

И. П. ЗВЯГИН

К ТЕОРИИ ЯВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСА ПО ЛОКАЛИЗОВАННЫМ СОСТОЯНИЯМ

Рассмотрена теория явлений переноса путем перескоков между локализованными состояниями в неупорядоченных полупроводниках. Получены выражения для плотности тока и плотности потока энергии при наличии в системе электрического поля и градиента температуры. Обсуждается температурная зависимость термоэдс в условиях, когда прыжковый механизм дает основной вклад.

Известно, что при низких температурах явления переноса в неупорядоченных полупроводниках могут проходить путем перескоков между локализованными состояниями. Прыжковый механизм проводимости доминирует, когда уровень Ферми лежит в области энергетического спектра, где электронные состояния локализованы, и забросом носителей в область делокализованных «зонных» состояний можно пренебречь. В таких условиях рассмотрение изолированных пар центров может оказаться недостаточным — при вычислении проводимости усреднение по случайным координатам центров и по их энергиям должно проводиться с учетом изменения средних чисел заполнения локализованных состояний. Эти изменения определяются балансом потоков, приходящих в данный центр и уходящих из него. Задача по существу сводится к отысканию оптимальных «каналов» проводимости, т. е. последовательностей переходов, в совокупности дающих максимальную вероятность прохождения носителя заряда через весь образец. Подобные соображения и позволили приближенно свести задачу о вычислении проводимости к соответствующей задаче теории перколяции [1—4] и получить как формулу Мотта [5], так и простую активационную зависимость проводимости от температуры типа найденной в работе [6].

Представляет известный интерес включить в теорию явления, связанные с переносом энергии и заряда при наличии в системе градиента температуры. Действительно, измерения термоэдс весьма часто используются при изучении неупорядоченных полупроводников. В то же время существующая теория термоэдс в прыжковой области [7] построена путем рассмотрения отдельной пары и последующего усреднения по всем парам, считаемым независимыми. Возможность феноменологического обобщения этой теории [8] в области, в которой перескоки сопровождаются существенным изменением энергии электрона, также отнюдь не очевидна.

Настоящая работа и состоит в получении выражений для потоков при наличии в системе электрического поля и градиента температуры с учетом перколяционных соображений подобно тому, как это уже сделано для плотности тока.

Постановка задачи

Как и в [9], будем рассматривать модельную систему локализованных состояний, принимая во внимание лишь взаимодействие с акустическими фононами и пренебрегая переходами в область делокализованных состояний. Электрон-электронное взаимодействие приводит к тому, что уровни энергии, отвечающие двум электронам, локализованным вблизи одного и того же центра, лежат выше основного состояния. Пренебрегая такими двухэлектронными уровнями, а также возбужденными одноэлектронными состояниями, будем считать, что каждой точке локализации отвечает лишь один простой энергетический уровень.

Плотности потоков заряда и энергии, как обычно, с помощью уравнений непрерывности могут быть связаны с неравновесной функцией заполнения состояний. Для m -го состояния последняя по определению есть $f_{mm}(t) = Sp \rho(t) a_m^\dagger a_m$, где $\rho(t)$ — матрица плотности системы. Для вариации Фурье-образа функции $f_{mm}(t) \theta(t)$ в линейном по электрическому полю и градиенту температур приближении получается уравнение, совпадающее с найденным в работе [9]:

$$\begin{aligned} & \omega \delta f_m(\omega) - i \delta f_m(t)|_{t=0} = \\ & = -i\beta \sum_n W_{mn} f_m^{(0)} (1 - f_n^{(0)}) \left[V_{mn}(\omega) + \frac{\delta f_m(\omega)}{\beta f_m^{(0)} (1 - f_m^{(0)})} - \frac{\delta f_n(\omega)}{\beta f_n^{(0)} (1 - f_n^{(0)})} \right]. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь

$$W_{mn} = 2\pi \sum_q |B_{qmn}|^2 [(N_q + 1) \delta(\omega_{mn} + \omega_q) + N_q \delta(\omega_{mn} - \omega_q)] \quad (2)$$

есть вероятность однофононного перехода между состояниями m и n , $\omega_{mn} = \varepsilon_m - \varepsilon_n$, ε_m — энергия m -го состояния, отсчитанная от уровня Ферми, N_q и ω_q — число и энергия фононов с импульсом q , рассматриваемых в континуальном приближении, B_{qmn} — величина, пропорциональная константе электрон-фононного взаимодействия и матричному элементу $\langle m | e^{-iqx} | n \rangle$, $\beta = T^{-1}$ — обратная температура, $f_m^{(0)} = (1 + \exp \beta \varepsilon_m)^{-1}$, а V_{mn} — разность средних значений потенциальной энергии электрона в электрическом поле с потенциалом $\Phi(x)$ для состояний m и n :

$$V_{mn} = e \langle m | \Phi(x) | m \rangle - e \langle n | \Phi(x) | n \rangle. \quad (3)$$

При получении уравнения (1) были сделаны следующие предположения: а) условие типа диагональной сингулярности, позволяющее ограничиться рассмотрением только диагональных элементов функции $f_{mn}(t) = Sp \rho(t) a_m^\dagger a_n$, б) слабость электрон-фотонного взаимодействия (использование расщепления обычного типа), в) марковское приближение (пренебрежение частотной зависимостью вероятности перехода). Локальные изменения химического потенциала $\delta\mu_m$ с учетом изменения температуры в данной точке определяются равенством

$$\delta f_m(t) = f_m^{(0)} (1 - f_m^{(0)}) [\beta_m \delta\mu_m(t) - \varepsilon_m \delta\beta_m(t)]. \quad (4)$$

Введем статистические вероятности переходов между центрами

$$\gamma_{mn} = \beta W_{mn} f_m^{(0)} (1 - f_n^{(0)}) \quad (5)$$

и разности электрохимических потенциалов

$$U_{mn} \equiv U_m - U_n = V_{mn} + \delta\mu_m - \delta\mu_n. \quad (6)$$

С помощью определений (4)–(6) уравнение (1) можно переписать в виде

$$\omega \delta f_m(\omega) - i \delta f_m(t)|_{t=0} = -i \sum_n \gamma_{mn} [U_{mn}(\omega) - \varepsilon_m \delta\beta_m + \varepsilon_n \delta\beta_n]. \quad (7)$$

Выражение (7) позволяет переписать средние по пространству продольные компоненты плотностей тока и потока энергии следующим образом:

$$j(\omega) = -\frac{e}{\Omega} \sum_{mn} x_m \gamma_{mn} \left[U_{mn}(\omega) - (x_m \varepsilon_m - x_n \varepsilon_n) \frac{\nabla \beta}{\beta} \right], \quad (8a)$$

$$q(\omega) = -\frac{1}{\Omega} \sum_{mn} x_m \varepsilon_m \gamma_{mn} \left[U_{mn}(\omega) - (x_m \varepsilon_m - x_n \varepsilon_n) \frac{\nabla \beta}{\beta} \right]. \quad (8b)$$

Здесь Ω — объем системы, $x_m = \langle m|x|n \rangle$ (ось Ox направлена вдоль среднего электрического поля и градиента температуры), и мы использовали соотношение $\delta\beta_m = \nabla \beta \cdot x_m$.

Соотношения (1)–(8) определяют потоки $j(\omega)$ и $q(\omega)$ в представлении волновых функций, локализованных вблизи некоторых точек пространства, так что, например, состоянию m отвечает волновая функция, локализованная около точки \mathbf{R}_m , и энергия ε_m . Заметим, что выражения для потоков (8a) и (8b) — неявные, они содержат величины $\delta\mu_m$, которые зависят от δf_m , т. е. от конфигурации случайного поля.

Кинетические коэффициенты

В статическом случае, который и рассматривается в дальнейшем, задача о вычислении потоков аналогична задаче об отыскании проводимости разветвленной трехмерной сети сопротивлений, величины которых определяются относительным положением центров, $\mathbf{R}_{mn} = |\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n|$, и энергиями соответствующих состояний [6]. Названные сопротивления обратно пропорциональны вероятностям переходов между центрами (5), которые в условиях, когда характерные энергии превышают T , равны

$$\gamma_{mn} = \gamma_{mn,0} \exp(-\eta_{mn}), \quad (9)$$

где

$$\eta_{mn} = 2\tilde{\alpha} R_{mn} + \frac{\beta}{2} (|\varepsilon_m| + |\varepsilon_n| + |\varepsilon_m - \varepsilon_n|), \quad (10)$$

$\tilde{\alpha}$ — обратный радиус локализации состояний, для простоты принимаемый не зависящим от энергии, а $\gamma_{mn,0}$ зависит от R_{mn} и от $\varepsilon_m - \varepsilon_n$ по степенному закону.

Для сокращения записи введем величину

$$i_{mn} = \frac{1}{S} \gamma_{mn} \left[U_{mn} - (\varepsilon_m x_m - x_n \varepsilon_n) \frac{\nabla \beta}{\beta} \right], \quad (11)$$

где S — площадь поперечного сечения образца. Условно назовем i_{mn} парциальным потоком из состояния m в состояние n . Из уравнения (7) следует, что в статическом случае

$$\sum_n i_{mn} = 0, \quad (12)$$

т. е. сумма парциальных потоков, выходящих из состояния m , равна нулю. Все состояния, нумеруемые индексом n , в сумме (12) включают как состояния, принадлежащие системе, так и внешние по отношению к ней. Из равенства (12) видно, что центры, обменивающиеся электронами только с другими состояниями данной системы, не дают вклада в потоки (8а), (8б), а в случае, когда переходы возможны только между состояниями замкнутой системы, потоки обращаются в нуль.

Для рассматриваемой незамкнутой системы, ограниченной плоскостями $x=0$ и $x=L$, соотношения (8а) и (8б) можно записать в виде

$$j = eL^{-1} \sum_m x_m i_m, \quad (13а)$$

$$q = L^{-1} \sum_m x_m \varepsilon_m i_m, \quad (13б)$$

где через $i_m = \sum_n i_{nm}$ (суммирование по состояниям системы) обозначены суммы парциальных потоков, втекающих в m -ый центр из остальных центров системы, т. е. поток, вытекающий из системы через m -ый центр.

Для того чтобы s -ый центр давал заметный вклад в потоки (13а), (13б), необходимо, чтобы, во-первых, вероятность перехода из него за пределы системы была достаточно велика, во-вторых, чтобы он был связан с другими центрами системы. Первое требование выполняется лишь для состояний, близких к границам системы, поскольку вероятность перехода между двумя состояниями экспоненциально падает при возрастании расстояния между областями их локализации. Второе по существу представляет собой требование того, чтобы вероятности переходов между таким «граничным» центром и другими центрами системы были достаточно велики.

Соответственно величина i_s определяется а) обобщенным потенциалом точки s , $U_s^* = U_s - x_s \varepsilon_s (\nabla \beta / \beta)$, б) комбинацией вероятностей перехода между различными центрами системы, характеризующей ее среднее сопротивление, в) локальными свойствами окрестности данного центра. Последний фактор определяет связь «граничного» центра с остальными: электроны обходят s -ый центр, если все γ_{sm} велики. Этим обусловлено отсутствие проводимости по состояниям с энергиями, далекими от уровня Ферми, а также по состояниям, локализованным далеко от остальных.

Согласно [2], основной вклад в плотность тока дают пары центров, для которых η_{mn} порядка некоторого критического значения η_c ($\eta_c \gg 1$). Величина η_c такова, что при всех $\eta > \eta_c$ существуют бесконечные последовательности перескоков, для каждого из которых $\eta_{mn} < \eta$. В силу экспоненциальной зависимости γ_{mn} от η_{mn} , можно пренебречь изменением предэкспоненциального множителя $\gamma_{mn,0}$ в (10), а также вкладом перескоков, которым отвечают существенно большие η_{mn} . Тогда, интересуясь лишь экспоненциальным множителем в проводимости, мы можем приближенно заменить исходную трехмерную сеть сопротивлений

«эффективной сетью», максимальные сопротивления в которой порядка $\gamma_{mn,0e}^{-1}$, где $\eta \approx \eta_c + \Delta\eta$, а $\Delta\eta \ll \eta_c$ есть величина порядка единицы. Соответственно в суммах (13а), (13б) можно пренебречь вкладом всех состояний, не принадлежащих «эффективной сети».

Введем $\mathcal{P}(\varepsilon)$ — нормированную на единицу вероятность того, что центр с энергией ε принадлежит «эффективной сети». Вспоминая, что «граничные» центры лежат в окрестности плоскостей $x=0$ и $x=L$ и что корреляция энергетических уровней различных центров отсутствует, вместо (13а) и (13б) получаем

$$j = e S n_s \langle i(\varepsilon) \rangle, \quad q = \langle \varepsilon i(\varepsilon) \rangle S n_s, \quad (14)$$

где $\langle i(\varepsilon) \rangle \equiv \int d\varepsilon \mathcal{P}(\varepsilon) i(\varepsilon)$, n_s — поверхностная плотность граничных центров, а $i(\varepsilon)$ есть поток из системы через «граничный» центр с энергией ε , лежащий около плоскости $x=L$ и принадлежащий «эффективной сети».

Представим поток $i(\varepsilon)$ в виде

$$i(\varepsilon) = -\frac{1}{en_s S} \sigma(\varepsilon) \left(\frac{U|_{x=L} - U|_{x=0}}{L} - \varepsilon \frac{\nabla\beta}{\beta} \right), \quad (15)$$

определив величину $\sigma(\varepsilon)$ этим соотношением. Тогда на основании (14) и (15) имеем

$$I_i = a_{ij} X_j, \quad (16)$$

где введены обозначения

$$I_1 = \frac{j}{e}, \quad I_2 = q, \quad X_1 = -\frac{U|_{x=L} - U|_{x=0}}{L}, \quad X_2 = -\frac{\nabla\beta}{\beta},$$

$$a_{ij} = \frac{1}{e^2} \langle \sigma(\varepsilon) \varepsilon^{i+j-2} \rangle. \quad (17)$$

Кинетические коэффициенты могут быть представлены различными комбинациями величин a_{ij} . Например, для дифференциальной термоэдс имеем

$$\alpha = \frac{a_{12}}{ea_{11}T} = \frac{\langle \varepsilon \sigma(\varepsilon) \rangle}{eT \langle \sigma(\varepsilon) \rangle}. \quad (18)$$

Формула (18) по виду совпадает с феноменологическим соотношением, использованным в работе [8], если $\mathcal{P}(\varepsilon)\sigma(\varepsilon)$ рассматривать как проводимость, зависящую от энергии. По существу, однако, выражение (18) не имеет столь простого смысла в связи с тем, что в процессе переноса существенны случайные изменения энергии электрона. Соответственно $\mathcal{P}(\varepsilon)\sigma(\varepsilon)$ характеризует не проводимость, отвечающую состоянию с энергией ε , а среднюю проводимость по некоторому слою энергетических состояний. В результате проводимость $\sigma(\varepsilon)$, характеризующая «эффективную сеть» в целом, оказывается практически не зависящей от ε . Действительно, $\sigma(\varepsilon_s)$ выражается комбинацией вероятностей переходов между центрами «эффективной сети» со случайными R_m и ε_m , причем число членов, зависящих от энергии «граничного» s -го центра, мало (доля их порядка $1/\nu$, где ν — среднее число перескоков, необходимых электрону для того, чтобы пересечь всю систему).

Сказанное становится более ясным, если рассмотреть пример, когда «эффективная сеть» состоит из простых неразветвленных цепочек, в которых, разумеется, нужно учитывать только перескоки между соседями. В силу (12) в пределах данной цепочки величина i_{mn} одинакова

для любой пары соседних центров, $i_{mn} = i = \text{const}$. Разность электрохимических потенциалов между граничными центрами s и s' , лежащими у противоположных контактов, равна сумме величин U_{mn} вдоль цепочки, так что с учетом (11) имеем

$$U_{ss'} = \sum'_{mn} U_{mn} = \sum'_{mn} \left[Si_{mn} \gamma_{mn}^{-1} + (x_m \varepsilon_m - x_n \varepsilon_n) \frac{\nabla \beta}{\beta} \right] = \\ = iS \sum'_{mn} \gamma_{mn}^{-1} + (x_s \varepsilon_s - x_{s'} \varepsilon_{s'}) \frac{\nabla \beta}{\beta}, \quad (19)$$

где штрих у суммы означает, что суммирование ведется по парам соседних центров цепочки. Из (19) следует, что поток, вытекающий из системы через центр s' , равен

$$i = \frac{-U_{s's} + L\varepsilon_{s'} \frac{\nabla \beta}{\beta}}{S \sum'_{mn} \gamma_{mn}^{-1}}. \quad (20)$$

При вычислении средних типа (17) зависимостью $\sigma = e^2 n_s (L^{-1} \sum'_{mn} \gamma_{mn}^{-1})^{-1}$ от $\varepsilon_{s'}$ можно пренебречь, поскольку лишь один из членов суммы содержит $\varepsilon_{s'}$, а корреляция уровней различных центров цепочки отсутствует.

Вышеизложенное позволяет переписать (17) в виде

$$a_{ij} = e^{-2\sigma} \langle \varepsilon^{i+j-2} \rangle. \quad (21)$$

Соответственно термоэдс, обусловленная переходами между локализованными состояниями, равна

$$\alpha = \frac{\langle \varepsilon \rangle}{eT}. \quad (22)$$

Легко записать выражения и для других кинетических коэффициентов, таких, как коэффициент Пельтье, электронная теплопроводность и т. д.

Обсуждение результатов

Результаты настоящего рассмотрения приводят к тем же выражениям для прыжковой проводимости, которые исследовались в работах [2—4, 9], и мы обсудим более подробно лишь особенности температурной зависимости термоэдс (22). Для вычисления термоэдс не требуется знание электропроводности системы, нужно лишь вычислить среднее $\langle \varepsilon \rangle$, вообще говоря, зависящее как от температуры, так и от вида энергетического спектра системы.

Пусть $N(\varepsilon)$ есть плотность локальных уровней в единице объема; в зависимости от вида функции $N(\varepsilon)$ и температуры могут осуществляться различные случаи. Рассмотрим сначала случай узкой примесной зоны, когда функция $N(\varepsilon)$ существенно отлична от нуля в интервале энергий, малом по сравнению с $\eta_c T$. При этом $\eta_c = b\alpha N^{-1/2} + \beta\Delta$, где b — постоянная порядка единицы, $N = \int d\varepsilon N(\varepsilon)$ — концентрация примесных центров, а Δ — энергия активации проводимости, $\sigma \sim \exp(-\eta_c)$. В таких условиях «эффективная сеть» состоит из центров с близкими энергиями, вероятность перехода практически зависит лишь от расстояния между центрами и $\mathcal{P}(\varepsilon) \approx N(\varepsilon) / \int d\varepsilon N(\varepsilon)$. Таким образом, в этом случае

$$\alpha = \frac{1}{eT} \frac{\int d\epsilon \epsilon N(\epsilon)}{\int d\epsilon N(\epsilon)} \quad (23)$$

Знак, величина и температурная зависимость α определяются положением уровня Ферми и формой зоны. Если положение уровня Ферми мало изменяется с температурой, что часто имеет место в аморфных полупроводниках, то термоэдс обратно пропорциональна температуре, $\alpha = -\Delta_T/eT$, причем характерная энергия Δ_T , вообще говоря, отлична от энергии активации проводимости. Поскольку последняя определяется средним $\langle |\epsilon| \rangle$ [4], то $\Delta_T < \Delta$. Энергии Δ и Δ_T оказываются близкими, когда локальные уровни, по которым происходит перенос, отстоят далеко от уровня Ферми. Заметим, что при активации в область делокализованных состояний термоэдс также может быть пропорциональной $1/T$. Переход к переносу по узкой примесной зоне при понижении температуры сопровождается в этом случае уменьшением энергии Δ_T , а возможно и переменной знака термоэдс.

Рассмотрим теперь случай более низких температур когда $\eta_c T \ll [d \ln N(\epsilon)/d\epsilon|_{\epsilon=0}]^{-1}$. В этом случае величина $\eta_c = (T_0/T)^{1/2}$, где $T_0 = A \tilde{\alpha}^3 N^{-1}(0)$, $A \approx 16$ [2, 10], а $\sigma \sim \exp[-(T_0/T)^{1/2}]$ (формула Мотта). Проводимость при этом осуществляется по состояниям, энергии которых лежат в узком слое толщины $\xi \eta_c T$, где ξ — множитель, меньший единицы [10]. Соответственно, вероятность можно аппроксимировать, полагая ее равной нулю вне «рабочего» слоя энергий и постоянной внутри его. Таким путем получаем

$$\alpha \approx \frac{1}{eT} \frac{\int d\epsilon \epsilon N(\epsilon) \theta(\xi \eta_c T - |\epsilon|)}{\int d\epsilon N(\epsilon) \theta(\xi \eta_c T - |\epsilon|)} \approx \frac{1}{3e} \xi^2 (T_0 T)^{1/2} \left. \frac{d \ln N(\epsilon)}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=0} \quad (24)$$

Мы видим, что формула (24) дает иную температурную зависимость α , чем в случае низкотемпературного переноса по делокализованным состояниям (термоэдс «металлического типа» [8]). Мы получили более слабую температурную зависимость, $\alpha \sim T^{1/2}$. Более того, по сравнению с тем, чего можно было бы ожидать на основании обычных формул для низкотемпературной термоэдс, величина ее оказывается аномально большой, поскольку $T_0 \gg T$. Оценка T_0 при $\tilde{\alpha} = 2 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$, $N(0) = 10^{19} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$ дает $T_0 \approx 10^8$ град. Такое возрастание величины термоэдс в области низких температур в области локализованных состояний связано с тем, что энергетический слой состояний, принимающих участие в процессах переноса, значительно шире, чем соответствующий слой (толщины T), определяющий процессы переноса по обычным зонным состояниям.

В заключение выражаю благодарность В. Л. Бонч-Бруевичу за обсуждение настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ziman J. M. J. Phys. C: Solid St. Phys., 1, 1532, 1968.
2. Ambegaokar V., Halperin B. I., Langer J. S. Phys. Rev., B 4, 2612, 1971.
3. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. ЖЭТФ, 60, 867, 1971.
4. Jones R., Schaich W. J. Phys. C: Solid St. Phys., 5, 43, 1972.
5. Mott N. F. Phil. Mag., 19, 835, 1969; 22, 7, 1970.
6. Miller A., Abrahams E. Phys. Rev., 120, 745, 1960.
7. Cutler M., Mott N. F. Phys. Rev., 181, 1336, 1969.
8. Fritzsche H. Solid St. Commun., 9, 1813, 1971.
9. Zviagin I. P., Keiper R. Wiss. Zs. d. Humb. Univ., 1972.
10. Звягин И. П. «Вестн. Моск. ун-та», физ., астрон., 15, № 6, 1974.

Поступила в редакцию
24.11 1972 г.

Кафедра
полупроводников