

ПРЫЖКОВАЯ ПРОВОДИМОСТЬ КАРБИНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР. ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

*С. В. Демисев**, *А. А. Пронин***, *В. В. Глушков*, *Н. Е. Случанко****, *Н. А. Самарин*

*Институт общей физики Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

М. В. Кондрин, *А. Г. Ляпин*, *В. В. Бражкин*, *Т. Д. Варфоломеева*, *С. В. Попова*

*Институт физики высоких давлений Российской академии наук
142190, Троицк, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 9 ноября 2001 г.

Для диапазона температур 1.8–300 К в магнитном поле до 70 кЭ исследованы проводимость, термоэдс и магнитосопротивление карбинов, структурно модифицированных нагреванием в условиях высокого давления. Показано, что увеличение температуры синтеза под давлением приводит к переходу от одномерной прыжковой проводимости к двумерной, а затем и к трехмерной прыжковой проводимости. Анализ транспортных данных при $T \leq 40$ К позволил определить значения радиуса локализации волновой функции $a \sim (56\text{--}140)$ Å и выполнить оценку плотности локализованных состояний $g(E_F)$ для различных размерностей пространства d : $g(E_F) \approx 5.8 \cdot 10^7$ эВ $^{-1}$ · см $^{-1}$ ($d = 1$), $g(E_F) \approx 5 \cdot 10^{14}$ эВ $^{-1}$ · см $^{-2}$ ($d = 2$) и $g(E_F) \approx 1.1 \cdot 10^{21}$ эВ $^{-1}$ · см $^{-3}$ ($d = 3$). Предложена модель прыжковой проводимости и структуры карбинов, основанная на кластеризации sp^2 -связей в матрице карбина на нанометровой шкале.

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

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время интенсивно исследуются различные нетрадиционные материалы, основанные на различных аллотропных формах углерода. В частности, значительный интерес представляет изучение карбинов, представляющих собой линейные полимерные цепочки sp -связей [1, 2]. Однако, в отличие от других аллотропных модификаций, например графита или алмаза, для которых могут быть получены совершенные монокристаллы, образцы карбинов изначально оказываются разупорядоченными, что, по-видимому, связано с неустойчивостью линейных кластеров углерода большого размера [2]. Предполагается, что в структуре карбинов

линейные полимерные sp -фрагменты чередуются с sp^2 -центрами, которые, во-первых, приводят к излому линейных углеродных цепочек и, во-вторых, создают свободные связи для присоединения соседних цепочек (в отсутствие sp^2 -центров цепочки связаны между собой только вандерваальсовыми силами) [1, 2]. В такой ситуации образцы карбинов приобретают квазиаморфную структуру, точное определение которой традиционными методами рентгеноструктурного анализа затруднено.

Новые возможности для исследования карбинов открывает использование образцов, синтезируемых в условиях высокого давления [3–5]. Одновременное воздействие высокого давления и температуры позволяет плавно варьировать долю sp^2 -связей в карбине и изменять как абсолютную величину, так и тип проводимости карбинов. В работах [4, 5] было показано, что при низких температурах проводимость образцов, синтезированных под давлением, имеет

*E-mail: demis@lt.gpi.ru

**E-mail: rrr@lt.gpi.ru

***E-mail: nes@lt.gpi.ru

прыжковый характер. Поскольку прыжковая проводимость чувствительна к морфологии образцов, исследование транспортных явлений в карбинах при низких температурах способно пролить свет на проблему структуры этих материалов.

Как следует из [5], проводимость карбинов в интервале $1.8 \text{ K} \leq T \leq 40 \text{ K}$ следует закону Мотта [6]

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^n]. \quad (1)$$

При этом увеличение доли sp^2 -связей в образце приводит к уменьшению показателя степени прыжковой проводимости n от $n = 1/2$ до $n = 1/4$ [5]. Согласно [5] такое поведение можно связать с изменением эффективной размерности пространства d :

$$n = \frac{1}{1+d}, \quad (2)$$

и карбин, таким образом, оказывается уникальным модельным объектом, в котором можно экспериментально осуществить переход от одномерной ($n = 1/2$) к двумерной ($n = 1/3$), а затем и трехмерной ($n = 1/4$) прыжковой проводимости. Отметим, что существование одномерной прыжковой проводимости в карбинах независимым образом подтверждается исследованиями динамической проводимости. В работе [5] было показано, что в частотной зависимости проводимости $\sigma(\omega) \propto \omega^S$ у образцов с $n = 1/2$ возникает сильная температурная зависимость показателя степени $s(T)$, соответствующая теоретическим предсказаниям для одномерного случая (для двумерной и трехмерной динамических проводимостей индекс s не зависит от температуры, в том числе и при учете кулоновских корреляций [5]).

Однако величины $n > 1/4$ могут быть также объяснены образованием кулоновской щели в плотности локализованных состояний. Например, значение $n = 1/2$ характерно не только для одномерной прыжковой проводимости, но и в случае образования кулоновской щели, причем независимо от размерности пространства [7]. Поэтому представляет интерес независимая проверка модели [5], которая может быть получена путем исследования термоэдс в прыжковой области. Действительно, коэффициент Зеебека $S(T)$ пропорционален производной плотности состояний $g(E_F)$ на уровне Ферми [8]:

$$S \propto \frac{dg(E_F)}{dE_F} T^{1-2n} \quad (3)$$

и для случая симметричной корреляционной щели величина $S(T)$ должна обратиться в нуль.

Другой актуальной задачей исследования прыжковой проводимости карбинов является определение параметров локализованных состояний: радиуса локализации a и плотности состояний $g(E_F)$, поскольку для данных материалов такая информация в литературе отсутствует.

Целью настоящей работы является уточнение механизма прыжковой проводимости карбинов и проверка результатов работы [5], а также определение количественных характеристик, описывающих локализованные состояния в матрице карбина.

Для решения этой задачи у образцов карбинов, полученных при давлении 7.7 кбар и различных температурах синтеза в интервале $690^\circ\text{C} \leq T_{syn} \leq 890^\circ\text{C}$, были исследованы температурные зависимости проводимости и термоэдс, а также полевые зависимости магнитосопротивления. Эксперименты были выполнены в диапазоне температур 1.8–300 К в магнитном поле до 70 кЭ. Схема синтеза образцов была идентична использованной в [3, 4]; методика исследования транспортных свойств описана в [9]. Структура карбинов определялась рентгенографически [4].

2. ПРОВОДИМОСТЬ И ТЕРМОЭДС КАРБИНОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Температурные зависимости проводимости $\sigma(T)$ образцов карбинов, полученных при различных значениях T_{syn} , показаны на рис. 1. Как следует из данных рис. 1а, во всем исследованном диапазоне температур, $1.8 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$, $\sigma(T)$ можно с достаточно высокой точностью аппроксимировать суммой двух вкладов — прыжкового σ_h и активационного σ_a :

$$\sigma(T) = \sigma_h(T) + \sigma_a(T), \quad (4)$$

где $\sigma_h(T)$ дается формулой (1), а $\sigma_a \propto \exp(-E_a/k_B T)$. В области температур $T \leq T^* \sim 40 \text{ K}$ справедливо неравенство $\sigma_h \gg \sigma_a$, и в координатах $\lg \sigma - T^{-n}$ наблюдаются отчетливые линейные участки, соответствующие прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (рис. 1б). В согласии с [5] индекс n возрастает при уменьшении температуры синтеза от значения $n = 1/4$ до значения $n = 1/2$ (таблица). При $T > T^*$ на интегральной кривой $\sigma(T)$ присутствует заметная активационная составляющая σ_a , хотя соотношение σ_h/σ_a оказывается больше единицы вплоть до комнатных температур (рис. 1). Величина энергии активации для исследованных образцов ле-

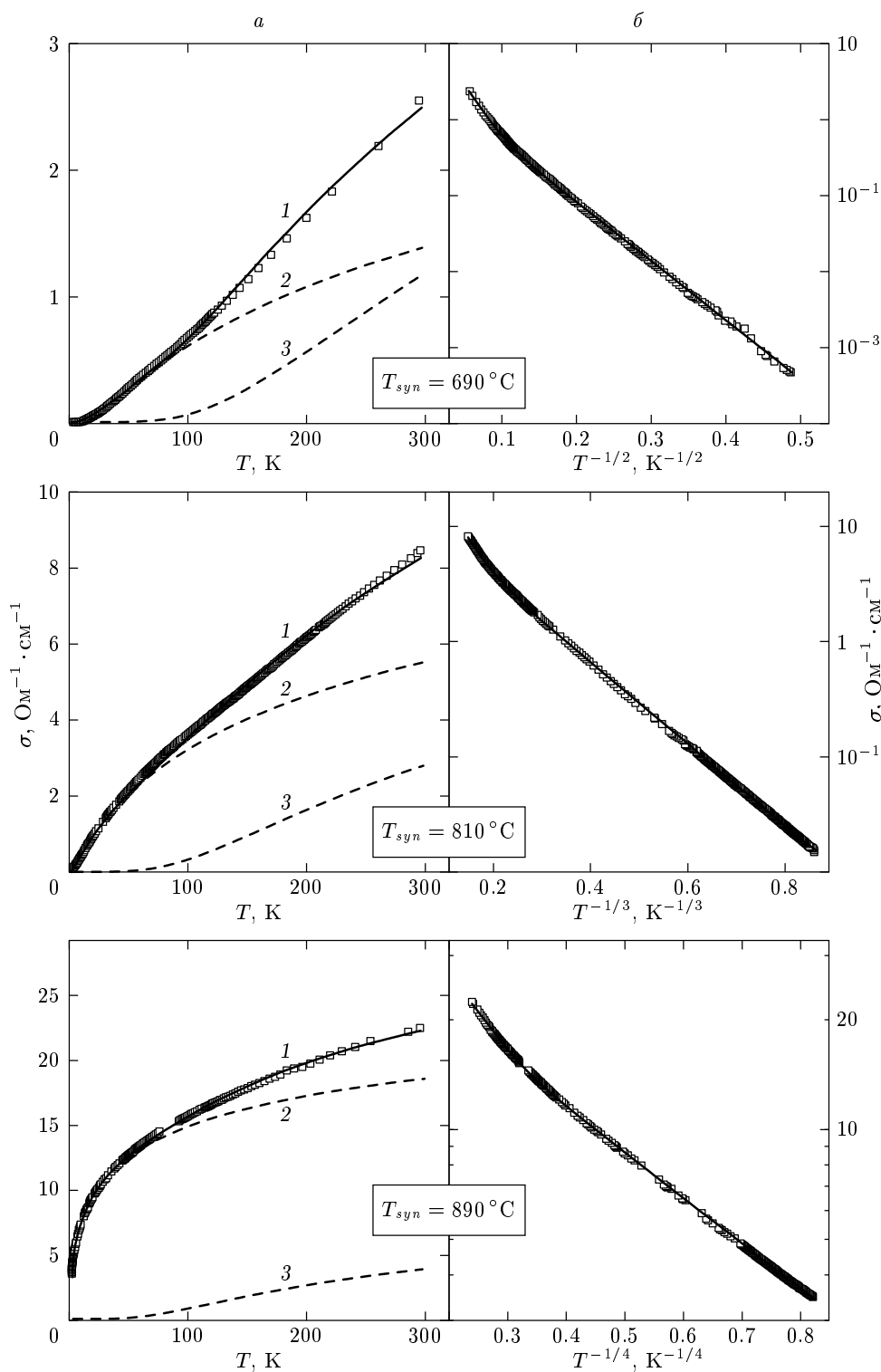


Рис. 1. Проводимость образцов карбинов, полученных при различных температурах синтеза под давлением: *а*) 1 — полная проводимость $\sigma(T)$ (точки — эксперимент, линия — аппроксимация по формуле (4)), 2 — прыжковый вклад $\sigma_h(T)$, 3 — активационный вклад $\sigma_a(T)$; *б*) данные для проводимости $\sigma(T)$ в спрямляющих координатах для прыжковой проводимости $\lg \sigma(T) = f(T^{-n})$

Параметры проводимости и характеристики локализованных состояний карбинов

$T_{syn}, ^\circ\text{C}$	n	T_0, K	$E_a, \text{мэВ}$	$a, \text{Å}$	$g(E_F), \text{см}^{-d} \cdot \text{эВ}^{-1}$
690	1/2	360 ± 5	35 ± 3	56 ± 4	$5.8 \cdot 10^7$
810	1/3	570 ± 10	28 ± 2	75 ± 5	$5 \cdot 10^{14}$
890	1/4	70 ± 3	21 ± 2	140 ± 10	$1.1 \cdot 10^{21}$

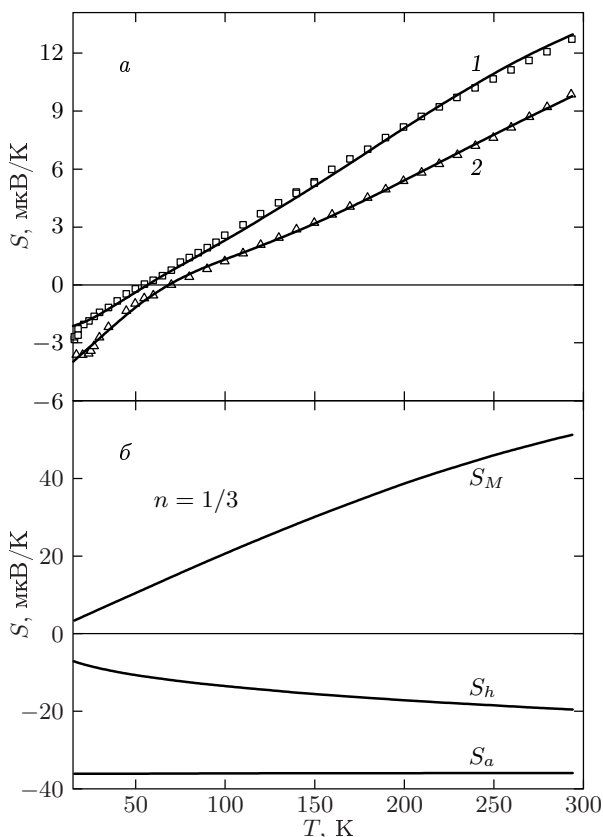


Рис. 2. а) Температурные зависимости термоэдс для квазидвумерного образца (1) и для квазиодномерного образца (2). Точки — эксперимент, линии — модельный расчет по формулам (8)–(11). б) Пример разделения вкладов термоэдс для образца с $n = 1/3$ (см. текст)

жит в пределах 20–35 мэВ и убывает с увеличением температуры синтеза (таблица).

Для проверки гипотезы [5] о том, что значения $n > 1/4$ в карбинах обусловлены понижением эффективной размерности системы, в настоящей работе были исследованы температурные зависимости термоэдс для образцов с $n = 1/3$ и $n = 1/2$. Найденно, что в области температур $T \geq 20 \text{ K}$ коэффициент

Зеебека убывает при понижении температуры, причем при $T_{inv} \sim 50\text{--}70 \text{ K}$ происходит инверсия знака термоэдс (рис. 2а). Таким образом, данные $S(T)$ (рис. 2), так же как и данные $\sigma(T)$ (рис. 1), свидетельствуют о наличии нескольких вкладов в кинетические коэффициенты исследуемых образцов. Более подробно связь $S(T)$ и $\sigma(T)$ будет обсуждаться ниже в разд. 4 при описании модели проводимости карбинов.

Поскольку для $T \leq T^* \sim 40 \text{ K}$ справедливо условие $\sigma_h \gg \sigma_a$ (рис. 1), в данной области температур термоэдс должна определяться электронными прыжками. Однако значение T^* оказывается достаточно близким к температуре инверсии термоэдс T_{inv} , что может привести к отклонению наблюдаемой зависимости $S(T)$ от теоретической (формула (3)). Поэтому анализ прыжковой термоэдс $S_h(T)$ осуществлялся для диапазона $T \leq 20 \text{ K}$, где функция $S(T)$ стремится к степенной асимптотике (рис. 3).

Обращает на себя внимание тот факт, что для образцов с $n > 1/4$ в интервале $6 \text{ K} \leq T \leq 20 \text{ K}$ температурная зависимость $S(T)$ согласуется с теоретической: для случая $n = 1/2$ термоэдс не зависит от температуры, $S(T) \approx \text{const}$ (рис. 3, кривая 1), а для случая $n = 1/3$ величина $S(T)$ уменьшается по степенному закону $|S| \propto T^{1-2n} = T^{1/3}$ (рис. 3, кривая 2). При этом в обоих случаях величина термоэдс в области прыжкового характера проводимости остается конечной, что согласно формуле (3) свидетельствует об асимметрии плотности состояний и, следовательно, исключает интерпретацию значений $n > 1/4$ в рамках модели корреляционной щели.

Таким образом, исследование температурных зависимостей термоэдс подтверждает выводы работы [5], согласно которым значения $n > 1/4$ у образцов карбинов обусловлены прыжками в пространстве пониженной размерности.

Интересно, что у образца с $n = 1/3$ для $T \leq 6 \text{ K}$ температурная зависимость прыжкового типа $|S| \propto T^{1/3}$ переходит в более сильную $|S| \propto T^{1.5}$ (рис. 3, кривая 3). Поскольку в модели прыжковой

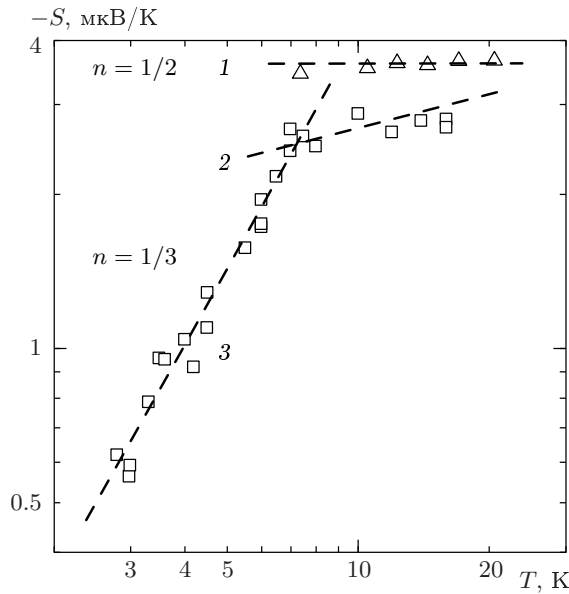


Рис. 3. Температурные зависимости термоэдс в области прыжковой проводимости для образцов с $n = 1/2$ и $n = 1/3$. Цифрами обозначены асимптотики: 1 – $S(T) = \text{const}$, 2 – $S(T) \propto T^{1/3}$, 3 – $S(T) \propto T^{1.5}$

проводимости показатель степени $1 - 2n$ в формуле (3) не превышает единицы, такое поведение нельзя объяснить в рамках проводимости прыжкового типа. Можно предположить, что более сильное убывание коэффициента Зеебека при $T \rightarrow 0$ отражает процесс постепенного открытия кулоновской щели и обусловленную им симметризацию плотности состояний на уровне Ферми (поскольку термоэдс остается конечной вплоть до $T \sim 3$ К, полного открытия кулоновской щели в исследованном диапазоне температур не происходит). В этом случае следует ожидать, что для двумерного образца с $n = 1/3$ при низких температурах будет наблюдаться переход к температурной зависимости проводимости (1) с показателем степени $n = 1/2$. По-видимому, аналогичные эффекты усиления кулоновских корреляций при низких температурах могут иметь место и для образца с одномерной проводимостью, однако методические ограничения, связанные с измерением термоэдс высокоомных образцов, не позволили получить данные $S(T)$ при $T \leq 6$ К (рис. 3, кривая 1). Проверка сделанных предположений требует изучения транспортных свойств карбинов при $T \leq 2$ К, в том числе при сверхнизких температурах, что является предметом самостоятельного исследования и выходит за рамки настоящей работы.

3. МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ И ПАРАМЕТРЫ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ КАРБИНОВ

Для определения радиуса локализации и плотности состояний на уровне Ферми необходимо одновременно измерить температурную зависимость прыжковой проводимости $\sigma_h(T)$ и полевою зависимость положительного вклада в магнитосопротивление $\rho_s(H)$, обусловленного сжатием волновой функции в магнитном поле [9]. Действительно, для пространства размерности d параметр T_0 в формуле (1) определяется выражением [6–12]

$$T_0 = \frac{A_d}{g(E_F)a^d k_B}, \quad (5)$$

а $\rho_s(H)$ в пределе слабых магнитных полей имеет вид [7, 10]

$$\ln \frac{\rho(H)}{\rho(0)} = \frac{t_d e^2 a^4 H^2}{c^2 \hbar^2} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{3n}. \quad (6)$$

Определив параметр T_0 из $\sigma_h(T)$, из производной $\partial \ln[\rho(H)/\rho(0)]/\partial(H^2)$ с помощью формулы (6) можно рассчитать радиус локализации a , а затем по формуле (5) найти $g(E_F)$. Такая процедура «моттовской спектроскопии» локализованных состояний требует знания значений коэффициентов A_d и t_d для различных размерностей пространства. Для $d = 3$ величины A_3 и t_3 составляют соответственно 17.6 [8] и $5/2016$ [7], а в двумерном случае ($d = 2$) $A_2 = 13.8$ [7, 10] и $t_2 = 1/360$ [10]. В одномерном случае ($d = 1$) $A_1 \approx 1$ [11, 12], а значение t_1 неизвестно. Учитывая, что для $d = 3$ и $d = 2$ справедливо соотношение $t_3 \approx 2.5 \cdot 10^{-3} \sim t_2 \approx 2.8 \cdot 10^{-3}$, можно предположить, что параметр t_d слабо зависит от размерности пространства. Кроме того, этот параметр входит в выражение для a в виде $a \propto t_d^{1/4}$, поэтому для оценки радиуса локализации в одномерном случае мы использовали значение $t_1 = t_2$. По-видимому, можно надеяться, что такая процедура для $d = 1$ дает по крайней мере правильные порядки величины для $g(E_F)$ и a .

Экспериментальные кривые магнитосопротивления $\rho(H)$ при $T = 4.2$ К, представленные в координатах $\ln[\rho(H)/\rho(0)] - H^2$, показаны на рис. 4. Обращает на себя внимание тот факт, что во всем исследованном диапазоне магнитных полей магнитосопротивление положительно, а в интервале $0 \leq H \leq 30$ кЭ функция $\rho(H)$ квадратична по магнитному полю в полном соответствии с теоретической зависимостью (6). В области больших по-

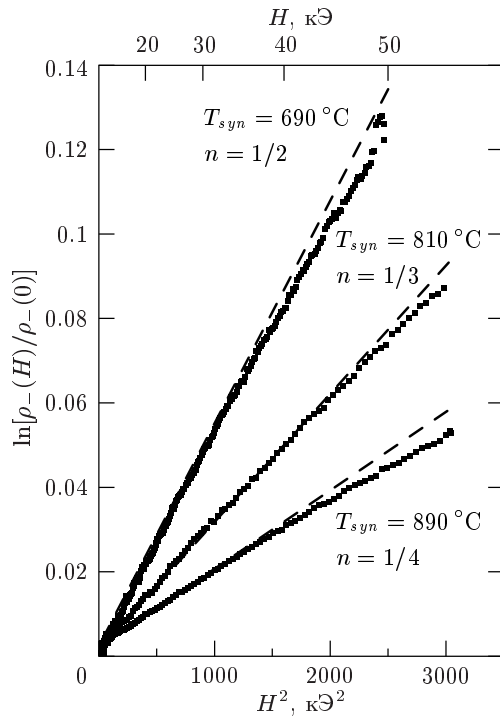


Рис. 4. Магнитосопротивление при $T = 4.2$ К карбинов, полученных при различных температурах синтеза под давлением

лей ($H > 30$ кЭ) наблюдается небольшое отклонение кривой $\ln[\rho(H)/\rho(0)] = f(H^2)$ вниз от линейной зависимости (рис. 4). Данное поведение можно связать с переходом от асимптотики слабых полей к асимптотике сильного поля, поскольку в последнем случае зависимость (6) должна перейти в $\ln[\rho(H)/\rho(0)] \propto H^{1/3}$ [7] и квадратичная зависимость магнитосопротивления, обусловленная сжатием волновой функции, будет ослабляться.

Отметим, что для образцов карбинов различной размерности кривые $\rho(H)$ не только однотипны, но и амплитуды магнитосопротивления близки по порядку величины, несмотря на радикальные изменения эффективной размерности пространства, в котором происходят прыжки. Этот результат согласуется со сделанным выше предположением о том, что величина t_d слабо зависит от размерности пространства. Таким образом, данные рис. 4 позволяют заключить, что у образцов карбинов $\rho(H) \approx \rho_s(H)$ и наклон начальных линейных участков в координатах $\ln[\rho(H)/\rho(0)]-H^2$ может быть использован для расчета радиуса локализации.

В рамках предложенного подхода найдено, что величина a увеличивается с ростом T_{syn} от $a \approx 56$ Å в одномерном случае до $a \approx 140$ Å в трехмерном слу-

чае (таблица). Соответствующие значения параметра T_0 , определенные из данных $\sigma_h(T)$ (рис. 1), а также величины плотности состояний для различных d , рассчитанные по формуле (5), приведены в таблице.

Интересно отметить, что у исследованных образцов карбинов в области прыжковой проводимости полностью отсутствует отрицательное магнитосопротивление. В то же время наличие отрицательного магнитосопротивления в слабых магнитных полях характерно для прыжкового характера проводимости с переменной длиной прыжка и неоднократно наблюдалось экспериментально в системах различной размерности [9, 10]. С теоретической точки зрения причина возникновения отрицательного магнитосопротивления может быть связана с реализацией одного из двух механизмов: когерентного и некогерентного [10].

В когерентном случае при определении вероятности прыжка необходимо учитывать интерференцию, возникающую в результате рассеяния на различных цепочках центров, соединяющих начальный и конечный центры [10]. Магнитное поле приводит к появлению дополнительных фазовых сдвигов между рассеянными волнами и тем самым «расстраивает» интерференцию, увеличивая вероятность прыжка и, следовательно, обуславливая возникновение отрицательного магнитосопротивления [10].

В случае некогерентного механизма уменьшение интеграла перекрытия между центрами, вызванное сжатием волновой функции в магнитном поле, приводит к сужению функции $g(E)$ и, следовательно, к росту $g(E_F)$ и уменьшению параметра T_0 [10]. Такая перенормировка плотности локализованных состояний будет, очевидно, приводить к появлению отрицательного вклада в магнитосопротивление.

Как следует из теоретического анализа, отрицательное магнитосопротивление в области прыжковой проводимости имеет фундаментальный характер и должно наблюдаться наряду с положительным магнитосопротивлением, описываемым формулой (6). С этой точки зрения магнитосопротивление исследованных образцов является аномальным, и отсутствие отрицательного магнитосопротивления (рис. 4) должно быть связано с существенными особенностями прыжковой проводимости карбинов.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для выяснения природы особенностей прыжковой проводимости карбинов прежде всего необходимо проанализировать данные структурного анали-

за. Из рентгеновских спектров образцов, полученных при различных T_{syn} , было определено значение корреляционной длины $L_{cor} \sim 10\text{--}12 \text{ \AA}$, задающее характерный размер упорядоченной углеродной цепочки кумуленового типа $\dots = C = C = C = \dots$ [3, 4]. Поскольку роль основных структурных дефектов, обуславливающих изгиб углеродных цепочек в матрице карбина, по-видимому, играют атомы углерода в sp^2 -состоянии [2, 4, 5], концентрацию sp^2 -центров можно оценить из соотношения $N_{sp^2} \sim L_{cor}^{-3} \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

Кроме того, было обнаружено, что параметр L_{cor} слабо зависит от температуры синтеза в диапазоне $690^\circ\text{C} \leq T_{syn} \leq 890^\circ\text{C}$. 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, т. е. к переходу от квазиодномерной цепочечной структуры из атомов углерода к разупорядоченной графитоподобной сетке [3–5].

Таким образом, на первый взгляд длина L_{cor} должна уменьшаться с ростом концентрации sp^2 -связей (и, следовательно, с увеличением T_{syn}), что противоречит эксперименту. Совместить представление о переходе $sp \rightarrow sp^2$ с постоянством L_{cor} можно, если предположить, что новые sp^2 -центры при синтезе под давлением будут образовываться в окрестности уже имеющихся дефектов, например, вследствие меньшей энергии активации рождения второго sp^2 -центра рядом с уже существующим по сравнению 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. 5а).

Действительно, в силу выполнения условия $a > L_{cor}$ (таблица) в объеме, ограниченном радиусом локализации, будет находиться $(4/3)\pi(a/L_{cor})^3 \sim 10^3\text{--}10^4$ центров, и изложенная выше гипотеза представляется нам весьма вероятной.

Другая существенная особенность локализованных состояний в карбинах состоит в том, что они имеют не только многоцентровый, но и многоэлектронный характер. Концентрацию носителей N в карбинах можно оценить, предположив, что 1) характерным масштабом изменения плотности локализованных состояний является энергия активации E_a и 2) в случаях $d = 1$ и $d = 2$ соответствующие пространственные структуры, обеспечивающие одномерную и двумерную проводимости, отстоят друг от друга на расстояние не меньше радиуса локали-

зации:

$$N \sim g(E_F)a^{d-3}E_a. \quad (7)$$

Оценка по формуле (7) с учетом данных таблицы дает значения $(1\text{--}2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Полученная величина близка к средней по объему концентрации электронов n_H , которая может быть найдена из эффекта Холла: $n_H \sim 7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для образца с $T_{syn} = 890^\circ\text{C}$. Видно, что обе характерные концентрации N и n_H оказываются на 1–2 порядка меньше, чем концентрация sp^2 -центров $N_{sp^2} \sim L_{cor}^{-3}$. Если связать появление носителей в матрице карбинов с атомами углерода, находящимися в sp^2 -состоянии и имеющими свободные связи, то такое расхождение можно объяснить значительной концентрацией примесных атомов, которые будут насыщать свободные связи sp^2 -центров. Отметим, что существующая схема синтеза исходного карбина делает присутствие в нем примесных атомов весьма вероятным [1].

Выполнение неравенства $(4/3)\pi a^3 N \gg 1$ в обычном легированном полупроводнике соответствовало бы металлической стороне перехода металл–изолятор, для которой не характерна прыжковая проводимость. Поэтому экспериментальное наблюдение прыжковой проводимости в карбинах при условии $(4/3)\pi a^3 N \gg 1$ означает, что носители локализованы в квазиметаллической области характерного размера порядка a и образуют многоэлектронное состояние, а прыжки осуществляются между такими «металлическими» областями (рис. 5а).

Рассмотренная выше модель структуры карбина, следующая из анализа транспортных свойств и структурных данных, требует уточнения представлений о переходе от одномерной проводимости к трехмерной вследствие перехода $sp \rightarrow sp^2$ [5]. Принципиально новым моментом является гипотеза о существенной неоднородности распределения sp^2 -центров на нанометровой шкале, причем области повышенной концентрации атомов углерода в sp^2 -состоянии обуславливают, по-видимому, локализацию электронных состояний. Если содержание sp^2 -связей в образце невелико (низкие температуры синтеза), то, рассматривая неоднородное пространственное распределение sp^2 -связей, легко представить себе ситуацию, когда 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

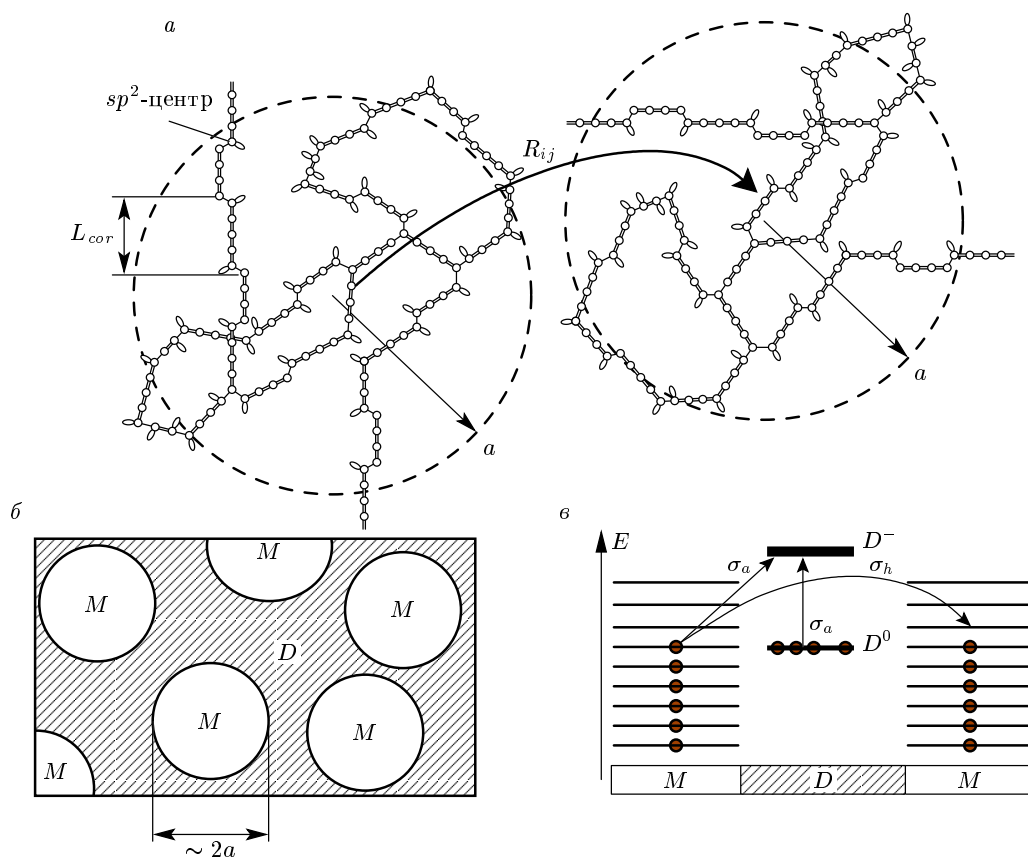


Рис. 5. а) Модель структуры карбина, R_{ij} обозначает длину прыжка между локализованными состояниями радиуса a . б) Модель эффективной среды, используемая для описания термоэдс. в) Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая механизмы проводимости в карбинах, D^0 и D^- обозначают соответственно нижнюю и верхнюю зоны Хаббарда

прыжков между кластерами с повышенной концентрацией sp^2 -центров (рис. 5а). 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 взаимодействия и увеличению эффективной размерности проводимости до двумерной, а затем и до трехмерной. Таким образом, в предлагаемой модификации модели работы [5] изменение эффективной размерности проводимости отражает изменение топологии sp^2 -областей в sp -матрице карбина.

В рамках такого подхода оказывается возможным провести количественный анализ температурных зависимостей термоэдс. Как видно на рис. 2а, величина $S(T)$ практически линейно уменьшается при понижении температуры вплоть до $T \sim 70$ К.

Такой «квазиметаллический» температурный ход $S(T)$ характерен для различных экспериментальных систем, в которых наблюдается прыжковая проводимость [14], и его можно интерпретировать в рамках модели эффективной среды [15], рассматривающей образец с прыжковой проводимостью как смесь металла и диэлектрика (рис. 5б). При этом роль «металла» играют области пространственной локализации электронов, а роль «диэлектрика» — плохо проводящая среда, разделяющая области локализации. Очевидно, что проводимость такой среды будет определяться наиболее высокоомными областями, которым для соответствия эксперименту следует приписать температурную зависимость проводимости образца (рис. 1). Однако, в отличие от проводимости, в термоэдс будут вносить вклад не только «диэлектрические», но и «металлические» области. Если X — объемная доля металла, то термоэдс такой среды определяется выражением [13]

$$S = S_M(T)X + S_D(T)(1 - X), \quad (8)$$

где $S_M(T)$ и $S_D(T)$ задают термоэдс «металла» и «диэлектрика». Для $S_M(T)$ можно использовать стандартную формулу Мотта [6], модифицированную с учетом высокотемпературных поправок [14]

$$S_M(T) = aT + bT^3, \quad (9)$$

а для $S_D(T)$ — выражение, учитывающее наличие двух вкладов: прыжкового и активационного [8]:

$$S_D(T) = \frac{S_h(T)\sigma_h(T) + S_a(T)\sigma_a(T)}{\sigma_h(T) + \sigma_a(T)}. \quad (10)$$

В формуле (10) $S_h(T)$ представляет прыжковый вклад и описывается соотношением (3), а $S_a(T)$ соответствует активационному механизму проводимости. В зависимости от природы активации $S_a(T)$ может иметь различный функциональный вид. Например, в случае активации на порог подвижности или в зону проводимости

$$S_a(T) \propto \frac{k_B}{e} \frac{E_a}{k_B T},$$

а в случае активации в верхнюю зону Хаббарда справедлива обобщенная формула Хикеса [16]

$$S_a(T) = -\frac{k_B}{|e|} \ln \left(\frac{2 - \nu}{\nu} \right), \quad (11)$$

где ν — относительное заполнение полосы локализованных состояний. Отметим, что в последнем случае $S_a(T) = \text{const}$.

Найдено, что модель термоэдс (8)–(10) позволяет хорошо описать экспериментальные данные $S(T)$ только в том случае, когда $S_a(T) = \text{const}$ (см. рис. 2а). С учетом предложенной структуры карбина, синтезированного под давлением (рис. 5а), можно ожидать, что в исследованных образцах $X \sim 0.5$. С помощью этого значения были рассчитаны температурные зависимости вкладов $S_M(T)$, $S_h(T)$ и S_a в интегральную кривую $S(T)$ (пример разделения вкладов для квазидвумерного образца с $n = 1/3$ и $X = 0.5$ приведен на рис. 2б). Оказалось, что во всех исследованных образцах термоэдс «металла» положительна ($S_M(T) > 0$), в то время как термоэдс «диэлектрика» отрицательна (рис. 2б), что и обуславливает инверсию знака зависимости $S(T)$ (рис. 2а).

Дырочный тип проводимости «металла» является естественным следствием рассмотренной выше

модели (рис. 5а), поскольку sp^2 -центры и, следовательно, носители заряда концентрируются внутри области локализации. В этой ситуации почти все уровни в объеме, ограниченном радиусом локализации, будут заполнены и проводимость приобретет дырочный характер (рис. 5в). В то же время σ_a и S_a будут иметь электронный характер, поскольку они будут описывать активацию электронов в верхнюю (делокализованную) полосу Хаббарда как из нижней зоны Хаббарда в «диэлектрике», так и из металлической области (рис. 5в).

Заметим, что энергетическая диаграмма рис. 5в предполагает $\nu \sim 1$ и согласно формуле (11) $S_a < 0$. Очевидно, что энергия активации E_a (таблица) в этой модели задает расстояние между нижней и верхней зонами Хаббарда (рис. 5в). Электронные прыжки между локализованными состояниями также отвечают электронному переносу, а при дополнительном условии $dg(E_F)/dE > 0$ будет справедливо неравенство $S_h < 0$. Таким образом, предложенная модель прыжковой проводимости и структуры карбинов (рис. 5) позволяет интерпретировать экспериментальные данные $\sigma(T)$ и $S(T)$ (рис. 1, 2).

Развитые в настоящей работе представления позволяют дать качественное объяснение аномального отсутствия отрицательного магнитосопротивления (рис. 4). Действительно, в цилиндрическом объеме, соединяющем локализованные состояния i и j , отстоящие друг от друга на длину прыжка R_{ij} , будет находиться $\pi a^2 R_{ij} / L_{cor}^3 \sim \pi a^3 (T_0/T)^n / L_{cor}^3$ центров, на которых будет возникать квантовая интерференция. Для $T = 4.2$ К число таких центров рассеяния будет лежать в пределах от $1.6 \cdot 10^3$ до $1.7 \cdot 10^4$ (см. данные таблицы) и оказывается слишком большим для обеспечения когерентного механизма, так как фазы волн, возникающих в результате отражений на большом числе случайно расположенных центров, также будут случайными. Отметим, что в обычных легированных полупроводниках число центров, актуальных с точки зрения интерференционных эффектов, не превышает нескольких десятков [10]. Одновременно в случае карбинов, синтезированных под давлением, можно исключить из рассмотрения и некогерентный механизм, поскольку он реализуется только в системах с узкой зоной, имеющей ширину не более 1 мэВ [10], в то время как для неупорядоченных квазиаморфных структур (рис. 5) характерны широкие особенности в плотности состояний. В результате в рамках модели среды, изображенной на рис. 5, следует ожидать значительного подавления отрицательного магнитосопротивления, что и наблюдается экспериментально (рис. 4).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, анализ проводимости, термоэдс и магнитосопротивления карбинов с учетом результатов рентгеноструктурных измерений позволил нам определить параметры локализованных состояний и подтвердить результаты работы [5], свидетельствующие о влиянии условий синтеза на эффективную размерность пространства, в котором происходят прыжки. Совокупность полученных данных может быть объяснена в рамках модели структуры карбина, предполагающей существенную неоднородность распределения на нанометровой шкале атомов углерода, находящихся в sp^2 -состоянии. Следствием этого является многоцентровый и многоэлектронный характер локализации электронных состояний, между которыми происходят прыжки. К достоинствам использованной модели следует отнести возможность совместной количественной интерпретации данных проводимости и термоэдс (рис. 1–3), а также таких тонких особенностей кинетических свойств, как подавление отрицательного магнитосопротивления в прыжковой области (рис. 4). При этом экспериментально наблюдаемое изменение эффективной размерности проводимости отражает изменение топологии sp^2 -областей в sp -матрице карбина.

Подчеркнем, что сформулированная выше гипотеза основана, главным образом, на анализе структурно-чувствительных транспортных характеристик и требует подтверждения данными о структуре образцов. Проведение детального изучения структуры карбинов является задачей будущих исследований.

Авторы признательны Ю. П. Кудрявцеву за предоставление порошка исходного карбина. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 00-02-16403, 01-02-06193, 01-02-17543, 01-02-06093-МАС), ИНТАС (00-807, YSF00112) и Министерства промышленности, науки и технологий в рамках программ «Фуллерены и атомные кластеры», «Физика микроволн» и «Фундаментальная спектроскопия», а также частично в рамках программы «Низкоразмерные квантовые структуры» РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. П. Кудрявцев, С. Е. Евсюков, М. В. Гусева и др., Изв. АН, сер. хим. **3**, 450 (1993).
2. Б. М. Булычев, И. А. Удод, РХЖ **39**, 9 (1995).
3. Т. Д. Варфоломеева, С. В. Попова, А. Г. Ляпин и др., Письма в ЖЭТФ **66**, 237 (1997).
4. A. G. Lyapun, V. V. Brazhkin, S. G. Lyapun et al., Phys. Stat. Sol. (b) **211**, 401 (1999).
5. С. В. Демишев, А. А. Пронин, Н. Е. Случанко и др., Письма в ЖЭТФ **72**, 547 (2000).
6. Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, т. 1, Мир, Москва (1982).
7. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
8. И. П. Звягин, *Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках*, Изд-во МГУ, Москва (1984).
9. С. В. Демишев, Д. Г. Лунц, А. Г. Ляпин и др., ЖЭТФ **110**, 334 (1996).
10. M. E. Raikh, J. Czingon, Qiu-yi Ye et al., Phys. Rev. B **45**, 6015 (1992).
11. A. Hunt, Sol. St. Comm. **86**, 765 (1993).
12. A. Hunt, in *Hopping and Related Phenomena 5, Proceedings of the 5th Int. Conf. on Hopping and Related Phenomena*, ed. by C. J. Adkins, A. R. Long, and J. A. McInnes, World Scientific, Singapore (1994), p. 65.
13. С. В. Демишев, Ю. В. Косичкин, Н. Е. Случанко, А. Г. Ляпин, УФН **164**, 195 (1994).
14. С. В. Демишев, М. В. Кондрин, А. А. Пронин и др., Письма в ЖЭТФ **68**, 801 (1998).
15. S. V. Demishev, A. A. Pronin, M. V. Kondrin et al., Phys. Stat. Sol. (b) **218**, 67 (2000).
16. P. M. Chaikin and G. Beni, Phys. Rev. B **13**(2), 647 (1976).