

## ТЕРМОЭДС В ОБЛАСТИ ПРЫЖКОВОЙ ПРОВОДИМОСТИ: ПЕРЕХОД ОТ ФОРМУЛЫ МОТТА К ФОРМУЛЕ ЗВЯГИНА

С.В.Демишев, М.В.Кондрин, А.А.Пронин, Н.Е.Случанко, Н.А.Самарин,  
А.Г.Ляпин<sup>+</sup>, Дж.Бискупски\*<sup>1)</sup>

Институт общей физики РАН, 117942 Москва, Россия

<sup>+</sup>Институт физики высоких давлений РАН  
142092 Троицк, Московская обл., Россия

\*Université des Sciences et Technologies de Lille  
59655 Lille, France

Поступила в редакцию 21 октября 1998 г.

Получено экспериментальное подтверждение теоретического расчета Звягина для термоэдс, обусловленное электронными прыжками. На примере  $\alpha$ -GaSb показано, что в области действия закона Мотта термоэдс зависит от температуры по корневому закону  $S \propto \sqrt{T}$ , причем при низких температурах  $T < 25$  К прыжковый вклад в коэффициент Зеебека доминирует. Увеличение температуры индуцирует переход к проводимости, обусловленной прыжками между ближайшими центрами; в этом режиме термоэдс описывается формулой Мотта, модифицированной для учета старших производных плотности состояний. Установлено, что термоэдс у  $\alpha$ -GaSb в диапазоне температур  $4.2 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$  может быть представлена как суперпозиция двух вкладов: прыжкового и аномального, связанного предположительно с эффектом фононного увлечения. Предложена модель, количественно описывающая температурную зависимость прыжковой термоэдс с использованием единого набора параметров, характеризующих плотность локализованных состояний.

PACS: 72.20.Pa, 72.80.Ey, 73.61.Jc

1. Проблема термоэдс в области прыжкового токопереноса далека от окончательного решения. Например, в области действия закона Мотта для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, когда проводимость меняется по закону

$$\sigma_h = \sigma_{h0} \exp[-(T_0/T)^{1/4}], \quad T_0 = 17.6/g(E_F)a^3 k_B, \quad (1)$$

термоэдс должна описываться формулой Звягина [1]:

$$S_h(T) = \frac{k_B}{e} \xi k_B (T_0 T)^{1/2} \frac{\partial(\ln g(E_F))}{\partial E}, \quad (2)$$

где  $g(E_F)$  и  $a$  – плотность состояний и радиус локализации на уровне Ферми,  $\xi \sim 0,1$  – численный коэффициент [1]. О наблюдении закона  $S \propto \sqrt{T}$  сообщалось ранее в [2], однако в этой работе экспериментальные данные для прыжковой термоэдс описывались как сумма трех различных степенных вкладов, один из которых предположительно являлся корневым. Более того, для термоэдс в прыжковой области может быть характерна линейная асимптотика  $S \sim T$  [3], которую можно связать с формулой Мотта для термоэдс [3,4]:

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{e} k_B T \frac{\partial \ln(\sigma E_F)}{\partial E}, \quad (3)$$

<sup>1)</sup> G.Biscupski.

где  $\sigma(E_F)$  – проводимость на уровне Ферми. Однако формула (3), вообще говоря, не имеет теоретического обоснования в области прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка [1,4]. Известен также другой тип отклонений от формулы Звягина (2), при котором в области действия закона Мотта  $S(T) \approx \text{const}$  [1,5]. Такое поведение может являться следствием специальной формы плотности состояний в окрестности уровня Ферми или отражать доминирующий вклад хаббардовских корреляций [5].

Таким образом, имеет место явное противоречие: в то время как проводимость следует закону Мотта, имеют место значительные отклонения от теоретической зависимости (2), что ставит под сомнение адекватность теоретического описания термоэдс в области прыжковой проводимости.

В недавних работах [6,7] мы показали, что аморфный антимоид галлия, a-GaSb, синтезированный в условиях высокого давления, является "идеальным моттовским объектом". Было установлено [6,7], что для  $T < 100$  К проводимость следует закону Мотта (1), причем единый набор параметров локализованных состояний позволяет количественно описать как статическую проводимость и магнитосопротивление, так и проводимость на переменном токе в диапазоне частот до 500 МГц. Отметим, что данные [6,7] позволяют исключить вклад поляронных эффектов и короткодействующих хаббардовских корреляций в прыжковый токоперенос у a-GaSb.

В такой ситуации представляет интерес использовать a-GaSb в качестве модельного объекта для изучения проблемы термоэдс в области прыжковой проводимости и проверки адекватности существующих теорий, что и является целью настоящей работы.

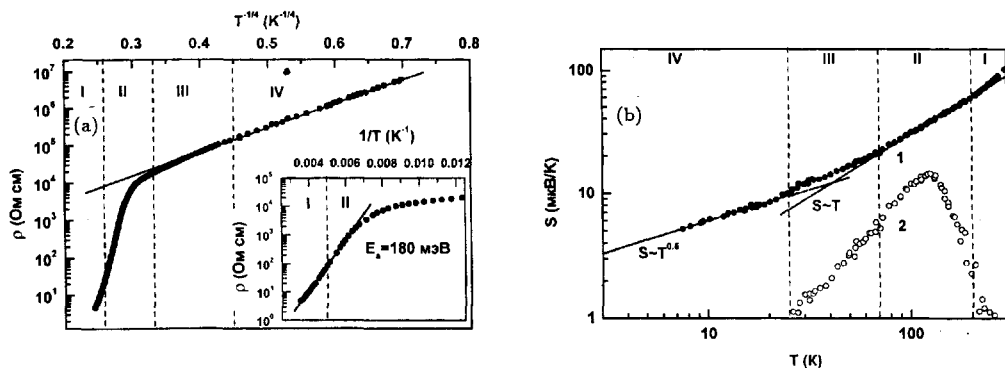


Рис.1. Температурные зависимости удельного сопротивления (а) и термоэдс (б) у a-GaSb. На рис.б: кривая 1 – экспериментальные данные, кривая 2 – данные полученные путем вычитания из кривой 1 модельной зависимости  $S(T)$ , описывающей прыжковый вклад в термоэдс (см. текст). Одинаковые температурные интервалы здесь и на рис.2 обозначены одинаковыми римскими цифрами

2. Образцы a-GaSb были синтезированы под давлением по схеме, подробно описанной в [8], и были идентичны исследованным в [6,7]. Для прецизионных измерений термоэдс в диапазоне 3–300 К была применена методика, изложенная в [9,10]. Образец a-GaSb стабилизировался при заданной температуре  $T$  с точностью не хуже 0,01 К, после чего градиент температуры  $\Delta T$  между концами образца варьировался пошаговым образом и одновременно регистрировалось напряжение между концами образца  $U = f(\Delta T)$ . Линейная часть характеристики  $U = f(\Delta T)$  использовалась

для расчета коэффициента Зеебека  $S(T)$ , причем количество шагов развертки  $\Delta T$  выбиралось с тем расчетом, чтобы обеспечить точность измерений на уровне 3%.

Температурная зависимость удельного сопротивления образца а-GaSb показана на рис.1а. Видно, что для  $\rho(T)$  в диапазоне  $T < 70$  К справедлив закон Мотта. Следуя [6,7], данные по проводимости и магнитосопротивлению были использованы для расчета плотности состояний  $g(E_F) = 2,3 \cdot 10^{20} \text{ (см}^3 \cdot \text{эВ)}^{-1}$  и радиуса локализации  $a = 23 \text{ \AA}$ . Для  $T > 70$  К наблюдается активационная асимптотика

$$\sigma_a = \sigma_{a0} \exp(-E_a/k_B T) \quad (4)$$

с энергией активации  $E_a = 180 \text{ мэВ}$  (вставка на рис.1а).

В области температур  $T \leq 300$  К термоэдс у а-GaSb убывает при понижении температуры (рис.1б), причем можно выделить несколько характерных температурных интервалов (рис.1б I-IV). При  $T \geq 200$  К (интервал I) температурная зависимость термоэдс сверхлинейна, в области  $70 \text{ К} \leq T \leq 200 \text{ К}$  (интервал II) наблюдается линейная асимптотика  $S \sim T$ , а при низких температурах  $T \leq 25$  К (интервал IV) экспериментальные данные следуют закону  $S \propto \sqrt{T}$ , предсказанному для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (формула (2)). Для интервала III ( $25 \text{ К} \leq T \leq 70 \text{ К}$ ) характерен переход от линейной к корневой зависимости  $S(T)$ .

Сопоставление данных по проводимости и термоэдс указывает на два существенных противоречия (рис.1). Во-первых, для интервалов I и II, где имеет место активационная зависимость проводимости, с теоретической точки зрения следовало бы ожидать асимптотики  $S \sim 1/T$ , справедливой и для случая активации на порог подвижности [4,11]. Во-вторых, корневая зависимость появляется лишь при  $T \leq 25$  К, в то время как прыжки моттовского типа наблюдаются уже для  $T \leq 70$  К.

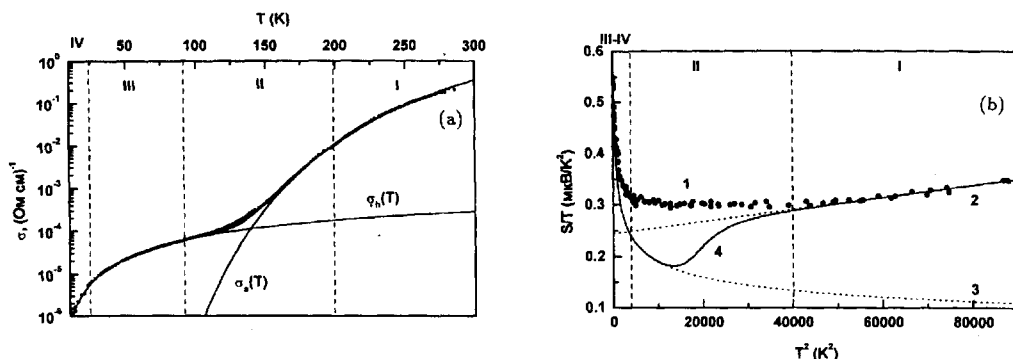


Рис.2. Переход от высокотемпературной к низкотемпературной асимптотике проводимости (а) и термоэдс (б) у а-GaSb. На рис.а: точки – экспериментальные данные, сплошные линии – низкотемпературная и высокотемпературная асимптотики  $\sigma(T)$ , использованные для моделирования переходной области и расчетов термоэдс по формуле (5). На рис.б: кривая 1 – экспериментальные данные, кривая 2 – высокотемпературная асимптотика (формула (6)), кривая 3 – низкотемпературная асимптотика (формула (2)). Кривая 4 соответствует ожидаемому температурному ходу термоэдс в отсутствие эффектов фононного увлечения

3. Рассмотрим возможную интерпретацию наблюдаемых аномалий. Характерная особенность проводимости а-GaSb заключается в том, что во всем диапазоне исследованных температур  $\sigma(T)$  можно представить как сумму двух вкладов: прыжкового и активационного:  $\sigma(T) = \sigma_a(T) + \sigma_h(T)$ . Из рис.2а видно, что рассматриваемого

приближения оказывается достаточно для хорошего описания области перехода от активации к прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (интервал II). Поэтому для электронного вклада в термоэдс а-GaSb при произвольной температуре справедлива формула [1,11]

$$S(T) = \frac{\sigma_h(T)S_h(T) + \sigma_a(T)S_a(T)}{\sigma_h + \sigma_a}, \quad (5)$$

где  $\sigma_h(T)$ ,  $S_h(T)$  и  $\sigma_a(T)$  определяются формулами (1), (2) и (4), соответственно, а  $S_a(T)$  представляет собой вклад, отвечающий активационному закону проводимости. Отметим, что параметры, задающие  $\sigma_h(T)$ ,  $S_h(T)$  и  $\sigma_a(T)$ , могут быть полностью определены из эксперимента, поскольку для интервала IV  $\sigma(T) \approx \sigma_h(T)$  и  $S(T) \approx S_h(T)$  в силу выполнения условия  $\sigma_h \gg \sigma_a$ , а для интервала I  $\sigma(T) \approx \sigma_a(T)$ , так как вклад от прыжковой проводимости моттовского типа при высоких температурах пренебрежимо мал. Если функция  $S_a(T)$  задана, то, экстраполируя формулу (5) на интервалы II и III, можно найти разницу между расчетной зависимостью (5) и экспериментальными данными. Эта разность будет представлять собой дополнительный вклад в термоэдс, который может быть обусловлен эффектами электрон-фононного взаимодействия, например фононным увлечением [12] (напомним, что данные [6,7] позволяют исключить существование поляронного вклада в явления переноса у а-GaSb).

Для расчетов по формуле (5) необходимо определить  $S_a(T)$ . На первый взгляд, можно было бы использовать классическое соотношение  $S_a(T) = (k_B/e)E_a/k_B T$ , соответствующее активационному закону (4). Однако в этом случае для  $E_a \sim 180$  мэВ и  $T \sim 100 \div 200$  К следует ожидать значений  $S_a \sim (1.8 - 0.9)$  мВ/К, что более чем на порядок превышает термоэдс, наблюдаемую в эксперименте в интервалах I и II (рис.1b). Поэтому необходимо или постулировать наличие гигантского аномально-го вклада в термоэдс а-GaSb, что представляется нам маловероятным, или считать, что энергия активации термоэдс оказывается на порядок меньше энергии активации проводимости. Последнее предположение, в свою очередь, указывает на необходимость поиска альтернативного механизма проводимости и термоэдс.

Активационный участок проводимости у а-GaSb можно интерпретировать не только как активацию на порог подвижности, но и как  $\epsilon_3$ -проводимость, то есть прыжковую проводимость, обусловленную прыжками на ближайший центр. В этом случае параметр  $E_a$  отражает характеристики барьера, разделяющего соседние центры, а характерная энергия  $\delta\epsilon$ , переносимая при прыжке, будет порядка  $k_B T$ . Учитывая асимметрию плотности состояний относительно уровня Ферми и оставляя два первых члена разложения плотности состояний в окрестности уровня Ферми, для термоэдс можно записать:

$$S(T) = \frac{1}{e} \frac{\langle \epsilon - E_F \rangle}{T} \approx A \frac{\delta\epsilon^2}{T} + B \frac{\delta\epsilon^4}{T} = AT + BT^3. \quad (6)$$

Вычисления, аналогичные выполненным в [11], дают для коэффициента  $A$  значение  $A = (\pi^2 k_B / 3e) k_B \partial \ln g(E_F) / \partial E$ , то есть линейный член в формуле (6) идентичен формуле Мотта (3) при  $\sigma(E_F) = e^2 g(E_F) D^*$ , где  $D^*$  – эффективный коэффициент диффузии для  $\epsilon_3$  проводимости. Коэффициент  $B$  задается старшими производными плотности состояний и в общем случае может быть как положительным, так и отрицательным.

Формула (6) хорошо согласуется с экспериментальными данными для интервала I (рис. 2b). Перестроение экспериментальной зависимости в координатах  $S/T = f(T^2)$  позволяет найти коэффициент  $A = 0.24 \text{ мкВ/К}^2$  (рис.2b, кривая 2), соответствующий  $(\partial \ln g(E_F)/\partial E)^{-1} = 120 \text{ мэВ}$ . Анализ низкотемпературной асимптотики дает  $\partial S/\partial\sqrt{T} = 1.9 \text{ мкВ/К}^{3/2}$  (рис.1b), и для  $\xi = 0,1$  из формулы (2) следует оценка  $(\partial \ln g(E_F)/\partial E)^{-1} = 107 \text{ мэВ}$ . Таким образом, два независимых способа определения параметра  $(\partial \ln g(E_F)/\partial E)^{-1}$  для интервалов I и IV дают величины, отличающиеся не более чем на 10%, что может служить дополнительным аргументом в пользу предложенной модели.

Исходя из низкотемпературной (формулы (1),(2)) и высокотемпературной (формулы (4),(6)) асимптотик для проводимости и термоэдс с параметрами, определенными из эксперимента, с помощью соотношения (5) рассчитана ожидаемая температурная зависимость термоэдс, обусловленная прыжковым переносом заряда (кривая 4 на рис.2b). Видно, что в рамках предложенной интерпретации интервал II оказывается переходным (рис.2b), причем именно в переходной области наблюдается максимальное расхождение между наблюдаемой и расчетной зависимостями термоэдс (кривая 1 и кривая 4 на рис.2b).

Исходя из данных рис.2b, мы предполагаем, что у a-GaSb существует дополнительный вклад в термоэдс, не описываемый в приближении, учитывающем только электронный вклад. Разность расчетной (рис.2b, кривая 4) и экспериментальной (рис.2b, кривая 1) зависимостей  $S(T)$  показана на рис.1b (кривая 2) и имеет характерный максимум. Такого рода температурное поведение типично для легированных полупроводников и, как правило, обусловлено эффектом фононного увлечения [13]. Существующие теории фононного увлечения для неупорядоченных сред [12] справедливы для не слишком сильного беспорядка, причем известно, что в области прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка эффект фононного увлечения отсутствует [1]. Действительно, аномальный вклад в термоэдс (рис.1b, кривая 2) быстро подавляется в интервале III, в котором начинается моттовский участок проводимости (рис.1a). Однако для однозначного объяснения расхождения экспериментальных и теоретических данных с помощью эффекта фононного увлечения требуется проведение дополнительных теоретических исследований.

4. Таким образом, мы обнаружили, что в режиме прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка термоэдс у a-GaSb зависит от температуры по корневому закону, причем при низких температурах прыжковый вклад в коэффициент Зеебека доминирует. В исследованном диапазоне температур  $4.2 < T < 300 \text{ К}$  термоэдс у a-GaSb может быть представлена как суперпозиция двух вкладов: прыжкового и аномального, связанного предположительно с эффектом фононного увлечения. Прыжковая термоэдс при низких температурах описывается формулой Звягина (2), а при повышении температуры происходит переход к модифицированной формуле Мотта (6), что можно объяснить сменой прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка на активационную проводимость, обусловленную прыжками между ближайшими центрами. Предложенная модель позволяет количественно описать прыжковый вклад в термоэдс как в области низких, так и высоких температур в рамках единого набора параметров для плотности состояний для a-GaSb. Этот результат подтверждает адекватность теоретического расчета Звягина для температурной зависимости термоэдс в области прыжковой проводимости моттовского типа.

Работа выполнена в рамках проектов ИНТАС (гранты # 94-4435 и # 96-0451) и при поддержке гранта Президента Российской Федерации.

---

1. И.П.Звягин, *Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках*, М.: Изд-во МГУ, 1984.
2. H. Graener, M. Rosenberg, T.E. Whall, and M.R.V. Jones, *Phil. Mag.* **B44**, 389 (1981).
3. А.А.Андреев, О.А.Голикова, М.М.Казанин и др., *ФТП* **15**, 1210 (1981).
4. Н.Мотт, Э.Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, М.: Мир, 1982.
5. И.П.Звягин, *ФТП* **12**, 1018 (1978).
6. С.В.Демишев, Д.Г.Лунц, А.Г.Ляпин и др., *ЖЭТФ* **110**, 334 (1996).
7. С.В.Демишев, А.А.Пронин, Н.Е.Случанко и др., *Письма в ЖЭТФ* **65**, 322 (1997).
8. С.В.Демишев, Ю.В.Косичкин, Д.Г.Лунц и др., *ЖЭТФ* **100**, 707 (1991).
9. С.В.Демишев, М.В.Кондрин, В.В.Глушков и др., *ЖЭТФ* **113**, 323 (1998).
10. Н.Е.Случанко, В.В.Глушков, С.В.Демишев и др., *ЖЭТФ* **113**, 339 (1998).
11. *Аморфные полупроводники*, под ред. М.Бродски, М.: Мир, 1982.
12. В.В.Косарев, *ФТТ* **18**, 1703 (1976)
13. К.Зеегер, *Физика полупроводников*, М.: Мир, 1977.