

# Роль электростатических флуктуаций при переходе от зонной электропроводности к прыжковой в легированных полупроводниках (на примере $p\text{-Ge} : \text{Ga}$ )

© Н.А. Поклонский, С.А. Вырко, О.Н. Поклонская, А.Г. Забродский\*

Белорусский государственный университет,  
220030 Минск, Республика Беларусь

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

E-mail: poklonski@bsu.by

(Получена 16 ноября 2015 г. Принята к печати 23 ноября 2015 г.)

Развита электростатическая модель ионизационного равновесия между водородоподобными акцепторами и дырками  $v$ -зоны в кристаллических ковалентных полупроводниках  $p$ -типа. Область применимости модели — вся изоляторная сторона фазового перехода изолятор–металл (перехода Мотта). Плотность пространственного распределения атомов примесей (акцепторов и доноров), а также дырок по кристаллу считалась пуассоновской, а флуктуации их электростатической потенциальной энергии — гауссовыми. Модель учитывает эффект уменьшения энергии сродства ионизованного акцептора к дырке  $v$ -зоны, обусловленный экранированием иона (по Дебаю–Хюккелю) как свободными дырками  $v$ -зоны, так и локализованными, прыгающими между состояниями (0) и  $(-1)$  акцепторов в акцепторной зоне. Все доноры находятся в зарядовом состоянии  $(+1)$  и в экранировании напрямую не участвуют, но обеспечивают общую электрическую нейтральность образца. В квазиклассическом приближении получены аналитические выражения для среднеквадратичной флуктуации энергии дырки  $v$ -зоны  $W_p$  и эффективной ширины акцепторной зоны  $W_a$ . При расчете  $W_a$  учитывались только флуктуации, обусловленные кулоновским взаимодействием двух ближайших по расстоянию точечных зарядов (ионов примесей и дырок). Показано, что  $W_p$  меньше, чем  $W_a$ , так как электростатические флуктуации на масштабах, меньших средней дебройлевской длины волны свободной дырки, не проявляются. Порог делокализации для дырок  $v$ -зоны определяется суммой порога диффузионного протекания и обменной энергии дырок. Проведено вычисление концентрации свободных дырок  $v$ -зоны при температуре  $T_j$  перехода от зонной электропроводности на постоянном токе к прыжковой по акцепторным состояниям, получаемой из теоремы вириала. Определена зависимость дифференциальной энергии термической ионизации акцепторов (при температуре  $3T_j/2$ ) от их концентрации  $N$  и степени компенсации  $K$  (отношение концентраций доноров и акцепторов). Без использования каких-либо подгоночных параметров получено хорошее количественное согласие выполненных расчетов с данными по серии образцов нейтронно-трансмутационно легированного германия  $p$ -типа вплоть до перехода Мотта.

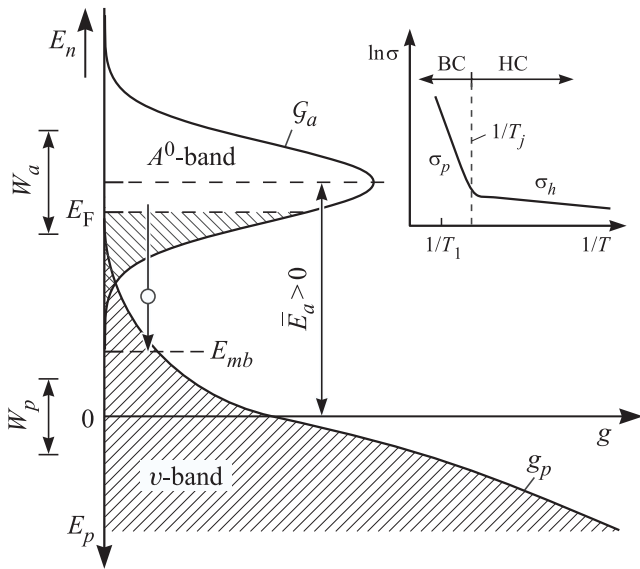
## 1. Введение

Необходимость учета различия в дисперсиях электростатической потенциальной энергии (так называемого потенциального рельефа) неподвижных ионов примесей и подвижных электронов в  $c$ -зоне (зоне проводимости) и/или дырок в  $v$ -зоне (валентной зоне) для сильно легированных кристаллов отмечалась в литературе давно [1–3]. Так, в работе [1] впервые показано, что сужение оптической ширины запрещенной энергетической зоны полупроводников вследствие их легирования примесями происходит лишь тогда, когда дырки и(или) электроны могут туннелировать под „горбы“ хаотического потенциального рельефа потолка  $v$ -зоны и/или дна  $c$ -зоны. Далее, в работе [4] (на основе представлений из работы [5]) теоретически исследовалось проявление флуктуационного электростатического потенциального рельефа в перколяционной электропроводности компенсированных невырожденных полупроводников. Показано, что потенциальный рельеф при уменьшении температуры увеличивается из-за уменьшения концентрации подвижных носителей заряда (тока), экранирующих

электростатический потенциал примесей. Этот вывод (см. [4]), однако, противоречит идее, изложенной в работе [6], о том, что при понижении температуры длина волны де Бройля среднестатистической дырки в  $v$ -зоне  $\lambda_{dB}$  увеличивается, и дырка „не замечает“ флуктуаций потенциальной энергии на расстояниях порядка  $\lambda_{dB}$ . Отметим, что в работе [6] явного аналитического выражения для амплитуды флуктуационного потенциала для дырок  $v$ -зоны (электронов  $c$ -зоны) не приводится (см. также [7,8]).

В квазиклассическом приближении зонной теории полупроводников (см., например, [9,10]) считается, что потенциальная энергия среднестатистической дырки в  $v$ -зоне мало изменяется на расстоянии порядка ее длины волны  $\lambda_{dB}$ . При этом существует критический уровень одноэлектронной энергии  $E_n$  (порог подвижности  $E_{mb}$  на рис. 1), ниже которого все квантовые состояния электронов (или дырок с энергией  $E_p$ ) в основном локализованы, а выше — в основном делокализированы [5–7].

Цель данной работы — в квазиклассическом приближении аналитически исследовать влияние, которое оказывают электростатические флуктуации потенциаль-



**Рис. 1.** Зависимость плотности одноэлектронных состояний  $g_p$  в легированном водородоподобными акцепторами кристаллическом полупроводнике  $p$ -типа от энергии дырки  $E_p$  (и электрона  $E_n$ ). На вставке — схема зависимости логарифма удельной электрической проводимости  $\ln \sigma$  на постоянном токе от обратной температуры  $1/T$ . При  $T = T_j$  зонная  $\sigma_p$  и прыжковая  $\sigma_h$  электропроводности равны.

ной энергии на ионизационное равновесие в окрестности температуры перехода от зонной электропроводности к прыжковой по примесям на постоянном токе в легированных полупроводниках. Задача сравнения результатов развитой теории с экспериментом решается на примере нейтронно-трансмутационно легированного  $p$ -Ge : Ga, для которого проведен численный расчет среднеквадратичных флуктуаций как энергетических уровней неподвижных водородоподобных акцепторов, так и потенциальной энергии подвижных дырок в  $v$ -зоне.

Схема температурной зависимости логарифма удельной электрической проводимости  $\ln \sigma$  от обратной температуры  $1/T$  в области перехода от зонной проводимости к прыжковой для трехмерных ковалентных кристаллических полупроводников  $p$ -типа показана на вставке рис. 1. Эмпирически установлено, что электрическая проводимость на постоянном токе может быть представлена в виде

$$\sigma = \sigma_p + \sigma_h, \tag{1}$$

где  $\sigma_p$  — зонная электропроводность, обусловленная делокализованными дырками  $v$ -зоны кристаллической матрицы,  $\sigma_h$  — прыжковая электропроводность, обусловленная прыжками дырок  $A^0$ -зоны между акцепторами в зарядовых состояниях (0) и (-1).

Режим зонной электропроводности дырок  $v$ -зоны (BC режим;  $\sigma = \sigma_p$ ) реализуется при высоких температурах  $T > T_j$ . При этом в среднем дырки  $v$ -зоны большую

часть времени движутся „свободно“ посредством туннелирования в кристаллической матрице между актами рассеяния на фонах и ионах примесей. Режим прыжкового переноса дырок между акцепторами (HC режим;  $\sigma = \sigma_h$ ) реализуется при низких температурах  $T < T_j$ . При этом в среднем дырки  $A^0$ -зоны большую часть времени локализованы и лишь изредка совершают прыжки с электрически нейтральных акцепторов на ионизованные. Дырки туннелируют между акцепторами сквозь кристаллическую решетку (матрицу) благодаря фонам, так что удельная прыжковая электропроводность  $\sigma_h$  экспоненциально (от  $1/T$ ) уменьшается при понижении температуры. Заметим, что в окрестности промежуточной температуры  $T_j$ , когда  $\sigma_p \approx \sigma_h$ , среднее время „оседлой жизни“ дырки в  $A^0$ -зоне примерно равно времени свободного „пролета“ дырки  $v$ -зоны между столкновениями (этот режим миграции дырок условно можно назвать „турбулентным“). При этом захват дырок из  $v$ -зоны акцепторами в зарядовом состоянии (-1) приводит к увеличению подвижности оставшихся в  $v$ -зоне дырок вследствие уменьшения концентрации рассеивающих их ионов [11–14].

Отметим, что в результате захвата акцепторами в зарядовом состоянии (-1) дырок из  $v$ -зоны и теплового выброса дырок с электрически нейтральных акцепторов в  $v$ -зону зарядовые состояния неподвижных акцепторов мигрируют в кристалле (даже если не реализуются прыжки дырок между акцепторами). Далее не рассматривается возможность перехода дырки из  $v$ -зоны на акцептор в зарядовом состоянии (0) с образованием акцептора в зарядовом состоянии (+1), а также возможность прыжкового перехода дырки между двумя электрически нейтральными акцепторами с образованием двух противоположно заряженных ионов. Эти две возможности образования акцепторов в зарядовом состоянии (+1) характерны для предельных случаев очень слабо компенсированных и, наоборот, очень сильно легированных полупроводников  $p$ -типа [15].

## 2. Статистика дырок валентной зоны и зарядовых состояний водородоподобных примесей в германии $p$ -типа

Рассмотрим трехмерный кристалл германия  $p$ -типа. Пусть  $p$  — концентрация дырок в  $v$ -зоне,  $N = N_0 + N_{-1}$  — суммарная концентрация акцепторов в зарядовых состояниях (0) и (-1),  $KN$  — концентрация доноров, полностью находящихся в зарядовом состоянии (+1). Тогда условие электрической нейтральности кристалла имеет вид [16]

$$p = N_{-1} - KN, \tag{2}$$

где  $0 < K < 1$  — степень компенсации акцепторов донорами. (Электрический заряд дырок и ионов примесей на

фоне кристаллической матрицы приводится в единицах элементарного заряда  $e$ ).

Средняя по кристаллическому образцу объема  $V$  концентрация всех дырок в  $v$ -зоне [5,16–18]:

$$p = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} g_p f_p dE_p, \quad (3)$$

где  $V$  — объем кристаллического образца,  $g_p$  — энергетическая плотность состояний дырок,  $f_p = \{1 + \exp[(E_p - E_F)/k_B T]\}^{-1}$  — функция Ферми–Дирака,  $E_p = E_{\text{kin}} + U_p$  — полная энергия дырки (сумма кинетической  $E_{\text{kin}}$  и потенциальной  $U_p$  энергий),  $E_F < 0$  — уровень Ферми (химический потенциал), отсчитанный от потолка  $v$ -зоны ( $E_p = 0$ ) нелегированного кристалла,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $k_B T$  — тепловая энергия. На рис. 1 заштрихованы заполненные электронами состояния  $v$ -зоны и зарядовые состояния  $(-1)$  акцепторов;  $E_{mb} < 0$  — порог подвижности для дырок  $v$ -зоны, стрелкой с кружком показан переход дырки из акцепторной зоны в  $v$ -зону на уровень дрейфовой подвижности  $E_{mb}$ , выше которого ( $E_p > E_{mb}$ ) дырки  $v$ -зоны делокализованы,  $E_n$  — одноэлектронная энергия.

Считается, что плотность распределения флуктуаций потенциальной энергии  $U_p$  дырки в  $v$ -зоне  $\mathcal{G}_p$  трехмерного кристалла гауссова [6]:

$$\mathcal{G}_p = \frac{1}{\sqrt{2\pi}W_p} \exp\left(-\frac{U_p^2}{2W_p^2}\right), \quad (4)$$

где  $W_p$  — среднеквадратичная флуктуация энергии дырки.

С учетом (4) в квазиклассическом приближении для энергетической плотности состояний дырок в  $v$ -зоне  $g_p$  имеем [5,16,18]

$$g_p = \frac{V(2m_p)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \int_{-\infty}^{E_p} \sqrt{E_p - U_p} \mathcal{G}_p dU_p, \quad (5)$$

где  $m_p$  — эффективная масса плотности состояний дырки в  $v$ -зоне германия,  $\hbar = h/2\pi$  — постоянная Планка.

Эффективная масса дырки  $m_p$  с учетом двух подзон  $v$ -зоны германия (тяжелых ( $h$ ) и легких ( $l$ ) дырок) равна [19]

$$m_p = (m_h^{3/2} + m_l^{3/2})^{2/3} \approx 0.35m_0,$$

где  $m_0$  — масса электрона в вакууме.

Средняя концентрация подвижных дырок  $v$ -зоны (определяет наряду с дрейфовой подвижностью электрическую проводимость на постоянном токе и стационарный эффект Холла) есть

$$p_{mb} = \frac{1}{V} \int_{E_{mb}}^{+\infty} g_p f_p dE_p, \quad (6)$$

где  $E_{mb}$  — порог дрейфовой подвижности (см. рис. 1),  $g_p$  дается формулой (5).

Средняя по объему кристаллического образца концентрация акцепторов в зарядовом состоянии  $(-1)$  записывается так [20,21]:

$$N_{-1} = N \int_{-\infty}^{+\infty} f_{-1} \mathcal{G}_a d(E_a - \bar{E}_a) = N \bar{f}_{-1} = N(1 - \bar{f}_0), \quad (7)$$

где  $\mathcal{G}_a$  — плотность распределения энергии уровней акцепторов  $E_a$  (относительно среднего значения  $\bar{E}_a$ ),  $f_{-1}$  — вероятность того, что произвольный акцептор с энергетическим уровнем  $E_a > 0$  выше потолка  $v$ -зоны ( $E_p = 0$ ) ионизован, т.е. находится в зарядовом состоянии  $(-1)$ .

Согласно [22,23], вероятность  $f_{-1}$  имеет вид:

$$f_{-1} = 1 - f_0 = \{1 + \beta_a \exp[(E_a + E_F)/k_B T]\}^{-1}, \quad (8)$$

где  $\beta_a = 4$  — фактор вырождения уровня  $E_a$  с учетом спина дырки, равного спину электрона, и двух подзон для дырок в  $v$ -зоне германия; возбужденные состояния акцепторов в зарядовом состоянии  $(0)$  не учитываем.

Входящую в формулу (7) плотность распределения  $\mathcal{G}_a$  уровней энергии акцепторов по кристаллу считаем гауссовой (ср. с записью  $\mathcal{G}_a$  в работе [24]):

$$\mathcal{G}_a = \frac{1}{\sqrt{2\pi}W_a} \exp\left(-\frac{(E_a - \bar{E}_a)^2}{2W_a^2}\right), \quad (9)$$

где  $W_a^2$  — дисперсия (разброс) энергетических уровней акцепторов,  $W_a$  и  $\bar{E}_a$  — эффективная ширина и центр  $A^0$ -зоны (рис. 1).

### 3. Положение центра акцепторной зоны и порога подвижности для дырок $v$ -зоны в запрещенной энергетической зоне $p$ -Ge

Следуя результатам работ [17,20,21], примем, что положение центра акцепторной зоны  $E_a$  относительно потолка  $v$ -зоны нелегированного кристалла определяется разностью энергий конечного состояния (ионизованный акцептор с экранирующим его облаком зарядов + дырка в  $v$ -зоне на пороге ее подвижности  $E_{mb}$ ) и начального состояния (электрически нейтральный акцептор):

$$\bar{E}_a = I_a + E_{\text{cor}} + E_{mb}, \quad (10)$$

где  $I_a$  — энергетический уровень уединенного (одиночного) акцептора;  $I_a = 11.32$  мэВ для атома галлия, замещающего в узле кристаллической решетки атом германия [19,25];  $E_{\text{cor}} < 0$  — уменьшение энергии термической ионизации атомов галлия за счет корреляционного взаимодействия ионизованных атомов с экранирующим облаком зарядов,  $E_{mb} = (E_{\text{per}} + E_{\text{exc}}) < 0$  — порог дрейфовой подвижности для дырок  $v$ -зоны;  $E_{\text{per}} < 0$  — энергетический порог диффузионного протекания для

дырок  $v$ -зоны;  $E_{\text{exc}} < 0$  — энергетический сдвиг потолка  $v$ -зоны в глубь запрещенной зоны за счет обменного взаимодействия дырок  $v$ -зоны.

Порог подвижности (уровень протекания в классическом приближении) — это значение энергии, при котором локализованные состояния дырок  $v$ -зоны в конденсированной системе сменяются делокализованными [26,27]. Если энергия дырки меньше порога подвижности, то дырка может двигаться только в ограниченной области пространства. Если  $W_p \ll W_a$  и порог подвижности  $E_{mb} = 0$  совпадает с потолком  $v$ -зоны ( $E_p = 0$ ), то формула (10) переходит в известную формулу [20,21].

Установим теперь зависимость входящих в формулу (10) величин  $E_{\text{cor}}$  и  $E_{mb} = E_{\text{per}} + E_{\text{exc}}$  от концентрации примесей и температуры.

Суммарный электростатический потенциал иона (акцептора в зарядовом состоянии  $(-1)$ ) и экранирующего его облака подвижных зарядов (дырок  $v$ -зоны и дырок в акцепторной зоне)  $\Phi_s$  на расстоянии  $r$  от иона в приближении Дебая–Хюккеля [28,29] дается выражением

$$\Phi_s = \frac{-e}{4\pi\epsilon r(1 + d_s/\Lambda_s)} \exp\left(-\frac{d_s - r}{\Lambda_s}\right), \quad (11)$$

где  $e$  — элементарный заряд,  $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость нелегированного германия, обусловленная электронами  $v$ -зоны [21],  $\epsilon_r = 15.4$  — относительная диэлектрическая проницаемость [30],  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная,  $\Lambda_s$  — длина (радиус) экранирования кулоновского поля иона примеси в приближении Дебая–Хюккеля,  $d_s \approx 0.554[(1 + K)N + p]^{-1/3}$  — среднее расстояние между ближайшими по расстоянию акцепторами, донорами и дырками  $v$ -зоны, участвующими в экранировании, а также в поддержании электрической нейтральности и ионизационного равновесия [31–33].

Исходя из (11) следует [17,20,26,34], что энергия электростатического взаимодействия ионизованного акцептора с облаком экранирующих его зарядов равна  $E_{is} = -e^2/4\pi\epsilon(\Lambda_s + d_s)$ . Энергия взаимодействия между зарядами облака равна  $E_{ss} = e^2/16\pi\epsilon(\Lambda_s + d_s)$ . Тогда суммарная электростатическая энергия корреляции  $E_{\text{cor}}$  системы „ион примеси + облако экранирующих зарядов“ равна

$$E_{\text{cor}} = E_{is} + E_{ss} = -\frac{3e^2}{16\pi\epsilon(\Lambda_s + d_s)} < 0. \quad (12)$$

При получении (12) учтено, что среднестатистический акцептор в зарядовом состоянии  $(-1)$  успевает собрать вокруг себя облако экранирующих зарядов до акта захвата на него дырки из  $v$ -зоны (см. сопоставление данных из работы [20] времени максвелловской релаксации  $\epsilon/\sigma_p$  и данных из работы [35] по времени жизни дырок в  $p$ -Ge : Ga при  $T_1 = 3T_j/2$ ).

Длина статического экранирования кулоновского поля иона примеси по формуле (11) с учетом дырок  $v$ -зоны

и прыгающих между акцепторами дырок определяется выражением [36,37]

$$\Lambda_s^{-2} = \frac{e^2}{\epsilon k_B T} \left( \frac{p}{\xi_p} + \frac{N_h}{\xi_h} \right), \quad (13)$$

где  $p$  — концентрация дырок в  $v$ -зоне,  $N_h = N_0 N_{-1}/N = \overline{f_0 f_{-1}} N$  — эффективная концентрация прыгающих между акцепторами в зарядовых состояниях  $(0)$  и  $(-1)$  дырок [38–40];  $\xi_p, \xi_h$  — безразмерные параметры;

$$\xi_p = \frac{p}{\frac{1}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} g_p f_p (1 - f_p) dE_p} \geq 1,$$

$$\xi_h = \frac{\overline{f_0 f_{-1}}}{\int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{G}_a f_0 f_{-1} d(E_a - \overline{E}_a)} \geq 1.$$

Полагая, согласно данным работ [5,6,41], что недоступная для диффузионного движения дырок  $v$ -зоны с энергией  $E_p < E_{\text{per}}$  критическая доля объема полупроводника равна 0.17, имеем

$$\int_{-\infty}^{E_{\text{per}}} \mathcal{G}_p dU_p = \frac{1}{\sqrt{2\pi} W_p} \int_{-\infty}^{E_{\text{per}}} \exp\left(-\frac{U_p^2}{2W_p^2}\right) dU_p = 0.17.$$

Отсюда находим уровень диффузионного протекания дырок  $v$ -зоны в трехмерном кристаллическом образце

$$E_{\text{per}} \approx -0.955W_p < 0. \quad (14)$$

При увеличении концентрации дырок  $v$ -зоны становится существенным их обменное взаимодействие (см. [26,34,42]). В результате потолок  $v$ -зоны сдвигается в глубь запрещенной зоны, понижая порог дрейфовой подвижности (см. формулу (10)) на величину

$$E_{\text{exc}} = \int_{-\infty}^{E_F} E_{\text{exc}}(U_p) \mathcal{G}_p(U_p) dU_p < 0, \quad (15)$$

где  $E_{\text{exc}}(U_p)$  — обменная энергия для одной дырки  $v$ -зоны,  $\mathcal{G}_p(U_p)$  дается формулой (4). (Следуя результатам работ [26,34], в формуле (15) проведено усреднение по флуктуациям потенциальной энергии  $U_p$  дырок  $v$ -зоны.) При изотропном законе дисперсии сильно вырожденного газа дырок в  $v$ -зоне обменная энергия для дырки  $E_{\text{exc}}(U_p)$  по Слэтеру [43,44], согласно [26,34], имеет вид

$$E_{\text{exc}}(U_p) = -\frac{3e^2}{8\pi^2 \epsilon \hbar} \sqrt{2m_p(E_F - U_p)}. \quad (16)$$

В отсутствие флуктуаций (когда  $W_p \rightarrow 0$  и  $\mathcal{G}_p(U_p) \rightarrow \delta(U_p)$ ) формула (15) с учетом (16) переходит в формулу Слэтера [42–44]<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Обменная энергия по Слэтеру [44] в 2 раза больше обменной энергии по Вигнеру–Зейтцу [45]. В работе [42] отмечено, что  $E_{\text{exc}}$  слабо зависит от анизотропии эффективной массы в одной долине  $c$ -зоны ковалентных кристаллических полупроводников.

Итак, формулы (14) и (15) с учетом (16) дают порог дрейфовой подвижности дырок  $v$ -зоны

$$E_{mb} = E_{\text{пер}} + E_{\text{exc}} < 0, \quad (17)$$

для вычисления которого необходимо установить зависимость  $W_a$  и  $W_p$  от концентрации примесей и дырок, а также от температуры.

Следуя результатам работ [17,46], примем, что переход изолятор–металл в пределе нулевой температуры ( $T \rightarrow 0$ ) происходит, когда уровень Ферми  $E_F$  пересекает порог (уровень) дрейфовой подвижности  $E_{mb}$  (равный сумме уровня диффузионного протекания  $E_{\text{пер}}$  и обменной энергии  $E_{\text{exc}}$ ) дырок  $v$ -зоны, т.е. когда  $E_F = E_{mb}$ .

#### 4. Эффективная ширина акцепторной зоны и среднеквадратичная флуктуация потенциальной энергии дырки валентной зоны в условиях ионизационного равновесия

Среднюю потенциальную энергию кулоновского взаимодействия любой точечной заряженной частицы с ближайшими заряженными частицами при хаотическом (пуассоновском) распределении всех их в кристаллической матрице можно записать в виде [16,47]

$$\bar{U} = \sum_{i=1}^3 \int_0^{\infty} U_i(r) \mathcal{P}_i(r) dr = 0, \quad (18)$$

где  $U_i(r) = \pm e^2/(4\pi\epsilon r)$  — кулоновская энергия взаимодействия ближайших по расстоянию точечных частиц с одинаковыми (знак +) и различными (знак –) электрическими зарядами.

В формуле (18) вероятность [31,48]

$$\mathcal{P}_i(r) dr = 4\pi r^2 C_i \exp\left(-\frac{4\pi r^3}{3} \sum_{i=1}^3 C_i\right) dr \quad (19)$$

есть пуассоновская вероятность того, что ближайшая к данной заряженной частице другая частица сорта  $i$  (ионизованный акцептор ( $i = 1$ ), дырка ( $i = 2$ ) или донор ( $i = 3$ )) расположена в сферическом слое радиусом  $r$  и толщиной  $dr$ , причем в шаре объемом  $4\pi r^3/3$  с центром на данной заряженной частице нет других заряженных частиц;  $C_1 = N_{-1}$  — концентрация отрицательно заряженных акцепторов,  $C_2 = p$  — концентрация дырок (каждая с зарядом  $+e$ ) в  $v$ -зоне кристаллической матрицы,  $C_3 = KN$  — концентрация компенсирующих акцепторы неподвижных доноров, полностью находящихся в зарядовом состоянии (+1). При учете уравнения электронейтральности (2) имеем:  $\sum_{i=1}^3 C_i = N_{-1} + p + KN = N_{ch}$ , где  $N_{ch} = 2N_{-1}$  — суммарная концентрация ионов примесей и дырок.

Эффективную ширину акцепторной зоны  $W_a$  определим через дисперсии энергии акцепторов  $W_0^2$  и  $W_{-1}^2$  в зарядовых состояниях (0) и (–1) как

$$W_a = (W_0^2 + W_{-1}^2)^{1/2} \approx W_{-1},$$

где учтено, что  $W_0 \ll W_{-1}$ .

При учете кулоновского взаимодействия в кристалле только ближайших по расстоянию двух точечных зарядов и соотношений (18) и (19) для  $W_a$  имеем [20,21,49]

$$W_a = \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \left( \int_0^{\infty} \frac{1}{r^2} \sum_{i=1}^3 \mathcal{P}_i(r) dr \right)^{1/2} \approx 2.64 \frac{e^2}{4\pi\epsilon} N_{ch}^{1/3}, \quad (20)$$

где сумма вероятностей несовместных событий

$$\sum_{i=1}^3 \mathcal{P}_i(r) dr = 4\pi r^2 N_{ch} \exp(-4\pi r^3 N_{ch}/3) dr.$$

Среднее расстояние между ближайшими заряженными частицами в кристаллической матрице [31–33]:

$$d_{ch} = \int_0^{\infty} r \sum_{i=1}^3 \mathcal{P}_i(r) dr \approx 0.554 N_{ch}^{-1/3}, \quad (21)$$

где  $N_{ch} = 2N_{-1}$  — концентрация всех заряженных частиц, удовлетворяющая условию электронейтральности (2).

Получим теперь выражение для среднеквадратичной флуктуации  $W_p$  потенциальной энергии дырки  $v$ -зоны. Формула (20) для среднеквадратичной флуктуации  $W_a$  потенциальной энергии акцептора в зарядовом состоянии (–1) записана для точечных „неподвижных“ частиц с зарядом  $\pm e$  при случайном (пуассоновском) распределении их по кристаллу<sup>2</sup>. Однако дырка в  $v$ -зоне с энергией выше  $E_{mb}$  в среднем „не замечает“ флуктуаций потенциальной энергии на пространственных масштабах, меньших или сравнимых с ее средней длиной волны (по де Бройлю)  $\lambda_p$  [6].

Пусть в объеме  $\lambda_p^3 \approx 2/p$  (где множитель 2 учитывает, что по принципу Паули две дырки  $v$ -зоны с противоположно направленными спинами могут одновременно занимать один и тот же объем  $\approx \lambda_p^3$ ), отвечающем длине волны среднестатистической дырки [50,51]  $\lambda_p \approx (p/2)^{-1/3}$ , располагаются  $q = \lambda_p^3/d_{ch}^3$  заряженных частиц, каждая из которых локализована в области с линейными размерами  $d_{ch} \approx 0.554 N_{ch}^{-1/3}$ . Полагаем, что потенциальная энергия  $U_s$  каждой  $s$ -й заряженной частицы имеет одинаковый закон распределения и средняя потенциальная энергия рассматриваемой дырки из  $v$ -зоны  $U_p = (1/q) \sum_s U_s$ . Используя соотношение для

<sup>2</sup> Рассматривается случай классической акцепторной  $A^0$ -зоны, т.е. когда энергетический разброс уровней акцепторов из-за кулоновского взаимодействия ближайших по расстоянию ионов и дырок  $v$ -зоны много больше квантового уширения их уровней, обусловленного конечностью времени локализации дырок на акцепторах.

дисперсии среднего арифметического взаимно независимых одинаково распределенных случайных величин (см. [52,53] и Приложение I):

$$D[U_p] = \frac{1}{q} D[U_s], \quad (22)$$

где значения энергетических дисперсий  $D[U_p] = W_p^2$ ,  $D[U_s] = W_a^2$ , получаем

$$W_p = \frac{1}{q^{1/2}} W_a = \left(\frac{d_{ch}}{\lambda_p}\right)^{3/2} W_a \approx 0.29 \left(\frac{p}{N_{ch}}\right)^{1/2} W_a, \quad (23)$$

где  $W_a$  определяется формулой (20), а  $d_{ch}$  — формулой (21). Так как для полупроводника  $p$ -типа  $p < N_{ch}$ , то из (23) следует, что  $W_p < W_a$ .

Здесь отметим, что согласно (14), (17) и (23) величина порога дрейфовой подвижности  $E_{mb}$  зависит от концентрации дырок  $p$  в  $v$ -зоне с энергией выше уровня подвижности, что не согласуется с рассуждениями, представленными в работе [8].

### 5. Температура перехода от миграции дырок в $v$ -зоне к термически активированным прыжкам дырок между акцепторами

Согласно данным работы [54], характерная температура  $T_j$  перехода от режима прыжковой электропроводности (НС) дырок по акцепторам к режиму зонной электропроводности (ВС) дырок  $v$ -зоны на постоянном токе в кристаллическом полупроводнике  $p$ -типа (см. вставку на рис. 1) при  $p \ll K(1 - K)N$  имеет вид

$$T_j = \frac{0.728}{k_B} \frac{e^2}{4\pi\epsilon} (KN)^{1/3}. \quad (24)$$

В развитие работы [54] рассмотрим вывод формулы для температуры  $T_j$ , когда концентрацией дырок  $p$  по сравнению с концентрацией ионизованных акцепторов  $N_{-1}$  пренебречь нельзя.

Если в равновесной системе частицы взаимодействуют по закону Кулона, то согласно теореме вириала (см., например, [55])  $2E_{kin} = -U_{tot}$ , где  $E_{kin}$  — средняя кинетическая энергия всех частиц,  $U_{tot}$  — средняя потенциальная энергия кулоновского взаимодействия всех частиц. Считаем, что смена режимов миграции дырок при  $T = T_j$ , когда  $\sigma_p \approx \sigma_h$ , определяется равенством средней кинетической энергии движения дырки в  $v$ -зоне  $3k_B T/2$  половине средней потенциальной энергии этой дырки в кулоновском поле ближайшего к ней ионизованного акцептора  $\bar{U}_j$ , т. е.

$$3k_B T_j/2 = -\bar{U}_j/2. \quad (25)$$

Для определения величины  $\bar{U}_j$  примем, что в полупроводнике  $p$ -типа акцепторы в зарядовых состояниях  $(-1)$

и  $(0)$ , доноры в зарядовом состоянии  $(+1)$  и все дырки  $v$ -зоны распределены в кристалле случайным образом, по закону Пуассона. Предполагаем, что событие сближения дырки с отрицательно заряженным ионом акцептора определяется вероятностью, а не динамикой их взаимодействия. Тогда вероятность того, что на расстоянии  $r$  от дырки в интервале  $(r, r + dr)$  находится взаимно ближайший к ней отрицательно заряженный акцептор, есть [47,56,57] (см. Приложение II, формула (П.И.6))

$$\mathcal{P}_j(r) dr = 4\pi r^2 (p + N_{-1}) \exp\left(-\frac{4\pi}{3} r^3 (p + N_{-1})\right) dr, \quad (26)$$

где  $N_{-1}$  — концентрация ионизованных акцепторов, т. е. акцепторов в зарядовом состоянии  $(-1)$ ,  $p$  — концентрация дырок в  $v$ -зоне.

Заметим, что при получении формулы (26) использовалась аналогия с работой [58] в том, что при расчете рассеяния дырки  $v$ -зоны на кулоновском потенциале начало системы координат помещалось поочередно на дырку и на ион примеси, а не только на ион примеси, как это делается в расчете подвижности, восходящем к формуле Резерфорда [59]. Это делает задачу рассеяния дырки на ионе двухчастичной (см. также [60]). Точнее, необходимо приписать каждому акту рассеяния вероятность того, что рассеяние дырки  $v$ -зоны на ближайшем центре рассеяния (ионе примеси) является двухчастичным процессом. Если придерживаться допущения о рассеянии на изолированном (уединенном) кулоновском центре, как это делается во всех трактовках этой проблемы для случая полупроводников [22,61], то необходимо исключить возможность такой ситуации, когда дырка рассеивается на одном ионе, но еще ближе к ней находится другой рассеивающий ион. Если рассеяние фактически происходит только на ближайшем примесном центре, а суммарный эффект взаимодействия со всеми остальными рассеивателями в среднем равен нулю, то такая процедура вполне уместна и даже требуется для внутренней согласованности теории [62].

Средняя кулоновская энергия взаимодействия дырки  $v$ -зоны с взаимно ближайшим к ней отрицательно заряженным акцептором при учете (26) имеет вид

$$\begin{aligned} \bar{U}_j &= \int_0^\infty U_p(r) \mathcal{P}_j(r) dr \\ &\approx -1.354 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0} \left(\frac{4\pi}{3} (p + N_{-1})\right)^{1/3}, \quad (27) \end{aligned}$$

где  $U_p(r) = -e^2/(4\pi\epsilon_r \epsilon_0 r)$  — потенциальная энергия дырки  $v$ -зоны, взаимодействующей по закону Кулона с взаимно ближайшим по расстоянию к ней акцептором в зарядовом состоянии  $(-1)$ .

Подставляя выражение (27) в формулу (25), получаем уравнение для нахождения температуры  $T_j$ , при которой происходит резкий переход от прыжковой миграции

дырок в  $A^0$ -зоне к „свободному“ движению дырок в  $\nu$ -зоне:

$$T_j \approx \frac{0.728}{k_B} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} [p(T_j) + N_{-1}(T_j)]^{1/3}, \quad (28)$$

где  $p(T_j)$  и  $N_{-1}(T_j)$  зависят от  $T_j$  согласно условию электронейтральности (2).

Заметим, что в невырожденном полупроводнике в отсутствие флуктуаций ( $W_p \rightarrow 0$ ) из (4) следует  $\mathcal{G}_p(U_p) \rightarrow \delta(U_p)$ . Тогда при  $T \approx T_j$  концентрация подвижных дырок в  $\nu$ -зоне  $p \ll K(1-K)N$ , так что  $N_{-1} = N_{+1} = KN$ , и формула (28) переходит в (24).

## 6. Интегральная и дифференциальная энергии термической ионизации акцепторов

Обычно энергия термической ионизации (активации) определяется из измерений электропроводности на постоянном токе и стационарного эффекта Холла, т.е. из кинетических явлений.

Расчеты дифференциальной  $E_1$  и интегральной  $\langle E_1 \rangle$  энергии активации примеси галлия проводились для температуры  $T_1 = 3T_j/2$  (см. вставку на рис. 1), где температура  $T_j$  дается выражением (28).

Рассмотрим методику определения интегральной энергии термической ионизации акцептора  $\langle E_1 \rangle$  [5,63,64].

Условие электронейтральности (2) при  $W_p \ll k_B T$  и  $W_a \ll k_B T$  с учетом (3)–(9) для области низких температур ( $T_1 \approx 3T_j/2$ ), когда определяется термическая энергия активации акцепторов и  $p \ll K(1-K)N$ , можно представить в виде стандартного выражения для слабо легированного полупроводника [16,22,23]:

$$p = \frac{p_v(1-K)}{\beta_a K} \exp\left(-\frac{I_a}{k_B T}\right), \quad (29)$$

где  $p_v = 2(2\pi m_p k_B T)^{3/2} / (2\pi\hbar)^3$ ;  $\beta_a = 4$ .

Заметим, что обычно при описании ионизационного равновесия в легированных полупроводниках „сохраняют“ формулу (29), но вместо  $I_a$  записывают интегральную энергию термической ионизации акцептора  $\langle E_1 \rangle$ . В работах [5,63,64] для области низких температур (когда  $k_B T \ll W_a, W_p$ ) интегральная энергия термической ионизации представлена в виде

$$\langle E_1 \rangle = I_a - \frac{e^2 N^{1/3}}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} F(K), \quad (30)$$

где функция  $F(K)$  зависит от компенсации  $K$  и задается в виде таблицы (в частности,  $F(0.1) = -1.19$ ,  $F(0.35) = -1.4$ ,  $F(0.7) = -1.28$ ). В работе [65] предложена аналитическая формула для интегральной энергии термической ионизации  $\langle E_1 \rangle$  в области высоких температур (когда  $k_B T > W_a, W_p$ ) в виде

$$\langle E_1 \rangle = I_a - \frac{e^2(K+3)}{8\pi\epsilon_r\epsilon_0} \left[ \frac{e^2 K(1-K)N}{\epsilon_r\epsilon_0 k_B T} \right]^{1/2}. \quad (31)$$

Дифференциальная энергия активации (ионизации)  $E_1$  акцепторов имеет вид (см. также [17]):

$$E_1 = -k_B \frac{d[\ln(p_{mb} T^{-3/2})]}{d(1/T)}, \quad (32)$$

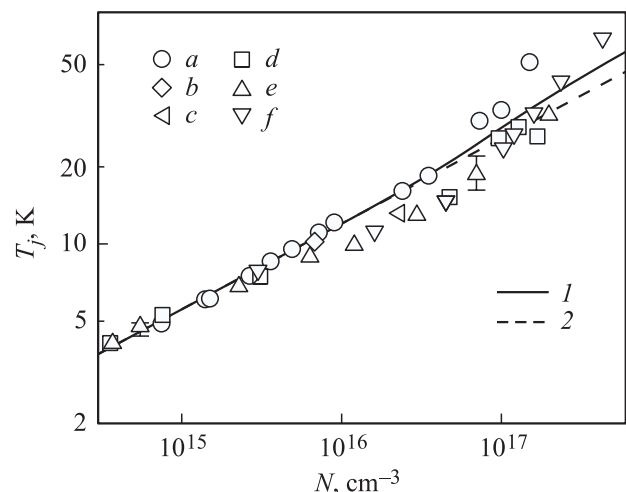
где концентрация  $p_{mb}$  делокализованных в пределах всего кристаллического образца дырок  $\nu$ -зоны дается формулой (6). Заметим, что формула (32) справедлива в окрестности температуры  $T_1 = 3T_j/2$ , когда определяется величина  $E_1$  при  $p_{mb} \ll K(1-K)N$ .

Если плотности состояний  $g_p$  (дырок в  $\nu$ -зоне) и  $\mathcal{G}_a$  (дырок в акцепторной зоне), а также  $\bar{E}_a$  не зависят от температуры, то из (32) при  $p_{mb} = p$  получается формула для  $E_1$ , приведенная в работе [17].

## 7. Расчет параметров ионизационного равновесия в $p$ -Ge : Ga и сравнение с экспериментальными данными

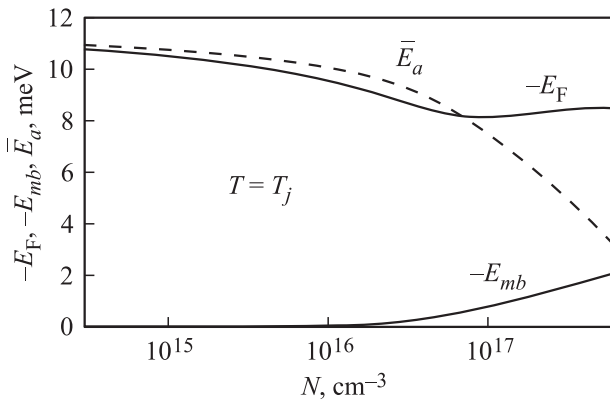
Расчет по формулам (24) и (28) температуры  $T_j$  как функции концентрации основной примеси (акцепторов)  $N$  в сравнении с экспериментальными данными, полученными из работ [66–72] по нейтронно-трансмутационному легированию кристаллов германия [73,74], показан на рис. 2.

На рис. 3–5 представлены результаты расчетов по предложенной модели уровня Ферми  $\bar{E}_F$  (из уравнения (2)), середины акцепторной зоны  $\bar{E}_a$  (по формуле (10) с учетом (12) и (13)), порога подвижности  $E_{mb}$  (по формуле (17) с учетом (14) и (15)), концентрации дырок  $\nu$ -зоны  $p$  и  $p_{mb}$  (по формулам (3) и (6)), а также энергии термической ионизации акцепторов  $E_1$  (по формуле (32)) в применении к кристаллическому германию



**Рис. 2.** Зависимость температуры  $T_j$  от концентрации  $N$  атомов галлия в кристалле  $p$ -Ge : Ga при степени компенсации  $K = 0.35$ . 1 — расчет по формуле (28), 2 — по формуле (24);  $a, b, c$  — эксперимент:  $a$  —  $K = 0.4$  [66,67],  $b$  —  $K = 0.35$  [68],  $c$  —  $K = 0.4$  [69],  $d$  —  $K = 0.3$  [70],  $e$  —  $K = 0.35$  [71],  $f$  —  $K = 0.35$  [72].





**Рис. 3.** Расчетные зависимости уровня Ферми  $E_F < 0$ , порога дрейфовой подвижности  $E_{mb} < 0$  и центра акцепторной зоны  $E_a > 0$  от концентрации  $N$  легирующей примеси (атомов галлия) в кристалле германия  $p$ -типа при  $K = 0.35$  и  $T = T_j(N, K)$ .

$p$ -типа, легированному атомами галлия, со степенью компенсации  $K = 0.35$  при температуре  $T = T_j(N)$  (по формуле (28)).

На рис. 3 показаны уровень Ферми  $E_F$ , центр  $A^0$ -зоны  $E_a$  и порог подвижности дырок  $v$ -зоны  $E_{mb}$  в зависимости от концентрации  $N$  легирующей примеси (атомов галлия). Для сравнения был выполнен расчет  $E_F$ ,  $E_a$  и  $E_{mb}$  для  $K = 0.35$  при температуре  $T = 1$  К, что фактически соответствует пределу нулевой температуры. Как следует из расчетов, равенство уровня Ферми порогу дрейфовой подвижности ( $E_F = E_{mb}$ ) для  $T = 1$  К достигается „скачком“ при концентрации атомов галлия  $N \approx 2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Эксперимент [72] (см. также [75,76]) для степени компенсации  $K = 0.35$  дает в пределе нулевой температуры ( $T \rightarrow 0$ ) значение критической концентрации, соответствующей переходу изолятор–металл (переходу Мотта),  $N_M \approx 1.85 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Из расчетов следует, что полной ионизации акцепторов не происходит (по крайней мере для степени компенсации  $K = 0.35$ ) и вблизи металлической стороны перехода Мотта ( $N_0/N \approx 0.4$  при  $T = 1$  К и  $N \approx N_M$ ). Это, возможно, объясняет магнитную активность дырок, квазилокализованных в  $A^0$ -зоне, атомов галлия в  $p$ -Ge [77,78], учитывая особую роль акцепторных состояний примесей в магнетизме полупроводниковых материалов [79].

На рис. 4 показаны расчеты выполненные по формуле (6) концентрации  $p_{mb}$  делокализованных дырок  $v$ -зоны (с энергией  $E_p$  выше порога подвижности  $E_{mb}(T_j) = E_{per} + E_{exc}$  по формуле (17)) в зависимости от концентрации  $N$  легирующей примеси при  $K = 0.35$  в сравнении с экспериментальными данными [66,69,71] измерений электрической проводимости на постоянном токе и стационарного эффекта Холла в кристаллах германия  $p$ -типа.

При анализе экспериментальных данных использовалось соотношение (1), учитывающее вклад зонной ( $\sigma_p$ )

и прыжковой ( $\sigma_h$ ) электропроводностей в экспериментальное значение коэффициента Холла [22,61]:

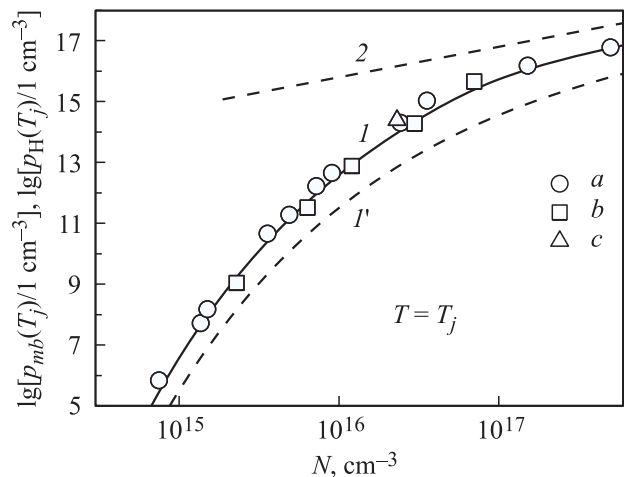
$$R_H = \frac{R_p \sigma_p^2 + R_h \sigma_h^2}{(\sigma_p + \sigma_h)^2} \approx \frac{R_p \sigma_p^2}{(\sigma_p + \sigma_h)^2} = \frac{1}{e \rho_H} \frac{\sigma_p^2}{(\sigma_p + \sigma_h)^2}, \quad (33)$$

где  $R_p = 1/e \rho_H$  — коэффициент Холла дырок в  $v$ -зоне (при холл-факторе, равном единице в достаточно сильном магнитном поле),  $R_h$  — коэффициент Холла дырок, прыгающих по акцепторам ( $R_h \ll R_p$ ). Тогда, согласно (33), определенное из измерений Холла экспериментальное значение концентрации дырок  $\rho_H(T_j)$  при температуре  $T = T_j$ , когда  $\sigma_p \approx \sigma_h$ , имеет вид [23]

$$\rho_H(T_j) = \frac{\sigma_p^2}{(\sigma_p + \sigma_h)^2} \frac{1}{e R_H} = \frac{1}{4e R_H}. \quad (34)$$

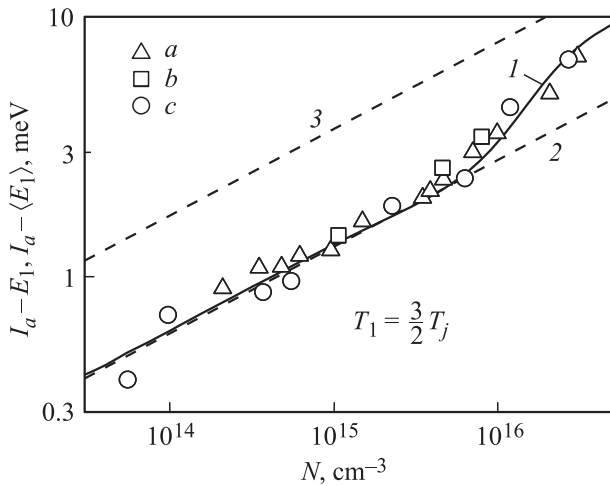
Из рис. 4 видно хорошее согласие расчетов концентрации  $p_{mb}$  дырок  $v$ -зоны (с энергией выше порога подвижности  $E_{mb}$ ) по (6) при  $T = T_j$  с экспериментальными данными для  $p$ -Ge : Ga с промежуточной степенью компенсации  $K = 0.35$ . Здесь отметим, что, согласно [80], в эффекте Холла участвуют подвижные дырки (т.е. с энергией выше порога подвижности) с концентрацией  $p_{mb}$  (ср., однако, [81]). Согласно нашим расчетам, в диапазоне концентраций атомов галлия, указанном на рис. 4, концентрация подвижных дырок  $p_{mb}$  практически не отличается от полной концентрации дырок  $p$  (отклонение  $(p - p_{mb})/p < 3\%$ ).

На рис. 5 показано сравнение дифференциальной энергии активации  $E_1$ , рассчитанной для температуры  $T_1 = 3T_j/2$  путем численного дифференцирования  $p_{mb}$  в



**Рис. 4.** Концентрация дырок  $p_{mb}(T_j)$  в  $v$ -зоне при температуре  $T = T_j(N, K)$  в зависимости от концентрации  $N$  легирующей примеси (атомов галлия) в кристалле германия  $p$ -типа при  $K = 0.35$ . Линии — расчет по формуле (6): 1 — при  $W_a > W_p > 0$ ; 1' — при  $W_a = 0, W_p = 0$ ; 2 — предел полной ионизации акцепторов  $p = (1 - K)N$ ; точки — эксперимент  $\rho_H$  при  $T = T_j$  (см. формулу (34)) из работ: a — [66], b — [71], c — [69].





**Рис. 5.** Дифференциальная энергия термической активации  $E_1$  дырок из уровней акцепторов на порог подвижности  $E_{mb}$  в зависимости от концентрации  $N$  легирующей примеси (атомов галлия) в кристалле германия  $p$ -типа для  $K = 0.35$  при температуре  $T_1 = 3T_j(N, K)/2$ : 1 — расчет  $E_1$  по формуле (32), 2 — расчет интегральной энергии активации  $\langle E_1 \rangle$  по формуле (30), модель [5,64], 3 — расчет интегральной энергии активации  $\langle E_1 \rangle$  по формуле (31), модель [65]; точки — эксперимент:  $a$  —  $K = 0.4$  [69],  $b$  —  $K = 0.27-0.43$  [82],  $c$  —  $K = 0.35$  [71].

соответствии с выражением (32), с расчетами интегральной энергии термической ионизации акцептора  $\langle E_a \rangle$  (29) по моделям [5,64,65], а также с экспериментальными данными [69,71,82], полученными из измерений эффекта Холла и электропроводности. Экспериментальные значения  $E_1$  определялись вблизи температуры  $T_1 = 3T_j/2$  путем линейной аппроксимации концентрации дырок  $p_n$  (полученной из температурных зависимостей коэффициента Холла  $R_H$  в соответствии с формулой (33)), построенной в аррениусовском масштабе:  $\ln(p_n T^{-3/2}) - 1/T$ .

В заключение проведем расчет среднеквадратичной флуктуации электростатической потенциальной энергии иона акцептора  $W_{-1} \approx W_a$  в сильно легированном вырожденном кристалле германия  $p$ -типа, находящемся на металлической стороне перехода изолятор–металл (перехода Мотта). В работе [83] исследовалось уменьшение термической ширины запрещенной энергетической зоны  $\Delta E_g$  кристаллов  $p\text{-Ge:In,Sb}$  с концентрациями индия  $N \approx 4.5 \cdot 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и степенью компенсации его сурьмой  $K \approx 0.01-0.7$  в области температур  $T = 600-800 \text{ К}$  реализации собственной электропроводности на постоянном токе. Ширина термической запрещенной зоны определялась по обращению в нуль значения коэффициента Холла. Экстраполяция сужения (уменьшения) ширины запрещенной зоны  $\Delta E_g$  к температуре  $T = 300 \text{ К}$  дает  $\Delta E_g \approx 60 \text{ мэВ}$ . При этом установлено, что на ширину термической запрещенной зоны германия  $p$ -типа влияет в основном общая концентрация примесей, а степень компенсации не имеет зна-

чения. При температуре  $T = 300 \text{ К}$  все атомы примесей ионизованы ( $p = (1 - K)N$ ;  $N_{ch} = 2N$ ) и концентрация электронов в  $c$ -зоне можно пренебречь по сравнению с концентрацией дырок в  $v$ -зоне. (Энергия ионизации одиночного атома индия как водородоподобного акцептора  $I_a = 11.96 \text{ мэВ}$ , сурьмы как водородоподобного донора  $I_d = 10.32 \text{ мэВ}$  [19,25]). Тогда расчет по формуле (20) при средней концентрации индия  $N \approx 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (по семи исследованным в работе [83] образцам) дает эффективное сужение термической энергетической щели германия  $\Delta E_g \approx W_a = 57 \text{ мэВ}$ , что практически совпадает с экспериментальным значением.

## 8. Заключение

В работе предложена квазиклассическая модель электростатических флуктуаций и ионизационного равновесия в легированных полупроводниковых кристаллах, неупорядоченность которых обусловлена случайным пространственным распределением ионов примесей и подвижных дырок  $v$ -зоны (или электронов  $c$ -зоны). Сравнение с экспериментом и численные расчеты проведены на примере кристаллов германия  $p$ -типа, нейтронно-трансмутационно легированных водородоподобными акцепторами (атомами галлия с концентрацией  $N \approx 5 \cdot 10^{13} - 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) при постоянной степени их компенсации  $K \approx 0.35$  донорами.

Далее конкретизированы результаты данной работы. Введено понятие взаимно ближайших по расстоянию соседей (ионизованных акцепторов и подвижных дырок  $v$ -зоны) при пуассоновском распределении их по кристаллу. Исходя из понятия взаимно ближайших соседей на основании теоремы вириала получено выражение для температуры  $T_j$ , при которой заканчивается массовый захват дырок из  $v$ -зоны на отрицательно заряженные акцепторы и зонная электропроводность на постоянном токе примерно равна прыжковой электропроводности дырок между акцепторами. В квазиклассическом приближении при расчете среднеквадратичной флуктуации электростатической потенциальной энергии в кристалле учитывались только флуктуации, обусловленные кулоновским взаимодействием двух ближайших по расстоянию „неподвижных“ точечных зарядов (ионов примесей и дырок). Показано, что среднеквадратичная флуктуация потенциальной энергии дырки  $v$ -зоны  $W_p$  меньше, чем среднеквадратичная флуктуация энергии акцепторных уровней  $W_a$  в запрещенной зоне полупроводника, так как электростатические флуктуации на масштабах, меньших средней дебройлевской длины волны дырки не проявляются. В рамках предложенной модели дано теоретическое описание зависимости дифференциальной энергии термической ионизации  $E_1$  атомов галлия в кристаллах германия от их концентрации  $N$  вплоть до концентрационного фазового перехода изолятор–металл (перехода Мотта) с изоляторной стороны. Сравнение результатов расчетов  $E_1(N)$  без использования подгоночных пара-

метров с экспериментальными данными для температуры  $T_1 = 3T_j/2$  показывает их количественное согласие. Рассчитанные концентрации подвижных дырок  $v$ -зоны  $p_{mb}$  при температуре  $T_j$  перехода от зонной проводимости к прыжковой хорошо согласуются с известными экспериментальными данными для кристаллов  $p$ -Ge : Ga.

Работа выполнена при поддержке программы „MatTex“ Республики Беларусь и Министерства образования и науки Российской Федерации (грант Президента РФ НЦ-347.2014.2).

## Приложение I

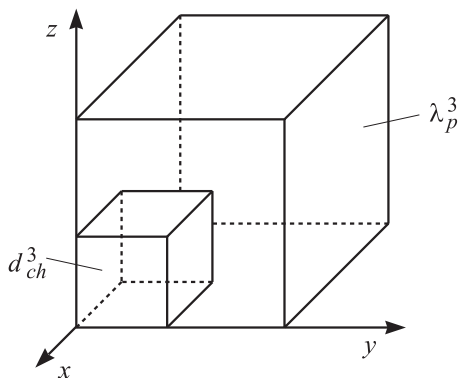
Детали вывода выражения (22) представлены ниже. Рассмотрим как изменяется среднеквадратичная флуктуация  $W$  случайной величины  $U$  при измельчении „разбиения“ пространства (объема кристалла) [48,53]. В соответствии с рис. П.1.1 выберем в кристалле куб со стороной  $\lambda_p$ . Разобьем выбранный куб на воображаемые „кристаллиты“ со стороной  $d_{ch} = \lambda_p/\xi$ , где  $\xi$  — натуральное число.

Число кристаллитов в кубе равно  $q = \lambda_p^3/d_{ch}^3 = \xi^3$ . Пусть  $s = 1, 2, \dots, q$  — номер кристаллита, и в кристаллите с номером  $s$  случайная величина  $U$  принимает среднее значение  $U_s$ . Заметим, что, вообще говоря, значения  $U_s$  и  $U_t$  в соседних кристаллитах  $s$  и  $t$  нельзя считать статистически независимыми. Поскольку число таких близких соседей (пар соприкасающихся кристаллитов)  $\propto q$ , а число пар  $\propto q^2$ , то при больших  $q$  парами близких соседей можно пренебречь. Пусть все случайные величины  $U_s$  распределены одинаково и попарно статистически независимы.

Усредняя  $U$  по  $q$  кристаллитам (в рассматриваемом кубе объемом  $\lambda_p^3$ ), получаем выборочное среднее:

$$U_p = \frac{1}{q} \sum_{s=1}^q U_s.$$

Так как операция вычисления математического ожидания  $M$  линейна и все  $U_s$  имеют одинаковое математиче-



**Рис. П.1.1.** Выделенный в легированном кристалле фрагмент в форме куба со стороной  $\lambda_p$  и „кристаллит“ в нем со стороной  $d_{ch}$ .

ское ожидание  $M[U_s]$ , то

$$M[U_p] = M\left[\frac{U_1 + U_2 + \dots + U_q}{q}\right] = \frac{qM[U_s]}{q} = M[U_s].$$

Дисперсия  $D = W^2$  случайной величины  $U$  по определению равна:

$$\begin{aligned} D[U] &= M[(U - M[U])^2] = M[U^2 - 2UM[U] + (M[U])^2] \\ &= M[U^2] - (M[U])^2. \end{aligned}$$

При этом выполняется соотношение

$$\begin{aligned} D[qU] &= M[(qU - M[qU])^2] \\ &= M[(qU)^2] - (M[qU])^2 = q^2 D[U]. \end{aligned}$$

Так как дисперсия суммы независимых случайных величин равна сумме их дисперсий, а постоянный множитель выносится из-под символа дисперсии  $D$  с возведением в квадрат, причем все  $U_s$  имеют одинаковую дисперсию  $D[U_s]$ , то получаем дисперсию выборочного среднего:

$$D[U_p] = D\left[\frac{U_1 + U_2 + \dots + U_q}{q}\right] = \frac{qD[U_s]}{q^2} = \frac{D[U_s]}{q}.$$

Итак, получено выражение (22): дисперсия выборочного среднего  $D[U_p]$  равна дисперсии  $D[U_s]$  для любого кристаллита  $s$ , деленной на  $q$ .

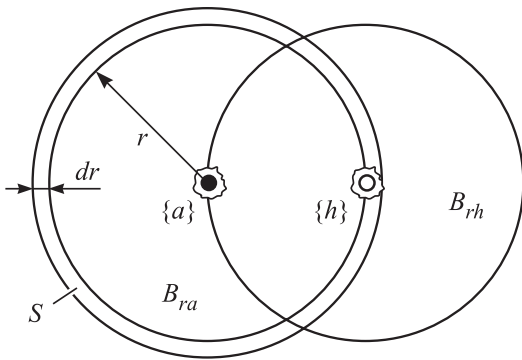
## Приложение II

Пусть в кристаллической матрице полупроводника  $p$ -типа равномерно распределены водородоподобные акцепторы и дырки  $v$ -зоны. Акцептор может находиться в одном из двух зарядовых состояний  $Z = -1$  и  $Z = 0$  в единицах элементарного заряда  $e$ . (Формально дырка  $v$ -зоны как квазичастица находится в зарядовом состоянии  $Z = +1$ ). Зарядовые состояния неподвижных акцепторов также распределены равномерно и мигрируют по кристаллу. Рассмотрим взаимно ближайшие дырку и отрицательно заряженный акцептор, нейтральные акцепторы и компенсирующие доноры исключаются из рассмотрения. Дырка  $v$ -зоны и ионизованный акцептор называются взаимно ближайшими соседями (см., например, [47,56,57]), если акцептор — это самый близкий к этой дырке акцептор в зарядовом состоянии  $(-1)$  и дырка — самая близкая дырка к этому ионизованному акцептору.

Вероятность того, что в выделенном объеме  $V$  находится  $k$  частиц (ионов акцепторов или дырок), не зависит от времени и расположения  $V$  в кристалле и дается распределением Пуассона [32,33]:

$$P(k, V, C_i) = \frac{1}{k!} (VC_i)^k \exp(-VC_i), \quad (\text{П.И.1})$$

где  $i = 1, 2$ ;  $C_1 = N_{-1}$  — средняя концентрация акцепторов в зарядовом состоянии  $(-1)$ ,  $C_2 = p$  — средняя концентрация дырок  $v$ -зоны.



**Рис. П.И.1.** Шары  $B_{ra}$  и  $B_{rh}$  радиуса  $r$  с центрами в ионизованном акцепторе  $\{a\}$  (в точке с радиус-вектором  $\mathbf{r}_a$ ) и в дырке  $v$ -зоны  $\{h\}$  (в точке с радиус-вектором  $\mathbf{r}_h$ ) соответственно. В каждом шаре выброшена бесконечно малая окрестность центра вместе с ионизованным акцептором или дыркой,  $S$  — область вблизи граничной сферы шара  $B_{ra}$ , точнее  $S = \{\mathbf{r} \in \mathbb{E}^3 \mid r < |\mathbf{r} - \mathbf{r}_a| < r + dr\}$ , где  $\mathbb{E}^3$  — трехмерное евклидово пространство.

Рассмотрим вероятностное пространство, состоящее из пар  $(\{a\}, \{h\})$  частиц:  $\{a\}$  — отрицательно заряженный акцептор,  $\{h\}$  — дырка  $v$ -зоны. Пусть событие  $A_r$  состоит из пар  $(\{a\}, \{h\})$ , у которых ионизованный акцептор и дырка являются взаимно ближайшими соседями и расстояние  $|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_h|$  между этими ионом и дыркой принадлежит интервалу  $[r, r + dr]$  (см. рис. П.И.1).

Вычислим вероятность  $P(A_r)$  события  $A_r$ . Для акцептора  $\{a\}$  введем случайное событие  $A_{ra} \subset A_r$ , состоящее из всех пар из  $A_r$ , содержащих этот акцептор  $\{a\}$ . Случайное событие  $A_{ra}$  является пересечением трех независимых событий (обозначения на рис. П.И.1):  $A_1$  — в шаре  $B_{ra}$  нет дырок,  $A_2$  — в шаре  $B_{rh}$  нет ионизованных акцепторов,  $A_3$  — в области  $S$  есть хотя бы одна дырка. Имеем

$$P(A_{ra}) = P(A_1)P(A_2)P(A_3). \quad (\text{П.И.2})$$

По формуле (П.И.1) вычисляем:

$$P(A_1) = P(0, B_{ra}, p) = \exp\left(-\frac{4}{3}\pi r^3 p\right),$$

$$P(A_2) = P(0, B_{rh}, N_{-1}) = \exp\left(-\frac{4}{3}\pi r^3 N_{-1}\right),$$

$$P(A_3) = 1 - P(0, S, p) \approx 4\pi r^2 dr p.$$

Следовательно, из (П.И.2) имеем

$$P(A_{ra}) = 4\pi r^2 dr p \exp\left(-\frac{4}{3}\pi r^3 (p + N_{-1})\right). \quad (\text{П.И.3})$$

Теперь просуммируем (П.И.3) по всем акцепторам  $\{a\}$ , содержащимся в единичном объеме кристалла. Это сводится к умножению правой части (П.И.3) на концентрацию акцепторов  $N_{-1}$ . Получаем

$$P(A_r) = C 4\pi r^2 dr p N_{-1} \exp\left(-\frac{4}{3}\pi r^3 (p + N_{-1})\right), \quad (\text{П.И.4})$$

где  $C$  — нормировочный множитель.

Условие нормировки функции (П.И.4) имеет вид

$$\int_0^\infty P(A_r) = 1. \quad (\text{П.И.5})$$

Подставляя (П.И.4) в (П.И.5), находим нормировочный множитель  $C = (p + N_{-1})/pN_{-1}$ . В итоге получаем

$$P(A_r) = 4\pi r^2 dr (p + N_{-1}) \exp\left(-\frac{4}{3}\pi r^3 (p + N_{-1})\right). \quad (\text{П.И.6})$$

Из (П.И.6) следует среднее расстояние между двумя взаимно ближайшими ионизованным акцептором и дыркой  $v$ -зоны

$$\bar{r}_{-1,+1} = \int_0^\infty r P(A_r) \approx 0.554 (p + N_{-1})^{-1/3}.$$

## Список литературы

- [1] Л.В. Келдыш, Г.П. Прошко. ФТТ, **5** (12), 3378 (1963).
- [2] V.P. Dobrego, I.S. Shlimak. Phys. Status Solidi, **33** (2), 805 (1969).
- [3] А.Г. Забродский, Р. Ренч, И.С. Шлимак. ФТТ, **15** (12), 2428 (1981).
- [4] В.Г. Карпов. ФТП, **15** (2), 217 (1981).
- [5] V.I. Shklovskii, A.L. Efros. *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Berlin, Springer, 1984).
- [6] Дж. Займан. *Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем* (М., Мир, 1982) гл. 13.
- [7] *Quantum and Semiclassical Percolation and Breakdown in Disordered Solids*, ed. by A.K. Sen, K.K. Bardhan, B.K. Chakrabarti (Berlin, Springer, 2009).
- [8] Н.Г. Жданова, М.С. Каган, Е.Г. Ландсберг. ЖЭТФ, **117** (4), 761 (2000).
- [9] В.Л. Бонч-Бруевич. УФН, **140** (4), 583 (1983).
- [10] Г.В. Шпагаковская. УФН, **182** (5), 457 (2012).
- [11] В.Д. Каган. ФТТ, **47** (3), 433 (2005).
- [12] S.G. Dmitriev, A.G. Zhdan, A.M. Kozlov, T.M. Lifshits, V.V. Rylkov, O.G. Shagimuratov. Semicond. Sci. Technol., **8** (4), 544 (1993).
- [13] Е.Б. Гольдгур, Р.И. Рабинович. ФТП, **23** (9), 1674 (1989).
- [14] А.И. Ансельм. ЖЭТФ, **24** (1), 83 (1953).
- [15] Н. Fritzsche. Phil. Mag. B, **42** (6), 835 (1980).
- [16] Н.А. Поклонский, С.А. Вырко, С.Л. Поденок. *Статистическая физика полупроводников* (М., КомКнига, 2005).
- [17] N.A. Poklonski, S.A. Vyрко, O.N. Poklonskaya, A.G. Zabrodskii. Phys. Status Solidi B, **246** (1), 158 (2009).
- [18] E.O. Kane. Sol. St. Electron., **28** (1–2), 3 (1985).
- [19] *Semiconductors: Data Handbook*, ed. by O. Madelung (Berlin, Springer, 2004).
- [20] Н.А. Поклонский, А.И. Сягло, Г. Бискупски. ФТП, **33** (4), 415 (1999).
- [21] Н.А. Поклонский, С.А. Вырко, А.Г. Забродский, С.В. Егоров. ФТТ, **45** (11), 1954 (2003).
- [22] K. Seeger. *Semiconductor Physics. An Introduction* (Berlin, Springer, 2004).
- [23] J.S. Blakemore. *Semiconductor Statistics* (N.Y., Dover, 2002).

- [24] F. Fontaine. *Diamond Relat. Mater.*, **9** (3–6), 1076 (2000).
- [25] Т.М. Лифшиц. ПТЭ, (1), 10 (1993).
- [26] Н.А. Поклонский, С.А. Вырко. ЖПС, **69** (3), 369 (2002).
- [27] J. Friedel. *J. Phys. Lett. (France)*, **37** (1), L9 (1976).
- [28] P. Debye, E. Hückel. *Phys. Zeitschrift*, **24** (9), 185 (1923).
- [29] W.W. Harvey. *Phys. Rev.*, **123** (5), 1666 (1961).
- [30] T.G. Castner, N.K. Lee, H.S. Tan, L. Moberly, O. Symko. *J. Low Temp. Phys.*, **38** (3–4), 447 (1980).
- [31] М. Кендалл, П. Моран. *Геометрические вероятности* (М., Наука, 1972).
- [32] В.З. Беленький. *Геометрико-вероятностные модели кристаллизации* (М., Наука, 1980).
- [33] N.L. Lavrik, V.P. Voloshin. *J. Chem. Phys.*, **114** (21), 9489 (2001).
- [34] Н.А. Поклонский, С.А. Вырко. ФТТ, **44** (7), 1185 (2002).
- [35] Б.Н. Абакумов, В.И. Перель, И.Н. Ясиевич. *Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках* (СПб., ПИЯФ РАН, 1997).
- [36] N.A. Poklonski, V.F. Stelmakh. *Phys. Status Solidi B*, **117** (1), 93 (1983).
- [37] Н.А. Поклонский. Изв. вузов. Физика, **27** (11), 41 (1984).
- [38] Н.А. Поклонский, С.Ю. Лопатин. ФТТ, **42** (2), 218 (2000).
- [39] N.A. Poklonski, S.A. Vyrko, A.G. Zabrodskii. *Solid State Commun.*, **149** (31–32), 1248 (2009).
- [40] N.A. Poklonski, S.A. Vyrko, A.G. Zabrodskii. *Semicond. Sci. Technol.*, **25**, 085 006 (2010).
- [41] А.Г. Кязым-заде. ФТП, **26** (1), 169 (1992).
- [42] О.В. Константинов, О.И. Оболенский, Б.В. Царенков. ФТП, **31** (5), 571 (1997).
- [43] Н. Ашкрофт, Н. Мермин. *Физика твердого тела* (М., Мир, 1979) т. 1, с. 333.
- [44] Дж. Слэтер. *Диэлектрики, полупроводники, металлы* (М., Мир, 1969).
- [45] Ф. Зейтц. *Современная теория твердого тела* (М.-Л., ГИТТЛ, 1949).
- [46] Н.А. Поклонский, С.А. Вырко, А.Г. Забродский. ФТТ, **46** (6), 1071 (2004).
- [47] Н.А. Поклонский. *Ионизационное равновесие и прыжковая электропроводность в легированных полупроводниках* (Минск., Изд. центр БГУ, 2004).
- [48] W. Feller. *An Introduction to Probability Theory and Its Applications*. Vol. 1 (N.Y., Wiley, 1968).
- [49] Н.А. Поклонский, А.И. Сягло, Ф.Н. Боровик. ФТП, **30** (10), 1767 (1996).
- [50] В. Вайскопф. УФН, **103** (1), 155 (1971).
- [51] V.F. Weisskopf. *Am. J. Phys.*, **53** (2), 109 (1985).
- [52] Д. Худсон. *Статистика для физиков* (М., Мир, 1970) с. 52.
- [53] Б. Дюран, П. Оделл. *Кластерный анализ* (М., Статистика, 1977).
- [54] N.A. Poklonski, S.A. Vyrko, O.N. Poklonskaya, A.G. Zabrodskii. *J. Appl. Phys.*, **110**, 123 702 (2011).
- [55] Б.В. Васильев, В.Л. Любошиц. УФН, **164** (4), 367 (1994).
- [56] Т. Кога. *Введение в кинетическую теорию стохастических процессов в газах* (М., Наука, 1983).
- [57] D.K. Pickard. *J. Appl. Prob.*, **19** (2), 444 (1982).
- [58] В.К. Ридли. *J. Phys. A: Math. Gen.*, **10** (4), L79 (1977).
- [59] Дж. Тейлор. *Теория рассеяния: Квантовая теория нерелятивистских столкновений* (М., Мир, 1975).
- [60] N.A. Poklonski, A.A. Kocherzhenko, S.A. Vyrko, A.T. Vlassov. *Phys. Status Solidi B*, **244** (10), 3703 (2007).
- [61] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников* (М., Наука, 1990).
- [62] В.К. Ridley. *Quantum Processes in Semiconductors* (Oxford: Oxford University Press, 1999).
- [63] A.L. Efros, N.V. Lien, B.I. Shklovskii. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **12** (10), 1869 (1979).
- [64] Н.В. Лиен, Б.И. Шкловский. ФТП, **13** (9), 1763 (1979).
- [65] А.А. Узаков, А.Л. Эфрос. ФТП, **21** (5), 922 (1987).
- [66] H. Fritzsche, M. Cuevas. *Phys. Rev.*, **119** (4), 1238 (1960).
- [67] H. Fritzsche, M. Cuevas. In *Proc. Int. Conf. on Semicond. Phys.*, Prague, 1960 (Prague, Pub. Czech. Acad. Sci., 1961) p. 222.
- [68] H.C. Thomas, B. Covington. *J. Appl. Phys.*, **48** (8), 3434 (1977).
- [69] Л.В. Говор, В.П. Доброго, Н.А. Поклонский. ФТП, **18** (11), 2075 (1984).
- [70] А.Г. Забродский, А.Г. Андреев, М.В. Алексеенко. ФТП, **26** (3), 431 (1992).
- [71] А.Г. Андреев, В.В. Воронков, Г.И. Воронкова, А.Г. Забродский, Е.А. Петрова. ФТП, **29** (12), 2218 (1995).
- [72] A.G. Zabrodskii, A.G. Andreev, S.V. Egorov. *Phys. Status Solidi B*, **205** (1), 61 (1998).
- [73] А.Г. Забродский, М.В. Алексеенко. ФТП, **28** (1), 168 (1994).
- [74] И.С. Шлимак. ФТТ, **41** (5), 794 (1999).
- [75] О.П. Ермолаев, Т.Ю. Миккульчик. ФТП, **38** (3), 285 (2004).
- [76] R. Rentzsch, O. Chiatti, M. Müller, A.N. Ionov. *Phys. Status Solidi B*, **230** (1), 237 (2002).
- [77] С.В. Егоров, А.Г. Забродский, Р.В. Парфеньев. ФТП, **38** (2), 197 (2004).
- [78] А.И. Вейнгер, А.Г. Забродский, Т.В. Тиснек, С.И. Голошапов. ФТП, **45** (10), 1314 (2011).
- [79] P. Dev, P. Zhang. *Phys. Rev. B*, **81**, 085 207 (2010).
- [80] В.А. Гергель, Р.А. Сурис. ФТП, **12** (10), 2055 (1978).
- [81] А.Я. Шик. ФТП, **17** (12), 2220 (1983).
- [82] А.Г. Беда, Ф.М. Воробкало, В.В. Вайнберг, Л.И. Зарубин, И.М. Лазебник, В.В. Овчаров. ФТП, **22** (11), 2065 (1988).
- [83] В.С. Земсков, В.А. Брыксин, Н.Х. Абрикосов. ФТП, **3** (1), 96 (1969).

Редактор А.Н. Смирнов

## Role of electrostatic fluctuations in doped semiconductors under transition from band to hopping conduction (by the example of $p$ -Ge : Ga)

*N.A. Poklonski, S.A. Vyrko, O.N. Poklonskaya, A.G. Zabrodskii\**

Belarusian State University,  
220030 Minsk, Belarus

\* Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** An electrostatic model of ionization equilibrium between hydrogen-like acceptors and  $v$ -band holes in crystalline covalent semiconductors of  $p$ -type is developed. Range of applicability of the model is a whole insulator side of the insulator–metal phase transition (Mott transition). The density of spatial distribution of impurity atoms (acceptors and donors) and holes over a crystal was assumed to be a Poisson one, and fluctuations of their potential energy was assumed to be a Gaussian. The model takes into account the effect of decrease of energy of affinity of ionized acceptor to a  $v$ -band hole due to the ion screening (after Debye–Hückel) by the free holes in  $v$ -band and by the localized holes hopping between charge states (0) and (–1) of acceptors in the acceptor band. All donors are in the charge states (+1) and do not take part in the screening directly, but provide the total electrical neutrality of a sample. In the quasiclassical approximation the analytical expressions for the root-mean-square fluctuation of  $v$ -band hole  $W_p$  and the effective width of the acceptor band  $W_a$  are obtained. At  $W_a$  calculation only fluctuations due to Coulomb interaction of two nearest charged particles (impurity ions and holes) were taken into account. It is shown that  $W_p$  is less than  $W_a$  because the electrostatic fluctuations do not manifest themselves at the scales smaller than the average de Broglie wavelength of a free hole. The delocalization threshold for  $v$ -band holes is determined by a sum of diffusion percolation threshold and exchange energy of holes. The calculation of concentration of free holes in  $v$ -band is performed at the temperature  $T_j$  of transition from direct current band conduction to hopping via acceptor states, which was obtained from the virial theorem. The dependence of the differential energy of thermal ionization of acceptors (at temperature  $3T_j/2$ ) on their concentration  $N$  and compensation ratio  $K$  (donor to acceptor concentration ratio) is determined. Up to Mott transition a good quantitative agreement of the performed calculations with the data on series of neutron transmutation doped samples of  $p$ -type germanium is achieved without using any adjustable parameters.