

## Решеточная модель прыжковой проводимости по ближайшим соседям: применение к нейтронно-легированному Ge : Ga

© Н.А. Поклонский, С.Ю. Лопатин, А.Г. Забродский\*

Белорусский государственный университет,  
220050 Минск, Белоруссия

\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 15 июля 1999 г.)

С целью описания прыжкового транспорта по ближайшим соседям развита модель, согласно которой в кристаллической матрице основная и компенсирующая примеси образуют единую простую кубическую решетку. Прыжки происходят при термически активируемом "выравнивании" уровней основных примесей, в то время как компенсирующие примеси блокируют соответствующие узлы. Рассматриваются достаточно высокие температуры, когда взаимодействиями, приводящими к кулоновской щели, можно пренебречь и плотность состояний в зоне основных примесей предполагать гауссовой. Найдены концентрационные зависимости энергии активации прыжковой проводимости  $\varepsilon_3$ , которая имеет вид кривой с максимумом, а также ее предэкспоненциального множителя  $\sigma_3$ . Результаты сравниваются с полученными разными авторами экспериментальными данными для нейтронно-легированного Ge : Ga.

Работа была частично поддержана грантами БФФИ № 97-246 и РФФИ № 98-02-17353.

Будем рассматривать однородный кристаллический полупроводник, для определенности  $p$ -типа, с объемной концентрацией  $N = N_0 + N_{-1}$  водородоподобных акцепторов в двух возможных зарядовых состояниях (0) и (-1), а также доноров с концентрацией  $KN$  в одном зарядовом состоянии (+1), где  $0 < K < 1$  — степень компенсации. При низких температурах, когда дырками в  $v$ -зоне можно пренебречь, уравнение электронейтральности имеет вид:  $N_{-1} = KN$ . При этом перенос дырок между акцепторами в зарядовых состояниях (0) и (-1) осуществляется туннельным прыжковым образом без участия состояний  $v$ -зоны.

Пусть в изотермических условиях к кристаллическому образцу приложено вдоль оси  $Ox$  внешнее электрическое поле, напряженность которого  $E = -d\varphi/dx$  определяется градиентом потенциала  $\varphi$ . Плотность постоянного прыжкового тока  $J_h$ , когда боровский радиус локализации дырки на акцепторе много меньше средней длины прыжка  $R_h$ , определяется следующим выражением [1–3]:

$$J_h = \frac{q}{2V} \sum_{\alpha, \beta} (x_\beta - x_\alpha) [f_\alpha (1 - f_\beta) \Gamma_{\alpha, \beta} - f_\beta (1 - f_\alpha) \Gamma_{\beta, \alpha}], \quad (1)$$

где  $q$  — модуль заряда электрона;  $V$  — объем образца; индексы  $\alpha, \beta = 1, 2, 3, \dots, NV$  нумеруют все акцепторы;  $(x_\beta - x_\alpha)$  — проекция вектора, соединяющего акцепторы  $\beta$  и  $\alpha$ , на направление внешнего поля;  $f_\alpha$  — средняя вероятность того, что акцептор под номером  $\alpha$  находится в зарядовом состоянии (0);  $\Gamma_{\alpha, \beta}$  — вероятность прыжка дырки с акцептора  $\alpha$  на акцептор  $\beta$  в единицу времени;  $dJ_h/dx = 0$ .

В случае прыжков по ближайшим соседям, как известно [3–6], прыжковую проводимость  $\sigma_h$  на постоянном токе в некоторой области температур можно

представить в виде

$$\sigma_h = \frac{1}{\rho_h} = \sigma_3 \exp\left(-\frac{\varepsilon_3}{kT}\right), \quad (2)$$

где  $\sigma_3 = 1/\rho_3$  — предэкспоненциальный множитель,  $\varepsilon_3$  — энергия активации прыжкового переноса зарядов,  $kT$  — тепловая энергия.

Измерения  $\sigma_h$  обычно проводятся при фиксированных внешнем давлении  $p$  и температуре  $T$ . Тогда  $\sigma_h = \sigma_3 \exp[-(h_3 - s_3 T)/kT]$ , где  $h_3$  и  $s_3$  — энтальпия и энтропия активации прыжков дырки. При учете термодинамического тождества  $\partial h_3/\partial T = T(\partial s_3/\partial T)$  по [7] имеем:  $h_3(T) = -k \partial \ln(\sigma_h/\sigma_3)/\partial(1/T) = \varepsilon_3 + p\nu_3$ , где  $\nu_3$  — среднее изменение "объема" двух акцепторов при прыжке дырки между ними. В ковалентном кристалле деформацией решетки и возбужденными состояниями нейтрального акцептора при низких температурах можно пренебречь:  $p\nu_3 \ll \varepsilon_3$ . Тогда приведенная (безразмерная) энергия активации  $\omega_3 = \partial \ln(\sigma_h/\sigma_3)/\partial \ln T = h_3/kT$  примерно равна  $\varepsilon_3/kT$ .

В данной работе нас будет интересовать лишь область значений  $N$ ,  $K$  и  $T$ , где реализуется только режим прыжков дырок между ближайшими по расстоянию акцепторами (nearest neighbor hopping) [3,8], когда  $\varepsilon_3$  слабо зависит от температуры.

Заметим, что полностью теоретически рассчитать прыжковую электропроводность  $\sigma_h$  для этого режима в виде (2) без каких-либо неопределенных параметров непросто. Так, в работах Эфроса и Шкловского [3,8] в рамках теории протекания дан лишь вывод экспоненциального множителя в зависимости  $\rho_3$  от концентрации основной примеси

$$\rho_3 = \rho_0 \exp\left(\frac{\delta}{a_i N^{1/3}}\right), \quad (3)$$

где  $\rho_0$  — некоторая неизвестная степенная функция  $N$  и  $T$ ; значение параметра  $\delta(K)$  слабо возрастает с

ростом степени компенсации (например,  $\delta(0) = 1.73$ ,  $\delta(0.35) \approx 1.8$ );  $a_i$  — радиус локализации дырки на уединенном акцепторе.

Согласно Эфросу и Шкловскому [8], энергия активации прыжковой электропроводности  $\varepsilon_3$  немонотонно зависит от степени компенсации  $K$ , плавно достигая минимума в области умеренных компенсаций  $K \approx 0.5$ . Так, при температурах и уровнях легирования, удовлетворяющих неравенству  $0.3 \leq q^2 N^{2/3} a_i / (4\pi\epsilon kT) \leq 1$ , где  $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость нелегированного кристалла, численное моделирование [9] дает для значения  $K \approx 0.35$  независимую от температуры (постоянную) энергию активации

$$\varepsilon_3 \approx 0.7 \frac{q^2 N^{1/3}}{4\pi\epsilon}. \quad (4)$$

Формула (4), однако, лишь качественно согласуется с экспериментальными данными по нейтронно-легированному Ge:Ga с умеренной компенсацией, да и то лишь при слабом легировании [5,6] (см. также рис. 2).

С другой стороны, при описании прыжковой электропроводности в кристаллах Ge и Si  $n$ -типа Конвелл в [10] было введено представление о хаотически распределенных примесных атомах легированного полупроводника в виде подрешетки. Пара — нейтральный и положительно заряженный доноры — рассматривалась ею как молекулярный ион  $H_2^+$ , погруженный в среду с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ , а проводимость, как предполагалось, осуществлялась прыгающими (туннелирующими) между такими парами электронами. При этом, однако, не учитывался энергетический разброс уровней доноров по энергиям (частный случай модели Андерсона [8]), т.е. все доноры считались "резонансными", что фактически соответствует условию  $kT > \varepsilon_3$ . Развивая решеточную модель, Цавинский в [11] учел, что не все ионизированные доноры участвуют в прыжковой проводимости, а лишь часть из них, слабо "связанная" с компенсирующими акцепторами. Это позволило получить аналитическое выражение для  $\sigma_h$  в виде (2), соответствующее экспериментальным данным лишь по порядку величины.

Отметим, что влияние на  $\sigma_h$  примесных атомов, которые рассеивают туннелирующей между двумя донорами электрон, было учтено в [12] для области прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (variable range hopping).

В настоящей работе будет дан вывод уравнения для плотности прыжкового тока  $J_h$  по простой кубической решетке из основных и компенсирующих примесных атомов в ковалентном кристалле, сделан квазиклассический расчет прыжковой электропроводности по ближайшим соседям, учитывающий конечную ширину примесной зоны, и в заключение проведено сравнение результатов расчетов с имеющимися экспериментальными данными по умеренно компенсированному нейтронно-легированному Ge:Ga.

## 1. Плотность постоянного прыжкового тока в простой кубической решетке примесей

Предположим, что основная легирующая примесь (акцепторы) с концентрацией  $N = N_0 + N_{-1}$  и компенсирующая (доноры) с концентрацией  $KN$  формируют в кристаллической матрице нестехиометрическую простую кубическую решетку с периодом трансляции  $R_h = [N(1+K)]^{-1/3}$ . В ней у каждого примесного атома имеется шесть ближайших соседей (первая координационная сфера примесной решетки). Для определенности ребро куба элементарной ячейки примесной решетки будем полагать ориентированным параллельно оси  $OX$ , т.е. внешнему электрическому полю. Примем, что прыжки дырок происходят только между ближайшими акцепторами в зарядовых состояниях (0) и (-1), т.е. длина прыжка дырки фиксирована и равна  $R_h$ . Кристаллическая матрица рассматривается как сплошная среда с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ .

Средние вероятности того, что в произвольном узле примесной решетки с координатой  $x$  находится нейтральный акцептор, а в соседнем узле с координатой  $(x+R_h)$  — ионизованный акцептор, есть  $fN_0(x)/N$  и  $fN_{-1}(x+R_h)/N$  соответственно, где  $f = 1/(1+K)$  — корреляционный множитель — доля атомов основной примеси в узлах примесной решетки. Аналогично для акцептора в зарядовом состоянии (0) с координатой  $(x+R_h)$  вероятность иметь ближайшим соседом с координатой  $x$  акцептор в зарядовом состоянии (-1) есть  $fN_{-1}(x)/N$ . Поверхностные концентрации нейтральных акцепторов на перпендикулярных оси  $OX$  плоскостях примесной решетки, проходящих через узлы с координатами  $x$  и  $(x+R_h)$ , суть  $N_0(x)R_h$  и  $N_0(x+R_h)R_h$ .

Разность между числом дырок, осуществляющих прыжки по акцепторам в направлении электрического поля и против него, определяет плотность прыжкового тока (ср. с формулой (1))

$$J_h = qfR_h \left[ N_0(x) \frac{N_{-1}(x+R_h)}{N} \Gamma(x; x+R_h) - N_0(x+R_h) \frac{N_{-1}(x)}{N} \Gamma(x+R_h; x) \right], \quad (5)$$

где  $\Gamma(x; x+R_h)$  и  $\Gamma(x+R_h; x)$  — зависящие от координаты  $x$  и расстояния  $R_h$  между узлами примесной решетки частоты прыжков дырки в направлении электрического поля и против него соответственно;  $N_0(x) + N_{-1}(x) = N$ .

В отсутствие внешнего электрического поля средняя частота прыжков дырки в одном направлении есть  $\Gamma(x; x+R_h) = \Gamma(x+R_h; x) = \Gamma_h/2$ . Ток при этом равен нулю.

Для случая слабых электрических полей, ограничиваясь в разложении  $N_0(x+R_h)$ ,  $N_{-1}(x+R_h)$  и  $\Gamma$  по параметру примесной решетки  $R_h$  лишь линейными

слагаемыми, имеем

$$N_0(x + R_h) \approx N_0(x) + \frac{dN_0(x)}{dx} R_h,$$

$$N_{-1}(x + R_h) \approx N_{-1}(x) + \frac{dN_{-1}(x)}{dx} R_h,$$

$$\Gamma(x, x + R_h) - \Gamma(x + R_h, x) \approx \frac{d\Gamma}{dx} R_h = -\frac{d\Gamma}{d\varphi} ER_h,$$

где  $\varphi(x)$  — электрический потенциал внешнего поля  $E = -d\varphi/dx$ .

Таким образом, из (5) в линейном приближении получаем плотность прыжкового тока дырок по акцепторам

$$\begin{aligned} J_h &= qN_h \left[ M_h E + D_h \frac{d}{dx} \ln \left( \frac{N_0}{N_{-1}} \right) \right] \\ &= \sigma_h E - qD_h \frac{dN_{-1}}{dx}, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $N_h(x) = N_0(x)N_{-1}(x)/N$  — эффективная концентрация дырок, осуществляющих прыжки между акцепторами в зарядовых состояниях (0) и (-1),  $D_h = fR_h^2\Gamma_h/2$  — коэффициент диффузии<sup>1</sup>;  $M_h = -fR_h^2 d\Gamma/d\varphi > 0$  — прыжковая подвижность дырок;  $\sigma_h = qN_h M_h$  — прыжковая электропроводность;  $dJ_h/dx = 0$ .

Согласно [14], отношение коэффициента диффузии осуществляющих прыжки дырок к их подвижности  $D_h/M_h = \xi_h kT/q$  может несколько превышать величину  $kT/q$ , даваемую соотношением Эйнштейна. Величина  $\xi_h \geq 1$  характеризует различие влияния флуктуаций электростатического потенциала в кристалле на коэффициент диффузии и подвижность дырок, осуществляющих прыжки (см. далее). Тогда с учетом представления прыжковой электропроводности в форме (2) из (6) следует

$$\sigma_h = qN_h M_h = \frac{q^2 K (1 - K) N R_h^2 \Gamma_h}{2(1 + K) \xi_h kT} = \sigma_3 \exp \left( -\frac{\varepsilon_3}{kT} \right). \quad (7)$$

Для определения зависимости проводимости  $\sigma_h$  от значений  $N$ ,  $K$ ,  $T$  следует найти две неизвестные пока в формуле (7) функции:  $\xi_h \geq 1$  в модифицированном соотношении Эйнштейна и среднюю частоту прыжков  $\Gamma_h$  дырок между акцепторами. Этому посвящены два следующих раздела.

## 2. Среднеквадратичная флуктуация электростатического потенциала

Будем считать, что энергетический разброс  $\nu = (E_a - \bar{E}_a)/kT$  уровней акцепторов относительно среднего, нормированный на тепловую энергию, имеет

<sup>1</sup> По аналогии с диффузией атомов в кристалле кубической сингонии [13] коэффициент диффузии дырок по акцепторам  $D_h$  не зависит от направления в рассматриваемой примесной решетке.

нормальную (гауссову) плотность распределения

$$g(\nu, Z) = \frac{1}{Z\sqrt{2\pi}} \exp \left( -\frac{\nu^2}{2Z^2} \right), \quad (8)$$

где  $\bar{E}_a > 0$  — средняя энергия термической ионизации нейтрального акцептора, отсчитываемая от потолка  $\nu$ -зоны нелегированного кристалла,  $ZkT = W$  — среднеквадратичная флуктуация энергии ионизации нейтральных акцепторов (энергии сродства к дырке отрицательно заряженных акцепторов) по примесной решетке.

С учетом (8) уравнение электронейтральности кристалла принимает вид

$$\begin{aligned} N_{-1} &= N \int_{-\infty}^{+\infty} g(\nu, Z) f_{-1}(\nu, y_F) d\nu \\ &= N \bar{f}_{-1} = N(1 - \bar{f}_0) = KN, \end{aligned} \quad (9)$$

где  $f_0(\nu, y_F) = 1 - f_{-1} = [1 + \exp(y_F - \nu)]^{-1}$  — вероятность того, что акцептор с энергией ионизации  $E_a = \bar{E}_a + \nu kT$  находится в нейтральном зарядовом состоянии (заполнен дыркой);  $E_F = \bar{E}_a + (y_F + \ln \beta_a) kT > 0$  — уровень Ферми;  $\beta_a$  — фактор вырождения уровня акцептора ( $\beta_a = 4$  для атомов Ga в Ge);  $\bar{f}_{-1} = N_{-1}/N = 1 - \bar{f}_0 = K$  — средняя по примесной решетке вероятность того, что случайно выбранный акцептор находится в зарядовом состоянии (-1). Числа  $\nu$  и  $y_F$  задают (в единицах тепловой энергии  $kT$ ) положение энергетического уровня акцептора и уровня Ферми относительно центра акцепторной зоны.

Эффективная ширина акцепторной зоны  $W$  при учете только кулоновского взаимодействия ионизованного акцептора с ионами в 1-й и 2-й координационных сферах примесной решетки по модели [15] равна

$$\begin{aligned} W &= \left( \sum_{i=1}^6 P_i U_i^2 + \sum_{j=1}^{12} P_j U_j^2 \right)^{1/2} \\ &= \frac{q^2 \sqrt{24}}{4\pi\varepsilon} \left( \frac{K}{1+K} \right)^{1/2} [N(1+K)]^{1/3}, \end{aligned} \quad (10)$$

где  $P_i = P_j = 2K/(1+K) = 2Kf$  — вероятность того, что около выделенного иона любой из 18 узлов примесной решетки (в 1-й и 2-й координационных сферах) занят ионизованным акцептором или донором;  $|U_i| = |U_j| \sqrt{2} = q^2/(4\pi\varepsilon R_h)$  — модуль кулоновской энергии взаимодействия выделенного иона с расположенными на расстоянии  $R_h$  и  $R_h \sqrt{2}$  ионами в примесной решетке; использовано, что средняя по примесной решетке энергия взаимодействия ионов равна нулю:  $\sum_{i=1}^6 P_i U_i + \sum_{j=1}^{12} P_j U_j = 0$ .

Отметим, что роль доноров в примесной решетке не ограничивается только блокировкой возможных путей прыжковой миграции дырок по акцепторам. Своим кулоновским полем они вносят вклад в разброс энергетических уровней акцепторов, что и учитывается

в формуле (10). Интересно заметить, что число 18, учитываемых в настоящей работе при расчете ширины зоны  $W$  соседей из первых двух координационных сфер, близко к среднему числу  $15.47 \pm 3.27$  геометрических соседей, определенных по методу полиэдров Вороного у каждого акцептора при случайном распределении всех примесей по кристаллу (см. [16]).

Понятно, что при увеличении числа координационных сфер, учитываемых в кулоновском взаимодействии с выделенным ионом, значение  $W$  также возрастает. Однако при расстояниях между ионами больших или порядка  $R_h$  необходимо учитывать экранирование кулоновского поля (см. далее).

По [14] обратное значение величины  $\xi_h$  в модифицированном соотношении Эйнштейна есть

$$\frac{1}{\xi_h} = \frac{M_h kT}{D_h q} = \frac{1}{K(1-K)} \int_{-\infty}^{+\infty} g(\nu, Z) f_0(\nu, y_F) f_{-1}(\nu, y_F) d\nu. \quad (11)$$

Из (10) и (11) следует, что при низких температурах ( $W \gg kT$ ) отношение  $D_h/M_h$  определяется шириной акцепторной зоны  $W$  и степенью заполнения ее дырками, но не зависит от  $T$  (см. далее). Это коррелирует с результатами моделирования методом Монте-Карло температурной зависимости отношения  $D_n/\mu_n$  для электронов проводимости в хвосте плотности состояний  $c$ -зоны [17].

Средняя энергия ионизации  $\bar{E}_a$  определяет величину боровского радиуса  $a_H$  нейтрального водородоподобного акцептора [15] (без учета сдвига и флуктуаций энергии потолка  $\nu$ -зоны)

$$\bar{E}_a = \frac{q^2}{8\pi\epsilon a_H} = I_a - \frac{3q^2}{16\pi\epsilon(\lambda + R_h)}, \quad (12)$$

где  $I_a$  — энергия ионизации одиночного (изолированного) акцептора,  $R_h = [N(1+K)]^{-1/3}$  — минимально возможное расстояние между ионами в примесной решетке (радиус 1-й координационной сферы),  $\lambda$  — длина экранирования электростатического поля [14]

$$\lambda^{-2} = q^2 N K (1-K) / (\epsilon k T \xi_h). \quad (13)$$

Отметим, что описываемый формулой (12) сдвиг центра акцепторной зоны  $\bar{E}_a$  к потолку  $\nu$ -зоны объясняется уменьшением энергии сродства ионизованного акцептора к дырке  $\nu$ -зоны из-за экранирования ионов дырками, прыгающими по акцепторам [15].

Для высоких температур ( $W \leq kT$ ) из (11) с учетом (8)–(10) следует, что соотношение Эйнштейна выполняется в его классическом варианте ( $\xi_h \approx 1$ ); длина экранирования  $\lambda^{-2} = q^2 N K (1-K) / (\epsilon k T)$ ; уровень Ферми  $y_F = \ln[K/(1-K)]$ . Это соответствует результату работ [18,19].

Для низких температур ( $W \gg kT$ ) из (11), согласно [14], имеем

$$\xi_h \approx K(1-K) Z \sqrt{2\pi} \exp(\eta^2), \quad (14)$$

так что из (13) получаем  $\lambda^2 = \epsilon W \sqrt{2\pi} \exp(\eta^2) / (q^2 N)$ , где  $\eta \sqrt{2} = y_F / Z$  есть отношение уровня Ферми  $y_F = (E_F - \bar{E}_a - kT \ln \beta_a) / kT$  к нормированной на  $kT$  ширине акцепторной зоны  $Z = W/kT$ . Величина  $\eta$  находится из уравнения электронейтральности (9) при  $Z \gg 1$  в виде

$$K = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\eta\sqrt{2}} \exp\left(\frac{-\nu^2}{2}\right) d\nu = \frac{1}{2} [1 + \operatorname{erf}(\eta)]. \quad (15)$$

Апробацию формул (12)–(15) можно провести следующим образом. Оценим критическую концентрацию основной примеси  $N_c$ , при которой акцепторная зона сливается с валентной. Из (12) следует, что при  $T \rightarrow 0$  К, когда уровень Ферми касается потолка  $\nu$ -зоны ( $E_F = \bar{E}_a + (y_F + \ln \beta_a) kT = 0$ ), выполняется соотношение  $y_F / Z = \eta \sqrt{2} = -\bar{E}_a / W$ . Численное решение уравнения  $\eta \sqrt{2} = -\bar{E}_a / W$  с учетом (10) для нейтронно-легированного Ge:Ga с  $K = 0.35$  дает концентрацию атомов галлия  $N_c^* \approx 5.2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Она оказывается в несколько раз выше экспериментального значения критической для перехода изолятор–металл концентрации  $N_c = 1.85 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  для этой системы [20] в соответствии с существующими взглядами на то, что переход происходит внутри самой акцепторной зоны до ее слияния с  $\nu$ -зоной.

### 3. Средняя частота прыжков дырки между ближайшими соседями

Вследствие тепловых флуктуаций (поглощение или испускание фононов) и переходов дырок между локализованными состояниями акцепторов их энергетические уровни изменяются во времени. Будем полагать, что прыжок дырки между двумя акцепторами в зарядовых состояниях (0) и (–1) может произойти лишь при обеспечиваемом поглощением или испусканием фонона ”случайном совпадении уровней” [21] этих акцепторов. Считаем это условие не только необходимым, но и достаточным. Оно выполняется тогда, когда энергия ионизации нейтрального акцептора равна энергии сродства к дырке  $\nu$ -зоны находящегося на расстоянии  $R_h = [N(1+K)]^{-1/3}$  ионизованного акцептора.

Число переходов дырки между акцепторами за один случай совпадения уровней  $E_{a1} = \bar{E}_a + \nu_1 kT$  и  $E_{a2} = \bar{E}_a + \nu_2 kT$  равно целой части отношения продолжительности  $t_i(\nu)$  одного акта совпадения уровней ( $\nu_1 = \nu_2 = \nu$ ) ко времени одного акта туннелирования  $\tau(\nu)$ . Положим, что за промежуток времени  $t$  суммарная продолжительность всех случаев совпадения энергетических уровней есть  $t_c(\nu) = \sum_i t_i(\nu)$ . Пусть вероятность

того, что при совпадении уровней двух ближайших акцепторов произойдет ровно  $j$  переходов дырки между ними, дается распределением Пуассона [22,23]

$$P\{j\} = \frac{(t_c(\nu)/\tau(\nu))^j}{j!} \exp\left(-\frac{t_c(\nu)}{\tau(\nu)}\right), \quad (16)$$

где  $t_c(\nu)/\tau(\nu) = \sum_{j=0}^{\infty} jP\{j\}$  — среднее число переходов дырки между ближайшими акцепторами;  $\tau(\nu)$  — время одного туннельного перехода дырки с нейтрального на отрицательно заряженный акцептор;  $j = 0, 1, 2, \dots$

Тогда частота прыжков дырки между двумя акцепторами при случайном выравнивании их энергетических уровней  $E_t = \bar{E}_a + \nu kT$  за время  $t$  есть

$$\Gamma(\nu, y_F) = \frac{1}{t} \sum_{j=0}^{\infty} jP\{j\} = \frac{t_c(\nu)}{t\tau(\nu)}. \quad (17)$$

Из теории марковских цепей [22,23] следует, что при наблюдении процесса перехода дырки между двумя акцепторами в течение длительного интервала времени ( $t \gg \tau(\nu)$ ) доля времени, проведенного ими в одном из двух возможных состояний (совпадение или несовпадение энергетических уровней), приблизительно равна стационарной вероятности пребывания в этом состоянии. Корреляцией между местоположением в примесной решетке и энергетическим уровнем акцептора пренебрегаем. Поэтому отношение  $t_c(\nu)/t$  определяется вероятностью того, что энергетические уровни двух соседних акцепторов в зарядовых состояниях (0) и (-1) имеют значение  $\nu$  (выравнены)

$$\frac{t_c(\nu)}{t} = P(\nu, y_F) = \frac{f_0(\nu, y_F)f_{-1}(\nu, y_F)}{K(1-K)}, \quad (18)$$

где  $f_0(\nu, y_F) = [1 + \exp(y_F - \nu)]^{-1}$  — вероятность того, что один из акцепторов пары с энергетическим уровнем  $\bar{E}_a + \nu kT$  заполнен дыркой,  $f_{-1}(\nu, y_F) = [1 + \exp(\nu - y_F)]^{-1}$  — вероятность того, что второй акцептор с таким же энергетическим уровнем находится в зарядовом состоянии (-1).

В пренебрежении эффектами перекрытия волновых функций уровень туннелирования  $E_t = \bar{E}_a + \nu kT$ , отсчитанный от потолка  $\nu$ -зоны нелегированного кристалла, определяет радиус  $a_t = q^2/(8\pi\epsilon E_t)$  локализации дырки на акцепторе с энергией ионизации  $E_t$ . Для центра акцепторной зоны ( $\nu = 0$ ) это — боровский радиус  $a_t = a_H = q^2/(8\pi\epsilon \bar{E}_a)$ .

В рамках теории молекулярного иона водорода ( $H_2^+$ ) [24] время туннелирования дырки между двумя акцепторами на расстоянии  $R_h$  при совпадении их энергетических уровней ( $\nu_1 = \nu_2 = \nu$ ) можно оценить как [25,26]

$$\tau(\nu) = \frac{\pi\hbar}{\delta E_{0,-1}}, \quad (19)$$

где

$$\delta E_{0,-1} = 4E_t \frac{\rho(1+\rho) \exp(-\rho) - [1 - (1+\rho) \exp(-2\rho)]S}{\rho(1-S^2)} \quad (20)$$

— величина "расщепления" уровня туннелирования  $E_t = \bar{E}_a + \nu kT = q^2/(8\pi\epsilon a_t)$ ;  $\rho = R_h/a_t$ ;  $S = (1 + \rho + \rho^2/3) \exp(-\rho)$ ;  $\hbar$  — постоянная Планка.

Усредненная по энергетическому распределению уровней частота прыжков дырки между акцепторами в обоих направлениях оси  $OX$  с учетом (17)–(19) представляется в виде

$$\Gamma_h = \frac{1}{3} \int_{-\infty}^{+\infty} \Gamma(\nu, y_F) d\nu = \frac{1}{3} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{g(\nu, Z)P(\nu, y_F)}{\tau(\nu)} d\nu, \quad (21)$$

где множитель  $1/3$  обусловлен тем обстоятельством, что формулы (17) и (18) определяют частоту прыжков и вероятность выравнивания уровней двух ближайших акцепторов независимо от направления в примесной решетке, в то время как  $\sigma_h$  определяется равновесной частотой  $\Gamma_h$  прыжков дырки в одном из трех равновероятных направлений (ось  $OX$ ).

Время туннелирования  $\tau(\nu)$  по (19), (20) монотонно возрастает с величиной  $\nu$  (при смещении уровня туннелирования  $E_t$  в глубь запрещенной зоны кристалла). Функция  $g(\nu, Z)P(\nu, y_F)$  при  $W \gg kT$  имеет максимум при  $\nu = y_F$ . Это позволяет вынести  $\tau(\nu)$  из-под знака интеграла в (21) при значении  $\nu = y_F$ . Таким образом, с учетом (11) средняя по примесной решетке частота прыжков дырки

$$\begin{aligned} \Gamma_h &\approx \frac{1}{3\tau_F K(1-K)} \int_{-\infty}^{+\infty} g(\nu, Z) f_0(\nu, y_F) f_{-1}(\nu, y_F) d\nu \\ &= \frac{1}{3\tau_F \xi_h} \equiv \Gamma_3 \exp\left(-\frac{\epsilon_3}{kT}\right), \end{aligned} \quad (22)$$

где  $\Gamma_3 \equiv 1/[3\tau(y_F)] \equiv 1/(3\tau_F)$  — частота туннелирования дырки между акцепторами, расположенными вдоль оси  $OX$  на расстоянии  $R_h$ , в зарядовых состояниях (0) и (-1) с энергетическими уровнями  $E_t = \bar{E}_a + y_F kT = \bar{E}_a + W\eta\sqrt{2}$ . Число  $\eta\sqrt{2} = y_F/Z = (E_F - \bar{E}_a - kT \ln \beta_a)/W$  зависит только от степени компенсации  $K$  и находится в этом случае из (15).

#### 4. Прыжковая проводимость с постоянной длиной прыжка

Исходя из представления прыжковой электропроводности  $\sigma_h = qN_h M_h$  с постоянной длиной прыжка в определенном интервале температур в виде  $\sigma_h = \sigma_3 \exp(-\epsilon_3/kT)$ , из (7) с учетом (22) получаем для ее предэкспоненциального множителя

$$\sigma_3 = \frac{1}{\rho_3} = \frac{q^2 K(1-K) N R_h^2}{2(1+K) \xi_h kT} \Gamma_3. \quad (23)$$

Для низких температур ( $Z = W/kT \gg 1$ ) из (23) и (14) следует

$$\rho_3 = \frac{24\sqrt{3\pi K}}{4\pi\epsilon} (1+K)^{3/2} \tau_F \exp(\eta^2), \quad (24)$$

где  $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость кристаллической матрицы, в которую погружена примесная решетка с периодом трансляции  $R_h$ ;  $\tau_F$  — время туннелирования дырки между двумя акцепторами при совпадении их энергий на уровне  $E_t = \bar{E}_a + W\eta\sqrt{2}$ .

Перейдем теперь к энергии активации прыжковой проводимости. Согласно формулам (22) и (7), она определяется следующим соотношением:

$$\epsilon_3 = -kT \ln(\Gamma_h/\Gamma_3) = kT \ln \xi_h. \quad (25)$$

При  $W \ll kT$  из (11) следует  $\xi_h \rightarrow 1$ , так что по (25) имеем  $\epsilon_3 \ll kT$ .

При  $Z = W/kT \gg 1$  из (25) с учетом (14) получаем

$$\epsilon_3 \approx kT [\eta^2 + \ln(Z\sqrt{2\pi K}(1-K))], \quad (26)$$

где  $2K = 1 + \operatorname{erf}(\eta)$ .

Как видно, энергия активации прыжков дырок растет при увеличении ширины акцепторной зоны  $W$  и уменьшается при понижении температуры. Приведенная же энергия активации прыжковой проводимости  $\omega_3 = \partial \ln(\sigma_h/\sigma_3)/\partial \ln T \approx \epsilon_3/kT = \ln \xi_h$  уменьшается с ростом температуры, что соответствует эксперименту на системе Ge:Ga [5,6].

Согласно (18) и (21), усредненная по примесной решетке стационарная вероятность совпадения ("резонанса") двух бесконечно узких энергетических уровней нейтрального и отрицательно заряженного акцепторов есть  $\int_{-\infty}^{+\infty} g(\nu, Z) P(\nu, y_F) d\nu$ . Однако с ростом концентрации  $N = N_0 + N_{-1}$  энергетические уровни акцепторов  $\nu_1$  и  $\nu_2$  становятся квазистационарными (уширяются), поскольку туннелируемый дыркой барьер становится более проницаемым. Тогда условие резонанса выполняется для уровней в интервале от  $\nu + \gamma$  до  $\nu - \gamma$ , где  $\gamma$  — величина полуширины уровня акцептора в единицах  $kT$ .

Кажется естественным предположить, что величина  $2\gamma$  коррелирует с расщеплением<sup>2</sup> уровней двух акцепторов  $\delta E_{0,-1}$  при "резонансе", т.е.  $2\gamma = C\delta E_{0,-1}/kT$ , где  $C \geq 0$  — подгоночный параметр. Параметр  $C$  формально учитывает возможность одновременного выравнивания уровней у данного нейтрального акцептора и более чем у одного из находящихся на расстоянии  $R_h$  от него отрицательно заряженных акцепторов [27,28]. Условие "резонанса" выполняется тем легче, чем меньше энергия флуктуации (фонона) необходима для выравнивания уширенных уровней акцепторов. Тогда частота прыжков

<sup>2</sup> Рассматривается диапазон далеких от перехода изолятор–металл концентраций  $N$ , для которых флуктуационный разброс энергетических уровней акцепторов  $W$  значительно больше интеграла перекрытия волновых функций дырки между состояниями соседних по примесной решетке акцепторов.

дырки между квазистационарными уровнями нейтрального и отрицательно заряженного акцепторов с учетом (18) принимает вид

$$\begin{aligned} \Gamma_h(\gamma) &= \frac{1}{3\tau_F K(1-K)} \int_{-\infty}^{+\infty} g(\nu, Z) f_0(\nu + \gamma) f_{-1}(\nu - \gamma) d\nu \\ &= \Gamma_3 \exp \left[ -\frac{\epsilon_3(\gamma)}{kT} \right]. \end{aligned}$$

Далее, используя (22), получаем, что энергия активации прыжкового переноса дырок при большой концентрации акцепторов есть

$$\begin{aligned} \epsilon_3(\gamma) &= -kT \ln \left[ \frac{1}{K(1-K)} \right. \\ &\quad \left. \times \int_{-\infty}^{+\infty} g(\nu, Z) f_0(\nu + \gamma) f_{-1}(\nu - \gamma) d\nu \right]. \quad (27) \end{aligned}$$

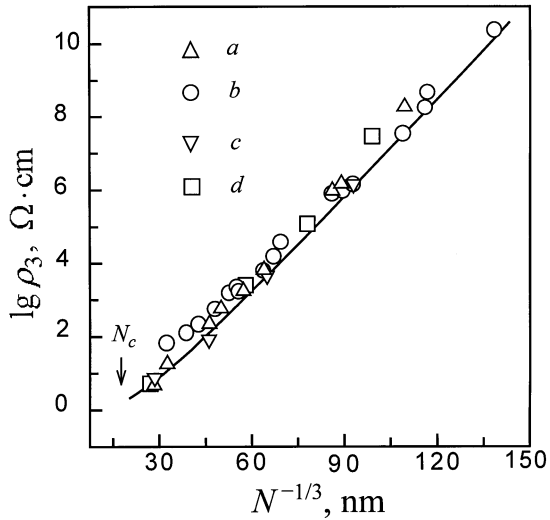
По (27) уменьшение  $\epsilon_3(\gamma)$  с ростом  $N$  наступает при прочих равных условиях раньше для основных примесей с большим боровским радиусом  $a_H$ . Заметим, что для слабо легированного кристалла ( $2\gamma = C\delta E_{0,-1}/kT \ll 1$ ) формула (27) переходит в (25).

Подчеркнем, что расчет  $\epsilon_3$  по формулам (25)–(27) применим в отсутствие корреляции между местоположением акцепторов в примесной решетке и разностью между энергиями их ионизации и сродства к дырке. Это условие лучше выполняется для промежуточных и больших степеней компенсации и/или при высоких температурах.

## 5. Сравнение с экспериментальными данными по нейтронно-легированному Ge:Ga с умеренной компенсацией

Нейтронно-легированный Ge:Ga характеризуется однородным распределением трансмутационных примесей и обладает умеренной компенсацией, которая, согласно [29], несколько зависит от спектра облучающих нейтронов. Используя разные флюенсы нейтронов, можно получить уникальную серию образцов с фиксированной компенсацией и различными уровнями легирования, перекрывающими обе стороны перехода изолятор–металл. Поэтому нейтронно-легированный Ge:Ga традиционно считается удобным модельным объектом, в частности для исследования механизмов прыжкового транспорта.

На рис. 1 представлен расчет  $\rho_3$  по (24) и данные [4,5,30,31], полученные с помощью аппроксимации экспериментальных зависимостей прыжкового электросопротивления  $\rho_h(T)$  в аррениусовском масштабе при температурах  $T_l \leq T \leq T_s$  (здесь  $T_l$  — низкотемпературная граница наибольших значений  $\epsilon_3$ , а



**Рис. 1.** Зависимость предельного прыжкового электросопротивления  $\rho_3 = 1/\sigma_3$  от концентрации атомов Ga в Ge;  $a, b, c, d$  — экспериментальные данные из работ [4,5,30,31] соответственно; сплошная линия — расчет по (24) при  $\epsilon_r = 15.4$ ,  $K = 0.35$ ,  $I_a = 11.32$  meV.

$T_s$  — низкотемпературная граница проявления насыщения прыжковой проводимости [5,6,32]) с последующей экстраполяцией к пределу  $1/T \rightarrow 0$ . Диэлектрическая проницаемость кристаллического Ge принималась равной  $\epsilon_r = 15.4$  [33]; энергия ионизации уединенного атома галлия  $I_a = 11.32$  meV [34,32]. Расчет времени  $\tau_F$  туннелирования дырки между двумя акцепторами в зарядовых состояниях (0) и (−1) проводился по формуле (19) при  $\nu = \nu_F$ . Как видим, имеется хорошее согласие на всей изоляторной стороне перехода изолятор–металл. Следует заметить, что прецизионные экспериментальные данные, строго говоря, показывают некоторые “выполживание” с приближением к концентрации Ga равной  $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , с последующим изломом в зависимости  $\rho_3(N)$  (рис. 1). Это, кстати, заставило авторов [5,6] ограничить область прыжкового транспорта, определяемого по [8] асимптотикой волновой функции легкой дырки на акцепторе, именно концентрацией  $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Так что, возможно, и сравнение данных настоящей работы с экспериментом следует тоже ограничить этой же концентрацией Ga.

С ростом степени компенсации энергетический уровень туннелирования дырки  $E_t$  смещается в глубь запрещенной зоны. Как следствие радиус локализации  $a_t$  уменьшается и становится меньше боровского радиуса  $a_H$ , а время туннелирования дырки между акцепторами возрастает. С учетом этого рассчитываемая по (24) зависимость величины  $\rho_3$  от степени компенсации  $K$ , как оказывается, также соответствует экспериментальным данным [35,36].

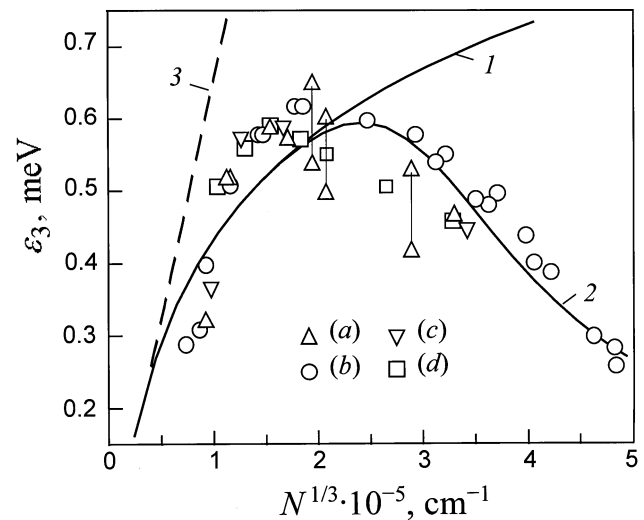
Экспериментальные данные для энергии активации  $\epsilon_3$  [4,5,30,31] и результаты расчета по (27) для Ge:Ga при  $T = 2.5$  K представлены на рис. 2. Указанная тем-

пература для анализируемого диапазона концентраций атомов Ga приблизительно соответствует середине интервала  $T_l \leq T < T_s$ , где наблюдаются наибольшие значения энергии активации перескоков дырок [5]. Величина  $2\gamma = C\delta E_{0,-1}/kT$  находилась по (20) для  $E_t = \bar{E}_a$ . Там же приведены расчеты для значений  $C = 0$  (кривая 1) и  $C = 1$  (кривая 2), а также результаты более ранних расчетов [8,9] (кривая 3). Видно, что учет конечной ширины уровней акцепторов позволяет удовлетворительно описать область промежуточных степеней легирования. Заметим, что в работах [5,6] уменьшение энергии активации в указанной области связывается с переходом к режиму прыжков с переменной длиной при достаточно низких температурах. Этот режим осуществляется по состояниям кулоновской щели на уровне Ферми, которая “схлопывается” в точке перехода изолятор–металл [27].

Обратим внимание на то, что расчет по формуле (27) позволяет также, начиная с области промежуточных значений компенсации, описать зависимость энергии активации от компенсации  $\epsilon_3(K)$ , качественно соответствующую экспериментальной [35,36]. Речь идет об области компенсаций, где с ростом  $K$  энергия активации прыжковой электропроводности возрастает.

Отметим также что, вычисления  $\rho_3$  по формуле (24) и  $\epsilon_3$  по (26) при температуре  $T \approx 2$  K близки к данным [37,38] для эпитаксиальных слоев  $n$ -GaAs ( $\epsilon_r = 12.4$ ) толщиной  $10\text{--}75 \mu\text{m}$  с концентрацией доноров  $N \approx 9 \cdot 10^{14}\text{--}8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $I_d \approx 7$  meV и степенью компенсации  $K \approx 0.2\text{--}0.8$ .

Таким образом, для нахождения прыжковой электропроводности по ближайшим по расстоянию водородоподобным примесям в ковалентных кристаллических



**Рис. 2.** Изменение энергии активации прыжковой проводимости  $\epsilon_3$  в нейтронно-легированном Ge:Ga с ростом концентрации основной примеси Ga ( $K \approx 0.35$ );  $a, b, c, d$  — данные из работ [4,5,30,31] соответственно (вертикальные штрихи показывают неопределенность величины  $\epsilon_3$  из-за ее уменьшения при понижении температуры); 1 — расчет для  $T = 2.5$  K при  $C = 0$ ; 2 —  $C = 1$ ; штриховая линия 3 — теория [8,9].

полупроводниках развита модель примесной решетки, формируемой всеми примесями: как основными, так и компенсирующими. Примесная решетка предполагалась простой кубической, а среднеквадратичная флуктуация энергии ионизации примесей — гауссовой. При расчете ширины примесной зоны учитывалось только кулоновское взаимодействие выделенного иона с ионами первой и второй координационных сфер решетки примесей. Корреляцией между местоположением акцептора и его энергетическим уровнем пренебрегалось, что оправдано для промежуточных и больших степеней компенсации и/или случая высоких температур.

Исходя из термодинамических соотношений, найдена вероятность совпадения энергетических уровней двух примесей (акцепторов) под действием тепловых (поглощение или испускание фонона) и электрических флуктуаций. Время туннелирования дырки вычислялось по модели ионизированной молекулы водорода  $H_2^+$ , т.е. считается, что прыжок дырок происходит только при резонансном совпадении уровней двух акцепторов. Длина прыжка полагалась равной постоянной примесной решетки  $R_h = [N(1 + K)]^{-1/3}$ . Получена связь частоты прыжков с концентрацией акцепторов и степенью их компенсации донорами. Важное обстоятельство состоит в том, что учтена конечная ширина уровней акцепторов, участвующих в туннельных процессах перескоков.

На основе модели дано количественное описание абсолютных значений предэкспоненциального множителя прыжковой проводимости  $\rho_3$  в трансмутационно легированных умеренно компенсированных кристаллах Ge:Ga и его зависимость от концентрации атомов галлия. Однако более интересно, на наш взгляд, подчеркнуть, что нашла свое количественное объяснение известная немонотонная зависимость энергии активации  $\varepsilon_3$  прыжкового переноса дырок от концентрации атомов Ga в рамках модели, учитывающей уменьшение  $\varepsilon_3$  с ростом концентрации основных примесей из-за увеличения проницаемости туннелируемого дыркой потенциального барьера.

## Список литературы

- [1] A. Miller, E. Abrahams. Phys. Rev. **120**, 3, 745 (1960).
- [2] И.П. Звягин. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. МГУ, М. (1984) с. 192.
- [3] Hopping Transport in Solids / Ed. by M. Pollak, B. Shklovskii. Elsevier, Amsterdam (1990).
- [4] H. Fritzsche, M. Cuevas. Phys. Rev. **119**, 4, 1238 (1960).
- [5] А.Г. Забродский, А.Г. Андреев, М.В. Алексеенко. ФТП **26**, 3, 431 (1992).
- [6] A.G. Zabrodskii, A.G. Andreev. Int. J. Modern Phys. **B8**, 7, 883 (1994).
- [7] А.И. Горшков. ЖТФ **46**, 8, 1718 (1976).
- [8] B.I. Shklovskii, A.L. Efros. Electronic Properties of Doped Semiconductors. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–N.Y.–Tokyo (1984).
- [9] Н.В. Лиен, Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. ФТП **13**, 11, 2192 (1979).
- [10] E.M. Conwell. Phys. Rev. **103**, 1, 51 (1956).
- [11] P. Csavinszky. Phys. Rev. **119**, 5, 1605 (1960).
- [12] Б.З. Спивак, В.А. Харченко, Б.И. Шкловский. ФТП **19**, 5, 799 (1985).
- [13] Дж.П. Старк. Диффузия в твердых телах. Энергия, М. (1980). С. 31. [Пер. с англ.: J.P. Stark. Solid State Diffusion. John Wiley&Sons Inc., N.Y.–London–Sydney–Toronto (1976)].
- [14] N.A. Poklonski, V.F. Stelmakh. Phys. Stat. Sol. (b) **117**, 93 (1983).
- [15] Н.А. Поклонский, А.И. Сягло, Г. Бискупски. ФТП **33**, 4, 415 (1999).
- [16] Н.Л. Лаврик, В.П. Волошин. ЖФХ **70**, 6, 1140 (1996).
- [17] S.D. Baranovskii, T. Faber, F. Hensel, P. Thomas. Phys. Stat. Sol. (b) **205**, 87 (1998).
- [18] N.A. Poklonski, V.F. Stelmakh, V.D. Tkachev, S.V. Voitkov. Phys. Stat. Sol. (b) **88**, K165 (1978).
- [19] А.А. Узakov, А.Л. Эфрос. ЖЭТФ **81**, 5(11), 1940 (1981).
- [20] A.G. Zabrodskii, A.G. Andreev, S.V. Egorov. Phys. Stat. Sol. (b) **205**, 61 (1998).
- [21] П. Нагельс. Электронные процессы переноса в аморфных полупроводниках. В кн.: Аморфные полупроводники / Под ред. М. Бродски. Мир, М. (1982). С. 146. [Пер. с англ.: P. Nagels. In: Topic in Applied Physics. Vol. 36. Amorphous Semiconductors. / Ed. by M.H. Brodsky. Springer–Verlag Berlin–Heidelberg–N.Y. (1979)].
- [22] Д. Кокс, У. Смит. Теория очередей. Мир, М. (1966). С. 51. [Пер. с англ.: D.R. Cox, W.L. Smith. Queues. London–N.Y. (1961)].
- [23] П. Уиттл. Вероятность. Наука, М. (1982). [Пер. с англ.: P. Whittle. Probability. Penguin Books, Cambridge (1970)].
- [24] А.С. Давыдов. Квантовая механика. Наука, М. (1973). С. 626.
- [25] Е.О. Кейн. Основные представления о туннелировании. В кн.: Туннельные явления в твердых телах / Под ред. Э. Бурштейна, С. Лундквиста. Мир, М. (1973). С. 9. [Пер. с англ.: E.O. Kane. In: Tunneling Phenomena in Solids / Ed. by Burstein, S. Lundquist. Plenum, N.Y. (1969)].
- [26] R. Landauer, Th. Martin. Rev. Mod. Phys. **66**, 1, 217 (1994).
- [27] А.Г. Забродский. УФН **168**, 7, 804 (1998).
- [28] D. Adler. Electronic Correlations, Polarons, and Hopping Transport. In: Handbook on Semiconductors. Vol. 1 / Ed. by T.S. Moss. Publ. Comp., Amsterdam, North-Holland. (1982). P. 805.
- [29] А.Г. Забродский, М.В. Алексеенко. ФТП **28**, 1, 168 (1994).
- [30] J.A. Chroboczek, H. Fritzsche, C.-L. Jiang, M. Pollak, R.L. Wild. Phil. Mag. **B44**, 6, 685 (1981).
- [31] А.Р. Гаджиев, И.С. Шлимак. ФТП **6**, 8, 1582 (1972).
- [32] А.Г. Андреев, В.В. Воронков, Г.И. Воронкова, А.Г. Забродский, Е.А. Петрова. ФТП **29**, 12, 2218 (1995).
- [33] T.G. Castner, N.K. Lee, H.S. Tan, L. Moberly, O. Sumko. J. low Temp. Phys. **38**, 3–4, 447 (1980).
- [34] Т.М. Лишниц. ПТЭ **1**, 10 (1993).
- [35] H. Fritzsche, M. Cuevas. Proc. Int. Conf. Semicond. Phys., Pub. Czech. Acad. Sci., Prague (1961). P. 222.
- [36] H.C. Thomas, B. Covington. J. Appl. Phys. **48**, 8, 3434 (1977).
- [37] H. Kahlert, G. Landwehr, A. Schlachetzki, H. Salow. Z. Phys. **B24**, 4, 361 (1976).
- [38] D. Lemoine, C. Pelletier, S. Rolland, R. Granger. Phys. Lett. **56A**, 6, 493 (1976).