

1D–3D КРОССОВЕР В ПРЫЖКОВОЙ ПРОВОДИМОСТИ КАРБИНОВ

С.В.Демишев¹⁾, А.А.Пронин, Н.Е.Случанко, Н.А.Самарин, А.Г.Ляпин⁺,
В.В.Бражкин⁺, Т.Д.Варфоломеева⁺, С.В.Попова⁺

Институт общей физики РАН, 117942 Москва, Россия

⁺Институт физики высоких давлений РАН
142190 Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 4 сентября 2000 г.

Исследование статической и динамической проводимости в интервале температур 1.8 – 300 К для диапазона частот 10 МГц – 1 ГГц позволило установить, что изменение доли sp^2 -связей в образцах карбинов индуцирует переход от одномерной к двумерной, а затем к трехмерной прыжковой проводимости. Обнаружено, что в режиме одномерной прыжковой проводимости удельное сопротивление карбинов зависит от температуры по закону $\rho = \rho_0 \exp[(T_0/T)^{1/2}]$, причем кулоновские корреляции в этом случае оказываются несущественными. Получено экспериментальное подтверждение модели Ханта для динамической проводимости в одномерном случае.

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

1. В теории неупорядоченных сред задача о прыжковой проводимости в одномерном случае является выделенной [1, 2]. Согласно оригинальному подходу Мотта [1], основанному на максимизации вероятности перехода, в режиме прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка в пространстве размерности d удельное сопротивление зависит от температуры по закону

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

где

$$\alpha = 1/(d + 1). \quad (2)$$

Этот результат для $d = 3$ и $d = 2$ получает строгое обоснование в рамках теории протекания, неприменимой в одномерном (1D) случае [2–4], так как для $d = 1$ нельзя выделить оптимальные перколяционные пути, обходящие участки сетки Миллера – Абрахамса с высокими значениями сопротивлений. В работе [2] предполагается, что вследствие этого индекс α будет равен 1, а не 1/2, как следует из формулы (2). Тем не менее, моттовское значение $\alpha = 1/2$ по-прежнему следует ожидать для 1D системы конечного размера L [2, 5, 6].

Отметим, что значение $\alpha = 1/2$ в низкоразмерной системе может быть обусловлено также образованием кулоновской щели [4] либо реализацией режима неоптимальных прыжков [7]. Кроме того, величина $\alpha = 1$, характерная для $d = 1$ и $L \rightarrow \infty$, может возникнуть в цепочках конечной длины при учете хаббардовских корреляций [3]. Следует также учесть, что в любой неупорядоченной системе при $T \neq 0$ длина прыжка ограничена сверху длиной когерентности фазы волновой функции [7], и в

¹⁾ e-mail: demis@lt.gpi.ru

этом смысле задачу о прыжковой проводимости всегда необходимо рассматривать для области конечного размера.

Таким образом, с теоретической точки зрения вопрос о величине показателя степени α , соответствующей 1D прыжковой проводимости, остается открытым. Для экспериментального исследования этого вопроса желательно иметь систему “переменной” размерности, которую можно было перестраивать от трехмерной (3D) случайной сетки до 1D неупорядоченных линейных цепочек. Именно такая ситуация реализуется в образцах карбинов, синтезируемых в условиях высокого давления [8].

Карбин представляет собой аллотропную форму углерода, основанную на sp -связях и обладающую ярко выраженным линейно-цепочечным строением [9, 10]. В отличие от других аллотропных модификаций, соответствующих sp^2 -связям (графит) и sp^3 -связям (алмаз), для которых возможен синтез совершенных монокристаллов, в цепочки карбинов изначально “вмонтирован” беспорядок, обусловленный, по-видимому, неустойчивостью больших линейных кластеров углерода [10]. Хотя общепринятая модель структуры карбина до сих пор отсутствует, принято считать, что в карбинах линейные sp -участки полимерной молекулы углерода чередуются с атомами углерода, находящимися в sp^2 -состоянии [8–10]. Появление sp^2 -центров приводит к излому цепочек, а свободная связь в месте излома может быть использована для присоединения примесных атомов или образования межцепочечных связей (в отсутствие sp^2 -дефектов углеродные цепочки связаны слабыми ван-дер-ваальсовыми силами). При этом углеродные цепочки в образце могут образовывать сложную глобулярную структуру.

Воздействие высокого давления и температуры позволяет плавно варьировать долю sp^2 -связей в карбине [8]. Увеличение температуры синтеза T_{syn} под давлением приводит к $sp \rightarrow sp^2$ -переходу, то есть к образованию из преимущественно 1D цепочек графитоподобной неупорядоченной сетки. Для образцов, полученных при $T_{syn} = 670 - 780^\circ\text{C}$ наблюдалась низкотемпературная прыжковая проводимость с показателем степени $1/3$, характерным для двумерного (2D) случая [8].

Из проведенного рассмотрения следует, что карбины, синтезируемые в условиях высокого давления, могут оказаться перспективным объектом для экспериментального изучения влияния размерности пространства на прыжковую проводимость. Кроме того, изучение прыжкового токопереноса, чувствительного к топологии неупорядоченной системы, должно позволить уточнить представления о структуре карбинов, которые до сих пор остаются дискуссионными. В связи с этим целью настоящей работы являлось исследование статической и динамической прыжковой проводимости карбинов, полученных при различных условиях синтеза под давлением.

2. В качестве исходного материала использовался карбин с цепочками кумуленового (...=C=C=C=C=...) типа, синтезированный в Институте элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН. Для получения образцов использовалась методика, примененная в [8], синтез проводился при давлении 7.7 ГПа. Структура образцов для различных T_{syn} была идентична описанной в [8]. Температурные зависимости статической проводимости исследовались в интервале $1.8 < T < 300\text{ K}$; динамическая проводимость для $6 < T < 300\text{ K}$ измерялась в частотном диапазоне $\omega/2\pi = 10\text{ МГц} - 1\text{ ГГц}$. Более подробно методика измерений изложена в [11].

3. Температурные зависимости $\rho(T)$ для различных T_{syn} показаны на рис.1а. Видно, что для $T < T^* \sim 40$ К в координатах $\lg(\rho) = f(T^{-\alpha})$ наблюдаются отчетливые линейные участки, которые могут быть прослежены вплоть до $T \sim 1.8$ К. Индекс α возрастает при уменьшении температуры синтеза (рис.1). Для $T_{syn} = 890^\circ\text{C}$ этот параметр равен $1/4$, что соответствует закону Мотта в 3D случае, а снижение T_{syn} до 800°C приводит к увеличению α до значения $1/3$, характерного для 2D прыжковой проводимости (формула (2)). В окрестности $T_{syn} \sim 700^\circ\text{C}$ происходит новое изменение показателя степени прыжковой проводимости до величины $1/2$ (рис.1, $T_{syn} = 690^\circ\text{C}$).

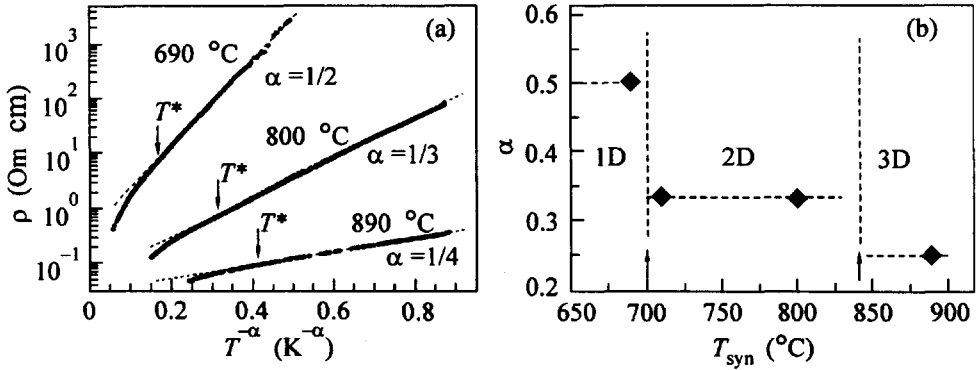


Рис.1. Температурные зависимости проводимости (а) и показатель степени прыжковой проводимости (б) для образцов карбина, полученных при различных температурах синтеза

Таким образом, исходя из формул (1), (2), можно предположить, что увеличение температуры синтеза под давлением индуцирует кроссовер от 1D к 3D прыжковой проводимости, причем в переходной области $700 < T_{syn} < 800^\circ\text{C}$ матрица карбина представляет собой набор 2D невзаимодействующих между собой углеродных слоев. Качественно такая интерпретация согласуется с данными [8] об $sp \rightarrow sp^2$ -переходе, поскольку “степень прошивки” углеродных цепочек растет с T_{syn} и эффективная размерность системы должна увеличиваться. Отметим, что, согласно [8], при $T_{syn} \sim 700^\circ\text{C}$ происходит “графитизация” образцов карбина, и в результате переход к 2D проводимости для $T_{syn} > 700^\circ\text{C}$ представляется вполне естественным.

Вместе с тем в работе [8] предполагалось, что квазиодномерная структура карбина характерна для $T_{syn} < 500^\circ\text{C}$, а в образцах, полученных при более высоких температурах, присутствует значительная доля sp^2 -связей. Поэтому интерпретация данных рис.1 как 1D \rightarrow 2D \rightarrow 3D перехода не является однозначной. Например, появление значения $\alpha = 1/2$ можно объяснить образованием кулоновской щели при сохранении 2D характера проводимости (подчеркнем, что именно такая интерпретация индекса $\alpha = 1/2$ является в настоящее время наиболее распространенной).

Для выяснения этого вопроса нами были выполнены измерения температурных и частотных зависимостей действительной, σ' , и мнимой, σ'' , частей проводимости для образца с $\alpha = 1/2$ ($T_{syn} = 690^\circ\text{C}$). Легко показать, что при доминировании кулоновских корреляций для $d = 2$ в парном приближении $\sigma'(\omega, T)$ будет описываться аналогом формулы Поллака – Джебалла [3, 11, 12]:

$$\sigma'(\omega, T) \approx \sigma_0 \frac{\omega}{\nu_{ph}} \ln^3 \left(\frac{\nu_{ph}}{\omega} \right) \left[k_B T + \frac{2e^2}{\epsilon \alpha \ln(\nu_{ph}/\omega)} \right], \quad (3)$$

где a – радиус локализации, ϵ – диэлектрическая проницаемость, ν_{ph} – характерная фононная частота. Поэтому, если анализировать данные по динамической прыжковой проводимости в рамках стандартного приближения

$$\sigma'(\omega, T) \propto \omega^s T^q, \quad (4)$$

то случаю кулоновской щели должны соответствовать значения $s < 1$ и $q < 1$. Однако в эксперименте подобные зависимости не наблюдаются. Из рис.2 видно, что низкотемпературная асимптотика $\sigma'(\omega, T)$ следует закону $\sigma'(\omega, T) \propto T^{1.5 \div 1.8}$, то есть $q > 1$. Более того, мнимая часть проводимости обнаруживает температурную зависимость $\sigma''(\omega, T) \propto T^{0.6 \div 0.7}$, существенно отличающуюся от поведения $\sigma'(\omega, T)$ (рис.2).

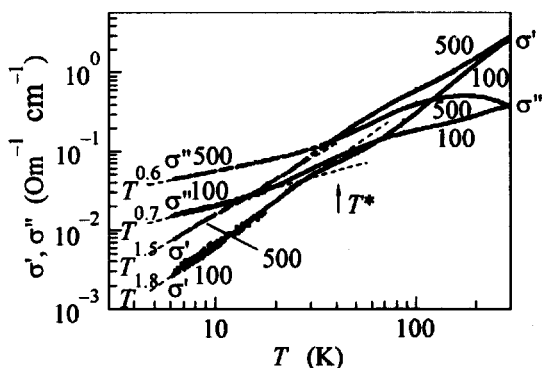


Рис.2. Температурные зависимости действительной и мнимой частей динамической проводимости при различных частотах для образца, полученного при $T_{syn} = 690^\circ\text{C}$. Цифры у кривых соответствуют частоте в МГц

Проанализируем причины такого расхождения более подробно. Для степенной асимптотики (4) соотношения Крамерса – Кронига дают условие связи [3]

$$\sigma''/\sigma' = \text{tg}(\pi s/2). \quad (5)$$

Отсюда следует, что для наблюдения различающихся температурных зависимостей σ' и σ'' необходима сильная температурная зависимость показателя степени s . Возможность использования формул (4) и (5) для описания прыжковой проводимости карбинов следует из рис.3а. Действительно, при $T = \text{const}$ показатель степени s не должен зависеть от частоты, и, следовательно, $\sigma''/\sigma' = \text{const}$, что и выполняется с разумной степенью точности в области $\omega/2\pi < 500$ МГц для $T < 70$ К. Далее мы ограничимся анализом данных рис.2-3 в этом частотном диапазоне, а обсуждение уменьшения отношения σ''/σ' в области $\omega/2\pi > 500$ МГц при $T < 10$ К оставим для последующих публикаций.

Используя формулу (5) определим “эмпирический” показатель степени s как $s(T) = (2/\pi) \cdot \text{arctg}(\sigma''/\sigma')$. Результат расчета $s(T)$ по данным рис.2 приведен на рис.3б (кривые 1, 2). Обращает на себя внимание, что при изменении температуры от $T = 6$ К до $T = T^* \sim 40$ К индекс s уменьшается от $s \sim 0.9$ до $s \sim 0.5$, то есть в 1.8 раза. Столь большого изменения s нельзя получить с помощью формулы (3), в которой с асимптотической точностью $s(T) \approx \text{const}$ (рис.3б, кривая 3). При расчете $s = \partial \ln \sigma / \partial \ln \omega$ (формулы (3), (4)) мы использовали значение $\nu_{ph} \sim 10^{13} \text{c}^{-1}$, экспериментальную величину $T_0 = 340$ К, полученную из данных рис.1, а также явное выражение $k_B T_0 \approx 6.2e^2/\epsilon a$, следующее из модели кулоновской щели для 2D системы

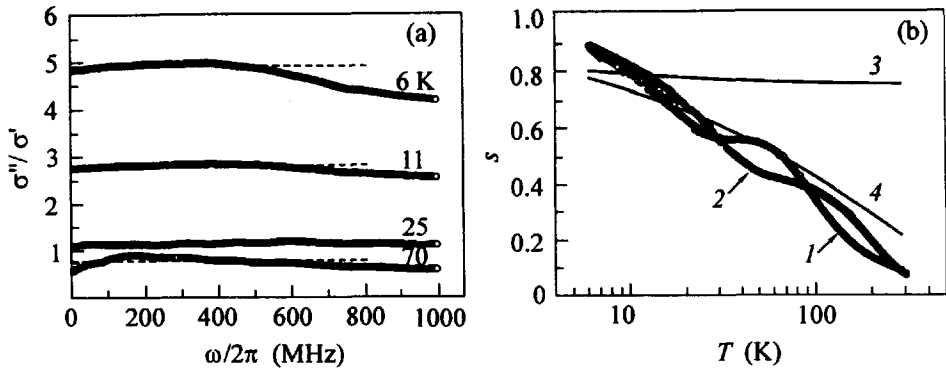


Рис.3. Анализ частотных и температурных зависимостей динамической проводимости по формулам (4)–(7) для образца, полученного при $T_{syn} = 690^\circ\text{C}$: (а) – частотная зависимость отношения σ''/σ' при различных температурах; (б) – температурная зависимость показателя степени s ; 1 – эксперимент (100 МГц), 2 – эксперимент (500 МГц), 3 – модель кулоновских корреляций для $d = 2$, 4 – модель Ханта для $d = 1$

[13]. Отметим, что аналогичные расчеты для других известных моделей динамической прыжковой проводимости для 2D и 3D случаев [3, 11], включая многократные и неоптимальные прыжки, также дают $s(T) \approx \text{const}$.

В то же время, сильная температурная зависимость $s(T)$ характерна именно для 1D случая. Согласно расчету Ханта для 1D системы [5, 6]

$$\sigma' \approx f(T) \cdot \omega^{s(T)}, \quad (6)$$

$$s(T) \approx \frac{(AT_0/T)^{1/2} - 2}{(AT_0/T)^{1/2} + 2}, \quad (7)$$

где величина T_0 та же, что и в формуле (1), а параметр A зависит от соотношения между размером системы и радиусом локализации: $A \approx \exp(2)L/a$. Кривая 4 на рис.3б получена по формуле (7) для значения $A = 5 \cdot 10^3$, соответствующего отношению $L/a \sim 680$. Видно, что теоретическая зависимость (7) правильно передает форму и амплитуду изменения индекса $s(T)$ при разумной величине отношения L/a . Учитывая приближенный характер модели Ханта [5, 6], такое согласие теории и эксперимента представляется вполне удовлетворительным.

4. Таким образом, мы показали, что изменение показателя степени прыжковой проводимости α в карбинах, синтезируемых в условиях высокого давления, обусловлено изменением размерности системы. Уменьшение температуры синтеза индуцирует 3D \rightarrow 1D кроссовер, а в переходной области $700 < T_{syn} < 800^\circ\text{C}$ прыжковая проводимость двумерна и кулоновские корреляции не оказывают, в первом приближении, влияния на проводимость.

Полученный результат позволяет уточнить сценарий $sp \rightarrow sp^2$ -перехода [8]. Так как 1D характер проводимости сохраняется вплоть до $T_{syn} \sim 700^\circ\text{C}$, то в этой области температур синтеза возникновение новых sp^2 -центров приводит, по-видимому, к разупорядочению и изгибам отдельных цепочек. Для $T_{syn} > 700^\circ\text{C}$ увеличение доли sp^2 -связей обуславливает процесс сшивки отдельных цепочек и проводимость становится двумерной. Дальнейшее увеличение T_{syn} и рост концентрации sp^2 -центров в матрице карбинов приводят, вероятно, к усложнению топологии квазидвумерных уг-

леродных слоев и их взаимодействию, в результате чего проводимость приобретает 3D характер.

С точки зрения проблемы одномерной прыжковой проводимости, полученные данные показывают, во-первых, что для 1D системы величина α равна $1/2$, а не 1. Во-вторых, динамическая проводимость хорошо описывается моделью Ханта и полученные результаты могут рассматриваться как первое экспериментальное подтверждение теоретического расчета в рамках указанной модели. В-третьих, карбины представляют собой важный в методическом отношении пример экспериментальной ситуации, когда значения $\alpha = 1/2$ не связаны с возникновением кулоновской щели в плотности локализованных состояний.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (# 00-02-16403 и # 99-02-17408) и программ Министерства промышленности, науки и технологий "Фуллерены и атомные кластеры", "Физика микроволн" и "Фундаментальная спектроскопия". Авторы признательны Ю.П.Кудрявцеву за предоставленный порошок исходного карбина.

-
1. Н.Мотт, Э.Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, т.1, М.: Мир, 1982.
 2. W.Brening, G.H.Dohler, and H.Heusgenau, *Phil. Mag.* **27**, 1093 (1973).
 3. И.П.Звягин, *Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках*, М.: Изд-во МГУ, 1984.
 4. Б.И.Шкловский, А.Л.Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, М.: Наука, 1979.
 5. A.Hunt, *Solid State Commun.* **86**, 765 (1993).
 6. 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.
 7. I.P.Zvyagin, *Phys. Stat. Sol (b)* **120**, 503 (1983).
 8. A.G.Lyapin, V.V.Brashkin, S.G.Lyapin et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **211**, 401 (1999).
 9. Ю.П.Кудрявцев, С.Е.Евсюков, М.В.Гусева и др., *Изв. Акад. Наук., сер. хим.* №3, 450 (1993).
 10. Б.М.Булычев, И.А.Удод, *Рос.хим.ж.* **39**, 9 (1995).
 11. С.В.Демисhev, А.А.Пронин, Н.Е.Случанко и др., *Письма в ЖЭТФ* **65**, 322 (1997).
 12. Б.И.Шкловский, А.Л.Эфрос, *Труды Всесоюзной конференции по физике полупроводников*, т.1, Баку: Изд-во ЭЛМ, 1982, стр.65.
 13. I.L.Aleiner and B.I.Shklovskii, *Phys. Rev.* **B49**, 13721 (1994).