индекса n может быть получено в модели корреляционной щели в плотности состояний [8,9]. Например, для случая кулоновской щели $n = 1/2$ как в 2D, так и в 3D случаях. Тогда, исходя из рис.2а, можно предположить, что уменьшение T_{syn} от $T_{syn} \sim 800$ °С до $T_{syn} \sim 690$ °С индуцирует открытие кулоновской щели на уровне Ферми в 2D системе, в результате чего параметр n возрастает до значения $n = 1/2$.

Выбор между двумя альтернативными подходами был сделан на основании анализа данных частотных и температурных зависимостей динамической проводимости [6]. В прыжковой области действительная и мнимая части проводимости, σ' и σ'' , зависят от частоты степенным образом, $\sigma', \sigma'' \sim \omega^s$, причем показатель степени s может быть найден из условия [4, 6]

$$s = \frac{2}{\pi} \arctg \frac{\sigma''}{\sigma'}. \quad (3)$$

Данные рис.3 свидетельствуют о том, что для образца с $n = 1/2$ в широком диапазоне частот $\omega/2\pi \leq \leq 500$ МГц отношение σ''/σ' не зависит от частоты, а определяется только температурой образца (рис.3а). При этом для экспериментального параметра s , рассчитанного по формуле (3), характерна сильная температурная зависимость (рис.3б, кривые 1 и 2). Теоретическая кривая $s(T)$ может быть рассчитана для модели кулоновской щели [4,14] и в модели Ханта 1D динамической проводимости [15–17]. Можно показать [6], что в первом случае показатель степени s слабо зависит от температуры (рис.3б, кривая 3), в то время как 1D модель хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис.3б, кривая 4).

Исходя из вышеизложенного, в работе [6] был сделан вывод о том, что изменение температуры синтеза под давлением приводит к 1D–3D кроссоверу в прыжковой проводимости карбинов, причем в промежуточной области система оказывается двумерной.

Естественно ожидать, что 2D случай окажется наименее устойчивым, поскольку в этом состоянии КМВД должен представлять собой набор невзаимодействующих между собой 2D углеродных слоев. Диффузия атомов должна разрушать такую выделенную ситуацию, в результате чего 2D КМВД будет релаксировать к 3D состоянию. Сделанное предположение хорошо согласуется с экспериментом (см. рис.2б, на котором изображены температурные зависимости $\rho(T)$ свежеприготовленного образца (кривая 1) и того же образца после годичной выдержки при ком-

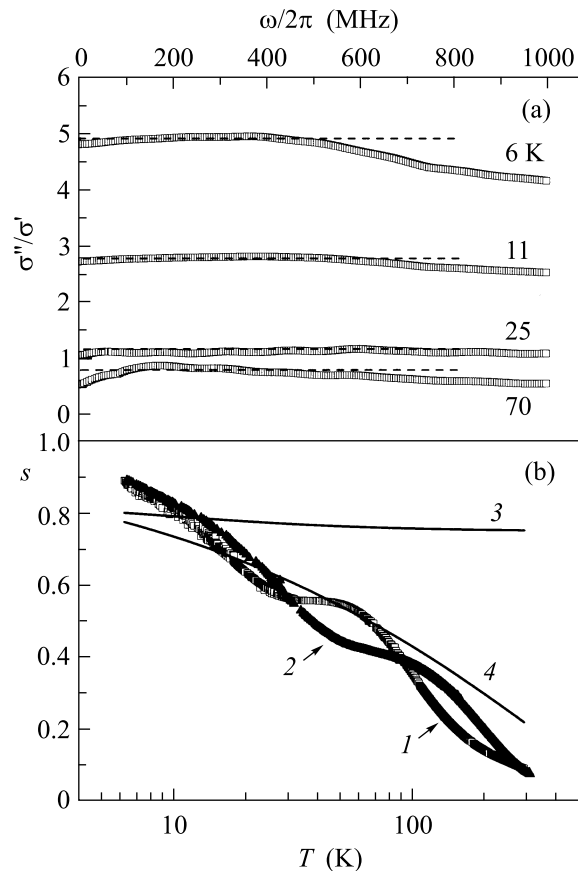


Рис.3. Динамическая проводимость карбина с $n = 1/2$. (а) Частотная зависимость σ''/σ' при различных температурах. (б) Температурная зависимость показателя степени s : 1, 2 – эксперимент при частоте 100 и 500 МГц, соответственно; 3 – модель кулоновской щели; 4 – модель Ханта 1D динамической проводимости (по работе [6])

натной температуре (кривая 2)). Релаксация образцов приводит, во-первых, к увеличению отношения $\rho(1.8 \text{ K})/\rho(300 \text{ K})$ и, во-вторых, модифицирует функциональную зависимость $\rho(T)$, в результате чего индекс n уменьшается от $n = 1/3$ до значения $n = 1/4$. Этот результат может служить дополнительным аргументом в пользу интерпретации карбина как системы с переменной размерностью проводимости.

3. Термоэдс. Термоэдс карбинов удалось исследовать в случаях $n = 1/4$ и $n = 1/3$ [8], в то время как образцы с $n = 1/2$ оказались слишком высокоомными для получения достоверных данных. Обнаружено [8], что коэффициент Зеебека $S(T)$ при переходе в область прыжковой проводимости испытывает инверсию знака (рис.4а). Такое поведение свидетельствует о возможном наличии нескольких механизмов проводимости. Количественный анализ температур-

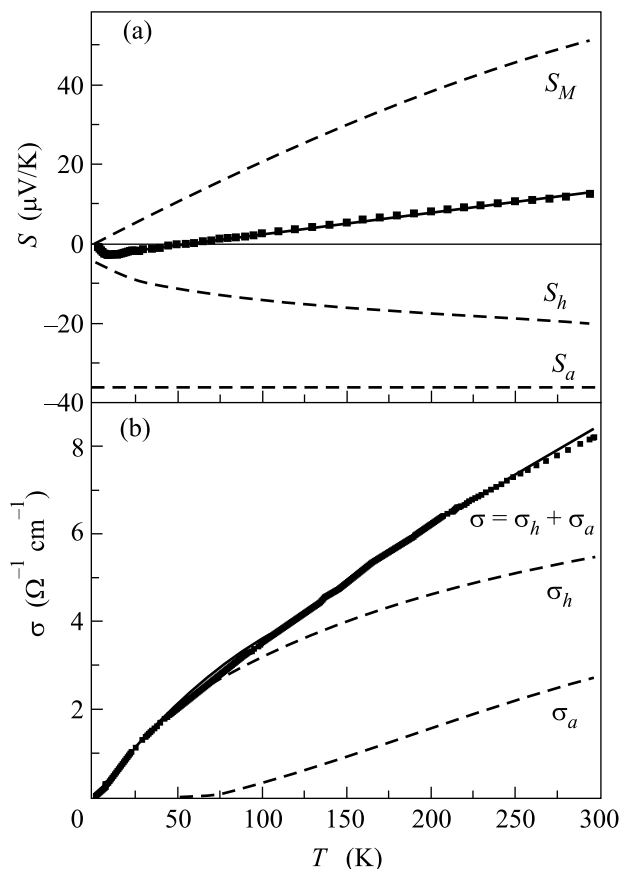


Рис.4. (а) Термоэдс карбина с $n = 1/3$ (по работе [8]). Точки – эксперимент, линия – модельный расчет. Парциальные вклады в интегральную термоэдс обозначены штриховыми линиями. (б) Разделение проводимости карбина с $n = 1/3$ на прыжковый и активационный вклады (обозначения те же, что и на рис.(а))

ных зависимостей проводимости $\sigma(T)$ показал, что во всем исследованном температурном диапазоне $\sigma(T)$ представима в виде суммы двух членов – прыжкового и активационного:

$$\begin{aligned} \sigma(T) &= \sigma_a(T) + \sigma_h(T) = \\ &= \sigma_{0a} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) + \sigma_{0h} \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^n\right). \end{aligned} \quad (4)$$

Методика разделения прыжкового и активационного вкладов у КМВД подробно описана в работах [8, 18, 19]. Параметры $\sigma_h(T)$ определялись в диапазоне $T < 40$ К, то есть в той области, где вклад от $\sigma_a(T)$ или влияние $\sigma_{0h}(T)$ пренебрежимо малы [8]. Далее нами анализировалось возможное влияние температурной зависимости $\sigma_{0h}(T)$, взятой из различных моделей (см. предыдущий раздел). Оказалось, что учет этого фактора недостаточен для объяснения кривой $\sigma(T)$ в температурном диапазоне $1.5 \leq T \leq 300$ К. В

такой ситуации естественно предположить, что при высоких температурах необходимо учитывать более сильную активационную зависимость (формула (4)), параметры которой σ_{0a} и E_a определялись из условия наилучшей аппроксимации экспериментальной кривой $\sigma(T)$. Численная процедура аппроксимации с двумя подгоночными параметрами была устойчивой, причем величина ошибки в определении σ_{0a} и E_a не превышала 5–10%.

Результат разделения вкладов в проводимость показан на рис.4б: видно, что при $T < 40$ К справедливо соотношение $\sigma_a \ll \sigma_h$ и активационный вклад не влияет на определение параметров σ_h , в частности, показателя степени n . При этом сумма $\sigma_a(T) + \sigma_h(T)$ хорошо передает форму кривой $\sigma(T)$ во всей исследованной области температур. Небольшие отклонения расчетной кривой от экспериментальной зависимости в диапазоне $50 \leq T \leq 100$ К и при $T > 250$ К можно связать с необходимостью учета температурных зависимостей предэкспоненциальных множителей в формуле (4).

Найдено, что энергия активации E_a слабо зависит от температуры синтеза T_{syn} и во всех исследованных образцах была порядка $E_a \sim 30$ мэВ [8]. Таким образом, влияние T_{syn} отражается в первую очередь на прыжковой проводимости σ_h , что полностью согласуется с данными предыдущего раздела, согласно которым температура синтеза под давлением сильно влияет на топологию случайной сетки и, следовательно, на характер прыжков.

Можно показать [8], что указанных двух вкладов в проводимость достаточно для количественной интерпретации данных термоэдс. Более подробно этот вопрос обсуждается в п.6 при описании соответствующей модели.

4. Магнитосопротивление. О магнитосопротивлении карбинов сообщалось в работах [7, 8], где были исследованы полевые зависимости магнитосопротивления при $T = 4.2$ К. Было отмечено полное отсутствие отрицательного магнитосопротивления (ОМС) в прыжковой области. В такой ситуации положительное магнитосопротивление (ПМС) было естественно связать с эффектом сжатия волновой функции, для которого справедлива формула [3, 20]

$$\ln[\rho(H)/\rho(0)] = t_d e^2 a^4 H^2 (T_0/T)^{3n} / c^2 \hbar^2, \quad (5)$$

где a – радиус локализации, параметр T_0 тот же, что и в формулах (1) и (4), а t_d – численный коэффициент, слабо зависящий от размерности пространства [7, 8, 20]. Используя формулу (5) и значения T_0 , опре-

деленные из данных $\rho(T)$ (рис.2), в [7, 8] вычислены значения радиуса локализации КМВД $a \sim 60 \div 140 \text{ \AA}$.

Выполненное нами подробное исследование температурных зависимостей ПМС у КМВД (рис.5) показало, что в прыжковой области указанный подход применим лишь частично. На вставке к рис.5

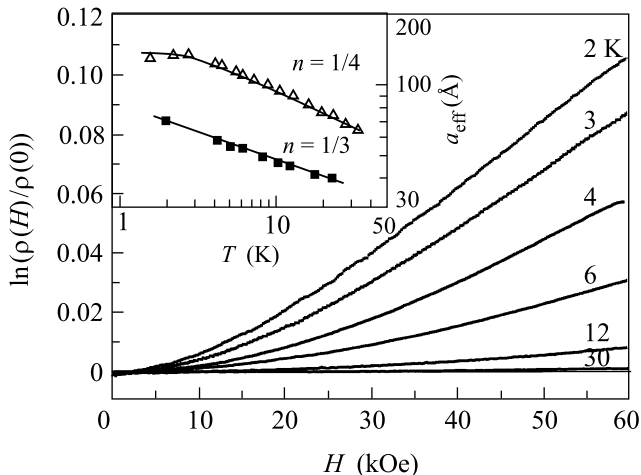


Рис.5. Полевые зависимости магнитосопротивления карбина с $n = 1/4$ при различных температурах. На вставке приведены эффективные значения радиуса локализации, рассчитанные по формуле (5)

приведены значения эффективного радиуса локализации, рассчитанные из (4) с помощью соотношения $a_{\text{eff}} = (c^2 \hbar^2 A(T) / e^2 t_d)^{1/4} (T/T_0)^{3n/4}$, в котором коэффициент $A(T) = \partial \ln \rho(H, T) / \partial H^2$ определялся по начальному квадратичному участку кривой $\rho(H)$ (рис.5). Видно, что найденный таким образом эмпирический радиус локализации возрастает в 1.5–2 раза при уменьшении температуры от $T \sim 20\text{--}30 \text{ K}$ до $T = 1.8 \text{ K}$. В то же время, если справедлива формула (5), то величина a не должна зависеть от температуры: $a(T) \approx \text{const}$. Последнее условие в наших экспериментах выполнялось только для 3D образца с $n = 1/4$ и только в области температур $T \leq 3 \text{ K}$ (вставка на рис.5). Тем не менее, если использовать найденные значения a в качестве оценочных, то в КМВД следует ожидать достаточно больших значений радиуса локализации, составляющих по меньшей мере несколько десятков ангстрем (рис.5).

Интересно, что формула (5) вытекает из рассмотрения элементарной магнитокулоновской задачи в случае слабого магнитного поля [3, 20], для которой первая магниточувствительная поправка к сопротивлению сетки Миллера–Абрахамса пропорциональна aR^3/l_H^4 , где R и l_H – длина прыжка и магнитная длина, соответственно. Поэтому соотношение (5) должно

носить достаточно общий характер и не должно зависеть от конкретного механизма прыжков. В связи с этим причины нарушения применимости формулы (5) в карбинах остаются неясными и требуют проведения дополнительного теоретического исследования. Возможная гипотеза о природе такого аномального поведения обсуждается в п.6.

5. Эффект Холла. Измерения эффекта Холла в прыжковой области представляют собой одну из наиболее сложных экспериментальных задач, что связано с необходимостью регистрации малых холловских напряжений с высокоомного образца [21]. Поэтому в настоящее время достоверные данные по эффекту Холла у КМВД получены только для случая $n = 1/4$. Установлено, что в таких образцах коэффициент Холла $R(T)$ соответствует материалу p -типа и увеличивается при понижении температуры (рис.6а). Интересно, что в отличие от термоэдс, инверсии знака коэффициента Холла при переходе в прыжковую об-

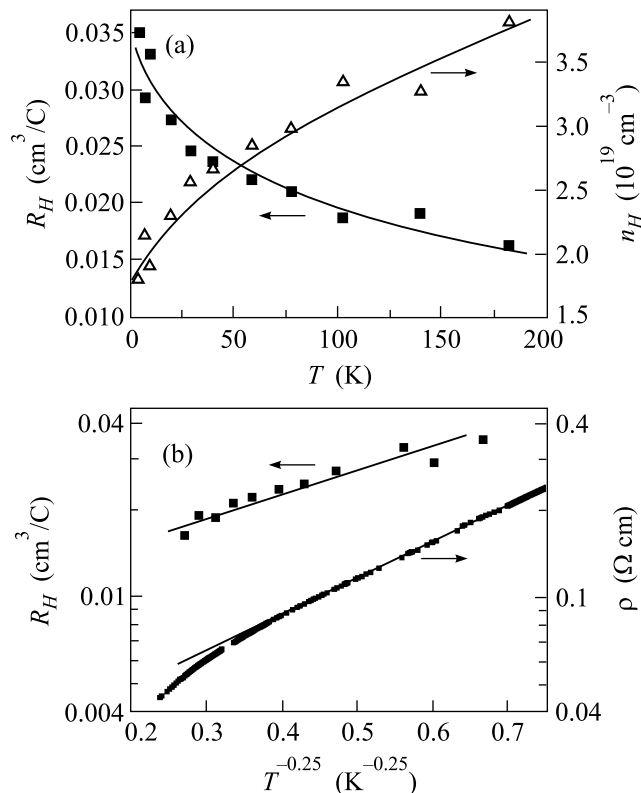


Рис.6. (а) Температурные зависимости коэффициента Холла и холловской концентрации для карбина с $n = 1/4$. (б) Коэффициент Холла и удельное сопротивление в области прыжковой проводимости моттовского типа

ласть не происходит. Обращает на себя внимание, что для КМВД характерны высокие значения хол-

ловской концентрации $n_H = 1/Re$, достигающие при $T \sim 200$ К величины $n_H \sim 3.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (рис.6а).

Интересно, что в прыжковой области $T < 40$ К коэффициент Холла изменяется по закону $\ln R \sim \sim (T_0^*/T)^{1/4}$, аналогичному температурной зависимости удельного сопротивления (рис.5b). Однако величины T_0^* и T_0 , задающие наклон линейных участков кривых $\lg R = f(T)^{-1/4}$ и $\lg \rho = f(T)^{-1/4}$, соответственно, оказываются различными (рис.6b), причем измеренное отношение наклонов составляет $(T_0^*/T_0)^{1/4} \approx 0.8$.

Следует подчеркнуть, что нам неизвестны какие-либо другие экспериментальные работы, в которых удалось бы наблюдать температурную зависимость $R(T)$ в области прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. В единственной публикации по этому вопросу [21] сообщалось о том, что в области действия закона Мотта $R(T) \approx \text{const}$.

Вместе с тем температурная зависимость моттовского типа для коэффициента Холла в прыжковой области была предсказана в работах [22, 23], согласно которым параметр T_0^* должен быть меньше T_0 . Ожидается, что величина $(T_0^*/T_0)^{1/4}$ должна составлять $5/8 = 0.625$ [22, 23], что несколько меньше наблюдаемой в эксперименте. Вероятно, такое расхождение является следствием приближенного характера вычислений в [22, 23] и может быть преодолено в процессе дальнейшего развития теории прыжкового эффекта Холла.

6. Модель структуры и прыжковой проводимости карбинов. Как уже отмечалось выше, рентгеновские спектры КМВД соответствуют квазиаморфному материалу. В такой ситуации наиболее достоверным структурным параметром, который можно определить экспериментально, является корреляционная длина L_{cor} , задающая характерный размер упорядоченной углеродной цепочки кумуленового типа ... =C=C=C=... Поскольку роль основных структурных дефектов, обуславливающих изгиб углеродных цепочек в матрице карбина, по-видимому, играют атомы углерода в sp^2 -состоянии [1, 2, 5, 9], то концентрацию sp^2 -центров можно оценить из соотношения $N_{sp^2} \sim L_{\text{cor}}^{-3} \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

Оказалось, что параметр L_{cor} слабо зависит от температуры синтеза в диапазоне $690^\circ\text{C} \leq T_{\text{syn}} \leq 890^\circ\text{C}$ и составляет $L_{\text{cor}} \sim 10 \div 12 \text{ \AA}$. Вместе с тем, из данных предыдущих исследований следует, что увеличение T_{syn} приводит к росту концентрации sp^2 -центров и, в результате, к $sp \rightarrow sp^2$ -переходу. Совместить представление о $sp \rightarrow sp^2$ -переходе с постоянством L_{cor} можно, если предположить, что новые sp^2 -центры при синтезе под давлением будут об-

разовываться в окрестности уже имеющихся дефектов, например, из-за того, что энергия активации рождения второго sp^2 -центра рядом с уже существующим оказывается меньше, чем с энергией активации рождения одиночного sp^2 -центра внутри sp -цепочки. При этом пары соседних sp^2 -центров будут приводить не только к излому отдельных цепочек, но и к образованию замкнутых кольцевых структур, которые могут эффективно локализовывать электроны (рис.7а). В результате мы приходим к следующей модели, предложенной в работе [8].

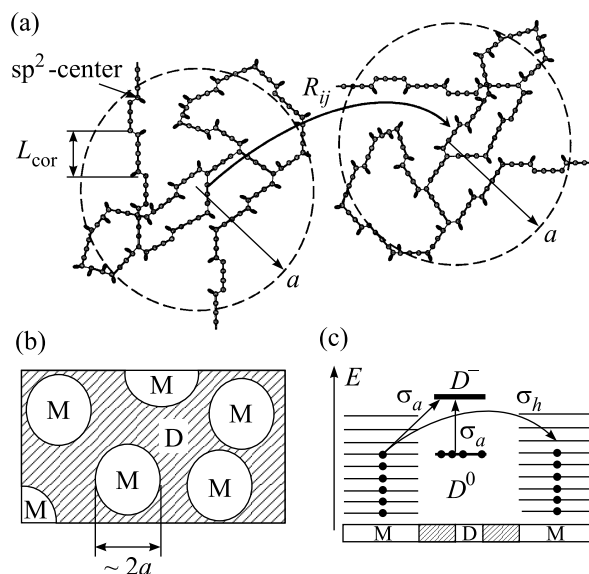


Рис.7. (а) Модель структуры карбина, R_{ij} обозначает длину прыжка между локализованными состояниями радиуса a ; (б) – модель эффективной среды, используемая для описания термоэдс; (в) – энергетическая диаграмма, иллюстрирующая механизмы проводимости в карбинах. D^0 и D^- обозначают соответственно нижнюю и верхнюю зоны Хаббарда

Если содержание sp^2 -связей в образце невелико (низкие температуры синтеза), то квазилинейные цепочки атомов углерода в sp -состоянии (содержащие лишь небольшое количество sp^2 -центров) будут связывать области более сложной топологии, характеризующиеся повышенной долей sp^2 -центров (sp^2 -“бусы”, нанизанные на sp -“нитку”). Проводимость такой системы будет осуществляться путем прыжков между кластерами с повышенной концентрацией sp^2 -центров (рис.7а). В том случае, когда взаимодействием между такими неоднородными цепочками можно пренебречь, проводимость такой системы будет иметь квазиодномерный характер. Очевидно, что увеличение доли sp^2 -связей при росте T_{syn} будет приводить к возникновению межцепочечного взаи-

модействия и увеличению эффективной размерности проводимости вначале до 2D, а затем и до 3D.

Данные по эффекту Холла (п.5) позволяют сделать еще одно важное предположение об особенностях локализованных состояний в карбинах. Очевидно, что в области высоких температур рассмотрение прыжкового механизма утрачивает смысл и образец можно описывать в пределе эффективной среды. Тогда холловская концентрация может быть использована для оценки средней по объему концентрации электронов. В случае активационной зависимости проводимости любого типа концентрация электронов и, следовательно, холловская концентрация будут убывать с понижением температуры. Поэтому высокотемпературные значения n_H (рис.6) могут рассматриваться в качестве оценки *снизу* полной концентрации электронов в образце. В результате, используя оценки радиуса локализации (п.4) мы приходим к выводу, что у КМВД следует ожидать выполнения условия $4/3\pi a^3(N_{sp^2}, n_H) \gg 1$, то есть внутри области локализации электронов должно находиться много частично заполненных электронных уровней (по крайней мере это должно заведомо выполняться для 3D образцов с $n = 1/4$). Аналогичный результат может быть получен и для 2D и 1D образцов, если воспользоваться оценками плотности локализованных состояний (подробное обсуждение этого вопроса приведено в работе [8]).

С рассматриваемой особенностью локализованных состояний в карбинах, по-видимому, могут быть связаны аномалии магнитосопротивления в прыжковой области. Хорошо известно, что в общем случае в магнитосопротивление вносят вклад как эффекты сжатия волновой функции, так и квантовые интерференционные эффекты [3, 20]. Как правило, квантовая интерференция доминирует в области слабых магнитных полей и обуславливает ОМС, а в области более сильных магнитных полей возникает ПМС, связанное с эффектом сжатия [11, 20, 24]. В случае КМВД характер квантовой интерференции может существенно измениться. Действительно, в цилиндрическом объеме, соединяющем локализованные состояния i и j , отстоящие друг от друга на длину прыжка R_{ij} , будет находиться $\pi a^2 R_{ij} / L_{\text{кор}}^3 \sim \pi a^3 (T_0/T)^n / L_{\text{кор}}^3$ центров, на которых может возникать квантовая интерференция. Для $T = 4.2$ К число таких центров рассеяния будет порядка $1.2 \cdot 10^3$, в то время как в обычных материалах число центров, актуальных с точки зрения интерференционных эффектов, не превышает нескольких десятков.

Предположим, что изменение характера интерференции приведет к тому, что интерференционный

вклад окажется квадратичным по магнитному полю в той же области магнитных полей, что и вклад, связанный с эффектами сжатия волновой функции. Тогда вместо формулы (5) можно записать

$$\ln \frac{\rho(H)}{\rho(0)} = c \left[a^4 \left(\frac{T_0}{T} \right)^{3n} + f(T) \right] \cdot H^2, \quad (6)$$

где c – численный коэффициент, а функция $f(T)$ учитывает эффекты квантовой интерференции. Следовательно, эффективный радиус локализации (вставка на рис.5) будет определяться соотношением

$$a_{\text{eff}} = \left[a^4 + f(T) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3n} \right]^{1/4}. \quad (7)$$

Тогда данные рис.5, включая выход a_{eff} на насыщение при $T < 3$ К, можно объяснить, предполагая, что $f(T)T^{3n} \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$ и, кроме того, $f(T) < 0$. Отрицательный знак $f(T)$ соответствует эффекту ОМС, как и в обычных материалах с прыжковой проводимостью, однако для объяснения магнитосопротивления в КМВД необходимо допустить существенную модификацию полевой зависимости вклада, обусловленного квантовой интерференцией. Проверка этого предположения может быть выполнена при проведении соответствующих теоретических исследований.

В качестве дополнительного аргумента в пользу сложной структуры локализованных состояний у КМВД рассмотрим модель количественного анализа термоэдс. Следуя [8], рассмотрим КМВД в модели эффективной среды (рис.7b), в которой “металлические” области (М) соответствуют областям локализации с избыточным содержанием электронов и sp^2 -связей, а “диэлектрические” (D) соответствуют sp -матрице. Проводимость такой среды будет определяться диэлектрическими областями, в то время как в $S(T)$ могут вносить вклад и металлические области. При этом для “металла” $S_M(T)$ будет описываться обобщенной формулой Мотта [18, 19]: $S_M(T) = aT + bT^3$. В термоэдс диэлектрика $S_D(T)$, как следует из рис.4, необходимо учесть два вклада – прыжковый $S_h \sim T^{1-2n}$ [4, 8] и активационный S_a и просуммировать их с весами $\sigma_h/(\sigma_h + \sigma_a)$ и $\sigma_a/(\sigma_h + \sigma_a)$ [8]. Детальный анализ, выполненный в [8], показал, что у КМВД σ_a определяется, по-видимому, активацией в верхнюю зону Хаббарда D^- (см. рис.7c), в результате чего $S_a = \text{const}$. Пример разделения вкладов в термоэдс приведен на рис.4a: видно, что указанная процедура хорошо передает форму интегральной кривой $S(T)$. Кроме того, можно показать [8], что во всех исследованных образцах термоэдс “металла” положительна ($S_M(T) > 0$),

в то время как термоэдс “диэлектрика” отрицательна, что и обуславливает инверсию знака зависимости $S(T)$ (рис.4а).

Интересно, что в рассматриваемой модели инверсия знака термоэдс не связана с изменением знака заряда доминирующих носителей тока, а отражает специфику электронных состояний карбинов [8]. Действительно, состояния внутри области локализации должны быть практически полностью заполнены, поэтому естественно ожидать дырочного типа проводимости “металла” ($S_M(T) > 0$). Отрицательный знак S_D , во-первых, возникает в силу условия $\partial g(E_F)/\partial \varepsilon < 0$ (отрицательность прыжкового вклада $S_h < 0$) и, во-вторых, является следствием того, что числа заполнения полосы локализованных состояний оказываются порядка единицы ($S_a < 0$) [8]. В результате удается одновременно объяснить инверсию знака термоэдс и отсутствие инверсии знака эффекта Холла.

7. Заключение. Таким образом, мы показали, что удовлетворительное понимание прыжкового транспорта в карбинах может быть получено в рамках модели, учитывающей существенно неоднородное распределение sp^2 -связей на нанометровой шкале. При этом нетривиальным оказывается то обстоятельство, что, несмотря на сложную структуру области локализации, для описания большей части экспериментальных данных достаточно классической теории прыжковой проводимости. Вместе с тем, существующие теории магнитосопротивления и прыжкового эффекта Холла, по-видимому, неполны и недостаточны для адекватного описания экспериментальных данных. Отметим, что в последнее время предпринимаются попытки создать последовательную теорию прыжкового транспорта для случая локализованных состояний, внутри которых имеется ряд энергетических уровней [25, 26]. Возможно, что в будущем в рамках этого подхода удастся получить лучшее описание физических свойств карбинов, включая непонятные на настоящий момент особенности ПМС. Однако в настоящее время указанные расчеты еще не достигли уровня, позволяющего сопоставить с теоретическими предсказаниями всю совокупность полученных в настоящей работе экспериментальных результатов.

Работа поддержана проектом Российского фонда фундаментальных исследований # 00-02-16403, программами РАН “Низкоразмерные квантовые структуры” и “Сильно коррелированные электроны в полупроводниках, металлах, сверхпроводниках и магнитных материалах”, а также грантом ИНТАС # 00-807. Ряд аспектов исследования был выполнен при поддержке программы “Интеграция”, проекта

PD02-1.2-336 Министерства образования РФ и гранта # МК-2188.2003.02 Президента РФ. С.В.Д. признателен Фонду содействия отечественной науке за финансовую поддержку.

1. Ю. П. Кудрявцев, С. Е. Евсюков и др. Изв. АН, сер. хим. **3**, 450 (1993).
2. Б. М. Булычев, И. А. Удод, Рос. хим. ж. **39**, 9 (1995).
3. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, М.: Наука, 1979.
4. И. П. Звягин, *Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках*, М.: Изд-во МГУ, 1984.
5. A. G. Lyapin, V. V. Brazhkin, S. G. Lyapin et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **211**, 401 (1999).
6. С. В. Демисhev, А. А. Пронин, Н. Е. Случанко и др., *Письма в ЖЭТФ* **72**, 547 (2000).
7. S. V. Demishev, A. A. Pronin, N. E. Sluchanko et al., *ФТТ* **44**, 585 (2002).
8. С. В. Демисhev, А. А. Пронин, В. В. Глушков и др., *ЖЭТФ* **122**, 140 (2002).
9. В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, С. В. Попова и др., *Письма в ЖЭТФ* **76**, 805 (2002).
10. А. Г. Забродский, *ФТП* **14**, 1324 (1980).
11. Н. Б. Брандт, С. В. Демисhev, А. А. Дмитриев и др., *ЖЭТФ* **86**, 1446 (1984).
12. Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, М.: Мир, 1982.
13. С. В. Демисhev, Ю. В. Косичкин, Н. Е. Случанко, А. Г. Ляпин, *УФН* **164**, 195 (1994).
14. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Труды Всесоюзной конференции по физике полупроводников*, т.1, Баку: Изд-во ЭЛМ, 1982, с. 65.
15. A. Hunt, *Solid State Commun.* **86**, 765 (1993).
16. A. Hunt, in *Hopping and Related Phenomena 5, Proc. of the 5th Intern. Conf. on Hopping and Related Phenomena*, Eds. C. J. Adkins, A. R. Long, and J. A. McInnes, Singapore: World Scientific, 1994, p. 65.
17. A. G. Hunt, *Phil. Mag.* **81**, 875 (2001).
18. С. В. Демисhev, М. В. Кондрин, А. А. Пронин и др., *Письма в ЖЭТФ* **68**, 801 (1998).
19. S. V. Demishev, A. A. Pronin, M. V. Kondrin et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **218**, 67 (2000).
20. M. E. Raikh, J. Czingon, Qiu-yi Ye et al., *Phys. Rev.* **B45**, 6015 (1992).
21. S. V. Demishev, in *Hopping and Related Phenomena 5, Proceedings of the 5th Intern. Conf. on Hopping and Related Phenomena*, Eds. C. J. Adkins, A. R. Long, and J. A. McInnes, Singapore: World Scientific, 1994, p. 179.
22. M. Gruenewald, H. Mueller, P. Thomas, and D. Wuertz, *Solid State Commun.* **38**, 1011 (1981).
23. M. Gruenewald, H. Mueller, and D. Wuertz, *Solid State Commun.* **43**, 419 (1982).
24. С. В. Демисhev, Д. Г. Лунц, А. Г. Ляпин и др., *ЖЭТФ* **110**, 334 (1996).
25. I. P. Zvyagin and R. Keiper, *Phys. Stat. Sol. (b)* **230**, 151 (2002).
26. I. P. Zvyagin and R. Keiper, *Phil. Mag.* **81**, 997 (2001).